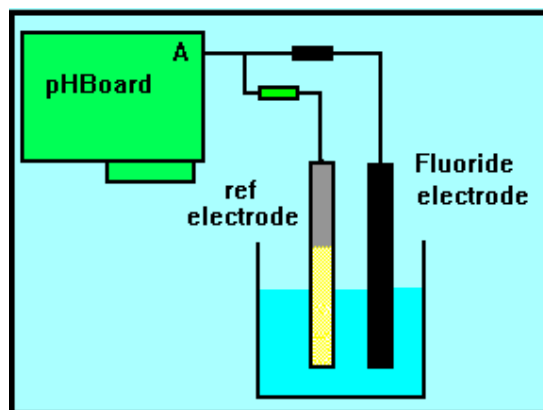


# NGUYỄN KHƯƠNG

## GIÁO TRÌNH



# ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

# MỤC LỤC

Mở đầu .....	5
<i>Chương I. Đặc điểm các quá trình điện hóa.....</i>	<i>6</i>
<i>Chương II. Tốc độ phản ứng điện hóa, sự phân cực điện hóa .....</i>	<i>12</i>
<i>Chương III. Động học các quá trình khuếch tán.....</i>	<i>18</i>
<i>Chương IV. Phương pháp cực phổ.....</i>	<i>27</i>
<i>Chương V. Động học các quá trình khử <math>H_3O^+</math> trên catot .....</i>	<i>34</i>
<i>Chương VI. Động học các quá trình khử oxi hòa tan trên catot .....</i>	<i>46</i>
<i>Chương VII. Sự oxi hóa anot kim loại .....</i>	<i>56</i>
<i>Chương VIII. Cơ sở điện hóa quá trình ăn mòn kim loại .....</i>	<i>67</i>
<i>Chương IX. Bảo vệ kim loại .....</i>	<i>92</i>
Câu hỏi và bài tập.....	100
Tài liệu tham khảo .....	104

## MỞ ĐẦU

Trong phần nhiệt động lực học về nguyên tố Ganvani, chúng ta đã nghiên cứu các quá trình cân bằng trên ranh giới pha điện cực – dung dịch cùng những quy luật điện hóa ở trạng thái cân bằng. Đặc trưng điển hình của quá trình cân bằng điện cực là không có sự lưu thông dòng điện bên ngoài.

Trong phần động học các quá trình điện cực chúng ta sẽ nghiên cứu các quá trình bất thuận nghịch trên ranh giới pha điện cực – dung dịch. Đặc trưng quan trọng nhất của quá trình bất thuận nghịch này là có dòng điện lưu thông bên ngoài. Tốc độ phản ứng trên điện cực có liên quan tới tham số thời gian và đặc biệt liên quan tới sự chuyển dịch thế điện cực ra khỏi trạng thái cân bằng. Như vậy để nghiên cứu động học các quá trình điện cực chúng ta phải vận dụng những quy luật của động hóa học, đồng thời phải kết hợp với những đặc trưng riêng của quá trình điện hóa.

Phản ứng điện hóa cũng bao gồm nhiều giai đoạn sơ cấp, giai đoạn chậm nhất sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình. Tốc độ phản ứng điện hóa cũng phụ thuộc vào năng lượng hoạt động hóa điện hóa, chịu ảnh hưởng của điện trường lớp điện kép và nhiều tham số khác.

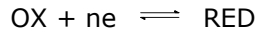
Động học điện hóa có liên quan chặt chẽ động học các quá trình ăn mòn điện hóa và bảo vệ điện hóa chống ăn mòn kim loại. Sử dụng những thành quả của động học điện hóa cho phép người ta nghiên cứu cơ chế ăn mòn cũng như đo nhanh tốc độ ăn mòn điện hóa và trên cơ sở đó có khả năng thực hiện các biện pháp có hiệu quả chống ăn mòn điện hóa, bảo vệ kim loại.

## ĐẶC ĐIỂM CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

### I. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA.

#### 1. Thế cân bằng và sự lệch khỏi thế cân bằng.

Nếu trên ranh giới điện cực dung dịch có tồn tại cân bằng:



Thì quá trình điện cực ứng với trạng thái cân bằng là quá trình thuận nghịch. Thế điện cực ứng với trạng thái cân bằng này gọi là thế điện cực cân bằng. Ở trạng thái cân bằng điện cực, tốc độ oxy hóa sẽ bằng tốc độ khử, ta không quan sát thấy có một biến đổi vĩ mô nào.

Nếu vì một lý do nào đó thế cân bằng không được thiết lập trên bề mặt điện cực nhúng vào dung dịch muối hòa tan của nó thì kim loại có thể bị hòa tan liên tục, hoặc được kết tủa liên tục lên bề mặt điện cực. Quá trình điện cực ứng với trạng thái này là quá trình điện cực bị phân cực hay nói cách khác điện cực ở trạng thái bất thuận nghịch.

Nếu ta có hai kim loại nhúng vào hai dung dịch muối của chúng, thì trên cả hai bề mặt điện cực sẽ thiết lập các thế cân bằng. Nếu kim loại một có (1cb dương hơn thế (2cb, khi nối mạch điện tử sẽ chuyển từ điện cực hai sang điện cực một ở mạch ngoài

$$\varphi_1^{cb} - \varphi_2^{cb} = E > 0$$

Hệ làm việc như một pin điện. Khi ở mạch ngoài có dòng điện lưu thông I ( I > 0, trạng thái cân bằng ở mỗi bề mặt điện cực bị phá vỡ. Sự chuyển điện tử từ kim loại hai sang kim loại một, sẽ làm cho thế kim loại hai lệch về phía dương hơn. Ở các giá trị dương hơn của anot, khả năng chuyển cation kim loại vào dung dịch tăng lên (tức khả năng oxy hoá kim loại tăng lên). Trên bề mặt anot tốc độ oxy hóa lớn hơn tốc độ khử ion kim loại. Trên bề mặt catot thì ngược lại, tốc độ khử cation kim loại lớn hơn tốc độ oxy hóa kim loại.

Tốc độ quá trình (oxy hóa hay khử) trên ranh giới bề mặt điện cực - dung dịch được đo bằng số mol ion chuyển qua ranh giới kim loại dung dịch trên một đơn vị diện tích bề mặt trong một đơn vị thời gian. Ion là những tiểu phân tích điện, sự chuyển động của chúng tạo nên dòng điện, vì thế tốc độ oxy hóa và tốc độ khử được đo bằng mật độ dòng điện.

$$VOx = ia \quad \text{và} \quad VKh = ik$$

ia là mật độ dòng anot, xác định tốc độ quá trình oxy hóa,

ik là mật độ dòng catot, xác định tốc độ quá trình khử.

Khi dòng điện lưu thông ở mạch ngoài I, thế anot lệch về phía dương gọi là sự phân cực anot, khi đó ia > ik, tốc độ tổng cộng sẽ đo được trên đồng hồ điện :

$$i_A = i_a - i_k$$

Ngược lại với quá trình anot, thế cân bằng của catot sẽ lệch về hướng âm, khả năng khử ion kim loại tăng lên, tốc độ ik > ia, và tốc độ tổng cộng trên bề mặt catot sẽ là:

$$i_K = i_k - i_a$$

Khi ngắt mạch điện, trạng thái cân bằng trên mỗi điện cực sẽ được thiết lập.

$$i_a = i_k = i_0$$

Và  $i_A = i_K = 0$

Mật độ dòng i0 là dòng trao đổi, do sự trao đổi không ngừng của ion kim loại trên ranh giới bề mặt kim loại - dung dịch với tốc độ như nhau.

Tương tự cũng xảy ra nếu ta dùng một nguồn điện ngoài ví dụ như ắc quy, có sức điện động E lớn hơn sức điện động pin trên, nối cực dương của ắc quy với điện cực thứ hai, tức phân cực anot nó, còn cực âm ắc quy nối với điện cực thứ nhất tức phân cực catot nó. Điện tử sẽ được ắc quy hút từ điện cực hai sang điện cực một, các quá trình điện cực sẽ diễn ra giống như trường hợp pin hoạt động bình thường. Tuy nhiên nhờ chủ động thay đổi độ lớn điện thế đặt vào hệ ta có thể điều khiển tốc độ quá trình điện cực thay đổi theo ý muốn.

Giả sử thế catot lệch khỏi thế cân bằng một đại lượng

$$\Delta\varphi_k = \varphi_{cb} - \varphi_k \tag{1.1}$$

Tương tự trên anot ta có:

$$\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_{cb} \tag{1.2}$$

((k và ((a là độ lớn phân cực catot và anot.

Giữa  $\eta$  và  $i$  có quan hệ với mật độ dòng  $i_k$  và  $i_a$  dưới một dạng nào đó, tức là:

$$\eta = f(i_k) \quad \text{và} \quad \eta = f(i_a)$$

Các đường cong biểu thị mối quan hệ giữa thế điện cực và mật độ dòng hay thường hơn logarit mật độ dòng được gọi là đường cong phân cực

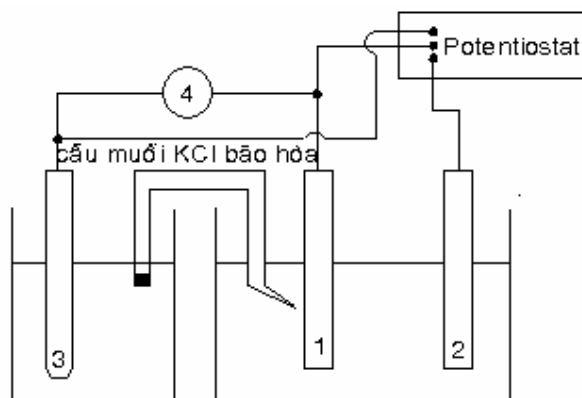
Hình dạng các đường cong  $\eta = f(i)$  biểu thị quá trình điện hoá diễn ra trên bề mặt điện cực – dung dịch.

Đường cong phân cực (anot hay catot) được trình bày trên hệ trục vuông góc, trong đó trên trục đứng thẳng người ta thường ghi thế điện cực còn trên trục ngang ghi mật độ dòng  $i$  hoặc  $\lg i$ .

Để xác định thực nghiệm các đường cong phân cực trên thực tế người ta thường sử dụng hai phương pháp: Phương pháp galvanostatic và phương pháp potentiostatic.

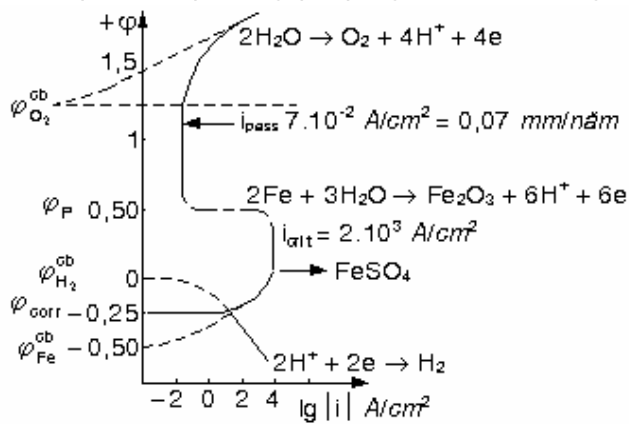
Trong phương pháp galvanostatic, người ta làm thay đổi mật độ dòng từng bước nhảy nhờ potentiostat, đồng thời xác định thế ổn định tương ứng với mỗi giá trị của dòng. Trong phương pháp potentiostatic người ta làm thay đổi thế từng bước nhảy, giữ ở thế này nhờ máy potentiostat, đo dòng ổn định tương ứng với mỗi giá trị của thế. Trên hình 1.1 có trình bày sơ đồ nguyên tắc đo đường cong phân cực có sử dụng máy đo potentiostat.

Phép đo đường cong phân cực được thực hiện chính xác với ba điện cực. Đôi khi, ví dụ đo điện trở phân cực (trong một số thiết bị trên thị trường) người ta thường dùng hệ thống hai điện cực trong đó có một điện cực làm luôn cả chức năng của điện cực phụ và điện cực so sánh. Điện cực đó cần phải có bề mặt càng lớn càng tốt (ít phân cực hay không phân cực) để cho sự phân cực trong bình đo không bao gồm phân cực của điện cực phụ. Ngoài ra còn có điện thế rơi trong dung dịch giữa hai điện cực cũng đáng kể. Điện thế này có thể được giảm nếu dùng điện cực so sánh riêng nối với mao quản Haber - Luggin (xem hình 1.1), nhờ phương pháp đo này, điện thế phân cực điện cực được đo một cách trực tiếp. Mặc dù có sử dụng mao quản Luggin - Haber nhưng cần phải lưu ý, điện thế rơi vẫn có thể đưa đến một sự sai lệch khỏi đường Tafel, đặc biệt khi mật độ dòng lớn và độ dẫn điện của dung dịch nhỏ. Nếu như điện thế rơi đáng kể thì cần phải có sự hiệu chỉnh kết quả đo phân cực để thu được đường cong phân cực thật của hệ điện hóa.



Hình 1.1. Sơ đồ đo đường cong phân cực với potentiostat  
1- Điện cực nghiên cứu (WE); 2- Điện cực phụ (CE);  
3- Điện cực so sánh (RE); 4- Milivon kế tổng trở cao.

Để làm quen với phương pháp nghiên cứu đường cong phân cực, ta có thể lấy ví dụ về sắt



Hình 1.2. Đường cong phân cực anot của sắt trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

(Fe) bị phân cực anot trong dung dịch 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bắt đầu phân cực từ điện thế ăn mòn (corr. Từ giá trị điện thế này, thế điện cực sẽ tăng dần theo hướng dương hơn bằng cách dùng potentiostat, dụng cụ này điều chỉnh mật độ dòng để giữ cho thế điện cực được chọn là ổn định. Sau mỗi bước nhảy thế khi đạt đến trạng thái ổn định thì quan hệ giữa ( và i được xác định. Đường cong phân cực thụ động được trình bày trên hình 1.2.

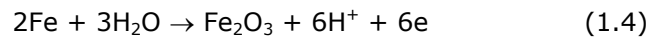
Sau khoảng điện thế mà ở đó giai đoạn chuyển điện tích quyết định tốc độ phản ứng, thì sắt hòa tan nhanh đến nỗi sản phẩm hòa tan sulfat sắt

(II) tạo thành một màng muối xốp ngay trên bề mặt điện cực. Tốc độ hòa tan sắt bây giờ được quyết định bởi tốc độ khuếch tán của sulfat sắt vào trong lòng dung dịch. Mật độ dòng anot trong trường hợp này có giá trị rất nhỏ, tương đương với tốc độ ăn mòn vào khoảng 2mm/năm). Ở thế điện cực + 0,50V, mật độ dòng anot giảm tương đối đột ngột hàng ngàn lần do tạo thành màng oxyt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đặc sít. Tốc độ hòa tan của màng oxyt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong axit được quyết định bởi tốc độ của phản ứng sau:

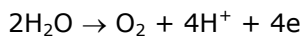


Phản ứng này là phản ứng hóa học bình thường không phụ thuộc vào thế điện cực.

Màng oxyt gồm chủ yếu là Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tạo ra theo phản ứng:



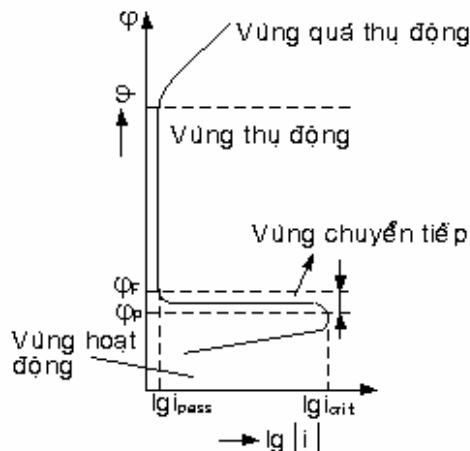
Màng oxyt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rất mỏng, có độ dày khoảng 5Å, không nhìn thấy được. Nếu ở trạng thái thụ động mà dòng phân cực anot bị ngắt thì màng oxyt sẽ tan dần vào trong dung dịch axit và kim loại hoạt động trở lại ở điện thế hoạt hóa Flade ((F) (điện thế (F mang tên nhà hóa học người Đức nghiên cứu về thụ động của sắt). Thông thường thì (F trùng với (pø là thế điện cực bắt đầu thụ động khi phân cực anot. Ở điều kiện thụ động mà thế điện cực chuyển về phía dương hơn điện thế cân bằng của oxy I) thì sự oxy hóa của nước sẽ xảy ra:



Trong vùng điện thế đó cũng có thể xảy ra phản ứng anot:

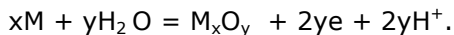


Không phải tất cả các kim loại đều bị thụ động theo kiểu của sắt trong môi trường axit, song người ta thường dùng sơ đồ đường cong thụ động của sắt để xem xét một vài tính đặc trưng (xem hình 1.3).



Hình 1.3. Sơ đồ đường cong phân cực đối với kim loại có khả năng bị thụ động khi phân cực anot.

Từ sơ đồ hình (1.3) có thể quan sát thấy vùng hoạt động, vùng thụ động và vùng quá thụ động của những kim loại bị thụ động khi phân cực anot. Các giá trị đặc trưng của đường cong phân cực đó là: Điện thế thụ động ( $\phi$ ): Giá trị của nó phụ thuộc vào bản chất kim loại, pH của môi trường và tuân theo phương trình (1.2) đối với Fe hay tổng quát cho một kim loại M theo phản ứng:



Điện thế (Me /oxit được tính:

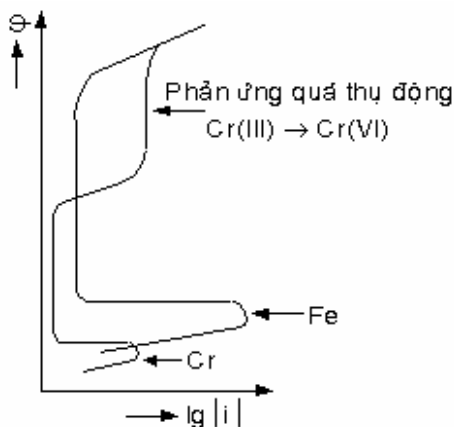
$$\phi_{M/oxit} = \phi_{Me/oxit}^0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} \quad (1.6)$$

$$\text{Hoặc: } (\text{Me/oxit} = \bar{G} \text{ ở } 250C) \quad (16a)$$

Giá trị (Me/oxit thay đổi đối với từng kim loại. Ví dụ:

$$\phi_{Cr/oxitCr}^0 < \phi_{Ni/oxitNi}^0 < \phi_{Fe/oxitFe}^0$$

*Mật độ dòng tới hạn icrit*: Là giá trị cần thiết để chuyển kim loại vào trạng thái thụ động. Đồng thời icrit cũng phụ thuộc vào bản chất kim loại. Ví dụ trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N,  $icrit_{Cr} < icrit_{Fe}$ . Như vậy khi tạo hợp kim sắt với crôm thì hợp kim thu được sẽ dễ dàng chuyển vào trạng thái thụ động. Trên hình (1.4) biểu diễn đường cong thụ động của Cr và Fe



Hình 1.4. Sự khác nhau về bản chất của Cr và Fe khi chúng được phân cực anot trong cùng một dung dịch axit.

Qua ví dụ trên ta thấy việc nghiên cứu đường cong phân cực sẽ cung cấp cho ta các thông số về cơ chế và tốc độ phản ứng của quá trình điện cực.

## 2. Đặc điểm phản ứng điện hóa.

Trong pin điện hay trong bình điện phân phản ứng trên anot là phản ứng oxy hóa, còn phản ứng trên catot là phản ứng khử.

Các phản ứng oxy hóa và khử ở điện cực là những phản ứng di thể, vì nó diễn ra trên ranh giới pha kim loại dung dịch. Bất kỳ phản ứng điện cực nào cũng bao gồm hàng loạt giai đoạn nối tiếp nhau. Thoạt đầu các chất phản ứng từ trong lòng dung dịch chuyển đến bề mặt lớp điện kép và tham gia vào lớp điện kép, bằng khuếch tán, đối lưu hay điện di.

Giai đoạn tiếp theo là giai đoạn phản ứng điện hóa thuần túy. Giai đoạn này các ion tham gia vào lớp điện kép Helmholtz, khử vỏ hydrat và bị khử điện trên catot hay bị oxy hóa trên anot.

Giai đoạn tiếp theo là giai đoạn tạo thành pha mới. Nếu là chất khí thì bao gồm ba giai đoạn như: Các nguyên tử kết hợp với nhau tạo thành phân tử sau khi hấp phụ lên bề mặt điện cực, các phân tử kết hợp nhau tạo thành bọt khí; các bọt khí thoát khỏi bề mặt điện cực.

Nếu sản phẩm là chất rắn, ví dụ như kim loại thì giai đoạn ba là giai đoạn tạo thành mạng lưới tinh thể. Còn nếu ion là sản phẩm của phản ứng điện cực thì giai đoạn ba là giai đoạn chuyển ion vào lòng dung dịch.

Theo quan điểm của động hóa học, giai đoạn chậm nhất sẽ là giai đoạn quyết định tốc độ toàn bộ quá trình.

Nếu tốc độ phản ứng điện hóa diễn ra chậm nhất thì tốc độ chung của quá trình được xác định bằng tốc độ phản ứng điện hóa. Động học của quá trình do tốc độ phản ứng điện hóa quyết định được gọi là động học điện hóa.

Nếu giai đoạn khuếch tán diễn ra chậm nhất thì tốc độ chung của quá trình được xác định bằng tốc độ khuếch tán. Động học của quá trình do tốc độ khuếch tán quyết định được gọi là động học khuếch tán.

### 3. Phân cực và quá thế.

Sự phân cực điện cực là sự lệch thế điện cực khỏi thế cân bằng, khi đó dòng điện lưu thông qua mạch ngoài khác không. Độ phân cực là một hàm số nào đó của mật độ dòng điện anot hay catot.

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{cb} = f(i)$$

Tùy thuộc vào nguyên nhân đã gây ra sự lệch thế anot về phía dương, thế catot về phía âm mà người ta chia ra các loại phân cực sau:

#### a. Sự phân cực nồng độ:

Nguyên nhân sự phân cực nồng độ là do sự khuếch tán chậm các chất phản ứng gây ra sự kìm hãm tốc độ điện cực. Sự khuếch tán các chất phản ứng (cation, O<sub>2</sub>...) đến bề mặt catot, hoặc sự chuyển các anion (OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>...) đến bề mặt anot, diễn ra chậm là cản trở lớn nhất và đã giới hạn tốc độ toàn bộ quá trình điện cực. Sự khuếch tán chậm các chất phản ứng đã gây ra sự phân cực nồng độ, vì thế phân cực nồng độ còn được gọi là quá thế nồng độ hay quá thế khuếch tán.

#### b. Quá thế điện hóa:

Quá thế điện hóa xuất hiện là do phản ứng giữa các tiểu phân với điện cực diễn ra chậm. Sự trao đổi điện tử giữa các tiểu phân với bề mặt điện cực gặp phải một trở ngại nào đó, thường là năng lượng hoạt động hóa của phản ứng cao. Người ta thường gọi giai đoạn này là giai đoạn phản ứng điện cực bị kìm hãm bởi giai đoạn chuyển điện tích.

Ví dụ sự oxy hóa Fe diễn ra ở anot theo các giai đoạn sau đây:

1.  $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)} + e$
2.  $\text{Fe(OH)} \rightarrow \text{Fe(OH)}^+ + e$
3.  $\text{Fe(OH)}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$

Giai đoạn hai là giai đoạn có năng lượng hoạt hóa cao nhất, diễn ra chậm nhất, nên nó xác định động học của toàn bộ quá trình anot.

#### c. Quá thế trong sự hình thành pha mới:

Sự hình thành lớp tinh thể trên bề mặt điện cực, sự tạo thành bọt khí... Sự biến đổi hóa học sau giai đoạn điện hóa là những giai đoạn riêng diễn ra chậm, nên đã hạn chế tốc độ toàn bộ quá trình điện cực.

#### d. Quá thế điện trở : (quá thế ohm)

Quá trình điện cực thường có kèm theo sự hình thành các lớp oxyt, bazơ hay muối khó tan, bám chặt vào bề mặt điện cực, ngăn cản phản ứng điện cực. Trong trường hợp phổ biến hơn điện trở cao của lớp dung dịch giữa hai điện cực đã làm xuất hiện một độ giảm thế ohm (IR). Ta có thể làm giảm hiệu ứng này bằng cách dùng mao quản Luggin-Haber (hình 1.1) có một đầu đặt sát bề mặt điện cực khảo sát. Tuy nhiên không thể triệt tiêu hoàn toàn điện trở thuần giữa điện cực nghiên cứu và đầu của mao quản Luggin-Haber. Giá trị điện thế rơi phụ thuộc mật độ dòng điện, độ dẫn điện của dung dịch và khoảng cách giữa điện cực nghiên cứu và mao quản. Điện thế rơi tuân theo định luật Ohm. Điện thế rơi có giá trị đáng kể khi mật độ dòng lớn và độ dẫn điện của dung dịch thấp. Điện thế rơi làm tăng phân cực, làm lệch đường Tafel.

Quá thế điện hóa, quá thế hình thành pha mới, quá thế điện trở trong đa số trường hợp tập trung trên ranh giới điện cực dung dịch. Còn phân cực nồng độ lại xảy ra trong lớp khuếch tán là hậu quả của sự khuếch tán chất phản ứng diễn ra chậm.

Quá thế điện hóa ngoài sự phụ thuộc mật độ dòng điện, còn phụ thuộc vào bản chất, trạng thái bề mặt điện cực, bản chất chất tham gia phản ứng, nhiệt độ, nồng độ chất phản ứng và thành phần dung dịch, còn phân cực nồng độ hay quá thế khuếch tán phụ thuộc vào mật độ dòng điện và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ khuếch tán chất phản ứng.

### 4. Đường cong phân cực catot.

Đường cong phân cực catot mô tả tốc độ khử các chất phản ứng phụ thuộc vào thế điện cực. Có thể sử dụng phương pháp potentiostatic hay galvanostatic để xây dựng đường cong phân cực catot (hình 1.5).



Hình 1.5. Đường cong phân cực catot.

Trên đường cong này có thể chia làm ba miền:

- Miền động học điện hóa,
- Miền động học hỗn hợp,
- Miền động học khuếch tán.

Khi lệch khỏi thế cân bằng (cb một ít quá trình tuân theo quy luật động học điện hóa. Ở đây thường quan sát thấy có sự phụ thuộc tuyến tính giữa  $\lg i_K$  vào  $\lg i_K$  theo phương trình Tafel:

$$\eta_K = a + b \lg i_K$$

Càng phân cực catot tốc độ phản ứng càng tăng, sự chênh lệch nồng độ chất phản ứng ở bề mặt điện cực và trong dung dịch càng lớn, đến một giá trị nào đó của thế, tốc độ khuếch tán đạt đến giá trị giới hạn. Tại đó dù có thay đổi thế điện cực về phía âm bao nhiêu, tốc độ phản ứng cũng không thay đổi, mật độ dòng catot ở điều kiện giới hạn này được gọi là dòng giới hạn catot  $i_{l,c}$ .

## Chương II

# TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA, SỰ PHÂN CỰC ĐIỆN HÓA

### I. CÁC BIỂU THỨC ĐỐI VỚI TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA.

Chúng ta xét trường hợp phân cực điện cực kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó bằng nguồn điện ngoài. Giả sử dung dịch không chứa chất oxy hóa nào khác, không có sự hấp phụ điện cực, quá trình khuếch tán là đủ nhanh.

Tốc độ tan của kim loại quan sát được trên đồng hồ ampe kế là hiệu của tốc độ quá trình anot ia và quá trình catot ik

$$i_A = i_a - i_k \quad (2.1)$$

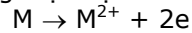
Tương tự ta có tốc độ khử ion trên catot:

$$i_K = i_k - i_a \quad (2.2)$$

Trong điều kiện cân bằng:

$$\begin{aligned} i_K &= i_A = 0 \\ i_k &= i_a = i_0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Chúng ta khảo sát chi tiết phản ứng điện cực:



Giả thiết các phản ứng thành phần là những phản ứng đơn phân tử. Theo động hoá học, tốc độ quá trình anot:

$$V_a = i_a = k_1 a^0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.4)$$

Theo quy ước hoạt độ kim loại nguyên chất bằng đơn vị:

$$a^0 = 1$$

$$\text{Nên} \quad V_a = i_a = k_1 i \quad (2.5)$$

Tương tự tốc độ quá trình catot:

$$V_K = i_k = k_2 \cdot C' \cdot e^{-E_k/RT} \quad (2.6)$$

$E_a, E_k$  là năng lượng hoạt động hóa của các phản ứng anot và catot.

$k_1, k_2$  là hằng số tốc độ phản ứng anot và catot

$C'$  là nồng độ cation trực tiếp tham gia phản ứng, giữa nồng độ  $C'$  và nồng độ trung bình của dung dịch  $C$  liên hệ với nhau theo định luật thống kê Boltzman.

$$C' = C \cdot e^{\left(\frac{-2F\psi_1}{RT}\right)} \quad (z = 2) \quad (2.7)$$

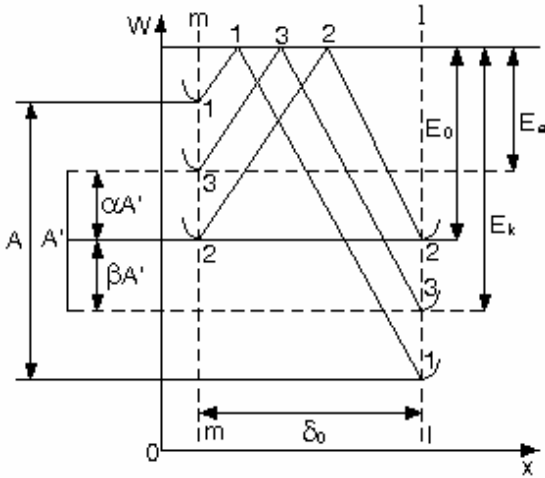
(1 là thể khuếch tán của lớp điện kép.

Các phương trình (2.4) và (2.6) là những phương trình động học bình thường.

Từ thực nghiệm đã chứng tỏ tốc độ phản ứng điện hóa thay đổi cùng với sự thay đổi thế điện cực. Sự dịch chuyển thế điện cực khỏi giá trị cân bằng làm cho năng lượng hoạt hóa của phản ứng điện cực thay đổi, dẫn đến tốc độ phản ứng điện cực thay đổi.

Nếu chúng ta tìm thấy mối quan hệ giữa năng lượng hoạt động hóa  $E_a, E_k$  vào độ chuyển dịch thế khỏi thế cân bằng thì nhờ phương trình (2.4) và (2.6) ta có thể xác định được sự phụ thuộc giữa ia và ik vào ( $\psi_1$ ). Để làm điều này chúng ta sử dụng lại giản đồ năng lượng đã trình bày ở chương V (hình 5.2).

Trên hình 2.1 trình bày sơ đồ biến đổi năng lượng của các ion kim loại khi chuyển chúng từ bề mặt điện cực vào dung dịch và ngược lại.



Hình 2.1. Sự biến đổi năng lượng ion khi phân cực anot.

Độ lớn công chuyển thuận nghịch 1mol ion kim loại vào dung dịch ứng với khoảng A trên hình 2.1 chính bằng hiệu thế năng của cation trên bề mặt điện cực và thế năng cation bị solvat hóa nằm cách bề mặt điện cực một khoảng (0. Các ion nằm trên bề mặt Helmholtz chịu tác dụng một thế:

$$\psi_{cb} = \varphi_a - \psi_1$$

(cb thế phần đặc Helmholtz  
(a thế của toàn bộ lớp điện kép  
(1 thế phần khuếch tán lớp điện kép

Công  $A_{max} = ZF(\psi_{cb})$ . Chấp nhận rằng khi chuyển 1mol ion kim loại ra dung dịch thì năng lượng trung bình ion trong kim loại giảm xuống một giá trị bằng đúng giá trị năng lượng trung bình 1mol ion trong dung dịch được nâng lên, vì thế:

$$0,5A = 0,5ZF\psi_{cb}.$$

Giá trị (cb phụ thuộc bản chất kim loại, nồng độ ion kim loại trong lớp điện kép. Nếu nồng độ ion kim loại trong lớp điện kép thay đổi thì (cb sẽ thay đổi theo.

Khi phân cực anot kim loại, ion kim loại tan ra. Đường cong 3,3,3 trên hình ứng với trạng thái này. Hiệu thế năng giữa các cation kim loại trên bề mặt điện cực và trong dung dịch  $G = ZF(\psi_{cb})$ , đồng thời  $G < A_{max}$  và ( ( (cb.

Từ hình 2.1 ta có:

$$E_a = E_0 - \alpha A' = E_0 - \alpha ZF\psi_{cb}$$

$$E_k = E_0 + \beta A'' = E_0 + \beta ZF(\psi_{cb})$$

(2.8) Ở đây ( ( là một phần công G ( ( + ( = 1)

Từ biểu thức (2.8) ta thấy năng lượng hoạt động hóa  $E_a, E_k$  gồm hai phần:

- Phần không đổi  $E_0$
- Phần thay đổi theo thế ( - (ZF( và + (ZF(

$$\text{Biết rằng thế chung của lớp điện kép } (a = ( + (1) \quad (2.9)$$

Ở đây ( là thế phần đặc Helmholtz của lớp điện kép.

(1 là thế phần khuếch tán của lớp điện kép.

Từ (2.9) ta có ( = (a - (1 thay biểu thức này vào (2.8) ta thu được:

$$E_a = E_0 - \alpha ZF(\varphi_a - \psi_1)$$

$$E_k = E_0 + \beta ZF(\varphi_a - \psi_1) \quad (2.10)$$

Giá trị tuyệt đối của bước nhảy thế (a trên ranh giới điện cực - dung dịch là không thể đo được. Thuận lợi hơn người ta không biểu thị năng lượng hoạt hóa  $E_a$  và  $E_k$  theo (a mà theo độ chuyển dịch thế khỏi giá trị cân bằng đo theo thế điện cực tiêu chuẩn hydro.

Ta đặt (a = ( + const

Ở đây ( là thế đo theo thế tiêu chuẩn hydro và ((a = ((

Ở điều kiện cân bằng (a(cb) = (cb + const

$$\varphi = \varphi_{cb} + \Delta\varphi$$

$$\text{Vì vậy } (a = (cb + (( + cons \quad (2.11)$$

Đặt biểu thức (2.11) vào (2.10) ta có:

$$E_a = E_0 - \alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF - \alpha ZFconst$$

$$E_k = E_0 + \beta(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF + \beta ZFconst \quad (2.12)$$

$$\text{Vì } \varphi_{cb} + \Delta\varphi = \varphi$$

Trên hình 2.1 ta thấy :

Đường mm là bề mặt kim loại điện cực

ll là tâm những ion bị solvat hóa ở khoảng gần bề mặt điện cực nhất ((0)

Đường cong 1,1,1 mô tả trạng thái đầu khi điện cực vừa nhúng vào dung dịch. Lớp điện kép chưa hình thành.

Đường cong 2,2,2 mô tả trạng thái cân bằng, ở đó tốc độ chuyển ion từ kim loại vào dung dịch và ngược lại là bằng nhau. Lớp điện kép đã được tạo thành.

Để đơn giản chúng ta giả thiết rằng khi chuyển từ trạng thái 1,1,1 sang trạng thái 2,2,2 các điểm ứng với mức năng lượng trung bình của cation trên bề mặt kim loại và trong dung dịch, dịch chuyển trên những khoảng cách bằng nhau, vì thế các đường cong năng lượng 1,1,1 và 2,2,2 có độ dốc như nhau.

$$\begin{aligned} \text{Nên} \quad E_a &= E_0 - (( - (1)ZF - (ZFconst \\ E_k &= E_0 + \beta(\varphi - \psi_1)ZF + \beta ZFconst \end{aligned} \quad (2.13)$$

Các biểu thức (2.12) và (2.13) là những dạng khác nhau của cùng một phương trình biểu thị sự phụ thuộc năng lượng hoạt hóa phản ứng điện cực vào thế điện cực. Các thế này là thế đo theo thế tiêu chuẩn hydro.

Đặt giá trị (2.12) và (2.13) vào các phương trình (2.5) và (2.6) ta sẽ tìm thấy sự phụ thuộc giữa  $i_a$  và  $i_k$  vào thế điện cực :

$$\begin{aligned} i_a &= k_1 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} = k_1 \cdot e^{\left[\frac{E_0 - \alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF - \alpha ZFconst}{RT}\right]} \\ &= k_1 \cdot e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \cdot e^{\left[\frac{\alpha ZFconst}{RT}\right]} \cdot e^{\left[\frac{\alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Và  $i_k = \dot{G}$

$$i_k = k_2 \cdot C' \cdot e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \cdot e^{\left[\frac{\beta ZFconst}{RT}\right]} \cdot e^{\left[\frac{\beta(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.15)$$

Nếu đặt  $K_1 = \dot{G}$

Và  $K_2 = \dot{G}$

Thì từ (2.14) ta có:

$$i_a = K_1 e^{\left[\frac{\alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.16)$$

Vì  $\varphi_{cb} + \Delta\varphi = \varphi$

Nên :  $i_a = K_1$

(2.17)

Trong điều kiện cân bằng ( $cb = const$ , nên từ (2.6) ta có:

$$\begin{aligned} i_a &= K_1 e^{\left[\frac{\alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} = K_1 \cdot e^{\left[\frac{\alpha\varphi_{cb}ZF}{RT}\right]} \cdot e^{\left[\frac{\alpha(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \\ i_a &= K_1^0 e^{\left[\frac{\alpha(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Đối với quá trình catot ta có:

$$i_k = K_2 \cdot C' \cdot e^{\left[\frac{\beta(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.19)$$

$$i_k = K_2 \cdot C' \cdot e^{\left[\frac{\beta\varphi_{cb}ZF}{RT}\right]} \cdot e^{\left[\frac{\beta(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]}$$

$$i_k = K_2^0 \cdot C' \cdot e^{\left[\frac{\beta(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.20)$$

Ở đây  $\hat{c}$

Biết  $( = (cb + (($

Nên từ (2.19) ta có:

$$i_k = K_2 \cdot C' \cdot e^{\left[\frac{\beta(\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.21)$$

Các biểu thức từ (2.14) đến (2.21) là những biểu thức khác nhau của phương trình động học điện hóa.

## **II. PHƯƠNG TRÌNH NERNST RÚT RA TỪ PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC ĐIỆN HÓA.**

**Ở trạng thái cân bằng ( $i = 0$ , thay các giá trị  $\dot{G}$  vào (2.19) và sau khi chú ý các phương trình trên ở điều kiện cân bằng:**

$$\begin{aligned} i_a &= i_k \\ \text{Từ các phương trình (4.6) và (4.19) ta có:} \\ i_a &= i_k = K_1 \cdot e^{\left[\frac{\alpha(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT}\right]} = K_2 \cdot C \cdot e^{\left[\frac{\psi_1 ZF}{RT}\right]} \cdot e^{\left[\frac{\beta(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \end{aligned}$$

Sau khi logarit hóa ta được:

$$\ln K_1 + \frac{\alpha(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} = \ln K_2 + \ln C - \frac{\beta(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} - \frac{\psi_1 ZF}{RT}$$

$$(\alpha + \beta)\varphi_{cb} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_2}{K_1} + (\alpha + \beta)\psi_1 - \psi_1 + \frac{RT}{ZF} \ln C$$

Chấp nhận  $( + ( = 1$

$$\varphi_{cb} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_2}{K_1} + \psi_1 - \psi_2 + \frac{RT}{ZF} \ln C$$

Biết  
Nên

$$\bar{I} = K_{cb}$$

(cb = G)

$$\varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C \quad (2.22)$$

Biểu thức (2.22) hoàn toàn trùng với phương trình Nernst rút ra bằng con đường nhiệt động.

### III. ĐƯỜNG CONG PHÂN CỰC

Từ các phương trình (2.8) và (2.21) nếu chấp nhận ( $\beta = 0$ ) thì ta có:

$$i_a = K_1 \cdot e^{\left[ \frac{\alpha(\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} = K_1 \cdot e^{\left[ \frac{\alpha\varphi ZF}{RT} \right]} \quad (2.23)$$

$$i_k = K_2 C^n \cdot e^{\left[ \frac{-\beta(\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} = K_2 C \cdot e^{\left[ \frac{-\beta\varphi ZF}{RT} \right]} \quad (2.24)$$

Với  $\hat{c} = C$

Đối với quá trình catot tốc độ phóng điện sẽ vượt quá tốc độ ion hóa và dòng điện lưu thông sẽ được xác định:

$$i_K = i_k - i_a$$

Từ các biểu thức (2.23) và (2.24) ta có:

$$i_K = i_k - i_a = i_0 \left( e^{\frac{-\beta\varphi ZF}{RT}} - e^{\frac{\alpha\varphi ZF}{RT}} \right) \quad (2.25)$$

Trong trường hợp tốc độ oxy hóa vượt quá tốc độ khử tương tự như trên ta có:

$$i_A = i_a - i_k = i_0 \left( e^{\frac{\alpha\varphi ZF}{RT}} - e^{\frac{-\beta\varphi ZF}{RT}} \right) \quad (2.26)$$

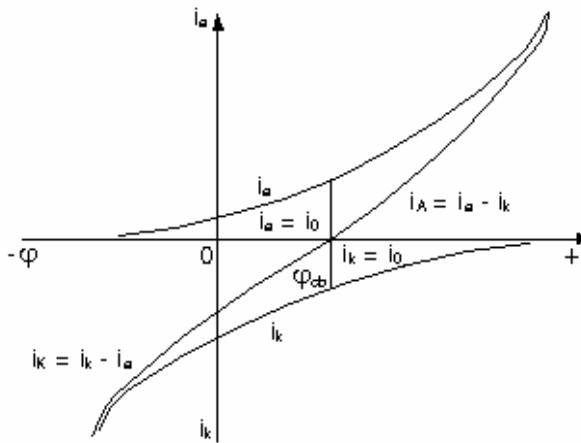
Các phương trình (2.25) và (2.26) là phương trình Volmer-Butler về phản ứng điện cực. Chúng là phương trình cơ bản trong động học quá trình điện cực, nó cho biết mối quan hệ giữa mật độ dòng  $i$ , độ phân cực điện cực và nồng độ các cấu tử phản ứng ở điện cực.

Các phương trình (2.23), (2.24), (2.25) và (2.26) là các phương trình đường cong phân cực catot, anot được trình bày trên hệ tọa độ vuông góc (hình 2.2). Đồ thị là hệ các đường cong phân cực, nó dùng để khảo sát ảnh hưởng sự biến thiên các tham số khác nhau lên phương trình trên.

Các điều kiện giới hạn:

$$\begin{aligned} \varphi = -\infty & \quad \text{thì } i_a = 0, i_k = +\infty \\ \varphi = 0 & \quad i_a = K_1 \text{ còn } i_k = K_2 C \\ \varphi = +\infty & \quad i_a = +\infty \text{ còn } i_k = 0 \end{aligned}$$

Các đường cong  $i_a$  và  $i_k$  trên hình 2.2 là đường cong phân cực riêng còn đường cong  $i_A$  và  $i_K$  là đường cong tổng cộng.



Hình 2.2. Hệ đường cong phân cực anot, catot và đường cong phân cực chung.

Ở  $\varphi = \varphi_{cb}$  thì  $i_a = i_0 = i_k$

Tại  $\varphi_{cb}$  chia giản đồ làm hai phần. Phần phía phải thế cân bằng  $i_a > i_k$  tốc độ oxy hóa kim loại chiếm ưu thế  $i_A = i_a - i_k$ . Phần phía trái thế cân bằng  $i_k > i_a$  và tốc độ khử ion chiếm ưu thế  $i_K = i_k - i_a$ .

Điểm uốn đường cong tổng sẽ nằm ở gốc tọa độ nếu hệ số động học  $\beta = 0,5$ . Trong trường hợp khác với 0,5 điểm uốn sẽ chuyển khỏi gốc tọa độ.

#### **IV. PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG CONG PHÂN CỰC RIÊNG.**

Khi phân cực anot đủ lớn  $i_a > i_k$  thì từ (2.18) và (2.20) ta có:

$$i_a = K_1^0 \cdot e^{\left[ \frac{\alpha(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \quad (2.27)$$

$$i_k = K^0 C' \cdot e^{\left[ \frac{\beta(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \quad (2.28)$$

Nếu chấp nhận ( $\gamma = 0$  và  $\delta = 0$ )  
logarit hóa (2.27) và (2.28) ta được:

$$\begin{aligned} \ln i_a &= \ln K_1^0 + \frac{\alpha\Delta\varphi ZF}{RT} \\ \Delta\varphi &= -\frac{RT}{ZF\alpha} \ln K_1^0 + \frac{RT}{ZF\alpha} \ln i_a \\ \Delta\varphi &= a + b \lg i_a \end{aligned} \quad (2.29)$$

Ở đây

$$b = \frac{2,303RT}{ZF\alpha} = \frac{0,059}{Z\alpha} = \text{tg } \alpha$$

Một cách tương tự từ phương trình (2.28) ta có:

$$\begin{aligned} -\Delta\varphi &= -\frac{RT}{ZF\beta} \ln K_2^0 - \frac{RT}{ZF\beta} \ln C + \frac{RT}{ZF\beta} \ln i_k \\ -\Delta\varphi &= a + b \lg i_k \end{aligned} \quad (2.30)$$

Ở đây

$$b = \frac{2,303RT}{ZF\beta} = \frac{0,059}{Z\beta} = \text{tg } \alpha$$

Sau khi xác định thực nghiệm giá trị  $b = \text{tg } \alpha$ , nếu biết hóa trị  $Z$  ta có thể xác định được ( $\alpha$  và  $\beta$ ). Thực nghiệm cho thấy:

$$\alpha = \beta = 0,5$$

Trong trường hợp ( $\alpha = \beta = 0,5$ ) ta có  $b = 0,118/Z$ . Hệ số  $b$  tỉ lệ nghịch với  $Z$ . Cần nhấn mạnh  $Z$  là số điện tử tham gia vào quá trình sơ cấp.

#### **V. SỰ PHỤ THUỘC GIỮA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG ĐIỆN CỰC VÀO THỂ Ồ GẦN THỂ CÂN BẰNG.**

Khi phân cực anot  $i_A = i_a - i_k$

Sau khi sử dụng phương trình (4.6) và (4.19) ta có:

$$\begin{aligned} i_A &= i_a - i_k = K_1 e^{\left[ \frac{\alpha(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} - K_2 C' \cdot e^{\left[ \frac{\beta(\varphi_{cb} + \Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \\ &= K_1 e^{\left[ \frac{\alpha(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \cdot e^{\frac{\alpha\Delta\varphi ZF}{RT}} - K_2 C' \cdot e^{\left[ \frac{\beta(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \cdot e^{\frac{\beta\Delta\varphi ZF}{RT}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Một cách tương tự khi phân cực catot:

$$i_K = i_k - i_a = K_2 C' \cdot e^{\left[ \frac{\beta(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \cdot e^{\frac{\beta\Delta\varphi ZF}{RT}} - K_1 e^{\left[ \frac{\alpha(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \cdot e^{\frac{\alpha\Delta\varphi ZF}{RT}} \quad (2.32)$$

Từ điều kiện cân bằng ( $\Delta\varphi = 0$  và  $i_a = i_k = i_0$ ), ta có

$$\begin{aligned} i_a = i_0 &= K_1 e^{\left[ \frac{\alpha(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \\ i_k = i_0 &= K_2 C' \cdot e^{\left[ \frac{\beta(\varphi_{cb} - \psi_1)ZF}{RT} \right]} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Từ các biểu thức (2.31) và (2.33) ta có:

$$\frac{i_A}{i_0} = e^{\frac{\alpha\Delta\varphi ZF}{RT}} - e^{\frac{\beta\Delta\varphi ZF}{RT}}$$

$$i_A = i_0 \left( e^{+\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right) \quad (2.34)$$

$$i_K = i_0 \left( e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{+\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} \right) \quad (2.35)$$

Các phương trình (2.34) và (2.35) là phương trình Volmer-Butler. Khi  $\Delta \phi$  rất nhỏ tức  $\frac{\Delta \phi ZF}{RT} \ll 1$  thì từ (2.34) và (2.35) ta có:

$$i_A = i_0 \left[ 1 + \frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT} - \left( 1 - \frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT} \right) \right]$$

$$i_A = i_0 (\alpha + \beta) \frac{\Delta \phi ZF}{RT}$$

$$i_A = i_0 \frac{\Delta \phi ZF}{RT} \quad (2.36)$$

$$i_K = i_0 \left[ 1 - \frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT} - \left( 1 + \frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT} \right) \right] = -i_0 (\alpha + \beta) \frac{\Delta \phi ZF}{RT}$$

$$i_K = -i_0 \frac{\Delta \phi ZF}{RT} \quad (2.37)$$

Các phương trình (2.36) và (2.37) cho thấy sự phụ thuộc giữa thế và mật độ dòng có tính tuyến tính, càng tuyến tính nếu  $\Delta \phi$  càng nhỏ. Các phương trình (2.36) và (2.37) có thể được biểu thị dưới một dạng khác:

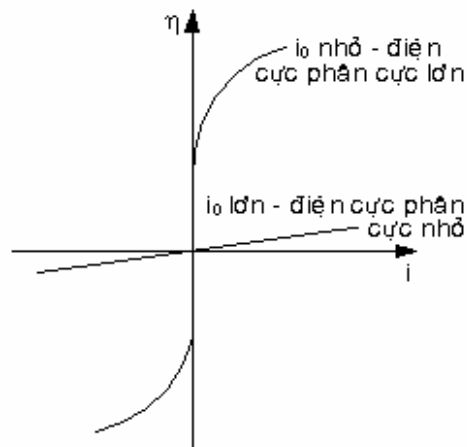
$$\Delta \phi = \frac{i_A}{i_0} \frac{RT}{ZF} \quad (2.38)$$

$$-\Delta \phi = \frac{i_K}{i_0} \frac{RT}{ZF} \quad (2.39)$$

Ở trong khoảng thế gần thế cân bằng sự phụ thuộc giữa  $\Delta \phi$  và  $i$  là sự phụ thuộc tuyến tính.  $\Delta \phi$  tỉ lệ nghịch với dòng trao đổi.

Đối với các hệ ox - red có  $i_0$  rất lớn thì  $\Delta \phi$  rất nhỏ, tức điện cực ít bị phân cực.

Ngược lại đối với hệ ox - red có  $i_0$  rất nhỏ thì  $\Delta \phi$  càng lớn, tức điện cực bị phân cực càng mạnh.



Hình 2.3. Đường cong phân cực tổng của hai phản ứng điện cực đơn có mật độ dòng điện trao đổi lớn và nhỏ

### Chương III

## ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN

### 1. Một số khái niệm, định luật Fick thứ nhất và thứ hai.

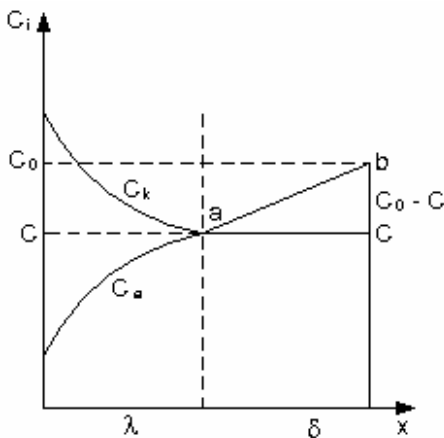
Trong quá trình tinh chế đồng bằng điện phân, điện đồng (Cu) làm catot ion  $\text{Cu}^{2+}$  bị khử kết tủa lên bề mặt điện cực Cu nguyên chất, còn ở anot đồng thô không nguyên chất tan ra. Do ion  $\text{Cu}^{2+}$  ở sát bề mặt điện cực bị khử, nồng độ của nó giảm xuống, còn nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  ở sát bề mặt anot tăng lên.

Nếu gọi  $C_0$  là nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  trong dung dịch (nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  trung bình) và  $C_k$  là nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  ở lớp sát catot.

Ta có:  $C_0 - C_k > 0$

Tỉ số  $\lambda$  là gradien nồng độ. Ở đây  $\lambda$  là bề dày lớp khuếch tán. Trên hình (3.1) trình bày sơ đồ sự phân bố nồng độ anion và cation ở lớp gần catot theo phương pháp tuyến x.

Trên hình 3.1 (là chiều dày tổng cộng của lớp điện kép. Chỉ những ion tham gia vào lớp điện kép sau khi khử bỏ vỏ hydrat mới tham gia vào quá trình điện cực. Bề mặt điện cực tích điện âm. Đường cong  $C_k$  mô tả sự giảm nồng độ cation theo khoảng cách, còn  $C_a$  mô tả sự tăng nồng độ anion theo khoảng cách, tại điểm a nồng độ anion bằng nồng độ cation bằng C nhưng nồng độ này nhỏ hơn nồng độ trung bình của dung dịch  $C_0$  tại điểm b.



Hình 3.1. Sự phân bố ion.

Từ điểm b trở vào tới điểm a là miền khuếch tán.

Giữa tốc độ khuếch tán  $G$  và gradien nồng độ  $G$  liên hệ với nhau bởi định luật Fick thứ nhất:

$$\frac{dc}{S \cdot dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

Ở đây S là tiết diện chính, D là hệ số khuếch tán, dc là số mol ion qua tiết diện S sau thời gian dt.

Ta có thể thay:  $G$

Vì C và x biến thiên ngược chiều nên  $G < 0$ .

Tốc độ khuếch tán là một đại lượng dương nên biểu thức (3.1) phải đặt dấu trừ ở trước.

Nếu các tham số của quá trình điện phân như cường độ dòng, tốc độ khuấy trộn, nhiệt độ ... được giữ cố định thì qua một thời gian nhất định nồng độ chất phản ứng ở miền khuếch tán sẽ ổn định, khi đó thì  $dc/dt = 0$ .

Trạng thái  $dc/dt = 0$  là trạng thái dừng hoặc trạng thái khuếch tán ổn định, c là nồng độ chất khuếch tán có trong miền khuếch tán. Giữa  $dc/dt$  và gradien nồng độ  $dc/dx$  có mối liên hệ với nhau theo định luật Fick thứ hai:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

Nếu khuếch tán ổn định  $G = 0$ , nên  $G = \text{const}$ .

Để cho quá trình khuếch tán ổn định ta cần loại trừ sự đối lưu và hiện tượng điện di.

Để tránh sự đối lưu người ta tiến hành thí nghiệm trong ống mao quản có chiều dài ( $l$ ), ở bên ngoài ống dung dịch khuấy với tốc độ không đổi (hình 3.2).

Nhằm loại trừ sự điện di của chất phản ứng người ta thường cho thêm vào dung dịch một chất điện giải trợ như KCl không tham gia phản ứng ở điện cực và dẫn điện tốt. Chất điện giải trợ hay còn gọi là chất điện giải nền có nồng độ lớn hàng trăm hay hàng chục lần nồng độ ion phản ứng.

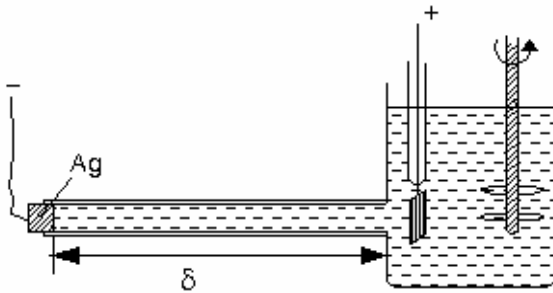
### 2. Phương trình phân cực nồng độ với điện cực rắn.

Ta trở lại trường hợp tinh chế đồng bằng điện phân ở trên. Khi chưa có dòng điện qua dung dịch  $I = 0$ , thì thế điện cực cân bằng là:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_0$$

$$\text{Hay} \quad \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.2)$$





**Hình 3.2. Sơ đồ dụng cụ thí nghiệm để tránh sự đổi lưu khi điện phân.**

(3.4)

Biểu thức (3.4) cho thấy đối với sự phân cực anốt ( $\kappa > 0$ ) còn phân cực catốt ( $\kappa < 0$ ). Theo định luật Fick thứ nhất ta có:

$$\frac{dc}{S \cdot dt} = D \frac{C^0 - C^S}{\delta} \quad (3.5)$$

Ở đây là lượng mol ion qua một đơn vị tiết diện chính trong đơn vị thời gian. Nếu nhân hai vế của phương trình (3.5) với một điện lượng ZF ta được:

$$ZF \frac{dc}{S \cdot dt} = i_k = ZFD \frac{C^0 - C^S}{\delta} \quad (3.6)$$

Trong trường hợp giới hạn  $C^S = 0$  ta thu được  $i_{gh}$

$$i_{gh} = \frac{ZFDC^0}{\delta} \quad (3.7)$$

Chia (3.6) cho (3.7) ta có:

$$\frac{i_k}{i_{gh}} = 1 - \frac{C^S}{C^0} \quad (3.8)$$

$$\frac{C^S}{C^0} = 1 - \frac{i_k}{i_{gh}} \quad (3.9)$$

Thay giá trị  $C^S$  vào (3.4) ta có:

$$\Delta\phi_k = \frac{RT}{ZF} \ln \left( 1 - \frac{i_k}{i_{gh}} \right) \quad (3.10)$$

Phương trình (3.10) biểu thị mối quan hệ giữa  $\kappa$  và mật độ dòng catốt  $i_k$ . Thuận lợi hơn người ta sử dụng phương trình (3.10) dưới dạng:

$$i_k = i_{gh} \left( 1 - e^{-\frac{ZF}{RT} \Delta\phi_k} \right) \quad (3.11)$$

Từ (3.11) ta rút ra các trường hợp giới hạn sau:

$$\Delta\phi_k = 0 \quad \text{thì} \quad i_k = 0$$

( $\kappa$  rất âm thì  $i_k \rightarrow i_{gh}$ )

Còn ( $\kappa$  rất nhỏ ( $\kappa \ll RT$ ))

$$i_k = i_{gh} \left( 1 - 1 - \frac{ZF}{RT} \Delta\phi_k \right) = -\frac{ZF}{RT} \Delta\phi_k i_{gh}$$

$$-\Delta\phi_k = \frac{RT}{ZF i_{gh}} i_k$$

(3.12)

Ở điều kiện điện phân nhất định  $\kappa$  là không đổi, đóng vai trò như một điện trở phân cực, và  $i_k$  phụ thuộc một cách tuyến tính vào  $\kappa$ .

Trên hình (3.3) trình bày đường cong biểu diễn sự phụ thuộc  $i_k$  vào  $\kappa$  theo phương trình (3.12).

Trong điều kiện điện phân:

$$\phi_1 = \phi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}^S \quad (3.3)$$

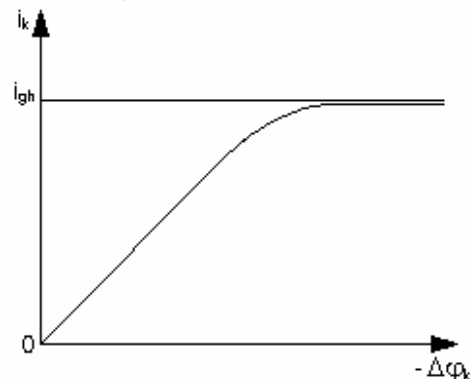
$C$  là nồng độ ion  $Cu^{2+}$  ở lớp điện kép khuếch tán.

Đối với catốt  $G$

Đối với anốt  $G$

Từ (3.2) và (3.3) ta có:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C^S}{C^0}$$



Hình 3.3. Sự phụ thuộc giữa  $\kappa$  và  $i_k$ .

### 3. Phương trình phân cực nồng độ khi oxy hóa anot kim loại.

Trong quá trình mạ điện niken, kẽm, đồng,... anot là những tấm kim loại Ni, Zn, Cu,... khi có dòng điện chạy qua hệ điện phân ở catot kim loại kết tủa còn ở anot kim loại tan ra:



Nếu như phản ứng oxy hóa anot (a) có năng lượng hoạt động hóa nhỏ, phản ứng (a) diễn ra nhanh thì sự thay đổi dòng anot  $i_A$  (tốc độ tan anot kim loại) theo thế (a) được xác định chủ yếu qua sự phân cực nồng độ, tức phụ thuộc vào tốc độ chuyển các ion kim loại ở bề mặt anot vào lớp sâu trong dung dịch.

Giả sử sự chuyển ion từ bề mặt anot vào sâu trong dung dịch thực hiện bằng khuếch tán biểu thị dòng  $i_d$  và bằng điện di biểu thị bằng  $i_m$ , ta có:

$$i_A = i_d + i_m \quad (3.13)$$

Dòng điện di  $i_m$  tỉ lệ với dòng anot  $i_A$ , số vận tải cation  $n_K$  và độ dẫn điện riêng  $\tilde{G}$

$$i_m = i_A \cdot n_K \tilde{G} \quad (3.14)$$

( $\tilde{G}$  là độ dẫn điện riêng của muối kim loại điện phân,

$\tilde{c}$  là độ dẫn điện riêng của chất điện giải nền. Còn dòng khuếch tán  $i_d$ :

$$i_d = \frac{ZFD}{\delta} (a_{M^{2+}} - a_{M^{2+}}^0) \quad (3.15)$$

Từ các phương trình (3.13) và (3.14) ta có:

$$i_d = i_A - i_m = i_A \left( 1 - n_K \frac{\tilde{c}}{\tilde{c} + \tilde{c}'} \right)$$

$$i_A = \frac{ZFD}{\delta \left( 1 - n_K \frac{\tilde{c}}{\tilde{c} + \tilde{c}'} \right)} (a_{M^{2+}} - a_{M^{2+}}^0) \quad (3.16)$$

Ở đây ( $\tilde{c}$  là độ dày lớp khuếch tán, phụ thuộc vào các điều kiện thủy động của lớp dung dịch miền khuếch tán) là hoạt độ  $M^{2+}$  sát điện cực và  $\tilde{c}'$  là hoạt độ  $M^{2+}$  sâu trong dung dịch,  $\tilde{G}$

Nếu  $\tilde{c}' = 0$  và  $i_A$  sẽ là:

$$i_A = \frac{ZFD}{\delta} (a_{M^{2+}} - a_{M^{2+}}^0) \quad (3.17)$$

Phương trình (3.16) cho thấy khi  $\tilde{c}' = 0$  thì dòng anot được xác định chủ yếu do khuếch tán. Ở trạng thái cân bằng:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{2+}}$$

Từ đó ta có :

$$a_{M^{2+}} = e^{\frac{[(\varphi - \varphi_0)ZF]}{RT}} \quad (3.18)$$

Thay  $\tilde{c}'$  từ (3.18) vào (3.16) và sau khi logarit hóa ta thu được biểu thức sau:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{i_A}{\frac{ZFD}{1 - n_K \tilde{c}} \cdot \frac{D}{\delta}} + a_{M^{2+}}^0 \right) \quad (3.19)$$

Ở đây  $\tilde{c}$

Nếu quá trình trên là quá trình anot trong một pin điện ăn mòn, với thể tích dung dịch đủ lớn, thực tế nồng độ ion kim loại  $\tilde{c}' = 0$  và phương trình (3.19) có dạng:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{ZFD}{1 - n_K \tilde{c}} \cdot \frac{D}{\delta} \right) + \frac{RT}{ZF} \ln i_A \quad (3.20)$$

Đối với một hệ kim loại, dung dịch nhất định ta có:

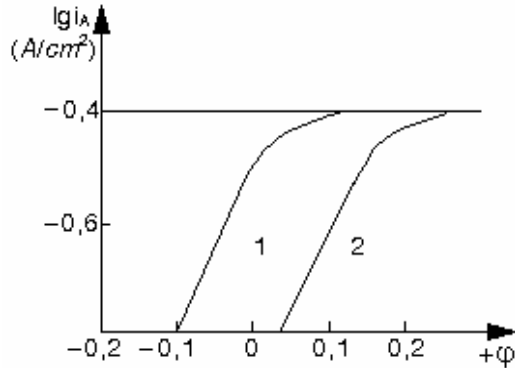
$$\varphi = const + \frac{RT}{ZF} \ln i_A \quad (3.21)$$

Với ( $0 - \tilde{c}' = const$ )

Chuyển sang logarit thập phân, phương trình (3.21) có dạng:

$$\varphi = const + \frac{0,059}{Z} \lg i_A \quad (3.22)$$

Phương trình (3.22) cho thấy rằng trong trường hợp phân cực nồng độ anốt thuần túy cũng có sự phụ thuộc tuyến tính giữa  $\varphi$  và  $\lg i_A$  dưới dạng phương trình Tafel. Đối chiếu với



Hình 3.4. Đường cong phân cực anốt galvanostatic đối với Cu trong dung dịch 0,5 NaCl.

1. Trong dung dịch 0,5 N NaCl,
2. Trong dung dịch CuCl bão hòa.

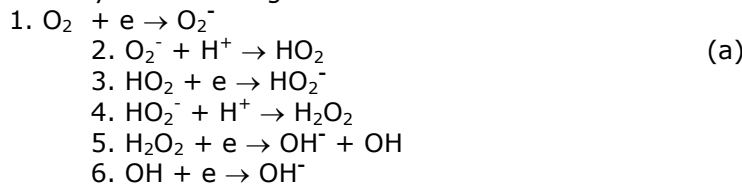
phương trình Tafel ta thấy số hạng đứng trước logarit không chứa thừa số động học.

Về thực nghiệm người ta đã quan sát được sự phụ thuộc tuyến tính của thế vào logarit mật độ dòng trong trường hợp phân cực anốt Cu trong dung dịch CuCl với hệ số góc 0,06V, điều này phù hợp với phương trình (3.22) khi  $Z = 1$ . Thực tế đã xác nhận khi phân cực anốt  $i_A$  đạt được giá trị giới hạn, thế anốt tăng là do có sự tạo ra một lớp CuCl có điện trở thuần rất cao (hình 3.4).

#### **4. Sự phân cực nồng độ oxy O<sub>2</sub> hòa tan trên catốt trơ.**

Oxy là chất oxy hóa rất phổ biến gây ăn mòn kim loại, có thể tham gia vào quá trình khử trên catốt. Khí O<sub>2</sub> không dẫn điện, chỉ chuyển đến bề mặt catốt bằng con đường khuếch tán.

Giả sử sự khử oxy trên catốt Ag theo sơ đồ sau:



Nếu cộng tất cả các giai đoạn trên ta sẽ có phương trình:



Thực nghiệm đã chứng tỏ giai đoạn một xảy ra chậm nhất và xác định động học của toàn bộ quá trình. Phương trình tốc độ  $i_K$ :

$$i_K = K \cdot a_{O_2} \cdot e^{\left(\frac{\beta\varphi F}{RT}\right)} \quad Z = 1 \quad (3.23)$$

Chấp nhận  $\beta = +0,5$  và logarit hóa phương trình trên ta có:

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln K + \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2} - \frac{2RT}{F} \ln i_K \quad (3.24)$$

Thế cân bằng oxy rút ra từ phản ứng (b):

$$\varphi_{O_2}^{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (3.25)$$

Biết  $\hat{c}$ , ở đây  $K_W$  là tích số ion của H<sub>2</sub>O

Nên phương trình (3.25) có thể viết:

$$\varphi_{O_2}^{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln K_W \quad (3.26)$$

Quá thế oxy  $\hat{G} = ((K = \hat{G}$

Từ (3.24) và (3.26) ta có:

$$\eta_{O_2} = \Delta\varphi_K = \varphi^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{2RT}{F} \ln K - \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2} + \frac{2RT}{F} \ln i_k \quad (3.27)$$

Đây là phương trình quá thế chung của oxy phụ thuộc vào mật độ dòng catot  $i_K$ , nồng độ oxy  $a_{O_2}$ , nồng độ pH của dung dịch và nhiệt độ. Phương trình (3.27) có thể biểu diễn đơn giản hơn như sau:

Ở trạng thái ổn định dòng catot  $i_K$  bằng dòng khuếch tán  $i_d$ :

$$i_K = i_d = \frac{ZFD}{\delta} (a_{O_2}^0 - a_{O_2}) \quad (3.28)$$

Ở đây  $\delta$  là độ dày lớp khuếch tán,  $\bar{G}$  là hoạt độ trung bình của oxy và hoạt độ oxy trên bề mặt catot.

Ở trạng thái giới hạn  $\bar{G} = 0$ , ta tính được dòng giới hạn  $i_{gh}$ :

$$i_{gh} = \frac{ZFD}{\delta} a_{O_2}^0 \quad (3.29)$$

Chia (3.28) cho (3.29) biến đổi ta thu được:

$$a_{O_2} = a_{O_2}^0 \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right) \quad (3.30)$$

Thay  $\bar{G}$  ở (3.30) vào (3.27) và gộp các đại lượng không đổi thành một hằng số chung = const, ta có:

$$\Delta\varphi_K = const + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2} + \frac{2RT}{F} \ln i_K$$

Giả sử dung dịch có pH không đổi (do sử dụng chất đệm) và áp suất riêng phần  $\bar{G}$  không đổi, phương trình này có dạng đơn giản sau:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_K = \eta_{O_2} &= const + \frac{2RT}{F} \ln i_K - \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2} \\ &= const + \frac{2RT}{F} \ln i_K - \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2}^0 \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right) \\ &= const + \frac{2RT}{F} \ln i_K - \frac{2RT}{F} \ln a_{O_2}^0 - \frac{2RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right) \\ &= const + \frac{2RT}{F} \ln i_K - \frac{2RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right) \end{aligned}$$

Ở 25°C phương trình này có thể viết:

$$\Delta\varphi_K = \eta_{O_2} = const + 0,181 \lg i_K - 0,18 \ln \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right) \quad (3.31)$$

Từ phương trình (3.31) ta nhận thấy:

Nếu  $i_K \gg i_{gh}$  chúng ta có số hạng  $\bar{G}$

$$\text{Và } ((K = \bar{G} = const + 0,181 \lg i_K) \quad (3.32)$$

Đây là phương trình Tafel, ứng với sự phân cực thuần túy điện hóa. Phản ứng với tốc độ  $i_K$  rất nhỏ, sao cho nồng độ oxy ở bề mặt điện cực luôn luôn bằng nồng độ oxy trung bình  $a_{O_2}^0$ .

Nếu  $i_K = i_{gh}$  thì  $(K = \bar{G}$  ở đây  $\bar{G} = 0$

Còn nếu  $0 < \bar{G} < i_{gh}$  có sự phân cực nồng độ và điện hóa hỗn hợp (miền hỗn hợp).

Ta xét ảnh hưởng của sự phân cực nồng độ oxy đến sự tự phân cực chung của catot trong miền hỗn hợp.

Từ phương trình thế điện cực cân bằng (3.25)

$$\varphi_{O_2}^{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (3.33)$$

Đối với một dung dịch ứng với các điều kiện cố định:

$$\varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = const$$

$$P_{O_2} = K a_{O_2}^0$$

Và phương trình (3.33) trở thành:

$$\varphi_{O_2}^{cb} = const + \frac{RT}{4F} \ln a_{O_2}^0 \quad (3.34)$$

Thế cân bằng ứng với nồng độ oxy ở điều kiện khác với ban đầu:

$$\varphi = const + \frac{RT}{4F} \ln a_{O_2} \quad (3.35)$$

Trừ (3.35) cho (3.34) ta có:

$$((cuối = \dot{G} = \dot{G} \quad (3.36)$$

Vì  $\dot{G}$  nên  $((cuối < 0$  tức sự giảm nồng độ oxy sẽ làm cho thế catot dịch chuyển về phía âm. Từ phương trình (3.30) ta có:

$$\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^0} = \left( 1 - \frac{i_K}{i_{gh}} \right)$$

Thay giá trị này vào (3.36) ta thu được:

$$((cuối = \dot{G}$$

Hoặc  $((cuối \quad (3.37)$

Thay giá trị  $\dot{G}$  của (3.37) vào phương trình (3.31) ta có:

$$((K = const + \dot{G}((cuối$$

$$((K = const + \dot{G}8((cuối \quad (3.38)$$

Ở đây  $((K \dot{L} = const + \dot{G}$  là quá thế điện hóa của oxy nên:

$$((K \dot{L} - 8((cuối \quad (3.39)$$

Vì  $((cuối < 0$  nên  $((K = \dot{G} + 8((cuối \quad (3.40)$

Phương trình (3.40) chứng tỏ sự phân cực nồng độ  $((cuối$  ảnh hưởng rất lớn đến sự phân cực chung. Bởi vì  $((cuối$  tăng cùng với sự tăng  $i_K$  nên ảnh hưởng của nó lên sự phân cực chung  $((K$  càng lớn theo sự tăng  $i_K$ .

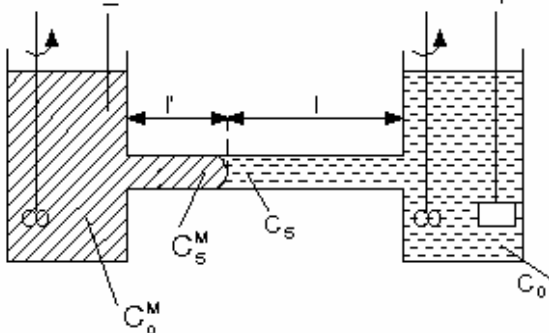
### 5. Sự phân cực nồng độ đối với điện cực hỗn hống.

Kim loại hòa tan trong thủy ngân, được nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó ta được điện cực hỗn hống.

Ví dụ như kẽm Zn hay Cd hòa tan trong Hg rồi nhúng vào dung dịch chứa ion  $Zn^{2+}$  hay  $Cd^{2+}$ .

Khi có dòng điện một chiều qua mạch, ion  $Cd^{2+}$  hay  $Zn^{2+}$  bị khử trên catot Hg, kim loại được tạo ra tan ngay vào Hg. Để nghiên cứu sự phân cực nồng độ trong hỗn hống ta sử dụng sơ đồ (hình 3.5).

Sau khi ion bị khử trên catot  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$  (Zn liền tan ngay vào Hg và tạo thành hỗn hống với nó. Nồng độ hỗn hống có giá trị lớn nhất ở ranh giới Hg - dung dịch. Càng đi sâu vào lòng Hg, nồng độ hỗn hống càng bé, điều đó làm xuất hiện gradien nồng độ kim loại trong Hg và quá trình khuếch tán kim loại vào sâu trong lòng Hg bắt đầu diễn ra. Quá trình khuếch tán sẽ ngừng lại khi nồng độ kim loại trong Hg có giá trị như nhau ở khắp khối thủy ngân.



Hình 3.5. Sơ đồ dụng cụ nghiên cứu sự phân cực nồng độ hỗn hống Hg - kim loại.

Giả sử giai đoạn ba là giai đoạn chậm nhất, quyết định tốc độ toàn bộ quá trình. Ta thiết lập phương trình động học  $( = f(i_k)$ .

Gọi  $C_0$  là nồng độ ion kim loại trong dung dịch.

$C_s$  là nồng độ ion kim loại tại lớp sát bề mặt điện cực.

$\hat{c}$  là nồng độ kim loại trên bề mặt hỗn hống.

Để loại bỏ sự khuếch tán do đối lưu ta tiến hành điện phân trong ống mao quản. Để loại trừ sự điện di người ta cho vào dung dịch chất điện giải nền (hình 3.5).

Sau khi điện phân một thời gian hệ ở vào trạng thái ổn định, khi đó trong đơn vị thời gian có bao nhiêu nguyên tử kim loại được tạo ra lập tức tan ngay vào Hg. Quá trình khử ion kim loại theo sơ đồ trên, có thể chia làm ba giai đoạn:

1. Khuếch tán ion kim loại tới bề mặt catot Hg.
2. Sự khử ion kim loại trên bề mặt Hg.
3. Sự khuếch tán nguyên tử kim loại vừa tạo ra vào sâu trong Hg.

$\hat{c}$  là nồng độ kim loại trong hỗn hống.  
 Phương trình Nernst đối với điện cực hỗn hống:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \frac{C_S}{C_S^M} \quad (3.41)$$

Dòng khuếch tán các nguyên tử kim loại từ bề mặt hỗn hống vào sâu trong Hg một lớp có độ dày  $\delta$  sẽ là:

$$i_d = i_k = ZF \frac{dc}{dt} = ZF \frac{D_M}{l'} (C_S^M - C_0^M) \quad (3.42)$$

$D_M$  là hệ số khuếch tán trong hỗn hống.

$\hat{c}$  là chiều dày lớp khuếch tán.

Nếu trong thời gian điện phân ngắn và thể tích Hg tương đối lớn, ta có thể chấp nhận  $\hat{c} = 0$ . Khi đó phương trình (3.42) sẽ là:

$$i_k = ZF \frac{D_M}{l'} C_S^M \quad (3.43)$$

Và ta suy ra:  $\hat{c} = \frac{l'}{D_M} \frac{i_k}{ZF C_S^M} \quad (3.44)$

Quá trình khuếch tán ion kim loại từ trong lòng dung dịch đến bề mặt điện cực, phương trình (3.30) ta có:

$$C_S = C_0 \left( 1 - \frac{i_k}{i_{gh}} \right) \quad (3.45)$$

Ở đây  $i_{gh} = ZF \hat{c} C_0$

$$\begin{aligned} C_S &= C_0 \left( \frac{i_{gh} - i_k}{i_{gh}} \right) = \frac{C_0 \cdot l'}{ZF D_M} (i_{gh} - i_k) \\ &= \frac{l'}{ZFD} (i_{gh} - i_k) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Đặt giá trị  $\hat{c}$  (3.44) và  $C_S$  ở (3.46) vào (3.41) ta có:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_S}{C_S^M} = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{l' D_M}{l' D} + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{i_{gh} - i_k}{i_k} \right) \quad (3.47)$$

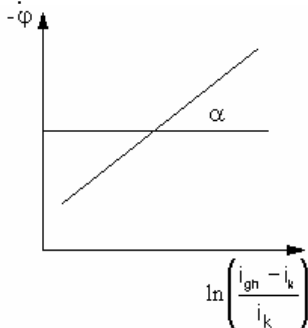
Số hạng đầu của (3.47) đối với một hệ nhất định là một hằng số, và nếu  $\hat{c}$  thì (3.47) sẽ là:

$$\varphi_{\frac{1}{2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{l' D_M}{l' D} \quad (3.48)$$

$$\varphi = \varphi_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{i_{gh} - i_k}{i_k} \right) \quad (3.49)$$

Thế  $\hat{c}$  được gọi là thế bán sóng ứng với điều kiện  $i_k = 1/2 i_{gh}$ .

Từ phương trình (3.48) ta thấy  $\hat{c}$  không phụ thuộc vào nồng độ ion và nồng độ kim loại trong hỗn hống mà chỉ phụ thuộc bản chất chất điện giải thông qua  $D$  và  $D_M$ . Thế bán sóng đặc trưng cho từng ion, nên người ta thường sử dụng thế  $\hat{c}$  để phân tích định tính ion trong dung dịch.



Hình 3.6. Đồ thị:  
 (  $\hat{c}$  ở đây:

$$\tan \alpha = 2,303 \frac{RT}{ZF}$$

Nếu đặt trên trục nằm ngang  $\hat{c}$  và trục thẳng đứng giá trị  $\varphi$  của phương trình (3.49) ta thu được đồ thị là một đường thẳng (hình 3.6).

Hình 3.7. Đường cong phân cực catot trên điện cực Hg.

## 6. Ảnh hưởng của dòng điện đi đối với dòng khuếch tán.

Các ion chuyển đến bề mặt điện cực bằng hai cách:

- Khuếch tán khi gradien nồng độ  $dc/dx \neq 0$ .

- Điện di tức sự chuyển động của ion dưới tác dụng điện trường khi gradien thế  $\neq 0$ . Dòng catot  $i_K$  sẽ bằng tổng dòng khuếch tán  $i_d$  và dòng điện di  $i_m$ .

$$i_K = i_d + i_m \quad (3.50)$$

Ở đây  $i_m = i_K \cdot n_K$

$n_K$  là số tải cation

Từ (3.50) ta có:

$$i_d = i_K - i_K \cdot n_K = i_K(1 - n_K) = i_K \cdot n_a \quad (3.51)$$

Bởi vì  $n_K + n_a = 1$

Trong trường hợp phân cực anot và sự khử các anion ta tìm được biểu thức tương tự như biểu thức (3.51).

$$i_d = i_A \cdot n_K$$

Dòng khuếch tán

$$i_d = ZFD \frac{dc}{dx} \quad (3.52)$$

Còn dòng điện di  $i_m$  tỉ lệ thuận với nồng độ chất điện ly, linh độ ion, cường độ điện trường, tức là:

$$i_m = ZF \cdot U \cdot C \cdot \frac{dE}{dx} \quad (3.53)$$

Ký hiệu  $U$  là linh độ ion, liên hệ với hệ số khuếch tán  $D$  theo phương trình G (phương trình Nernst - Einstein). Thay giá trị  $U$  vào phương trình (3.53) ta được:

$$i_m = ZF \cdot C \cdot D \frac{ZF}{RT} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (3.54)$$

Đối với chất điện ly 1.1 dòng  $i_K$  sẽ bằng:

$$i_K = ZFD \frac{dc}{dx} + \frac{Z^2 F^2 \cdot D \cdot C}{RT} \frac{dE}{dx}$$

$$FD_K \frac{dc_K}{dx} + \frac{F^2 \cdot D_K \cdot C_K}{RT} \frac{dE}{dx}$$

$$\text{Hay } i_K = FD_K \left( \frac{dc_K}{dx} + \frac{F \cdot C_K}{RT} \cdot \frac{dE}{dx} \right) \quad (3.55)$$

Dòng anot  $i_A = FD_A = 0$  (3.56)

Trong miền khuếch tán  $CA = CK$ , từ phương trình (3.56) suy ra:

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{RT}{FC_A} \cdot \frac{dc_A}{dx} = + \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{C_K} \cdot \frac{dc_K}{dx} \quad (3.57)$$

$$\text{Hay } \frac{dE}{dx} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\ln C_K}{dx} \quad (3.58)$$

Thay giá trị G (3.58) vào phương trình (3.55) ta được:

$$i_K = FD_K \left( \frac{dc_K}{dx} + \frac{F \cdot C_K}{RT} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{C_K} \cdot \frac{dc_K}{dx} \right)$$

$$i_K = FD_K \left( \frac{dc_K}{dx} + \frac{dc_K}{dx} \right) = 2FD_K \frac{dc_K}{dx} = 2i_d \quad (3.59)$$

$$i_K = i_d + i_m = 2i_d \quad (3.60)$$

Phương trình (3.60) cho thấy một cách gần đúng dòng điện di đóng góp 1/2 vào dòng catot chung.

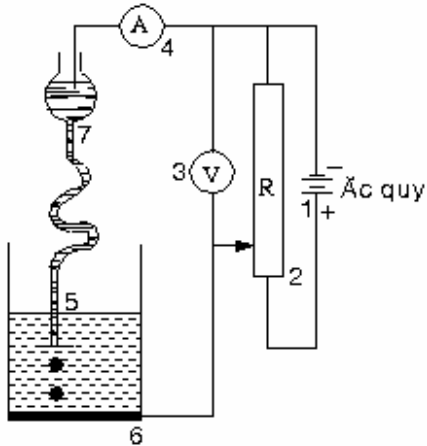
Để loại bỏ được ảnh hưởng của dòng điện di, người ta thường cho vào dung dịch nghiên cứu chất điện ly mạnh dẫn điện tốt, trơ, không phản ứng ở điện cực, có nồng độ lớn. Các chất điện giải nền thường dùng là muối sulfat, clorua, peclorat, clorat của kim loại kiềm, hay kiềm thổ.



## PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ

### I. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA CỰC PHỔ.

Phương pháp phân tích cực phổ dựa trên quá trình phân cực trên catot Hg. Nội dung của phương pháp là theo dõi sự biến đổi giữa cường độ dòng và thế trong quá trình điện phân trên điện cực giọt Hg và khi chất phản ứng chuyển đến catot chỉ bằng con đường khuếch tán.



Hình 4.1. Sơ đồ nguyên tắc cực phổ.

Trên hình 4.1 có trình bày sơ đồ nguyên tắc phương pháp cực phổ.

Dòng điện từ ắc quy qua biến trở R nhờ đó có thể lựa chọn thế cần cho quá trình ở bình điện phân.

Cấu tạo bình điện phân bao gồm:

- Catot làm bằng một mao quản (5) có đường kính trong 0,03 ( 0,05mm nối với bầu Hg(7) bằng cách lựa chọn mao quản thích hợp cùng với sự thay đổi chiều cao của cột Hg có thể tìm thấy tốc độ chảy đều và có chu kỳ thích hợp. Thường 3 - 5 giây một giọt. Để đo thế catot thường sử dụng điện cực calomen bão hòa.

- Anot bình điện phân là lớp Hg có diện tích lớn gấp trăm lần diện tích bề mặt catot.

- Trong bình điện phân ngoài cation phản ứng như  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  còn có chất điện ly nền, có nồng độ rất lớn so với nồng độ ion phân tích. Ví dụ KCl,  $KClO_3$ .

- Bình điện phân cần phải đuổi sạch oxy.

Khi điện phân, điện áp E đặt vào hai cực sẽ là:

$$E = \varphi_a - \varphi_k + IR$$

R là điện trở thuần chất điện phân, do nồng độ chất điện ly nền rất lớn nên điện trở R rất bé, và độ giảm thế IR rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Cường độ dòng điện dùng điện phân rất bé, khoảng 10-6A nên mật độ dòng anot rất nhỏ, khi thay đổi điện áp E trong giới hạn nhất định, mật độ dòng anot coi như không đổi, do đó thế (a coi như không đổi).

Trái lại diện tích catot rất bé, mật độ dòng catot lớn, vì vậy coi như điện áp E tác dụng tiêu thụ chủ yếu cho quá trình phân cực catot.

$$E = -\varphi_k$$

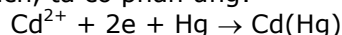
Bằng cách dịch chuyển con chạy trên R với tốc độ 0,1V/s và ghi chép cường độ dòng điện trên điện kế A, ta xây dựng được cực phổ đồ có dạng như hình (4.2).

Hình 4.2. Cực phổ đồ  $Cd^{2+}$  10-3M trong dung dịch nền KCl.

Ở khoảng thế catot bé (phần A) cường độ dòng iK tăng rất chậm theo (K, gọi là dòng dư. Nguyên nhân xuất hiện dòng dư là do sự khử các vết tạp chất có thể có trong dung dịch như  $O_2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ... và sự tích điện cho lớp điện kép ở bề mặt giọt Hg. Dòng dư có giá trị bé vào khoảng 10-7A.

Khi dịch chuyển thế catot đến giá trị khử ion  $Cd^{2+}$  cường độ dòng điện tăng vọt lên (phần B).

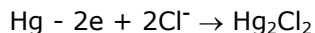
Do sự có mặt một lượng lớn chất điện ly nền KCl có tác dụng chắn điện trường, vì thế các ion phân tích  $Cd^{2+}$  chuyển đến bề mặt giọt Hg chỉ bằng con đường khuếch tán, tốc độ khuếch tán tỉ lệ với gradien nồng độ  $Cd^{2+}$  trong dung dịch và nồng độ của nó trên bề mặt giọt Hg. Khi đạt đến thế khử ion phân tích, ta có phản ứng:



Do có nồng độ ion  $Cd^{2+}$  ở bề mặt giọt Hg giảm xuống tốc độ khuếch tán của  $Cd^{2+}$  tăng lên, cường độ dòng tăng lên (phần B). Khi nồng độ ion  $Cd^{2+}$  trên bề mặt giọt Hg bằng không, tốc độ khuếch tán đạt đến giá trị cực đại và tỉ lệ với nồng độ ion  $Cd^{2+}$  trong dung dịch. Cường

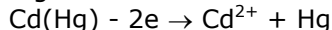
độ dòng điện đạt đến giá trị giới hạn  $i_d$ , thường gọi là dòng khuếch tán giới hạn (phần C). Khi đó dù có tiếp tục tăng thế thì cường độ dòng cũng không tăng nữa. Nếu thế đạt đến giá trị  $-2V$  thì dòng lại tiếp tục tăng lên do có sự khử  $K^+$  trên bề mặt giọt Hg.

Ở anot có quá trình:



Calomen tạo ra trên chính bề mặt điện cực anot, hình thành điện cực calomen. Thế cân bằng anot chính là thế điện cực calomen có giá trị phụ thuộc nồng độ  $Cl^-$  trong bình điện phân.

Chú ý rằng Cd sau khi tạo ra ở catot, tạo với Hg hỗn hống khi rơi xuống anot thì lại bị oxy hóa trở lại theo phản ứng:



Một lần nữa ion  $Cd^{2+}$  lại chuyển vào dung dịch. Thế bắt đầu khử ion phân tích  $Cd^{2+}$  phụ thuộc nồng độ  $Cd^{2+}$  trong dung dịch và điều kiện đo.

Khi giảm nồng độ phân tích ion  $Cd^{2+}$  thế phân tích chuyển dịch về phía âm, ta thu được một hệ các đường cong, nhưng tất cả các đường cong này đều đối xứng với một thế trung bình được gọi là thế bán sóng  $E_{1/2}$  (hình 4.3). thế bán sóng là thế ứng với điểm giữa của sóng cực phổ, nó không phụ thuộc vào nồng độ ion phân tích, mà chỉ phụ thuộc bản chất ion bị khử. Thế bán sóng là một đại lượng đặc trưng định tính cho từng ion. Thế bán sóng thay đổi tùy theo môi trường. Ví dụ  $E_{1/2}$  của ion  $Zn^{2+}$  là  $-1,1V$ , của ion  $Ni^{2+}$  là  $-0,97V$

Thực tế  $E_{1/2}$  của  $Zn^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  bằng nhau.

Tuy nhiên trong môi trường  $NH_4OH$  thì  $E_{1/2}$  của  $Zn^{2+}$  là  $-1,36V$  còn của  $Ni^{2+}$  là  $(1,02V)$ . Vì vậy ta chỉ có thể nhận biết ion  $Zn^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  trong môi trường  $NH_4OH$ .

Các ion có nhiều điện tích có thể tạo thành vài sóng cực phổ, ứng với từng nấc khử.

## II. PHƯƠNG TRÌNH DÒNG KHUẾCH TÁN $i_d$ .

Giọt Hg chảy từ ống mao quản chuyển động theo chiều thẳng đứng trong lòng chất lỏng, bán kính giọt Hg bị thay đổi theo thời gian và bề mặt giọt Hg lớn dần từ 0 đến giá trị cực đại S. Tốc độ khuếch tán ion phản ứng đến bề mặt giọt Hg phải thay đổi theo thời gian  $dc/dt$  (0 và vì vậy  $dc/dx$  (const. Để tìm gradien nồng độ  $dc/dx$  trong điều kiện khuếch tán không ổn định, ta sử dụng định luật Fick thứ hai trong tọa độ cầu:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{t} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

Inkovic giải phương trình (4.1) với các điều kiện đầu:

$$C_x, t = C_0 \text{ ở } t = 0 \text{ và } x = 0$$

Và ở điều kiện cần:

$$C_x, t = C \text{ ở } t > 0 \text{ và } x \rightarrow 0$$

Thu được kết quả:

$$\left( \frac{dc}{dx} \right) = \frac{C_0 - C}{\left( \frac{3}{7} \pi D t \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$

Gradien nồng độ  $dc/dx$  thay đổi theo thời gian, nên dòng khuếch tán  $i_d$  cũng thay đổi theo thời gian, ký hiệu it

$$i_t = ZFD \frac{dc}{dx} = ZFD \frac{C_0 - C}{\left( \frac{3}{7} \pi D t \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.3)$$

Hình 4.3. Thế bán sóng không thay đổi theo nồng độ chất phân tích. Gọi S là bề mặt điện cực giọt Hg, thì cường độ dòng:

$$I_t = S \cdot i_t = ZF \cdot D \cdot S \frac{C_0 - C}{\left( \frac{3}{7} \pi D t \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.4)$$

Diện tích bề mặt giọt thủy ngân S được xác định như sau:

Gọi m là tốc độ rơi của giọt Hg tính ra miligam/s thì khối lượng một giọt Hg sẽ là:

$$M = m t = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (4.5)$$

M là khối lượng một giọt Hg

t là thời gian (sec) tạo ra một giọt Hg

( là khối lượng riêng Hg = 13,534 g/cm<sup>3</sup> ở 250C  
 Từ (4.5) rút ra  $r = \dot{G}$   
 Diện tích S của giọt Hg sẽ là:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left( \frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.6)$$

Thay các giá trị S ở (4.6) vào (4.3) ta được:

$$I_t = ZFD.4\pi \left( \frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{C_0 - C}{\left( \frac{3}{7} \pi Dt \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.7)$$

Thay các giá trị hằng số ( , ( và sau khi đơn giản ta có:

$$I_t = 0,732Zm^{\frac{2}{3}}.t^{\frac{1}{6}}.D^{\frac{1}{2}}(C_0 - C) \quad (4.8)$$

Ở đây t là thời gian tạo ra một giọt Hg, tính ra sec (chu kỳ t)

C, C<sub>0</sub> tính ra milimol/l

D hệ số khuếch tán tính ra cm<sup>2</sup>/sec

m tốc độ rơi giọt Hg tính ra miligam/sec.

Thì I<sub>t</sub> tính ra microampe (1microampe = 10<sup>-6</sup>A).

Khi tăng thế đủ lớn thì C = 0 ta thu được dòng giới hạn:

$$I_d = 0,732.Zm^{\frac{2}{3}}.t^{\frac{1}{6}}.D^{\frac{1}{2}}C_0 \quad (4.9)$$

Bề mặt giọt Hg thay đổi liên tục theo thời gian từ không đến giá trị S với chu kỳ t<sub>1</sub>, trạng thái khuếch tán không phải hoàn toàn là trạng thái ổn định, nên dòng giới hạn mô tả theo phương trình (4.9) phải thay đổi theo thời gian t theo một quy luật parabol với trị số lũy thừa 1/6.

Dòng điện I<sub>d</sub> theo phương trình (4.9) là dòng đột biến. Trong thực tế người ta không đo dòng đột biến mà đo trị số trung bình của dòng này nhờ dao động ký điện tử.

Biểu thức tính dòng trung bình  $\bar{I}_d$  theo chu kỳ rơi:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_d dt = a. \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} t^{\frac{1}{6}} dt = \frac{6}{7} a \tau^{\frac{1}{6}} \quad (4.10)$$

Ở đây  $a = 0,732.Z.C_0$

Do đó phương trình Inkovit đổi với dòng trung bình  $\bar{I}_d$ :

$$\bar{I}_d = 0,627.Z.m^{\frac{2}{3}}.D^{\frac{1}{2}}.t^{\frac{1}{6}}.C_0 \quad (4.11)$$

### **III. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN DÒNG KHUẾCH TÁN.**

#### **1. Hằng số mao quản K.**

Đối với một điện cực cực nhất định, nếu cố định tất cả các tham số ( , m, D thì phương trình (4.11) có thể viết:

$$I_d = K.C_0 \quad (4.12)$$

K được gọi là hằng số mao quản của điện cực

$$K = 0,627.Z m^{\frac{2}{3}}.D^{\frac{1}{2}}.t^{\frac{1}{6}}$$

Tuy nhiên tốc độ chảy và chu kỳ rơi các giọt không chỉ phụ thuộc chế độ làm việc của điện cực mà còn phụ thuộc sức căng mặt ngoài của giọt Hg, nhưng đại lượng này lại phụ thuộc thế điện cực, cho nên xét một cách nghiêm ngặt hằng số K phụ thuộc vào thế điện cực, vì thế trong các phép đo chính xác cần phải chú ý đến điều kiện này. Biểu thức (4.12) cho ta khả năng phân tích định lượng một ion nào đó trong dung dịch.

#### **2. Dòng dư xuất hiện do hai nguyên nhân.**

Sự khử các tạp chất, có thể khử dương hơn thế ion phân tích như như sự khử vết oxy O<sub>2</sub> hoà tan hay Cu<sup>2+</sup>...

Do sự tích điện cho lớp điện kép trên bề mặt giọt Hg. Sự xuất hiện dòng dư gây khó khăn cho việc xác định chiều cao của dòng (dòng khuếch tán I<sub>d</sub>), vì thế cần phải quy ước thống nhất việc xác định chiều cao của sóng cực phổ cũng như cần đuổi sạch oxy hoà tan trước khi tiến hành phân tích.

### 3. Chất điện ly nền.

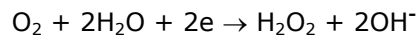
Chất điện ly trợ hay chất điện ly nền đóng vai trò quan trọng vì:

- Làm giảm điện trở thuần R của dung dịch, do đó làm giảm thể ohm IR xuống mức thấp nhất. Nồng độ chất điện ly nền thường bằng 0,1mol/l, lớn hơn nồng độ chất phân tích hàng trăm lần.

- Ngăn cản các ion phân tích chuyển đến bề mặt catot bằng điện di, do đó có thể đo được dòng khuếch tán thật. Các chất điện ly nền không được phản ứng với Hg và kim loại có trong Hg. Cation chất điện ly nền phải có thế khử âm hơn rất nhiều so với thế khử cation phân tích.

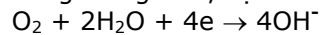
- Cần phải chú ý đến khả năng tạo phức giữa chất điện ly nền với ion phân tích. Sự tạo phức thường làm dịch chuyển thế bán sóng các cation hoặc có thể làm thay đổi hệ số khuếch tán của nó. Ví dụ hệ số khuếch tán của Pb<sup>2+</sup> trong dung dịch NaNO<sub>3</sub> 1M chỉ bằng 17% so với trong dung dịch HNO<sub>3</sub> 1M.

Các phản ứng cản trở catot, đáng chú ý nhất là sự có mặt của oxy bị khử bất thuận nghịch trên catot, trong môi trường kiềm, có mặt chất điện ly nền KCl oxy bị khử tạo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> theo phản ứng:

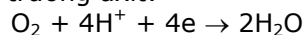


Thế bán sóng ứng với quá trình này là  $E = -0,05V$

Còn trong môi trường trung tính, sự khử oxy theo phản ứng sau:



Trong môi trường axit:



Thế bán sóng ứng với hai quá trình này là  $E = -0,9V$

Trong phân tích cực phổ phải đuổi sạch oxy bằng cách cho một luồng khí trơ N<sub>2</sub> qua dung dịch sau một thời gian nhất định.

### 4. Cực đại cực phổ.

Trong khoảng thế của miền động học hỗn hợp và khuếch tán thường xuất hiện các cực đại trên đường cong cực phổ, nghĩa là xuất hiện dòng vượt quá dòng khuếch tán tính theo phương trình Inkovit. Nguyên nhân chính là do xuất hiện dòng chảy trong dung dịch, do đó có một lượng chất phản ứng (chất điện hoạt) chuyển đến bề mặt giọt nhiều hơn lượng chất chuyển đến thuần túy bằng con đường khuếch tán. Lý thuyết đầy đủ nhằm giải thích hiện tượng cực đại cực phổ là lý thuyết của viện sĩ Frumkin ( LBNga).

Người ta thường phân biệt cực đại loại một có dạng nhọn và cực đại loại hai có đỉnh tù hơn (hình 4.4).

Cực đại loại một thường xuất hiện ở ranh giới miền động học hỗn hợp và khuếch tán trong trường hợp nồng độ chất điện giải nền loãng. Theo Frumkin nguyên nhân xuất hiện cực đại loại một là do sự hấp phụ các ion lên bề mặt giọt Hg. Khi đặt thế lên điện cực thì trên bề mặt giọt Hg sẽ xuất hiện một điện trường không đồng nhất thúc đẩy sự hấp phụ các cation và phân tử lưỡng cực H<sub>2</sub>O. Bởi vì ngay từ đầu tốc độ hấp phụ đã vượt quá tốc độ phản ứng phóng điện của các ion, nên trên bề mặt đã có một nồng độ dư chất điện hoạt và do đó khi đạt tới thế của phản ứng điện hóa thì dòng sẽ vượt quá dòng giới hạn.

Hình 4.4. Cực đại cực phổ

1. Cực đại loại một,

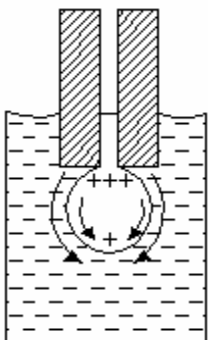
2. Cực đại loại hai.

Đóng vai trò quan trọng trong việc xuất hiện cực đại loại một là sự phân cực không đồng đều của giọt thủy ngân. Điều này gây chuyển động tiếp tuyến của Hg trong giọt và lớp dung dịch sát bề mặt giọt. Khi giọt Hg ở miền thế dương của thế điện tích không, bề mặt phần trên giọt Hg tích điện dương cao hơn phần dưới của giọt (hình 4.5). Thế dương (1 ứng với sức căng bề mặt (1 nhỏ hơn (2 ứng với thế (2 ít dương hơn (hình 4.6).

Như vậy sức căng bề mặt ( ở phần trên giọt Hg nhỏ hơn ở phần dưới, do sự chênh lệch về sức căng bề mặt của hai phần của một giọt Hg, thủy ngân sẽ chảy theo bề mặt giọt từ phần trên có ( nhỏ hơn xuống phần dưới có ( lớn hơn. Do chuyển động tiếp tuyến của Hg trong giọt, lớp dung dịch sát bề mặt điện cực cũng bị chuyển động theo. Do đó ở ngay sát đầu ống mao quản nồng độ dung dịch loãng nhất, chất phản ứng sẽ xô vào miền đó trước nhất.

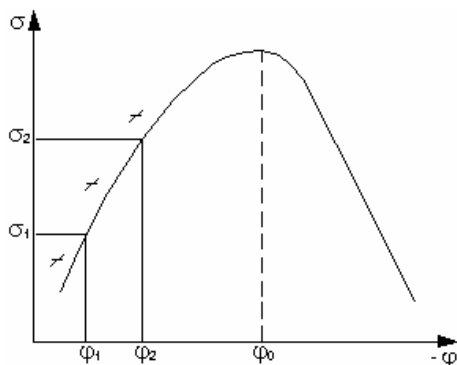
Ở nhánh âm của đường cong điện mao quản mật độ dòng phân cực ở phần dưới giọt Hg lớn hơn ở phần trên - điều này được các tài liệu giải thích là do hiệu ứng chắn của thành mao quản. Tương tự như cách giải thích ở trên. Phần dưới của giọt Hg có sức căng ( nhỏ hơn ở phần

trên và Hg sẽ chảy dọc theo bề mặt giọt từ dưới lên trên và lớp chất lỏng sát bề mặt cũng chuyển động theo (hình 4.7).

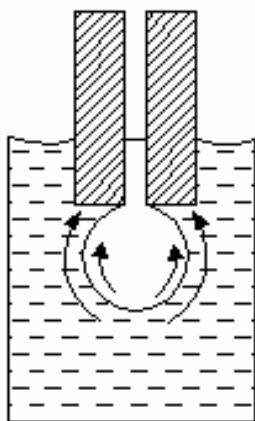


Hình 4.5.

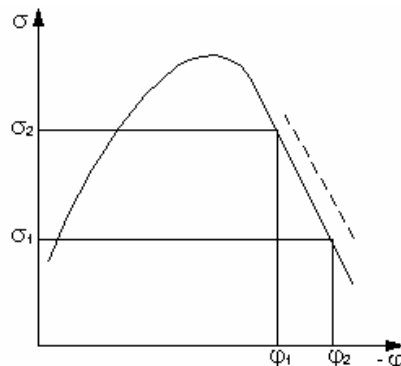
Chuyển động tiếp tuyến khi bề mặt giọt Hg tích điện tích dương.



Hình 4.6. Đường cong điện mao quản mô tả sức căng bề mặt  $\sigma$  các phần của giọt Hg.



Hình 4.7. Chuyển động tiếp tuyến khi bề mặt giọt thủy ngân tích điện âm

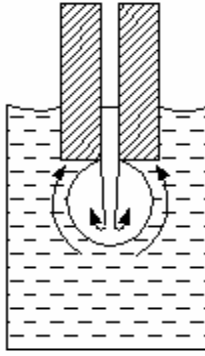


Hình 4.8. Đường cong điện mao quản mô tả sức căng mặt ngoài các phần khác nhau của giọt Hg.

Các cực đại loại một thường xuất hiện trong khoảng thể hẹp.

Cực đại loại hai thường xuất hiện trong dung dịch có nồng độ chất điện giải nền lớn hơn 0,1N và khi dùng mao quản chảy nhanh. Tốc độ chảy lớn nhất của giọt Hg ở gần thể điện tích không, càng xa thể này tốc độ chảy càng nhỏ, vì điện tích xuất hiện trên bề mặt giọt làm giảm chuyển động của giọt. Tốc độ chảy Hg càng lớn, làm ảnh hưởng càng mạnh đến tốc độ chuyển động lớp chất lỏng ở bề mặt giọt (hình 4.9).

Các cực đại cực phổ đều có hại cho phân tích, làm cho việc xác định chiều cao của sóng cực phổ rất khó khăn và trong một số trường hợp việc phân tích cực phổ định lượng hầu như không thực hiện được.



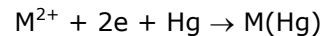
Hình 4.9. Tốc độ chảy của thủy ngân ảnh hưởng đến chuyển động tiếp tuyến dung dịch.

- Để tránh cực đại loại một, cần làm tăng nồng độ chất điện ly nền, điều này thường làm cho sự phân cực bề mặt giọt đồng đều hơn.
- Thêm vào dung dịch các chất hoạt động bề mặt (thường dùng gelatin, aga-aga, ) chúng bị hấp phụ lên bề mặt giọt Hg, tạo nên màng ngăn, cản trở chuyển động tiếp tuyến.
- Để loại bỏ cực đại loại hai ta có thể làm thay đổi cấu trúc mao quản, làm giảm tốc độ chảy Hg, và cũng có thể thêm vào chất hoạt động bề mặt, để ngăn cản chuyển động tiếp tuyến của Hg.

#### 4. Phương trình sóng cực phổ thuận nghịch.

Ta chỉ xét các quá trình điện cực ứng với trạng thái cân bằng. Thế điện cực theo đúng phương trình Nernst. Cường độ dòng chỉ phụ thuộc tốc độ khuếch tán chất điện hoạt từ lòng dung dịch tới bề mặt điện cực và từ bề mặt điện cực đi ra. Trường hợp sự khử các ion trên catot thành kim loại tan trong Hg tạo thành hỗn hống.

Phương trình tổng quát:



(a)

Quá trình có các giai đoạn sau:

- Sự khuếch tán các ion  $M^{2+}$  tới bề mặt điện cực.
- Sự khử ion  $M^{2+}$  trên catot.
- Các nguyên tử kim loại M khuếch tán từ bề mặt giọt Hg vào trong lòng Hg.

Phương trình Nernst ứng với cân bằng (a):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_S}{C_S^M} \quad (4.13)$$

là nồng độ kim loại trên bề mặt catot,

$C_S$  là nồng độ ion kim loại trên bề mặt giọt Hg.

Quá trình khuếch tán các ion  $M^{2+}$  đến bề mặt catot được mô tả bằng phương trình Inkovit.

$$I = 0,732 \cdot Z m^{\frac{2}{3}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} (C_0 - C_S) = a_1 (C_0 - C_S) = \bar{I}_d - a_1 C_S$$

Ở đây  $a_1 = 0,732 \cdot Z \dot{G}$

$$C_S = \frac{\bar{I}_d - I}{a_1} \quad (4.14)$$

Sự khuếch tán nguyên tử kim loại từ bề mặt catot vào trong lòng Hg có nồng độ nguyên tử kim loại  $\dot{G}$  cũng tuân theo phương trình Inkovit:

$$I = 0,732 \cdot Z m^{\frac{2}{3}} \cdot D_M^{\frac{1}{2}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} (C_S^M - C_0^M) = a_2 (C_S^M - C_0^M)$$

Ở đây  $a_2 = 0,732 \cdot \dot{S}$  (4.15)

Thực tế thì nồng độ nguyên tử kim loại trong lòng giọt Hg  $\dot{G} = 0$  nên từ (4.15) ta có:

$$I = a_2 I \quad \text{và} \quad \dot{C} = \dot{G} \quad (4.16)$$

Thay các giá trị  $C_S$  từ (4.14) và  $\dot{G}$  từ (4.16) vào phương trình (4.13) ta có:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_S}{C_S^M} = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{I}_d - I}{\frac{I}{a_2}}$$

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{I}_d - I}{I}$$

(4.17)

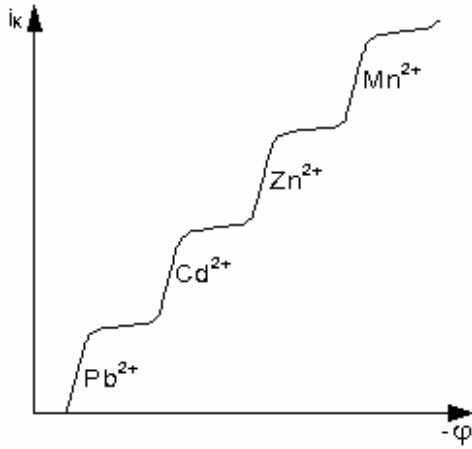
ên phương trình (4.17) có thể viết:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_M}{D} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{I}_d - I}{I}$$

(4.18)

Trong trường hợp  $I = \bar{I}_d$  hạng cuối phương trình (4.18) sẽ bằng không.

Ta có:  $( = (0 + \bar{I}_d = \bar{I}_d$  (4.19)



Hình 4.10. Sóng cực phổ.

là thể bán sóng, nó không phụ thuộc nồng độ ion trong dung dịch mà chỉ phụ thuộc bản chất ion, đặc trưng cho từng ion. Từ phương trình (4.18) và (4.19) ta có:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{I}_d - I}{I}$$

(4.20)

Phương trình (4.20) là phương trình sóng cực phổ. Người ta thường sử dụng phương trình (4.20) dưới một dạng khác:

ở trong đó  $P = \bar{I}_d$

Phương trình (4.20) là phương trình Heyrôski - Inkovic.

Khi trong dung dịch phân tích chứa nhiều ion ví dụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ .

Thế tiêu chuẩn của ion này:

$$\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126 > \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,402 > \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 > \varphi_{Mn^{2+}/Mn}^0$$

Nên sự khử lần lượt theo thứ tự:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  tạo nên sóng cực phổ (hình 4.10).

Phương pháp phân tích cực phổ dựa trên phương trình Inkovic là 1 phương pháp xác định được nồng độ không nhỏ hơn 10-5M bởi vì người ta bao giờ cũng ghi được 1 dòng điện ngay cả khi đo những dung dịch không chứa chất điện hoạt, đó là dòng tụ điện. Bản chất của dòng tụ điện không liên quan đến phản ứng trao đổi điện tử trên điện cực mà do sự xuất hiện của lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch chất điện ly. Như ta đã biết lớp điện kép như 1 tụ điện phẳng bề mặt kim loại tích điện tích của điện cực còn mặt kia là lớp dung dịch tiếp xúc với nó tích điện tích trái dấu. Chinh do dòng tụ điện mà phương pháp cực phổ cổ điển không có khả năng phân tích được lượng chất điện hoạt nhỏ hơn giới hạn 10-5M vì ở nồng độ này hoặc nhỏ hơn dòng tụ điện tạo nên tín hiệu lớn hơn tín hiệu đo (dòng Faraday). Trong phương pháp cổ điển các đường cực phổ của những hợp phần có mặt trong dung dịch cộng lên nhau tạo ra dạng sóng có nhiều bậc thang. Chính điều này gây khó khăn cho việc xác định 2 sóng cực phổ khi sự sai biệt thế bán sóng của chúng nhỏ hơn 200mV. Vì vậy, trong những đối tượng có nhiều yếu tố gây nhiễu cần phải thực hiện việc chiết tách để làm giàu và tăng độ chọn lọc chính điều này làm cho quy trình phân tích thêm phức tạp và tốn kém.

Để khắc phục những nhược điểm đã trình bày, trong nhiều thập kỷ gần đây người ta đã nghiên cứu và đưa ra nhiều cải tiến kỹ thuật mới trong lĩnh vực phân tích cực phổ như phương pháp bù trừ tuyến tính dòng tụ điện, phương pháp cực phổ xoay chiều, phương pháp cực phổ sóng vuông, phương pháp cực phổ xung thường, phương pháp cực phổ xung vi phân ....

## ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH KHỬ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> TRÊN CATOT

### I. MỞ ĐẦU.

Sự ăn mòn kim loại (oxy hóa kim loại) luôn liên quan đến sự khử chất oxy hóa (của một hoặc vài chất oxy hóa đồng thời). Thiếu chúng thì sự oxy hóa kim loại không thể xảy ra. Trong thực tế đời sống và công nghiệp, chúng ta gặp rất nhiều hiện tượng ăn mòn kim loại gắn liền với quá trình khử của các chất oxy hóa trên catot. Động học quá trình khử các chất oxy hóa được biết một cách đầy đủ không phải đối với tất cả các chất oxy hóa. Hai chất oxy hóa thường gặp nhất gây ra ăn mòn kim loại trong dung dịch H<sub>2</sub>O, trong không khí ẩm và trong đất là H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> và oxy hòa tan. Trong các dung dịch axit nhiều kim loại, hợp kim bị oxy hóa trước nhất có sự tham gia của H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, còn trong dung dịch nước có pH ( > 7 thì sự ăn mòn kim loại với sự khử phân cực của oxy hòa tan là chủ yếu. Trong các dung dịch tiếp xúc với không khí thì sự ăn mòn kim loại có sự tham gia đồng thời của hai chất oxy hóa H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> và oxy hòa tan. Đây là trường hợp phổ biến nhất.

Động học quá trình khử ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> là đối tượng của rất nhiều công trình nghiên cứu. Sự khảo sát động học của quá trình này đã được dùng làm cơ sở để khảo sát động học của nhiều quá trình khác.

Điều kiện cần để kim loại M bị ăn mòn do H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> là :

$$\varphi_{H^+} - \varphi_{kl} = E_{corr} > 0$$

Giá trị  $E_{corr}$ . càng lớn thì khả năng kim loại bị ăn mòn bởi H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> càng cao. Ta biết:  $\varphi_{H^+/H_2} = -0,059pH$  ( $P_{H_2} = 1$ ), pH cao nghĩa là  $\varphi_{H^+/H_2}$  cao lệch về phía âm, làm cho  $E$  ăn mòn càng nhỏ, khả năng ăn mòn kim loại do H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> gây ra càng giảm. Thế phóng điện của ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) trong điều kiện nhất định bằng tổng của thế cân bằng và quá thế:

$$\varphi_{H_3O^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^{cb} + \eta_{H_2} \quad (5.1)$$

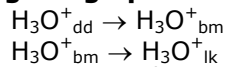
là phần thế cần phải đặt thêm vào thế cân bằng để đảm bảo cho quá trình phóng điện của H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> diễn ra với tốc độ xác định.

Nghiên cứu động học quá trình khử ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> có nghĩa là tìm ra cơ chế xác định giai đoạn chậm quyết định tốc độ quá trình. Xác định quan hệ định lượng giữa thế điện cực và mật độ dòng. Tìm ra những quy luật chung của các yếu tố ảnh hưởng đến quá thế phóng điện của ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

### II. CÁC GIAI ĐOẠN CỦA QUÁ TRÌNH PHÓNG ĐIỆN CỦA ION H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Theo nhiều tác giả, phản ứng phóng điện của ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> có thể xảy ra qua các giai đoạn nối tiếp nhau như sau:

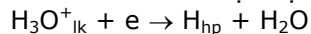
#### **1. Sự chuyển ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> từ lòng dung dịch đến bề mặt lớp kép.**



Trong giai đoạn này, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bị thay đổi cấu trúc, chuyển từ trạng thái ít hoạt động sang trạng thái hoạt động hơn. Điều này làm cho quá trình chuyển điện tích từ điện cực sang H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> xảy ra dễ dàng. Thực nghiệm chứng minh rằng giai đoạn này xảy ra rất nhanh.

#### **2. Giai đoạn phóng điện.**

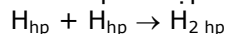
Trong giai đoạn này các ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> và điện cực trao đổi điện tử cho nhau:



Thực nghiệm chứng minh rằng đây có khả năng là giai đoạn chậm quyết định tốc độ của quá trình.

#### **3. Giai đoạn khử hydro hấp phụ.**

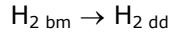
Sau khi phóng điện, các nguyên tử hydro sẽ bị các trung tâm xúc tác của bề mặt điện cực hấp phụ tạo thành H<sub>hp</sub>. Sau đó H<sub>hp</sub> tổ hợp với nhau tạo thành những phân tử hydro hấp phụ.



Ở kim loại có độ hoạt hóa cao như các kim loại chuyển tiếp, giai đoạn tổ hợp có thể là giai đoạn chậm quyết định tốc độ của quá trình.

#### **4. Sự giải phóng phân tử hydro từ bề mặt (bm) ra dung dịch.**

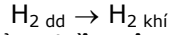




Tốc độ quá trình này tăng khi sự khuếch tán tăng. Do đó không phải là giai đoạn xác định tốc độ của quá trình.

### 5. Sự hình thành bọt khí và sự thoát khí từ các phân tử H<sub>2</sub>O.

Các phân tử hydro hòa tan tụ tập với nhau làm áp suất của chúng cao hơn áp suất không khí và bọt khí được hình thành. Trong bọt H<sub>2</sub> ở trạng thái quá bão hòa làm cho bọt khí tách ra khỏi dung dịch.



Kết quả nghiên cứu của nhiều công trình cho thấy đây cũng không phải là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ của quá trình.

Vấn đề đặt ra là trong ba giai đoạn còn lại, giai đoạn nào là chậm nhất, tức là khảo sát xem giai đoạn nào quyết định tốc độ khử ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> trên catot. Qua nghiên cứu người ta thấy có hai giai đoạn có thể gây ra quá thế hydro. Đó là giai đoạn phóng điện (giai đoạn 2) hay giai đoạn khử hydro hấp phụ (giai đoạn 3). Tương ứng với hai giai đoạn này xuất hiện hai thuyết: Thuyết phóng điện chậm của Volmer-Frumkin và thuyết tổ hợp chậm của Tafel.

## III. THUYẾT TỔ HỢP CHẬM CỦA TAFEL.

### 1. Cơ sở của thuyết tổ hợp chậm.

Tafel cho rằng giai đoạn tạo thành các phân tử H<sub>2</sub> từ các H<sub>hp</sub> trên bề mặt điện cực là chậm.

Khi khảo sát sự hình thành phân tử hydro từ nguyên tử hydro trên các vật liệu khác nhau dùng làm catot, Tafel thấy rằng các vật liệu khác nhau thì có tác dụng khác nhau cho phản ứng kết hợp nguyên tử H thành phân tử H<sub>2</sub>.

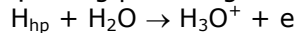
Thực nghiệm đã chứng minh rằng, các kim loại có quá thế thấp như Pt, Pd, Cu xúc tác tốt cho phản ứng kết hợp, trong khi đó các kim loại có quá thế cao như Hg, Sn, Cd lại là xúc tác rất kém cho phản ứng kết hợp.

Trong trường hợp điện cực là Hg, không có H<sub>hp</sub> giai đoạn tổ hợp không thể là giai đoạn chậm nhất.

Trên các kim loại có độ hoạt hóa cao như Pt, Pd, W, giai đoạn phóng điện xảy ra rất nhanh, giai đoạn tổ hợp có thể là giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ của quá trình.

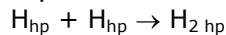
Trong trường hợp catot là Fe và Ni, người ta đưa H nguyên tử đến bề mặt điện cực và theo dõi sự thay đổi thế điện cực:

Nếu H<sub>hp</sub> tách khỏi bề mặt bằng phản ứng ion hóa hấp phụ:



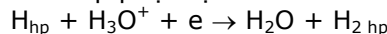
thì khi đó thế lệch về phía âm.

Nếu H<sub>hp</sub> tách khỏi bề mặt theo cơ chế tổ hợp:



giai đoạn này không có sự trao đổi điện tử, vì vậy thế điện cực không bị thay đổi.

Nếu H<sub>hp</sub> tách theo cơ chế hấp phụ điện hóa:

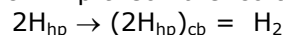


thì thế lệch về phía dương.

Đối với điện cực Fe, Ni ba cách trên đều có thể xảy ra nhưng ở những điều kiện khác nhau.

Tafel đã chứng minh rằng phân tử H<sub>2</sub> được tạo thành cùng lúc với sự tách H<sub>hp</sub> và H<sub>2</sub> hp có trên bề mặt điện cực có quá thế thấp.

Vậy quá trình tách H<sub>hp</sub> theo Tafel có thể biểu thị bằng phản ứng:



là giai đoạn chậm.

### 2. Phương trình Tafel.

Tốc độ phản ứng tổ hợp trên tỉ lệ với bình phương nồng độ H<sub>hp</sub> trên bề mặt điện cực:

$$\vec{i} = K_1 [H_{hp}]^2$$

Tốc độ phản ứng ngược tỉ lệ với nồng độ [H<sub>hp</sub>]<sub>cb</sub> nằm cân bằng với H<sub>2</sub>.

$$\overleftarrow{i} = K_2 [H_2] = K_1 [H_{hp}]_{cb}^2 = i_0$$

$$\Rightarrow [H_{hp}]_{cb} = \sqrt{\frac{i_0}{K_1}} \quad (5.2)$$

Khi phản ứng tổng hợp không nằm ở trạng thái cân bằng, ta có:

$$i = \overset{\rightarrow}{i} - \overset{\leftarrow}{i} = K_1[H_{hp}]^2 - K_2[H_2] = K_1[H_{hp}]^2 - K_1[H_{hp}]_{cb}^2$$

Đặt :

$$\begin{aligned} & \Rightarrow i = K_1[H_{hp}]^2 - i_0 \\ & \Rightarrow [H_{hp}] = \sqrt{\frac{i+i_0}{K_1}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Ta có phương trình quá thế hydro:

$$\begin{aligned} \eta_{H_2} &= \varphi - \varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln[H_{hp}] - \frac{RT}{F} \ln[H_{hp}]_{cb} \\ \eta_{H_2} &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{i+i_0}{K_1} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_0}{K_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i+i_0}{i_0} \\ \eta_{H_2} &= \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 + \frac{i}{i_0} \right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Khi các kim loại có quá thế hydro lớn, tỉ số  $\frac{i}{i_0} > 1$  ( $i \gg i_0$ ), (5.4) có thể viết lại như sau:

$$\eta_{H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) = \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{RT}{2F} \ln i_0$$

Đặt  $a = 2,3.RT(2F)$ , ta có thể viết:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i \quad (5.5)$$

a, b: Là hằng số.

Phương trình (5.5) mang tên phương trình Tafel

Trên bảng 5.1 có trình bày quá thế thoát hydro trên các vật liệu khác nhau ở các mật độ dòng khác nhau.

Vật liệu	Quá thế hydro		
	$10^{-3} \text{ A/cm}^2$ V	$10^{-2} \text{ A/cm}^2$ V	$10^{-1} \text{ A/cm}^2$ V
Platin đen	0,015	0,030	0,04
Platin tấm	0,025	0,07	0,29
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	--	0,1	0,2
NiS	0,2	0,3	0,4
Fe <sub>3</sub> C	0,05	0,8	--
Au	0,24	0,39	0,59
Than cốc	0,27	0,34	0,41
Mo	0,30	0,44	0,57
Ni	0,33	0,42	0,51
Fe	0,40	0,53	0,64
Ag	0,44	0,66	0,76
Than chì	0,47	0,76	0,99
Cu	0,60	0,75	0,82
Zn	0,72	0,75	1,06
Sn	0,85	0,98	0,99
Cd	0,91	1,20	1,25
Pb	0,91	1,24	1,26
Hg	1,04	1,15	1,21

**Một số giá trị thực nghiệm về quá thế hydro cho thấy giá trị a đối với Sn, Zn, Cd, Hg, Te, Pb** từ 1,24 ( 1,56V. Đây là những kim loại có quá thế cao. Các kim loại khác hằng số a có giá trị từ 0,1 ( 0,8V là những kim loại có quá thế thấp. Các kim loại nhóm platin (Pd, Pt, Rh) hòa tan tốt nguyên tử hydro, chúng có dòng trao đổi  $i_0$  lớn đồng thời là những kim loại có quá thế hydro thấp. Những kim loại không có khả năng hòa tan nguyên tử hydro, chúng có dòng trao đổi nhỏ, đồng thời là những kim loại có quá thế hydro cao.

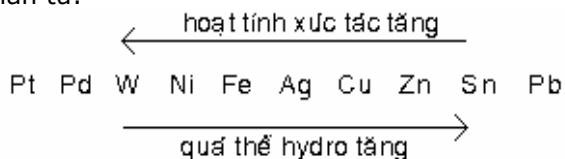
Giá trị  $a = G$  ở  $ik = 1$ , tức  $a$  phụ thuộc hằng số tốc độ, dòng trao đổi  $i_0$ , nó trở thành hằng số đối với một hệ nhất định. Đối với những kim loại khác nhau, trong cùng điều kiện như nhau, hằng số  $a$  được xác định bởi bản chất của kim loại.

Hằng số  $b = 0,1$  (  $0,4V$  không phụ thuộc bản chất điện cực.

Giá trị  $a$  và  $b$  càng lớn tốc độ phản ứng khử ion  $H_3O^+$  càng nhỏ

Các thí nghiệm đã chứng minh rằng hoạt tính xúc tác của kim loại thay đổi theo quá thế hydro.

Vậy các kim loại có quá thế hydro thấp là hoạt tính xúc tác tốt cho quá trình tổ hợp hai nguyên tử hydro thành phân tử.



### 3. Khuyết điểm của thuyết tổ hợp chậm.

Thuyết tổ hợp chậm tuy giải thích được một số trường hợp, đặc biệt phù hợp tốt đối với một số kim loại có quá thế hydro thấp như platin, paladi, nhưng bản thân gặp một số trở ngại sau:

- Thực nghiệm chứng minh rằng quá thế hydro không những phụ thuộc vào bản chất vật liệu làm catot mà còn phụ thuộc vào pH dung dịch, vào sự có mặt của các ion lạ, vào cấu tạo lớp điện kép, vào các chất hoạt động bề mặt, nhưng thuyết tổ hợp chậm không giải thích được điều này.

- Quá thế khi phóng điện ion kim loại cũng như khi giải phóng oxy và trong các phản ứng oxy hóa kim loại khác đều tuân theo phương trình Tafel. Điều đó chứng tỏ nguyên nhân gây ra quá thế trong các trường hợp là tương tự như nhau, trong khi đó phản ứng tổ hợp lại không xảy ra.

- Quá thế xuất hiện ở mật độ dòng nhỏ đến mức chưa kịp giải phóng  $H_2$  (trong miền dòng dư). Quá thế ở đây xuất hiện không phải do sự tổ hợp Hhp mà do tích điện cho lớp điện kép.

Trong phương trình Tafel của thuyết tổ hợp chậm cho giá trị  $G$  là nhỏ hơn 4 lần giá trị thực nghiệm.

- Tóm lại thuyết tổ hợp chậm chỉ phù hợp tốt đối với kim loại có quá thế hydro thấp, còn các kim loại có quá thế hydro cao thì giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng không phải là phản ứng tổ hợp.

## IV- THUYẾT PHÓNG ĐIỆN CHẬM.

### 1. Cơ sở thuyết phóng điện chậm.

Từ năm 1930 Smits và Erdey Gruz, Volmer chỉ rõ nguyên nhân của quá thế hydro là sự phóng điện chậm của ion  $H_3O^+$  trên catot. Ba năm sau 1933 vấn đề này lại được viện sĩ Frumkin (Liên Xô cũ) nghiên cứu lại ở mức độ triệt để hơn do có chú ý đúng mức đến cấu trúc lớp kép.

#### a. Thuyết Volmer:

Phương trình động học đầu tiên của thuyết phóng điện chậm do Volmer tìm ra dựa trên động hóa học hình thức. Ông cho rằng nồng độ phản ứng trên bề mặt điện cực của ion ( $H^+$ ) bằng nồng độ trung bình  $H^+$  của nó trong dung dịch và toàn bộ bước nhảy thế của lớp điện kép chỉ tập trung vào phần đặc của lớp Helmholtz.

Tốc độ phản ứng phụ thuộc năng lượng hoạt hóa theo phương trình cơ bản của động hóa học:

$$V = K \cdot C_i \cdot C_j \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$C_i, C_j$  : Nồng độ chất phản ứng;  $K$ : Hằng số tốc độ

$E$ : Năng lượng hoạt động hóa.

Khi xảy ra phản ứng điện hóa, năng lượng hoạt hóa phụ thuộc vào thế điện cực. Nếu thế điện cực dương nghĩa là bề mặt kim loại tích điện dương thì tốc độ phản ứng:  $H^+ + e$  ( Hhp sẽ giảm, còn tốc độ ion hóa Hhp (  $H^+ + e$  sẽ tăng. Khi điện cực tích điện âm hơn dung dịch, phản ứng phóng điện  $H^+ + e$  ( Hhp sẽ tăng.

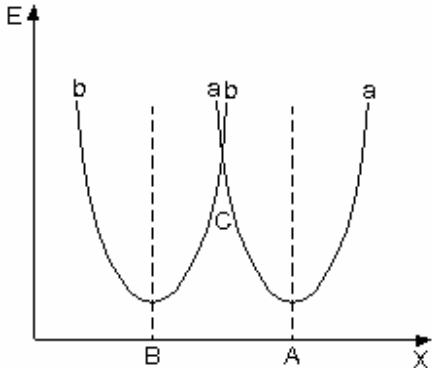
Trong nước ion  $H^+$  ở dạng  $H_3O^+$ , điện tích ion  $H_3O^+$  được phân bố giữa ba nguyên tử H. Xung quanh ion này còn có một lớp vỏ solvat. Khi xảy ra phản ứng phóng điện  $H_3O^+$  nhận một điện tử để biến thành Hhp. Liên kết hóa học cũ lại bị phá vỡ tạo nên liên kết hóa học mới.

Để mô tả quá trình chuyển điện tích qua ranh giới kim loại - dung dịch và tìm mối liên hệ giữa năng lượng hoạt động hóa với thế điện cực, ta quan sát đường cong thế năng của H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> và H<sub>hp</sub> trình bày trên hình 5.1.

Giả sử bề mặt điện cực tích điện âm. Lớp kép trong trường hợp này có mặt âm là bề mặt điện cực và mặt dương là lớp ion hydroxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> đứng ở vị trí A (mặt ngoài của lớp kép).

Ở vị trí A, ion H<sup>+</sup> bị hai lực kéo ngược chiều nhau: Lực hút tĩnh điện ở bề mặt điện cực tích điện âm và lực liên kết giữa H<sup>+</sup> và H<sub>2</sub>O. Do đó H<sup>+</sup> sẽ dao động chung quanh vị trí cân bằng ở A (đường aa). Khi phân cực catot, ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> đi đến gần điện cực, nó không phóng điện ngay mà trước tiên là tham gia lớp kép làm mật độ điện tích bề mặt và thế điện cực tăng lên: ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bị biến dạng và bị hoạt hóa.

Nếu tiếp tục phân cực catot thì sự biến dạng tăng dần làm liên kết giữa H<sup>+</sup> và H<sub>2</sub>O đứt ra, H<sup>+</sup> vượt qua hàng rào năng lượng C và rơi vào đường cong thế năng của H<sub>hp</sub> (đường bb). Điều đó có nghĩa là, khi phân cực dần catot, năng lượng của hệ sẽ tăng đến điểm C, nơi mà hai đường cong thế năng gặp nhau, quá trình H<sup>+</sup> + e (H<sub>hp</sub> chiếm ưu thế và hệ chuyển từ A đến B (giả thiết thế năng cực tiểu H<sub>hp</sub> tại B bằng thế năng H<sup>+</sup> tại A).



**Hình 5.1. Đường cong thế năng H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> và H<sub>hp</sub>**

A: Ở thế cân bằng,  
B: Khi thế điện cực thay đổi,  
C: hàng rào năng lượng khi phân cực catot.

Thực nghiệm đã chứng minh rằng năng lượng phóng điện và năng lượng ion hóa:

$$E_{pd} = E_{pd}^0 + \beta F \varphi \quad (5.6)$$

$$E_{ion} = E_{ion}^0 - \alpha F \varphi \quad (5.7)$$

$$\alpha + \beta = 1$$

(, ( : Hệ số chuyển động học

Tốc độ phóng điện ở thế ( :

$$V_{pd} = k_1$$

$$K_1 = k_1 e^{-\frac{E_{pd}^0}{RT}} \Rightarrow V_{ion} = K_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)} \quad (5.8)$$

Tốc độ ion hóa:

$$V_{ion} = k_2 \cdot C_H \cdot e^{-\left(\frac{E_i^0 - \alpha F \varphi}{RT}\right)}$$

$$K_2 = k_2 \cdot e^{-\frac{E_i^0}{RT}}$$

$$\Rightarrow V_{ion} = K_2 \cdot C_H \cdot e^{\left(\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right)}$$

(5.9)

Vì tốc độ phản ứng điện hóa được xác định bằng mật độ dòng điện nên:

$$i_K = z F V_{pd} = z F K_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)} \quad (5.10)$$

$$i_a = z F V_{ion} = z F K_2 \cdot C_H \cdot e^{\left(\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right)} \quad (5.11)$$

z: Số electron trao đổi trong phản ứng điện hóa

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>: Hằng số tốc độ phản ứng của hai quá trình phóng điện và ion hóa.

( : Thế điện cực khi hệ ở trạng thái cân bằng.

Vì phản ứng khử ion H<sup>+</sup> nên z = 1; i<sub>k</sub> >> i<sub>a</sub>

Dòng catot chung sẽ bằng:

$$i_K = i_k - i_a$$

$$\Rightarrow i_K = F k_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi}{RT}} - F k_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}} \quad (5.12)$$

Ta có biểu thức quá thế hydro:

$$\eta_{H_2} = \varphi_{cb} - \varphi$$

$$\Rightarrow \varphi = \varphi_{cb} - \eta_{H_2} \quad (5.13)$$

Thay (5.2) vào (5.4):

$$i_K = F K_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F (\varphi_{cb} - \eta_{H_2})}{RT}} - F K_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F (\varphi_{cb} - \eta_{H_2})}{RT}} \quad (5.14)$$

Tại (cb tốc độ ion hóa và tốc độ phóng điện bằng nhau nên:

ê = 0, khi đó:

i<sub>k</sub> = i<sub>a</sub> = i<sub>0</sub>, nghĩa là:

$$i_0 = FK_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi_{cb}}{RT}} = FK_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi_{cb}}{RT}} \quad (5.15)$$

$i_0$ : Dòng trao đổi ion.

Giải phương trình (5.15) cho (cb, ta có:

$$\ln K_1 \cdot C_{H^+} + \left( -\frac{\beta F \varphi_{cb}}{RT} \right) = \ln K_2 \cdot C_H + \left( \frac{\alpha F \varphi_{cb}}{RT} \right)$$

Nhân hai vế với:

$$\frac{RT}{F} \ln K_1 \cdot C_{H^+} - \beta \varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln K_2 \cdot C_H + \alpha \varphi_{cb}$$

$$\frac{RT}{F} \ln K_1 \cdot C_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln K_2 \cdot C_H = (\alpha + \beta) \varphi_{cb}$$

Mà  $(\alpha + \beta) = 1$

$$\Rightarrow \varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{C_H} \quad (5.16)$$

Phương trình (5.16) là dạng phương trình Nernst, trong đó:

$$\varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

Chia (5.12) cho (5.15):

$$\frac{i_k}{i_0} = \frac{FK_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi}{RT}}}{FK_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}}}$$

Thay  $i_0$  của (5.15) vào vế phải, ta có:

$$\begin{aligned} \frac{i_k}{i_0} &= \frac{FK_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi}{RT}}}{FK_1 \cdot C_{H^+} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi_{cb}}{RT}}} \cdot \frac{FK_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi_{cb}}{RT}}}{FK_2 \cdot C_H \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}}} \\ i_k &= i_0 \left[ e^{\frac{\beta F (\varphi_{cb} - \varphi)}{RT}} - e^{-\frac{\alpha F (\varphi_{cb} - \varphi)}{RT}} \right] \\ i_k &= i_0 \left( e^{\frac{\beta F \eta_{H_2}}{RT}} - e^{-\frac{\alpha F \eta_{H_2}}{RT}} \right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Phương trình (5.17) là phương trình chung của thuyết phóng điện chậm Volmer. Khi tốc độ khử hydro rất lớn ( $i_k \gg 0$ ), tốc độ ion hóa ia sẽ rất nhỏ có thể bỏ qua.

Vì vậy phương trình (5.17) có thể viết:

$$\begin{aligned} i_k &= i_0 \cdot e^{\frac{\beta F \eta_{H_2}}{RT}} \\ \Rightarrow \frac{i_k}{i_0} &= e^{\frac{\beta F \eta_{H_2}}{RT}} \end{aligned}$$

Lấy logarit hai vế ta thu được:

$$\begin{aligned} \ln \frac{i_k}{i_0} &= \frac{\beta F \eta_{H_2}}{RT} \\ \eta_{H_2} &= \frac{RT}{\beta F} \ln i_k - \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 \end{aligned} \quad (5.18)$$

Đặt  $a$  và  $b$ , ta có:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i \quad (5.19)$$

### **b. Thuyết phóng điện chậm của Frumkin:**

Thuyết Volmer không tính đến cấu tạo lớp kép, cũng như sai lầm chấp nhận nồng độ H<sup>+</sup> phản ứng cũng chính nồng độ trung bình của nó trong dung dịch nên không có khả năng giải thích được ảnh hưởng của thành dung dịch đến quá thế hydro.

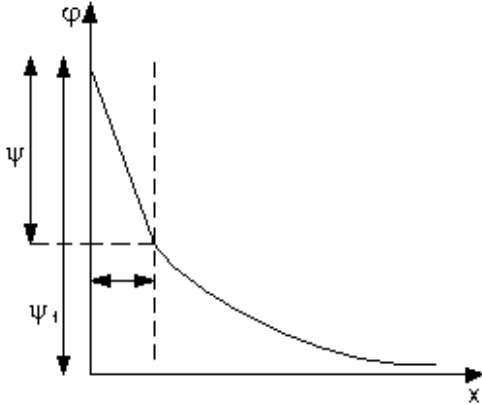
Frumkin cho rằng lực tương tác tĩnh điện giữa điện cực và ion đã làm thay đổi nồng độ các ion chất phản ứng trong miền phản ứng, lớp kép có ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa của phản ứng điện cực. Theo Frumkin phản ứng điện hóa chỉ xảy ra ở ranh giới tiếp xúc trực tiếp của ion hoặc phân tử chất phản ứng với bề mặt điện cực. Miền phản ứng chỉ là miền lớp Helmholtz.

Khi xảy ra phản ứng điện hóa, ion phóng điện phải nằm trong lớp Helmholtz.

Nồng độ ion ở bề mặt điện cực và nồng độ trong dung dịch liên hệ với nhau theo phương trình Boltzman.

$$[H_3O^+]_s = [H_3O^+] e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}$$

Trong đó (1 là thể trên bề mặt lớp Helmholtz. Được gọi là thể phần khuếch tán (hình 5.2).



Hình 5.2. Cấu tạo lớp kép Helmholtz

Vì phản ứng điện cực xảy ra trong lớp Helmholtz nên không phải toàn bộ thể ( ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa mà chỉ một phần thể ( = ( - (1 của lớp kép (thể phần đặc Helomholtz) ảnh hưởng đến nó mà thôi. Nếu chú ý đầy đủ ảnh hưởng cấu tạo lớp điện kép cũng như năng lượng hấp phụ của nguyên tử H trên bề mặt điện cực đến tốc độ phản ứng khử và ion hóa hydro, ta thu được các biểu thức về tốc độ:

$$i_k = Fk_1 C_{H_3O^+}^0 e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} e^{-\frac{\beta F}{RT}[(\varphi - \varphi_1) + G_H]}$$

Trong đó GH năng lượng hấp phụ Hhp.

$$i_a = Fk_2 C_H e^{\frac{\alpha F}{RT}[(\varphi - \varphi_1) + G_H]}$$

Dòng điện tổng cộng:

$$i_k = i_k - i_a$$

$$i_k = Fk_1 C_{H_3O^+}^0 e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} e^{-\frac{\beta F}{RT}[(\varphi - \varphi_1) + G_H]} - Fk_2 C_H e^{\frac{\alpha F}{RT}[(\varphi - \varphi_1) + G_H]}$$

Khi  $i_k \gg i_a$  có thể bỏ qua số hạng thứ hai của phương trình ta thu được:

$$i_k = Fk_1 C_{H_3O^+}^0 e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} e^{-\frac{\beta F}{RT}[(\varphi - \varphi_1) + G_H]}$$

Lấy logarit hai vế rồi chuyển ( sang một bên ta được:

$$\varphi = const + \frac{RT}{\beta F} \ln C_{H_3O^+}^0 - \frac{1-\beta}{\beta} \varphi_1 - \frac{RT}{\beta F} \ln i_k + G_{H_3O^+}$$

Biết nên quá thế hydro sẽ là:

$$\eta_{H_2} = const + \frac{1-\beta}{\beta} \psi_1 - \frac{1-\beta}{\beta} \frac{RT}{F} \ln C_{H_3O^+}^0 + \frac{RT}{\beta F} \ln i_k - G_H \quad (5.20)$$

$$\text{Ở } 250C \text{G} = const + 0,059pH + (1 + 0,18) \lg i_k \quad (5.21)$$

Trong dung dịch bazơ:

$$\eta_{H_2} = const - 0,059pH + 0,18 \lg i_k - \psi_1 \quad (5.22)$$

Các phương trình (5.20), (5.21) và (5.22) là phương trình phóng điện chậm của Frumkin.

Thuyết Frumkin cho phép giải thích hàng loạt các dữ kiện thực nghiệm về ảnh hưởng thành phần dung dịch đến quá thế và đến động học của các quá trình khác.

## **V- ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ KHÁC NHAU ĐẾN QUÁ THỂ HYDRO.**

### **1. Ảnh hưởng của mật độ dòng.**

Trong dung dịch có dư chất điện giải nền, (1 = const vì chất chất điện giải nền làm cho phần khuếch tán của lớp kép bị nén lại và không đổi, và nếu dung dịch nghiên cứu là axit loãng có thành phần không đổi thì:

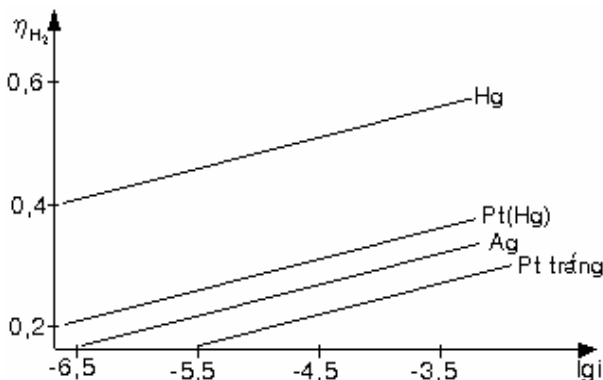
$[H_3O^+] = const$  và  $G_H = const$ , phương trình (5.21) trở thành phương trình Tafel:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i \quad (5.23)$$

Phương trình này phù hợp với thực nghiệm, trong một khoảng mật độ dòng rất rộng  $10^{-7} A/cm^2$  đến  $100 mA/cm^2$  ( hình 5.3).

Khi mật độ dòng  $i < 10^{-7} A/cm^2$  sự phụ thuộc giữa  $i$  và quá thế là sự phụ thuộc tuyến tính.

Đồ thị biểu diễn quá thế hydro phụ thuộc vào logarit của mật độ dòng là một đường thẳng (hình 5.3). Kết quả nhận được đối với hàng loạt catot trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng rất phù hợp với phương trình Tafel. Các đường thẳng  $\eta_{H_2}$ -  $\lg i$  song song với nhau nghĩa là hằng số b trong phương trình Tafel với các kim loại khác nhau đều bằng nhau. Trị số b gần bằng 0,12 ( $b = 2 \frac{2,303RT}{F} = 0,12$ ).



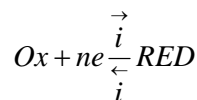
Hình 5.3. Sự phụ thuộc của quá thế hydro vào  $\lg i$ .

Nếu  $b = 0,12$  thì hệ số chuyển ( trong phương trình (5.23) sẽ bằng 0,5 (ở 250 C). Hằng số b ít phụ thuộc vào bản chất kim loại hoặc dung dịch.

Từ phương trình Tafel suy ra: Khi  $i=0$  thì  $\eta$  ( $\rightarrow$  ( nhưng thực ra với  $i = 0$ , ứng với trạng thái cân bằng và  $\eta = 0$ .

Mâu thuẫn này xuất hiện là do trong công thức Tafel không sử dụng giả thuyết về sự cân bằng thuận nghịch mặc dù từ công thức này ta có thể rút ra được quy luật đối với trạng thái cân bằng.

Giả dụ rằng ở thế  $\eta$  nào đó quá trình điện cực xảy ra theo hai chiều nhưng có một chiều xảy ra mạnh hơn:



Đối với các dung dịch có thành phần không đổi,  $i = \text{const}$

$$i = k_1 C_0 e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}} \quad (5.24)$$

$$i = k_2 C_R e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} \quad (5.25)$$

Dòng chung đo được sẽ bằng:

$$i_k = i - i = k_1 C_R e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}} - k_2 C_0 e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} \quad (5.26)$$

Trong trường hợp cân bằng  $i_k = 0$  thì ta có:

$$k_1 C_R e^{-\frac{\beta F \eta_{cb}}{RT}} = k_2 C_0 e^{\frac{\alpha F \eta_{cb}}{RT}} \quad (5.27)$$

Trong đó  $i_0$  là dòng trao đổi.

Từ phương trình (5.27) suy ra:

$$\frac{k_1 C_R}{k_2 C_0} = e^{\frac{(\alpha + \beta) F \eta_{cb}}{RT}}$$

$$\eta_{cb} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \left( \frac{k_1 C_0}{k_2 C_R} \right) = \eta_0 + \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \left( \frac{C_0}{C_R} \right) \quad (5.28)$$

Nhưng theo phương trình Nernst:

$$\eta_{cb} = \eta_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_R} \quad (5.29)$$

So sánh (5.28) và (5.29) thì ta thấy  $(\alpha + \beta) = n$ . Chia biểu thức (5.26) cho (5.27) sau khi biến đổi ta có :

$$i = i_0 \left[ e^{-\frac{\beta F(\varphi - \varphi_{cb})}{RT}} - e^{\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_{cb})}{RT}} \right]$$

$$i = i_0 \left( e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}} - e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} \right) \quad (5.30)$$

Trong đó ( là quá thế.

Khi ( lớn ( > l thì số hạng thứ hai của phương trình (5.30) có thể bỏ qua, ta có:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}}$$

Hay viết dưới dạng logarit :

$$\ln i = \ln i_0 - \frac{\beta F \eta}{RT}$$

Suy ra: 
$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta F} \ln i \quad (5.31)$$

$$\eta = a + b \lg i$$

$$a = \frac{RT}{\beta F} \ln i_0; \quad b = -\frac{2,303RT}{\beta F}$$

Ở đây ta cũng nhận được phương trình Tafel.

Từ phương trình (5.31) ta nhận thấy a trong phương trình Tafel phụ thuộc vào dòng trao đổi. Mỗi kim loại được đặc trưng bởi một dòng trao đổi. Vì vậy hằng số a phụ thuộc vào bản chất của kim loại, vào trạng thái bề mặt điện cực, vào thành phần dung dịch, vào nhiệt độ và đặc trưng bất thuận nghịch của quá trình trên điện cực. Đại lượng a càng lớn thì quá trình càng lệch ra khỏi trạng thái thuận nghịch, giá trị của a thường thay đổi từ 0,1 ( 1,5V.

Thuận tiện hơn người ta biểu diễn sự phụ thuộc ( theo lgi có dạng như hình (5.5). Nhờ sự phụ thuộc tuyến tính giữa quá thế và lgi ta có thể ngoại suy đến quá thế bằng không để xác định dòng trao đổi i0, còn sự phụ thuộc của quá thế theo i có dạng như hình (5.4).

Hình 5.5. Sự phụ thuộc quá thế hydro vào lgi

Hình 5.4. Sự phụ thuộc quá thế hydro vào mật độ dòng catot.

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá thế hydro.

Khi nhiệt độ tăng sẽ giảm. Đối với các kim loại có quá thế hydro cao như Hg, Pb hệ số nhiệt độ của quá thế ở các mật độ dòng trung bình bằng 2 ( 4mV/độ, đối với các kim loại có quá thế hydro thấp hệ số nhiệt độ ở các mật độ dòng trung bình bằng 1( 2 mV/độ.

Nhiệt độ tăng các hệ số a và b của phương trình Tafel cũng thay đổi: nhiệt độ tăng làm cho b tăng và a giảm. Hệ số nhiệt độ lớn nhất quan sát được trong miền mật độ dòng nhỏ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá thế hydro thường biểu diễn qua năng lượng hoạt hóa của giai đoạn chậm.

## 3. Ảnh hưởng của năng lượng hấp phụ hydro đến quá thế hydro.



Trong phương trình quá thế hydro theo thuyết phóng điện chậm của Frumkin ta thấy  $G$  phụ thuộc vào năng lượng hấp phụ  $G_H$  (5.20).

Từ phương trình (5.20) ta suy ra rằng năng lượng hấp phụ hydro  $G_H$  càng lớn thì quá thế hydro càng nhỏ.

So sánh phương trình (5.20) với phương trình Tafel ta thấy:

$$a = const + \frac{1-\beta}{\beta} \psi_1 - \frac{1-\beta}{\beta} \frac{RT}{F} \ln C_{H_3O^+} - G_H \quad (5.32)$$

Đối với một dung dịch cố định nào đó có thành phần dung dịch không đổi, lúc đó:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= const \\ C_{H_3O^+} &= const \end{aligned}$$

Ta có:  $a = const - G_H$  (5.33)

Từ (5.31) và (5.33) ta được:

$$G_H = const + \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 \quad (5.34)$$

Từ phương trình (5.34) ta thấy năng lượng hấp phụ hydro  $G_H$  có thể đo được qua dòng trao đổi. Dòng trao đổi càng lớn thì năng lượng hấp phụ hydro càng lớn, kim loại càng hấp phụ hydro nhiều hơn.

Năng lượng hấp phụ  $G_H$  phụ thuộc vào bản chất của kim loại điện cực, vào trạng thái bề mặt kim loại, vì vậy đo năng lượng hấp phụ  $G_H$  trên các kim loại khác nhau ta có thể biết được ảnh hưởng của bản chất kim loại đến quá thế hydro.

#### 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá thế hydro.

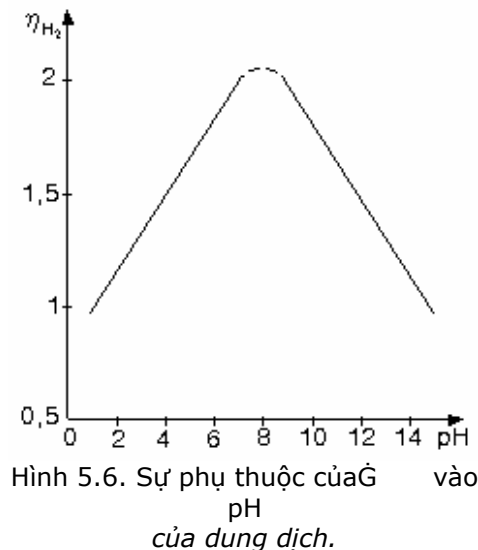
Đối với dung dịch axit theo (5.20) quá thế hydro tăng tuyến tính theo pH với hệ số góc bằng 0,059. Trong các dung dịch bazơ kiềm theo (5.21) quá thế hydro giảm tuyến tính theo pH với hệ số góc bằng 0,059. Như vậy quá thế hydro sẽ có giá trị cực đại trong các dung dịch trung hòa. Sự phụ thuộc quá thế hydro vào pH dung dịch được trình bày trên hình (5.6).

#### 5. Ảnh hưởng của thế điện cực (đến quá thế hydro.

Sự hấp phụ các phân tử có cực hay các ion có thể làm tăng hay giảm thế điện cực đồng thời kim hãm hay tăng tốc độ phản ứng khử ion hydro. Từ các phương trình (5.21), (5.22) ta thấy độ lớn và dấu (1 có ảnh hưởng đến quá thế hydro, có thể làm giảm hay tăng nó, điều đó đồng nghĩa với tăng hay giảm tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch  $H_3O^+$ . Như vậy các phụ gia lạ thêm vào dung dịch axit có thể có ảnh hưởng cơ bản đến quá thế hydro, tức ảnh hưởng đến tốc độ oxy hóa kim loại. Hoạt động của nhiều chất ức chế chống ăn mòn dựa trên cơ sở này. Các hợp kim có trong thành phần của nó những kim loại có quá thế thấp sẽ làm tăng tốc độ hòa tan kim loại nền. Kẽm kim loại có lẫn đồng Cu có quá thế hydro thấp, kẽm sẽ hòa tan mạnh hơn trong dung dịch axit.

Ta biết điện thế ( $\phi$ ) là thế ở mặt phẳng phân bố các trung tâm điện tích của phức chất hoạt động. Dấu của ( $\phi$ ) tương ứng với dấu trung tâm điện tích này.

Điện thế ( $\phi$ ) bị biến đổi là do các chất hoạt động bề mặt hấp phụ lên bề mặt điện cực và làm cho quá thế bị thay đổi, tùy thuộc vào dấu điện tích của ion bị hấp phụ, mà thế ( $\phi$ ) có thể nhận giá trị dương hoặc giá trị âm, do đó quá thế cũng có thể tăng hay giảm do sự hấp phụ này.



Hình 5.6. Sự phụ thuộc của  $G$  vào pH của dung dịch.

Các anion hấp phụ đặc biệt sẽ làm lệch thế ( $\phi$ ) về phía âm, do đó ( $\phi$ ) giảm xuống. Các anion chỉ hấp phụ ở miền bề mặt tích điện dương hoặc ở miền bề mặt không tích điện, nghĩa là ở vùng thế dương và sẽ bị khử hấp phụ ở vùng thế âm. Các chất trung tính khi hấp phụ lên trên bề mặt điện cực cũng làm thay đổi thế ( $\phi$ ), và do đó cũng làm thay đổi quá thế hydro. Nếu chất hữu cơ không phải là chất cho proton ( $H^+$ ) và khi hấp phụ, nó làm lệch điểm điện tích không về phía dương (chẳng hạn các rượu và axit béo), ở khoảng thế hấp phụ của nó ta thấy quá thế hydro tăng lên. Một vài hợp chất hữu cơ như: quinon, diphenilamin lại làm giảm quá thế hydro ( $\phi$ ). Các cation hoạt động bề mặt khi hấp phụ lên bề mặt điện cực sẽ làm cho thế ( $\phi$ ) lệch về phía dương và làm tăng quá thế hydro. Sự hấp phụ các cation phụ thuộc vào kích thước cation. Nếu kích thước cation càng lớn thì khả năng hấp phụ càng giảm.

## VI- MỘT VÀI NHẬN XÉT.

1) Các thuyết về quá thế hydro của Tafel, Volmer, Frumkin đều có thể đưa đến dạng phương trình Tafel:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i$$

Với a, b là hằng số (a: phụ thuộc bản chất và trạng thái bề mặt điện cực, thành phần dung dịch, nhiệt độ. b: đặc trưng chủ yếu cho quá trình điện hóa).

- Thuyết tổ hợp chậm của Tafel:

ê, nhỏ hơn 4 lần so với giá trị thực nghiệm.

Thuyết này chỉ phù hợp đối với những kim loại có quá thế hydro thấp như Pt, Pd,

- Thuyết phóng điện chậm của Volmer:ê.2

Thuyết này không tính đến cấu tạo lớp kép cũng như sai lầm chấp nhận nồng độ ion H+ phản ứng cũng chính là nồng độ trung bình của dung dịch, nên không có khả năng giải thích được ảnh hưởng của thành phần dung dịch điện phân đến quá thế hydro.

- Thuyết phóng điện chậm của Frumkin:

Phương trình phóng điện Frumkin có dạng:

$$\eta_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln C_{H_3O^+}^0 - \frac{RT}{\beta F} \ln C_{H_3O^+}^0 + \frac{1-\beta}{\beta} \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i_k + const - G_H \quad \eta_{H_2} = const + 0,059pH + \psi_1 + 0,118 \lg i_k \quad (a)$$

Trong môi trường bazơ:

$$\eta_{H_2} = const - 0,059pH - \psi_1 + 0,118 \lg i_k \quad (b)$$

Nếu trong dung dịch có dư chất nền thì (1 = const. Và dung dịch nghiên cứu là axit loãng thì ta có chấp nhận: [H3O+] = const, GH = const. Phương trình phóng điện Frumkin trở thành phương trình Tafel:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i$$

Thuyết Frumkin tính đến cấu tạo lớp kép nên cho phép giải thích được ảnh hưởng của thành phần dung dịch đến quá thế hydro và đến động học các quá trình điện cực khác có liên quan đến quá thế hydro.

2) Quá thế hydrô trên catot có liên quan đến dòng điện qua điện cực và phụ thuộc mật độ dòng theo phương trình (5.35):

$$\eta_{H^+} = a + b \lg i_k$$

ê khi  $i_k = 1A/cm^2$ . Giá trị của a càng lớn thì quá thế hydro càng lớn do năng lượng hoạt động hóa của phản ứng khử H3O+ càng lớn, tốc độ của quá trình khử H3O+ càng nhỏ và sự oxy hóa kim loại xảy ra càng chậm. Các yếu tố làm tăng giá trị a, b sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại.

Phương trình (5.35) sử dụng trong khoảng mật độ dòng rộng.

Ở các giá trị  $i_k < 10-7A/cm^2$  thì sự phụ thuộc thế vào  $i_k$  là đường thẳng.

Quá thế lớn nhất quan sát được trên Pb, Hg, Cd, Zn (a = - 440mV).

Những kim loại nhóm Pt (Pt, Pd, Rh) có đặc tính hòa tan tốt nguyên tử hydro. Chúng có dòng  $i_0$  tương đối lớn và quá thế hydro nhỏ, Còn trên các kim loại không có khả năng hấp phụ hydro như Hg, có dòng  $i_0$  vô cùng nhỏ chúng có quá thế hydro lớn.

Sự tăng nhiệt độ làm quá thế giảm một cách đáng kể: 2(4 mV/độ).

Quá thế phụ thuộc mật độ dòng hay ở một cường độ dòng nhất định, quá thế phụ thuộc vào độ lớn thực bề mặt catot.

Ở cường độ dòng như nhau, quá thế sẽ lớn hơn trên bề mặt phẳng và nhỏ hơn trên bề mặt gồ ghề.

3) Quá thế phụ thuộc vào pH dung dịch như đã nhìn thấy từ phương trình (a) và (b). Trong dung dịch axit quá thế tăng tuyến tính cùng pH ở  $i_k = const$ , hệ số góc 0,059. Trong dung dịch kiềm giảm tuyến tính cùng pH, hệ số góc -0,059. Vì vậy sẽ qua cực đại ở khoảng pH gần trung hòa.

**4) Từ các phương trình (a) và (b) rút ra (1 có ảnh hưởng lên, hoặc làm giảm hoặc làm tăng nó. Sự hấp phụ các ion, các phân tử lưỡng cực, các phân tử hữu cơ (làm thay đổi (1) cũng có thể làm giảm hay tăng tốc độ khử H3O+. Như vậy chất phụ gia lạ, khi thêm vào dung dịch H3O+ có thể có ảnh hưởng cơ bản đến tốc độ oxy kim loại. Hoạt động của rất nhiều chất ức chế dựa trên cơ sở này.**

Đối với các hợp kim có trong thành phần của nó những kim loại có quá thế thấp sẽ làm tăng tốc độ hòa tan kim loại chính. Ví dụ kẽm nguyên chất hòa tan rất chậm trong dung dịch H2SO4. Nếu có lẫn kim loại có quá thế hydro thấp như Pt, Pd... thì tốc độ tan kẽm càng nhanh,

hydro thoát ra càng mạnh. Trường hợp thành phần hợp kim có chứa kim loại có quá thế hydro cao sẽ làm giảm tốc độ tan của kim loại chính, tức kim loại này trở nên bền điện hóa hơn với môi trường.

## Chương VI

# ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH KHỬ OXY HÒA TAN TRÊN CATOT

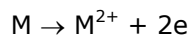
### I. PHÂN TÍCH CÁC ĐƯỜNG CONG PHÂN CỰC CỦA QUÁ TRÌNH KHỬ OXY HÒA TAN TRÊN CÁC KIM LOẠI HOẠT ĐỘNG.

Oxy hòa tan trong nước tự nhiên, trong dung dịch muối và nhiều môi trường khác là chất oxy hóa chủ yếu gây ra ăn mòn kim loại.

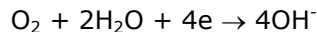
Nghiên cứu động học quá trình khử oxy hòa tan trong nước đòi hỏi sự thay đổi nồng độ của nó trong giới hạn nhất định, vấn đề này có liên quan tới áp suất riêng phần của oxy trên dung dịch. Vì vậy cần phải dùng bình điện phân cho phép tiến hành thực nghiệm ở áp suất khác nhau của oxy, từ áp suất nhỏ đến áp suất vượt qua áp suất của không khí.

Việc nghiên cứu sự khử của oxy trên các kim loại hoạt động gặp khó khăn bởi vì khi phân cực catot bắt đầu từ thế (cb của oxy (hình 6.1) kim loại luôn có thế dương hơn thế cân bằng của bản thân nó và bị oxy hóa. Cùng với sự tăng phân cực catot trong khoảng xác định của thế sẽ đồng thời diễn ra hai quá trình điện cực: sự khử oxy và sự oxy hóa kim loại và chỉ khi thế đạt được giá trị thế cân bằng của kim loại và trở nên âm hơn giá trị này thì sự oxy hóa kim loại mới dừng lại. Điều này đã chỉ ra trên hình 6.1. Hình dạng và độ lệch của đường cong anot và catot là như sau:

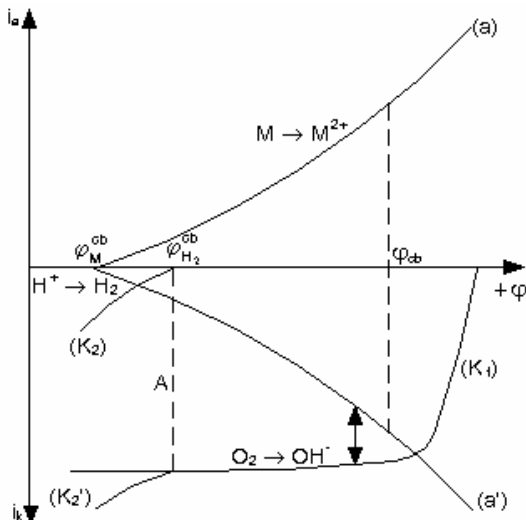
- Đường cong anot (a) ứng với quá trình tan:



- Đường cong catot (K1) ứng với quá trình khử:



Khi phân cực catot đủ lớn tốc độ khử oxy tăng, tốc độ oxy hóa kim loại giảm nhưng không ngay lập tức đến số không. Ở đây độ lớn dòng phân cực trên đồng hồ đo ứng với đoạn thẳng nằm giữa đường cong a' và K1



Hình 6.1. Đường cong phân cực mô tả sự khử oxy trong dung dịch nước, trên bề mặt kim loại ăn

Khi phân cực catot đủ lớn dòng có thể đạt được giá trị giới hạn ứng với tốc độ cực đại sự khuếch tán oxy đến bề mặt catot. Sau khi đạt đến thế cân bằng của hydro và âm hơn thế này thì sự khử oxy và hydro đồng thời diễn ra. Từ khi bắt đầu quá trình khử ion H<sup>+</sup> mật độ dòng catot tăng. Bắt đầu từ đường cong K1 và K2 được tổng cộng như đã chỉ ra trên đoạn thẳng đứng ứng A.

Ở các thế âm hơn thế đường cong (K2') là dòng tổng cộng ứng với hai phản ứng catot:  $i_K = i_{O_2} + i_{H^+}$ . Ở đây  $i_{O_2}$  là dòng giới hạn.

Vị trí các đường cong phân cực và các điểm đặc trưng trên đồ thị phụ thuộc vào từng loại hệ: ở các thế âm hơn sự oxy hóa kim loại dừng lại và chỉ diễn ra những phản ứng khử của hai chất oxy hóa. Nếu như ta biểu diễn sự phụ thuộc mật độ dòng đo được vào thế thì chúng ta sẽ thu được đường cong trình bày trên hình 6.2.

Trong khoảng các thế A hình 6.2 diễn ra sự khử oxy và sự oxy hóa kim loại. Dạng đường cong đo được là dốc, và phần này được đặc trưng bằng sự phân cực nhỏ. Trong phần B diễn ra sự khử oxy (dòng giới hạn) và H<sup>+</sup> đồng thời cùng với sự oxy hóa kim loại. Phần C ứng với sự khử oxy và H<sup>+</sup>. Vì thế đường cong catot trong phần này là tổng số của đường phân cực oxy giới hạn và đường cong phân cực của quá trình khử H<sup>+</sup>.

Độ phân cực các điện cực (độ dốc của đường cong) được xác định bằng hệ số b trong phương trình Tafel:

$$\eta = a + b \lg |i| \quad (6.1)$$

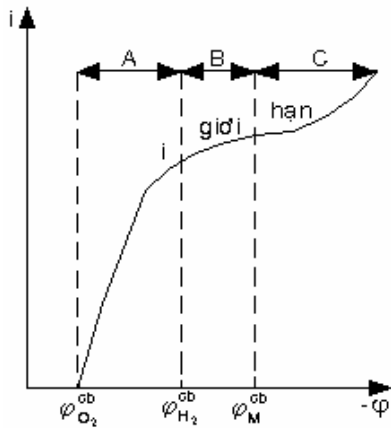
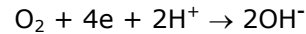
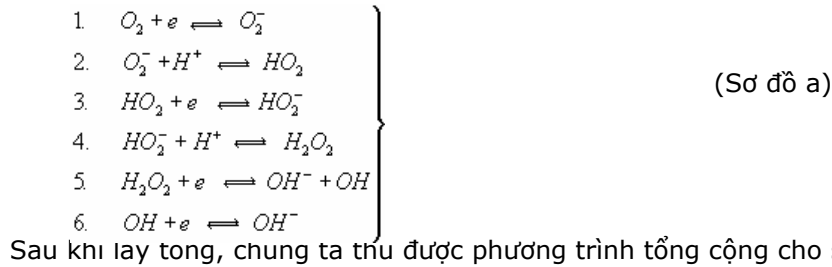
Vị trí và giới hạn của các đường cong phân cực a, K1, K2 trên hình 6.1 xác định hình dạng của các đường cong ( - i trong hình 6.2).

Để tránh những phức tạp, khó khăn như trình bày ở trên, việc nghiên cứu động học của sự khử oxy đã được tiến hành chủ yếu trên các điện cực trơ đối với oxy như Ag, Au, Pd, Hg.

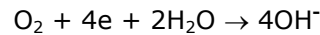
## II- QUÁ TRÌNH KHỬ OXY HÒA TAN TRONG DUNG DỊCH AXIT, TRUNG HÒA VÀ BAZƠ YẾU TRÊN ĐIỆN CỰC Ag.

Dựa trên sự phân tích các kết quả nghiên cứu quá trình khử của oxy trên điện cực Ag, đã cho phép người ta biết rõ cơ chế sự khử oxy trong các dung dịch axit trung hòa hay bazơ yếu.

Sự khử oxy trong các dung dịch axit và kiềm yếu trên bề mặt catot Ag được trình bày theo sơ đồ sau:



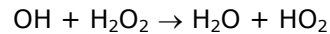
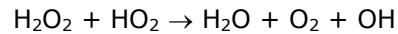
hay H+ tạo ra từ phân tử H2O nên ta có:



Sự tạo ra H2O2 trong giai đoạn (4) có thể dễ dàng thừa nhận bằng phương pháp phân tích bởi vì H2O2 đủ bền so với các sản phẩm chuyển tiếp như  $\dot{G}$ ,  $\dot{G}$  hoặc  $HO_2$ .

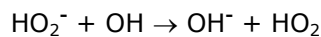
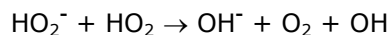
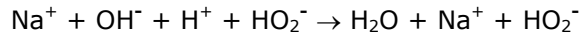
Nếu như thực nghiệm diễn ra ngắn khoảng 5 giây, khi hòa tan O2 vào 0,1N H2SO4 thì ở GA/cm2, hiệu suất H2O2 đạt được 100%. Sự tăng mật độ dòng dẫn đến tăng tốc độ tạo ra H2O2 và tăng nồng độ của nó trong dung dịch, đồng thời cũng gây ra sự phân giải H2O2 đáng kể. Do đó hiệu suất tạo H2O2 giảm.

Xác suất loại trừ H2O2 từ dung dịch có thể xuất hiện do hậu quả phản ứng giữa nó với các sản phẩm trung gian khác của sự khử oxy.



Trong các dung dịch bazơ H2O2 phân rã nhanh hơn

theo cơ chế sau:  $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$



Trong dung dịch kiềm 1N có thể thừa nhận các vết H2O2 và như vậy trong sơ đồ động học cần phải thừa nhận sự thật có tạo ra H2O2.

Những dữ kiện thực nghiệm có thể được giải thích rõ nếu chúng ta thừa nhận giai đoạn (1) của phản ứng (a) diễn ra chậm nhất và xác định động học của toàn bộ quá trình:

$$i_K = K \cdot a_{O_2} \cdot e^{-\frac{BF\phi}{RT}} \quad (6.2)$$

Chấp nhận  $\beta = 0,5$

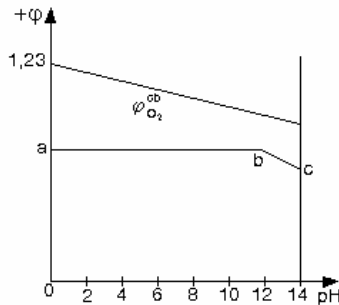
$$i_K = K \cdot a_{O_2} \cdot e^{-\frac{F\phi}{2RT}}$$

Logarit hóa ta thu được:

$$\lg i_K = \lg K + \lg a_{O_2} - \frac{F\varphi}{2RT}$$

$$\varphi = 0,18\lg K + 0,18\lg a_{O_2} - 0,18\lg i_K \quad (6.3)$$

Phương trình (6.3) được dùng cho đến giá trị pH = 2. Trong các dung dịch axit yếu và trong các dung dịch bazơ tức trong khoảng pH từ 2 ( 13 thế điện cực không phụ thuộc pH. Điều đó được mô tả bằng đoạn thẳng ab trên hình (6.3).



Hình 6.3. Thế (a, b, c) và quá thế (hiệu giữa  $\varphi_{O_2}^{cb}$  và  $\varphi_{a,b,c}$ ) của sự khử oxy phụ thuộc vào pH của dung dịch ở  $a_{O_2}$  và  $i_K$  không đổi.

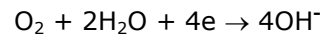
Trên hình (6.3) đường thẳng nằm ngang ab ứng với giá trị của các thế ở  $G$  và  $i_K$  không đổi. Các đoạn thẳng nối hai đường thẳng ab và đường thẳng biểu diễn  $G$  cho độ lớn quá thế của sự khử oxy ở các giá trị  $G$  và  $i_K$  nhất định. Như đã nhìn thấy trên hình (6.3) quá thế:

đảm bảo tính giảm tuyến tính cùng với sự tăng pH.

Thế cân bằng của điện cực oxy biểu diễn bằng phương trình:

$$\varphi_{O_2}^{cb} = \varphi_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (6.4)$$

Phương trình này thu được từ phản ứng tổng quát:



Biểu thị  $G$  và chuyển thành logarit thập phân ở 25°C, ta có:

$$\begin{aligned} \varphi_{O_2}^{cb} &= \varphi_0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{O_2}}{K_w^4} \cdot a_{H^+} \right) \\ \varphi_{O_2}^{cb} &= \varphi_0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \\ \varphi_{O_2}^{cb} &= \varphi_0 + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 \ln K_w - 0,059 pH \end{aligned} \quad (6.5)$$

Ở đây  $K_w$  là tích số ion của  $H_2O$

Từ đó  $\eta$

Từ (6.3) và (6.5) chúng ta có:

$$\begin{aligned} -\Delta\varphi_K \approx \eta_{O_2} &= \varphi_{O_2}^{cb} - \varphi = \varphi_0 - 0,059 \ln K_w + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 pH - \\ &\quad - 0,18\lg K - 0,18\lg a_{O_2} + 0,18\lg i_K \end{aligned} \quad (6.6)$$

Giá trị ( $\varphi_0$ ,  $K$ ,  $K_w$ ) là không đổi ở nhiệt độ nhất định, pH coi như không đổi ở mật độ dòng nhỏ hoặc sử dụng dung dịch đệm. Tất cả các đại lượng trên có thể đặc trưng bằng một hằng số chung.

Giữ  $\eta$  có mỗi quan hệ theo định luật Henry:

$$P_{O_2} = K \cdot a_{O_2}$$

Và logarit hai vế ta được:

$$\frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} = \frac{0,059}{4} \lg K + \frac{0,059}{4} \lg a_{O_2} \quad (6.7)$$

Đặt giá trị từ phương trình (6.7) vào (6.6) và chú ý đến  $pH = \text{const}$  ta có:

$$-\Delta\varphi_K = \eta_{O_2} = \text{const} - 1 \frac{3}{4} \cdot 0,059 \lg a_{O_2} + 0,118 \lg i_K \quad (6.8)$$

Nếu coi pH như một đại lượng biến đổi ta có:

$$-\Delta\varphi_K = \eta_{O_2} = \text{const} - 1\frac{3}{4} \cdot 0,059 \lg a_{O_2} + 0,118 \lg i_K - 0,059 pH \quad (6.9)$$

Phương trình (6.9) có thể kiểm tra bằng thực nghiệm.

Từ phương trình (6.9) và (6.3), chúng ta rút ra:

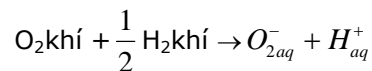
$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial \lg i_K} \right)_{T, a_{O_2}, pH} &= 0,118V = 2.0,059V \\ \left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial \lg a_{O_2}} \right)_{T, i_K, pH} &= -1\frac{3}{4} \cdot 0,059V \\ \left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial pH} \right)_{T, a_{O_2}, i_K} &= -0,059V \end{aligned} \right\} \quad (6.10a)$$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \lg a_{O_2}} \right)_{T, i_K} &= 0,118V = 2.0,059V \\ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_K} \right)_{T, a_{O_2}} &= -0,118V = -2.0,059V \end{aligned} \right\} \quad (6.10b)$$

Các dữ kiện thực nghiệm phù hợp tốt cùng với các giá trị tính toán được từ các phương trình động học (6.10a) và (6.10b).

Các sản phẩm chuyển tiếp sinh ra trong phản ứng theo sơ đồ động học (a) là không bền và năng lượng tạo ra chúng có thể được xác định trong sự gần đúng.

Đối với phản ứng:



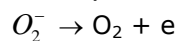
Có sự thay đổi thể nhiệt động là:

$$-\Delta G^0 = -19900 \text{cal}$$

Bởi vì công tạo ra trong các điều kiện tiêu chuẩn  $O_2$ ,  $H_2$  và  $\square$  là bằng không, vì thế nên:

$$-\Delta G^0 = -19900 \text{cal} \text{ laø công tạo ra } O_{2aq}^- \text{ tõø } O_2.$$

Trên cơ sở đó chúng ta xác định thể tiêu chuẩn của quá trình:



Công phản ứng đo được  $G = 19900 \text{cal}$ .

Biểu thị công ra đơn vị Jun và chia chúng cho số Faraday chúng ta thu được:

$$\varphi_0 = \frac{A}{F} = -\frac{-\Delta G^0 \cdot 4,185}{F} = -\frac{19900 \cdot 4,185}{96500} = -0,863V \quad (6.11)$$

Từ phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{O_2^-}}$$

Khi đặt  $G = 1$  và thế mà ở đó diễn ra phản ứng là ( $\varphi = 0,35V$  chúng ta rút ra được:

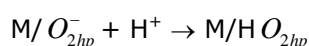
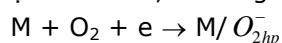
$$0,35 = -0,863 - 0,059 \lg a_{O_2^-}$$

Hoặc  $\lg = -20$

$$a_{O_2^-} = 10^{-20} \text{ (mol ion/l)}$$

Nồng độ  $G$  tính được là vô cùng nhỏ. Vì thế người ta loại trừ giả thiết cho rằng  $G$  tích lũy trên bề mặt điện cực và sau đó hấp phụ lên trên nó.

Xác suất có tính trội hơn là sự tạo thành  $\tilde{U}$  diễn ra ngay trên bề mặt điện cực và năng lượng hấp phụ oxy trên các kim loại là rất lớn, vì thế giai đoạn đầu của sơ đồ động học (a) có thể viết:

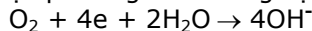


Trong trường hợp trình bày ở trên, những dữ kiện thu được trong thực nghiệm đã cho phép giải thích một cách thỏa mãn sơ đồ (a).

### **III- SỰ KHỬ OXY TRÊN Ag TRONG DUNG DỊCH BAZƠ.**

Trong các dung dịch bazơ, sự khử oxy trên Ag diễn ra theo sơ đồ tương tự như sơ đồ (a) (ở đây nồng độ ion H<sup>+</sup> là vô cùng bé):

Lấy tổng của chúng ta thu được phương trình tổng cộng:



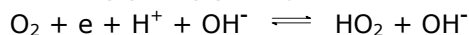
Căn cứ vào đường cong phân cực thực nghiệm dòng - thế đối với quá trình khử oxy trên catot trở trong các dung dịch bazơ cho phép kết luận giai đoạn (3) là giai đoạn xác định tốc độ quá trình, ta có:

$$i_K = K \cdot a_{HO_2} \cdot e^{-\frac{\beta F \varphi}{RT}}$$

(6.12)

Giá trị  $\hat{c}$  có thể tìm thấy khi chấp nhận giai đoạn (1) và (2) diễn ra đủ nhanh ở trạng thái cân bằng trong toàn bộ thời gian.

Chúng ta viết giai đoạn (1) và (2) đồng thời:



Hoặc  $O_2 + e + H^+ \rightleftharpoons HO_2$

HO<sub>2</sub> chứa O<sub>2</sub> dưới dạng khử, áp dụng phương trình Nernst cho quá trình này:

$$\varphi = \varphi_0' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{O_2} \cdot a_{H^+}}{a_{HO_2}}$$

$$\frac{a_{O_2} \cdot a_{H^+}}{a_{HO_2}} = e^{\frac{(\varphi - \varphi_0')F}{RT}}$$

$$a_{HO_2} = a_{O_2} \cdot a_{H^+} \cdot e^{-\frac{(\varphi - \varphi_0')F}{RT}}$$

(6.13)

Đặt phương trình (6.13) vào phương trình (6.12), ta được:

$$i_K = K \cdot a_{O_2} \cdot a_{H^+} \cdot e^{\frac{(\varphi_0')F}{RT}} \cdot e^{-\frac{(1+\beta)F\varphi}{RT}} \quad (6.14)$$

Chấp nhận  $\hat{c}$  (L và (1 + ) L

Và  $\hat{c} = \text{const}$

Logarit hóa phương trình (6.14) và giải nó theo  $\hat{c}$  ( chúng ta được:

$$\lg i_K = \text{const} + \lg a_{O_2} + \lg a_{H^+} - \frac{3}{2} \frac{F\varphi}{RT \cdot 2,303}$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3} \cdot 0,059 \lg a_{O_2} + \frac{2}{3} \cdot 0,059 \lg a_{H^+} - \frac{2}{3} \cdot 0,059 \lg i_K$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3} \cdot 0,059 \lg a_{O_2} - \frac{2}{3} \cdot 0,059 pH - \frac{2}{3} \cdot 0,059 \lg i_K$$

(6.15)

Ở các giá trị  $\hat{c}$  và  $i_K$  không đổi, thế chuyển dịch tuyến tính về phía giá trị âm hơn cùng với sự tăng pH (đoạn thẳng bc trong hình 6.3.)

Ở các giá trị pH và  $i_K$  không thay đổi, thế điện cực tăng một cách tuyến tính về phía dương theo  $\lg a_{O_2}$ .

Ở các giá trị  $\hat{c}$  và pH không đổi thế phụ thuộc tuyến tính theo sự thay đổi  $\lg i_K$ .

Những dữ kiện thực nghiệm đã thừa nhận kết luận này.

Từ phương trình (6.4) và (6.15) chúng ta rút ra được độ lớn của quá thế oxy trong dung dịch kiềm, sau khi ta gộp tất cả các đại lượng vào một hằng số chung, ta được:

$$-\Delta\varphi_K = \eta_{O_2} = \varphi_{O_2}^{cb} - \varphi = \text{const} + \frac{0,059}{4} \lg a_{O_2} - 0,059 pH -$$



$$-\frac{2}{3}.0,059 \lg a_{O_2} + \frac{2}{3}.0,059 pH + \frac{2}{3}.0,059 \lg i_K$$

$$-\Delta\varphi_K = \eta_{O_2} = const - \frac{5}{12}.0,059 \lg a_{O_2} - \frac{1}{3}.0,059 pH + \frac{2}{3}.0,059 \lg i_K$$

(6.16)

Khi các giá trị  $a_{O_2}$  và  $i_K$  không đổi, quá thế giảm tuyến tính cùng với sự tăng pH (trên trục tung giữa bc và trên hình 6.3).

Từ phương trình (6.15) và (6.16) chúng ta rút ra được các biểu thức (6.17). Các dữ kiện thực nghiệm phù hợp tốt với các giá trị tính toán từ các phương trình này.

*Chú ý: Sự khử oxy trên thủy ngân tương tự sự khử nó trên bạc.*

Đối với sự khử oxy trên platin và paladi là những chất dễ hấp phụ hydro trong các dung dịch axit và dung dịch trung hòa, các dữ kiện thực nghiệm đã chứng tỏ sơ đồ động học trong đó giai đoạn hấp phụ hydro là giai đoạn đầu, còn phản ứng phi điện hóa của hydro hấp phụ với oxy là giai đoạn thứ hai tức là:

$$\begin{aligned} H^+ + e &\rightleftharpoons H_{hp} \\ H_{hp} + O_2 &\rightleftharpoons HO_2 \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial \lg i_K} \right)_{T, a_{O_2}, pH} = \frac{2}{3}.0,059V$$

$$\left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial \lg a_{O_2}} \right)_{T, i_K, pH} = -\frac{5}{12}.0,059V$$

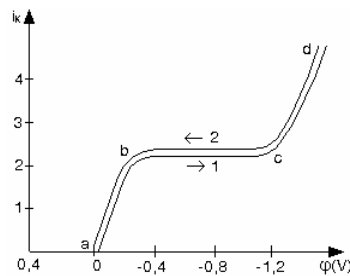
$$\left( \frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial (pH)} \right)_{T, i_K, a_{O_2}} = -\frac{1}{3}.0,059V$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_K} \right)_{T, a_{O_2}, pH} = -\frac{2}{3}.0,059V$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \lg a_{O_2}} \right)_{T, i_K, pH} = \frac{2}{3}.0,059V$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial (pH)} \right)_{T, i_K, a_{O_2}} = -\frac{2}{3}.0,059V$$

(6.17)



**Hình 6.4.** Đường cong phân cực khử oxy trên catot Cu áp suất oxy  $P_{O_2} = 1atm$ , số vòng quay của máy khuấy 2000vòng/phút.  
1. Quá trình thuận, 2. Quá trình nghịch.

Các giai đoạn tiếp theo của quá trình sẽ phù hợp sơ đồ ((a)). Trên cơ sở này, đối với điện cực platin và paladi có thể tìm thấy sự phụ thuộc ( $\eta$  vào  $G$ , pH và  $\lg i_K$  tương tự như sự phụ thuộc theo (6.10) đối với sự khử oxy trên bạc. Hiển nhiên là giá trị các hệ số góc sẽ khác, bởi vì khi khử oxy trên platin và paladi, sự hấp thụ các nguyên tử hydro đóng một vai trò đặc biệt, còn trên Ag và Hg có sự hấp phụ các anion  $G$ , sự thay đổi trạng thái bề mặt hấp phụ có thể ảnh hưởng lên động học của sự khử oxy.

#### **IV- CÁC KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM CỦA SỰ KHỬ OXY TRÊN CÁC KIM LOẠI HOẠT ĐỘNG (Cu, Fe).**

Sự nghiên cứu động học điện hóa của sự khử oxy trên các kim loại hoạt động (dễ bị oxy hóa) thực tế là không có khả năng do những nguyên nhân phức tạp rút ra từ sự oxy hóa chính bản thân kim loại. Tuy nhiên do tầm quan trọng của vấn đề này, đã dẫn đến việc nghiên cứu sự xử lý ở catot của các kim loại và hợp kim khác nhau trong sự có mặt của oxy hòa tan.

Tomasop đã nghiên cứu sự xử lý ở catot của nhiều kim loại quan trọng trong các dung dịch có chứa oxy. Việc nghiên cứu đã được tiến hành chủ yếu trong dung dịch NaCl 0,5M (nồng độ của muối NaCl trong nước biển) với sự thêm 0,005M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> và 0,006M NaHCO<sub>3</sub>. Dung dịch đậm có thành phần như thế có pH ( 9,2. Sự chuyển động của dung dịch đối với điện cực nhờ sử dụng máy khuấy 2000vòng/phút.

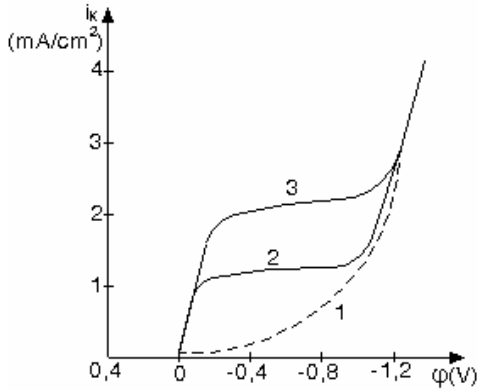
Người ta thừa nhận rằng sự khuấy cho phép thu được những kết quả lập lại.

Trên hình (6.4) trình bày các đường cong phân cực của sự khử oxy trên điện cực đồng, trong đó quá trình thuận và nghịch trùng nhau.

Hình dạng các đường cong phân cực là tương tự như trên hình (6.2).

Trên hình (6.4), đoạn ab ứng với sự khử oxy có kèm theo sự oxy hóa đồng. Đoạn bc

ứng với dòng giới hạn của oxy cùng sự oxyhóa Cu. Đoạn cd ứng với sự khử H<sup>+</sup> cùng với dòng giới hạn oxy.



Hình 6.5. Đường cong phân cực khử oxy trên catot Cu phụ thuộc vào tốc độ khuấy dung dịch ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ).

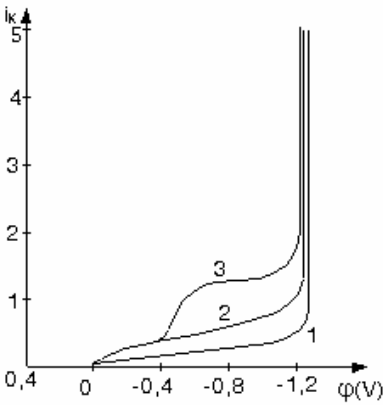
1. Dung dịch không khuấy trộn,
2. Dung dịch khuấy 1000 vòng/phút,
3. Dung dịch khuấy 2000 vòng/phút.

Đường cong phân cực của sự khử oxy trên điện cực đồng còn phụ thuộc vào tốc độ khuấy dung dịch. Trên hình (6.5) cho thấy ảnh hưởng của tốc độ chuyển động chất lỏng đối với điện cực, số vòng khuấy càng cao thì dòng giới hạn của oxy càng lớn.

Đường cong phân cực catot của sự khử oxy trên điện cực đồng còn phụ thuộc vào nồng độ tan của oxy. Điều đó chỉ ra trên hình (6.6), nồng độ tan của oxy được điều chỉnh bằng sự thay đổi của áp suất riêng phần trên dung dịch.

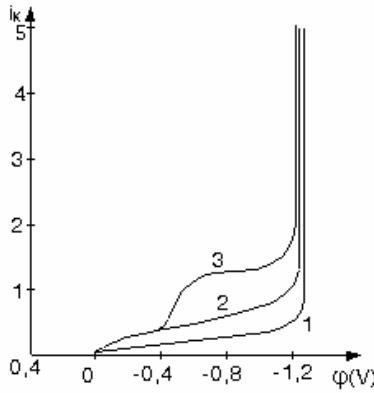
Trên hình (6.7) chỉ ra ảnh hưởng của trạng thái bề mặt điện cực, trong trường hợp bề mặt nhẵn, dòng giới hạn là cao hơn một ít và thấp hơn một ít khi bề mặt điện cực gồ ghề, bề mặt phẳng sẽ tiếp xúc với nhiều lượt dung dịch còn bề mặt gồ ghề kìm hãm ít nhiều các chất lỏng theo hướng tiếp tuyến với bề mặt dung dịch.

Khi thay đổi vật liệu catot, ví dụ thay đồng bằng sắt sẽ không dẫn đến sự thay đổi các đặc trưng của đường cong phân cực, hình (6.8).



Hình 6.6. Đường cong phân cực khử oxy trên catot đồng tùy thuộc vào độ tan của oxy (tốc độ khuấy trộn 2000 vòng/phút).

1. Áp suất H<sub>2</sub>,
2. Áp suất không khí  $P_{O_2} = 1/5 \text{ atm}$ ,
3. Áp suất oxy  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ .

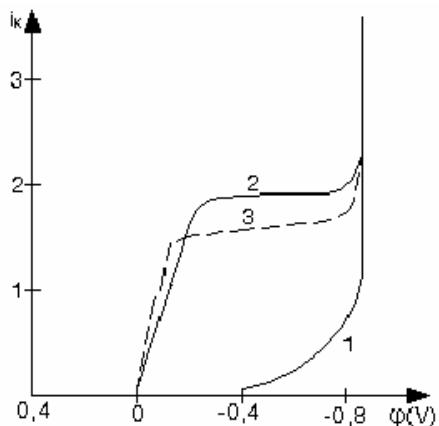


Hình 6.7. Các đường cong phân cực catot của điện cực đồng ở trạng thái bề mặt khác nhau (số vòng khuấy 2000 vòng/phút)

1. Bề mặt đánh bóng nhẵn,
2. Bề mặt mài kỹ,
3. Bề mặt mài thô.

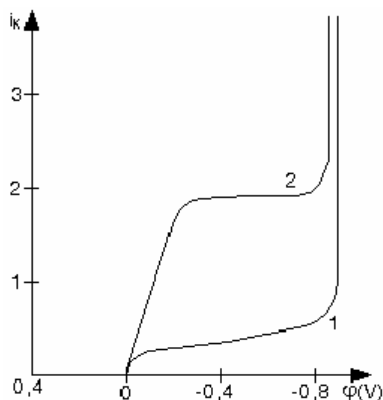
Trong trường hợp bề mặt điện cực bị gỉ, trong dung dịch khuấy trộn người ta quan sát thấy dòng giới hạn nhỏ hơn trong trường hợp bề mặt điện cực sạch (không gỉ).

Trong dung dịch không có khuấy trộn sẽ không phân biệt được sự khác biệt giữa catot gỉ và catot sạch. Có thể thừa nhận rằng gỉ bao gồm từng khối nhỏ không tiếp xúc chặt với bề mặt sắt. Trên các khối gỉ gần như không xảy ra sự khử oxy. Sự có mặt của lớp gỉ làm chậm sự chuyển oxy đến bề mặt kim loại tức là kìm hãm sự khử oxy.



Hình 6.8. Đường cong phân cực catot của điện cực sắt

1. Dung dịch không được khuấy,
2. Số vòng khuấy 2000 vòng/phút - Quá trình thuận,
3. Số vòng khuấy 2000 vòng/phút- Quá trình nghịch.



Hình 6.9. Đường cong phân cực catot đối với điện cực sắt tùy thuộc vào áp suất oxy trên dung dịch (số vòng khuấy 2000 vòng/phút)

1. Áp suất không khí  $P_{O_2} = 1/5 atm$ ,
2. Áp suất oxy  $P_{O_2} = 1 atm$ .

Khi thí nghiệm kéo dài vài giờ, bề mặt sạch lúc đầu của sắt bị phủ bởi lớp gỉ trong quá trình phân cực. Sự thay đổi trạng thái bề mặt này nhất định sẽ ảnh hưởng lên hình dạng các đường cong phân cực. Ví dụ lên độ lớn dòng giới hạn. Thành phần gỉ phụ thuộc vào thành phần dung dịch. Thông thường lớp gỉ bám trực tiếp lên bề mặt của sắt một cách rắn chắc là các hợp chất  $Fe^{2+}$ , lớp ngoài là xốp hơn, giàu các hợp chất  $Fe^{3+}$  và dễ dàng loại trừ nó bằng tia nước.

Vì thế tốc độ chuyển động của chất lỏng ảnh hưởng không chỉ lên điều kiện chuyển oxy đến bề mặt điện cực mà còn lên độ dày và tính chất lớp gỉ tạo thành, lớp gỉ đó lại có ảnh hưởng lên độ lớn dòng giới hạn.

Những phức tạp tương tự cũng được quan sát trong trường hợp sử dụng các kim loại và hợp kim khác khi tiến hành nghiên cứu quá trình khử oxy trên nó.

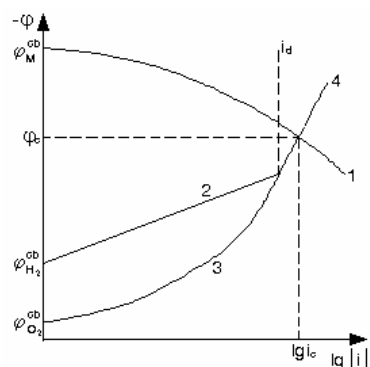
### **V- SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI VỚI SỰ THAM GIA CỦA OXY TRONG KHÍ QUYỂN.**

Dạng ăn mòn kim loại khá phổ biến trong thiên nhiên là ăn mòn với sự khử cực của oxy không khí.

Oxy hòa tan trong các điều kiện bình thường nằm ở trạng thái cân bằng với oxy không khí ( $a_{O_2} = K \cdot P_{O_2}$ ).

Dạng khử của oxy là  $OH^-$  tồn tại trong dung dịch, cần chú ý rằng nó phụ thuộc vào pH của dung dịch.

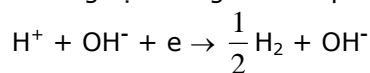
Chúng ta khảo sát dạng ăn mòn với sự khử cực của oxy bằng giản đồ ăn mòn trên hình 6.10.



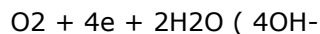
Hình 6.10. Giản đồ ăn mòn với sự khử cực của oxy trong dung dịch nước.

Đường cong phân cực số 1 ứng với sự hòa tan anot kim loại, đường cong 2 ứng với sự khử  $H^+$  đồng thời với sự giải phóng  $H_2$ , đường cong 3 ứng với sự khử oxy. Đường cong 4 là đường cong phân cực tổng hợp của sự khử catot của hydro và oxy. Giao điểm của đường cong anot và catot tổng hợp 4 là điểm có điện thế dừng  $G_c$  và dòng ăn mòn  $lg i_c$ .

Cần chú ý rằng  $G_c$  và  $G_{ph}$  phụ thuộc vào pH của dung dịch. Ví dụ: pH dung dịch tăng do kết quả phản ứng:



Hoặc



Sự thay đổi pH nhiều hay ít còn tùy thuộc vào khả năng đệm của dung dịch và sự khuấy trộn.

Trong các dung dịch  $NiCl_2$  với  $i_K = 4 \cdot 10^{-3} A/cm^2$  và ở  $t_0 = 200C$  cách bề mặt catot 1mm, pH tăng gần hai đơn vị trong trường hợp không khuấy trộn. Trong các khoảng cách nhỏ hơn

hiều so với 1mm sự tăng pH còn lớn hơn nhiều. Ngược lại ở khoảng gần anốt có thể giảm pH. Sự giảm như thế quan sát được ở những chỗ do oxy chuyển đến bề mặt kim loại có khó khăn.

Ví dụ: Ở các lỗ sâu, các rãnh giữa kim loại và lớp phủ...

Tăng pH làm chuyển dịch về phía âm và sự giảm pH thì làm tăng chúng.

Việc thêm vào dung dịch các ion  $M^{2+}$  cũng có ảnh hưởng đến pH. Thường người ta quan sát thấy pH giảm do thủy phân hoặc do tạo ra các chất ít tan như  $M(OH)_2$ . Hoạt độ  $G$  có thể tăng theo thời gian nếu như khi ăn mòn trong axit có tạo ra các hợp chất hòa tan tốt, ví dụ muối kim loại.

Khi tạo ra các sản phẩm khó tan của sự ăn mòn. Ví dụ các hydroxyt có ở dưới dạng kết tủa,  $a_{M^{2+}}$  sẽ nhỏ đi xa hơn nên tích số tan, khi ăn mòn Fe trong dung dịch có pH gần trung hòa, giai đoạn đầu của sự ăn mòn cho sản phẩm khó tan  $Fe(OH)_2$  khi đó:

$$a_{Fe^{2+}} = \frac{1}{a_{OH^-}^2}$$

$$\varphi_{Fe}^{cb} = \varphi_0^{Fe} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{L}{a_{OH^-}^2} = \varphi_0^{Fe} + \frac{0,059}{2} \lg L - \frac{0,059}{2} \lg K_w + 0,059 \lg a_{H^+}$$

Ở đây  $\hat{c} = -0,441V$ ;  $L = 1,65 \cdot 10^{-5}$

$K_w = 1,27 \cdot 10^{-14}$  ở 250C ( $K_w$  tích số ion của nước)

Thay các giá trị vào ta được:

$$\varphi_{Fe}^{cb} = -(0,056 + 0,059pH)$$

Ở pH = 7 thì  $G = -0,469$

Nếu trong dung dịch tồn tại các ion có khả năng tạo với  $Fe^{2+}$  những hợp chất ít tan hơn, ví dụ  $S^{2-}$  thì  $G$  có giá trị âm hơn.

Khi chất lỏng chuyển động nhanh, sự ổn định của các thể cân bằng gặp khó khăn do sự loại trừ không ngừng sản phẩm ăn mòn từ lớp sát bề mặt điện cực. Nhưng ngay trong các điều kiện này, sự ổn định cũng có thể có khi lớp dung dịch sát điện cực có độ dày đủ nhỏ và thực tế không tham gia vào sự chuyển động của dung dịch. Sự khử catot của chất oxy hóa như oxy thường diễn ra ở dòng giới hạn, trong trường hợp này tốc độ ăn mòn được xác định bằng nồng độ của chất oxy hóa, độ dày của lớp khuếch tán phụ thuộc các điều kiện thủy động ở bề mặt kim loại.

Trên hình (6.11) trình bày giản đồ ăn mòn đối với trường hợp nêu trên.

Ở đây có một đường cong phân cực anốt và một vài đường cong phân cực catot, vị trí của chúng phụ thuộc vào độ dày lớp khuếch tán ở  $G$  bằng hằng số.

$$i_{Kt} = ZF \frac{D}{\delta} (a_{O_2}^0 - a_{O_2})$$

Chấp nhận rằng hệ số khuếch tán thực tế không phụ thuộc vào  $G$  chúng ta có:

$$i_{Kt} = const \frac{(a_{O_2}^0 - a_{O_2})}{\delta}$$

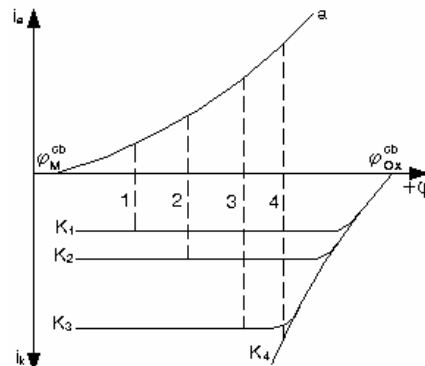
và  $G$  là hoạt độ oxy tan trong thể tích dung dịch và trong khoảng trực tiếp với kim loại.

Khi  $i_{Kt} = i_{gh}$ ,  $G = 0$  thì tốc độ quá trình được xác định bằng tỉ số  $\frac{(a_{O_2}^0)}{\delta}$ .

Các đường cong  $K_1, K_2, K_3$  thu được khi tăng giá trị tỷ số  $G$ . Khi tốc độ khuếch tán đủ lớn thì sự kìm hãm phản ứng catot chủ yếu là kìm hãm điện hóa (ứng với đường cong  $K_4$ )

Những điều kiện trình bày trên hình (6.11) có ý nghĩa thực tế khi  $O_2$  là chất oxy hóa. Ở đây tốc độ ăn mòn điện hoá được xác định chỉ bằng tốc độ khuếch tán. Bản chất của kim loại, vị trí và độ lệch của đường cong phân cực có thể ảnh hưởng lên độ lớn (corr và dòng ăn mòn).

$a$  là đường cong anốt của sự oxy hóa kim loại;  $K_1, K_2, K_3$  là đường cong catot giới hạn của sự khử các chất oxy hóa;  $K_4$  là đường cong catot khi quá trình catot bị khống chế bởi phản ứng điện hóa. Các vị trí 1, 2, 3, 4 chỉ các giá trị thế ổn định ứng với các đường cong  $K_1, K_2, K_3, K_4$ .



Hình 6.11. Giản đồ ăn mòn khi có sự kìm hãm khuếch tán của chất oxy hóa.

## **VI- MỘT VÀI NHẬN XÉT CHUNG.**

Qua quá trình nghiên cứu động học của sự khử oxy hòa tan trên catot ta có thể rút ra được các nhận xét sau:

1) Cơ chế quá trình khử oxy trên catot là phức tạp, diễn ra theo nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Kết quả nghiên cứu đã chứng tỏ giai đoạn đầu không phải oxy nguyên tử mà oxy phân tử bị hấp phụ trên điện cực hay liên kết rất yếu với bề mặt điện cực tham gia quá trình khử điện. Mỗi giai đoạn nối tiếp chỉ có một electron tham gia.

2) Quá trình khử oxy trong dung dịch axit hay bazơ đều có tạo ra sản phẩm trung gian  $H_2O_2$ , nó bị phân rã hay cũng có thể tiếp tục tham gia khử.

3) Động học quá trình khử oxy trong dung dịch axit hay bazơ về nguyên tắc là giống nhau, tuy nhiên các giai đoạn giới hạn tốc độ quá trình (giai đoạn chậm nhất) là khác nhau.

4) So sánh với quá trình khử của  $H^+$ , có thể coi sự phân cực nồng độ về nguyên tắc là không đáng kể, trong trường hợp khử của oxy thì sự phân cực nồng độ đóng vai trò rất lớn do sự giới hạn tốc độ khuếch tán của oxy đến bề mặt catot. Điều này có thể giải thích như sau: độ tan của oxy trong nước rất bé, nồng độ oxy quá nhỏ và sự khuếch tán oxy qua lớp chất lỏng "cứng" ở sát bề mặt điện cực và lớp sản phẩm ăn mòn trên chính bề mặt catot gặp rất nhiều trở ngại.

Cần nhấn mạnh rằng khi chuyển dịch thế catot về hướng âm đủ lớn thì sẽ diễn ra đồng thời sự phóng điện của ion  $H^+$  cùng với sự khử của oxy hòa tan, dòng catot sẽ là dòng tổng cộng  $G$  và  $G$  giới hạn.