

## Chương 1: LỚP ĐIỆN TÍCH KÉP

### I. Mở đầu:

Khi cho 2 pha tiếp xúc nhau thì giữa chúng hình thành bề mặt phân pha và có sự phân bố lại điện tích giữa các pha. Trên bề mặt phân pha sẽ tạo nên lớp điện tích kép và xuất hiện bước nhảy thế giữa các pha.

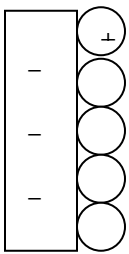
Có 4 trường hợp phân bố lại điện tích:

1/ Chuyển điện tích qua bề mặt phân chia các pha (Hình 1.1)

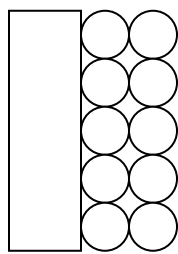
2/ Hấp thụ có chọn lọc các ion trái dấu (Hình 1.2)

3/ Hấp thụ và định hướng các phân tử lưỡng cực (Hình 1.3)

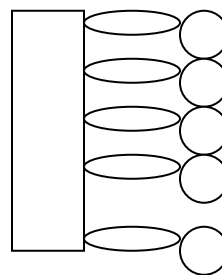
4/ Hấp thụ các nguyên tử và phân tử bị biến dạng trong lực trường không đối xứng ở bề mặt phân chia pha (Hình 1.4.). Nghĩa là trên cùng một bề mặt phân chia pha có thể xảy ra hai hoặc nhiều trường hợp ở trên. Cho nên bề mặt phân chia giữa hai pha có thể bao gồm nhiều lớp, nhưng ta vẫn gọi lớp điện tích hình thành trên bề mặt phân chia giữa các pha là lớp điện tích kép.



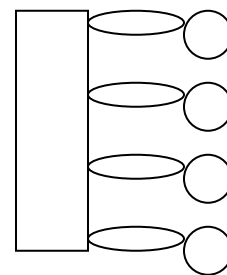
Hình 1.1.



Hình 1.2.



Hình 1.3.

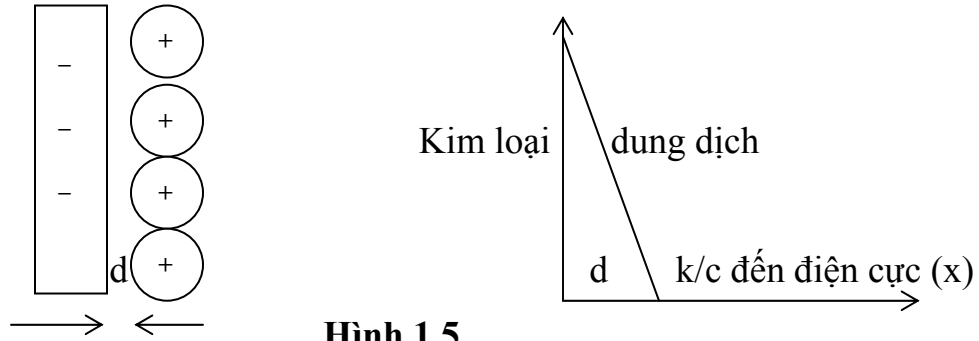


Hình 1.4.

### II. Các giả thiết về cấu tạo lớp kép:

#### 1/ Thuyết Helmholtz:

\* Lớp điện tích kép có cấu tạo như một tụ điện phẳng gồm hai mặt phẳng đặt song song tích điện trái dấu. (Hình 1.5.)



**Hình 1.5.**

\* Phía dung dịch chỉ có một lớp ion dày đặc ép sát vào bề mặt điện cực, còn trên điện cực có một lớp điện tích trái dấu

\* Thuyết Helmholtz quá đơn giản, nó không giải thích các hiện tượng sau:

+ Điện dung của lớp điện tích kép phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải và điện thế điện cực.

+ Có tồn tại một điện thế động nhỏ hơn  $\varphi_M$  và trái dấu với  $\varphi_M$  (thừa nhận điện thế  $\varphi_s$  của dung dịch bằng 0 nên  $\varphi_M = \varphi_M - \varphi_s$ )

## 2/ Thuyết Gouy-Chapman:

Theo Gouy và Chapman các ion vốn có các chuyển động nhiệt tự do, mặt khác các ion cùng dấu sẽ đẩy nhau nên cấu tạo phần điện tích nằm ở dung dịch không dày đặc như ở lớp điện tích của Helmholtz, mà nó có cấu tạo khuếch tán. Lý thuyết của Gouy và Chapman có nhiều điểm chung với lý thuyết chất điện li mạnh của Debye-Hückel. Với một điện cực phân cực lý tưởng (tức là toàn bộ điện tích đưa vào điện cực chỉ dùng để nạp lớp kép) thì có thể nói rằng, giữa một điểm bất kì nào đó trong lớp kép và một điểm trong thể tích dung dịch có tồn tại một cân bằng. Khi đó:

$$\bar{\mu}_i^{lk} = \bar{\mu}_i^{dd}$$

(1.1)

Trong đó:  $\bar{\mu}_i^{lk}$  và  $\bar{\mu}_i^{dd}$  là thế điện hóa của các ion đó trong lớp kép và trong dung dịch. Với:

$$\bar{\mu}_i^{lk} = \mu_i^0 + RT \ln C_i^{lk} + Z_i F \varphi \quad (1.2)$$

$$\bar{\mu}_i^{dd} = \mu_i^{0dd} + RT \ln C_i^{dd} + Z_i F \varphi^{dd} \quad (1.3)$$

Trong đó:

$C_i^{lk}, C_i^{dd}$  nồng độ ion trong lớp điện tích kép và trong thể tích dung dịch.

$\mu_i^0, \mu_i^{0dd}$  thế hóa học tiêu chuẩn trong lớp kép và trong dung dịch

$\varphi, \varphi^{dd}$  điện thế tại điểm cách điện cực một khoảng cách là x và trong thể tích dung dịch

R: hằng số khí

T: nhiệt độ tuyệt đối

$Z_i$ : điện tích của ion i

F: hằng số Faraday

Thừa nhận  $\varphi^{dd} = 0$ , ta có thể viết:

$$\bar{\mu}_i^{lk} = \mu_i^0 + RT \ln C_i^{lk} + Z_i F \varphi = \mu_i^{0dd} + RT \ln C_i^{dd}$$

Gần đúng coi:  $\mu_i^0 = \mu_i^{0dd}$

Ta có thể viết lại:

$$RT \ln \frac{C_i^{lk}}{C_i^{dd}} = -Z_i F \varphi$$

$$\ln \frac{C_i^{lk}}{C_i^{dd}} = -Z_i \frac{F}{RT} \varphi = -Z_i f \varphi$$

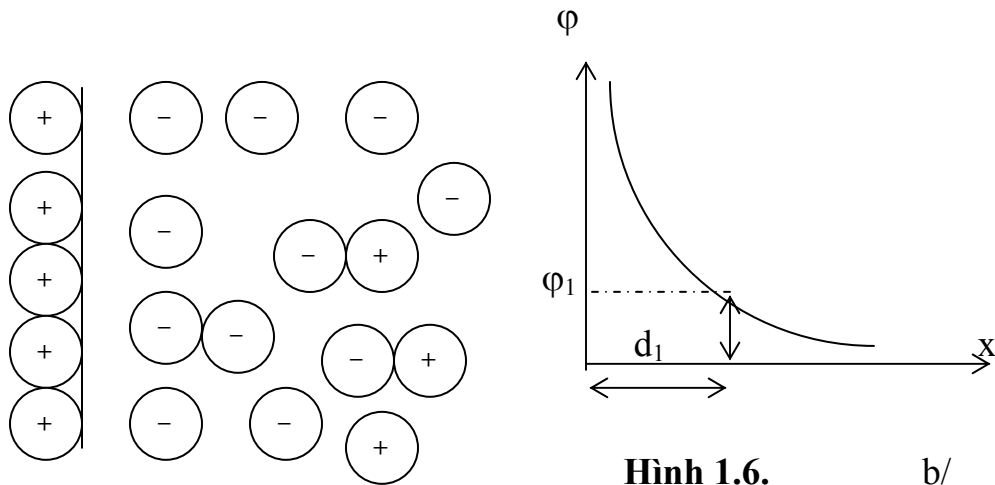
(1.4)

Với:  $f = \frac{F}{RT}$  (1.5)

$$\Rightarrow \frac{C_i^{lk}}{C_i^{dd}} = e^{-Z_i f \varphi} \quad (1.6)$$

Rút ra:  $C_i^{lk} = C_i^{dd} e^{-Z_i f \varphi}$  (1.7)

Phương trình (1.7) cho biết qui luật phân bố ion trong dung dịch và trong lớp điện tích kép. Phương trình này tương ứng với định luật phân bố Boltzmann khi giả thiết rằng  $-Z_i f \varphi$  là công chuyển một ion từ thể tích dung dịch đến cách điện cực một khoảng là  $x$ .



**Hình 1.6.** b/

Ngoài ra ta còn có phương trình Poisson:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (1.8)$$

Trong đó:

$\rho$  : mật độ thể tích của điện tích và:

$\rho = \sum Z_i F C_i$  (tổng đại số điện tích của các ion  $i$  trong lớp điện tích kép) (1.9)

$D$ : hằng số điện môi.

Kết hợp (1.7), (1.8), (1.9) ta có:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} \sum Z_i F C_i^{dd} e^{-Z_i f \varphi} \quad (1.10)$$

Biến đổi và giải ta có kết quả sau:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\left[ \frac{32\pi R T C_i^{dd}}{D} \right]^{1/2} \frac{Z f \varphi}{2} \approx -\left[ \frac{8\pi C_i^{dd} (ZF)^2}{DRT} \right]^{1/2} \varphi \quad (1.11)$$

$\frac{d\varphi}{dx}$ : là điện trường hay gradient điện thế tại khoảng cách  $x$  đến điện cực theo mẫu lớp kép của Gouy-Chapman.

Thừa số trong ngoặc vuông  $\left[ \frac{8\pi C_i^{dd} (ZF)^2}{DRT} \right]^{1/2}$  tương tự  $\chi^2$  trong lý thuyết

chất điện giải mạnh của Dedye-H]ckel và  $\chi^{-1}$  coi như chiều dày có hiệu quả của mây ion hay còn gọi là bán kính mây ion:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\chi} = \frac{\sqrt{DRT}}{\sqrt{8\pi C_i^{dd} (ZF)^2}}$$

Do đó:  $\frac{d\varphi}{dx} = -\chi \varphi \Rightarrow \frac{d\varphi}{\varphi} = -\chi dx$

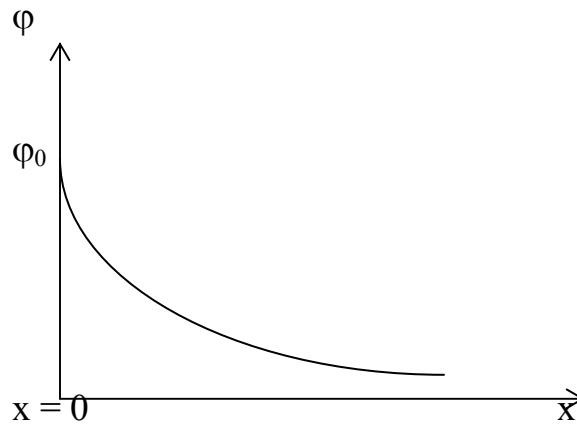
Lấy tích phân:  $\ln \varphi = \chi x + const$

Để tìm giá trị của hằng số tích phân ta sử dụng điều kiện biên sau:

Tại  $x \rightarrow 0$  thì  $\varphi \rightarrow \varphi_0$ . Do đó ta có  $const = \ln \varphi_0$  và:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\chi x} \quad (1.12)$$

Theo công thức (1.12), điện thế giảm theo hàm số mũ với khoảng cách  $x$  tới điện cực và khi  $x \rightarrow \infty$  thì điện thế  $\varphi \rightarrow 0$ . Căn cứ vào kết quả trên kết hợp với mô hình mây ion của Dedye-H]ckel ta thấy rằng tác dụng của mây ion lên ion trung tâm giống như tác dụng của toàn bộ điện tích của mây ion đặt cách ion trung tâm một khoảng là  $\chi^{-1}$ .



**Hình 1.7.** Biến thiên điện thế theo khoảng cách

Nếu bây giờ điện tích  $q_{kt}$  cũng đặt cách điện cực một khoảng cách là  $\chi^{-1}$  và song song với điện cực thì chúng ta sẽ có một tụ điện gồm 2 bản song song.

+ Một bản là điện cực có điện tích  $q^{d/c} = -q_{kt}$  tại  $x = 0$

+ Một bản là điện cực có điện tích  $q_{kt}$  tại  $x = \chi^{-1}$

Điện dung vi phân của tụ điện đó sẽ là:

$$C = \frac{\partial q^{d/c}}{\partial \varphi} = -\frac{\partial q_{kt}}{\partial \varphi} = \left[ \frac{DZ^2 F^2 C_i^{dd}}{2\pi RT} \right]^{1/2} \text{sh} \frac{Zf\varphi}{2} \quad (1.13)$$

Với điện tích khuếch tán tổng cộng  $q_{kt}$  của các ion phân bố trong dung dịch sẽ là:

$$q_{kt} = -2 \left[ \frac{DRTC_i^{dd}}{2\pi} \right]^{1/2} sh \frac{Zf\varphi}{2} \quad (\text{sh: dạng sin hyperbol } (\frac{e^x - e^{-x}}{2} = shx))$$

$$\text{Khi } \frac{Zf\varphi}{2} \text{ bé thì: } sh \frac{Zf\varphi}{2} = \frac{Zf\varphi}{2}$$

Công thức (1.13) cho thấy điện dung của lớp kép phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải và điện thế điện cực. Đó là điều mà thuyết Helmholtz không giải thích được.

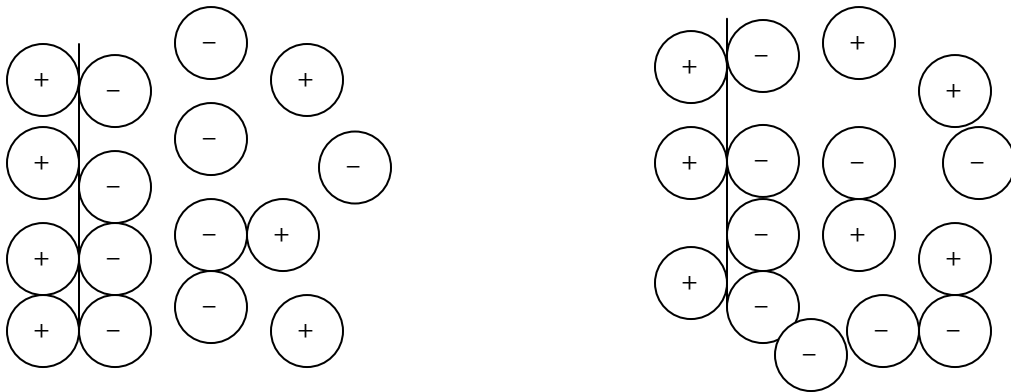
### 3/ Thuyết Stern:

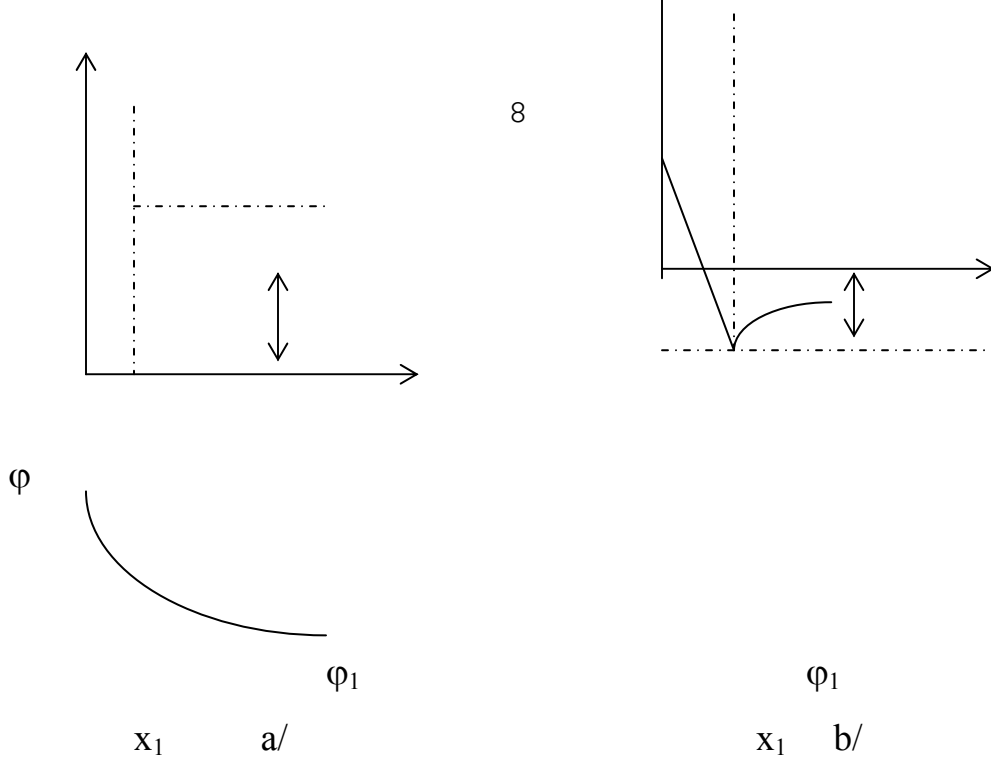
Trong lý thuyết Gouy và Chapman, các ion coi như các điện tích điểm và có thể tiến gần tới điện cực đến khoảng cách bao nhiêu cũng được ( $x \rightarrow 0$ ). Nhưng trong thực tế các ion đều có kích thước xác định, nên theo Stern thì chúng chỉ có thể tiến đến một mặt phẳng tiếp cận cực đại nào đó. Mặt phẳng này là chung cho cả cation và anion (thực ra có hai mặt phẳng).

Như vậy, lớp điện tích kép có hai lớp:

+ Lớp dày đặc nằm giữa mặt phẳng điện cực và mặt phẳng tiếp cận cực đại. Ta gọi lớp này là lớp Helmholtz hay là lớp bên trong.

+ Lớp khuếch tán trải rộng từ mặt phẳng tiếp cận cực đại vào sâu trong dung dịch.





**Hình 1.8.** a/ Mẫu Stern không có hấp phụ; b/ Mẫu Stern có sự hấp phụ đặc biệt anion

Stern thấy cần phân biệt hai mẫu lớp điện tích kép:

1/ Mẫu không có sự hấp phụ đặc biệt (Hình 1.8. a)

2/ Mẫu có sự hấp phụ đặc biệt (Hình 1.8. b)

Theo Stern thì biến thiên thế năng toàn phần khi có sự hấp phụ và tác dụng đồng thời của điện trường ( $\phi_+ + \phi_1 nF$ ) với cation và ( $\phi_- - \phi_1 nF$ ) với anion. Trong đó  $\phi_+$  và  $\phi_-$  là biến thiên thế năng khi chuyển một phần tử vật chất từ thể tích dung dịch vào bề mặt điện cực khi  $\phi_l = 0$ .

Thường thì độ phủ bề mặt của các ion trong lớp kép không lớn. Khi ấy ta có thể biểu diễn phương trình Stern dưới dạng đơn giản như sau:

$$q = q^{a/c} = -(q_1 + q_2)$$

trong đó:  $q_1$ : điện tích của lớp dày đặc

$q_2$ : điện tích của lớp khuếch tán

\*Theo Gouy-Chapman thì điện tích của lớp khuếch tán là:

$$q_2 = q_{kt} = -2 \left[ \frac{DRTC_i^{dd}}{2\pi} \right]^{1/2} \operatorname{shf} \frac{\phi_1}{2}$$



\*Theo định luật Boltzmann, nồng độ cation trong lớp kép với chất điện giải mạnh:

$$C_+^{lk} = C_i^{dd} e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT}$$

và nồng độ anion:

$$C_-^{lk} = C_i^{dd} e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT}$$

\*Mật độ thể tích của điện tích trong lớp kép:

$$\rho = \sum C = C_i^{dd} e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT} - C_i^{dd} e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT} = C_i^{dd} (e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT} - e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT})$$

Thể tích dày đặc ứng với  $1 \text{ cm}^2$  điện cực:

$$2x_1 \times 1 = 2x_1 \text{ cm}^3$$

Vậy nồng độ ion trong lớp dày đặc:

$$2x_1 \rho = 2x_1 C_i^{dd} (e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT} - e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT})$$

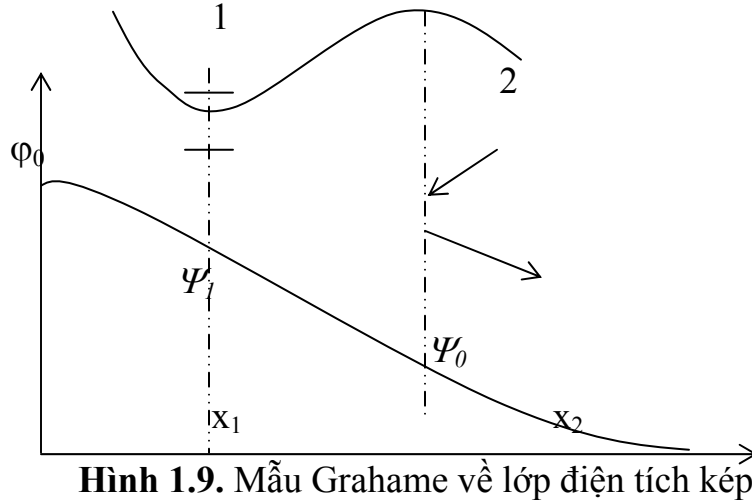
$$\text{Do đó: } q_1 = 2FC_i^{dd} x_1 (e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT} - e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT}) \quad (1.14)$$

#### 4/ Thuyết Grahame:

Thuyết Stern có nhiều mâu thuẫn. Thật vậy, khi không có sự hấp phụ đặc biệt thì tất cả các ion đều như nhau và đều nằm trong lớp khuếch tán, như vậy lẽ ra điện tích của lớp dày đặc  $q_1$  phải bằng 0. Nhưng trong thực tế khi  $\phi_+ = \phi_- = 0$  thì theo lý thuyết Stern thì  $q_1$  lại không bằng 0. Do đó, cần phải hiệu chỉnh lý thuyết Stern cho dung dịch không chứa chất hoạt động bề mặt có thể hấp phụ trên bề mặt điện cực. Nhiệm vụ đó được Grahame giải quyết năm 1947.

Grahame giả thuyết rằng, khi không có hấp phụ đặc biệt các ion thì  $q_1 = 0$ , do đó  $q^{d/c} = -q_2$ . Để cho giả thuyết này phù hợp với mô hình lớp kép, Grahame đưa ra khái niệm hai mặt phẳng tiếp cận cực đại. Trung tâm của ion bị hấp phụ có thể tiến sát bề mặt điện cực hơn và cách điện cực một khoảng bằng  $x_1$ . Mặt phẳng qua  $x_1$  và song song với điện cực được gọi là

mặt phẳng Helmholtz bên trong. Điện thế tại mặt phẳng ấy so với dung dịch được kí hiệu là  $\Psi_1$ . Mặt khác các ion tham gia chuyển động nhiệt và tạo thành lớp khuếch tán. Chúng không thể tiến đến điện cực gần hơn  $x = x_2$ . Mặt phẳng qua  $x_2$  và song song với điện cực được gọi là mặt phẳng Helmholtz ngoài. Điện thế tại mặt phẳng đó được kí hiệu là  $\Psi_0$ . (Hình 1.9.)



**Hình 1.9.** Mẫu Grahame về lớp điện tích kép

Mặt phẳng bên trong và bên ngoài khác nhau không phải chỉ ở khoảng cách điện cực. Mặt phẳng bên trong đi qua trung tâm của lớp ion nằm trong hố thế năng đặc biệt. Những ion đó mất hết toàn bộ hay một phần vỏ hydrat. Khi chuyển các ion đó vào trong dung dịch phải tốn một năng lượng để thắng công hấp phụ đặc biệt của điện cực với ion. Mặt khác, khi chuyển ion từ dung dịch vào mặt phẳng Helmholtz bên trong phải tốn một công khử vỏ hydrat. Chuyển ion vào gần điện cực hơn  $x_1$  vấp phải sức đẩy của điện tích điện cực.

Còn mặt phẳng tiếp cận cực đại ngoài (mặt Helmholtz ngoài) không phải một lớp mà chỉ là giới hạn có thể tiếp cận điện cực được của các ion chuyển động nhiệt. Giữa mặt Helmholtz ngoài và thể tích dung dịch không có thêm năng lượng liên hệ với sự khử vỏ hydrat của ion.

Grahame chứng minh rằng, nếu như không có sự hấp phụ đặc biệt thì  $q^{d/c} = -q_2 = q$  và lớp kép coi như hai tụ điện mắc nối tiếp. Thật vậy:

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0$$

Từ đó suy ra: 
$$\frac{d\varphi_0}{dq} = \frac{d(\varphi_0 - \psi_0)}{dq} + \frac{d\psi_0}{dq}$$

Hay: 
$$\frac{1}{\frac{d\varphi_0}{dq}} = \frac{1}{\frac{d(\varphi_0 - \psi_0)}{dq}} + \frac{1}{\frac{d\psi_0}{dq}}$$

Trong đó:  $\frac{dq}{d\varphi_0}$  là điện dung vi phân của lớp kép. Kí hiệu là C

$\frac{dq}{d(\varphi_0 - \psi_0)}$  là điện dung vi phân của lớp dày đặc. Kí hiệu là  $C_1$ .

Trong điều kiện:  $q^{d/c} = -q_2 = q$  có thể viết:

$$\frac{dq}{d\psi_0} = \frac{dq_2}{d\varphi_0} \text{ là điện dung vi phân } C_2 \text{ của lớp khuếch tán.}$$

Như vậy, khi không có sự hấp phụ đặc biệt, ta có:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.15)$$

Grahame còn đưa ra giả thuyết thứ hai: Khi không có sự hấp phụ đặc biệt, điện dung của lớp dày đặc chỉ phụ thuộc vào điện tích của bề mặt điện cực mà không phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải:

$$C_1 = f(q) \quad (1.16)$$

Giả thuyết này kết hợp với phương trình (1.15) cho phép ta tính được đường cong điện dung vi phân của một dung dịch có thành phần bất kì nếu như biết được đường cong điện dung vi phân của một dung dịch có nồng độ đã biết.

Từ phương trình: 
$$q_2 = q_{kt} = -2 \left[ \frac{DRTC_i^{dd}}{2\pi} \right]^{1/2} \operatorname{shf} \frac{\varphi_1}{2}$$

Hay:  $q_2 = -2A\sqrt{C_i^{dd}} \operatorname{sh} \frac{\psi_0 F}{2RT}$  trong đó:  $A = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}$

$$\operatorname{sh} \frac{\psi_0 F}{2RT} = -\frac{q_2}{2A\sqrt{C_i^{dd}}}$$

Rút ra:

$$\Rightarrow \frac{\psi_0 F}{2RT} = \operatorname{arcsch} \left[ -\frac{q_2}{2A\sqrt{C_i^{dd}}} \right]$$

$$\Rightarrow \psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \left[ -\frac{q_2}{2A\sqrt{C_i^{dd}}} \right]$$

Phương trình trên chỉ ra mối quan hệ giữa điện thế mặt phẳng  $\psi_0$  vào điện tích điện cực và nồng độ dung dịch.

+ Khi điện tích bề mặt nhỏ thì:  $\operatorname{arcsch} \left( -\frac{q_2}{2A\sqrt{C_i^{dd}}} \right) \approx -\frac{q_2}{2A\sqrt{C_i^{dd}}}$

+ Khi điện tích bề mặt lớn ta áp dụng công thức:  
 $\operatorname{arcsch} Z = \ln(Z + \sqrt{Z^2 + 1})$

Từ đó rút ra:

$$\frac{1}{C_2} = \frac{d\psi_0}{dq_2} = \frac{2RT}{F} \frac{1}{\sqrt{2A^2 C_i^{dd} + q_2^2}} \quad (1.17)$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{2A^2 C_i^{dd} + q_2^2}$$

Với dung dịch nước ở 25°C:

$$C_2 = 19.5 \sqrt{138 C_i^{dd} + q_2^2} \quad (1.18)$$

$C_2$  tính bằng  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ;  $C_i^{dd}$  tính bằng mol/l;  $q_2$  tính bằng  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;

Lý thuyết Grahame cho kết quả phù hợp với thực nghiệm.

### III. Các phương pháp nghiên cứu lớp kép:

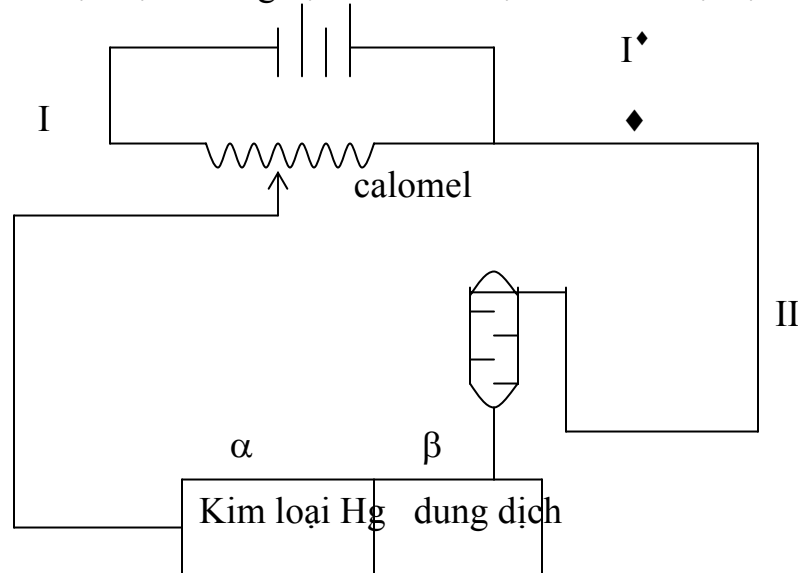
#### 1/ Phương pháp điện mao quản:

##### a/ Phương trình Lippmann:

Phương pháp điện mao quản dựa trên phép đo sự phụ thuộc sức căng bề mặt của kim loại lỏng như Hg vào điện thế điện cực và nồng độ chất điện giải.

Đây là phương pháp tin cậy để nghiên cứu sự hấp phụ điện hóa tại bề mặt phân chia điện cực và dung dịch.

Điều kiện để cho sự đo lường trong phương pháp này được đơn giản là trên điện cực phải không có sự phản ứng điện hóa nào xảy ra. **Khi ấy toàn bộ điện tích đến bề mặt điện cực chỉ dùng để nạp lớp kép. Ta gọi điện cực ấy là điện cực phân cực lí tưởng.** Có nhiều kim loại có thể dùng làm điện cực phân cực lí tưởng, nhưng trong dung dịch nước tốt nhất là dùng Hg vì quá thế hydro trên Hg rất lớn. Khi trên bề mặt Hg tích tụ điện tích âm ( $q < 0$ ) hay dương ( $q > 0$ ) thì nó sẽ hút các điện tích trái dấu ở phía dung dịch, và bề mặt phân chia giữa điện cực - dung dịch có thể được coi như một tụ điện.



**Hình 1.10.** Sơ đồ nguyên lý của phương pháp điện mao quản

Xét sơ đồ trên (Hình 1.10.), sức điện động  $E$  của mạch trên sẽ bằng :

$$E = \varphi_I - \varphi_{I'} = (\varphi_I - \varphi_\alpha) + (\varphi_\alpha - \varphi_\beta) + (\varphi_\beta - \varphi_{II}) + (\varphi_{II} - \varphi_{I'})$$

hay  $E + (\varphi_\alpha - \varphi_I) + (\varphi_\beta - \varphi_\alpha) + (\varphi_{II} - \varphi_\beta) + (\varphi_{I'} - \varphi_{II}) = 0$

Vi phân phương trình trên ta có:

$$dE + d(\varphi_\beta - \varphi_\alpha) + d(\varphi_{II} - \varphi_\beta) = 0 \quad (1.19)$$

(vì nếu  $\alpha$  là Hg thì  $(\varphi_\alpha - \varphi_I)$  là hằng số, còn  $(\varphi_{I^*} - \varphi_{II})$  cũng là hằng số.

Rút ra: 
$$d(\varphi_\beta - \varphi_\alpha) = -dE - d(\varphi_{II} - \varphi_\beta)$$

(1.20)

Mặt khác ta có thể dùng phương trình Gibbs trong trường hợp điện cực phân cực lí tưởng. Với chất không mang điện thì:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.21)$$

trong đó:  $\gamma$ : là sức căng bề mặt

$\Gamma_i$ : là độ dư bề mặt của cấu tử i

Trong trường hợp có hấp phụ điện hóa học thì phải thay  $\mu_i$  bằng  $\bar{\mu}_i$ .

Vậy:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_{i,\alpha} d\bar{\mu}_{i,\alpha} - \sum \Gamma_{i,\beta} d\bar{\mu}_{i,\beta} \quad (1.22)$$

i: là phần tử bất kì trong pha  $\alpha$  và  $\beta$ .

Vì: 
$$\bar{\mu}_{i,\alpha} = \mu_{i,\alpha} + Z_i e \varphi_\alpha \quad \text{và} \quad \bar{\mu}_{i,\beta} = \mu_{i,\beta} + Z_i e \varphi_\beta$$

Nên phương trình (1.22) có thể viết lại như sau:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_{i,\alpha} d\mu_{i,\alpha} - \sum \Gamma_{i,\beta} d\mu_{i,\beta} - \sum Z_i e \Gamma_{i,\alpha} d\varphi_\alpha - \sum Z_i e \Gamma_{i,\beta} d\varphi_\beta$$

$Z_i e \Gamma_{i,\alpha}$  và  $Z_i e \Gamma_{i,\beta}$  là điện tích trong pha  $\alpha$  và  $\beta$ ; trong đó điện tử và ion  $\text{Hg}^+$  là các cấu tử i mang điện trong pha  $\alpha$ , còn các ion chất điện giải là cấu tử mang điện trong pha  $\beta$ .

Vậy: 
$$q_{i,\alpha} = Z_i e \Gamma_{i,\alpha}$$

$$q_{i,\beta} = Z_i e \Gamma_{i,\beta}$$

vì phải đảm bảo trung hòa về điện nên:  $q_{i,\alpha} = -q_{i,\beta}$

Do đó:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_{i,\alpha} d\mu_{i,\alpha} - \sum \Gamma_{i,\beta} d\mu_{i,\beta} - q_{i,\alpha} (d\varphi_\alpha - d\varphi_\beta)$$

(1.23)

Nếu pha  $\alpha$  là Hg nguyên chất thì  $d\mu_{i,\alpha} = 0$  và khi thành phần dung dịch không đổi thì  $\sum \Gamma_{i,\beta} d\mu_{i,\beta} = 0$ .

Do đó:

$$d\gamma = -q_{i,\alpha} (d\varphi_\alpha - d\varphi_\beta)$$

(1.24)

Mặt khác từ phương trình  $d(\varphi_\beta - \varphi_\alpha) = -dE - d(\varphi_{II} - \varphi_\beta)$ , vì thành phần dung dịch không đổi nên  $d(\varphi_{II} - \varphi_\beta) = 0$ , nên ta có:

$$d(\varphi_\beta - \varphi_\alpha) = -dE \quad (1.25)$$

Từ (1.24) và (1.25) ta có:

$$d\gamma = -q_{i,\alpha} dE$$

(1.26)

Hay:

$$-\left[ \frac{d\gamma}{dE} \right] = q_{i,\alpha} = q^{a/c} \quad (1.27)$$

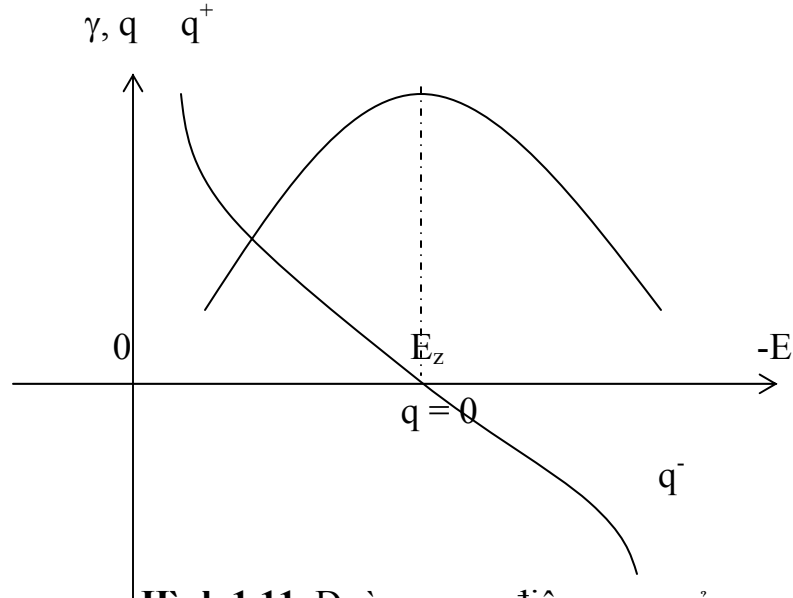
**Phương trình (1.27) gọi là phương trình Lippmann.**

#### **b/ Đường cong mao quản:**

- Thành lập đường cong mao quản:

Phương trình Lippmann (1.27) cho thấy, chỉ có thể tính được  $q^{a/c}$  ở T, P không đổi khi các thế hóa học không đổi.

Phương trình cũng chứng minh rằng, có thể tìm được điện tích tạo thành ở mỗi phía của bề mặt phân chia pha, bằng cách xác định độ dốc của đường cong biểu diễn phụ thuộc sức căng bề mặt  $\gamma$  vào điện thế E. (Hình 1.11)



**Hình 1.11.** Đường cong điện mao quản

Đường biểu diễn mối quan hệ phụ thuộc giữa sức căng bề mặt vào điện thế ( $\gamma-E$ ) gọi là **đường cong mao quản**. Đường này có dạng parabol (nhưng không phải là đường parabol bậc 2).

Điện tích  $q^{d/c} = 0$  tại đỉnh của parabol, điện thế tương ứng với điểm ấy gọi là **điện thế điểm không tích điện  $E_z$** . Vì  $q^{d/c} > 0$  với  $E > E_z$  và  $q^{d/c} < 0$  với  $E < E_z$  nên các anion bị hút vào điện cực khi  $E > E_z$ , còn cation bị hút vào khi  $E < E_z$ .

Các ion cùng dấu bị hút vào điện cực sẽ đẩy nhau, do đó để tăng thêm một đơn vị bề mặt phân chia điện cực - dung dịch, ta cần một công nhỏ hơn khi không có tác dụng tĩnh điện giữa các ion và điện cực ( $q^{d/c} = 0$ , các ion không bị hút vào điện cực). Do đó, sức căng bề mặt sẽ giảm đi khi tăng giá trị tuyệt đối của  $q^{d/c}$  và đường công điện mao quản sẽ cực đại tại điện thế điểm không tích điện  $E_z$ .

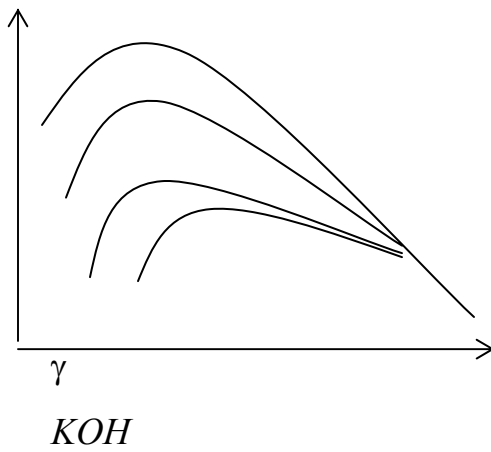
Phương trình Lippmann có thể dùng cho hệ thống có điện cực so sánh bất kì miễn là thành phần của hệ không đổi.

Phương trình Lippmann cho thấy sự khác nhau cơ bản giữa điện cực phân cực lí tưởng và điện cực không phân cực lí tưởng, vì sức điện động của



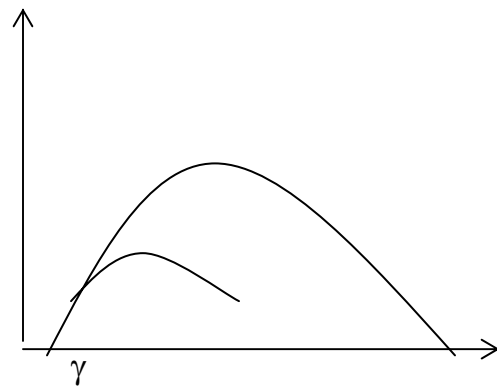
hệ thống điện cực không phân cực lí tưởng phụ thuộc vào T, P và nồng độ các cấu tử nên không thể thay đổi E, khi T, P và thành phần dung dịch không thay đổi. **Vì vậy, phương trình Lippmann chỉ dùng cho điện cực phân cực lí tưởng mà thôi.**

- Ảnh hưởng của sự hấp phụ các ion và phân tử trung hòa đến dạng của đường cong điện mao quản



*NaCl*

*NaBr KI*



$[(C_4H_9)_4N]^+$

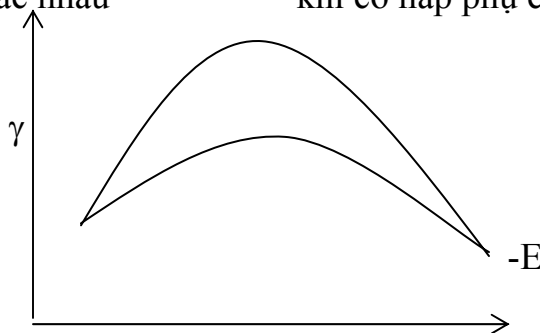
$Na_2SO_4$

-E

-E

**Hình 1.12.** Đường cong mao quản trong các dd điện giải khác nhau (hấp phụ anion)

**Hình 1.13.** Đường cong mao quản khi có hấp phụ cation



**Hình 1.14.** Đường cong mao quản khi có sự hấp phụ chất hữu cơ trung hòa

Dạng đường cong điện mao quản phụ thuộc rất nhiều vào sự hấp phụ các ion và các phân tử chất hoạt động bề mặt lên bề mặt điện cực (Hình 1.12., 1.13., 1.14.)

Sự hấp phụ đó mạnh hay yếu phụ thuộc vào bản chất các ion, các phân tử chất hoạt động bề mặt và cả nồng độ của chúng. Mặt khác điện thế điểm không tích điện  $E_z$  cũng bị dịch chuyển khi hấp phụ các ion. Đó chính là **hiệu ứng Esin - Markov**.

Khi hấp phụ các anion và  $q^{d/c} = \text{const}$ ,  $E_z$  dịch chuyển về phía âm hơn để cân bằng với sự hấp phụ. Tái lại, khi hấp phụ các cation thì  $E_z$  dịch chuyển về phía dương hơn.

Trong dung dịch nước, sự hấp phụ đặc biệt chỉ xảy ra ở lân cận  $E_z$ , còn ở xa  $E_z$  thì các phân tử dung môi bị hút mạnh đến nỗi khó tách chúng ra khỏi bề mặt.

Các anion hoạt động bề mặt có thể chia làm hai nhóm:

1. Những anion không hoạt động bề mặt:  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , ... thì sức căng bề mặt thay đổi rất ít.  $E_z$  không thay đổi.
2. Những anion hoạt động bề mặt:  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CNS^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ , ... hạ thấp sức căng bề mặt trên bề mặt điện cực tích điện dương hoặc âm yếu. Lượng anion bị hấp phụ phụ thuộc vào điện tích bề mặt điện cực. Khi bề mặt tích điện dương thì hấp phụ lớn, bề mặt tích điện âm yếu thì hấp phụ ít (hình 1.12)

Khi điện tích bề mặt điện cực đủ âm ( $E$  đủ âm) thì lực đẩy tĩnh điện lớn hơn lực hấp phụ đặc biệt, các anion sẽ bị nhả áp phụ và đi khỏi bề mặt

điện cực. Do đó, khi E đủ âm, đường cong mao quản của dung dịch có và không có chất hoạt động bề mặt sẽ trùng nhau, dạng của đường cong mao quản ít phụ thuộc vào bản chất chất điện giải khi điện thế đủ âm. Khác với anion, các cation vô cơ hấp phụ yếu (trừ  $Tl^+$ ) nhưng các cation hữu cơ hấp phụ mạnh trên bề mặt thủy ngân.

Ví dụ: các cation  $(CH_3)_4N^+$ ,  $(C_2H_5)_4N^+$ ,  $(C_4H_9)_4N^+$  (hình 1.13)

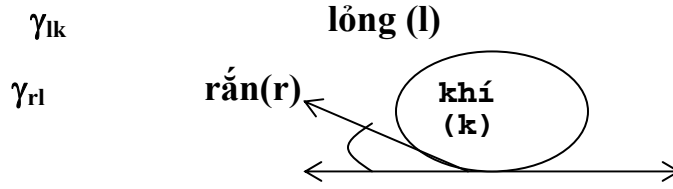
Khi ta cho vào dung dịch chất điện giải trơ những hợp chất hữu cơ ở dạng phân tử trung hòa thì sức căng bề mặt cũng hạ thấp xuống. Sự hạ thấp sức căng bề mặt do hấp phụ các chất hữu cơ loại này thường xảy ra ở điện thế điểm không tích điện hoặc bề mặt tích điện yếu. Khi bề mặt tích điện âm hay dương mạnh, các chất hữu cơ bị nhả hấp phụ và đường cong mao quản của dung dịch sạch và dung dịch có chất hoạt động bề mặt trùng nhau (hình 1.14).

### c/ Hiện tượng điện mao quản trên điện rắn:

Sức căng bề mặt  $\gamma$  trên điện cực rắn không thể đo được trực tiếp. Tuy nhiên, có một số hiện tượng cho phép ta theo dõi sự biến thiên của sức căng bề mặt theo điện thế.

Giả sử có bọt khí (K) nằm trên bề mặt điện cực rắn (r) trong dung dịch lỏng (l).

Giả sử sức căng bề mặt trên bề mặt phân chia lỏng - khí là  $\gamma_{lk}$ ; rắn - lỏng là  $\gamma_{rl}$ , và rắn - khí là  $\gamma_{rk}$  (hình 1.15.)



**Hình 1.15.** Sức căng bề mặt trên bề mặt phân chia pha

Khi cân bằng ta có:  $\gamma_{rl} + \gamma_{lk} \cos \nu = \gamma_{rk}$

$$\Rightarrow \cos \nu = \frac{\gamma_{rk} - \gamma_{rl}}{\gamma_{lk}} \quad (1.28)$$

Công thức trên vẫn đúng khi thay bọt khí bằng giọt dầu.

$\gamma_{rl}$  và  $\gamma_{rk}$  thay đổi theo điện thế còn  $\gamma_{lk}$  không phụ thuộc điện thế. Do đó, quan sát sự thay đổi của góc  $\nu$  ta gián tiếp quan sát sự biến thiên của  $\gamma_{rk}$ . Kabanốp đã chứng minh rằng  $\nu$  phụ thuộc vào điện thế theo một đường cong giống như đường cong mao quản. Khi  $\nu = \nu_{\max}$  thì  $E = E_z$ . Như vậy có nghĩa là ở điện thế gần điện thế điểm không tích điện, điện cực thấm ướt kém hơn là khi có phân cực anốt hoặc catốt. Ở điện thế điểm không tích điện  $\nu$  lớn nhất, chất lỏng bị đẩy ra khỏi bề mặt điện cực và bọt khí trở nên dẹt hơn.

Vì vậy, nếu quá trình điện cực kèm theo sự thoát khí thì tùy theo điện thế điện cực xa hay gần điện thế điểm không tích điện  $E_z$  mà kích thước bọt khí thoát ra có khác nhau.

Ví dụ: khi điện phân nước trong dung dịch kiềm, catốt có điện thế rất âm so với điện thế điểm không tích điện, do đó hydro thoát ra khỏi điện cực dưới dạng bọt nhỏ. Ngược lại trong điều kiện đó anốt lại có điện thế gần điện thế điểm không tích điện, do đó oxy thoát ra ở dạng bọt lớn.

Sự phụ thuộc độ thấm ướt của điện cực vào điện thế có ứng dụng quan trọng trong việc tẩy dầu mỡ các vật kim loại trước khi mạ hay một quá trình gia công kim loại nào đó đòi hỏi phải có bề mặt sạch. Muốn vậy ta phân cực catốt mẫu cần tẩy dầu mỡ trong dung dịch kiềm. Ở điện thế điện cực đủ âm,

dầu mỡ và các chất bẩn khác sẽ bị đẩy ra khỏi bề mặt kim loại và tụ lại thành giọt, các bọt khí hydro sẽ cuốn chúng ra khỏi bề mặt mẫu. Cũng có khi ta dùng phân cực anot hoặc phối hợp cả hai, vì nếu phân cực catốt lâu sẽ gây ra hiện tượng dòn hydro của sắt thép.

## 2/ Phương pháp dòng xoay chiều:

Như trên đã trình bày, lớp kép được coi như một tụ điện, một bản là bề mặt kim loại tích điện, còn bản kia là lớp ion trái dấu nằm cách bề mặt điện cực một khoảng cách là  $d$  bằng bán kính của ion đã bị solvat hóa.

Trong trường hợp lớp kép chỉ có lớp dày đặc mà không có lớp khuếch tán thì  $\varphi_1=0$ , khi đó ta có:

$$C = \frac{q^{d/c}}{\varphi^{d/c}} = \frac{D}{4\pi d} = \frac{dq}{d\varphi} \quad (1.29)$$

Trong đó:

C: điện dung của  $1\text{cm}^2$  bề mặt

$q^{d/c}$ : mật độ điện tích trên bề mặt kim loại

D: hằng số điện môi

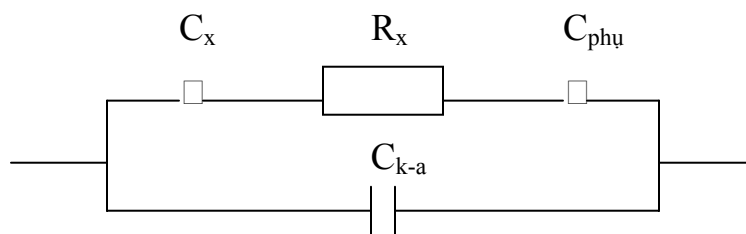
d: khoảng cách giữa các bản tụ điện

Trong điện hóa ta chỉ đo được sự biến thiên điện thế  $d\varphi$  và biến thiên  $dq$  tương ứng, nghĩa là ta đo được điện dung vi phân.

Có hai phương pháp đo điện dung bằng dòng xoay chiều:

### a/ Phương pháp cầu cân bằng:

Sơ đồ:



**Hình 1.16.** Sơ đồ của bình độ phân

$C_x$  : điện dung của lớp kép của điện cực nghiên cứu

$C_{phu}$  : độ dung củ độ cự phụ  $R_x$  : độ trở củ dung dịh trong dung dịh độ phân

$C_{k-a}$  : độ dung giữ anố và catố

Vì độ cự catố và anố cách nhau rấ xa nên  $C_{k-a}$  rấ nhỏ va vì  $C_{k-a}$  mã song song trong mạch nên có thể bỏ qua  $C_{k-a}$ .

Vì độ cự nghiên cứ và độ cự phụ mã nó tiế nên độ dung tồ cộg đ đợ có thể xác đợnh bằng phur?ng trình:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{áo}} &= \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{phu}} \\ \Rightarrow C_{áo} &= \frac{C_x \cdot C_{phu}}{C_x + C_{phu}} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Từ(1.30) thấ rằg, khi hai tụ độ mã nó tiế thì chỉ xác đợnh đợ độ dung củ tụ độ có giá trị bé nhấ. Thậ vậ, khi  $C_x \ll C_{phu}$  thì  $C_d = C_x$ . Cho nên khi đ độ dung thur?ng sử dụg độ cự phụ có diệ tích lớ hơn độ cự nghiên cứ hằg tră lầ.

#### **b/ Phương pháp so sánh:**

Vớ dung dịh nghiên cứ đợm đợc có đợ dẫ độ cao có thể dùng phur?ng pháp so sánh. Nguyên tấ củ phur?ng pháp là trong khi cho mộ dòng độ xoay chiề có cự?ng đợ không đợi  $\Delta \tilde{i}$  đ qua ta đ độ thêr  $\Delta \varphi_x$  trên bình độ phân và  $\Delta \varphi_m$  trên độ dung mã.

Khi đ độ dung cầ tìm bằng:

$$\begin{aligned} C_{thucnghiem} &= C_m \frac{\Delta \varphi_m}{\Delta \varphi_x} = C_m \frac{\Delta \tilde{i} \frac{1}{\omega C_m}}{\Delta \tilde{i} \sqrt{R_x^2 + \frac{1}{\omega^2 C_x^2}}} \\ \Rightarrow C_{thucnghiem} &= \frac{C_x}{\sqrt{R_x^2 \cdot C_x^2 \omega^2 + 1}} \end{aligned} \quad (1.31)$$

$R_x$  và  $C_x$  là các thành phầ độ trở và độ dung mã nó tiế củ bình độ phân. Nhữg thành phầ đ sẽ ứg vớ độ trở dung dịh và độ dung củ lớ kếp khi trên độ cự không có phầ ứg độ hóa nào xả ra.

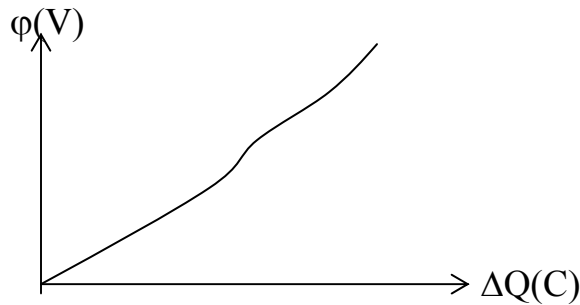
Từ phương trình (1.31) ta thấy rằng  $C_{thực nghiệm}$  chỉ bằng  $C_x$  khi tần số góc  $\omega$  thấp và độ trở kháng dịch nhỏ

**Phương pháp đo độ dung bằng dòng xoay chiều có thể dùng để kiểm tra lý thuyết lớp điện tích kép.**

### 3/ Phương pháp dòng công nạp điện:

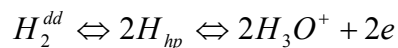
Khi dùng điện cực phân cực lý tưởng (như điện cực Hg trong dung dịch KCl) thì toàn bộ điện lượng đưa vào điện cực nạp lớp điện tích kép (còn đi với điện cực không phải là điện cực lý tưởng thì một phần điện lượng đưa vào điện cực sẽ bị tiêu hao cho các phản ứng điện hóa trên bề mặt điện cực, do đó điện cực coi như một tụ điện bị rò rỉ) và thế điện cực sẽ biến thiên liên tục theo điện lượng đi qua (hoặc theo thời gian nếu như ta phân cực bằng dòng điện có cường độ không đổi)

Dòng công mô tả sự phụ thuộc thế vào điện lượng truyền cho điện cực gọi là dòng công nạp điện (Hình 1.17)



**Hình 1.17.** Dòng công nạp điện của điện cực Hg trong dd KCl.

Trong trường hợp dùng điện cực khác, như điện cực Pt mà Pt nhúng trong dung dịch axit bão hòa hydro thì hệ thống trở nên phức tạp hơn. Trên điện cực sẽ có các quá trình sau:



Nghĩa là trên điện cực bao giờ cũng có những nguyên tử hydro bị hấp phụ do đó khi thành lập dòng công nạp điện thì một phần điện lượng dùng để nạp lớp kép và một phần dùng để ion hóa các nguyên tử hydro bị hấp phụ trên bề mặt điện cực.

Vì có sự cân bằng giữ hydro bị hấp phụ và  $H_2$  hòa tan trong dung dịch nên số nguyên tử hydro hấp phụ bị ion hóa sẽ nhanh chóng được bù lại và quá trình cứ tiếp diễn mãi như thế

Để tránh hiện tượng đó và một số phản ứng điện hóa khác ta dùng biện pháp sau:

- Thiết lập dòng công nạp điện trong một thời gian ngắn, ví dụ 0.1 s ở mật độ dòng rất lớn. Trong khoảng thời gian ngắn như vậy, lượng hydro khuếch tán đến bề mặt điện cực sẽ không được bù lại lượng hydro hấp phụ bị ion hóa. Như vậy để cử phương pháp nạp điện nhanh là điện cực không kịp khôi phục trạng thái cân bằng theo phản ứng trên.
- Để cho điện cực kịp khôi phục cân bằng thì thời gian nạp điện và mật độ dòng điện phải giảm xuống.
- Để tránh phản ứng phụ của dung dịch điện cực có bề mặt lớn trong bình có thể tích dung dịch nhỏ thường dùng điện cực Pt mạ Pt.

Trên Hình 1.18 trình bày dòng công nạp điện của điện cực Pt mạ Pt trong dung dịch HCl 1N. Trên dòng có 3 đoạn khác nhau:

- **Đoạn I** bề mặt điện cực có các nguyên tử hydro hấp phụ nên gọi đoạn này là **đạ hydro**. Trong đoạn hydro điện lượng đưa vào sẽ được dùng để nạp lại lớp kép, và được ion hóa hydro bị hấp phụ

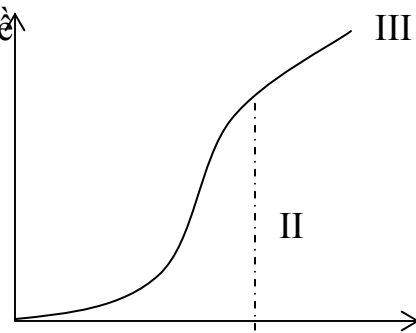
$$\Delta Q = \Delta nSF + \Delta \varepsilon S \quad (1.32)$$

$\Delta Q$  : điện lượng truyền cho điện cực (C)  $\varphi$ (V)

$\Delta n$  : số nguyên tử hydro hấp phụ trên bề mặt điện cực bị ion hóa.

$S$  : diện tích bề mặt điện cực ( $cm^2$ )

$\Delta \varepsilon$  : là biến đổi điện tích bề mặt ( $C/cm^2$ )





$F$  : là số Faraday (96500C/mol)

Trong khu vực hydro, số hạng thứ nhất ở vế phải của phương trình (1.32) lơ  
hơ

số hạng thứ hai rất nhiều, do đó có thể bỏ qua để lượng dùng nà

$\Delta Q(C)$

lớ kép. Nếu biết  $S$  có thể tính đợ lượng  $H_{hp}$ . **Hình 1.18.** Đợng cong nà đợ củ  
đợ cự Pt mà Pt trong dd HCl 1N.

- **Đạ II** gọi là đạ lớ đợ tích kép. Đạ này đợ thể đợ cự thay đợi rấ nhanh  
theo đợ lượng. Trong đạ này trên bề mặ đợ cự thự tế không còn các nguyên  
tử hydro há phụnữ và toàn bộ đợ lượng đợa vào chidùng đợ nà lớ kép.:

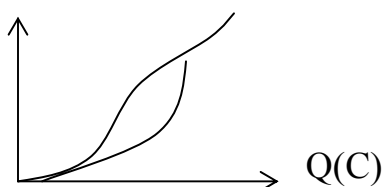
$$\Delta Q = \Delta \varepsilon S$$

Như đợ biế đợ dung củ lớ kép  $C = \frac{dq}{d\varphi}$  nên đợ đợ củ đạ II cho ta xác đợnh

đợ dung củ lớ kép.

- **Đạ III** thựng gọi là đạ oxy (oxy bị há phụ  
Sự há phụ hydro trên đợ cự Pt là thuận nghịch,  
còn sự há phụ oxy thì không thuận nghịch.

(Hình 1.19)  $\varphi(V)$



**Hình 1.19.** Đợng cong nà đợ củ đợ cự Pt mà Pt trong dd  $H_2SO_4$

#### IV. Đợ thể đợ không tích đợ và các phưng pháp xác đợnh:

Frumkin gọi đợ thể đợ vớ đợ cự đợi củ đợng cong đợ mao quả là đợ  
thể đợ không tích đợ. Tạ đợ thể này, đợ tích củ đợ cự  $q^{dc} = 0$ . Đợ thể đợ không

tích để phân biệt vùng hấp phụ tiên anion với vùng hấp phụ tiên cation và xác định vùng để thế hấp phụ các chất trung hòa. Vì hiệu ứng hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng trong hầu hết các quá trình để cụ cho nên trị số của để thế để không tích để của kim loại có ý nghĩa rất lớn trong định họ các phản ứng để hóa học. Có nhiều phương pháp xác định để thế để không tích để.

### 1/ Để để cụ định của đường cong để mao quản:

Ở để cụ định  $\frac{d\gamma}{d\varphi} = 0$  do  $dq = 0$  và để thế ứng với với để cụ định chính là để thế để không tích để  $E_z$ .

### 2/ Theo để dung cụ lớp kép:

Ở lân cận để không tích để, lớp để tích kép có cấu tạo khuếch tán nhất, do đó để dung nhỏ nhất.

3/ Theo sự theo định góc cụ bọt khí trên bề mặt kim loại khi thay định để thế để cụ: Tại  $E_z$  góc cụ nhỏ nhất.

### 4/ The phương pháp Rebinde: định của kim loại lớp nhất tại $E_z$ .

Tuy nhiên các số liệu về để thế để không tích để  $E_z$  khác nhau theo định nhiều tùy theo phương pháp định (khoảng 0.2 Volt). Do đó, giá trị  $E_z$  chỉ là gần đúng.

Ngày nay, với sự tiến bộ của phương pháp định và dụng cụ đã dần dần ta có định những số liệu của  $E_z$  chính xác hơn. Việc xác định giá trị  $E_z$  có ý nghĩa quan trọng trong việc giải thích các hiện tượng định họ của quá trình để cụ.

## V. Hiệu ứng định định và các hạ keo:

Các hạ keo là những vật rắn có kích thước  $10^{-5} \div 10^{-7}$  cm lơ lửng trong chất lỏng. Các phân tử này thường mang để nên đẩy nhau làm cho hệ thống keo ở định trạng thái. Trên bề mặt các hạ rắn lơ lửng mang để này cũng hình thành lớp để tích kép.

Một hiệu ứng quan trọng khi nghiên cứu các hạ keo là hiệu ứng định định gây ra bởi sự chuyển định định của pha rắn mang để bề mặt so với pha lỏng

chứ chấ đê giã. Khi áp đ?t mộ đê trư?ng lên hêkeo sêgây ra chuyể đ?ng và mộ chuyể đ?ng sêgây ra đê trư?ng. Hiệ tư?ng này có thểchia làm hai loạ:

- *Hạ rắ mang đê (hạ keo) chuyể đ?ng qua chấ lỏ dư?i ả hư?ng củ đê trư?ng đ?ợ gọ là sữđê di., hoặ dư?i ả hư?ng củ lự trợ trư?ng gọ là sữlắg.*
- *Chấ lỏ rờ khỏ bêmặ mang đê (hoặ qua màng) dư?i ả hư?ng củ đê trư?ng gọ là đê thắ thắ, hoặ củ áp suấ chênh lệh gọ là đê thêdòng chắ.*

Kích thư?c củ hạ đ?ợ tính gò: kích thư?c củ hạ rắ cộg thêm chiề dày lỏ kếp xác đ?nh bở bêmặ chuyể dịnh (có thêxem bêmặ chuyể dịnh này là mặ phắg Helmholtz ngoàì). *Giá trịđê thêtạ mặ phắg chuyể dịnh này so vớ dung dịnh đ?ợ gọ là thêđê đ?ng hay thêzeta  $\xi$ .*

Khi có duchấ đê giã trớ  $\xi = 0$ , ta gọ giá trìnày củ thêđê đ?ng là **đê đ?ng đê**.

### 1/ Sữđê di:

Trong đê di các hạ rắ chuyể đ?ng trong pha lỏ dư?i tác dụg củ đê trư?ng. Các lự tác dụg lên phầ tữcũg tư?ng tậnhư tác dụg lên các ion solvat:

- Lự đê trư?ng lên phân tửắ.
- Lự ma sát.
- Lự tác dụg củ đê trư?ng các ion ngư?c đá lên các phầ tửắ trong phạ vi lỏ kếp (hiệ ứg thugĩa)
- Lự cả ừg trong lỏ kếp gây ra bở đê trư?ng (sữchậ trểđêu di)

Đ? linh đ?ng đê di  $U_c$  tính theo công thứ:

$$U_c = \frac{2D\xi E}{3\mu} f(a/x^{lk})$$

Trong đ:

$D$ : hằg sốđê môi

$\mu$ : đ? nhớ

$E$ : cư?ng đ? đ? trư?ng

$f(a/x^{lk})$ : thừ sốbằng số trong đ:

$a$ : bán kính hạ rắ

$x^{lk}$ : chiề dày ló kếp, thay đ?i theo lự kêtrên.

Vớ hạ nhỏtrong dung dịnh loăng, ló kếp sẽdày và  $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1$  (bỏqua hiệ úg thugiả); vớ hạ ló dung dịnh đ?m đ?c, ló kếp sẽmỏg và  $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1.5$  (bỏqua sựcậ trểđệ di). Các trư?ng hợ khác thừ sốcó giá trịtrung gian. Đ  $U_c$ , sửdụng thừ sốthích hợ sẽtính đ?ợ thêzeta  $\xi$ .

## 2/ Đ? thêlắg:

Các hạ keo biảh hư?ng củ lự há dẫ bá kêlà tựnhiên hay li tâm. SỰlắg củ các hạ thư?ng tạ ra điệ trư?ng vì khi các hạ chuyê đ?ng sẽđ? lạ mây ion ởphía sau. Đ? thênày thư?ng rá khó đ.

## 3/ Đ? thắ thắ:

Trong đ? thắ thắ pha cồđ?nh và pha di đ?ng ngư?c vớ sựcđệ di.

- Tô đ? đ? thắ thắ  $v_u$  bằng:

$$v_u = \frac{D\xi E}{\mu}$$

Tư?ng tựnhusựcđệ di vớ  $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1.5$ , vì các mao quả có bán kính ló hơ chiề dày ló kếp nhiề.

- Lự lự?ng chắ lỏg  $V_1 = v_u \cdot A$  (A là tiề điệ củ mao quả)

- Dòng đ? đ? qua  $I = AkE$  (k là đ? dẫ đ? củ dung dịnh)

Vậ lự lự?ng thắ thắ hay lự lự?ng tính trên đ?n vựdòng khi chênh lậ áp

súá bằng: 
$$\frac{V_1}{I} = \frac{v_u A}{AkE} = \frac{D\xi}{k\mu}$$

## 4/ Đ? thêdòng chắ:

Nếu áp suất chênh lệch áp suất  $\Delta P$  giữa hai đầu mấu của mao quản thì sẽ tạo nên một hiệu số độ thế gọi là độ thế dòng chảy.

$$\Delta\varphi = \frac{D\xi}{k\mu} \Delta P$$

—

## Chương 2: ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

### I. Động học quá trình điện cực đơn giản không kèm theo hấp phụ vật lí và hóa học:

#### 1/ Sự phân cực:

Chúng ta xét một pin gồm hai điện cực có điện thế điện cực cân bằng anốt là  $\varphi_a^{cb}$  và catốt là  $\varphi_c^{cb}$ . Dung dịch chất điện giải giữa hai cực có điện trở là  $R$ . Nối hai điện cực với nhau (giả thiết điện trở mạch ngoài bằng 0), đo cường độ dòng điện phát sinh trong mạch, ta thấy  $I'$  nhỏ hơn giá trị cường độ tính theo định luật ohm:

$$I' \leq \frac{\varphi_c^{cb} - \varphi_a^{cb}}{R} \quad (2.1)$$

Thực tế  $R \approx const$ , nên  $I'$  nhỏ hơn giá trị tính theo định luật ohm chỉ có thể do tử số giảm mà thôi. Thực vậy, nếu chúng ta đo các điện thế điện cực  $\varphi_a^i$  và  $\varphi_c^i$  khi mạch có dòng điện đi qua thì thấy  $\varphi_c^i$  trở nên âm hơn  $\varphi_c^{cb}$  và  $\varphi_a^i$  trở nên dương hơn  $\varphi_a^{cb}$ .



Hiện tượng đó gọi là sự phân cực điện cực, gọi tắt là **sự phân cực** và biểu diễn bằng công thức sau:

$$(2.2)$$

Trong đó  $\varphi_i$ ,  $\varphi_{cb}$ : là điện thế điện cực khi có dòng  $i$  đi qua mạch điện hóa và khi cân bằng.

#### 2/ Quá trình catốt và anốt:

- Quá trình catốt là quá trình khử điện hóa, trong đó các phân tử phản ứng nhận điện tử từ điện cực.

Ví dụ:  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

- Quá trình anot là quá trình oxy hóa điện hóa, trong đó các phần tử phản ứng nhường điện tử cho điện cực.

Ví dụ:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

- Catốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình khử
- Anốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình oxy hóa.

Như vậy, trong các nguồn điện thì anot là cực âm còn catốt là cực dương. Còn trong các bình điện phân thì anot là cực dương còn catốt là cực âm.

- Phân cực catốt nếu điện thế điện cực dịch chuyển về phía âm hơn so với điện thế cân bằng và phân cực anot nếu điện thế điện cực dịch chuyển về phía dương hơn so với điện thế cân bằng, khi có dòng điện chạy trong mạch điện hóa.

Như vậy, trong trường hợp hệ thống điện hóa là nguồn điện thì phân cực sẽ làm cho điện thế điện cực xích lại gần nhau. Do đó, hiệu số điện thế  $\varphi_i^c - \varphi_i^a$  sẽ nhỏ hơn  $\varphi_{cb}^c - \varphi_{cb}^a$  và dẫn đến làm giảm cường độ dòng điện.

Ngược lại trong trường hợp điện phân thì sẽ làm cho điện thế điện cực tách xa nhau ra, vì vậy điện thế áp từ ngoài vào phải lớn hơn hiệu số điện thế  $\varphi_{cb}^c - \varphi_{cb}^a$  thì quá trình điện phân mới xảy ra.

### 3/ Nguyên nhân gây nên sự phân cực:

Có nhiều giả thuyết giải thích nguyên nhân và cơ chế gây nên sự phân cực. Phân cực có thể do:

- Chậm phóng điện, tức chậm quá trình chuyển nhận điện tử.
- Chậm loại vỏ hydrat của ion.
- Chậm kết tinh kim loại trên bề mặt điện cực.
- Chậm khuếch tán chất phản ứng đến điện cực.

- Chạm kết hợp nguyên tử thành phân tử .....

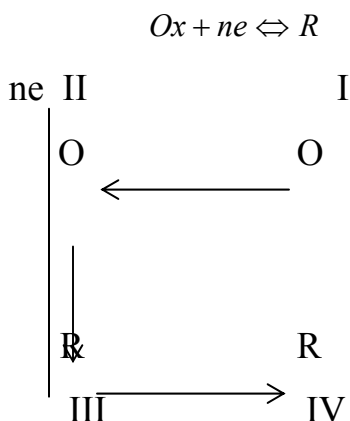
Trong các giả thuyết trên không có giả thuyết nào có thể giải thích một cách thỏa đáng các qui luật về động học của các phản ứng điện cực.

Tùy từng trường hợp cụ thể, ta có thể sử dụng thuyết này hay thuyết kia để giải thích các hiện tượng thực nghiệm.

Hiện nay người ta quan niệm rằng quá trình điện cực bao giờ cũng có nhiều giai đoạn như khuếch tán các chất phản ứng đến điện cực, phóng điện, thải sản phẩm của quá trình điện cực..., tùy theo giai đoạn nào là chậm nhất trong các giai đoạn sẽ là nguyên nhân gây nên sự phân cực.

#### 4/ Phương trình của đường cong phân cực (khi không có sự hấp phụ):

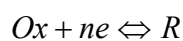
Xét quá trình điện cực đơn giản có hai phân tử hòa tan tham gia:



**Hình 2.1.**

Phản ứng trên gồm 4 giai đoạn

- Giai đoạn I: Chất oxy hóa (**Ox**) ở phía ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép, còn  $n$  điện tử nằm trên điện cực.
- Giai đoạn II: Chất **Ox** nằm trên mặt phẳng tiếp cận R cực đại, còn  $n$  điện tử nằm trên điện cực. Đây là giai đoạn chuyển điện tích :





- Giai đoạn III: là giai đoạn vật chất R tồn tại trên bề mặt tiếp cận cực đại.
- Giai đoạn IV: Chất khử (R) ở ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép.

Sử dụng giản đồ phân bố năng lượng tự do G theo tọa độ của phản ứng ta xác định được mật độ dòng điện thuận ( $i_c$ ) và nghịch ( $i_a$ ) như sau:

$$\vec{i} = i_c = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi-\varphi_1)} \quad (2.3)$$

$$\overleftarrow{i} = i_a = K_2 C_R e^{anf(\varphi-\varphi_1)} \quad (2.4)$$

Hay: 
$$\vec{i} = i_c = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb}+\eta-\varphi_1)} \quad (2.5)$$

$$\overleftarrow{i} = i_a = K_2 C_R e^{anf(\varphi^{cb}+\eta-\varphi_1)} \quad (2.6)$$

Trong đó:

$K_1, K_2$ : các hằng số.

$C_{Ox}, C_R$ : nồng độ chất oxy hóa và chất khử.

$\varphi$ : điện thế điện cực tại mật độ dòng  $\vec{i}$  và  $\overleftarrow{i}$

$\varphi^{cb}$ : điện thế điện cực tại cân bằng

$\varphi_1$ : điện thế điện cực tại mặt phẳng tiếp cận cực đại.

$$f = F/RT$$

$\eta = \varphi - \varphi^{cb}$ : quá thế.

Và khi  $\varphi = \varphi^{cb}$  thì dòng điện thuận bằng dòng điện nghịch, ta có:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb}-\varphi_1)} = K_2 C_R e^{anf(\varphi^{cb}-\varphi_1)} \quad (2.7)$$

Thay  $i_0$  vào phương trình (2.5) và (2.6) ta được:

$$\vec{i} = i_c = -i_0 e^{-(1-\alpha)nf\eta} \quad (2.8)$$

$$\overleftarrow{i} = i_a = i_0 e^{anf\eta} \quad (2.9)$$

Dòng điện tổng:

$$i = \vec{i} + \overleftarrow{i} = i_0(e^{anf\eta} - e^{-(1-\alpha)nf\eta}) \quad (2.10)$$

**Đây là phương trình Butler-Volmer.**

**5/ Tích chất của đường cong phân cực:**

- Khi quá thế bé:  $|\eta| \ll \frac{1}{(1-\alpha)nf}$  hay  $\frac{1}{anf}$

Ta có: 
$$\eta = \frac{i}{nfi_0} \quad (2.11)$$

Phương trình (2.11) đúng với  $|\eta| \leq 15 \div 20$  mV.

Từ phương trình trên rút ra:

$$\left[ \frac{\partial \eta}{\partial i} \right]_{i \rightarrow 0} = \frac{1}{nfi_0} : \text{được gọi là điện trở chuyển điện tích} \quad (2.12)$$

- Khi quá thế lớn:  $|\eta| \gg \frac{1}{(1-\alpha)nf}$  hay  $\frac{1}{anf}$  lúc đó một số hạng của phương trình Butler-Volmer có thể bỏ qua và khi ấy hoặc quá trình catốt là chủ yếu hoặc là quá trình anốt là chủ yếu.

a/ Khi quá trình catốt là chủ yếu, ta có:  $i = i_c = -i_0 e^{-(1-\alpha)nf\eta_c}$

Lấy logarit và biến đổi ta có: 
$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{|i_c|}{i_0}$$

$$(2.13)$$

Với 
$$\beta_c = \frac{2.303}{(1-\alpha)nf} = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF}$$

b/ Khi quá trình anốt là chủ yếu, ta có:  $i = i_a = i_0 e^{anf\eta_a}$

Lấy logarit và biến đổi ta có: 
$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

$$(2.14)$$

Với  $\beta_a = \frac{2.303}{\alpha n f} = \frac{2.303RT}{\alpha n F}$

Khi hệ số chuyển điện tích  $\alpha = 0.5$  thì:  $\beta = \beta_a = \beta_c$

**Tổng quát ta có thể viết:**  $\eta = \pm \beta \log \frac{|i|}{i_0}$  (2.15)

Dấu cộng (+) ứng với quá trình anot, dấu trừ (-) ứng với quá trình catốt.

## 6/ Biểu thức toán học của dòng trao đổi:

### 6.1. Khi $\varphi_I = 0$ :

Lúc đó ta có:  $i_0 = i_{0t} = K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf\varphi^{cb}} = K_2 C_R e^{\alpha n f \varphi^{cb}}$

Mặt khác:  $\varphi^{cb} = \varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}$

Do đó:  $i_{0t} = K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R})} = K_2 C_R e^{\alpha n f (\varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R})}$

Đặt:  $nFK_s = K_1 e^{-(1-\alpha)nf\varphi^0} = K_2 e^{\alpha n f \varphi^0}$

$$i_{0t} = nFK_s C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}} = nFK_s e^{-(1-\alpha) \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}} C_{Ox}$$

Ta có:

$$i_{0t} = nFK_s \frac{1}{e^{(1-\alpha) \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_R}\right)}} C_{Ox}$$

Biết:  $e^{\ln x} = x$ , nên nếu đặt  $\left[\frac{C_{Ox}}{C_R}\right]^{(1-\alpha)} = x \Rightarrow e^{\ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_R}\right)^{(1-\alpha)}} = \left[\frac{C_{Ox}}{C_R}\right]^{(1-\alpha)}$

Vậy:  $i_{0t} = nFK_s C_{Ox}^\alpha C_R^{(1-\alpha)}$  (2.16)

Trong đó:  $i_{0t}$  là dòng điện trao đổi thực tế.

$K_s$  hằng số tốc độ.

### 6.2. Khi $\varphi_I \neq 0$ :

Tương tự ta xác định được:

$$i_0 = nFK_s^{bk} C_{Ox}^\alpha C_R^{(1-\alpha)} \quad (2.17)$$

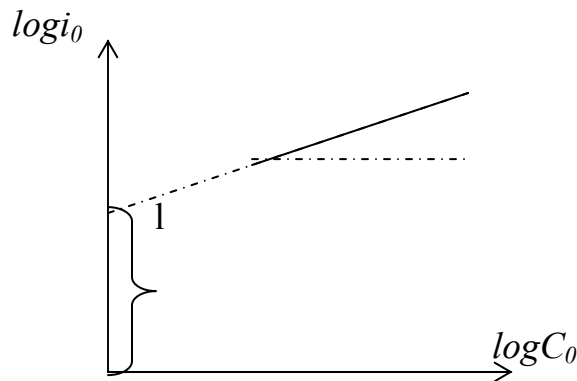
trong đó:  $K_s^{bk} = K_s \exp\left\{\frac{[(1-\alpha)n-Z]F\phi_1}{RT}\right\}$ : gọi là hằng số tốc độ đo được hay hằng số tốc độ biểu kiến.

Theo phương trình (2.17) ta có:

$$\log i_0 = \log(nFK_s^{bk}) + \alpha \log C_{Ox} + (1-\alpha) \log C_R$$

$$\left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log C_{Ox}}\right)_{C_R} = \alpha = \operatorname{tg} \gamma$$

Lập đồ thị quan hệ giữa  $\log i_0 - \log C_{Ox}$  khi  $C_R$  không đổi ta sẽ có một đường thẳng (Hình 2.2.) và xác định được :  $\alpha = \operatorname{tg} \gamma$



**Hình 2.2.** Đồ thị  $\log i_0 = f(\log C_{Ox})$

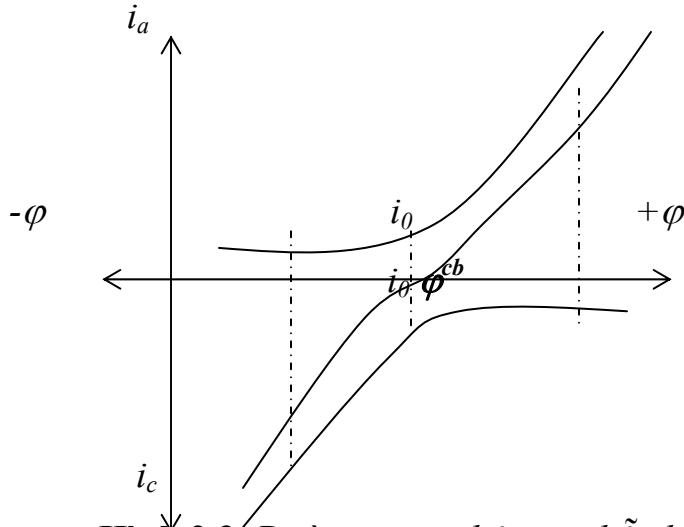
Ngoại suy đường thẳng đó cắt trục tung sẽ được đoạn (l) có giá trị:  
 $l = \log(nFK_s^{bk}) + (1-\alpha) \log C_R$

Do vậy, nếu biết được quan hệ phụ thuộc của dòng trao đổi vào nồng độ chất oxy hóa (hoặc chất khử) ta có thể xác định được hệ số chuyển điện tích  $\alpha$  và hằng số tốc độ biểu kiến  $K_s^{bk}$ . Sau đó nếu kể đến cấu tạo của lớp điện tích kép có thể tìm được hằng số tốc độ dị thể  $K_s$  và mật độ dòng trao đổi  $i_0$ .

***Dòng điện trao đổi là thước đo mức độ thuận nghịch của phản ứng điện cực. Dòng trao đổi càng lớn, ion tham gia quá trình điện cực càng dễ***

dòng, phân cực càng nhỏ. Trái lại, dòng trao đổi càng nhỏ, ion càng khó tham gia phản ứng điện cực và phân cực càng lớn (hệ số  $\beta$  của phương trình Tafel càng lớn).

### 7/ Đường cong phân cực hỗn hợp:



**Hình 2.3.** Đường cong phân cực hỗn hợp

Tại mỗi điện thế, cả hai quá trình anốt và catốt đều xảy ra với tốc độ  $i_a$  và  $i_c$  tương ứng. Dòng điện tổng là tổng đại số của dòng anốt và dòng catốt. Ví dụ trên hình 2.3 là các điểm 1, 2.

Khi  $\varphi = \varphi^{cb}$  thì  $i_a = |i_c| = i_0$  Dòng điện tổng bằng 0. Đường nối các điểm 1,  $\varphi^{cb}$  và 2 là đường cong phân cực toàn phần. Tại các điện thế âm hơn điện thế cân bằng quá trình khử chiếm ưu thế, tại các điện thế dương hơn điện thế cân bằng quá trình oxy hóa là chủ yếu. Đường cong phân cực toàn phần là một trong những dữ kiện quan trọng để nghiên cứu động học quá trình điện cực. Ta đo được đường cong này bằng thực nghiệm.

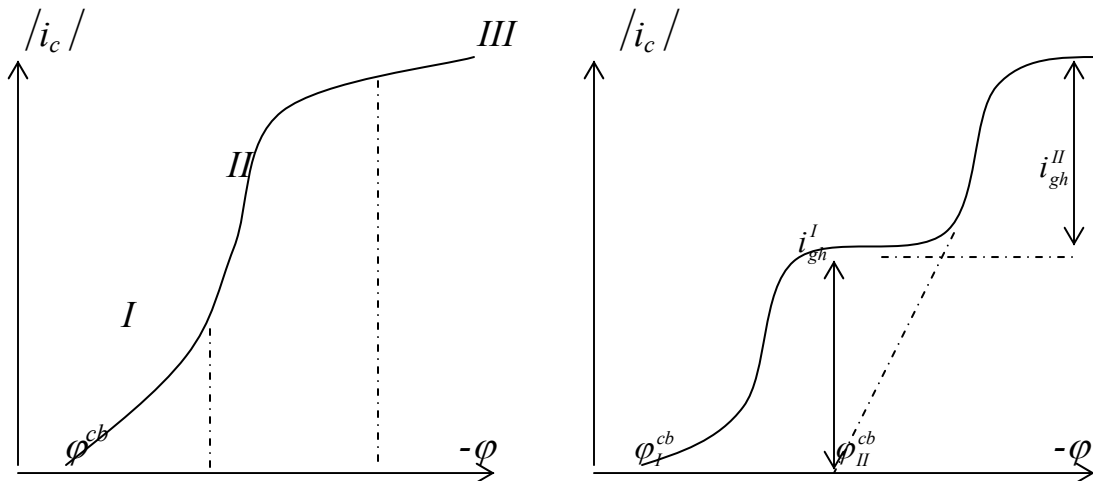
## II. Động học quá trình khuếch tán:

### 1/ Đặc điểm của đường cong phân cực:

Như đã trình bày, muốn phóng điện ở điện cực thì các phân tử phản ứng phải trải qua 4 giai đoạn. Trong đó giai đoạn I và IV là giai đoạn khuếch tán.

Khi mật độ dòng điện (tốc độ phản ứng điện cực) không lớn thì tốc độ khuếch tán có thể đảm bảo cung cấp các phân tử phản ứng đến điện cực, hoặc thải kịp thời sản phẩm phản ứng khỏi điện cực.

Nhưng khi mật độ dòng điện lớn thì sự khuếch tán các phân tử phản ứng đến điện cực có thể không đủ lớn và toàn bộ quá trình điện cực bị khống chế bởi khuếch tán. Khi ấy dù tăng điện thế thì quá trình cũng không thể tăng nhanh được. Ta lấy quá trình catốt làm ví dụ (Hình 2.4):



**Hình 2.4.** Các khu vực của đường cong p.cực **Hình 2.5.** Đường cong p.c khi

*có sự phóng điện đồng  
thời của các ion*

Đường cong phân cực trên (Hình 2.4) gồm 3 khu vực:

- **Khu vực I:** Tốc độ quá trình do động học khống chế. Đường cong phân cực trong giai đoạn I có dạng hàm số mũ.
- **Khu vực II:** Tốc độ quá trình bị khống chế bởi khuếch tán. Dòng điện dần tới giới hạn khi tăng điện thế.
- **Khu vực III:** vùng quá độ.

Nếu trong dung dịch có hai hoặc nhiều phần tử có thể khử ở catốt thì đường cong phân cực có dạng như (Hình 2.5). Ví dụ, có hai ion  $Me_I^{n+}$  và  $Me_{II}^{n+}$  cùng tồn tại trong dung dịch. Điện thế cân bằng của chúng là  $\varphi_I^{cb}$  và  $\varphi_{II}^{cb}$ . Nếu ta cho điện thế điện cực dịch chuyển về phía âm hơn thì khi điện thế vượt quá  $\varphi_I^{cb}$  thì ion  $Me_I^{n+}$  sẽ phóng điện và đạt tới dòng giới hạn  $i_{gh}^I$ .

Khi điện thế vượt quá  $\varphi_{II}^{cb}$  thì ion  $Me_{II}^{n+}$  bắt đầu phóng điện và dần tới dòng giới hạn  $i_{gh}^{II}$ . Dòng giới hạn tổng quát sẽ là:

$$i_{gh}^c = i_{gh}^I + i_{gh}^{II}$$

## 2/ Tốc độ khuếch tán:

Khi xảy ra phản ứng trên điện cực thì nồng độ của chúng ở khu vực sát điện cực giảm xuống. Càng tăng thời gian phản ứng thì khu vực bị thay đổi nồng độ càng lan rộng, chiều dày lớp khuếch tán  $\delta$  càng tăng.

Giả sử vì một lí do nào đó  $\delta$  ổn định thì theo định luật Fick 1, ta có:

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{\Delta C}{\delta} = \frac{D(C^* - C)}{\delta} \quad (2.18)$$

trong đó:  $C^*$ : nồng độ của chất phản ứng trong thể tích dung dịch.  
 $C$ : nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực.

m: số mol chất phản ứng khuếch tán đến một đơn vị bề mặt điện cực.

Khi phản ứng thì một mol chất phản ứng trao đổi với điện cực một điện lượng là  $ZF$ . Do đó, mật độ dòng điện khuếch tán sẽ là:

$$i_{kt} = ZF \frac{dm}{dt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta} \quad (2.19)$$

Nếu tốc độ điện cực đủ lớn thì  $C = 0$  và  $i_{kt}$  sẽ tiến tới  $i_{gh}$  (giới hạn):

$$i_{gh} = ZF \frac{D}{\delta} C^* \quad (2.20)$$

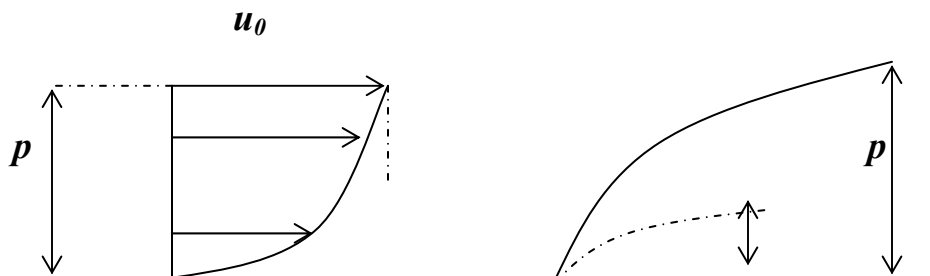
$i_{gh}$ : là mật độ dòng giới hạn hay là tốc độ giới hạn.

**Ý nghĩa của tốc độ giới hạn:**

- Tốc độ giới hạn không thay đổi khi thay đổi điện thế điện cực.
- Tốc độ giới hạn phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng.
- Mật độ dòng giới hạn phân biệt ranh giới giữa vùng kết tủa kim loại chặt, xít với vùng kết tủa kim loại bột. Nó cũng được áp dụng trong cực phổ để phân tích.

Như đã trình bày, trong dung dịch không chuyển động thì chiều dày lớp khuếch tán  $\delta$  không ngừng tăng lên, nhưng trong thực tế không thể nào giữ cho dung dịch không chuyển động được và chiều dày lớp khuếch tán sẽ không tăng lên vô cùng được.

Thủy động lực học cho biết rằng, khi chất lỏng chảy quanh một vật thể rắn thì tốc độ chuyển động của nó ở sát bề mặt vật rắn **bằng không** và càng xa bề mặt thì tốc độ tăng dần và đạt tới giá trị tốc độ  $u_0$  của dòng (Hình 2.6):





$\delta$ 

0

x

**Hình 2.6.** Phân bố tốc độ chuyển động chất lỏng tại khu vực gần bề mặt chất rắn

động chất lỏng tại khu vực gần bề mặt chất rắn

**Hình 2.7.** Phân bố chiều dày lớp Prand theo

đọc bề mặt của thanh phẳng

Ta gọi lớp trong đó tốc độ thay đổi từ từ là lớp Prand ( $p$ ) (Hình 2.7). Chiều dày của lớp Prand phụ thuộc vào tốc độ chuyển động  $u_0$  của chất lỏng, độ nhớt động học của môi trường. Với các thanh phẳng thì chiều dày của lớp Prand tăng lên theo khoảng cách  $x$  đến nút:

$$p \approx \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{u_0}} \quad (2.21)$$

Lớp Prand tạo thành khi chuẩn số Reynold nhỏ hơn một đơn vị. Khi Re lớn có chảy xoáy thì quá trình phức tạp, ta không xét.

Chiều dày lớp khuếch tán  $\delta$  nhỏ hơn chiều dày lớp Prand (tức lớp trong đó tốc độ chuyển động của chất lỏng thay đổi) và tỷ số giữa các chiều dày đó là:

$$\frac{p}{\delta} \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \quad (2.22)$$

Trong dung dịch nước:  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  và  $\nu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \Rightarrow \delta = \frac{1}{10} p$

Từ (2.21) và (2.22) ta có:

$$\delta = D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot x^{1/2} \cdot u_0^{-1/2} \quad (2.23)$$

Như vậy chiều dày của lớp khuếch tán phụ thuộc vào tốc độ, độ nhớt dòng chảy, khoảng cách  $x$  tới nút và hệ số khuếch tán của chất tham gia phản ứng ở điện cực.

Trong những năm gần đây người ta thường dùng điện cực quay dạng đĩa, và chiều dày lớp Prand, lớp khuếch tán và mật độ dòng khuếch tán không thay đổi trên toàn bộ bề mặt đĩa. Lúc đó chiều dày lớp khuếch tán tính theo công thức sau:

$$\delta = 1.62D^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (2.24)$$

(  $u_0 = \omega \cdot x$ ;  $\omega = 2\pi n$  với  $\omega$ : tần số góc;  $n$ : số vòng quay trong 1 giây)

Lúc đó từ phương trình  $i_{kt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$  ta có:

$$i_{kt} = 0.62ZFD^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} (C^* - C) \quad (2.25)$$

và 
$$i_{gh} = 0.62ZFD^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} C^* \quad (2.26)$$

Điện cực loại đĩa được ứng dụng nhiều trong kỹ thuật và trong nghiên cứu. Người ta dùng điện cực quay để tạo ra một sự khuếch tán ổn định. Chiều dày lớp khuếch tán, chế độ khuếch tán phụ thuộc vào số vòng quay của điện cực.

Công thức (2.25) và (2.26) dùng cho dung dịch có dư chất điện giải trợ (chất nền). Nếu không có chất điện giải trợ thì phải kể đến dòng điện li, cho nên:

$$i_{gh} = 0.62ZFD_1 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_2}\right) D_{hq}^{-1/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} C^* \quad (2.27)$$

trong đó:

$D_1$ : hệ số khuếch tán của ion phóng điện

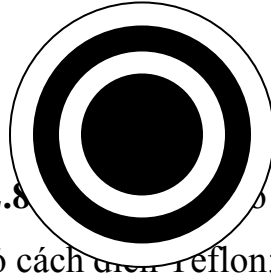
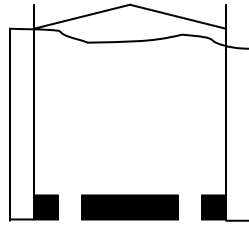
$Z_1$ : điện tích của ion phóng điện

$Z_2$ : điện tích của chất điện giải trợ

$D_{hq}$ : hệ số khuếch tán hiệu quả của dung dịch.

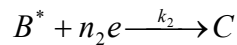
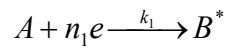
Năm 1958, Frumkin và Nhekrasov đã sử dụng điện cực quay đĩa có vòng để nghiên cứu các quá trình điện cực nhiều giai đoạn.

Ví dụ, trên đĩa xảy ra quá trình khử theo sơ đồ:

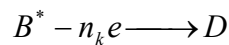


**Hình 2.8** Cấu trúc của vòng

1. Đĩa; 2. Vòng 3. Vỏ cách điện (reflon); 4. Dây dẫn điện



$B^*$  là chất trung gian. Nồng độ chất  $B^*$  do hai hằng số  $k_1, k_2$  quyết định. Khi điện cực quay,  $B^*$  bị cuốn ra ngoài khu vực điện cực. Lượng  $B^*$  bị cuốn vào dung dịch do  $k_2$  quyết định. Nếu  $k_2 = 0$  thì toàn bộ  $B^*$  đi vào dung dịch, nếu  $k_2 \rightarrow \infty$  thì không tìm thấy  $B^*$  trong dung dịch vì đã chuyển thành C. Khi  $k_2$  không lớn thì ở bề mặt vòng có một lượng chất  $B^*$ . Do đó, nếu trên vòng có điện thế đủ để xảy ra các phản ứng:



hay:  $B^* - n_1 e \longrightarrow A$

thì ta có thể đo được đường cong phân cực chất  $B^*$ , điều này cho phép ta xác định bản chất của chất  $B^*$  và nồng độ của nó.

Một phần chất  $B^*$  không kịp bị oxy hóa trên vòng và đi vào dung dịch. Vì vậy, dòng điện trên vòng  $I_v$  chỉ là một phần của dòng điện đĩa  $I_d$ :

$$|I_v| = \frac{n_k}{n_1} N \frac{|I_d|}{1 + \frac{k_2 \delta_B}{D_B}} \quad (2.28)$$

$\delta_B$ : chiều dày lớp khuếch tán trên đĩa

$D_B$ : hệ số khuếch tán của chất  $B^*$

$N$ : hệ số phụ thuộc hình học của điện cực; nghĩa là vào bán kính  $r_1$  của đĩa, bán kính trong  $r_2$  của vòng, và bán kính ngoài  $r_3$ . (tra  $N$  trong các bảng)

Khi  $k_2 = 0$  và  $B^*$  bên, phương trình (2.28) trở thành đơn giản:

$$|I_v| = \frac{n_k}{n_1} N |I_d| \quad (2.29)$$

Sau khi đo được  $|I_v|$  và  $|I_d|$  có thể xác định trực tiếp  $N$ .

Phương pháp điện cực quay đĩa có vòng được sử dụng để nghiên cứu cơ chế khử oxy trên điện cực rắn, phản ứng của các chất hữu cơ trên điện cực, sự thụ động của kim loại, ...

### 3/ Sự phân cực nồng độ:

Khi không có dòng điện chạy qua thì nồng độ chất phản ứng ở khu vực điện cực (C) bằng nồng độ trong thể tích dung dịch ( $C^*$ ), tức là  $C = C^*$

và điện thế điện cực  $\varphi^{cb}$  bằng:

$$\varphi^{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C^*$$

Khi có dòng điện  $i_c$  đi qua thì nồng độ chất phản ứng ở sát điện cực giảm xuống đến  $C$  (mô hình Nernst) và:

$$\varphi_{i_c} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C$$

Theo công thức (2.19):

$$i_{kt(c)} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$$

Với một chế độ làm việc nhất định, một dung dịch nhất định  $Z, D, \delta$  là những hằng số nên  $ZF \frac{D}{\delta} = K$ .

Vi vậy, khi  $C = 0$  thì ta có  $i_{gh(c)} = KC^*$  suy ra:

$$C^* = \frac{i_{gh(c)}}{K} \quad (2.30)$$

$$C = \frac{i_{gh(c)}}{K} - \frac{i_{kt(c)}}{K} = \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{K} \quad (2.31)$$

mặc khác:  $\Delta\varphi_{nongdo} = \varphi_{i_c} - \varphi_{cb}$

nên: 
$$\Delta\varphi_{nongdo} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C^*} = \frac{RT}{ZF} \ln \left( 1 - \frac{i_{kt(c)}}{i_{gh(c)}} \right) \quad (2.32)$$

**Như vậy, khi  $\Delta\varphi_{nongdo} \rightarrow -\infty$  khi  $i_{kt(c)} = i_{gh(c)}$ . Nhưng trong thực tế  $\Delta\varphi_{nongdo}$  không tiến tới  $-\infty$  vì có các ion khác tiếp tục phóng điện.**

Từ (2.32) có thể rút ra:

$$i_{kt(c)} = i_{gh(c)} \left[ 1 - \exp\left(\frac{ZF\Delta\varphi_{nongdo}}{RT}\right) \right] \quad (2.33)$$

- Khi  $\Delta\varphi_{nongdo} = 0$  thì  $i_{kt(c)} = 0$ , nghĩa là tại điện thế cân bằng thì mật độ dòng điện bằng 0.
- Khi  $\Delta\varphi_{nongdo}$  rất dương, ta có thể hy vọng có dòng anot cực lớn, nhưng điều này không xảy ra vì nồng độ bề mặt đạt tới giá trị ứng với bão hòa (ví dụ hòa tan anot kim loại).

**4/ Ảnh hưởng của dòng điện di cư và chất điện giải trợ đến mật độ dòng giới hạn:**

Chất phản ứng chuyển động đến bề mặt điện cực bằng hai cách:

- Do khuếch tán: dòng khuếch tán  $i_{kt}$ .
- Do chuyển động của ion đến điện cực dưới tác dụng của điện trường, dòng di cư  $i_m$ .

#### 4.1. Trường hợp cation phóng điện ở catốt:

$$i_c = i_{kt} + i_m$$

$i_m$  là dòng di cư, trong trường hợp này cùng chiều với dòng khuếch tán  $i_{kt}$ .

$$i_m = i_c \cdot t_+$$

$t_+$  là số vận chuyển của cation.

$$i_{kt} = i_c - i_m = i_c(1 - t_+) = i_c \cdot t_- \quad (2.34)$$

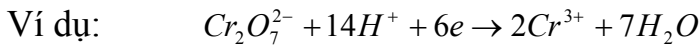
$t_-$  là số vận chuyển của anion.

#### 4.2. Trường hợp anion phóng điện ở anốt:

$$i_{kt} = i_a(1 - t_-) = i_a \cdot t_+ \quad (2.35)$$

$i_a$  tốc độ ở anốt.

#### 4.3. Trường hợp anion phóng điện ở catốt:

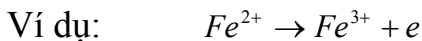


Chiều chuyển động của ion dưới tác dụng của điện trường và khuếch tán ngược chiều nhau nên:

$$i_c = i_{kt} - i_m = i_{kt} - i_c \cdot t_-$$

$$i_{kt} = i_c(1 + t_-) \quad (2.36)$$

#### 4.4. Trường hợp cation phóng điện ở anốt:



Tương tự ta có:  $i_{kt} = i_a(1 + t_+) \quad (2.37)$

Thay giá trị  $i_{kt}$  từ công thức  $i_{kt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$  vào các công thức (2.34), (2.35), (2.36), (2.37), ta có dòng điện giới hạn sau:

$$i_{gh}^c = \frac{ZF}{1-t_+} \frac{D}{\delta} C^* : \text{ cho trường hợp cation phóng điện ở catốt (a)}$$

$$i_{gh}^c = \frac{ZF}{1+t_-} \frac{D}{\delta} C^* : \text{ cho trường hợp anion phóng điện ở catốt (b)}$$

$$i_{gh}^a = \frac{ZF}{1-t_-} \frac{D}{\delta} C^* : \text{ cho trường hợp anion phóng điện ở anốt (c)}$$

$$i_{gh}^a = \frac{ZF}{1+t_+} \frac{D}{\delta} C^* : \text{ cho trường hợp cation phóng điện ở anốt (d)}$$

Nhưng khi trong dung dịch có những chất điện giải trợ không tham gia vào quá trình điện cực mà chỉ đóng vai trò chuyển điện tích, thì dòng di cư của các ion tham gia phản ứng sẽ nhỏ đi. Ví dụ:  $i_{gh}^c = \frac{ZF}{1-\chi t_+} \frac{D}{\delta} C^*$

Trong đó: 
$$\chi = \frac{x}{x+x'}$$

$x, x'$  là độ dẫn điện riêng của ion tham gia và không tham gia vào quá trình điện cực. Khi  $x' \gg x$  thì  $\chi \rightarrow 0$  và: 
$$i_{gh}^c = ZF \frac{D}{\delta} C^*$$

Như vậy, khi có dư chất điện giải trợ thì dòng di cư  $i_m$  trên thực tế bị loại trừ.

## 5/ Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực phẳng:

### 5.1. Phương trình Cottrel:

Ở trên ta xét quá trình khuếch tán ổn định, nghĩa là tốc độ khuếch tán không thay đổi theo thời gian. Ở đây ta xét quá trình khuếch tán không ổn định trong đó tốc độ của quá trình thay đổi theo thời gian.

Xét phản ứng đơn giản:  $O + ne = R$

Ap dụng định luật Fick II, ta có:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

Giả thiết quá trình tiến hành ở điện thế không đổi  $\varphi = const$ .

Muốn giải phương trình (2.38) phải dùng điều kiện biên:

$$C(x,0) = C_0^* = \text{nồng độ ban đầu của chất O.}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x,t) = C_0^* \text{ khi } x \rightarrow \infty$$

$$C(0,t) = 0 \text{ với } t > 0$$

Giải phương trình (2.38) bằng phương pháp chuyển đổi Laplace, ta có:

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = i_{gh}(t) \quad (2.39)$$

### **Đây là phương trình Cottrel.**

Trong đó: A: là diện tích điện cực.

Quan hệ bậc 1 giữa  $i_{gh}(t)$  và  $\frac{1}{t^{1/2}}$  đã được thực nghiệm xác định là đúng. Do đó ta thấy rằng càng tăng thời gian điện phân thì  $i_{gh}(t)$  càng giảm và không thể có chế độ khuếch tán ổn định được. Khi  $t \rightarrow \infty$  thì  $i_{gh}(t) \rightarrow 0$ .

Quan hệ bậc 1 giữa  $i_{gh}(t)$  và  $\frac{1}{t^{1/2}}$  rất thuận lợi để xác định hệ số khuếch tán ở sát bề mặt điện cực.

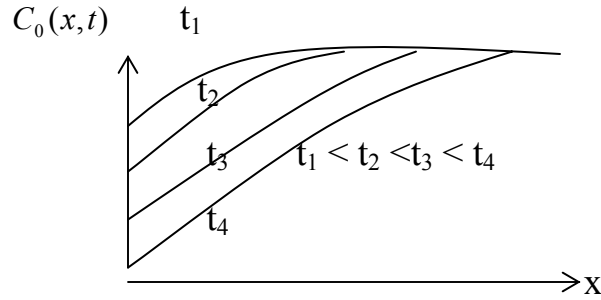
### **5.2. Phân bố nồng độ:**

Biến đổi Laplace ta có phương trình sau:

$$\left[ \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = \frac{C_0^*}{\sqrt{\pi D_0 t}} \quad (2.40)$$

Ta thấy gradient nồng độ của chất bị khử trên mặt điện cực tỉ lệ nghịch với căn bậc 2 của t.





**Hình 2.9.** Phân bố nồng độ Chất O ở bề mặt catốt khi  $\varphi = const$

**6/ Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực cầu:**

Kí hiệu bán kính hình cầu là  $r_0$ . Vì hình cầu đối xứng nên hướng trong không gian không quan trọng, tại các điểm cách đều tâm điện cực thì nồng độ và gradient nồng độ bằng nhau. Do đó, có thể xét nồng độ ở bất kì điểm nào đó trong dung dịch tại thời điểm bất kì như là hàm của hai biến số: thời gian  $t$  và độ dài **vector**  $r$  (khoảng cách tới tâm hình cầu).

- Điều kiện giỚI hạn thứ nhất:

$$\text{khi } t = 0, C(r,0) = C_0^*$$

- Điều kiện giỚI hạn thứ hai:

$$r = r_0 \text{ khi } t > 0 \text{ thì } C(r,t) = C_0(r_0,t) = 0 \text{ (khi phân cực lớn)}$$

Khi chuyển từ tọa độ Descartes sang tọa độ cầu, ta có phương trình:

$$\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} = D_0 \left( \frac{2\partial C}{r\partial r} + \frac{\partial^2 C_0(r,t)}{\partial^2 r} \right) \quad (2.41)$$

Giải phương trình (2.41) trong các điều kiện giỚI hạn như trên ta được:

- Khi  $r = r_0$  thì:

$$\left( \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} \right)_{r=r_0} = \frac{C_0^*}{\sqrt{\pi D_0 t}} + \frac{C_0^*}{r_0} \quad (2.42)$$

Phương trình trên gồm 2 số hạng: số hạng thứ nhất tương ứng với gradient nồng độ trên điện cực phẳng. Số hạng này tỉ lệ nghịch với  $\sqrt{t}$ ; số hạng thứ hai là hằng số.

- Khi  $t$  nhỏ thì số hạng thứ nhất lớn hơn số hạng thứ hai nhiều lần và sự khuếch tán đến bề mặt hình cầu giống như đến bề mặt phẳng.
- Khi  $t$  tăng thì số hạng thứ nhất giảm và số hạng thứ hai tăng lên một cách tương đối. Nếu  $t \rightarrow \infty$  thì:  $\left(\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t}\right)_{r=r_0} = \frac{C_0^*}{r_0}$  và dòng tiến

tới giá trị không đổi:

$$i_{gh} = nF \frac{D_0 C_0^*}{r_0}$$

(2.43)

Nghĩa là khuếch tán chuyển từ trạng thái không ổn định thành ổn định (không phụ thuộc  $t$ ).

### III. Phương trình động học tổng quát cho cả hai khu vực không chế kích động và không chế khuếch tán:

Trên đường cong phân cực toàn phần gồm 3 khu vực chính:

- Khu vực động học (không chế kích động)
- Khu vực quá độ (không chế hỗn hợp)
- Khu vực khuếch tán (không chế khuếch tán)

Nhiệm vụ của phần này là tìm được phương trình tổng quát cho cả 3 khu vực trên.

Xét phản ứng:  $O + ne \Leftrightarrow R$

$$i = \overset{\rightarrow}{i} + \overset{\leftarrow}{i} = K_2 C'_R e^{anf(\varphi - \varphi_1)} - K_1 C'_O e^{-(1-\alpha)nf(\varphi - \varphi_1)} \quad (2.44)$$

trong đó:

$C'_O = C_O^* e^{-Zf\varphi_1}$  : là nồng độ của dạng oxy hóa trong lớp kép.

(2.44a)

$C'_R = C_R^* e^{-Zf\varphi_1}$  : là nồng độ của dạng khử trong lớp kép.

(2.44b)

$C_O^*, C_R^*$  : là nồng độ dạng oxy hóa và khử trong dung dịch.

Trong phần động học ở trên ta giả thiết khuếch tán nhanh, cho nên nồng độ chất phản ứng ở sâu trong dung dịch và ở trên bề mặt điện cực (tiếp cận với lớp kép) coi như bằng nhau. Trong thực tế thì nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực nhỏ hơn nồng độ của nó ở sâu trong dung dịch nếu như tốc độ phóng điện nhanh hơn tốc độ khuếch tán. Do đó, phải hiệu chỉnh lại nồng độ chất phản ứng trong phương trình (2.44), (2.44a) và (2.44b).

$$\text{Ở phần động học ta có: } i = ZF \frac{D}{\delta} (C^{b\grave{a}} - C)$$

Trong đó:

$C^{b\grave{a}}$ : kí hiệu chung cho nồng độ ban đầu của chất phản ứng (ở sâu trong dung dịch) ở dạng oxy hóa ( $C_o^*$ ) và ở dạng khử ( $C_R^*$ ).

$C$ : kí hiệu chung cho nồng độ của chất phản ứng ở dạng oxy hóa ( $C_o$ ) và ở dạng khử ( $C_R$ ) trong khu vực sát bề mặt điện cực.

$$\text{Khi } C = 0 \text{ thì } i \rightarrow i_{gh}: \quad i_{gh} = ZF \frac{D}{\delta} C^{b\grave{a}}$$

$$\text{Do đó:} \quad i = ZF \frac{D}{\delta} (C^{b\grave{a}} - C) = i_{gh} - ZF \frac{D}{\delta} C = i_{gh} - i_{gh} \frac{C}{C^{b\grave{a}}}$$

$$\text{Suy ra:} \quad C = C^{b\grave{a}} \left( \frac{i_{gh} - i}{i_{gh}} \right)$$

$$\text{Cụ thể là:} \quad C_R = C_R^{b\grave{a}} \left( \frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) \text{ hoặc } \frac{C_R}{C_R^{b\grave{a}}} = \left( \frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right)$$

$$C_o = C_o^{b\grave{a}} \left( \frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) \text{ hoặc } \frac{C_o}{C_o^{b\grave{a}}} = \left( \frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right)$$

Thay  $C_o^*$  và  $C_R^*$  trong (2.44a) và trong (2.44b) bằng  $C_o$  và  $C_R$  ta có:

$$C_o'' = C_o e^{-Zf\phi_1} = C_o^* \left( \frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) e^{-Zf\phi_1} = C_o' \left( \frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right)$$

$$C_R'' = C_R e^{-Zf\varphi_1} = C_R^* \left( \frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) e^{-Zf\varphi_1} = C_R' \left( \frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right)$$

trong đó:  $C_O'', C_R''$  là nồng độ chất oxy hóa và chất khử trong lớp kép khi đã có sự hiệu chỉnh nồng độ cho khuếch tán.

Thay các giá trị  $C_O$  và  $C_R$  trong các phương trình  $\vec{i} = i_c = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)}$  và  $\overleftarrow{i} = i_a = K_2 C_R e^{anf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)}$  bằng  $C_O'', C_R''$  ta có:

$$i = K_2 C_R'' \left( \frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) e^{anf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' \left( \frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) e^{-(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi_1)} \quad (2.45)$$

$$\text{hay: } i = i_0 \left( \frac{C_R}{C_R^*} e^{anf\eta} - \frac{C_O}{C_O^*} e^{-(1-\alpha)nf\eta} \right)$$

Khi  $C_R^* = C_O^*$  thì  $i_{gh}^O = i_{gh}^R$

$$\text{Từ (2.45) ta có: } \frac{i}{i_{gh} - i} = K_2 C_R'' e^{anf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' e^{-(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi_1)} \quad (2.46)$$

**Đây là phương trình tổng quát cho cả 3 khu vực không chế động học, quá độ và khuếch tán.**

Đặt:  $i_{phong} = K_2 C_R'' e^{anf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' e^{-(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi_1)} = \text{tốc độ phóng điện.}$

$$\text{Ta có: } \frac{i}{i_{gh} - i} = i_{phong} \Rightarrow \frac{i_{gh} i}{i_{gh} - i} = i_{phong}$$

$$\text{Rút ra: } \frac{i}{i_{gh} - i} = \frac{i_{phong}}{i_{gh}} \Rightarrow \frac{i}{i_{gh} - i + i} = \frac{i_{phong}}{i_{gh} + i_{phong}}$$

$$\text{Rút ra: } \frac{i}{i_{gh}} = \frac{i_{phong}}{i_{gh} + i_{phong}} \Rightarrow i = \frac{i_{phong} i_{gh}}{i_{gh} + i_{phong}}$$

(2.47)

Từ phương trình (2.47) ta có **nhận xét** sau:

- Nếu  $i_{phóng} \gg i_{gh}$  thì  $i = i_{gh}$  tức là tốc độ của quá trình bị kìm hãm bởi giai đoạn khuếch tán.
- Nếu  $i_{phóng} \ll i_{gh}$  thì  $i = i_{phóng}$  tức là tốc độ của quá trình bị kìm hãm bởi giai đoạn phóng điện.

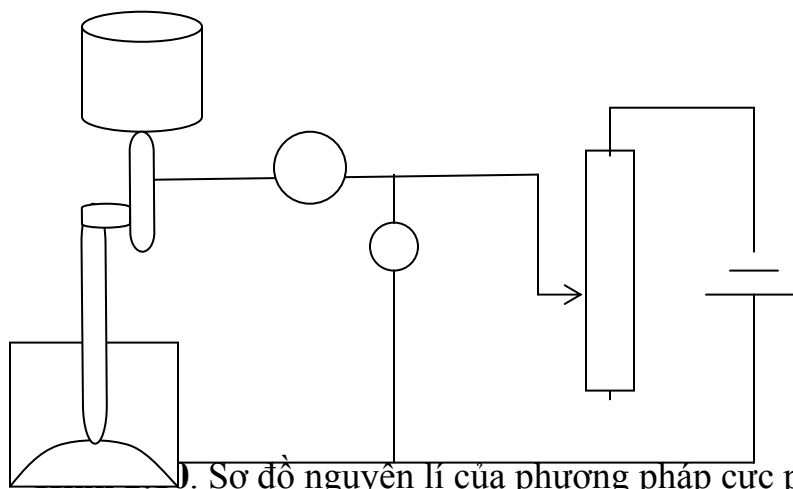
Phương trình (2.47) có thể được viết lại như sau:

$$\frac{1}{i} = \frac{i_{phóng} + i_{gh}}{i_{gh} \cdot i_{phóng}} = \frac{1}{i_{gh}} + \frac{1}{i_{phóng}} \quad (2.48)$$

## IV. Cực phổ:

### 4.1. Nguyên lí:

Phương pháp phân tích cực phổ được Herovski phát hiện năm 1927. Đến nay đã phát triển thành hệ thống lý thuyết tương đối hoàn chỉnh. Sơ đồ lý thuyết của phương pháp được mô tả ở hình 2.10.



Thủy ngân từ bình B qua mao quản K nhỏ vào bình điện phân A với tốc độ 20-30 giọt trong một phút. Cần nhỏ giọt để tạo nên bề mặt luôn đổi mới, tinh khiết:

Dòng điện đo bằng mA (hay  $\mu A$ ); điện thế đo bằng Volt (V). Điện thế đi qua bình điện phân (U) bằng:

$$U = \varphi_a - \varphi_c + IR$$

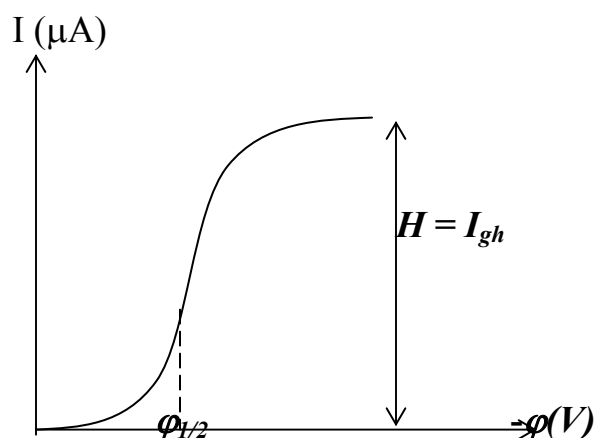
$\varphi_a, \varphi_c$  : điện thế điện cực anot, catốt tương ứng.

$I$  : cường độ dòng điện

$R$  : điện trở dung dịch.

Dòng điện đi qua bình điện phân rất nhỏ vì bề mặt điện cực nhỏ và chất điện giải có độ dẫn điện lớn nên  $I.R$  có thể bỏ qua được. Bề mặt điện cực phụ rất lớn nên điện thế  $\varphi_a$  của nó thực tế không đổi. Trong trường hợp đó dòng điện đi qua bình điện phân chỉ phụ thuộc vào điện thế điện cực thủy ngân nhỏ giọt  $\varphi_c$ .

Khi có ion tham gia phản ứng ở điện cực thì ở khoảng điện thế nhất định đường cong vôn-ampe có dạng như hình 2.11.



**Hình 2.11.** Sóng cực phổ

Điện thế điện cực tại mật độ dòng điện bằng 1/2 mật độ dòng giới hạn ( $i_{gh}$ ) gọi là **thế bán sóng**  $\varphi_{1/2}$

Nếu chúng ta điện phân dung dịch tinh khiết của vật chất nghiên cứu thì:

$$i_{gh} = i_{kt} + i_m + i_z$$

$i_z$  là dòng tích điện để nạp lớp kép trên các giọt thủy ngân mới tạo thành. Để loại trừ dòng tích điện thì trong các máy cực phổ có một hệ thống mạch đặc biệt. Để loại trừ dòng di cư  $i_m$  ta cho thêm vào dung dịch một chất

điện giải trơ (nền) có độ dẫn điện lớn và nồng độ lớn gấp 100 lần nồng độ vật chất cần nghiên cứu.

Sử dụng các công thức tính  $i_{gh}$ , Incôvít đã đưa ra phương trình sau (gọi là **phương trình Incôvít**):

$$I_{ib}^{gh} = 605nD_0^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C_o^* \quad (2.49)$$

Trong đó:

$I_{ib}^{gh}$  : cường độ dòng điện trung bình (mA)

$n$  : hóa trị của ion cần xác định

$D_0$  : hệ số khuếch tán (cm<sup>2</sup>/s)

$m$  : khối lượng thủy ngân thoát từ mao quản trong một giây (mg/s)

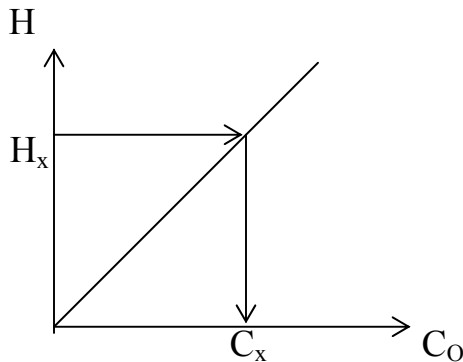
$\tau$  : thời gian sống của giọt

$C_o^*$  : nồng độ ion m (mol/l)

Với một dạng ion, một dạng mao quản, tất cả các đại lượng trong công thức (2.49) có thể gộp lại thành hằng số K. Hằng số K này có thể xác định bằng thực nghiệm.

Vậy: 
$$I_{ib}^{gh} = KC_o^* \quad (2.50)$$

Phân tích cực phổ dung dịch có nồng độ đã biết, thiết lập đồ thị phụ thuộc chiều cao sóng H (tức  $I_{gh}$ ) vào nồng độ ion, ta được đường chuẩn (Hình 2.12).



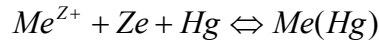
### Hình 2.12. Đường chuẩn

Sau đó phân tích bằng cực phổ (với cùng một thiết bị đã lập đường chuẩn) đối với dung dịch chưa biết nồng độ, đo chiều cao sóng  $H_x$  rồi từ đường chuẩn tìm nồng độ  $C_x$  của dung dịch.

Đó chính là cơ sở của phương pháp phân tích định lượng bằng cực phổ. Tuy nhiên phương pháp cực phổ còn dùng để phân tích định tính nhờ điện thế bán sóng  $\varphi_{1/2}$ .

Bây giờ ta sẽ chứng minh thế bán sóng  $\varphi_{1/2}$  là tiêu chuẩn để phân tích định tính bằng phương pháp cực phổ.

Thật vậy trên điện cực thủy ngân xảy ra phản ứng:



Khi ấy điện thế điện cực được diễn tả bởi công thức sau:

$$\varphi = \varphi_{hh}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_{Me^{Z+}}}{C_{hh}} \quad (2.51)$$

Theo Herovski và Incovit thì nồng độ của hỗn hống tỷ lệ thuận với mật độ dòng điện:

$$C_{hh} = K_1 i_{kt} \quad (2.52)$$

$$\text{Mặt khác: } C_{Me^{Z+}} = \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{K} \quad (2.53)$$

$$\text{Thế vào (2.51) ta có: } \varphi = \varphi_{hh}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K_1 K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} \quad (2.54)$$

$$\text{Khi } i_{kt(c)} = \frac{i_{gh}}{2} \Rightarrow \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} = 0$$

$$\text{Thì } \varphi = \varphi_{1/2} = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K_1 K = const \quad (2.55)$$

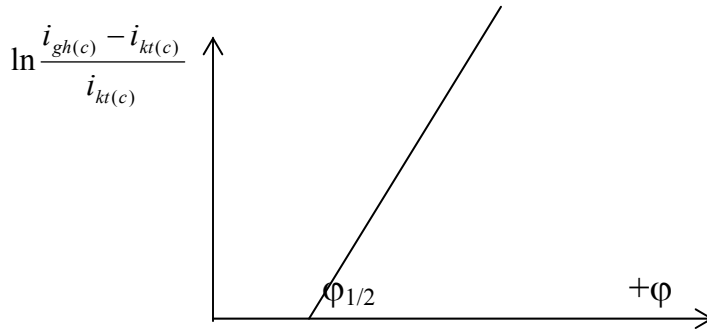
$$\text{Cuối cùng ta có: } \varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} \quad (2.56)$$



***Tóm lại thế bán sóng không phụ thuộc vào nồng độ của ion bị khử mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của ion và là thông số đặc trưng cho ion trong dung dịch thí nghiệm.***

Từ phương trình (2.56) có thể tìm được số điện tử tham gia phản ứng điện hóa dựa vào độ dốc của đường thẳng biểu diễn quan hệ:

$$\varphi = f\left(\ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}}\right)$$



**Hình 2.13.** Đồ thị xác định số điện tử tham gia phản ứng và  $\varphi_{1/2}$

Số điện tử tham gia phản ứng càng nhiều thì đường thẳng càng dựng đứng. Giao điểm của đường thẳng với trục điện thế chính là thế bán sóng  $\varphi_{1/2}$ .

**Chú ý:** phương trình (2.56) chỉ đúng với các phản ứng thuận nghịch.

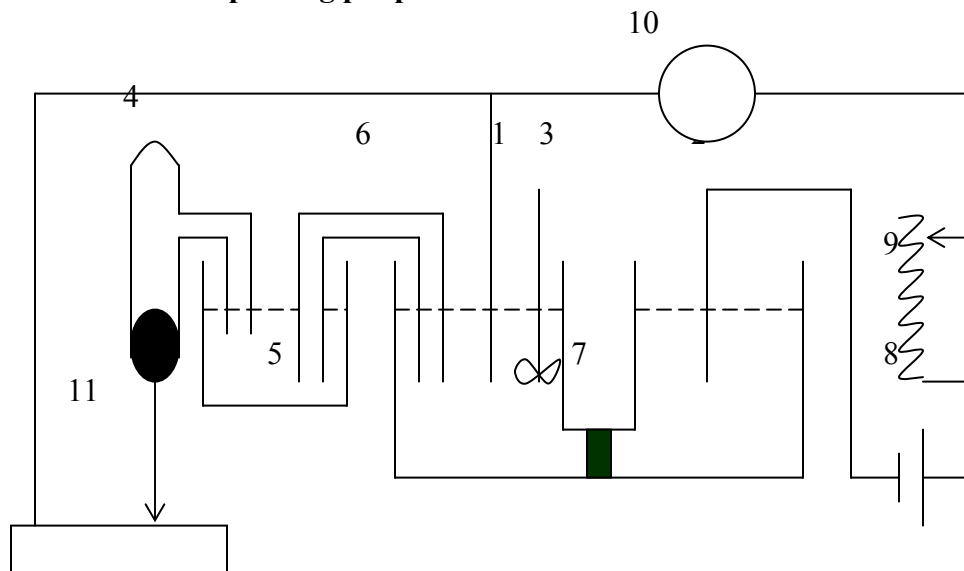


## Chương 3: CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

### I. Phương pháp cổ điển:

#### 1/ Đo đường cong phân cực ( $\varphi - I$ ):

##### a/ Mô tả phương pháp:



**Hình 3.1.** Sơ đồ đo đường cong phân cực

1. Điện cực nghiên cứu; 2. Điện cực phụ; 3. Máy khuấy; 4. Điện cực so sánh; 5. Bình trung gian; 6. Xiphông; 7. Mànng xốp; 8.Ắc qui; 9. Điện trở; 10. mA mét; 11. Vôn mét điện tử.

Điện cực nghiên cứu 1 nằm trong dung dịch có máy khuấy 3, điện cực phụ 2. Mànng xốp 7 ngăn riêng hai phần của bình đo. Bình trung gian 5 đựng KCl bão hòa. Xiphông 6 có mao quản uốn cong sao cho mút của nó càng gần điện cực nghiên cứu 1 càng tốt (giảm điện thế rơi, cũng không nên đặt quá gần để tránh che lấp điện cực). Dòng điện do ắc qui 8 cung cấp và điều chỉnh bằng điện trở 9 đo bằng mA mét 10. Điện thế điện cực so với điện cực so sánh đo bằng vôn mét điện tử 11. Cho  $i$  đo  $\varphi$ . Vẽ đường cong  $\varphi - i$ .

##### b/ Những nguyên nhân gây sai số:

- Sai số do phương pháp:
  - Phân bố dòng điện không đều, điện cực bị che khuất.
  - Điện thế rơi trong dung dịch chất điện giải.

Những sai số này phụ thuộc vào cấu tạo, hình dáng, kích thước, vị trí của điện cực, dạng và vị trí mao quản dùng trong đo điện thế.

- Sai số do bản chất quá trình xảy ra trên điện cực:
  - Bề mặt điện cực không đồng nhất.
  - Bề mặt điện cực bị thay đổi khi dòng điện đi qua.

#### 2/ Phương pháp động học nhiệt độ của Gorbachev S.V:

Đo đường cong phân cực tại các nhiệt độ khác nhau. Thường nhiệt độ thay đổi từ  $20^{\circ}\text{C} \div 80^{\circ}\text{C}$ .

Sử dụng công thức:

$$\log i = B - \frac{\Delta G_{hq}}{2.303RT} \quad (3.1)$$

Trong đó:

$\Delta G_{hq}$ : năng lượng kích động có hiệu quả

B: hằng số không phụ thuộc nhiệt độ

Vẽ sơ đồ  $\log i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , tại  $\eta = \text{const}$  ta được một đường thẳng và tính được  $\Delta G_{hq}$

theo độ dốc của đường thẳng đó.

Trường hợp có phân cực hóa học (quá trình bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích) thì năng lượng kích động  $\Delta G_{hq}$  khoảng từ 10000 đến 30000 cal/mol và giảm xuống khi tăng  $\eta$ . Khi phân cực nồng độ là chủ yếu thì  $\Delta G_{hq}$  khoảng từ 2000 đến 6000 cal/mol.

## II. Phương pháp quét thế vòng (Cyclic Voltammetry) và quét thế tuyến tính (Linear Sweep Voltammetry):

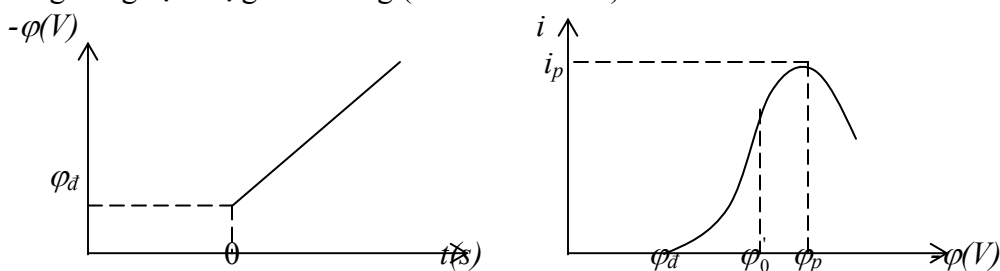
### 1/ Mở đầu:

Trong phương pháp này điện thế được biến thiên tuyến tính theo thời gian từ 0.000V/s đến 1.000 V/s. Thường người ta ghi dòng như hàm số của điện thế. Vì điện thế biến thiên tuyến tính nên cách ghi trên cũng tương đương với ghi dòng theo thời gian.

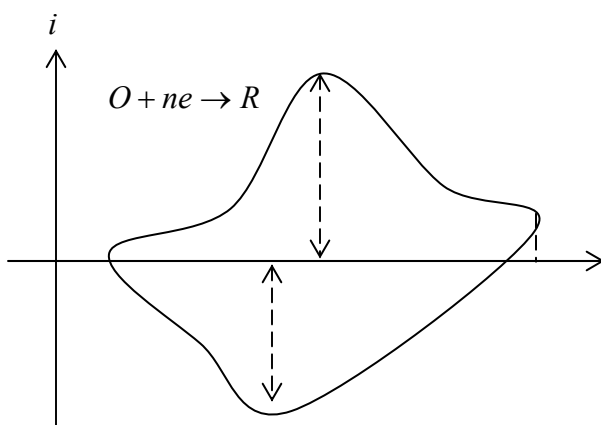
Xét quá trình khử:  $O + ne \leftrightarrow R$

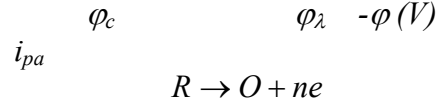
Nếu quét từ điện thế đầu tiên  $\varphi_d$  dương hơn điện thế điện cực tiêu chuẩn danh nghĩa  $\varphi'_0$  ( $\varphi = \varphi'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R}$ ) thì chỉ có dòng không Faraday đi qua.

Khi điện thế đạt tới  $\varphi'_0$  thì sự khử bắt đầu và có dòng Faraday đi qua. Điện thế càng dịch về phía âm, nồng độ bề mặt chất oxy hóa giảm xuống và sự khuếch tán tăng lên, do đó dòng điện cũng tăng lên. Khi nồng độ chất oxy hóa giảm xuống đến không ở sát bề mặt điện cực thì dòng điện đạt cực đại, sau đó lại giảm xuống vì nồng độ chất oxy hóa trong dung dịch bị giảm xuống. (Hình 3.2 và 3.3)



Khi quét thế ngược lại về phía dương, chất khử (R) bị oxy hóa thành chất oxy hóa (O) khi điện thế quay về đến  $\varphi'_0$  và dòng anot đi qua.





**Hình 3.4.** Qua hệ giữa dòng và điện thế trong quét thế vòng.

$i_{pa}, i_{pc}$  : dòng cực đại anốt và catốt

$\varphi_a, \varphi_c$  : điện thế cực đại anốt và catốt.

$\lambda, \varphi_d$  : thời điểm và điện thế bắt đầu quét ngược lại

**2/ Quét thế vòng trên điện cực phẳng:**

Xét phản ứng:  $O + ne \rightarrow R$  và lúc đầu trong dung dịch chỉ có chất O.

Chiều quét từ điện thế đầu  $\varphi_d$  sang âm hơn.

Giải phương trình khuếch tán:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2a)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2b)$$

với các điều kiện biên:

$$t = 0, x = 0, C_O = C_O^*, C_R = 0$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty, C_O = C_O^*, C_R = 0$$

$$t > 0, x = 0,$$

$$D_O \left[ \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

(tức tổng dòng vật chất từ bề mặt đi ra và từ ngoài đến bề mặt phía bằng không)

$$0 < t < \lambda \quad \varphi = \varphi_d - vt$$

$$t > \lambda \quad \varphi = \varphi_d - v\lambda + v(t - \lambda)$$

$v$  là tốc độ quét thế (V/s),  $\lambda$  là giá trị của  $t$  khi đổi chiều quét thế.

**a/ Hệ thống thuận nghịch :**

Điều kiện biên cuối cùng cho hệ thống thuận nghịch:

$$\left[ \frac{C_O(x,t)}{C_R(x,t)} \right]_{x=0} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{O'}) \right]$$

Giải phương trình (3.2) bằng chuyển đổi Laplace theo các điều kiện biên như trên, ta được kết quả như sau:

$$I = nFAC_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma) \quad (3.3)$$

trong đó:

$$\sigma = \left[ \frac{nF}{RT} \right] v$$

$$\sigma = \left[ \frac{nF}{RT} \right] (\varphi_d - \varphi) \quad (3.4)$$

Như vậy, dòng điện phụ thuộc vào căn bậc 2 của tốc độ quét thế. Giá trị của “hàm số dòng”  $\{\pi^{1/2} \chi(\sigma)\}$  được ghi trong các bảng riêng và có giá trị cực đại là 0.4463 tại thế khử cực đại pic  $\varphi_{p,c}$ :

$$\varphi_{p,c} = \varphi_{O'} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{D_O}{D_R} \right]^{1/2} - \frac{0.0285}{n} \quad (3.5)$$

hay 
$$\varphi_{p,c} = \varphi_{1/2}^{cb} - \frac{0.0285}{n}$$

trong đó 
$$\varphi_{1/2}^{cb} = \varphi_{O'} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{D_O}{D_R} \right]^{1/2}$$

Dòng cực đại tính bằng Ampe:

$$I_{p,c} = -2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* \nu^{1/2} \quad (3.6)$$

trong đó:

A: diện tích điện cực ( $\text{cm}^2$ )

$D_O$ : hệ số khuếch tán ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C_O^*$ : tính theo ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $\nu$  tính theo ( $\text{V}/\text{s}$ ).

Hiệu số điện thế pic ( $\varphi_{p,c}$ ) và điện thế nửa pic ( $\varphi_{p/2,c}$ ) tại  $I = I_{p/2,c}$  là:

$$|\varphi_{p,c} - \varphi_{p/2,c}| = 2.2 \frac{RT}{nF} = \frac{56.6}{n} \text{ mV} \text{ tại } 298 \text{ K} \quad (3.7)$$

Nếu chiều quét thế bị đổi sau khi vượt qua thế pic khử thì sóng von - ampe có dạng như hình 3.5.

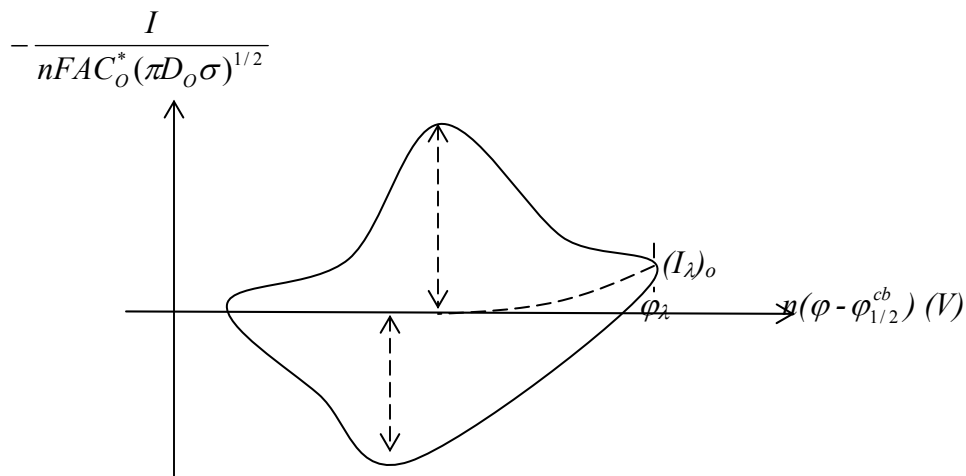
Khi  $\varphi_\lambda$  vượt qua  $\varphi_{p,c}$  ít nhất  $\frac{35}{n} \text{ mV}$  thì:

$$\varphi_{p,a} = \varphi_{1/2}^{cb} + \frac{0.0285}{n} + \frac{x}{n}$$

trong đó:  $x = 0$  khi  $\varphi_\lambda \ll \varphi_{p,c}$  và  $x = 3 \text{ mV}$  khi  $|\varphi_{p,c} - \varphi_\lambda| = \frac{80}{n} \text{ mV}$

trong trường hợp này:

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 1 \quad (3.8)$$



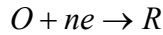
**Hình 3.5.** Đường cong von - ampe vòng của phản ứng thuận nghịch.

Hình dạng đường cong anốt luôn không đổi, không phụ thuộc vào vào  $\varphi_\lambda$ , nhưng giá trị của  $\varphi_\lambda$  thay đổi vị trí của đường anốt so với trục dòng điện.

Một thông số rất quan trọng cần kể đến là điện trở giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh  $R_\Omega$ . Điện trở này làm dịch chuyển điện thế điện cực nghiên cứu một đại lượng  $I_p \cdot R_\Omega$ , nó làm cho các pic tù đi, khoảng cách giữa  $\varphi_{p,a}$  và  $\varphi_{p,c}$  dẫn rộng hơn so với lí thuyết và dòng điện  $I_p$  thấp hơn. Cần nói thêm, dòng cực đại  $I_p$  tăng lên theo tốc độ quét nên  $I_p$  sẽ trở nên rất lớn khi  $v$  lớn.

**b/ Hệ thống bất thuận nghịch :**

Với phản ứng bất thuận nghịch loại:



thì đường cong von - ampe khi quét thể tuyến tính và quét thể vòng không khác nhau mấy, vì không thấy xuất hiện pic ngược.

Để giải phương trình Fick II (3.2a) và (3.2b) ta thêm điều kiện biên cho quá trình khử:

$$D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} \right]_{x \rightarrow 0} = k_c C_o(0,t) = k'_c \exp\{bt\} C_o(0,t)$$

trong đó:  $k_c = k'_c \exp\{bt\}$

$$k'_c = k_o \exp \left[ (-1-\alpha)n' \frac{F}{RT} (\varphi_d - \varphi_{o'}) \right]$$

và  $b = (1-\alpha)n' F \frac{v}{RT}$

$n'$  là số điện tử trao đổi trong giai đoạn không chế. Giải phương trình Fick II với các điều kiện biên trên bằng phép biến đổi Laplace, ta có:

$$I = nFAC_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \left[ (1-\alpha)n' \frac{F}{RT} \right]^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (3.9)$$

Dòng điện cực đại tính bằng Ampe:

$$I_{p,c} = -2.99 \cdot 10^5 n \left[ (1-\alpha)n' \right]^{1/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (3.10)$$

Điện thế cực đại:

$$\varphi_{p,c} = \varphi_{o'} - \frac{RT}{(1-\alpha)n'F} \left[ 0.780 + \ln \frac{D_o^{1/2}}{k_o} + \frac{1}{2} \ln b \right] \quad (3.11)$$

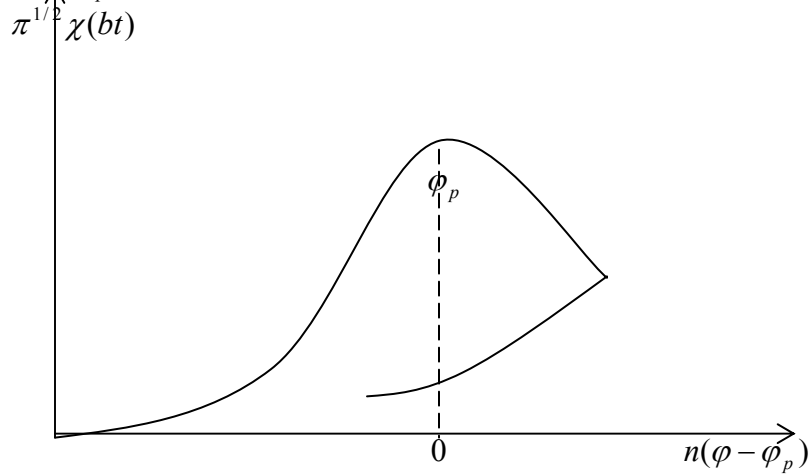
Kết hợp (3.10) và (3.11) ta có:

$$I_{p,c} = -0.227 nFAC_o^* k_o \exp \left[ \frac{-(1-\alpha)n'F}{RT} (\varphi_{p,c} - \varphi_{o'}) \right] \quad (3.12)$$

Theo giá trị cho ở bảng riêng ta tính được:

$$\begin{aligned} & \left| \varphi_p - \varphi_{p/2} \right| = \frac{47.7}{cn'} (mV) \\ \text{và} & \left| \frac{d\varphi_p}{d \log v} \right| = \frac{29.6}{cn'} (mV) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Đường von - ampe (của sự khử) dịch chuyển về phía điện thế âm hơn so với hệ thống thuận nghịch.  $\varphi_p$  phụ thuộc vào tốc độ quét. Cực đại tù hơn và thấp hơn.



**Hình 3.6.** Quét thế tuyến tính cho hệ bất thuận nghịch (đường đứt là đường suy giảm của dòng).

### 3/ Quét thế vòng trên điện cực hình cầu:

Khi sử dụng điện cực hình cầu thì phải có hiệu chỉnh:

- Hệ thống thuận nghịch

$$I_{cầu} = I_{p,phẳng} - \frac{nFAC_o^*D_o\phi(bt)}{r_o} \quad (3.14)$$

$r_o$  : bán kính cầu (cm)

$\phi(bt)$  : là hàm dòng (có thể tra ở bảng riêng thuận nghịch hay bất thuận nghịch)

Dòng pic (cực đại):

$$I_{p,c} = I_{p,phẳng} - 0.725 \cdot 10^5 \frac{nFAC_o^*D_o}{r_o} \quad (3.15)$$

- Hệ thống bất thuận nghịch

$$I_{cầu} = I_{p,phẳng} - \frac{nFAC_o^*D_o\phi(bt)}{r_o} \quad (3.16)$$

$$I_{p,c} = I_{p,phẳng} - 0.670 \cdot 10^5 \frac{nFAC_o^*D_o}{r_o} \quad (3.17)$$

### III. Kỹ thuật xung điện thế, dòng điện và điện lượng:

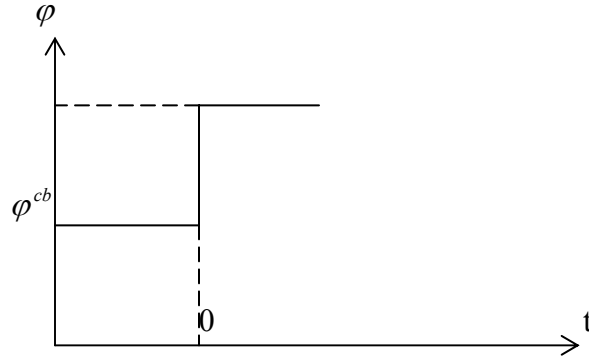


## 1/ Kỹ thuật xung và bậc điện thế:

### 1.1. Phương pháp bậc điện thế (chronoamperometry)

Nguyên tắc của phương pháp như sau:

Cho điện thế điện cực biến đổi đột ngột từ điện thế cân bằng  $\varphi^{cb}$  đến một giá trị  $\varphi$  nào đó và đo sự phụ thuộc của dòng điện đáp ứng vào thời gian. Do đó phương pháp này gọi là phương pháp biến đổi điện thế từng bậc. (Hình 3.7)



**Hình 3.7.** Sự phụ thuộc điện thế vào thời gian phương pháp này đòi hỏi phải có hai potentiostat.

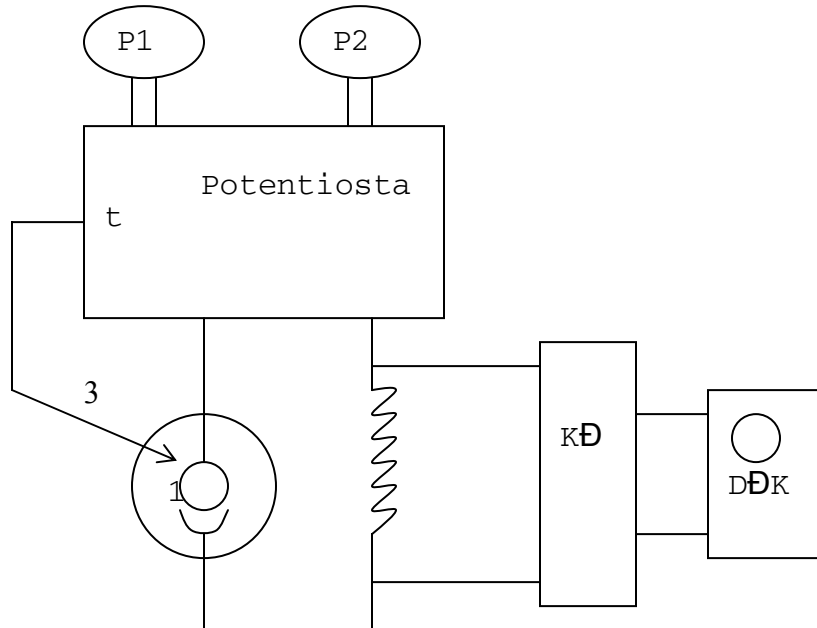
Xét phản ứng:  $O + ne \xrightarrow{k_1} R$

Giải phương trình Fick2 với các điều kiện biên xác định ta có:

$$i \approx i_0 \frac{nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \left(1 - \frac{2Q\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}\right) \quad (3.18)$$

với:

$$Q = \frac{k_1}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}} = \frac{i_0}{nF} \left\{ \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \exp\left[\frac{\alpha nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT}\right] + \frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT}\right] \right\}$$



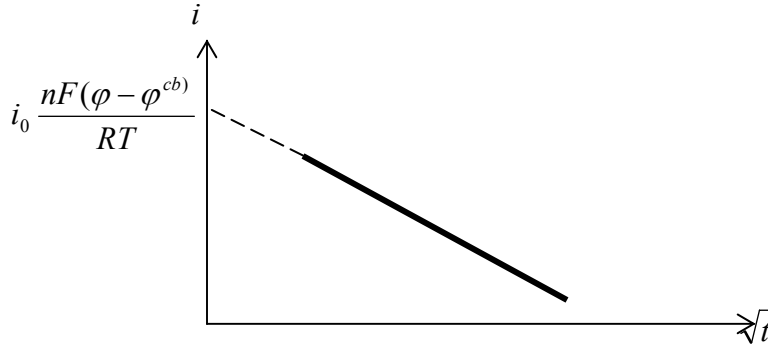
**Hình 3.8.** Sơ đồ đo của phương pháp bậc điện thế

P1, P2: các potentiostat 1 chiều; KĐ: máy khuếch đại; ĐĐK: dao động kí

1. Điện cực nghiên cứu; 2. Điện cực phụ; 3. Điện cực so sánh.

Phương trình (3.18) thích hợp để tính các thông số động học của phản ứng điện hóa từ các số liệu thực nghiệm.

Thật vậy, nếu vẽ đồ thị  $i = f(\sqrt{t})$  ta được một đường thẳng (Hình 3.8)



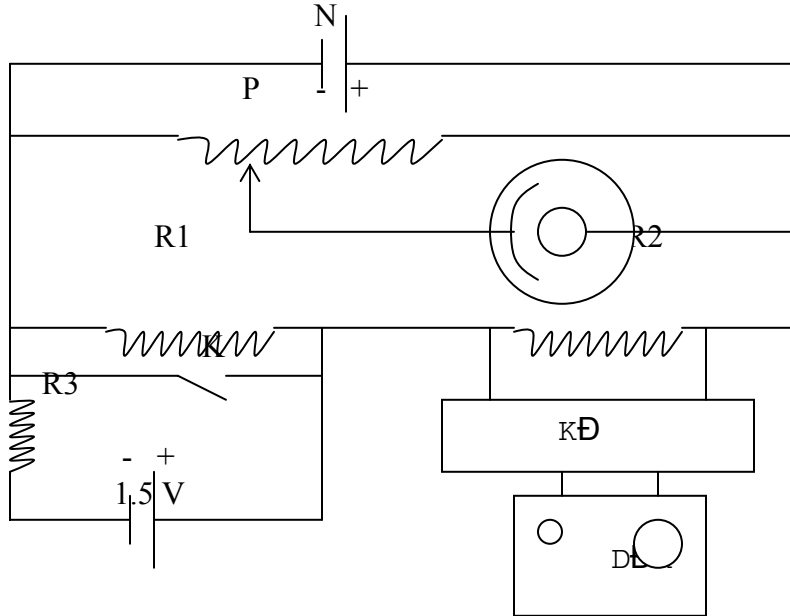
Ngoại suy tới  $t = 0$  thì đường thẳng cắt trục tung ở  $i_0 \frac{nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT}$  từ đó có thể suy ra  $i_0$  vì  $\varphi$  và  $\varphi^{cb}$  đã biết.

**1.2. Phương pháp biến thiên từng bậc hiệu số điện thế:**

Phương pháp không cần đòi hỏi thiết bị potentiostat (do Phinstic và Delahay đưa ra năm 1957). Trong trường hợp này điện thế điện cực nghiên cứu bị thay đổi vì dòng điện và điện thế rơi  $\Delta\varphi_\Omega$  cũng thay đổi ( $\Delta\varphi_\Omega = I.R_t$ ) trong đó  $R_t$  là tổng trở của mạch.

Do đó:  $(\varphi - \varphi^{cb}) + I.R_t = V$

V: hiệu số điện thế của mạch đo.

**Hình 3.9.** Sơ đồ đo của phương pháp biến thiên từng bậc điện thế.

N. nguồn; KĐ. Khuếch đại; ĐĐK. Dao động kí; R1, R2, R3 điện trở.

Sơ đồ trên cho thấy bình đo chỉ có hai điện cực: điện cực nghiên cứu rất nhỏ và điện cực phụ rất lớn, nên coi điện cực phụ không bị phân cực.

Đầu tiên khóa K mở, và từ Potentiostat P ta cho vào điện cực một điện thế cân bằng  $\varphi^{cb}$ . Sau đó đóng khóa K và điện thế trong bình đột ngột biến thiên từ 2-5 mV. Do đó trong mạch xuất hiện dòng điện và điện thế rơi trên R2 (điện trở chuẩn). Điện thế này được khuếch đại và sau đó đo bằng dao động kí.

Điện trở tổng cộng ( $R_t$ ):

$$R_t = R_{dungdich} + Rl + \text{điện trở trong của Potentiomet}$$

Dòng điện chạy qua mạch:

$$I = i_0 S \left\{ \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left[\frac{\alpha n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT}\right] - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT}\right] \right\} \quad (3.19)$$

S: diện tích của điện cực nghiên cứu.

Biến đổi phương trình trên và thế các giá trị của  $C_O$ ,  $C_R$  tìm được bằng cách giải phương trình Fick II với các điều kiện xác định ta được:

$$I \approx i_0 S \frac{1}{\beta + 1} \cdot \frac{n F V}{RT} \left(1 - \frac{2Q\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}\right) \quad (3.20)$$

với 
$$\beta = \frac{i_0 R_t n F}{RT} \quad (3.21)$$

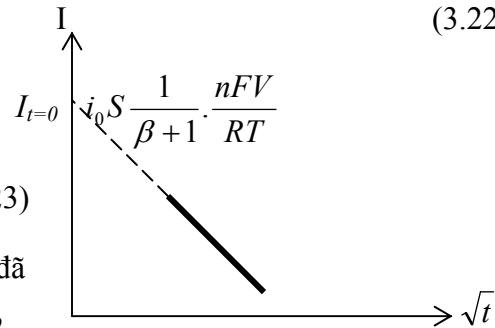
Nếu vẽ đồ thị  $i = f(\sqrt{t})$  ta được một đường thẳng (Hình 3.10). Nếu ngoại suy đến  $t = 0$  thì:

$$I_{t=0} \approx i_0 S \frac{1}{\beta + 1} \cdot \frac{n F V}{RT} \quad (3.22)$$

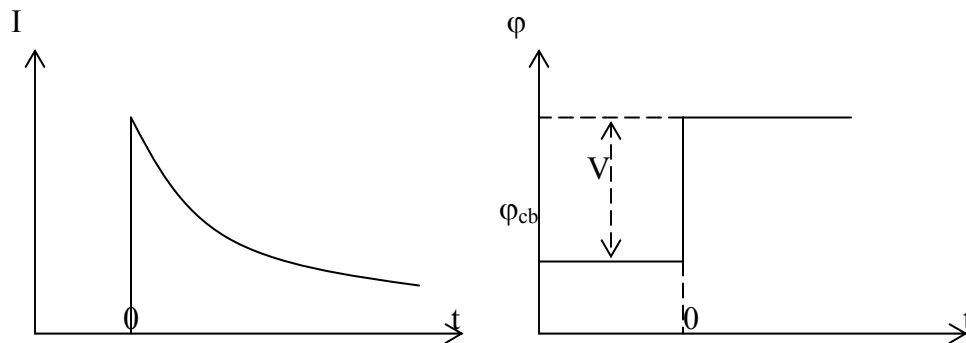
Thế (3.21) vào (3.22) ta được:

$$i_0 = \frac{RT}{n F S V} \frac{1}{1 - I_{t=0} R_t} \quad (3.23)$$

Vế phải phương trình (3.23) chứa các đại lượng đã biết, do đó tính được  $i_0$ . Biết  $i_0$  ở các nồng độ  $C_O^*$  khác nhau khi  $C_R = const$  có thể tìm được hệ số chuyển điện tích  $\alpha$  và hằng số tốc độ k.

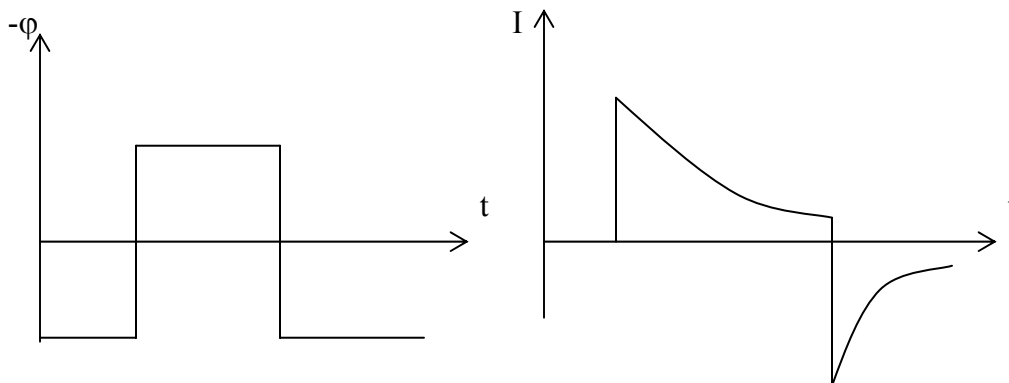


Hình 3.10.



Hình 3.11. Biến thiên dòng điện và điện thế theo thời gian  
1.3. Phương pháp hai bậc điện thế:

Điện thế thay đổi theo hai bậc. Bậc điện thế thứ hai đảo ngược chiều phản ứng điện cực (Hình 3.12).



**Hình 3.12.** Biến thiên điện thế và dòng điện theo thời gian

Bậc đầu tiên xuất phát từ điện thế chưa có phản ứng điện hóa tới điện thế ứng với dòng khử giới hạn (lúc đầu trong dung dịch chỉ có chất O). Tại thời điểm  $t = \tau$ , điện thế đảo chiều đến điện thế ban đầu và chất R bị oxy hóa. Phương trình cho điện cực phẳng như sau:

tại  $0 < t < \tau$

$$I = nFAD_o^{1/2} \frac{C_o^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.24)$$

tại  $t > \tau$

$$I = nFAD_o^{1/2} C_o^* \{ [\pi(t - \tau)]^{1/2} - (\pi t)^{-1/2} \} \quad (2.25)$$

Phương pháp này có nhiều áp dụng:

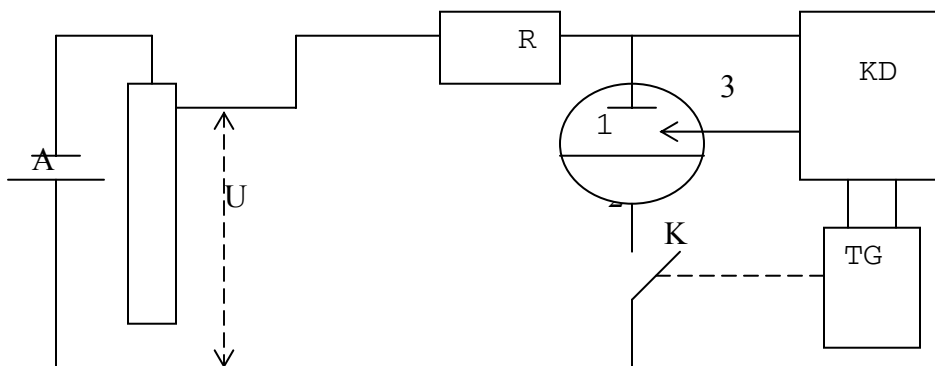
- Khi sản phẩm của phản ứng ban đầu (chất R của phản ứng  $O + ne \rightarrow R$ ) bị tiêu hao cho phản ứng hóa học đồng thể, quan sát dòng oxy hóa sẽ biết được mức độ của phản ứng hóa học đó.
- Khi bị khử thành R và nhiều phần tử khác. Sự oxy hóa R cho thông tin về cặp O/R.
- Khi R không bền nhưng thời gian tồn tại của nó lớn hơn  $\tau$  nhiều thì nghiên cứu sự oxy hóa của nó có thể tính được tốc độ suy giảm của R.

## 2/ Kỹ thuật xung dòng:

### 2.1. Phương pháp điện thế - thời gian (chronopotentiometry):

Nguyên tắc của phương pháp là đo sự phụ thuộc của điện thế tại một giá trị dòng không đổi hoặc dòng được biến đổi theo một qui luật xác định. Quan hệ  $I - t$  có thể chọn bất kì.

Sơ đồ để thu được mối quan hệ  $\varphi - t$  khi  $I = const$  được trình bày trên (hình 3.13):



**Hình 3.13.** Sơ đồ trong phương pháp xung dòng

1. Đ. cực nghiên cứu; 2. Đ. cực phụ; 3. Đ. cực so sánh; A. Ấc qui; KD. Kh. đại; TG. Tự ghi.

Điện trở R phải chọn sao cho  $R \gg R_{\text{bình điện phân}}$ . Trong trường hợp này:

$$I = \frac{U}{R + R_{\text{bình điện phân}}} = \frac{U}{R} = \text{const}$$

U là điện thế đưa vào từ chiết áp. Hiệu số điện thế giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh được thiết bị tự ghi ghi lại đồng thời với thời điểm đóng mạch K.

Để thu được những hệ thức đặc trưng cho phương pháp chronopotentiometry (thế thời) ta phải giải phương trình Fick II với các điều kiện biên sau:

$$t = 0, x = 0 \text{ thì } C_O^{bm} = C_O^* \text{ và } C_R^{bm} = 0$$

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty \text{ thì } C_O(\infty, t) = C_O^* \text{ và } C_R^{bm} = 0$$

Ngoài ra tổng dòng vật chất từ bề mặt đi ra và từ ngoài đến bề mặt phía bằng không:

$$D_O \left[ \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

Khi  $I = \text{const}$  thì điều kiện biên này có thể viết dưới dạng:

$$D_O \left[ \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = -D_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \text{const}$$

(nghĩa là gradient nồng độ không phụ thuộc vào thời gian mặc dù nồng độ chất phản ứng giảm dần đến không)

*Thời gian  $\tau$  cần thiết để nồng độ chất phản ứng giảm dần xuống bằng không gọi là thời gian chuyển tiếp.*

Theo Sand và Karaoglanov xác định được:

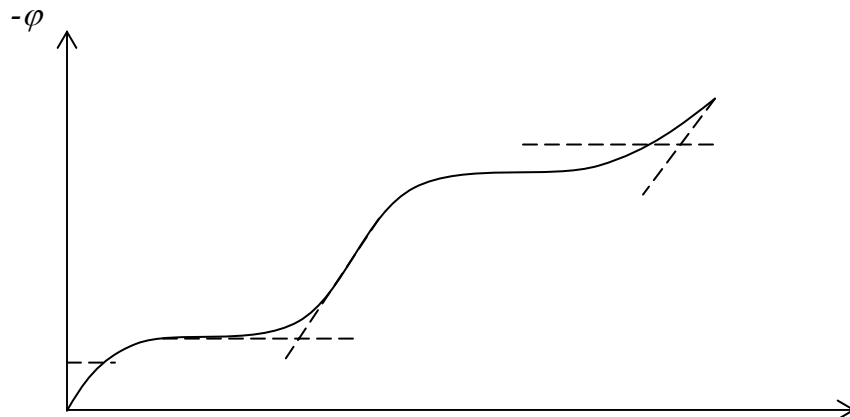
$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (3.26)$$

khi  $\ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} = 1$  (hay  $t = \frac{\tau}{4}$ ) thì phương trình (3.26) trở thành  $\varphi = \varphi_{1/2}$ . Do đó, thay vì

dùng  $\varphi_{1/2}$  ta dùng  $\varphi_{\tau/4}$ . ta viết lại:

$$\varphi = \varphi_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (3.27)$$

Phương trình trên gọi là phương trình Karaoglanov.



$\varphi_{1/2}$  $\tau_{1/4}$  $\tau_1$  $\tau_1 + \tau_2$  $\tau$ **Hình 3.14.** Đường cong  $\varphi = f(t)$ 

Khi  $t \rightarrow 0$  thì  $\varphi \rightarrow +\infty$ . Trong thực tế điện thế chỉ đạt tới điện thế hòa tan anốt (thủy ngân). Gần  $\varphi_{1/2}$  trên đồ thị có đoạn nằm ngang.

Khi  $t \rightarrow \tau$  thì  $\varphi \rightarrow -\infty$ . Trong thực tế khi điện thế tiến về phía âm hơn sẽ có quá trình catốt mới, và ta có một đoạn nằm ngang mới. Do đó nếu hệ có nhiều cấu tử thì đường cong điện thế thời gian sẽ có nhiều thêm.

Vị trí của các thêm dọc theo trục điện thế đặc trưng cho bản chất các phần tử phóng điện. Chiều dài của thêm cho phép xác định nồng độ của phần tử đó. Chiều dài của thêm chính là thời gian chuyển tiếp  $\tau$ .

**2.2. Phương pháp xung điện lượng (coulostatic pulses):**

Nguyên lí của phương pháp là biến đổi đột ngột điện tích của điện cực (đang ở trạng thái cân bằng) một đại lượng là  $\Delta Q$ . Do đó điện thế điện cực dịch chuyển đột ngột từ  $\varphi_{cb} \rightarrow \varphi_{(t=0)}$ .

Khi ấy  $\eta_{(t=0)} = \varphi_{(t=0)} - \varphi_{cb} = \frac{\Delta Q}{C_d}$ , trong đó  $C_d$  là điện dung của lớp kép. Xung

điện lượng tiến hành trong thời gian rất nhanh (khoảng  $1\mu s$ ) nhờ một tụ điện mẫu đã được nạp điện trước. Điều kiện làm việc phải chọn sao cho điện lượng dùng để nạp lớp kép còn những phản ứng đủ nhanh đến đâu đi nữa cũng chỉ xảy ra không đáng kể. Lợi ích của phương pháp này là dung dịch đo lường có thể có điện trở cao mà không cần chất điện giải trợ.

Ta có phương trình:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} - \frac{1}{C_d} \int_0^t I_f dt \quad (3.28)$$

$I_f$ : dòng Faraday

Ta xét hai trường hợp:

- **Xung nhỏ và bỏ qua phân cực nồng độ:**

Khi đó: 
$$\eta = \frac{RTi}{nFi_0}$$

Rút  $i$  thế vào phương trình (3.28) ta có:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} - \frac{nFi_0}{RTC_d} \int_0^t \eta_t dt \quad (3.29)$$

giải phương trình (3.29) bằng cách biến đổi Laplace ta có kết quả:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (3.30)$$

với 
$$\tau_c = \frac{RTC_d}{nFi_0}$$

Như vậy, ta có quan hệ bậc nhất giữa  $\ln \eta_{(t)} - t$ . Ngoại suy quan hệ này đến  $t = 0$  ta được  $\ln \eta_{(t=0)}$  và cho phép ta tính được điện dung của lớp kép:

$$C_d = \frac{\Delta Q}{\eta_{(t=0)}}$$

Độ dốc của đường thẳng đó chính là  $-\frac{1}{\tau_c} = -\frac{nFi_0}{RTC_d}$  do đó ta tính được dòng trao đổi  $i_0$ .

- **Xung lớn đủ để đạt tới đoạn nằm ngang của sóng von - ampe và với  $C_d$  không phụ thuộc điện thế.**

Ta có: 
$$\Delta \varphi = |\varphi_{(t)} - \varphi_{(t=0)}| = \frac{2\pi FAD_0^{1/2} C_0^* t^{1/2}}{\pi^{1/2} C_d} \quad (3.31)$$

Phương trình trên tìm được từ phương trình  $i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = i_{gh}(t)$  thế vào phương trình (3.28).

Mối quan hệ giữa  $\varphi - t^{1/2}$ , là mối quan hệ đường thẳng, độ dốc của đường thẳng này tỷ lệ với nồng độ.

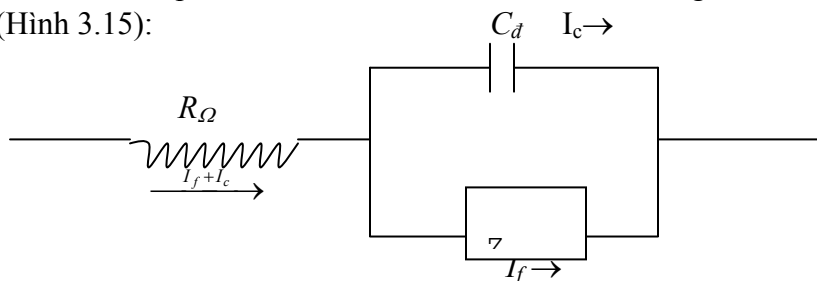
#### IV. Phép đo tổng trở:

##### 1/ Mở đầu:

Có thể nghiên cứu hệ thống điện hóa bằng phép đo tổng trở. Nội dung của phương pháp là áp đặt một dao động nhỏ của điện thế hoặc của dòng điện lên hệ thống được nghiên cứu. Vì biên độ của dao động nhỏ nên có thể tuyến tính hóa các phương trình.

Tín hiệu đáp ứng thường có tín hiệu hình sin và lệch pha với dao động áp đặt. Đo sự lệch pha và tổng trở của hệ thống điều hòa cho phép phân tích đóng góp sự khuếch tán, động học, lớp kép, phản ứng hóa học, ... vào quá trình điện cực.

Một bình điện phân có thể coi như một mạch điện bao gồm những thành phần chủ yếu sau (Hình 3.15):

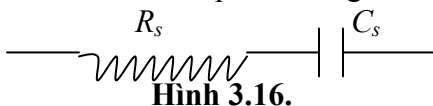


**Hình 3.15.** Mạch điện tương đương của bình điện phân

- Điện dung của lớp kép, coi như một tụ điện  $C_d$ .
- Tổng trở của quá trình Faraday  $Z_f$ .
- Điện trở chưa được bù  $R_\Omega$ , đó là điện trở dung dịch giữa điện cực so sánh và điện cực nghiên cứu.

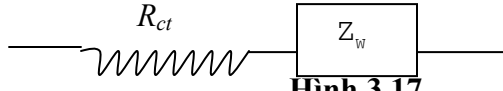
Tổng trở Faraday  $Z_f$  thường được phân thành hai cách tương đương:

+ Phân thành một điện trở  $R_s$  mắc nối tiếp với một giả điện dung  $C_s$ . (Hình 3.16)



**Hình 3.16.**

+ Phân thành điện trở chuyển điện tích  $R_{ct}$  và tổng trở khuếch tán  $Z_W$  (tổng trở Warbug) (Hình 3.17)



Hình 3.17.

Sơ đồ này gọi là mạch Randles. Trong trường hợp này  $Z_f$  còn gọi là tổng trở Randles và kí hiệu  $Z_R$ .

Nếu phản ứng chuyển điện tích dễ dàng  $R_{ct} \rightarrow 0$  và  $Z_W$  sẽ khống chế. Còn khi phản ứng chuyển điện tích khó khăn thì  $R_{ct} \rightarrow \infty$  và lúc đó  $R_{ct}$  khống chế.

Để tính toán  $R_{ct}$ ,  $Z_W$ ,  $Z_R$  ta sử dụng phương pháp biên độ phức.

### 2/ Điện trở chuyển điện tích $R_{ct}$ :

Xét dung dịch chất điện giải bao gồm chất điện trở và chất phản ứng ở điện cực. Ở đây xét trường hợp tốc độ phản ứng ở điện cực bị khống chế bởi chuyển điện tích:

$$i = i_0 \{ \exp(\alpha n f \eta) - \exp[-(1 - \alpha) n f \eta] \}$$

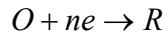
Trong trường hợp  $\eta$  bé, ta có:

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0} i$$

$$R_{ct} = \frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{RT}{nFi_0} : \text{điện trở chuyển điện tích} \quad (3.32)$$

### 3/ Tổng trở khuếch tán Warbug $Z_W$ :

Xét hệ thống tương tự như trên nhưng bị khống chế bởi khuếch tán:



$$\Delta \varphi_{nongdo} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_O^*} \Rightarrow \frac{C_S}{C_O^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right)$$

trong đó:  $C_S$ : nồng độ chất phản ứng ở sát điện cực;

$C_O^*$ : nồng độ chất phản ứng ở trong dung dịch;

Biết:  $C_S = C_O^* + \Delta C_S$  chia hai vế cho  $C_O^*$  ta có:

$$\frac{C_S}{C_O^*} = 1 + \frac{\Delta C_S}{C_O^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right)$$

$$\frac{\Delta C_S}{C_O^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right) - 1 \quad (3.33)$$

Khai triển chuỗi trên và bỏ qua các số hạng bậc cao ta thu được:

$$\Delta C_S = C_O^* \frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo} \quad (3.34)$$

Nhưng biến thiên nồng độ ở sát bề mặt điện cực tuân theo định luật FickII:

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} \quad (3.35)$$

Giải phương trình trên cần phải có các điều kiện biên:

- Điều kiện thứ nhất: dòng khuếch tán ở sát bề mặt điện cực:

$$V = -D_O \left( \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I}{nF} \quad (3.36)$$



- Điều kiện thứ hai:

$$|\Delta C|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (3.37)$$

Cuối cùng giải ra ta được:

$$R_W = \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.38)$$

trong đó:  $\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 C_o^* \sqrt{2D_o}}$  : hằng số Warbug

và ta có điện dung của tụ điện Warbug:

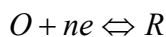
$$C_W = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \quad (3.39)$$



**Hình 3.18.**

#### 4/ Tổng trở Randles $Z_R$ :

Xét phản ứng:



Khi không có sự hấp phụ đặc biệt:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{\alpha nF \Delta \phi}{RT}\right) - \frac{C_o}{C_o^*} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF \Delta \phi}{RT}\right] \quad (3.40)$$

$$C_R = C_R^* + \Delta C_R \text{ tức: } \frac{C_R}{C_R^*} = 1 + \frac{\Delta C_R}{C_R^*}$$

$$C_o = C_o^* + \Delta C_o \text{ tức: } \frac{C_o}{C_o^*} = 1 + \frac{\Delta C_o}{C_o^*}$$

Tương tự ta có khai triển chuỗi ở phương trình (3.40) ta có:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{\Delta C_R}{C_R^*} - \frac{\Delta C_o}{C_o^*} + \frac{nF}{RT} \alpha \Delta \phi \left(1 + \frac{\Delta C_R}{C_R^*}\right) + \frac{nF}{RT} (1-\alpha) \Delta \phi \left(1 + \frac{\Delta C_o}{C_o^*}\right) + \dots$$

bỏ những số hạng bậc cao và chuyển về biên độ phức ta có:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{nF}{RT} \Delta \phi - \frac{\Delta C_o}{C_o^*} + \frac{\Delta C_R}{C_R^*}$$

Từ đó suy ra tổng trở Randles  $Z_R$ :

$$Z_R = R_{ct} + (1-j)\sigma \omega^{-1/2} \quad (3.41)$$

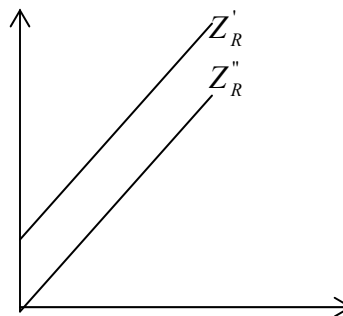
trong đó:  $\sigma = \sigma_o + \sigma_R = \frac{RT}{(nF)^2 C_o^* \sqrt{2D_o}} + \frac{RT}{(nF)^2 C_R^* \sqrt{2D_R}}$

Công thức (3.41) bao gồm phần thực  $Z_R' = R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$  và phần ảo  $Z_R'' = \sigma \omega^{-1/2}$

Như vậy đồ thị của  $Z_R', Z_R''$  với  $\omega^{-1/2}$  sẽ là một đường thẳng với độ dốc là  $\sigma$  và đoạn cắt trục tung tại  $R_{ct}$  (Hình 3.19)

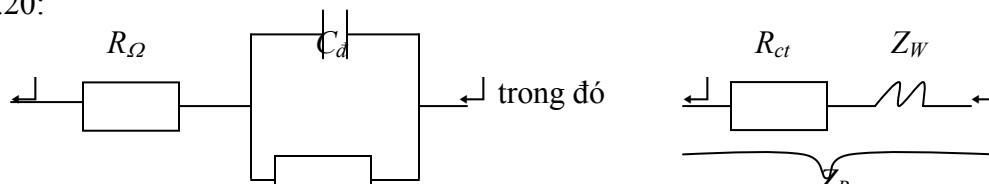
Khi  $R_{ct} \rightarrow 0$  và phản ứng là thuận nghịch:

$$Z_f = Z_R = Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)$$



$R_{ct}$  $\omega^{-1/2}$ **Hình 3.19.** Đồ thị Randles**5/ Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức (đồ thị Nyquist):**

Nếu hệ thống bình điện phân thỏa mãn sơ đồ Randles thì tổng trở của nó như ở hình 3.20:

**Hình 3.20.** Sơ đồ tương đương của bình điện phân

Vi vậy ta có thể viết:

$$Z_{bdp} = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_d + [R_{ct} + (1-j)\sigma\omega^{-1/2}]^{-1}} = Z' - jZ''$$

$Z'$  và  $Z''$  là phần thực và phần ảo của tổng trở. Phân li phần thực và phần ảo ta được:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}]^2} \quad (3.42)$$

$$Z'' = + \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma^2 C_d + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}]^2} \quad (3.43)$$

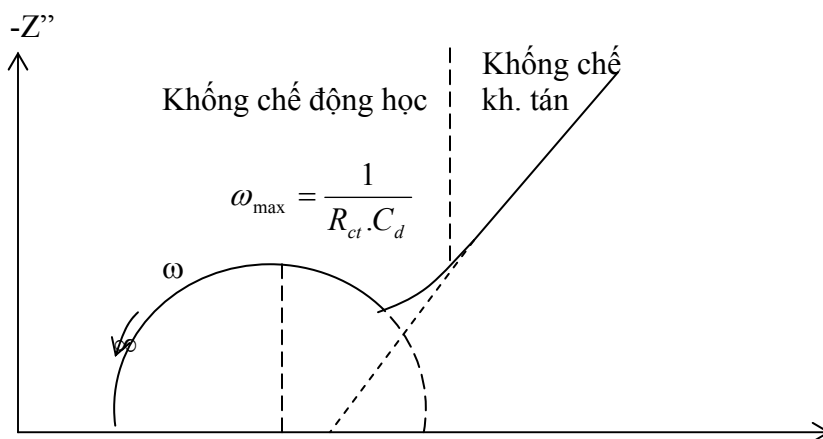
- Khi  $\omega \rightarrow 0$  thì:

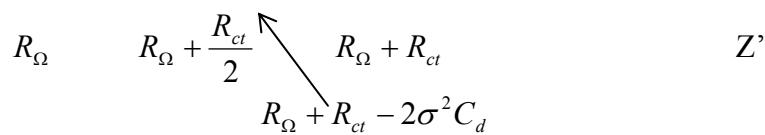
$$Z'_R = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (3.44)$$

$$Z''_R = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \quad (3.45)$$

Đường biểu diễn  $Z'$  theo  $Z''$  sẽ là đường thẳng với độ dốc bằng 1 và sẽ được ngoại suy để cắt trục thực  $Z'$  tại  $(R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d)$

Đường thẳng này tương ứng với không chế khuếch tán và tổng trở Warburg, góc pha là  $\frac{\pi}{4}$  (Hình 3.21)





**Hình 3.21.** Tổng trở trên mặt phẳng phức

- Khi  $\omega \rightarrow \infty$  thì ở tần số cao phản ứng chỉ bị khống chế động học và  $R_{ct} \gg Z$ :

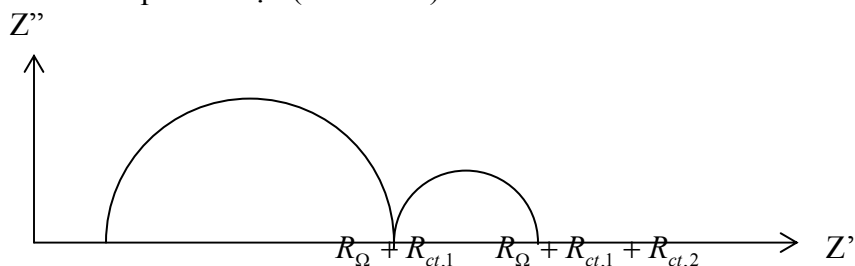
$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3.46)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3.47)$$

Cuối cùng ta có:

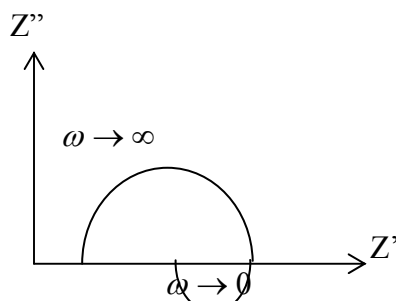
$$\left( Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (3.48)$$

Phương trình (3.48) chính là biểu thức của vòng tròn bán kính là  $\frac{R_{ct}}{2}$  và cắt trục  $Z'$  tại  $R_{\Omega}$  khi  $\omega \rightarrow \infty$ . Khi quá trình điện cực gồm nhiều giai đoạn thì ta có thể thấy các nửa vòng tròn liên tiếp xuất hiện (Hình 3.22).

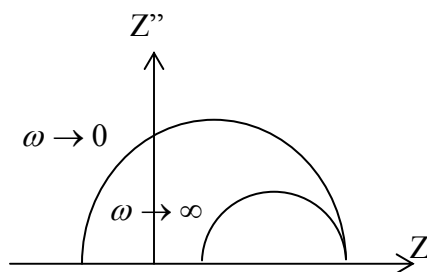


**Hình 3.22.**

Khi có sự hấp phụ còn thấy nửa vòng tròn ở phía dưới trục  $Z'$  khi  $\omega \rightarrow 0$  (hình 3.23) và khi có sự thụ động còn thấy giá trị điện trở âm (hình 3.24):



**Hình 3.23**



**Hình 3.24**

## 6/ Sự phát hiện và đo tổng trở:

Có 3 loại kỹ thuật để phát hiện và đo tổng trở:

**6.1. Cầu dòng xoay chiều:** (đã nghiên cứu chương 1)

**6.2. Thiết bị nhạy pha:**

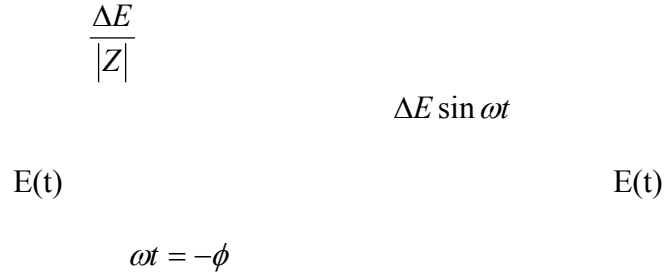
Thiết bị này so sánh tín hiệu đi vào hệ thống với tín hiệu đáp ứng và cho ngay độ lệch pha và tỷ số các biên độ, tức là cho tổng trở. (tín hiệu được potentiostat hoặc galvanostat đưa vào).

### 6.3. Phương pháp đo trực tiếp:

Nếu chúng ta vẽ tín hiệu  $E(t)$  hình sin áp đặt vào hệ thống trên trục  $x$  và tín hiệu đáp ứng  $I(t)$  trên trục  $y$  thì ta sẽ được một đường elip, gọi là đường Lissajous.

$I(t)$

$I(t)$



**Hình 3.25.** Đường Lissajous để đo tổng trở

a/ nguồn gốc của đường Lissajous; b/ các giá trị đo được trên đường Lissajous

Với dao động áp đặt (tín hiệu vào):

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t \quad (3.49)$$

thì tín hiệu tương ứng là:

$$I(t) = \frac{\Delta E}{|Z|} \sin(\omega t + \phi) \quad (3.50)$$

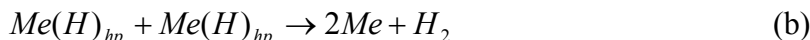
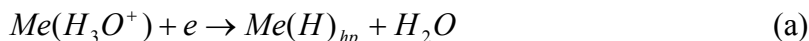
Hình 3.25 cho phép lấy trực tiếp các thông số quan trọng của phép đo tổng trở như  $|Z|, \phi$

## Chương 4: ĐỘNG HỌC MỘT SỐ QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC THƯỜNG GẶP

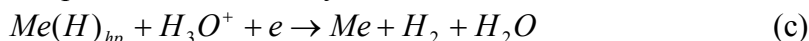
### I. Động học quá trình thoát hydro:

Ion  $H^+$  tồn tại trong dung dịch nước dưới dạng ion hydroxoni bị hydrat hóa  $H_3O^+$  ( $H^+ \cdot H_2O$ ). Các ion này tác dụng với điện tử của điện cực tạo thành phân tử hydro thoát ra ngoài. Quá trình điện cực bao gồm nhiều giai đoạn:

- **Trong môi trường axit:**

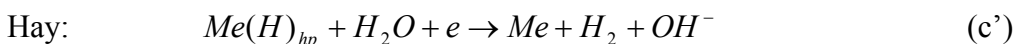
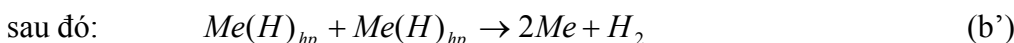


Hay việc tạo thành phân tử  $H_2$  có thể xảy ra theo cơ chế điện hóa:



- **Trong môi trường kiềm:**

Do nồng độ  $H_3O^+$  rất nhỏ nên:



Do vậy, quá trình thoát hydro trên điện cực có thể bị kìm hãm bởi trong một các quá trình sau:

+ Chậm khuếch tán ion  $H_3O^+$  đến điện cực.

+ Chậm nhận điện tử (chậm phóng điện) (giai đoạn c, c')

+ Chậm tái kết hợp thành phân tử  $H_2$  theo cơ chế hóa học (giai đoạn b, b')

+ Chậm tái kết hợp thành phân tử  $H_2$  theo cơ chế điện hóa học (giai đoạn c, c')

#### 1.1. Chậm khuếch tán ion $H_3O^+$ đến điện cực.

Ta xét một axit rất loãng đã đuổi hết khí, thì sự vận chuyển ion  $H_3O^+$  đến điện cực rất nhỏ đến mức mà quá trình điện cực bị khống chế bởi quá trình khuếch tán.

Ta có dòng khuếch tán:

$$i_{c,H} = -\frac{FD_{H^+}(C_{H^+}^* - C_{H^+})}{\delta} \quad (4.1)$$

Trong đó:

$D_{H^+}$ : hệ số khuếch tán của ion  $H^+$  (khoảng  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s).

$C_{H^+}^*, C_{H^+}$ : nồng độ của ion  $H^+$  trong dung dịch và ở sát bề mặt điện cực (mol/cm<sup>3</sup>).

$\delta$ : chiều dày của lớp khuếch tán (khoảng 0.001 ÷ 0.003 cm)

Dòng điện giới hạn:

$$i_{c,H}^{gh} = -\frac{FD_{H^+}C_{H^+}^*}{\delta} \quad (4.2)$$

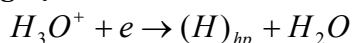
Từ đó ta xác định được quá thế thoát hydro trên điện cực bằng:

$$\eta_H = \varphi - \varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln\left(1 - \frac{i_{c,H}}{i_{c,H}^{gh}}\right) \quad (4.3)$$

Giá trị của  $\eta_H = \varphi - \varphi_{cb} < 0$  vì ( $\varphi < \varphi_{cb}$ )

#### 1.2. Chậm phóng điện:

- **Trong dung dịch axit:**



Áp dụng phương trình Butler-Volmer ta có:

$$i_{c,H} = i_{0,H^+} (e^{a\alpha f \eta_H} - e^{-(1-\alpha)nf \eta_H}) \quad (4.4)$$

- Khi quá thế hydro bé, ta có:

$$\eta_H = \frac{RT i_{c,H}}{F i_{0,H^+}} \quad (4.5)$$

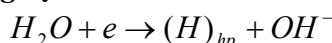
Vậy khi quá thế hydro bé thì quá thế hydro là hàm số bậc 1 của mật độ dòng.

- Khi quá thế hydro lớn, ta có:

$$\eta_H = const - \frac{2RT}{F} \ln |i_{c,H}| \quad (4.6)$$

Trong đó thừa nhận hệ số chuyển điện tích  $\alpha_{H^+} = 0.5$ , và  $const = \frac{2RT}{F} \ln i_{0,H^+}$

- **Trong dung dịch kiềm:**



ta có: 
$$\eta_H = const - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i_{c,H}| + \frac{RT}{F} \ln C_{OH^-} \quad (4.7)$$

trong đó: 
$$const = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_{0,H^+}$$

### 1.3. Chậm tái kết hợp các nguyên tử hydro theo phương pháp hóa học:

Giai đoạn chậm nhất là tái hydro hấp phụ theo phản ứng:



Theo động hóa học thì tốc độ phản ứng (b) bằng:

$$\frac{dC_{Hi}}{dt} = K' C_{Hi}^2$$

Mặc khác tốc độ tạo thành nguyên tử hydro tỷ lệ thuận với mật độ dòng điện:

$$\frac{dC_{Hi}}{dt} = \frac{1}{K''} i \quad \left( \frac{1}{K''} : \text{hệ số tỷ lệ} \right)$$

Nếu bỏ qua phản ứng thuận nghịch tức là quá trình phân li phân tử  $H_2$  thành nguyên tử thì quá trình tiến hành ổn định, số nguyên tử tạo thành ở catốt phải bằng số tái kết hợp. Từ đó suy ra:

$$\frac{1}{K''} i = K' C_{Hi}^2 \Rightarrow C_{Hi} = \sqrt{\frac{i}{K' K''}} \quad (4.8)$$

Điện thế điện cực cân bằng của hydro:

$$\varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{K C_H^0} = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln C_H^0 \quad (4.9)$$

Do đó khi dòng điện đi qua:

$$\varphi_i = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln C_{Hi}^0 \quad (4.10)$$

Thay giá trị  $C_{Hi}$  vào (4.10):

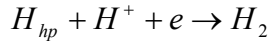


gây quá thế của các quá trình trên tương tự nhau, nhưng trong phần lớn các quá trình trên không thấy hiện tượng tái kết hợp.

- Quá thế thoát hydro còn xuất hiện ở mật độ dòng thấp, tại đó không có hydro thoát ra.
- Lý thuyết tái kết hợp tìm thấy  $b = \frac{2.303RT}{2F}$  trong khi đó thực nghiệm cho thấy với phần lớn các kim loại thì  $b = 2 \times \frac{2.303RT}{F}$ , nghĩa là 4 lần lớn hơn.

#### 1.4. Chậm tái kết hợp các nguyên tử hydro theo phương pháp điện học:

Hydro bị hấp phụ có thể bị loại khỏi bề mặt điện cực theo cơ chế:



Nếu giai đoạn này chậm thì trên điện cực sẽ tích tụ hydro bị hấp phụ và khi đó quá thế sẽ bằng:

$$\eta_H = \varphi_{hp}^i - \varphi_{cb}^{hp}$$

trong đó:

$$\varphi_{hp}^i = \varphi^{0(hp)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{KC_i^{hp}}$$

$$\varphi_{cb}^{hp} = \varphi^{0(hp)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{KC_{cb}^{hp}}$$

với:

$\varphi_{hp}^i$  : điện thế điện cực hydro tại mật độ dòng điện  $i$

$\varphi_{cb}^{hp}$  : điện thế điện cực hydro tại cân bằng.

$C_i^{hp}, C_{cb}^{hp}$  : nồng độ hydro hấp phụ tại mật độ dòng điện  $i$  và tại cân bằng.

Do đó: 
$$\eta_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{cb}^{hp}}{C_i^{hp}} \quad (4.14)$$

Tốc độ phản ứng điện cực theo phản ứng trên:

$$i_{c,H} = kC_i^{hp} C_{H^+}$$

Khi có cân bằng thì tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch:

$$\overset{\rightarrow}{i} = \overset{\leftarrow}{i} = kC_{cb}^{hp} C_{H^+} = i_0$$

Thế các giá trị  $C_i^{hp}, C_{cb}^{hp}$  vào (4.14) ta có:

$$\eta_H = -\frac{RT}{F} \ln \frac{|i_{c,H}|}{i_0} = \frac{RT}{F} \ln i_0 - \frac{RT}{F} \ln |i_{c,H}| \quad (4.15)$$

Đặt: 
$$a = \frac{RT}{F} \ln i_0$$

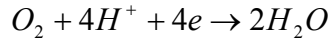
ta được: 
$$\eta_H = a - 0.059 \log |i_{c,H}| \quad \text{ở } 25^\circ\text{C}$$

**Ta nhận thấy rằng hằng số  $b$  ở đây bằng 1/2 của thuyết chậm phóng điện và gấp đôi thuyết chậm kết hợp. Do đó căn cứ vào hằng số  $b$  ta có thể xác định được cơ chế của phản ứng thoát hydro.**

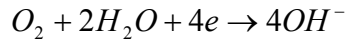
## II. Sự khử oxy trên catốt và cơ chế củano:



- Trong môi trường axit, sự khử tuân theo phản ứng tổng quát sau:



- Trong môi trường trung tính và kiềm:



Phản ứng khử oxy ở catốt bao gồm nhiều giai đoạn:

- Giai đoạn khuếch tán oxy từ thể tích dung dịch đến bề mặt điện cực.

Dòng điện giới hạn của sự khử:

$$i_{O_2}^{gh} = -4FD_{O_2} \frac{C_{O_2}^*}{\delta}$$

với:  $D_{O_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  tại  $25^\circ\text{C}$

$C_{O_2}^* = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} / \text{cm}^3$  tương đương với sự bão hòa không khí trong dung dịch.

$\delta = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

thì:  $i_{O_2}^{gh} = 0.15 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Trong dung dịch tĩnh thì giá trị  $i_{O_2}^{gh}$  giảm đi 10 lần, còn trong dung dịch khuấy trộn mãnh liệt thì giá trị  $i_{O_2}^{gh}$  tăng lên 5 lần do  $\delta$  giảm. Trong các hệ thống tro như bê tông, đất, lẽ dĩ nhiên dòng điện giới hạn của oxy càng bé. Trong dung dịch trung tính, trên bề mặt kim loại có phủ một lớp gỉ, sự khuếch tán oxy càng bị cản trở mạnh nên rất khó đánh giá giá trị  $i_{O_2}^{gh}$ .

- Trong môi trường trung tính và kiềm ta xác định được quá thế của oxy:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{O_2})_{bm}}{(C_{O_2}^*)} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{OH^-}^*)}{(C_{OH^-})_{bm}} \quad (4.16)$$

Khi  $i_{O_2} \rightarrow i_{O_2}^{gh}$  thì số hạng thứ nhất tiến tới  $(-\infty)$  còn số hạng thứ hai tiến tới một giá trị nhất định và nhỏ hơn số hạng thứ nhất nên:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{O_2})_{bm}}{(C_{O_2}^*)}$$

trong đó:  $(C_{O_2})_{bm}, C_{O_2}^*$ : là nồng độ oxy ở trên bề mặt và trong dung dịch tương ứng.

Tương tự như trường hợp phân cực nồng độ, ta có:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \left( 1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2}^{gh}} \right) \quad (4.17)$$

Trong đó:  $\left( 1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2}^{gh}} \right) = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^*}$

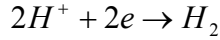
Trong trường hợp đồng thời xảy ra phản ứng khử hydro và phản ứng khử oxy, thì đường cong phân cực catốt xảy ra phức tạp hơn:

$$i = i_H + i_{O_2} \quad (4.18)$$

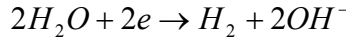
trong đó:

$$i_H = -i_H^0 \frac{\exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]}{1 - \frac{i_H^0}{i_H^{gh}} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]} - i_{H_2O}^0 \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right] \quad (4.19)$$

số hạng thứ nhất ứng với phản ứng:



số hạng thứ hai ứng với phản ứng:



$$i_{O_2} = -i_{O_2}^0 \frac{\exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]}{1 - \frac{i_{O_2}^0}{i_{O_2}^{gh}} \exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]} \quad (4.20)$$

$i_{O_2}^0$ : là dòng điện trao đổi của oxy trên kim loại điện cực, thường có giá trị rất nhỏ ngay cả trên điện cực không có lớp phủ oxyt và khoảng từ  $10^{-10}$  ÷  $10^{-13}$  A/cm<sup>2</sup>.

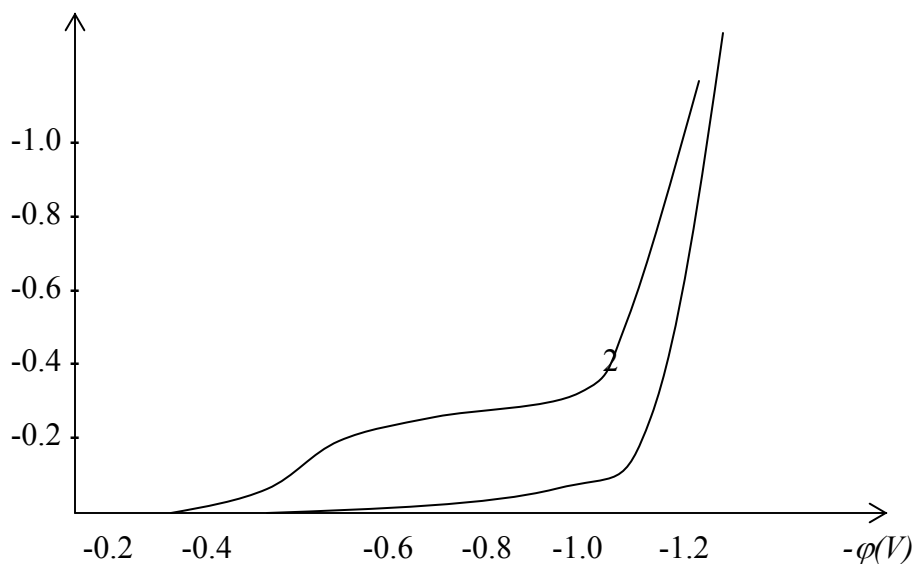
Do đó ta có thể viết lại phương trình (4.18):

$$i = -i_H^0 \frac{\exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]}{1 - \frac{i_H^0}{i_H^{gh}} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]} - i_{H_2O}^0 \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right] - i_{O_2}^0 \frac{\exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]}{1 - \frac{i_{O_2}^0}{i_{O_2}^{gh}} \exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]} \quad (4.21)$$

Phương trình (4.21) có thể được đơn giản hơn nếu oxy phòng điện là chủ yếu. Khi đó số hạng thứ nhất ở vế phải của phương trình có thể bỏ qua, còn sự thoát hydro từ nước theo phản ứng  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$  chỉ đáng kể khi quá thế hydro lớn.

Như vậy nếu quá thế hydro nhỏ thì dòng catốt chỉ tương ứng với sự khử oxy theo phương trình (4.20). Dòng điện sẽ tăng theo hàm số mũ khi chuyển dịch điện thế về phía âm hơn, sau đó đường cong phân cực sẽ xuất hiện đoạn nằm ngang tương ứng với dòng giới hạn của sự khử oxy. Khi quá thế hydro lớn, phân tử nước bắt đầu phóng điện và dòng catốt tăng theo hàm số mũ.

$$i(mA/cm^2)$$



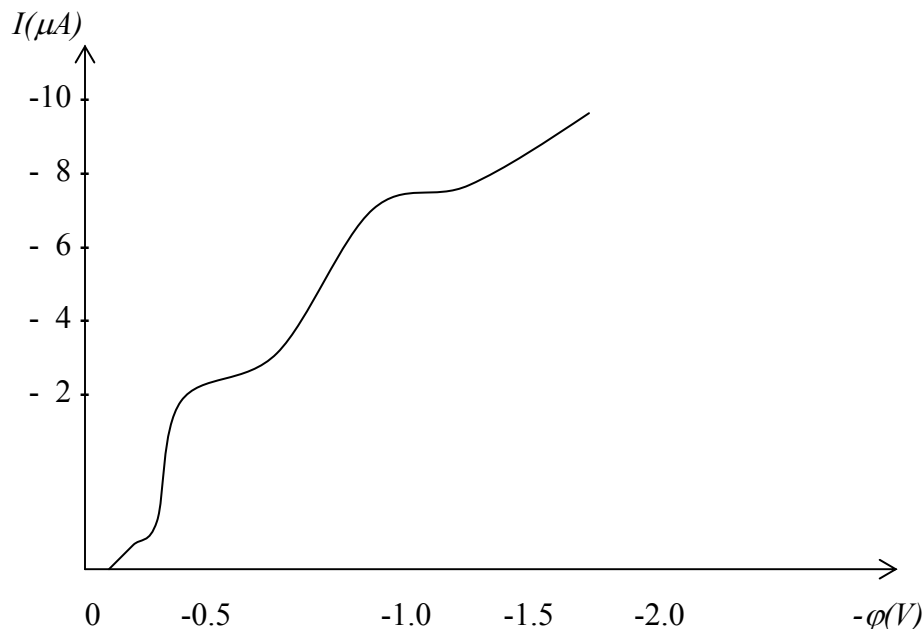
**Hình 4.1.** Đường cong phân cực catốt khử oxy đồng thời với hydro trên điện cực Ni  
Dung dịch NaOH + NaCl 0.5M

1. Dung dịch đã đuổi oxy
2. Dung dịch chưa đuổi oxy

Hình 4.1. cho thấy đến tận điện thế  $-0.8\text{ V}$  sự khử oxy vẫn chủ yếu. Thật vậy, khi đuổi hết oxy bằng khí trơ ( $\text{N}_2$  chẳng hạn) thì dòng điện qua dung dịch nhỏ hơn (đường 1) rất nhiều so với khi chưa đuổi oxy (đường 2).

Còn khi điện thế âm hơn  $-0.8\text{ V}$  chỉ còn nước phóng điện theo phản ứng trên.

Phương trình (4.20) chưa nói hết sự phức tạp của quá trình khử oxy. Khi nghiên cứu sự khử oxy trên điện cực catốt thủy ngân ta nhận thấy:



**Hình 4.2.** Đường cong phân cực catốt khử oxy trên điện cực giọt thủy ngân trong dung dịch KCl

Đường cong phân cực có hai sóng, trong đó ở điện thế âm nhất có sự khử đồng thời nước thành hydro và khử hợp chất trung gian  $H_2O_2$ . Vì quá trình phóng điện của oxy gồm hai giai đoạn nối tiếp:

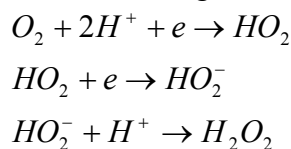
- Trong môi trường trung tính và kiềm:
 
$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + OH^-$$

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$$
- Trong môi trường axit:
 
$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$$

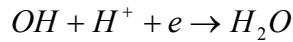
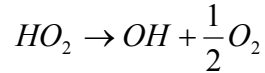
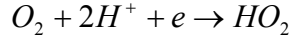
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$

Đường cong chỉ có hai sóng khi cần phải có quá thế lớn để khử  $H_2O_2$ . Khi ấy sự khử oxy thành  $H_2O_2$  đã bị khống chế bởi khuếch tán oxy và dòng khử oxy đạt tới giới hạn. Chỉ có ở điện thế đủ âm  $H_2O_2$  mới tiếp tục bị khử tiếp và dòng khử  $H_2O_2$  cũng đạt tới giới hạn. Cần lưu ý rằng, sự tạo thành  $H_2O_2$  cũng như sự khử nó thành  $H_2O$  hoặc thành  $OH^-$  cũng gồm nhiều giai đoạn.

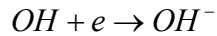
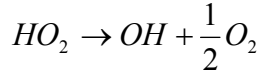
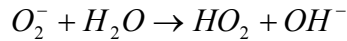
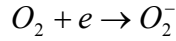
Ví dụ: sự tạo thành  $H_2O_2$  trong môi trường axit:



Tuy nhiên, trên điện cực Pt hẳn cho thấy không có chất trung gian  $H_2O_2$ . Vì vậy, trong môi trường axit xảy ra phản ứng sau:



Còn trong môi trường kiềm thì:



### III. Sự kết tủa điện của kim loại:

Quá trình điện kết tủa kim loại từ dung dịch nước là cơ sở của phương pháp thủy luyện kim và mạ điện.

#### 1/ Điều kiện xuất hiện pha mới:

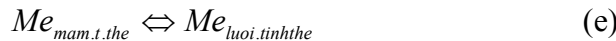
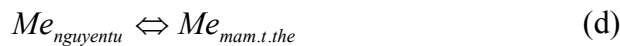
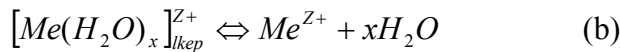
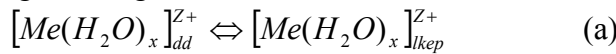
Khi các phản ứng điện cực xảy ra thường có sự hình thành pha mới. Ví dụ, khử ion  $H^+$  sẽ tạo thành các bọt khí, khi khử các ion kim loại sẽ xuất hiện tinh thể kim loại.

Sự tạo thành pha mới thường bắt đầu từ sự tạo mầm tinh thể (rắn) hoặc giọt (lông).

Sự xuất hiện pha mới thường gặp trở ngại và tốn năng lượng. Vì vậy, muốn kết tinh muối từ dung dịch hoặc ngưng tụ giọt chất lỏng từ pha hơi thì nồng độ muối và áp suất hơi phải đạt tới một độ quá bão hòa nhất định.

#### 2/ Quá thế kết tủa kim loại ở điện cực:

Quá trình điện kết tủa kim loại từ dung dịch nước là cơ sở của phương pháp thủy luyện kim và mạ điện. Nó thường được tiến hành trong các dung dịch muối đơn hoặc phức và nói chung bao gồm các giai đoạn sau:



Những giai đoạn sau đây có thể không chế quá trình kết tủa kim loại:

- Giai đoạn (d) hoặc (e) bị chậm trễ: chậm kết tinh.
- Giai đoạn (c) bị chậm trễ: chậm phóng điện.

#### 2.1. Lý thuyết chậm kết tinh:

Volmer giả thiết rằng, trong quá trình điện kết tinh kim loại thì quá thế đóng vai trò như độ quá bão hòa khi kết tinh tinh thể từ dung dịch, hay gradient nhiệt độ trong trường hợp nóng chảy.

Quá trình kết tủa kim loại có thể bị không chế bởi tốc độ tạo thành mầm tinh thể hai hoặc ba chiều.

**a/ Tốc độ tạo thành mầm tinh thể ba chiều không chế động học quá trình kết tủa điện.**

Mầm tinh thể ba chiều là một vi thể mới xuất hiện trong pha cũ. Mầm này phải có kích thước đủ lớn thì mới tồn tại cân bằng với pha cũ.

Động học quá trình kết tủa điện kim loại sẽ bị khống chế bởi tốc độ tạo mầm tinh thể ba chiều khi kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực lạ hoặc trên điện cực cùng loại nhưng bị thụ động hay ngộ độc. Trong trường hợp này quá thế của kim loại đóng vai trò như độ quá bão hòa:

$$ZF\eta = RT \ln \frac{C}{C_s} \quad (4.22)$$

trong đó:  $C, C_s$ : nồng độ quá bão hòa và bão hòa.

Tốc độ tạo thành mầm tinh thể ba chiều có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$i = Ke^{-A_3/RT} \quad (4.23)$$

trong đó: 
$$A_3 = \frac{1}{3} \sum \gamma_i S_i = 6 \cdot \frac{1}{3} \frac{16\gamma^3 V^2}{R^2 T^2 \left( \ln \frac{C}{C_s} \right)^2} \quad (4.24)$$

$A_3$ : công tạo mầm tinh thể (công sẽ giảm khi tăng độ quá bão hòa  $\frac{C}{C_s}$ )

$S$ : diện tích bề mặt phân tử.

$V$ : thể tích phân tử.

Số 6: ứng với 6 mặt của một tinh thể lập phương.

Xác suất  $W$  tạo mầm tinh thể mới quan hệ với công theo phương trình sau:

$$W = B \exp\left(-\frac{A_3}{RT}\right) \quad (4.25)$$

$B$ : hằng số; khi  $A_3$  giảm thì xác suất tạo mầm tăng lên.

Thay (4.24) và (4.22) vào (4.23) ta có:

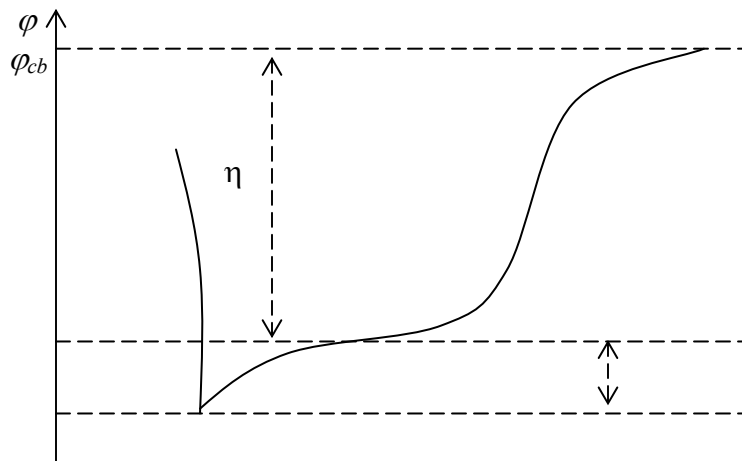
$$\frac{1}{\eta^2} = a - b \log i \quad (4.26)$$

Trong đó:

$$a = \frac{Z^2 F^2}{32\pi\gamma^3 V^2} \ln K$$

$$b = \frac{2.303Z^2 F^2}{32\pi\gamma^3 V^2}$$

Sự tạo thành mầm tinh thể kim loại ba chiều có ý nghĩa rất lớn với động học của quá trình chuyển pha. Nó thường xảy ra trong trường hợp kết tủa kim loại trên bề mặt điện cực hay là tinh thể mới sinh ra không thể lớn lên được nữa, nên muốn tạo thành pha mới phải tạo thành mầm tinh thể ba chiều mới.



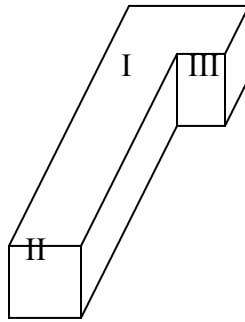


**Hình 4.3.** Biến thiên điện thế điện cực  $\varphi$  theo thời gian  $t$  khi kết tủa kim loại trên điện cực lạ.  $\varphi_i, \varphi_i', \varphi_{cb}$  điện thế ứng với mật độ dòng  $i, i'$ , và cân bằng.

Ban đầu vì phải nạp điện tích cho lớp kép và điện cực lạ nên cần phải dịch chuyển điện thế điện cực về phía âm tới một quá thế ban đầu là  $\eta + \Delta\eta$  đủ để tạo thành mầm tinh thể đầu tiên. Nhưng khi đã có một lớp tinh thể mới trên điện cực thì quá thế giảm xuống còn  $\eta$  vì bề mặt điện cực không phải là lạ nữa. Nếu ngắt dòng điện thì điện thế điện cực trở về điện thế cân bằng  $\varphi_{cb}$ .

**b/ Tốc độ tạo thành mầm tinh thể hai chiều không chế động học quá trình kết tủa điện.**

Khi đã có mầm tinh thể thì các tinh thể lớn lên theo từng lớp. Đó là sự tạo mầm tinh thể hai chiều. Thật vậy, tinh thể lớn lên do tiếp nhận các phân tử mới. Các phân tử mới này được giữ lại trên bề mặt tinh thể bởi các lực hút. Các lực hút này chỉ có tác dụng trong một khoảng cách rất nhỏ và thường chỉ có tác dụng với các phân tử kế cận.



**Hình 4.4.** Sơ đồ hình thành tinh thể hai chiều.

Trên sơ đồ trên thì năng lượng cần thiết sẽ nhỏ nhất khi phân tử cấu trúc được điền vào vị trí III, vị trí II đòi hỏi năng lượng lớn hơn, còn vị trí I cần nhiều năng lượng nhất. Vị trí I tương ứng với thời điểm bắt đầu phát triển tinh thể, còn khi trên bề mặt đã có tập hợp những phân tử cấu tạo thì có khả năng điền nhiều lần vào vị trí III là vị trí có lợi nhất về mặt năng lượng. Kiểu tạo mầm trên trên gọi là tạo mầm tinh thể hai chiều.

Nếu gọi  $A_2$  là công cần thiết để tạo mầm tinh thể hai chiều bền vững, ta có:

$$i = K_1 e^{-A_2 / RT} \quad (4.27)$$

$i$ : tốc độ tạo mầm tinh thể hai chiều.

$K_1$ : hằng số

$$A_2 = \frac{\pi \rho^2 S}{RT \ln \frac{C}{C_s}} \quad (4.28)$$

$\rho$ : sức căng biên.

$S$ : bề mặt phân tử.

Độ quá bão hòa cần thiết để tạo mầm tinh thể liên quan đến quá thế theo công

thức: 
$$\eta = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C_s}$$

Do đó: 
$$i = K_1 e^{-\frac{\pi \rho^2 S}{ZF \eta}}$$

Hay: 
$$\eta = \frac{1}{a - b \ln i} \quad (4.29)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\eta} = a - b \ln i$$

Trong đó:

$$a = \frac{ZFRT}{\pi \rho^2 S} \ln K_1$$

$$b = \frac{ZFRT}{\pi \rho^2 S}$$

Như đã trình bày ở trên không phải ion phóng điện trên điện cực ở bất kì chỗ nào mà chỉ ở những nơi có lợi về mặt năng lượng nhất. Sau đó nguyên tử còn phải dịch chuyển trên bề mặt điện cực và tìm chỗ thích hợp để chuyển vào mạng lưới tinh thể. Do đó, chúng cần phải thắng trở lực của môi trường bao quanh trung tâm phát triển.

Để thắng trở lực đó cần phải có một quá thế nhất định. Khi ấy giữa quá thế và mật độ dòng có mối quan hệ bậc 1 theo định luật Ohm:

$$\eta = Ki \quad (4.30)$$

Volmer chia kim loại thành hai nhóm:

- Nhóm kim loại phân cực nhỏ: Hg, Cu, Zn, Cd, Ag, Bi. Phân cực kết tinh là chủ yếu.
- Nhóm kim loại có phân cực lớn gồm các kim loại nhóm sắt. Nhóm này phân cực gây ra bởi chậm phóng điện.

Còn kim loại Pb chiếm vị trí trung gian.

Thủy ngân chỉ có phân cực nồng độ.

## 2.2. Lý thuyết chậm phóng điện:

Hiện nay người ta đã chứng minh rằng có thể dùng lý thuyết chậm phóng điện cho quá trình kết tủa điện và ion hóa kim loại. Ở xa điện thế cân bằng, tốc độ phản ứng nghịch có thể bỏ qua và ta có phương trình Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (4.31)$$

trong đó: 
$$b = 2.303 \frac{RT}{(1 - \alpha)ZF}$$

$$a = -2.303 \frac{RT}{(1 - \alpha)ZF} \ln i_0$$

$i_0$ : mật độ dòng trao đổi của phản ứng:  $Me^{Z+} + Ze \Leftrightarrow Me$

Quá thế tăng giá trị âm khi giảm  $i_0$ , vì vậy nhóm sắt có  $i_0$  nhỏ nhất nên quá thế cũng lớn nhất về giá trị tuyệt đối và quá trình phóng điện của các ion nhóm sắt bị khống chế bởi quá trình chậm phóng điện.

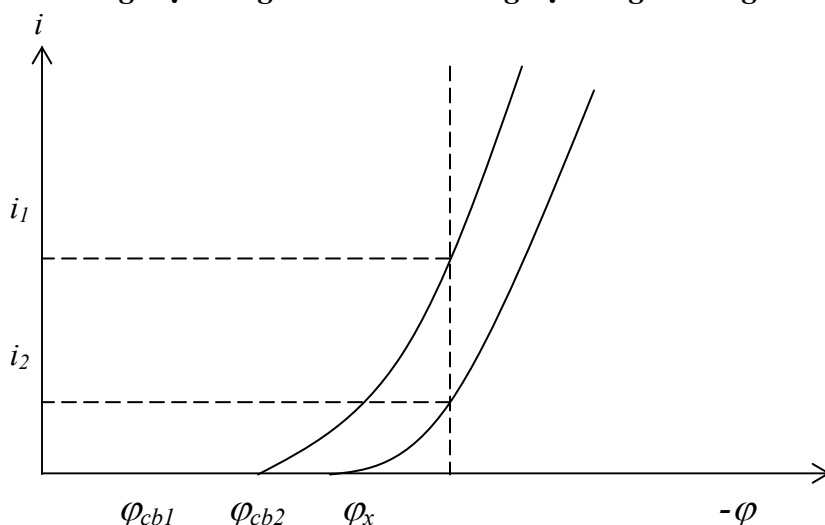


### 3/ Lý thuyết về sự phóng điện đồng thời của các cation kim loại:

Trong dung dịch bao giờ cũng có nhiều ion hoặc các phân tử hòa tan. Ví dụ, trong dung dịch nước thường có các ion  $H^+$ , ion kim loại và oxy hòa tan. Do đó khi điện phân nhiều chất phản ứng có thể phóng điện. Nghiên cứu qui luật phóng điện đồng thời của các ion có ý nghĩa kỹ thuật quan trọng, nó giúp chúng ta điều chế được các kim loại có độ tinh khiết cao, chế tạo các hợp kim bằng phương pháp điện hóa, ...

Có hai thuyết cơ bản về sự phóng điện đồng thời của ion.

#### 3.1. Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống lí tưởng không liên kết:



**Hình 4.5.** Sơ đồ phóng điện đồng thời của các ion 1 và 2

Ở đây tốc độ phóng điện của từng ion riêng biệt không thay đổi, nghĩa là không có tác động tương hỗ giữa các ion.

Điều kiện để các ion phóng điện đồng thời là điện thế điện cực của chúng phải bằng nhau:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (4.32)$$

Từ phương trình trên ta nhận thấy, khi điện thế điện cực tiêu chuẩn  $\varphi_1^0, \varphi_2^0$  của các ion cách xa nhau ta có thể xích gần điện thế điện cực của chúng lại gần nhau bằng hai cách:

- Thay đổi hoạt độ của dung dịch
- Thay đổi quá thế

Hình 4.5. cho thấy tại cùng điện thế  $\varphi_x$ , tốc độ phóng điện của các ion 1 và 2 là  $i_1$  và  $i_2$ , với  $i_1 \neq i_2$ .

Tốc độ phóng điện tổng cộng:  $i_k = \sum i_i = i_1 + i_2$

Trong thực tế nhiều khi chỉ cần một ion phóng điện, còn sự phóng điện của ion khác sẽ có hại hoặc vì giảm hiệu suất dòng điện hoặc vì giảm độ tinh khiết của sản phẩm. Nếu kí hiệu A là hiệu suất dòng điện cho ion cần phóng thì:

$$A = \frac{i_i}{\sum i_i} = \frac{i_i}{i_k}$$

$i_i$ : tốc độ của ion cần phóng

$i_k$ : tốc độ phóng điện tổng cộng của các ion

Thông thường  $A < 1$ .

Ví dụ trong dung dịch nước, ngoài ion kim loại còn có ion  $H^+$ . Nếu điện thế  $\varphi_x$  âm hơn điện thế cân bằng của của ion  $H^+$  trong dung dịch, thì  $H^+$  sẽ đồng thời phóng điện với ion kim loại:

$$A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i_k}; A_H = \frac{i_H}{i_k}; \text{ hay } A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i_{Me} + i_H}$$

Tuy nhiên có những khi ta cần phải phóng điện đồng thời các cation. Trong trường hợp đó ta cố gắng làm cho điện thế các ion phóng điện xích lại gần nhau.

Công thức (4.32) cho thấy khi thay đổi hoạt độ của ion phóng điện (1) lên 10 lần thì điện thế thì điện thế chỉ dịch chuyển lên 0.029V so với ion (2), còn khi thay đổi hoạt độ lên 1000 lần thì điện thế chỉ tăng lên khoảng 0.087V. Do vậy, khi điện thế điện cực tiêu chuẩn của các ion khác xa nhau nhiều thì việc thay đổi hoạt độ không có hiệu quả. Thật vậy, không thể nâng cao vô hạn nồng độ của ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn âm hơn vì độ hòa tan của ion có hạn. Còn giảm nồng độ của ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn sẽ làm cho tốc độ phing điện  $i$  của nó trở nên quá nhỏ và trở thành không có giá trị.

Ví dụ: điện phân để chế tạo hợp kim Ag-Pb.

Ta biết:  $\varphi_{Ag}^0 = +0.798V; \varphi_{Pb}^0 = -0.13V$

Vậy  $[AgNO_3]$  phải bằng bao nhiêu để  $\varphi_{Ag} = -0.13V$

Theo phương trình Nernst ta rút ra được  $[Ag^+] = 10^{-16} M \Rightarrow 10^{-19} mol/cm^3$

Nếu lấy chiều dày lớp khuếch tán  $\delta = 0.1cm; D_{Ag} = 10^{-5} cm^2/s$  ta có:

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

$$i_{gh}^{Ag} = \frac{nFD_{Ag}C_{Ag}}{\delta} = \frac{1.96500 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-19}}{0.1} \approx 10^{-18} A/cm^2$$

Như vậy trên điện cực hầu như chỉ có Pb thoát ra. Vậy để cho Ag phóng điện đồng thời với Pb, thì phương pháp có hiệu quả nhất là tạo phức cho các ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn, do đó dịch chuyển điện thế điện cực của nó về phía âm hơn (ở đây tạo phức cho Ag).

Ví dụ trong dung dịch cyanua, điện thế thoát Ag âm hơn Zn trong khi đó ở muối đơn thì điện thế thoát Ag dương hơn Zn khoảng 1.5V.

Mặt khác ta cũng có thể thay đổi quá thế của ion cũng có thể làm cho điện thế phóng điện của chúng xích lại gần nhau hoặc xa nhau thêm. Khi chuyển từ dung dịch muối đơn sang muối phức thì quá thế cũng tăng.

### 3.2. Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống kết hợp:

Trong thực tế các ion phóng điện đồng thời luôn luôn tác động lẫn nhau nên tốc độ phóng điện đồng thời của chúng phụ thuộc vào cấu tạo lớp điện tích kép, vào trạng thái của ion trong dung dịch và vào cấu tạo của lớp nền. Trong trường hợp này ta sử dụng công thức sau:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1F} \ln a_1 + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{\alpha_1 a_1}{\sum \alpha_i a_i} + \eta_1^{hk} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2F} \ln a_2 + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{\alpha_2 a_2}{\sum \alpha_i a_i} + \eta_2^{hk} \quad (4.33)$$

trong đó:

$\alpha_i$ : hệ số đặc trưng cho khả năng xâm nhập vào lớp kép của ion  $i$ .

$\eta_1^{hk}, \eta_2^{hk}$ : quá thế khi phóng điện đồng thời của các ion 1, 2 trong hệ thống kết hợp.

Số hạng thứ 3 trong cả vế trái và vế phải của phương trình trên biểu thị sự dịch chuyển điện thế khi có các ion  $i$  tham gia lớp kép.

### 3.2.1. Ảnh hưởng của lớp điện kép và trạng thái của ion trong dung dịch:

Nồng độ ion trong lớp kép được tính theo công thức Boltzmann:

$$[Me^{n+}]_k = [Me^{n+}]_{dd} \cdot e^{-nF\phi_1 / RT}$$

Khi có các ion khác cùng phóng điện thì nồng độ của một loại ion sẽ nhỏ hơn bình thường vì bị ion kia đẩy ra khỏi lớp kép. Do đó khi phóng điện đồng thời hai ion thì thường một ion hoặc cả hai ion bị giảm tốc độ.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của bản chất lớp nền:

- *Lớp nền làm hạ điện thế phóng điện của ion. Tác dụng khử phân cực của nền do chúng tạo thành hợp kim với ion phóng điện.*

Ví dụ:  $Na^+$  phóng điện trên điện cực thủy ngân ở điện thế  $\phi = -1.7V$  thay vì  $-2.7V$ .

- *Lớp nền làm tăng điện thế phóng điện của ion.*

Khi nghiên cứu sự kết tủa Ag ta thấy tốc độ kết tủa của nó khác nhau ở các nơi trên bề mặt điện cực. Nguyên nhân của hiện tượng đó là do bề mặt điện cực không đồng nhất. Tại nơi bề mặt hoạt động thì tốc độ phản ứng xảy ra nhanh, tại nơi bề mặt bị ngộ độc, thụ động, bị bao phủ một lớp chất hoạt động bề mặt, ... thì tốc độ phản ứng xảy ra chậm, thậm chí bị ngừng hẳn.

## IV. Sự hòa tan anốt của kim loại:

Phản ứng hòa tan của kim loại có thể theo phương trình chung sau:



Trong dung dịch các cation kim loại có thể tồn tại ở các dạng khác nhau: dạng hydrat hóa:  $Me(H_2O)_x^{Z+}$ , dạng thủy phân:  $(MeOH)^{(Z-1)+} \cdot (H_2O)_x$ , dạng phức:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cd(CN)_4]^{2-}$ , ...

Sự hòa tan của kim loại bao gồm nhiều giai đoạn:

- \*  $Me_{luoi} \rightarrow Me_{happhu}$  (giai đoạn phá mạng lưới)
- \*  $Me_{happhu} \rightarrow [Me^{Z+}]_{bm} + Ze$  (giai đoạn chuyển điện tích)
- \*  $[Me^{Z+}]_{bm} \rightarrow Me^{Z+}$  (giai đoạn khuếch tán ion từ bề mặt vào dung dịch)

Khác với nguyên tử kim loại trong mạng lưới tinh thể kim loại, các nguyên tử hấp phụ kim loại có độ linh động lớn hơn nhiều.

Quá thể hòa tan kim loại được xác định theo công thức sau:

$$\eta_{Me} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\theta_{happhu}^{cb}}{\theta_{happhu}} \quad (4.34)$$

$\theta_{happhu}^{cb}$ ,  $\theta_{happhu}$ : độ phủ bề mặt của các nguyên tử hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở tốc độ phản ứng nào đó.

Nếu  $\theta_{happhu}^{cb} > \theta_{happhu} \Rightarrow \eta_{Me} > 0$

Ngoài ra quá thể kim loại có thể do sự chậm trễ của quá trình chuyển điện tích gây ra, lúc đó ta có thể xác định tốc độ hòa tan kim loại như sau:

$$i_{Me}^a = i_{Me}^0 \left[ \frac{\theta_{happhu}}{\theta_{happhu}^{cb}} \exp \left\{ \frac{\alpha RT}{ZF} \eta_{Me} \right\} - \frac{C_{Me}^{bm}}{C_{Me}^0} \exp \left\{ - \frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\} \right] \quad (4.35)$$

trong đó:

$C_{Me}^{bm}, C_{Me}^0$  : nồng độ của ion kim loại tại bề mặt điện cực và nằm sâu trong dung dịch.

Nếu sự vận chuyển ion kim loại vào dung dịch chỉ do khuếch tán khống chế, khi đó ta có:

$$i_{Me}^a = ZFD_{Me^{Z+}} \frac{C_{Me}^{bm} - C_{Me}^0}{\delta} \quad (4.36)$$

Trong quá trình hòa tan anốt thì  $C_{Me}^{bm} \geq C_{Me}^0$ . Như vậy, về nguyên tắc  $i_{Me}^a$  có thể rất lớn, trừ trường hợp trên bề mặt kim loại có xuất hiện một màng che phủ cản trở sự hòa tan. Ví dụ, khi lớp sắt bề mặt điện cực bị bão hòa các cation kim loại hòa tan rồi dẫn tới kết tinh muối kim loại đó, lúc đó ta có tốc độ của quá trình kết tủa:

$$i_{Me(gh)}^c = -ZFD_{Me^{Z+}} \frac{C_{Me}^0}{\delta} \quad (4.37)$$

Từ (4.36) và (4.37) ta có:

$\frac{C_{Me}^{bm}}{C_{Me}^0} = 1 - \frac{i_{Me}^a}{i_{Me(gh)}^c}$  thay vào phương trình (4.35) trong trường hợp  $\frac{\theta_{happhu}}{\theta_{happhu}^{cb}} = 1$  ta có:

$$i_{Me}^a = i_{Me}^0 \frac{\left[ \exp\left\{ \frac{\alpha RT}{ZF} \eta_{Me} \right\} - \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\} \right]}{1 - \frac{i_{Me}^0}{i_{Me(gh)}^c} \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\}} \quad (4.38)$$

### V. Sự hoà tan anốt của các hợp kim:

Trong các hợp kim đa pha thì các pha độc lập với nhau về phương diện điện hóa học. Các pha chỉ hòa tan anốt khi điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa. Điện thế ion hóa phụ thuộc vào tính chất hóa lí của từng pha. Tất nhiên các pha có điện thế âm nhất sẽ hòa tan trước. Chỉ sau khi chúng hòa tan hoàn toàn hoặc điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa của các pha dương hơn thì những pha này mới bị hòa tan.

Nếu pha có điện thế ion hóa âm hơn hòa tan dễ dàng và hàm lượng của nó trong hợp kim tương đối lớn thì điện thế điện cực anốt thường không đạt tới điện thế hòa tan pha dương hơn. Khi ấy các pha dương sẽ rơi xuống dưới dạng mùn.

Còn những hợp kim dạng một pha là những hợp chất hóa học hay dung dịch rắn của các kim loại khác nhau sẽ hoạt động như một kim loại duy nhất khi ta phân cực anốt.

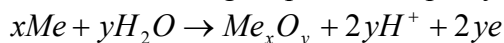
### VI. Sự thụ động hóa của kim loại:

Một số kim loại hay hợp kim ở những điều kiện đặc biệt của môi trường (có chất oxy hóa), hay phân cực anốt thì chúng đột nhiên mất khả năng hòa tan và trở nên trơ, ta nói rằng kim loại hay hợp kim đó đã bị thụ động. Các kim loại Cr, Ni, Fe và hợp kim của chúng dễ bị thụ động.

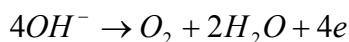
Trên đường cong phân cực có 3 khu vực:

- Tại khu vực điện thế thấp, kim loại hòa tan bình thường, gọi là khu vực hoạt động
- Tại điện thế  $E_{t,d}$ , mật độ dòng điện đột ngột giảm xuống tới giá trị rất nhỏ và kim loại đã trở nên thụ động. Ta gọi điện thế  $E_{t,d}$  là điện thế khởi đầu thụ động. Mật độ dòng điện ứng với  $E_{t,d}$  gọi là mật độ dòng tới hạn  $i_{t,h}$ .
- Ở điện thế dương hơn  $E_{t,d}$ , điện cực bị thụ động hoàn toàn, mật độ dòng điện  $i_{t,d}$  rất nhỏ, gọi là khu vực thụ động.

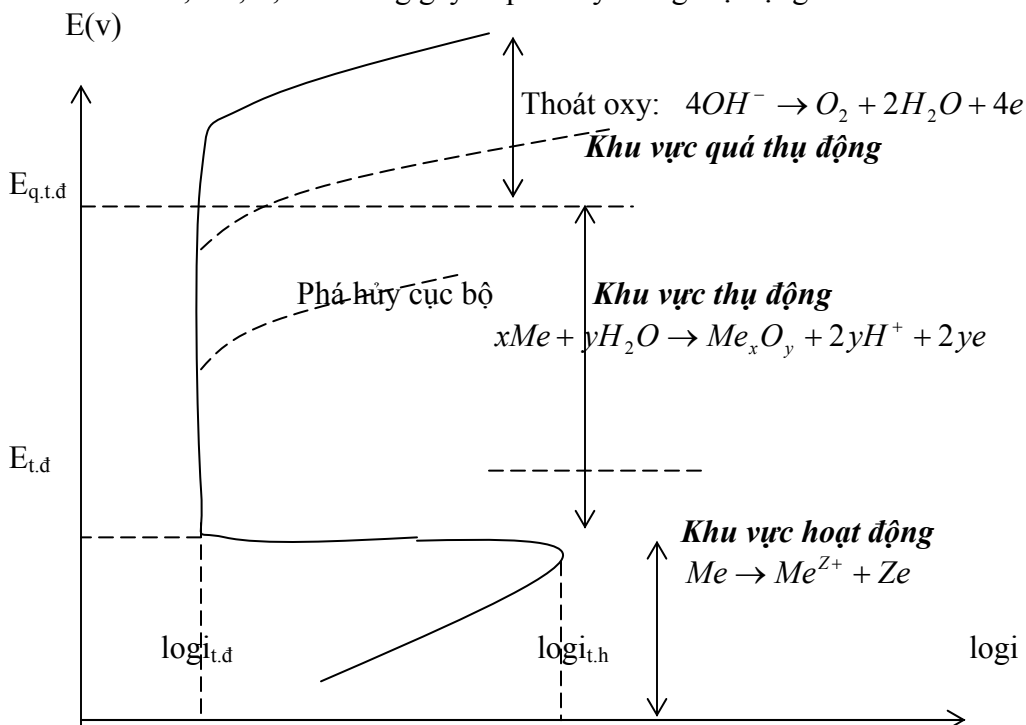
Trên bề mặt kim loại bị thụ động có phủ một lớp oxyt bảo vệ kim loại khỏi bị hòa tan:



Tiếp tục dịch chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn, có thể lại làm cho mật độ dòng điện tăng lên, ta gọi hiện tượng này là sự “quá thụ động”. Điện thế mà tại đó tốc độ quá trình tăng lên gọi là điện thế quá thụ động  $E_{q.t.d}$ , lúc này kim loại bị hòa tan thành các ion kim loại có hóa trị cao hơn đồng thời có sự thoát oxy. Đôi khi điện thế chưa đạt tới giá trị điện thế quá thụ động nhưng mật độ dòng điện vẫn tăng lên do có sự phá hủy cục bộ màng thụ động hoặc đã đạt tới điện thế thoát oxy theo phản ứng:



Các anion  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , ... thường gây ra phá hủy màng thụ động.

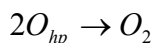
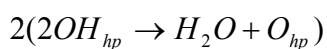


**Hình 4.6.** Đường cong phân cực anốt khi kim loại bị thụ động

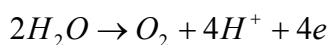
### VIII. Động học phản ứng thoát oxy:

Phản ứng thoát oxy là một phản ứng anốt phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau:

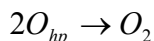
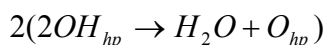
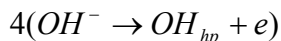
- Trong môi trường axit:



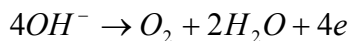
-----



- Trong môi trường kiềm:



-----



Hiện nay có nhiều ý kiến khác nhau về cơ chế của phản ứng thoát oxy vì:

- Phản ứng thoát oxy có nhiều phản ứng phụ.
- Khó đo chính xác điện thế thuận nghịch tiêu chuẩn của điện cực oxy.
- Trạng thái bề mặt điện cực thay đổi theo thời gian, chọn anốt ổn định trong điều kiện thoát oxy rất khó khăn. Thật vậy, muốn cho oxy thoát ra từ dung dịch axit có  $a_{H^+} = 1$  thì điện thế điện cực phải dương hơn  $+1.23V$  ( $\varphi_{O_2/H_2O}^0 = +1.23V$ ). Nhưng phần lớn các kim loại đều bị hòa tan trước khi đạt tới điện thế đó. Vì vậy, muốn nghiên cứu quá trình thoát oxy trong môi trường axit phải dùng kim loại nhóm Pt, Au và một số kim loại quý khác.

Trong dung dịch kiềm, điện thế thoát oxy âm hơn ( $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = +0.41V$  khi  $OH = 1$ ) nên có thể dùng kim loại nhóm Fe, Cd và một số kim loại khác làm anốt. Oxy thoát ra ít nhiều bị oxy hóa.

Quá thế oxy tăng lên từ từ theo thời gian (nhóm Fe, Pt) hoặc nhảy vọt (Pb, Cu), do đó ta phải lấy giá trị ổn định của nó.

Trong khoảng mật độ dòng trung bình, quá thế oxy trong dung dịch kiềm tăng theo dãy: Co, Fe, Cu, Ni, Pb, Au, Pt.

Khi trong dung dịch có các cation lạ thì quá thế oxy cũng tăng lên.

Quá thế oxy phụ thuộc vào bản chất của lớp oxyt tạo thành trên bề mặt điện cực.

## Chương 5: MỘT SỐ QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC ĐẶC BIỆT

### I. Xúc tác điện hóa:

#### 1/ Khái niệm về xúc tác điện hóa:

Nhiều phản ứng điện hóa chỉ xảy ra với tốc độ đáng kể khi quá thế  $\eta$  rất lớn (nghĩa là ở xa điện thế cân bằng). Kỹ thuật xúc tác điện hóa cho phép tiến hành phản ứng với tốc độ lớn ngay tại quá thế rất nhỏ, hay nói cách khác là ở lân cận điện thế điện cực cân bằng.

- Những chất xúc tác điện hóa có thể là kim loại điện cực, các chất bị hấp phụ trên điện cực, hoặc các chất hòa tan trong dung dịch.

- Để so sánh hiệu quả của các chất xúc tác, người ta thường so sánh tốc độ phản ứng trên các chất xúc tác khác nhau.

*Ví dụ:* nếu trên chất xúc tác thứ nhất ta có tốc độ phản ứng là:

$$i_1 = i_{0,1} e^{-(1-\alpha_1)n_1\eta_1 \frac{F}{RT}} \quad (5.1)$$

và trên chất xúc tác thứ hai là:

$$i_2 = i_{0,2} e^{-(1-\alpha_2)n_2\eta_2 \frac{F}{RT}} \quad (5.2)$$

Nếu:  $\alpha_1 = \alpha_2; n_1 = n_2; \eta_1 = \eta_2$  ta có:

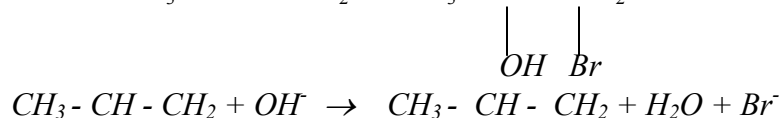
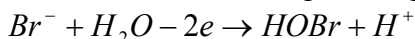
$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} \quad (5.3)$$

Như vậy, thực chất so sánh hai chất xúc tác là so sánh dòng điện trao đổi  $i_0$  của phản ứng điện cực khi có mặt của chất xúc tác đó.

#### 2/ Một số ví dụ về xúc tác điện hóa:

##### 2.1. Chất xúc tác là các phân tử hòa tan trong dung dịch:

Ví dụ  $Br^-$  làm chất xúc tác cho phản ứng propylen:

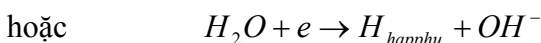
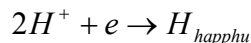


##### 2.2. Xúc tác là điện cực:

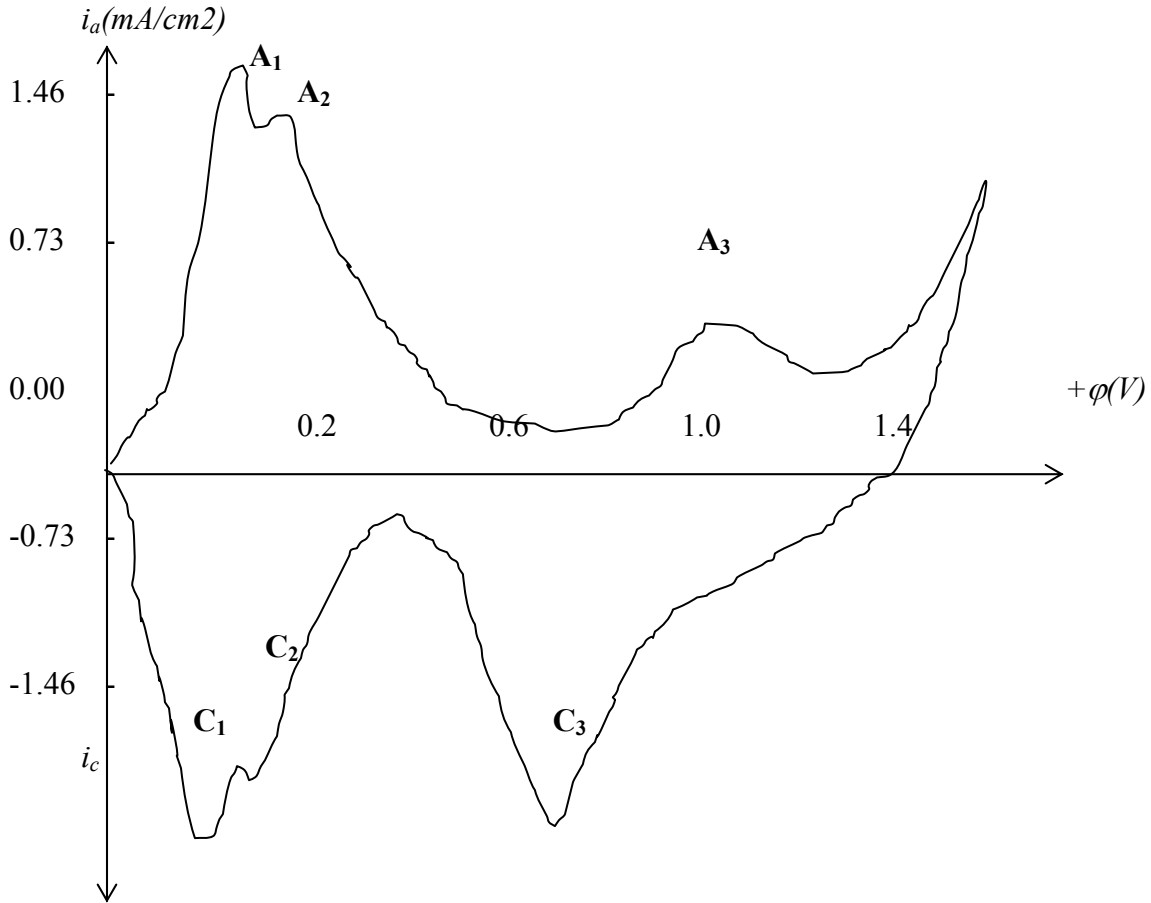
Ở đây ta xét phản ứng thoát hydro trong các môi trường khác nhau:

- Môi trường axit:  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
- Môi trường kiềm:  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Như đã biết các phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn, trong đó có một giai đoạn đóng vai trò quan trọng:



Bằng kỹ thuật quang phổ *in-situ* và các phương pháp khác, người ta đã tìm thấy  $H_{\text{happhu}}$  trên một số kim loại như Pt (điện cực so sánh). Ta có đường Vôn-Ampe vòng của điện cực Pt trong dung dịch  $H_2SO_4$  2.3 M ở  $25^\circ C$ , tốc độ quét  $0.5 V/s$  (Hình 5.1) như sau:



**Hình 5.1.** Đường Vôn-Ampe vòng của điện cực Pt trong dung dịch  $H_2SO_4$  2.3 M ở  $25^\circ C$ , tốc độ quét  $0.5 V/s$

Pic  $A_1$  ứng với phản ứng:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

Pic  $A_2$  ứng với phản ứng:  $H_{\text{happhu}} \rightarrow H^+ + e$

Pic  $A_3$  ứng với phản ứng:  $H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Pic  $C_2$  ứng với phản ứng:  $H^+ + e \rightarrow H_{\text{happhu}}$

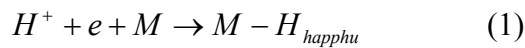
Pic  $C_1$  ứng với phản ứng:  $2H_{\text{happhu}} \rightarrow H_2$

Còn Pic  $C_3$  ứng với sự khử oxyt platin

Phản ứng tạo thành  $H_{\text{happhu}}$  xảy ra dễ hơn phản ứng thoát khí hydro.

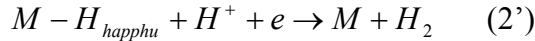
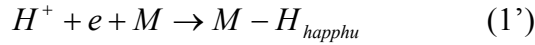
Sự tồn tại  $H_{\text{happhu}}$  làm xuất hiện các cơ chế sau:

- Cơ chế A:





- Cơ chế B:



### 2.3. Cơ chế xúc tác điện hóa của phản ứng thoát hydro:

2.3.1. Sự thoát hydro theo cơ chế A, B trong đó giai đoạn 1 hoặc 1' không chế tốc độ phản ứng. Khi ấy:

$$\vec{V}_1 = \vec{k}_{(1)} C_{H^+} (1 - \theta) \quad (5.4)$$

trong đó  $\theta$ : độ phủ bề mặt của  $H_{\text{happhu}}$

vì giai đoạn 1 là chậm nên hydro hấp phụ không thể có giá trị  $\theta$  cao và  $1 - \theta \approx 1$ .

$$\vec{V}_1 = \vec{k}_{(1)} C_{H^+}$$

và

$$-i = F \vec{k}_{(1)} C_{H^+} = F \vec{k}_{(11)} C_{H^+} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_1)F\varphi}{RT}\right]$$

trong đó:

$\vec{k}_{(11)}$ : giá trị của  $k_I$  tại  $\varphi = 0$

$(1 - \alpha_1)$ : hệ số chuyển điện tích của quá trình catốt trong phản ứng 1.

$$\log|-i| = \log F \vec{k}_{(11)} + \log C_{H^+} - \left[\frac{(1 - \alpha_1)F\varphi}{2.303RT}\right] \quad (5.5)$$

khi  $\alpha_1 = 0.5$  thì độ dốc Tafel bằng:

$$\frac{\partial \log|-i|}{\partial \varphi} = (120mV)^{-1} \text{ hay } \frac{\partial \log \varphi}{\partial \log|-i|} = 120mV$$

2.3.2. Sự thoát hydro theo cơ chế A, giai đoạn 2 là chậm.

$$-i = 2F \vec{k}_{(2)} \theta^2 \quad (5.6)$$

$\vec{k}_{(2)}$ : hằng số tốc độ của phản ứng hóa học, không phụ thuộc vào điện thế.

Khi quá trình ổn định thì  $\theta$  coi như không đổi và  $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$  hoặc ta có:

$$\vec{V}_1 = \overleftarrow{V}_1 + \vec{V}_2 \quad (5.7)$$

nếu  $\vec{V}_2 \ll \vec{V}_1$  tại mọi điều kiện và ở lân cận điện thế thuận nghịch  $\vec{V}_2 < \overleftarrow{V}_1$  thì chúng ta coi như phản ứng 1 là phản ứng cân bằng. Khi đó:

$$\vec{V}_1 = \overleftarrow{V}_1$$

tức là:

$$\vec{k}_1 C_{H^+} (1 - \theta) = \overleftarrow{k}_1 \theta$$

vì  $\vec{k}_1, \overleftarrow{k}_1$  đều phụ thuộc vào điện thế nên:

$$\underbrace{\vec{k}_{(11)} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_1)F\varphi}{RT}\right]}_{\vec{k}_1} C_{H^+} (1 - \theta) = \underbrace{\overleftarrow{k}_{(11)} \exp\left[\frac{\alpha_1 F\varphi}{RT}\right]}_{\overleftarrow{k}_1} \theta \quad (5.8)$$

sau khi biến đổi ta được:

$$\theta = \frac{K_1 C_{H^+} \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right)}{1 + K_1 C_{H^+} \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right)} \quad (5.9)$$

trong đó:

$$K_1 = \frac{\vec{k}_{11}}{\overleftarrow{k}_{11}} \text{ ở gần điện thế cân bằng.}$$

$$K_1 C_{H^+} \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right) \ll 1 \text{ và do đó (5.9) trở thành:}$$

$$\theta = K_1 C_{H^+} \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right) \quad (5.10)$$

thế (5.10) vào (5.6) ta có:

$$-i = 2F \vec{k}_2 K_1^2 C_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{2F\varphi}{RT}\right)$$

$$\text{suy ra: } \log|-i| = \log(2F \vec{k}_2 K_1^2) + 2\log C_{H^+} - \frac{2F\varphi}{2.303RT} \quad (5.11)$$

$$\text{ta có độ dốc Tafel: } \frac{\partial \log|-i|}{\partial \varphi} = (30mV)^{-1} \text{ hay } \frac{\partial \log \varphi}{\partial \log|-i|} = 30mV$$

**2.3.3. Sự thoát hydro theo cơ chế B với gia đoạn 3 không chế quá trình.**

$$\vec{V}_3 = \vec{k}_3 C_{H^+} \theta \quad (5.12)$$

$\vec{k}_3$ : phụ thuộc vào điện thế

- Ở điện thế thấp:

$\vec{V}_1, \overleftarrow{V}_1$  nhanh hơn  $\vec{V}_3$  nhiều và có thể tìm được  $\theta$  theo trên., sau đó thay giá trị  $\theta$  vào (5.12) ta có:

$$\begin{aligned} -i &= 2F \vec{k}_{31} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right) K_1 C_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right) \\ -i &= 2F \vec{k}_{31} K_1 C_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{(2-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right) \\ \log|-i| &= \log(2F \vec{k}_{31} K_1) + 2\log C_{H^+} - \frac{(2-\alpha_3)F\varphi}{RT} \end{aligned} \quad (5.13)$$

khi  $\alpha_3=0.5$  thì độ dốc Tafel bằng  $(40 mV)^{-1}$ .

- Ở quá thế cao:

$\vec{V}_3 \gg \overleftarrow{V}_1$  và  $\vec{V}_1 = \vec{V}_3$  thì:

$$\vec{k}_{(11)} \exp\left[\frac{-(1-\alpha_1)F\varphi}{RT}\right] C_{H^+} (1-\theta) = \vec{k}_{(31)} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right] \theta$$

Nếu  $\alpha_1 = \alpha_3$  thì  $\theta$  không phụ thuộc vào điện thế và:

$$-i = 2F \vec{k}_{31} K C_{H^+} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right)$$

trong đó: 
$$K = \frac{\vec{k}_{11}}{\vec{k}_{31} + \vec{k}_1} = \theta$$

$$\log|-i| = \log(2F \vec{k}_{31} K) + \log C_{H^+} - \frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{2.303RT} \quad (5.14)$$

khi  $\alpha_3=0.5$  thì độ dốc Tafel bằng  $(120 \text{ mV})^{-1}$ .

## **Đề cương chi tiết**

**Môn học: ĐIỆN HÓA LÝ THUYẾT**

**Lý thuyết: 30 tiết      Thí nghiệm: 15 tiết**

**Người soạn: ThS. Lê Ngọc Trung**

### **I. Mục đích:**

Môn học này nhằm cung cấp cho sinh viên năm thứ 4 ngành công nghệ điện hóa và ăn mòn bảo vệ kim loại kiến thức cơ bản để đi sâu tìm hiểu các môn học chuyên ngành.

### **II. Nội dung:**

Chương 1: Lớp điện tích kép

Chương 2: Động học các quá trình điện cực

Chương 3: Các phương pháp nghiên cứu động học quá trình điện cực

Chương 4: Động học các quá trình điện cực thường gặp

Chương 5: Một số các quá trình điện cực đặc biệt.

### **III. Tài liệu tham khảo:**

1/ Trương Ngọc Liên; “Lý thuyết điện hóa”; ĐHBK Hà Nội, 1982.

2/ Trương Ngọc Liên; “Lý thuyết điện hóa”; NXB KH&KT, 2000.

3/Christopher M.A Brett; “Electrochemistry. Principles, methods and applications”; Oxford University Press, 1994.

4/ H.R Thirsk, J.A. Harrison; “ A guide to study of electrode kinetics”; Academic Press. London and New York, 1972.