

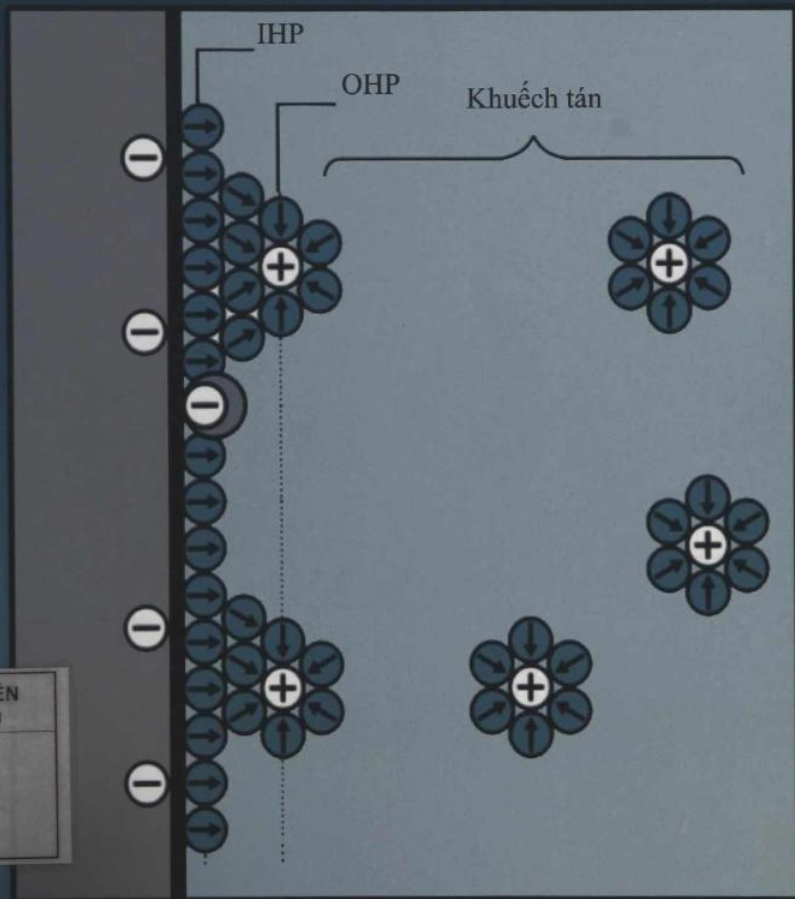


CK.0000059898

S. NGÔ QUỐC QUYỀN (Chủ biên)

RẦN THỊ THANH THỦY

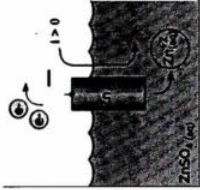
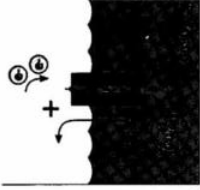
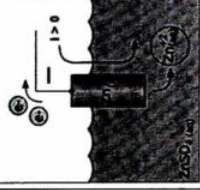
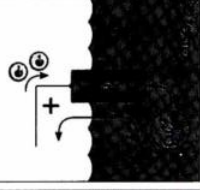
# ĐIỆN HÓA HỌC



NGUYỄN  
HỌC LIÊU  
7

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

## ĐỈNH CHÍNH SÁCH (ĐIỆN HÓA HỌC)

Trang	Đã in	Cần sửa chữa
4	Email:ngoquocquyen.hu@yahoo.com.vn.	Email:ngoquocquyen_hn@yahoo.com.vn
114	 <p style="text-align: center;"><b>Hình III.2.a</b></p>  <p style="text-align: center;"><b>Hình III.2.b</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Hình III.2.a</b></p>  <p style="text-align: center;"><b>Hình III.2.b</b></p>
159	<p>[4] Corrosion for Science and Engineering. K.R.Trethewey and J.Chamberlain Longman Group Ltd, England, 1995. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xuất bản, Hà Nội, 2006.</p> <p>[5] Tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học – Vật liệu và công nghệ Ngô Quốc Quyền.</p>	<p>[4] Corrosion for Science and Engineering. K.R.Trethewey and J.Chamberlain Longman Group Ltd, England, 1995. Tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học – Vật liệu và công nghệ. Ngô Quốc Quyền. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xuất bản, Hà Nội, 2006.</p>

*Thành thật xin lỗi bạn đọc!*

**PGS. TS. NGÔ QUỐC QUYÊN (Chủ biên)**  
**TS. TRẦN THỊ THANH THỦY**

# **ĐIỆN HÓA HỌC**

**NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI**

Bản quyền thuộc về trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của trường là vi phạm pháp luật.

*Mã số: 58 - 2013/CXB/26 - 01/BKHN*

**Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam**

Ngô Quốc Quyền

Điện hóa học / Ngô Quốc Quyền, Trần Thị Thanh Thủy. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2013. - 160tr. : hình vẽ, bảng ; 24cm

Thư mục: tr. 159

ISBN 9786049112768

1. Điện hoá học 2. Giáo trình  
541 - dc14

BKK0003p-CIP

# LỜI NÓI ĐẦU

Điện Hóa học là một học phần quan trọng của giáo trình Hóa lý cơ bản, được biên soạn cho sinh viên ngành Hóa tại Đại học Bách Khoa Hà Nội, sau khi đã học xong học phần Nhiệt động học (NĐH) và Động hóa học (ĐHH).

Những kiến thức cơ sở về NĐH & ĐHH này áp dụng cho hệ dung dịch điện ly, nơi có mặt các tiểu phân mang điện tích, đòi hỏi sự tiếp cận không thể bỏ qua những đặc thù riêng. Giáo trình *Điện hóa học* được phân thành ba chương với nội dung như sau:

*Chương I* trình bày hiện tượng điện ly (*Arrhenius*), đó là cơ sở để khảo sát cân bằng ion trong dung dịch, một trường hợp riêng của cân bằng hóa học. Mô hình vật lý của ion trong dung dịch dẫn đến lý thuyết về sự tương tác của ion (*Debye-Hückel*), cho phép xác định hệ số hoạt độ, một đại lượng nhiệt động đặc trưng cho hành vi sai khác giữa dung dịch thực và lý tưởng; cũng như dẫn đến những đặc trưng về sự dẫn điện của ion (*Ostwald, Kohlrausch*).

*Chương II* trình bày về hệ cân bằng điện hóa tại liên bề mặt kim loại/dung dịch. Khi tiếp xúc giữa pha rắn (kim loại) và pha lỏng (dung dịch điện ly) thì ở ranh giới pha có quá trình trao đổi điện tích, dẫn đến cân bằng điện hóa. Thay cho thế hóa (*Gibbs*), thế điện hóa (*Guggenheim*) là tiêu chuẩn tự diễn biến và cân bằng của hệ điện hóa. Sự hình thành các hệ điện cực và thiết lập pin (*Nernst*) là nội dung chính của chương này. Ý nghĩa thực tiễn của các hệ điện cực chính là sự phát triển các cảm biến điện hóa hiện đại, có mặt trong kỹ thuật đo lường hóa học (*chemometrics*) ngày nay.

*Chương III* giới thiệu Động học quá trình điện cực, tự thân là một khoa học chuyên sâu, tuy nhiên trong giới hạn cho phép chỉ trình bày ở mức độ nhập môn, nhằm chuẩn bị cho sinh viên có ý định nghiên cứu về Điện hóa lý thuyết; Điện hóa kỹ thuật hay Công nghệ Hóa lý ở những năm cuối. Nội dung ứng dụng thực tiễn được lựa

chọn cho chương này là nhập môn về động học ăn mòn và bảo vệ kim loại cũng như giới thiệu về sự phát triển của công nghệ nguồn điện hóa học.

Mong muốn của tác giả là mặc dù kiến thức Hóa lý nói chung và Điện hóa học nói riêng thường xuất phát từ bản chất vật lý trừu tượng, song cần được trình bày sao cho ngắn gọn, dễ hiểu bằng những mô tả, hình vẽ, đồ thị, biểu bảng thay cho các diễn giải thuật toán nếu không thật cần thiết. Sau mỗi chương có các bài tập ứng dụng để độc giả nắm được những nội dung trọng yếu.

Nếu độc giả cũng trải nghiệm được những điều tác giả mong muốn, thì đây chính là sự động viên khích lệ to lớn đối với tác giả. Tác giả cũng xin chân thành cảm ơn sự hợp tác và đóng góp ý kiến hữu ích của Bộ môn Hóa lý – Đại học Bách Khoa Hà Nội cho giáo trình này.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về: PGS. TS. Ngô Quốc Quyên, TS. Trần Thị Thanh Thủy Bộ môn Hóa lý, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Email: ngoquocquyen.hu@yahoo.com.vn.

**Các tác giả**

# MỤC LỤC

Lời nói đầu .....	3
<b>CHƯƠNG I. CÂN BẰNG ĐIỆN LY VÀ SỰ DẪN ĐIỆN</b> .....	<b>7</b>
§1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH ĐIỆN LY .....	7
1.1. Hai loại dây dẫn điện: dây dẫn loại 1 và dây dẫn loại 2 .....	7
1.2. Hiện tượng điện ly .....	8
1.3. Các khái niệm cơ bản. Phân loại chất điện ly yếu và mạnh .....	10
1.4. Hoạt độ và hệ số hoạt độ .....	15
§2. LÝ THUYẾT VỀ SỰ TƯƠNG TÁC ION .....	17
2.1. Quy luật thực nghiệm về quan hệ giữa hệ số hoạt độ trung bình và lực ion .....	17
2.2. Thuyết điện ly mạnh Debye – Hückel .....	19
§3. CÂN BẰNG ION .....	23
3.1. Cân bằng ion đồng thể. Hằng số cân bằng $K_a$ và $K_c$ .....	24
3.2. Cân bằng ion dị thể – Tích số tan T .....	25
3.3. Khái niệm axit – base .....	28
BÀI TẬP §1, §2, §3, – CHƯƠNG I .....	39
§4. SỰ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY .....	42
4.1. Những đại lượng đặc trưng cho tính chất dẫn điện của dung dịch điện ly ...	42
4.2. Sự vận chuyển của ion trong điện trường .....	43
BÀI TẬP §4 – CHƯƠNG I .....	63
<b>CHƯƠNG II. ĐIỆN CỰC VÀ PIN</b> .....	<b>67</b>
§1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÂN BẰNG ĐIỆN HÓA .....	67
1.1. Sự hình thành điện thế Galvani .....	68
1.2. Phương trình nhiệt động cơ bản mở rộng cho hệ điện hóa. ....	70
1.3. Một số hệ quả .....	71
1.4. Điện thế điện cực $\varphi_p$ và sự phụ thuộc vào hoạt độ – Phương trình Nernst .....	72
1.5. Vấn đề phép đo điện thế điện cực .....	73
1.6. Phân loại điện cực .....	76
§2. PIN GALVANI .....	78
2.1. Điều kiện tạo thành pin .....	78
2.2. Sức điện động của pin (Sđđ E) – Nguyên tắc đo .....	80

2.3. Phương trình Nernst về ảnh hưởng của nồng độ đến sức điện động E.....	83
2.4. Sự phụ thuộc sức điện động E vào nhiệt độ.....	85
2.5. Một số bài toán ứng dụng về điện cực và pin.....	86
<b>§3. THỂ KHUẾCH TÁN .....</b>	<b>91</b>
3.1. Pin nồng độ.....	91
3.2. Sự hình thành điện thế khuếch tán .....	92
3.3. Phương trình thế khuếch tán Henderson .....	93
3.4. Cách khắc phục điện thế khuếch tán .....	96
<b>§4. SENSOR ĐIỆN HÓA .....</b>	<b>97</b>
4.1. Sensor điện hóa và phân loại.....	97
4.2. Sensor đo pH.....	98
4.3. Điện cực chọn lọc ion (ISE).....	100
4.4. Bán dẫn hiệu ứng trường nhạy ion (ion-selective field-effect transistor- ISFET) .....	102
<b>BÀI TẬP CHƯƠNG II.....</b>	<b>103</b>
<b>CHƯƠNG III. NHẬP MÔN VỀ ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC .....</b>	<b>109</b>
<b>§1. MỘT VÀI KHÁI NIỆM CƠ BẢN.....</b>	<b>109</b>
1.1. Đại cương.....	109
1.2. Mật độ dòng điện là đại lượng chỉ tốc độ phản ứng điện cực.....	111
1.3. Mật độ dòng anot ( $i_a$ ), mật độ dòng catot ( $i_c$ ) và mật độ dòng trao đổi ( $i_0$ ). 114	
1.4. Lớp điện tích kép.....	116
1.5. Sự khuếch tán – Mật độ dòng khuếch tán $i_{kt}$ , mật độ dòng giới hạn $i_{gh}$ .....	118
<b>§2. QUÁ THỂ.....</b>	<b>120</b>
2.1. Khái niệm và định nghĩa .....	120
2.2. Phân loại quá thể.....	121
2.3. Ý nghĩa của quá thể trong thực tế.....	129
<b>§3. NHỮNG ỨNG DỤNG CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC.....</b>	<b>131</b>
3.1. Tổng quan .....	131
3.2. Ăn mòn kim loại .....	136
3.3. Nguồn điện hóa học.....	143
<b>BÀI TẬP CHƯƠNG III.....</b>	<b>156</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>159</b>



# Chương I

## CÂN BẰNG ĐIỆN LY VÀ SỰ DẪN ĐIỆN

### §1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH ĐIỆN LY

#### 1.1. Hai loại dây dẫn điện: dây dẫn loại 1 và dây dẫn loại 2

Tùy theo cơ chế dẫn điện người ta chia sự dẫn điện thành hai loại:

*a. Dẫn điện loại 1:* là sự dẫn điện do electron trong các dây dẫn kim loại hoặc hợp kim (dây dẫn loại 1). Một vài chất phi kim loại cũng có tính chất này như graphit, graphen (Nobel 2010)... Chiều của dòng điện trong dây dẫn loại 1 (dòng electron) ngược với chiều quy ước của dòng điện. Đặc điểm của dây dẫn loại 1 là dẫn điện tốt (do có điện trở nhỏ). Khi nhiệt độ tăng thì khả năng dẫn điện giảm vì điện trở tăng (nhiệt độ tăng làm cho dao động của các ion trong mạng lưới tinh thể tăng, ngăn cản chuyển động của electron).

Dòng điện khi đi qua dây dẫn loại 1 chỉ gây ra những biến đổi vật lý (như hiệu ứng nhiệt, hiệu ứng từ...), không gây ra biến đổi về hóa học.

*b. Dẫn điện loại 2:* là sự dẫn điện do ion của các dung dịch nước chứa chất điện ly và muối nóng chảy. Một vài muối rắn có khả năng dẫn điện là do ion, như tinh thể  $\text{AlCl}_3$  dẫn điện tốt hơn  $\text{AlCl}_3$  nóng chảy vì cấu tạo của  $\text{AlCl}_3$  rắn là tinh thể ion, còn muối  $\text{AlCl}_3$  nóng chảy cấu tạo chủ yếu từ phân tử  $\text{AlCl}_3$ ; tinh thể Ag-Halogenide dẫn điện chủ yếu do cation  $\text{Ag}^+$ , còn tinh thể  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  lại dẫn điện bằng anion. Một vài chất điện ly rắn đóng vai trò chất dẫn siêu ion (superionic conductor) – là những chất có độ dẫn điện riêng khá lớn ( $> 0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), thường được dùng trong ắc quy nhiệt độ cao như AgI,  $\beta$ -Alumina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ )...

Khi có dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện ly thì sẽ xảy ra hai quá trình:

– Quá trình vận chuyển ion trong dung dịch: các anion chạy về cực dương còn các cation chạy về cực âm. Chính những ion này tham gia vận chuyển điện lượng.

- Quá trình biến đổi hóa học tại ranh giới điện cực/dung dịch gồm: quá trình oxy hóa (nhường electron) xảy ra tại một điện cực và quá trình khử (nhận electron) xảy ra tại điện cực còn lại (như ở trường hợp pin, ắc quy và hiện tượng điện phân).

Hai quá trình trên là những đối tượng nghiên cứu quan trọng của điện hóa.

Những đặc điểm khác của dây dẫn loại 2 là có điện trở riêng lớn hơn dây dẫn loại 1 nên nói chung dẫn điện kém. Khi nhiệt độ tăng, khả năng dẫn điện tăng (nhiệt độ tăng làm giảm độ nhớt của dung dịch cũng như giảm hiện tượng hydrat hóa làm cho ion vận chuyển dễ dàng hơn).

### Ghi chú:

Độ dẫn điện riêng của kim loại cỡ  $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , còn độ dẫn điện riêng của dây dẫn loại 2 khoảng  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Những chất có độ dẫn điện riêng nhỏ hơn  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  được coi là những chất cách điện. Một số chất rắn có độ dẫn điện riêng trong khoảng  $10^{-6} \div 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ở nhiệt độ thường là những vật liệu bán dẫn, có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực kỹ thuật điện tử. Chúng dẫn điện bằng electron (bán dẫn loại n) hoặc bằng lỗ trống (bán dẫn loại p), cũng có loại dẫn điện vừa bằng electron vừa bằng ion, ví dụ:  $\text{As}_2\text{S}_3$  ở nhiệt độ  $< 100^\circ\text{C}$  dẫn điện bằng electron, ở  $150^\circ\text{C}$  dẫn điện vừa bằng electron vừa bằng cation  $\text{As}^+$  (chiếm 20%). Có thể phân biệt một chất rắn dẫn điện bằng electron hay ion nhờ phép xác định số vận chuyển hoặc hệ số Hall (hiệu ứng Hall).

## **1.2. Hiện tượng điện ly**

Chất điện ly là những chất khi hòa tan trong dung môi có khả năng phân ly thành ion. Trước đây người ta đã từng tưởng lầm rằng chỉ dưới tác dụng của dòng điện mới xảy ra hiện tượng phân ly ion. Thực ra các ion đã có ngay khi hòa tan các chất điện ly trong dung môi (theo S.A. Arrhenius – người đề ra thuyết điện ly (1883)).

Đa số các chất vô cơ là chất điện ly, còn hầu hết các chất hữu cơ là các chất không điện ly. Về mặt cấu tạo người ta phân biệt hai loại chất điện ly:

- Chất điện ly có cấu tạo tinh thể ion, tiêu biểu là hầu hết các muối vô cơ.
- Chất điện ly có cấu tạo phân tử như một vài axit mạnh, chất nguyên chất ở thể lỏng hoặc khí ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \dots$ ). Những chất này chỉ ion hóa khi hòa tan trong dung môi.

Để giải thích nguyên nhân của hiện tượng điện ly, ta hãy xét sự ion hóa của chất điện ly như  $\text{NaCl}$  trong  $\text{H}_2\text{O}$  làm ví dụ. Trong mạng lưới tinh thể, các ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$  liên kết với nhau bởi lực hút tĩnh điện. Độ bền của liên kết đặc trưng bởi năng lượng mạng lưới  $\Delta H_{\text{ml}} (< 0)$ . Giá trị  $\Delta H_{\text{ml}}$  đối với tinh thể ion thường rất lớn, cỡ hàng trăm  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , với  $\text{NaCl}$  có  $\Delta H_{\text{ml}}$  là  $- 776,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Muốn tách ly các ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$  ra khỏi