

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
> & š

BÀI GIẢNG
ĐIỆN HÓA LÝ THUYẾT

Người soạn : Đặng Kim Triết

TP. HCM, 01-2005

CHƯƠNG I :

CƠ SỞ LÝ THUYẾT VỀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

I. LỚP ĐIỆN TÍCH KÉP:

1. Mở Đầu:

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

Các trường hợp phân bố lại điện tích :

- Chuyển điện tích qua bề mặt phân chia giữa các pha . Ví dụ : Khi nhúng một thanh kim loại vào trong dung dịch thì những ion kim loại sẽ chuyển vào dung dịch và bề mặt dung dịch ở nơi tiếp xúc (ở bề mặt phân chia pha) sẽ tích điện dương, còn bề mặt kim loại sẽ tích điện âm.

- Hấp phụ không đều nhau các ion trái dấu (hấp phụ chọn lọc). Ví dụ : Hấp phụ ion Cl^- trên bề mặt kim loại trơ. Khi ấy, bề mặt kim loại tích điện âm và sẽ hút điện tích dương của dung dịch và lớp điện tích kép hình thành.

- Hấp phụ và định hướng các phân tử lưỡng cực.

Trên cùng một bề mặt phân chia giữa các pha có thể xảy ra hai hoặc nhiều trường hợp trên. Cho nên bề mặt phân chia giữa hai pha có thể bao gồm nhiều lớp, nhưng ta vẫn gọi lớp điện tích hình thành trên bề mặt phân chia giữa các pha là lớp điện tích kép.

a. Thế bên trong, thế bên ngoài, thế bề mặt:

α . Thế bên trong (thế Galvani) j : Là điện thế bên trong của pha so với một điểm ở xa vô cùng trong chân không không tích điện.

Theo định nghĩa trên để chuyển một điện tích e nào đó từ vô cực vào bên trong của một pha cần phải tốn một công là $e\phi$.

Thực ra điều đó chỉ thực hiện được trong tưởng tượng vì cần phải có một điện tích có tính chất đặc biệt. Điện tích đó phải hết sức nhỏ để khi nó xuất hiện và biến mất không ảnh hưởng gì đến phân bố điện tích ở trong pha và đặc biệt không được tác dụng lên điện tích đó một lực hóa học nào. Thực ra nghiêm khắc mà nói thì các lực hóa học ấy cũng có tính chất điện.

β . Thế bên ngoài (y) hay còn gọi là thế Volta : Là điện thế của một điểm trên bề mặt của pha so với một điểm ở xa vô cùng trong chân không không tích điện.

Như vậy để chuyển một điện tích e từ vô cùng đến bề mặt pha cần phải tốn một công là $e\psi$.

Thế bên ngoài ψ xuất hiện là do thừa điện tích tự do trên bề mặt.

Thế Volta bằng không khi bề mặt không mang điện tích.

g. Thế bề mặt (χ): Xuất hiện khi trên bề mặt có sự định hướng các lưỡng cực của dung môi hoặc khi có sự hấp thụ đặc biệt các ion, nguyên tử hay phân tử. Giữa thế bên trong, thế bên ngoài, thế bề mặt có mối liên hệ sau :

$$\phi = \psi + \chi$$

Thế bề mặt sẽ trùng với thế bên trong, khi thế bên ngoài bằng không nghĩa là khi trên bề mặt không có điện tích tự do.

$$\psi = 0 \text{ và } \phi = \chi$$

b. Hiệu thế Galvani và hiệu thế Volta :

α . Hiệu thế Galvani $j_{1,2}$: Là hiệu số điện thế bên trong của 2 pha.

$$\phi_{1,2} = \phi - \phi'$$

Sức điện động E của một mạch bao gồm nhiều pha tiếp xúc với nhau bằng hiệu số thế bên trong của 2 pha cuối giống hệt nhau của mạch (1 và 1'). Đó chính là hiệu thế Galvani.

$$E = \Delta\phi = \phi - \phi'$$

Ví dụ : Trong mạch bên (H.1) ta có thể viết :

Me _{III}	Me _I		Điện giải I	Điện giải II	Me _{II}	Me _{III}
1	2	3	4	5	6	7=1'

$$E = \phi_{Me_{III}} - \phi_{Me_{III}}$$

Nói một cách khác sức điện động E của mạch bằng tổng số đại số của các hiệu điện thế Galvani giữa các pha nối tiếp nhau của mạch.

Điều đó thể hiện rõ ràng ở hình 1. Ta không đo được trực tiếp từng hiệu số điện thế bên trong riêng biệt. Ngược lại tổng E có thể đo được.

β . Hiệu thế Volta ($y_{1,2}$):

Hiệu thế Volta $\psi_{1,2}$ giữa pha 1 và 2 là hiệu số của các thế bên ngoài của 2 pha đó.

$$\psi_{1,2} = \psi - \psi'$$

Trong mạch có 2 pha đầu và cuối giống nhau 1 và 1' ta cũng có thể viết:

$$\psi - \psi' = \phi - \phi' = E$$

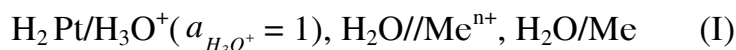
$$E = \psi - \psi' = \sum \psi_{i,i+1}$$

Hệ thức này có thể kiểm tra bằng thực nghiệm vì hiệu thế volta giữa các pha có thể đo được.

g. Sự liên hệ giữa thế Volta và điện thế điện cực :

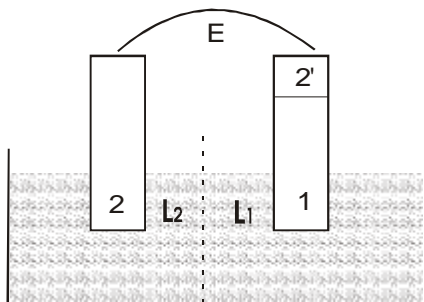
Bước nhảy điện thế nảy sinh giữa các pha nghĩa là giữa các điểm trong kim loại và trong dung dịch gọi là điện thế điện cực tuyệt đối.

Hiện nay ta không đo được điện thế điện cực tuyệt đối. Do đó danh từ điện thế điện cực thừa nhận là để chỉ sức điện động của 1 pha gồm điện cực đã cho và điện cực hydro ở trạng thái tiêu chuẩn nghĩa là khi $a_{H_3O^+} = 1$ và $P_{H_2} = 1$ amt. Do đó trên thực tế điện thế điện cực $\varphi_{Me^{n+}/Me}$ nào đó sẽ là sức điện động của pin :



Ta xét sự liên hệ giữa thế volta và điện thế điện cực, tức là xét sự liên hệ giữa thế volta và sức điện động E của pin trên.

Giả sử kim loại 1 là Pt nhúng trong dung dịch L₁ chứa ion H₃O⁺ với $a_{H_3O^+} = 1$ và $P_{H_2} = 1$ amt, còn 2 là kim loại nhúng trong dung dịch L₂ chứa ion Meⁿ⁺ cân bằng với Me và kim loại 2 và 2' là 2 kim loại giống nhau.



Hình 2

Hình 2 tương ứng với pin (I) sức điện động của mạch (hình 2) Chính là sức điện động của pin (I) hay nói cách khác đi chính là điện thế điện cực $\varphi_{Me^{n+}/Me}$.

Ta có thể viết :

$$E = 2\psi - 2'\psi = \sum \psi_{i,i+1} \text{ hay viết một cách khác}$$

:

$$E = \psi_{2,L_2} + \psi_{L_2,L_1} + \psi_{L_1,1} + \psi_{1,2'} \\ = (\psi_{2,L_2} - 2'\psi) - (\psi_{1,L_1} - 1\psi) + \psi_{L_2,L_1}$$

ψ_{L_1,L_2} là thế khuếch tán giữa L₁ và L₂. Thường ψ_{L_1,L_2} nhỏ, bỏ qua.

$$E = (\psi_{2,L_2} - 2'\psi) - (\psi_{1,L_1} - 1\psi)$$

Nếu lấy điện cực hydro làm điện cực tiêu chuẩn với $\varphi_{2H^+/H_2} = 0$ thì :

$$\psi_{1,L_1} - 1\psi = 0$$

Ta thấy $E = \psi_{2,L_2} - 2'\psi$ tức là điện thế điện cực không phải chỉ là bước nhảy điện thế dung dịch – điện cực mà bao gồm 2 hiệu số điện thế trong đó một là bước nhảy dung dịch – điện cực và phần khác là một phần của hiệu số điện thế tiếp xúc kim loại – kim loại.

c. Thế điện hóa :

Trong nhiều trường hợp không thể dùng thế hóa học mà phải dùng thế điện hóa (\bar{m}_i). Giữa thế hóa học và thế điện hóa có hệ thức :

$$\bar{m}_i = \mu_i + Z_i F\phi$$

F : Số Faradây

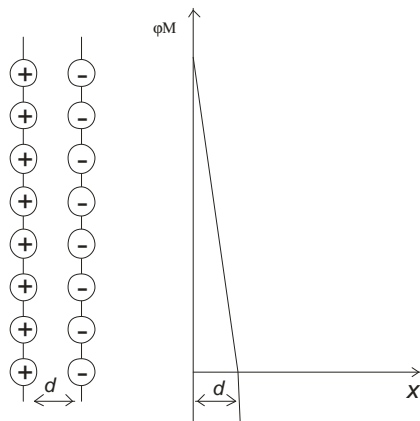
ϕ : Thế bên trong (thế Galvani)

Z_i : Giá trị đại số của điện tích. Đối với các phần tử không tích điện $Z_i = 0$

2. Sử dụng phương pháp nhiệt động để nghiên cứu lớp kép:

a. Thuyết Gui - Sapman:

Theo Hemtholtz thì lớp điện tích kép có thể hình dung như một tụ điện phẳng song song. Phía dung dịch chỉ có một lớp ion dày đặc ép sát vào điện cực còn phía điện cực có một lớp điện tích trái dấu.



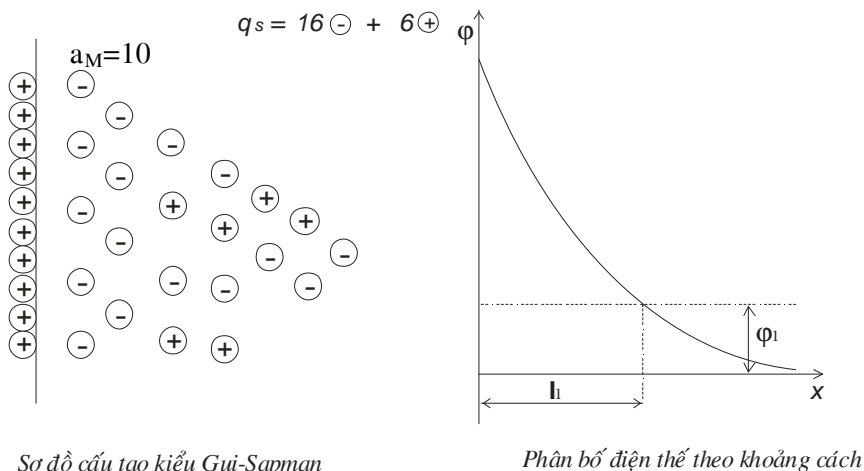
*Sơ đồ cấu tạo Biến thiên điện thế theo khoảng cách
kiểu Helmholtz*

Mẫu điện tích kép của Helmholtz còn quá giản đơn. Nó không giải thích được một số hiện tượng như :

- Điện dung của lớp kép phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải và điện thế điện cực.
- Có tồn tại một thế điện động nhỏ hơn ϕ_M là trái dấu với ϕ_M .

Sau Helmholtz thì Gui - Sapman đã phát triển lớp điện tích kép. Theo họ thì các ion có chuyển động nhiệt tự do, mặt khác các ion cùng dấu sẽ đẩy nhau nên cấu tạo của phần lớp điện tích nằm ở phía dung dịch không dày đặc như Helmholtz quan niệm mà có cấu tạo khuếch tán. Với một điện cực phân cực lý tưởng thì có thể nói rằng giữa một điểm bất kỳ nào đó trong lớp kép và một điểm trong thể tích dung dịch, có tồn tại một cân bằng :

$$\overline{m}_i \text{ lớp kép} = \overline{m}_i^s$$



Sơ đồ cấu tạo kiểu Gui-Sapman

Phân bố điện thế theo khoảng cách

Trong đó :

$\overline{m}_i \text{ lớp kép}$, \overline{m}_i^s : Thế điện hóa của các ion đó trong lớp kép và trong thể tích dung dịch.

Biết :

$$\overline{m}_i \text{ lớp kép} = \mu_i^0 + RT \ln C_i + Z_i F \phi$$

$$\overline{m}_i^s = \mu_i^{os} + RT \ln C_i^s + Z_i F \phi^s$$

Trong đó :

C_i , C_i^s : là nồng độ của ion trong lớp điện tích kép và trong thể tích dung dịch.

Điện thế ϕ^s thừa nhận bằng không, x là khoảng cách đến điện cực.

Do đó có thể viết :

$$\mu_i \text{ lớp kép} = \mu_i^0 + RT \ln C_i + Z_i F \phi = \mu_i^{os} + RT \ln C_i^s$$

Gần đúng coi : $\mu_i^0 = \mu_i^{os}$ ta có thể viết :

$$RT \ln \frac{C_i}{C_i^s} = - Z_i F \phi$$

$$\ln \frac{C_i}{C_i^s} = -Z_i \frac{F}{RT} j$$

$$\text{Đặt } f = \frac{F}{RT} \text{ ta có : } \ln \frac{C_i}{C_i^s} = Z_i f j$$

$$\text{Do đó : } \frac{C_i}{C_i^s} = e^{-Z_i f j} \text{ rút ra : } C_i = C_i^s \cdot e^{-Z_i f j}$$

Phương trình trên cho biết qui luật phân bố ion trong dung dịch và trong lớp điện tích kép.

Theo Gui-Sapman điện tích khuếch tán tổng cộng phân bố ở phía dung dịch dưới tác dụng của lực tĩnh điện và chuyển động nhiệt tại $x = 0$ là :

$$q = -2 \left(\frac{DRT C_i^s}{2p} \right)^{1/2} \text{Sh} \frac{Z_i f j_0}{2}$$

D : hằng số điện môi

j_0 : Điện thế tại $x = 0$

Điện dung vi phân của lớp kép :

$$C = \frac{\partial_{qkt}}{\partial j_M} = \left(\frac{DZ^2 F^2 C_i^s}{2pRT} \right)^{1/2} \cosh \frac{Z_i f j_M}{2}$$

Từ công thức trên ta thấy điện dung của lớp kép phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải và điện thế điện cực. Điều này thuyết Hemtholzt không giải thích được.

b. Lý thuyết Stern

Trong lý thuyết Gui- Sapman các ion coi như các điện tích điểm có thể tiếp cận điện cực đến một khoảng cách nhỏ bao nhiêu cũng được. Nhưng trong thực tế thì các ion đều có kích thước xác định nên theo Stern thì các ion chỉ có thể tiếp cận điện cực đến một mặt phẳng tiếp cận cực đại nào đó. Mặt phẳng này là chung cho cả Cation và anion. Như vậy lớp điện tích kép chia làm 2 khu vực :

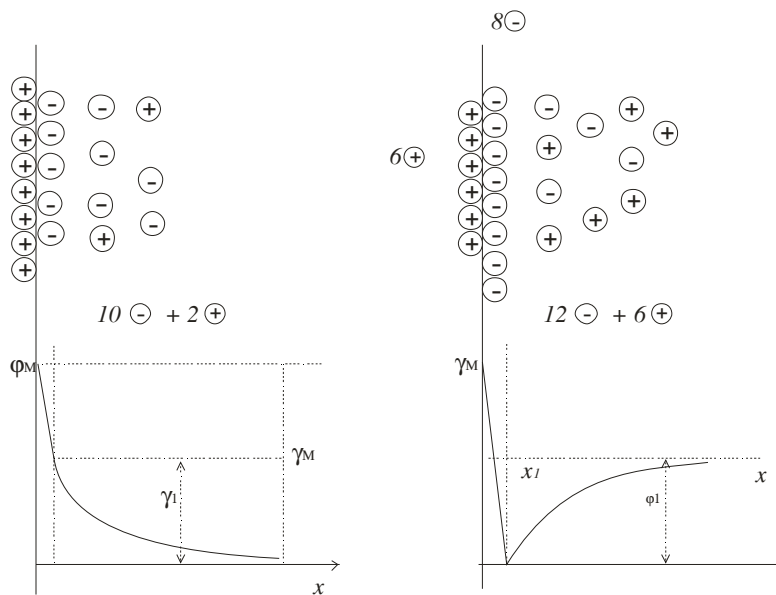
- Lớp dày đặc nằm giữa mặt phẳng điện cực và mặt phẳng tiếp cận cực đại. Ta gọi là lớp Helmholtz hay là lớp bên trong.

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

Stern thấy cần phải phân biệt hai mẫu lớp điện tích kép.

Mẫu Stern không có hấp phụ ion

Mẫu Stern có sự hấp phụ đặc biệt các ion



- Mẫu không có hấp phụ đặc biệt
- Mẫu có hấp phụ đặc biệt

$$q_M = - (q_1 + q_2)$$

Trong đó : q_M : Điện tích trên bề mặt kim loại

q_1 : Điện tích trong lớp dày đặc

q_2 : Điện tích của lớp khuếch tán

$$q_1 = 2FCi^s d \left[\begin{array}{cc} -\frac{f_+ + j_1 F}{RT} & -\frac{f + j_1 F}{RT} \\ e & -e \end{array} \right]$$

$\phi_+ \phi_-$: Biến thiên thế năng khi chuyển một phân tử vật chất từ giữa dung dịch đến bề mặt điện cực khi $\phi_1 = 0$.

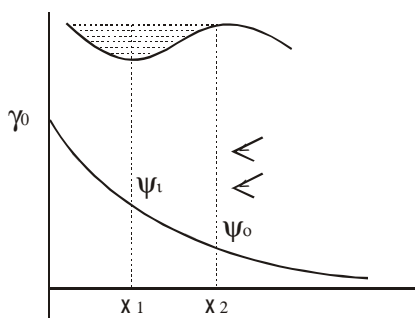
$$q_2 = -2 \sqrt{\frac{DRT}{2p}} Ci^s \operatorname{Sh} \frac{fj_1}{2}$$

c. Thuyết Grahame :

Grahame giả thuyết rằng khi không có hấp phụ đặc biệt các ion thì $q_1 = 0$ do đó $q_M = -q_2$.

Để giả thuyết phù hợp với mô hình của lớp kép Grahame đưa ra khái niệm hai mặt phẳng tiếp cận cực đại. Trung tâm của các ion bị hấp phụ có thể đến sát bề mặt điện cực hơn và cách điện cực một khoảng bằng x_1 . x_1 là khoảng cách tiếp cận cực đại, mặt phẳng qua x_1 và song song với điện cực được gọi là mặt phẳng Helmholtz bên trong. Điện thế tại mặt phẳng ấy so với dung dịch ký hiệu là ψ_1 . Mặt khác ion tham gia vào chuyển động nhiệt và

tạo thành lớp khuếch tán không thể tiếp cận đến điện cực gần hơn một khoảng $x = x_2$. Mặt phẳng qua x_2 và song song với điện cực được gọi là mặt phẳng Helmholtz ngoài, điện thế tại mặt phẳng đó ký hiệu là ψ_0 .



Mặt phẳng bên trong và bên ngoài khác nhau không phải chỉ ở khoảng cách điện cực. Mặt phẳng bên trong là một lớp ion nằm trong hồ thế năng đặc biệt. Những ion đó mất hết hoặc một phần vỏ hydro hóa. Chuyển ion đó vào trong dung dịch phải tốn một năng lượng để thắng công hấp phụ đặc biệt của sự tác

dụng của ion với điện cực. Mặt khác chuyển ion từ dung dịch vào mặt phẳng Helmholtz bên trong tốn 1 công- Công khử hydro hóa. Chuyển ion vào gần điện cực hơn x_1 vấp phải sức đẩy của điện tích điện cực. Mặt phẳng tiếp cận cực đại ngoài không phải là một lớp mà chỉ là giới hạn có thể tiếp cận được của các ion chuyển động nhiệt.

Grame chứng minh rằng nếu như không có sự hấp phụ đặc biệt thì $q_M = -q_2$ và lớp kép coi như hai tụ điện mắc nối tiếp.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

C : Điện dung vi phân của lớp kép

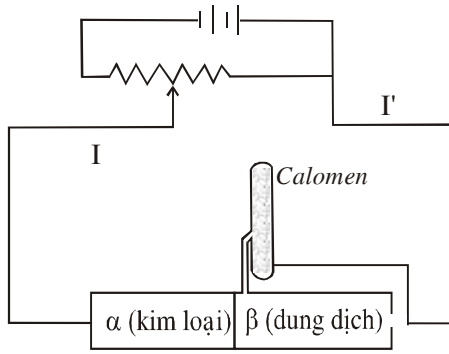
C_1 : Điện dung vi phân của lớp kép dày đặc

C_2 : Điện dung vi phân của lớp kép khuếch tán

3. Các phương pháp nghiên cứu lớp kép:

a. Phương pháp điện mao quản:

a. **Phương trình Lípman** : Phương pháp điện mao quản dựa trên phép đo sự phụ thuộc sức căng bề mặt của kim loại lỏng như Hg vào điện thế và nồng độ chất điện giải. Đây là phương pháp tin cậy để nghiên cứu sự hấp phụ điện hóa tại bề mặt phân chia điện cực và dung dịch. Điều kiện để cho sự đo lường trong phương pháp điện mao quản được giản đơn là trên điện cực không xảy ra một phản ứng điện hóa nào. Khi ấy toàn bộ điện tích đến bề mặt điện cực chỉ dùng để tạo nên lớp kép. Ta gọi điện cực ấy là điện cực phân cực lý tưởng. Có nhiều kim loại có thể dùng làm điện cực phân cực lý tưởng nhưng trong dung dịch nước tốt nhất là dùng Hg vì quá thế H_2 trên Hg rất lớn.



Khi trên bề mặt tích tụ điện tích âm hay dương thì nó sẽ hút điện tích trái dấu ở phía dung dịch và bề mặt phân chia điện cực - dung dịch có thể coi như một tụ điện.

Sơ đồ nguyên lý của phương pháp điện mao quản

Xét sơ đồ dưới đây :

I, I' là 2 kim loại giống nhau

Sức điện E của mạch :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i,i+1} a_j \\ &= Ij - I'j \\ &= (Ij - aj) + (aj - bj) + (bj - IIj) + (IIj - I'j) \end{aligned}$$

$$\text{Hay : } E + (aj - Ij) + (bj - aj) + (IIj - bj) + (I'j - IIj) = 0$$

Vi phân phương trình trên ta có :

$$dE + d(bj - aj) + d(IIj - bj) = 0 \quad (1)$$

(Vì nếu a là Hg thì aj - Ij là hằng số. Mặt khác I'j - IIj là hằng số)

$$\text{Rút ra : } d(bj - aj) = -dE - d(IIj - bj) \quad (2)$$

Áp dụng phương trình Gib trong trường hợp điện cực phân cực lý tưởng với chất không mang điện thì :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

Trong đó :

γ : Sức căng bề mặt

Γ_i : Độ dư tương đối bề mặt của cấu tử

Σ Trong trường hợp có hấp phụ điện hóa thì phải thay μ_i bằng \bar{m}_i . Vậy :

$$dg = - \sum \Gamma_{i,a} d\bar{m}_{i,a} - \sum \Gamma_{i,b} d\bar{m}_{i,b} \quad (4)$$

i là phần tử bất kỳ trong pha α và β .

Vì $\bar{m}_{i,a} = m_{i,a} + Z_i e_a \phi$ nên từ (4) có thể viết lại như sau :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_{i,a} dm_{i,a} - \sum \Gamma_{i,b} dm_{i,b} - \sum Z_i e \Gamma_{i,a} d_a \phi - \sum Z_i e \Gamma_{i,b} d_b \phi$$

Lượng $Z_i e \Gamma_i$ có thể coi như là điện tích trong pha α và β trong đó điện tử và ion Hg^+ là các cấu tử i mang điện trong pha α và ion chất điện giải là cấu tử mang điện trong pha β .

$$\begin{aligned} \text{Vậy : } q_{i,\infty} &= \sum Z_i e \Gamma_{i,a} \\ q_{i,\beta} &= \sum Z_i e \Gamma_{i,b} \end{aligned}$$

Vì phải đảm bảo trung hòa điện nên :

$$q_{i,\infty} = - q_{i,\beta}$$

Do đó :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_{i,a} dm_{i,a} - \sum \Gamma_{i,b} dm_{i,b} - q_{i,a} (d_a j - d_b j) \quad (5) \quad \text{Nếu như}$$

pha α là Hg nguyên chất thì $dm_{i,a} = 0$ và khi thành phần dung dịch không đổi thì $\sum \Gamma_{i,b} dm_{i,b} = 0$. Mặt khác từ phương trình (2) ta có :

$$- dE = d(\beta\phi - \alpha\phi)$$

(Vì khi thành phần dung dịch không đổi thì $d(\Pi\phi - \beta\phi) = 0$)

Do đó : phương trình (5) có thể viết :

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

$$\text{Hay : } - \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{m,b,T,P} = q_{i,\infty} = q_M \quad (6)$$

q_M là điện tích dư trên bề mặt kim loại điện cực. Phương trình (6) gọi là phương trình Lípman.

b. Đường cong mao quản :

• Thành lập đường cong mao quản:

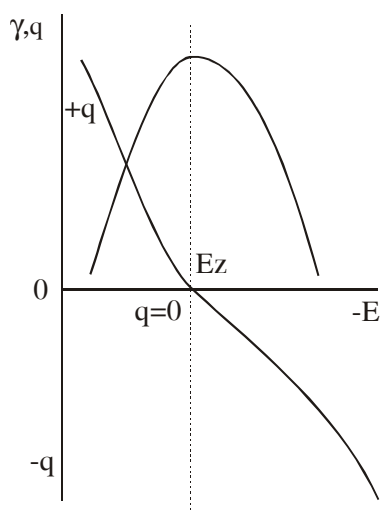
Từ phương trình (6) ta thấy rằng điện tích bề mặt điện cực ở T, P không đổi có thể tính theo phương trình Lípman :

$$q_M = - \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{m,b,T,P} \quad \text{nếu như các thế hóa học không đổi}$$

Phương trình Lípman chứng minh rằng có thể tìm được điện tích tạo thành ở mỗi phía của bề mặt phân chia pha bằng cách xác định độ dốc của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc sức căng bề mặt γ vào điện thế E (hình vẽ).

Phương trình Lípman có thể dùng cho hệ thống có điện so sánh bất kỳ chỉ cần thành phần của hệ không đổi.

Phương trình Lípman cho thấy sự khác nhau cơ bản giữa điện cực phân cực lý tưởng và điện cực không phân cực lý tưởng vì sức điện động của hệ thống không phân cực lý tưởng phụ thuộc vào T,P và nồng độ các cấu tử nên không thể thay đổi E khi T, P và thành phần dung dịch không thay đổi như thấy ở phương trình Lípman. Vì vậy phương trình Lípman chỉ dùng cho điện cực phân cực lý tưởng.



Đường biểu diễn quan hệ phụ thuộc sức căng bề mặt vào điện thế (đường cong $\gamma - E$) gọi là đường cong mao quản.

Điện tích $q_M = 0$ tại đỉnh Parabol. Điện thế tương ứng với điểm ấy gọi là điện thế điểm không tích điện.

Vì $q_M > 0$ với $E > E_Z$ và $q_M < 0$ với $E < E_Z$ nên các anion bị hút vào điện cực khi $E > E_Z$ ($q_M > 0$) còn Cation bị hút vào điện cực khi $E < E_Z$ ($q_M < 0$). Các ion bị hút vào điện cực sẽ đẩy nhau, do đó để tăng thêm một đơn vị bề

mặt phân chia điện cực- dung dịch đòi hỏi một công nhỏ hơn khi không có tác dụng tĩnh điện giữa các ion và điện cực ($q_M = 0$, các ion không bị hút vào điện cực). Do đó sức căng bề mặt sẽ giảm đi khi tăng giá trị tuyệt đối của q_M và đường cong mao quản sẽ cực đại tại điện thế điểm không tích điện.

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

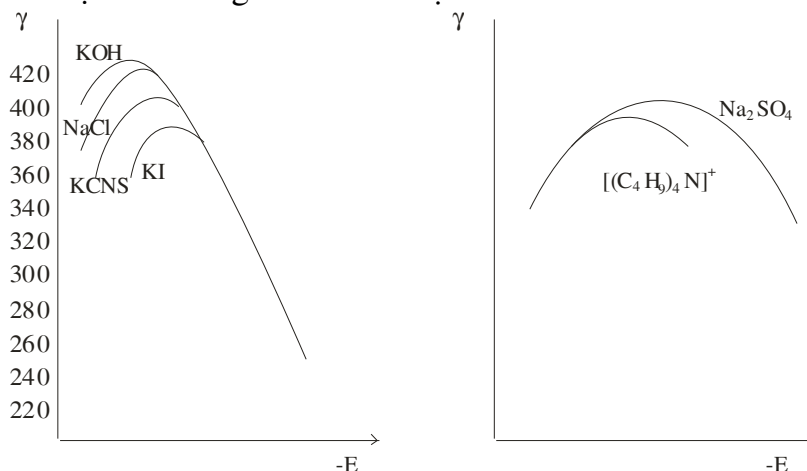
Dạng của đường cong mao quản phụ thuộc rất nhiều vào sự hấp phụ các ion và chất trung hòa trên bề mặt điện cực sự phụ thuộc đó mạnh yếu khác nhau tùy thuộc bản chất ion và phân tử trung hòa.

+ Đối với anion có thể chia làm 2 nhóm :

- Những anion không hoạt động bề mặt như : F^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} thì sức căng bề mặt thay đổi rất ít. Điện thế điểm không tích điện E_Z không thay đổi.
- Những anion hoạt động bề mặt như : NO_2^- , NO_3^- , CNS^- , I^- , Br^- ... hạ thấp sức căng trên bề mặt tích điện dương hoặc không tích điện. Lượng anion bị hấp phụ phụ thuộc vào điện tích bề mặt. Khi bề mặt tích điện dương thì hấp phụ lớn, bề mặt tích điện âm yếu thì ít hấp phụ. Tăng điện tích âm của bề mặt lên (tăng điện thế điện cực đủ âm) thì lực đẩy tĩnh điện lớn hơn lực hấp phụ đặc biệt, các anion sẽ bị nhả ra khỏi bề mặt điện cực. Do đó ở điện thế E đủ âm đường cong mao quản của dung dịch có chất hoạt động bề mặt và không sẽ trùng nhau và khi đó dạng của đường cong mao quản ít phụ thuộc bản chất chất điện giải ở điện thế đủ âm. Khi hấp phụ các anion điện thế E_Z sẽ chuyển về phía âm hơn.

+ Đối với Cation

- Khác với anion các Cation vô cơ hấp phụ yếu (trừ Tl^+). còn các Cation hữu cơ hấp phụ mạnh lên bề mặt Hg. Ví dụ : Các Cation $[(CH_3)_4 N]^+$, $[(C_2H_5)_4 N]^+$, $[(C_4H_9)_4 N]^+$. Các Cation hấp phụ trên bề mặt tích điện âm và tăng lên khi tăng điện tích âm bề mặt. Khi điện tích bề mặt đủ dương các cation bị nhả ra.



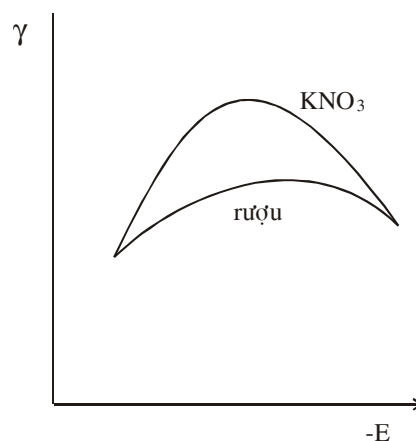
Đường cong mao quản trong dung dịch các chất điện giải khác nhau(Hấp phụ anion). Đường cong mao quản trong d.d.các chất điện giải khác nhau(Hấp phụ Cation)

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

Muốn biết ảnh hưởng của điện tích bề mặt đến sự hấp phụ các phân tử chất hữu cơ ta xét năng lượng của tụ điện theo lý thuyết tĩnh điện thì năng lượng W của tụ là :

$$W = \frac{2pd}{D} q_M^2$$

Ta thấy khi q_M càng lớn thì W càng lớn . Nếu q_M không đổi thì W giảm khi tăng D (Hằng số điện môi) hoặc giảm d.



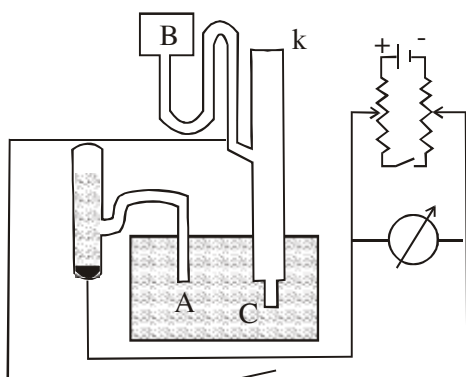
Đường cong mao quản khi có hấp phụ các chất hữu cơ trung hòa

D : Hằng số điện môi
d : khoảng cách giữa 2 bản tụ điện

Hệ thống có khuynh hướng tự nhiên là giảm năng lượng của mình để có năng lượng cực tiểu, nên lớp điện tích kép có khuynh hướng hút vào những phân tử dung môi (nước) có hằng số điện môi lớn và đẩy các chất hoạt động bề mặt (các phân tử hữu cơ) có phân tử lớn (d lớn). Do đó hệ thống tăng D giảm d để hạ thấp W xuống.

- Đo đường cong mao quản bằng điện cực thủy ngân:

Để đo sự phụ thuộc sức căng bề mặt vào điện thế ta dùng dụng cụ như hình vẽ :



Sơ đồ đường cong điện mao quản

Bình thủy tinh A đổ đầy dung dịch chất điện giải. Nhúng ống thủy tinh K có mao quản C vào dung dịch đó. Bình B nối với ống K bằng một ống cao su để có thể thay đổi chiều cao của bình B. Ống K và bình B chứa đầy thủy ngân. Điện thế được đưa vào bề mặt phân chia điện cực thủy ngân và dung dịch nhờ một hệ thống điện hoá bao gồm mao quản C và điện cực so sánh Calomen.

Như đã biết, sức căng bề mặt phụ thuộc vào điện thế áp đặt trên bề mặt phân chia điện cực Hg- dung dịch. Bây giờ ta thay đổi điện thế điện cực và điều chỉnh độ cao h của cột thủy ngân sao cho bề mặt phân chia giữ nguyên vị trí. Trong điều kiện đó sức căng bề mặt cân bằng với lực trọng trường theo phương trình :

$$2\pi r g \cos\theta = \pi r^2 r_{Hg} h.g \quad (*)$$

Trong đó :

r : Bán kính mao quản

θ : tiếp xúc

γ : Sức căng bề mặt

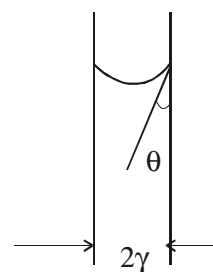
r : Tỷ trọng của Hg

g : gia tốc trọng trường

h : chiều cao của cột Hg

Đo chiều cao h ở các điện thế khác nhau suy ra γ theo phương trình (*). Do đó ta vẽ được đường cong điện mao quản.

b. Phương pháp đo điện dung của lớp kép bằng dòng điện xoay chiều:



mao quản

Lớp kép có thể coi như một tụ điện, một bản của nó là bề mặt kim loại tích điện còn bề mặt kia là lớp ion trái dấu nằm cách bề mặt điện cực một khoảng d bằng bán kính của ion đã bị solrat hóa.

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

$$C = \frac{q^{dc}}{j^{dc}} = \frac{D}{4pd}$$

Trong đó :

C : Điện dung của 1cm^2 bề mặt

q^{dc} : Mật độ điện tích trên bề mặt kim loại

D : Hằng số điện môi

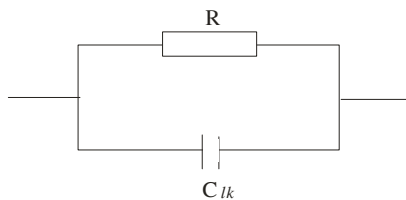
d : Khoảng cách giữa các bản của tụ điện.

Với tụ điện thường gồm hai bản kim loại trong đó q^{dc} và d là hằng số thì điện dung tích phân xác định theo công thức trên trùng với điện dung vi phân :

$$C = \frac{dq}{dj}$$

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

Lưu ý rằng chỉ trong trường hợp điện cực phân cực lý tưởng thì toàn bộ điện lượng đưa vào mới dùng để nạp lớp kép. Còn trên điện cực không phải là điện cực phân cực lý tưởng thì một phần điện lượng đưa vào điện cực sẽ bị tiêu hao cho phản ứng điện hóa trên bề mặt điện cực. Do đó điện cực có thể coi như một tụ điện bị rò điện, nghĩa là một tụ điện mắc song song với một điện trở R .



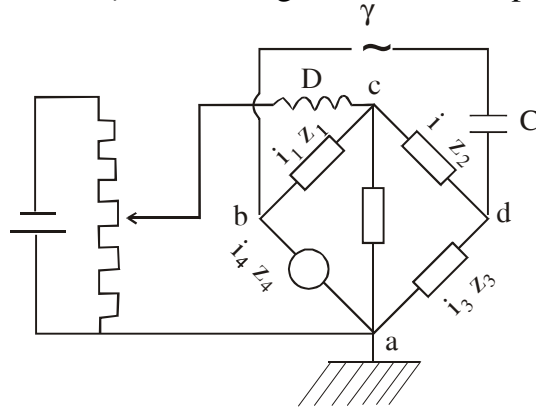
Sơ đồ tương đương của lớp kép trên bề mặt điện cực không phân cực lý tưởng

Có 2 phương pháp đo điện dung bằng dòng điện xoay chiều

- Phương pháp cầu cân bằng
- Phương pháp so sánh

α. Phương pháp cầu cân bằng:

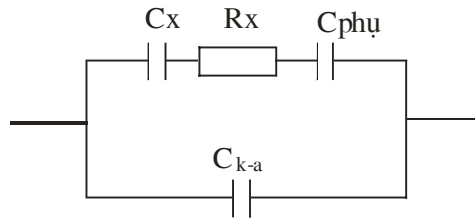
Để đo điện dung của lớp kép ta dùng cầu đo xoay chiều (hình) Khi đo ta thu được điện dung của bình điện phân.



- r : Máy phát dao động
- Z_i : Các tổng trở của cầu
- O : Dao động ký
- D : Cuộn cảm để ngăn dòng xoay chiều

Sơ đồ cầu cân bằng để đo được điện dung lớp kép

Sơ đồ tương đương của bình điện phân như hình vẽ :



Sơ đồ tương đương của bình điện phân

Trong đó :

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

R_x : Điện trở của dung dịch trong dung dịch điện phân

$C_{phụ}$: Điện dung của điện cực phụ

C_{k-a} : Điện dung giữa Anốt và Catốt

Vì điện cực Catốt và anốt cách nhau rất xa nên C_{k-a} rất nhỏ và vì C_{k-a} mắc song song trong mạch trên nên ta có thể bỏ qua C_{k-a} .

Điện cực nghiên cứu và điện cực phụ mắc nối tiếp nên điện dung tổng cộng đo được $C_{đđ}$ có thể xác định bằng phương trình :

$$\frac{1}{C_{đđ}} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{phụ}}$$

$$C_{đđ} = \frac{C_x \cdot C_{phụ}}{C_x + C_{phụ}}$$

Từ công thức trên ta thấy rằng khi hai tụ điện mắc nối tiếp thì chỉ xác định được điện dung của tụ điện có giá trị điện dung bé nhất. Thật vậy nếu $C_X \ll C_{phụ}$ thì $C_{đd} = C_X$. Cho nên khi đo điện dung thường sử dụng điện cực phụ có diện tích lớn hơn điện cực nghiên cứu hàng trăm lần. Đồng thời phải cho qua bình điện phân một dòng điện xoay chiều biên độ thấp ($5 \div 10$ mV) tần số cao. Trong điều kiện như trên, dao động điện thế trên điện cực nghiên cứu lớn hơn trên điện cực phụ nhiều nên $C_X \ll C_{phụ}$. Nguyên tắc làm việc của cầu là điều chỉnh tổng trở sao cho có cân bằng điện thế giữa 2 điểm a và c. Khi ấy :

$$Z_1 i_1 = Z_4 i_4$$

$$Z_2 i_2 = Z_3 i_3$$

Biết rằng $i_1 = i_2$, $i_3 = i_4$ nên khi chia hai hệ thức trên cho nhau ta có :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_4}{Z_3}$$

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4$$

Chọn $Z_1 = Z_2$ (thường là 2 điện trở, hai tụ điện hoặc hai cuộn cảm).

Khi ấy điều kiện cân bằng của cầu là :

$$Z_3 = Z_4$$

Như đã biết khi điện trở và điện dung mắc nối tiếp thì tổng trở Z sẽ bằng:

$$Z = R - j/\omega C \quad (Z_3 = R_3 - \frac{j}{\omega c_3}, Z_4 = R_4 - \frac{j}{\omega c_4})$$

$$j = \sqrt{-1}, \omega: \text{Tần số góc x chiều}$$

Khi điện trở và điện dung mắc song song :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} - j\omega c}$$

Theo điều kiện bằng nhau của 2 số phức thì :

$$C = C_{đd} \text{ và } R = R_{đd}$$

Trong đó $C_{đd}$, $R_{đd}$ là giá trị đo được của điện dung và điện trở trên nhánh Z_3 mắc nối tiếp.

β. Phương pháp so sánh:

Với các dung dịch nghiên cứu đậm đặc có độ dẫn điện cao có thể dùng phương pháp so sánh.

Nguyên tắc của phương pháp là trong khi cho một dòng điện xoay chiều có cường độ không đổi Δi^∞ đi qua ta đo điện thế rơi $\Delta \varphi_x$ trên bình điện phân và $\Delta \varphi_m$ trên điện dung mẫu.

Khi đó điện dung cần tìm sẽ bằng :

$$C = C_m \frac{\Delta j_m}{\Delta j_x} = C_m \frac{\Delta i \frac{1}{w C_m}}{\Delta i \sqrt{R_x^2 + \frac{1}{w^2 C_x^2}}}$$

$$C_{\text{thực nghiệm}} = \frac{C_x}{\sqrt{R_x^2 \cdot C_x^2 w^2 + 1}}$$

R_x và C_x là các thành phần điện trở và điện dung mắc nối tiếp của bình điện phân. Những thành phần đó sẽ ứng với điện trở dung dịch và điện dung của lớp kép khi trên điện cực không có phản ứng điện hóa nào xảy ra.

Từ phương trình trên ta thấy rằng $C_{\text{thực nghiệm}}$ chỉ bằng C_x khi tần số góc ω thấp và điện trở dung dịch nhỏ, tức là khi bất đẳng thức sau được nghiệm đúng :

$$R_x^2 C_x^2 \omega_x^2 \ll 1$$

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

Thành phố Hồ Chí Minh ngày 01 tháng 9 năm 2005

DUYỆT

GIÁO VIÊN BIÊN SỌAN

Nhãng Kim Triết

NHẬN XÉT:

- Nên bỏ phần mở đầu không cần thiết
- Thời lượng hơi thiếu

II. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC :

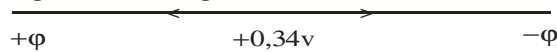
1. Động học quá trình điện cực đơn giản không kèm theo hấp phụ

Vật lý và Hóa học :

a. Sự phân cực:

Muốn hiểu bản chất của khái niệm “Sự phân cực” ta xét các ví dụ sau :

- Ví dụ 1 : Có một bình chứa dung dịch CuCl_2 hoạt độ $a_{\text{Cu}^{++}} = 1$. Nếu ta nhúng vào dung dịch đó 2 điện cực bằng đồng, điện cực đồng sẽ cân bằng với ion đồng trong dung dịch và điện thế điện cực cân bằng của 2 điện cực bằng nhau và bằng $+0,34\text{v}$. Nối 2 điện cực với nguồn điện bên ngoài thì điện thế điện cực của đồng sẽ dịch khỏi giá trị cân bằng. Điện thế của điện cực nối với cực âm của nguồn sẽ có giá trị âm hơn $+0,34\text{v}$, còn điện cực nối với cực dương của nguồn sẽ có giá trị dương hơn $+0,34\text{v}$.



Hiện tượng chúng ta vừa xét thường gặp trong quá trình điện phân.

- Ví dụ 2 : Xét một pin gồm 2 điện cực có điện thế điện cực cân bằng anốt là $\varphi_{\text{Cb}}^{\text{a}}$ và Catốt $\varphi_{\text{Cb}}^{\text{c}}$. Dung dịch điện giải giữa hai cực có điện trở R.

Nối 2 điện cực với nhau (giả thuyết điện trở mạch ngoài bằng 0), đo cường độ dòng điện phát sinh trong mạch ta thấy I' nhỏ hơn giá trị cường độ tính theo định luật Ohm:

$$I' < \frac{j_{\text{Cb}}^{\text{c}} - j_{\text{Cb}}^{\text{a}}}{R}$$

Thực tế $R \approx$ hằng số, nên I' nhỏ hơn giá trị tính theo định luật Ohm chỉ có thể do tử số giảm (tức hiệu số $\varphi_{\text{Cb}}^{\text{c}} - \varphi_{\text{Cb}}^{\text{a}}$ giảm).

Thực vậy, nếu chúng ta đo các điện thế điện cực φ_i^{c} và φ_i^{a} khi mạch có dòng điện đi qua thì thấy φ_i^{c} trở nên âm hơn $\varphi_{\text{Cb}}^{\text{c}}$ và φ_i^{a} dương hơn $\varphi_{\text{Cb}}^{\text{a}}$.



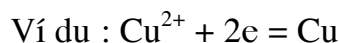
Trong cả hai ví dụ trên ta thấy, điện thế điện cực đều dịch chuyển khỏi trạng thái cân bằng. Hiện tượng đó gọi là sự phân cực điện cực, gọi tắt là sự phân cực và biểu diễn bằng công thức :

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{\text{Cb}}$$

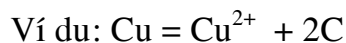
φ_i, φ_{Cb} : Điện thế điện cực khi có dòng điện i đi qua mạch điện hóa và khi cân bằng.

b. Quá trình Catốt và anot:

- Quá trình Catốt : Là quá trình khử điện hóa, trong đó các phân tử phản ứng nhận điện tử từ điện cực.



- Quá trình anot: Là quá trình oxy hóa điện hóa, trong đó các phân tử phản ứng nhường điện tử cho điện cực



- Catốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình khử.
- Anốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình oxy hóa. Như vậy trong các nguồn điện thì anốt là cực âm còn Catốt là cực dương. Trong các bình điện phân thì anốt là cực dương và Catốt là cực âm.
- Phân cực Catốt : Là sự chuyển điện thế Catốt về phía âm khi có dòng điện Catốt.
- Phân cực Anốt : là sự chuyển điện thế anốt về phía dương hơn khi có dòng điện anot.

Như vậy trong trường hợp hệ thống điện hóa là nguồn điện thì phân cực sẽ làm cho điện thế điện cực xích lại gần nhau . Do đó hiệu số điện thế $\varphi^c_i - \varphi^a_i$ sẽ nhỏ hơn so với $\varphi^c_{Cb} - \varphi^a_{Cb}$ và dẫn đến giảm cường độ dòng điện.

Trong trường hợp điện phân thì phân cực sẽ làm cho điện thế điện cực tách xa nhau ra, vì vậy điện thế áp từ ngoài vào phải lớn hơn hiệu số điện thế $\varphi^a_{Cb} - \varphi^c_{Cb}$ thì quá trình điện phân mới xảy ra.

c. Nguyên nhân gây nên sự phân cực:

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

- Chậm phóng điện, tức là chậm quá trình chuyển nhận điện tử.
- Chậm loại vỏ hydrat của ion.
- Chậm kết tinh của kim loại trên bề mặt điện cực.
- Chậm khuếch tán chất phản ứng đến điện cực.
- Chậm thải các phân tử khí ra khỏi bề mặt điện cực.
- Chậm kết hợp nguyên tử thành phân tử...

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

Tùy trường hợp cụ thể, ta áp dụng thuyết này hay thuyết khác để giải thích các hiện tượng thực nghiệm.

Hiện nay người ta quan niệm rằng quá trình điện cực bao giờ cũng có nhiều giai đoạn như khuếch tán các chất phản ứng đến điện cực, phóng điện, thải sản phẩm của quá trình điện cực ... Tùy theo giai đoạn nào trong các giai đoạn kể trên bị chậm trễ thì nó sẽ quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình điện cực và sẽ là nguyên nhân gây phân cực.

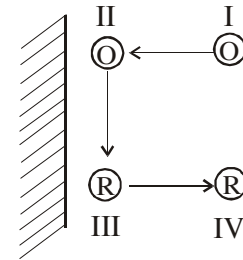
d. Phương trình của đường cong phân cực (khi không có sự hấp phụ) :

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



Phản ứng trên gồm các giai đoạn sau :

- Giai đoạn I : Vật chất O ở phía ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép, còn n điện tử trên *Các giai đoạn của phản ứng điện cực.*



- Giai đoạn II : Vật chất O nằm trên mặt phẳng tiếp cận cực đại, còn n điện tử nằm trên điện cực.

- Giai đoạn chuyển điện tích :



- Giai đoạn III : là giai đoạn vật chất R tồn tại trên bề mặt tiếp cận cực đại.

- Giai đoạn IV : Vật chất R ở ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép.

Gọi : tốc độ của phản ứng thuận là \dot{i}

tốc độ của phản ứng nghịch là \dot{i}

Khi $\varphi^M = \varphi_{cb}^M$ thì dòng điện thuận bằng dòng điện nghịch. (φ^M ,

φ_{cb} : Điện thế điện cực ứng với mật độ dòng \dot{i}, \dot{i} và cân bằng)

$$\dot{i} = \dot{i} = i_0 \quad (i_0 : \text{Mật độ dòng điện trao đổi})$$

Người ta đã chứng minh được rằng :

$$\dot{i} = i_0 e^{\alpha n f \eta_k}$$

$$\dot{i} = i_0 e^{-(1-\alpha)n f \eta_k}$$

Trong đó :

α : Hệ số chuyển điện tích

n : Số điện tử tham gia phản ứng

$$f = \frac{F}{RT}$$

η_K : quá thế trên Catốt

Nếu thừa nhận rằng khi khử có dòng điện dương (dòng Catốt i) và khi oxy hóa có dòng điện âm (i) ta có :

$$i = (i - i) = i_0 (e^{anf h_k} - e^{-(1-a)nf h_k}) \quad (*)$$

Đây là phương trình Butler – Volmer- Phương trình cơ bản của điện hóa.

e. Tính chất của đường cong phân cực:

- Nếu như quá thế :

$$|\eta| \ll \frac{1}{anf} \text{ hoặc } \ll \frac{1}{(1-a)nf}$$

Thì sau khi phân tích thành liệt của hàm số mũ của phương trình (*) ta được quan hệ bậc 1 sau đây giữa dòng điện và quá thế : $\left(e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} \dots \right)$

$$i = i_0 (1 + anf h_k - 1 + (1-a)nf h_k)$$

$$i = i_0 nf h_k \longrightarrow h_k = \frac{i}{nfi_0}$$

Như vậy giữa quá thế và mật độ dòng điện có quan hệ bậc nhất.

Phương trình $\eta_K = \frac{i}{nfi_0}$ đúng với h không vượt quá 15-20mv

- Khi quá thế lớn :

$$|\eta| \gg \frac{1}{anf} \text{ hay } |h| \gg \frac{1}{(1-a)nf}$$

Thì một số hạng của phương trình (*) có thể bỏ qua và khi ấy hoặc quá trình anot là chủ yếu hoặc quá trình Catốt là chủ yếu. Từ phương trình (*) rút ra :

Quá trình Catốt :

$$h_k = \frac{1}{anf} \ln i - \frac{1}{anf} \ln i_0$$

Quá trình anot :

$$h_k = \frac{1}{(1-a)nf} \ln i - \frac{1}{(1-a)nf} \ln i_0$$

Từ 2 phương trình nếu đặt :

$$\left. \begin{aligned} a &= -\frac{1}{anf} ni_0 \\ b &= \frac{2,303}{anf} \end{aligned} \right\} \text{ đối với quá trình catốt}$$

và

$$\left. \begin{aligned} a &= -\frac{1}{(1-a)nf} ni_0 \\ b &= \frac{2,303}{(1-a)nf} \end{aligned} \right\} \text{ đối với quá trình anốt}$$

Ta có thể viết lại một cách tổng quát :

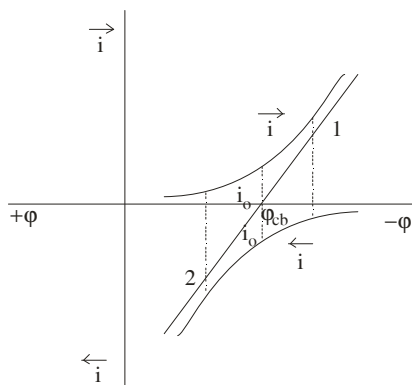
$$\eta = a + b \lg i$$

Đó chính là phương trình Tafel.

f. Đường cong phân cực hỗn hợp :

Ta biểu diễn các phương trình tốc độ phản ứng bằng đồ thị :

Các đường cong $\vec{i}, \overleftarrow{i}$ là đường phân cực bộ phận. Tại mỗi giá trị nhất định của điện thế cả 2 quá trình anốt và Catốt đều xảy ra và $\vec{i}, \overleftarrow{i}$ đều khác 0. Khi $j^M = j_{Cb}^M$ thì $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$. Dòng điện tổng bằng 0.



Ở phía phải của điện thế cân bằng là quá trình khử, ở phía trái là quá trình oxy hóa.

Đường nối các điểm 1, ϕ_{Cb} , 2 là đường cong phân cực toàn phần cho biết tốc độ của quá trình anốt và Catốt phụ thuộc vào điện thế.

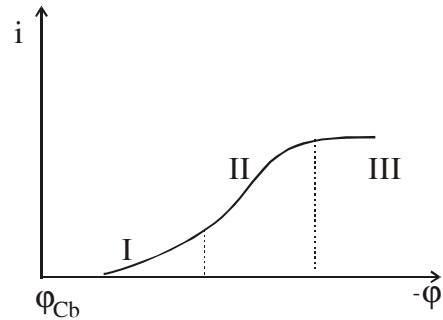
Đường cong phân cực toàn phần là 1 trong những dữ liệu quan trọng để nghiên cứu động học quá trình điện cực. Ta đo được đường cong này bằng thực nghiệm.

2. Động học quá trình khuếch tán:

a. Đặc điểm của đường cong phân cực:

Muốn phóng điện ở điện cực thì các phân tử phản ứng phải trải qua 4 giai đoạn. Giai đoạn II và IV là giai đoạn khuếch tán.

Khi mật độ dòng điện không lớn lắm, tốc độ phản ứng ở điện cực không lớn thì tốc độ khuếch tán có thể đảm bảo cung cấp các phân tử phản ứng đến điện cực hoặc thải kịp thời các sản phẩm phản ứng khỏi khu vực điện cực. Nhưng khi cường độ dòng điện tăng lên khá lớn thì sự khuếch tán các phân tử phản ứng đến điện cực có thể không đủ lớn và toàn bộ quá trình điện cực sẽ bị tốc độ khuếch tán khống chế. Khi ấy dù có thay đổi điện thế thì quá trình vẫn không tăng lên được. Ta lấy quá trình Catốt làm ví dụ. Đường cong phân cực gồm 3 khu vực :



Các khu vực của đường cong phân cực

Khu vực I : Tốc độ quá trình do yếu tố điện hóa khống chế. Đường cong phân cực trong đoạn I có dạng hàm số mũ.

Khu vực II : Quá độ

Khu vực III : Khống chế do khuếch tán

Nếu trong dung dịch có hai hoặc nhiều phân tử có thể khử ở Catốt thì đường cong phân cực có dạng sau :

Ví dụ : Có hai ion Me_I^{++} và Me_{II}^{++} cũng tồn tại trong dung dịch. Điện thế cân bằng của chúng là ϕ_{Cb}^I và ϕ_{Cb}^{II} . Nếu ta cho điện thế điện cực dịch chuyển về phía âm hơn thì khi điện thế vượt qua ϕ_{Cb}^I ion Me_I^{++} sẽ phóng điện và đạt tới dòng giới hạn $I_{gh(I)}$. Khi ấy i điện thế vẫn tăng nhưng $I_{gh(I)}$ không tăng. Khi điện thế vượt quá ϕ_{Cb}^{II} thì Me_{II}^{++} bắt đầu phóng điện và dẫn tới dòng giới hạn $I_{gh(II)}$, $I_{gh(I)}$ và $I_{gh(II)}$ gọi là dòng giới hạn.

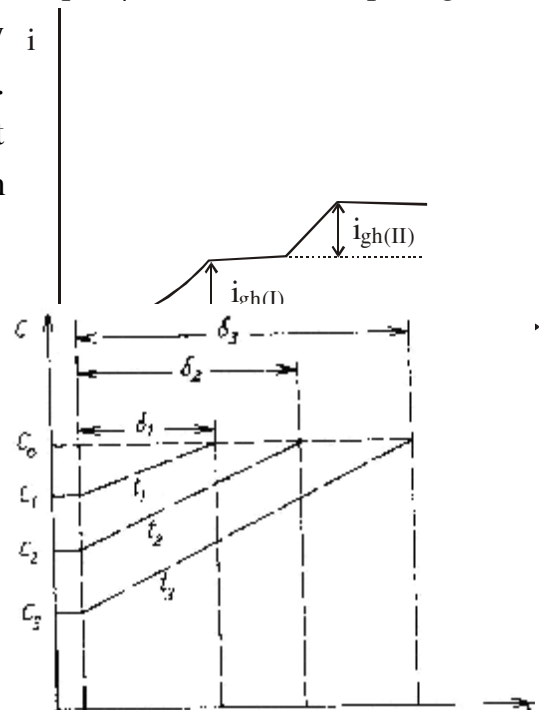
Dòng điện giới hạn tổng quát là

:

$$I_{gh(K)} = I_{gh(I)} + I_{gh(II)} \quad (1)$$

b. Tốc độ khuếch tán:

Khi phản ứng điện cực tiến hành thì nồng độ của các phân tử phản



ứng nằm trong vùng cách bề mặt điện cực là δ sẽ giảm xuống, càng tăng thời gian thì khoảng cách bị thay đổi nồng độ càng tăng lên.

Nếu vì lý do nào đó δ ổn định thì theo định luật Fick 1, ta có :

$$\frac{dm}{dt} = D \times \frac{\Delta C}{d} = \frac{D(C_0 - C)}{d} \quad (2)$$

Phân bố nồng độ chất phản ứng theo khoảng cách đến điện cực thời gian điện phân ($t_1 < t_2 < t_3$).

Trong đó :

C_0 : Nồng độ chất phản ứng trong thể tích dung dịch.

C : Nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực.

m : số mol chất phản ứng khuếch tán đến 1 đơn vị bề mặt điện cực.

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

$$i_d = ZF \frac{dm}{dt} = ZF \frac{D}{d} (C_0 - C) \quad (3)$$

D : Hệ số khuếch tán

i_d : Mật độ dòng điện khuếch tán.

Nếu tốc độ điện cực đủ lớn thì $C = 0$ và i_d tiến tới i_{gh} .

$$i_{gh} = ZF \frac{D}{d} C_0 \quad (4)$$

i_{gh} gọi là dòng điện giới hạn hay là tốc độ giới hạn.

Ý nghĩa của tốc độ giới hạn :

- Ở dòng điện giới hạn tốc độ không thay đổi khi điện thế thay đổi.

Thực vậy trong công thức trên i_{gh} chỉ phụ thuộc vào C_0 mà không phụ thuộc vào điện thế.

-Tốc độ giới hạn phụ thuộc vào nồng độ.

-Mật độ dòng giới hạn phân biệt ranh giới giữa vùng kết tủa kim loại chặt, xít với vùng kết tủa kim loại bột. Nó cũng được áp dụng trong cực phổ để phân tích.

c. Phân cực nồng độ :

Khi không có dòng điện chạy qua thì nồng độ của chất phản ứng ở khu vực điện cực bằng nồng độ ở thể tích dung dịch tức là $C = C_0$ và khi ấy điện thế điện cực cân bằng sẽ bằng :

$$\varphi_{Cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C_0$$

Khi dòng điện i_K đi qua thì nồng độ chất phản ứng ở sát điện cực giảm xuống đến C . Điện thế điện cực lúc đó :

$$\varphi_{i,k} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} C$$

(giả thiết rằng phân cực hóa học không đáng kể)

Theo công thức (3) ta có :

$$i_{d(K)} = ZF \frac{D}{d} (C_0 - C)$$

Đặt $K = ZF \frac{D}{d}$ vì với một chế độ làm việc nhất định, một dung

dịch nhất định thì Z , D , δ là những hằng số.

Rút ra :

$$C = C_0 - \frac{i_{d(K)}}{K} \quad (5)$$

Khi $C = 0$ ta có :

$$i_{gh(K)} = KC_0 \text{ do đó : } C_0 = \frac{i_{gh(K)}}{K} \quad (5')$$

Thế giá trị của C_0 vào phương trình (5) ta có :

$$C = \frac{i_{gh(K)}}{K} - \frac{i_{d(K)}}{K} = \frac{i_{gh(K)} - i_{d(K)}}{K} \quad (6)$$

Ta biết rằng dịch chuyển điện thế khi có phân cực nồng độ :

$$\Delta\varphi_{\text{nồng độ}} = \varphi_{i,K} - \varphi_{Cb}$$

$$\text{Nên : } \Delta\varphi_{\text{nồng độ}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C_0} \quad (7)$$

Thế giá trị của C , C_0 trong các công thức (5') và (6) vào công thức (7) ta có :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{\text{nồng độ}} &= \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\frac{i_{gh(K)} - i_{d(K)}}{K}}{\frac{i_{gh(K)}}{K}} \\ &= \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_{gh(K)} - i_{d(K)}}{i_{gh(K)}} \end{aligned}$$

$$\text{hay } \Delta\varphi_{\text{nồng độ}} = \frac{RT}{ZF} \ln \left(1 - \frac{i_{d(K)}}{i_{gh(K)}} \right) \quad (8)$$

Theo công thức trên thì $\Delta\varphi_{\text{nồng độ}}$ sẽ tiến tới $-\infty$ khi $i_{d(K)} = i_{gh(K)}$. Nhưng thực tế $\Delta\varphi_{\text{nồng độ}}$ không tiến tới vô cùng vì có ion khác tiếp tục phóng điện.

d. Ảnh hưởng của dòng điện di cư và chất điện giải trở đến mật độ

dòng giới hạn :

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

- Do khuếch tán : dòng khuếch tán i_d .

- Do chuyển động của ion đến điện cực dưới tác dụng của điện trường :

Dòng di cư i_m

+ Trường hợp Cation phóng điện ở Catốt :

Gọi tốc độ của Catốt là i_K . Khi ấy dòng khuếch tán và di cư cùng chiều.

$$i_K = i_d + i_m$$

$$i_m = i_K t_+$$

t_+ : là số chuyển vận của Cation

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

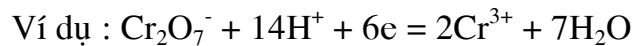
t_- : là số chuyển vận của anion

+ Trường hợp anion phóng điện ở anốt :

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

i_A : Tốc độ ở anốt

+ Trường hợp anion phóng điện ở Catốt :

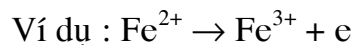


Chiều chuyển động của ion dưới tác dụng của điện trường và khuếch tán ngược chiều nhau.

$$i_K = i_d - i_m = i_d - i_K t_-$$

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

+ Trường hợp Cation phóng điện ở anốt :



Tương tự ta có :

$$i_d = i_A (t_+ + 1)$$

Thay giá trị của i_d ở phương trình (3) vào ta có :

*Trường hợp Cation phóng điện ở Catốt :

$$ZF \frac{D}{d} (C_0 - C) = i_K (1 - t_+)$$

$$i_K = \frac{ZF}{1 - t_+} \cdot \frac{D}{d} (C_0 - C)$$

Khi $C = 0$

$$i_{\text{gh(K)}} = \frac{ZF}{1 - t_+} \cdot \frac{D}{d} C_0$$

*Trường hợp anion phóng điện ở anốt :

$$i_{gh(A)} = \frac{ZF}{1-t_-} \cdot \frac{D}{d} Co$$

*Trường hợp Cation phóng điện ở anốt :

$$i_{gh(A)} = \frac{ZF}{t_+ + 1} \cdot \frac{D}{d} Co$$

*Trường hợp anion phóng điện ở Catốt :

$$i_{gh(K)} = \frac{ZF}{t_- + 1} \cdot \frac{D}{d} Co$$

Khi trong dung dịch có những chất điện giải trợ không tham gia vào quá trình điện cực mà chỉ đóng vai trò chuyển điện thì dòng điện của các ion tham gia phản ứng điện cực sẽ nhỏ đi. Ví dụ :

$$i_{gh(K)} = \frac{ZF}{1-ct_+} \cdot \frac{D}{d} Co$$

$$\text{Trong đó : } c = \frac{x}{x+x'}$$

x, x' : Độ dẫn điện riêng của ion tham gia và không tham gia quá trình điện cực.

Khi $x' \gg x$ thì $c \rightarrow 0$

$$i_{gh(K)} = ZF \frac{D}{d} Co$$

d .Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực phẳng:

Ở phần trên ta đã xét quá trình khuếch tán ổn định nghĩa là trong quá trình đó tốc độ khuếch tán không thay đổi theo thời gian. Trong phần này ta xét quá trình khuếch tán không ổn định, trong đó tốc độ của quá trình thay đổi rất nhiều theo thời gian.

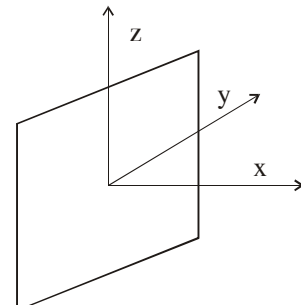
Xét quá trình khuếch tán không ổn định vì :

- Quá trình này thường gặp trong thực tế.
- Xét để biết được khi nào thì xảy ra khuếch tán ổn định, không ổn định.

Ta xét quá trình khuếch tán không ổn định giản đơn nhất là với điện cực phẳng nhúng trong dung dịch không bị khuấy trộn. Giả sử trên điện cực phẳng thẳng góc với trục x có xảy ra phản ứng điện hóa sau :



Để tiện lợi ta xét điện cực phẳng có kích thước $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Vì chiều dày của lớp khuếch tán thường dao động trong khoảng $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ cm}$ nên



kích thước của điện cực lớn hơn kích thước của lớp khuếch tán nhiều. Do đó không cần xét đến quá trình tiến hành ở rìa điện cực và giả thuyết rằng nồng độ của chất phản ứng chỉ phụ thuộc khoảng cách x đến điện cực mà không phụ thuộc vào các tọa độ z,y.

Trong trường hợp này ta coi bề mặt điện cực là vô cùng lớn và kích thước của thùng điện phân theo chiều x cũng coi là vô cùng lớn so với lớp khuếch tán và do đó tại khoảng cách x đủ lớn nồng độ của chất phản ứng trong dung dịch sẽ không thay đổi.

Để đơn giản ta giả thiết rằng khi phân cực thì nồng độ của dạng oxy hóa của chất phản ứng bị thay đổi còn dạng khử thì không.

Theo định luật Fick thứ 2 ta có biến thiên nồng độ vật chất 0 theo thời gian :

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

Trong đó :

t : Thời gian từ khi bắt đầu điện phân

x : khoảng cách tới điện cực

Nồng độ dạng oxy hóa $C_o(x,t)$ phụ thuộc cả vào tọa độ (x) và thời gian (t) phản ứng.

Giải phương trình vi phân trên và rút gọn ta có :

$$\left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_o - C_o^{bm}}{p^{1/2} D_o^{1/2} t^{1/2}}$$

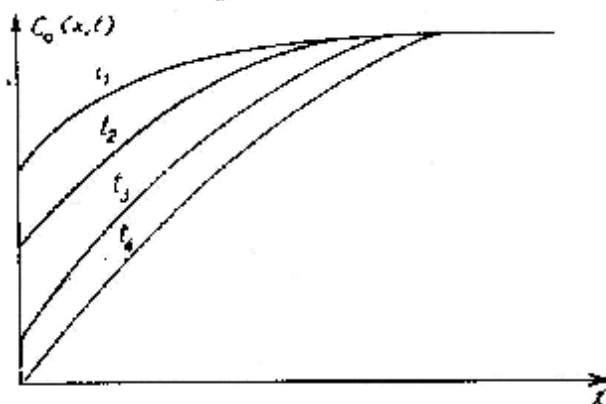
C_o^{bm} : Nồng độ chất oxy hóa ở bề mặt điện cực.

Gradien nồng độ của chất bị khử ở trên bề mặt điện cực ($x = 0$) tỷ lệ nghịch với căn số bậc 2 của thời gian t.

Hình vẽ biểu diễn sự phân bố nồng độ của vật chất 0 ở bề mặt catốt tại các thời điểm $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ sau khi đặt lên điện cực một điện thế không đổi.

Qua hình vẽ ta thấy rằng tương tự như phương trình trên Gradien nồng độ ở bề mặt điện cực cũng giảm theo thời gian t. Mật độ dòng điện sẽ bằng :

$$i_d = ZFD_o \left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$



$$i_d = \frac{ZFD_o^{1/2}(C_o - C_o^{bm})}{p^{1/2}t^{1/2}}$$

Phân bố nồng độ chất bị khử ở bề mặt catốt tại thời điểm khác nhau khi cho vào điện cực một điện thế không đổi.

Theo phương trình trên thì mật độ dòng điện i_d giảm theo căn số bậc 2 của thời gian t .

Nếu như điện thế φ đưa vào điện cực âm hơn điện thế φ_0 nhiều thì $C_o^{bm} = 0$ và khi ấy có dòng điện khuếch tán giới hạn qua điện cực :

$$i_{gh(K)} = \frac{ZFD_o^{1/2}C_o}{p^{1/2}t^{1/2}}$$

Quan hệ bậc nhất giữa i_d và $\frac{1}{t^{1/2}}$ đã được thực nghiệm xác định là đúng.

Do đó thấy rằng càng tăng thời gian điện phân thì i_d càng giảm và không thể có chế độ khuếch tán ổn định được khi $t \rightarrow \infty$ thì $i_d \rightarrow 0$ và nồng độ chất phản ứng ở bề mặt điện cực và trong dung dịch bằng nhau.

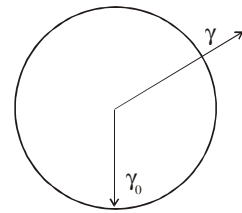
Quan hệ giữa i_{gh} và $\frac{1}{t^{1/2}}$ rất thuận tiện để xác định hệ số khuếch tán ở bề mặt điện cực.

Phương trình dòng khuếch tán giới hạn trên anốt cũng tương tự như phương trình trên catốt.

Từ hai phương trình trên ta thấy rằng thời điểm đóng mạch nghĩa là khi $t = 0$, mật độ dòng điện ban đầu, $i(t = 0) = \infty$. Trên thực tế thì $i(t = 0)$ không thể lớn vô cùng được vì khi ấy phản ứng ion hóa sẽ khống chế tốc độ của quá trình.

d. Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực hình cầu:

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



Khi $r = r_0$ thì :

$$\left(\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{C_0}{\sqrt{pD_o t}} + \frac{C_o}{r_0}$$

Phương trình trên gồm 2 thành phần :

Thành phần thứ nhất tương ứng với biểu thức của dòng khuếch tán đến điện cực phẳng, thành phần này tỷ lệ với \sqrt{t} .

Thành phần thứ hai là hằng số.

Khi t nhỏ thì số hạng thứ nhất lớn hơn số hạng thứ hai nhiều và sự khuếch tán đến bề mặt hình cầu giống như đến bề mặt phẳng. Khi t tăng thì số hạng thứ nhất giảm vì phần dòng điện tương đối của số hạng thứ hai tăng lên. Nếu tiếp tục tăng thời gian thì dòng điện không giảm tới không mà chỉ tới 1 giá trị không đổi.

$$i_{gh} = \frac{ZFD_0 C_0}{r_0}$$

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

Người ta cũng chứng minh được rằng, sự thiết lập trạng thái khuếch tán ổn định không phải do dạng hình cầu của điện cực quyết định mà do kích thước có hạn của điện cực.

Với điện cực hình cầu bán kính 1mm khi D_0 có giá trị bình thường thì thời gian cần thiết để khuếch tán chuyển thành ổn định là 300 giây. Do đó trong khoảng 10 giây đầu tiên sau khi điện phân, chiều dày của lớp khuếch tán còn nhỏ so với bán kính hình cầu thì có thể áp dụng được định luật khuếch tán đến điện cực phẳng cho sự khuếch tán đến điện cực hình cầu.

3. Phương trình động học tổng quát cho cả hai khu vực khống chế kích động và khống chế khuếch tán:

Ở phần trên ta thấy, đường cong phân cực toàn phần gồm 3 khu vực chính :

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

Phương trình tổng quát cho cả 3 khu vực là :

$$i = \frac{i_{phong} \cdot i_{gh}}{i_{gh} + i_{phong}}$$

Từ phương trình trên ta thấy :

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

Cũng từ phương trình trên ta có thể viết :

$$\frac{1}{i} = \frac{i_{gh} + i_{phong}}{i_{gh} \cdot i_{phong}}$$

$$\text{hay : } \frac{1}{i} = \frac{1}{i_{phong}} + \frac{1}{i_{gh}}$$

CHƯƠNG II : ĐỘNG HỌC MỘT SỐ QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

I. Động học quá trình thoát H₂ :

Theo Frumkin thì quá thế của phản ứng điện hóa học là đại lượng biểu diễn sự chuyển điện thế điện cực gây ra bởi phân cực điện hóa học. Người ta phân biệt 2 loại quá thế anốt η_A và quá thế catốt η_K .

$$\eta_A = \varphi_{Cb} - \varphi_i^A \quad (\eta < 0)$$

φ_{Cb} : Điện thế điện cực H₂ ở trạng thái cân bằng.

φ_i^A : Điện thế điện cực anốt đã bị phân cực (ví dụ : Phản ứng ion hóa phân tử H₂)

Đối với phản ứng Catốt (khi ấy điện thế dịch chuyển về phía âm hơn) thì :

$$\eta_K = \varphi_{Cb} - \varphi_i^K \quad (\eta_K > 0)$$

Theo định nghĩa trên thì η_A sẽ có giá trị âm khi phân cực anốt còn η_K có giá trị dương khi phân cực Catốt.

Theo Tafel khi mật độ dòng điện đủ lớn thì giữa quá thế của H₂ và mật độ dòng điện có phương trình sau :

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

a và b là hai hệ số không phụ thuộc vào mật độ dòng điện.

Nhận xét :

-Đối với phần lớn kim loại phương trình trên phù hợp với thực nghiệm trong khoảng mật độ khá rộng từ $10^{-9} \div 10 \text{ A/m}^2$ (với điện cực Hg trong dung dịch HCl)

Tuy nhiên theo phương trình Tafel thì khi i_K tiến tới 0 thì η tiến tới $-\infty$, trong khi đó theo định nghĩa khi i_K tiến tới 0 thì h_{H_2} tiến tới không.

Trong thực tế khi phân cực nhỏ :

$$h_{H_2} = k i_K$$

Trong đó : k là hằng số

Khi phân cực nhỏ quá thế phụ thuộc mật độ dòng điện theo quan hệ bậc nhất.

-Hằng số a phụ thuộc vào bản chất điện cực , trạng thái bề mặt của nó, thành phần chất điện giải và nhiệt độ. Hằng số a có giá trị nằm trong khoảng

từ 0,3- 1,7volt. Giá trị của a đặc biệt cao với một số kim loại như: Chì, Thủy ngân, kẽm, Cátmi, thiếc.

-Hằng số b ít phụ thuộc vào bản chất kim loại và thành phần dung dịch.

-Các số liệu thực nghiệm cho thấy rằng quá thế phụ thuộc vào nhiệt độ, thành phần dung dịch. Trong khoảng áp suất từ 1-200atm quá thế không phụ thuộc vào áp suất. Lêvin và Dunberphóc thấy rằng quá thế giảm khi chuyển từ dung dịch nước sang rượu trong các điều kiện tương đương. Quá thế phụ thuộc rất nhiều vào pH dung dịch. Trong khoảng pH = 2-7 quá thế tăng từ 0,055-0,058 (ở 22°C) khi tăng 1 đơn vị pH.

-Các anion hoạt động bề mặt như Cl⁻, Br⁻, I⁻ làm giảm quá thế Hydro khi mật độ dòng điện không lớn. Khi mật độ dòng điện lớn các anion bị đẩy ra khỏi bề mặt điện cực (điện thế đủ âm) do đó ảnh hưởng của anion biến mất. Người ta cũng thấy rằng quá thế tăng lên khi bề mặt điện cực hấp phụ những ion tích điện dương (ví dụ các Cation hữu cơ).

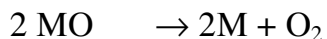
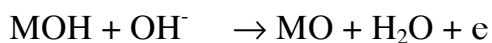
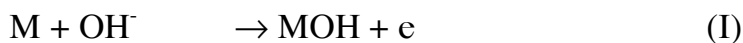
Hiện nay có nhiều giả thuyết về quá thế H₂. Tiêu chuẩn để xét giả thuyết đúng nhất là các phương trình rút ra từ giả thuyết đó phải giải thích được các số liệu, hiện tượng thực nghiệm đã nêu ở trên.

II. Động học phản ứng thoát Oxy :

Phản ứng thoát oxy là một phản ứng anốt phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau :

Trong môi trường kiềm :

Trong môi trường kiềm:



Trong môi trường axit thì giai đoạn (I) là :



Chất trung gian có thể là MO hoặc MOH

Hiện nay có nhiều ý kiến khác nhau về cơ chế của phản ứng thoát oxy vì:

- Phản ứng thoát oxy có nhiều phản ứng phụ.
- Khó đo chính xác điện thế thuận nghịch tiêu chuẩn của điện cực oxy.

- Trạng thái bề mặt điện cực thay đổi theo thời gian, chọn anốt ổn định trong điều kiện thoát oxy rất khó khăn. Thực vậy, muốn cho oxy thoát ra từ dung dịch axit có $a_{H^+} = 1$ thì điện thế điện cực phải dương hơn +1,24v. Nhưng phần lớn các kim loại đều bị hòa tan trước khi đạt tới điện thế đó. Vì vậy muốn nghiên cứu quá trình thoát oxy trong môi trường axit phải dùng kim loại nhóm Platin, vàng và một số kim loại quý khác. Trong môi trường axit, các kim loại đó được một lớp oxit bền vững bảo vệ.

Trong dung dịch kiềm, điện thế thoát oxy âm hơn (+0,41v khi $a_{OH^-} = 1$) nên có thể dùng kim loại nhóm Fe, Cd và một số kim loại khác làm anốt. Oxy thoát ra trên bề mặt ít nhiều bị oxy hoá.

- Quá thế của oxy tăng lên từ từ theo thời gian (Fe, Pt) hoặc nhảy vọt (Pb, Cu) do đó ta phải lấy giá trị ổn định của nó.

- Trên đường biểu diễn h_{O_2} phụ thuộc $\log i_a$ thường thấy nhiều đoạn thẳng có độ lớn khác nhau, phản ánh sự thay đổi đột ngột động học của quá trình. Các đoạn thẳng đó tuân theo định luật Tafel :

$$h_{O_2} = a + b \log i_a$$

Giá trị của hằng số a, b phụ thuộc vào nhiệt độ, vật liệu điện cực và thành phần dung dịch.

- Trong khoảng mật độ dòng trung bình, quá thế oxy trong dung dịch dạng kiềm tăng theo dãy : Co, Fe, Cu, Ni, Pb, Au, Pt.

- Khi trong dung dịch có các Cation lạ thì quá thế của oxy cũng tăng lên.

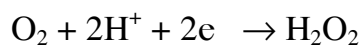
- Quá thế của oxy còn phụ thuộc bản chất của lớp oxit tạo thành trên bề mặt điện cực. Ví dụ khi chuyển từ α -PbO₂ sang β -PbO₂ thì a giảm 0,4v.

III. Động học quá trình khử Oxy :

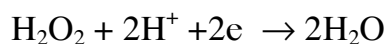
Phản ứng khử oxy ở Catốt là một phản ứng thường gặp trong thực tế, nhất là trong ăn mòn kim loại.

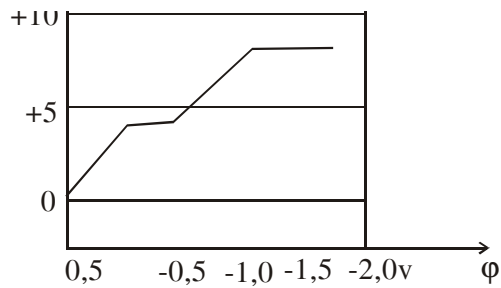
Nghiên cứu bằng cực phổ thấy quá trình khử oxy gồm 2 sóng :

- Sóng thứ nhất ứng với phản ứng :



- Sóng thứ hai:





Đường cong cực phổ của qt khử O_2 trên Hg.

Trong phản ứng khử oxy ở Ca đột giai đoạn hóa học không khống chế quá trình.

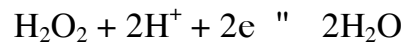
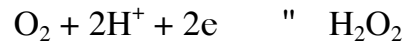
Nguyên nhân gây quá thế chủ yếu do chậm phóng điện và khuếch tán.

Quá trình phóng điện của Oxy gồm 2 giai đoạn nối tiếp :

Trong môi trường trung tính và kiềm :



Trong môi trường axit :



Đường cong phân cực có hai sóng khi cần phải có quá thế lớn để khử H_2O_2 . Khi ấy sự khử oxy thành H_2O_2 đã bị khống chế bởi sự khuếch tán oxy và dòng khử oxy đạt tới giới hạn. Ở điện thế đủ âm H_2O_2 mới tiếp tục bị khử tiếp và dòng khử H_2O_2 cũng đạt giá trị giới hạn.

IV . Sự kết tủa điện kim loại:

1. Điều kiện xuất hiện pha mới :

Khi các phản ứng điện cực tiến hành thường kèm theo sự xuất hiện các pha mới. Ví dụ : Khi khử ion Hydro thì có bọt khí tạo thành, khi khử các ion kim loại sẽ xuất hiện tinh thể kim loại.

Sự tạo thành pha mới thường bắt đầu từ tạo mầm tinh thể (rắn) hoặc giọt đầu tiên (lỏng). Xuất hiện mầm tinh thể trên bề mặt catốt kim loại thường gặp trở ngại lớn, do đó đòi hỏi tốn một năng lượng lớn. Cũng vì vậy muốn kết tinh muối từ trong dung dịch, ngưng tụ giọt chất lỏng từ pha hơi thì nồng độ muối và áp suất hơi phải lớn hơn bão hòa tức là phải đạt một độ quá bão hòa nhất định. Trong trường hợp kết tủa điện kim loại thì cần phải dịch chuyển điện thế về phía âm so với cân bằng thì ion kim loại mới bị khử thành nguyên tử kim loại và tạo thành pha mới.

Công tạo mầm tinh thể được xác định theo công thức :

$$A_3 = \frac{1}{3} \cdot 6 \cdot \frac{16g^3 V^2}{R^2 T^2 \left(\ln \frac{C}{C_s} \right)^2}$$

Trong đó :

g : sức căng bề mặt

V : Thể tích phân tử

C : Nồng độ dung dịch quá bão hòa

C_S : nồng độ cân bằng của dung dịch bão hòa

C/C_S : Độ quá bão hòa của dung dịch

Từ phương trình trên ta thấy công sẽ giảm khi tăng độ quá bão hòa.

Số 6 ứng với 6 mặt của một tinh thể lập phương.

Xác suất W tạo thành tinh thể mới quan hệ với công theo phương trình sau :

$$W = B \exp \left(-\frac{A_3}{RT} \right)$$

B : Hằng số

Khi A_3 giảm thì xác suất tạo mầm tinh thể tăng lên.

2. Quá thế kết tủa kim loại ở điện cực:

Quá trình kết tủa điện kim loại thường tiến hành trong các dung dịch muối đơn hoặc phức và nói chung bao gồm các giai đoạn sau :



Những giai đoạn sau đây có thể khống chế quá trình kết tủa điện kim loại.

- Giai đoạn d hoặc e bị chậm trễ : Chậm kết tinh
- Giai đoạn c bị chậm trễ : Chậm phóng điện

a. Lý thuyết chậm kết tinh:

Volmer giả thiết rằng, trong quá trình điện kết tinh kim loại thì quá thế đóng vai trò như độ quá bão hòa khi kết tinh tinh thể từ dung dịch.

Quá trình kết tủa điện kim loại có thể bị khống chế bởi tốc độ tạo thành mầm tinh thể hai hoặc ba chiều.

a. Tốc độ tạo thành tinh thể ba chiều khống chế động học quá trình kết tủa điện :

Mầm tinh thể ba chiều là một vị thể mới xuất hiện trong pha cũ. Mầm này phải có kích thước đủ lớn thì mới tồn tại cân bằng với pha cũ.

Công cần thiết để tạo thành mầm tinh thể ba chiều có thể tính theo phương trình:

$$A_3 = \frac{1}{3} \cdot 6 \cdot \frac{16g^3V^2}{R^2T^2 \left(\ln \frac{C}{C_s} \right)^2}$$

Động học quá trình kết tủa điện kim loại sẽ bị khống chế bởi tốc độ tạo mầm tinh thể ba chiều khi kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực lạ hoặc trên điện cực cùng loại nhưng bị thụ động hóa hay ngộ độc. Trong trường hợp này quá thế của kim loại đóng vai trò như độ quá bão hòa :

$$ZF\eta = RT \ln C/C_s$$

Tốc độ tạo thành mầm tinh thể ba chiều có thể biểu diễn bằng phương trình :

$$i = K e^{-A_3/RT}$$

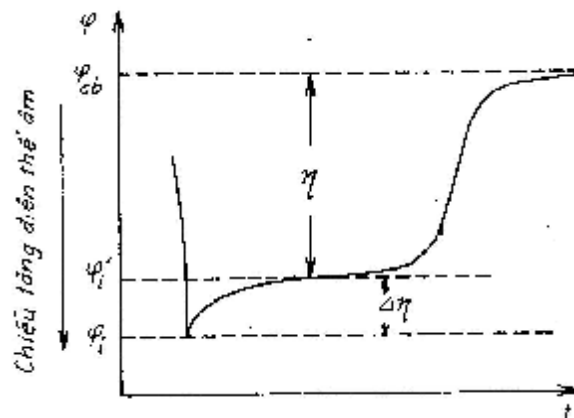
Thay A_3 từ phương trình trên và $RT \ln C/C_s = ZF\eta$ vào ta có :

$$1/\eta^2 = a - b \log i$$

$$\text{Với } a = \frac{Z^2 F^2}{32 p g^3 V^2} \ln K \quad , \quad b = \frac{2,3 Z^2 F^2}{32 p g^3 V^2}$$

Sự tạo thành mầm tinh thể ba chiều có ý nghĩa rất lớn với động học quá trình chuyển pha. Nó thường xảy ra trong trường hợp kết tủa kim loại trên bề mặt điện cực hay là tinh thể mới sinh ra không thể lớn lên được nữa nên muốn tạo thành pha mới phải tạo mầm tinh thể ba chiều.

Hình vẽ trình bày quan hệ điện thế – Thời gian của quá trình kết tủa điện kim loại trên bề mặt điện cực lạ.



Biến thiên điện thế điện cực ϕ theo thời gian khi kết tủa kim loại trên điện cực lạ.

ϕ_i , ϕ_i' , ϕ_{Cb} điện thế ứng với mật độ dòng điện i , i' và cân bằng ($i=0$)

Ban đầu vì phải nạp lớp kép và điện cực lạ nên cần phải dịch chuyển

điện thế điện cực về phía âm tới một quá thế ban đầu là $\eta + \Delta\eta$ đủ để tạo thành mầm tinh thể đầu tiên.

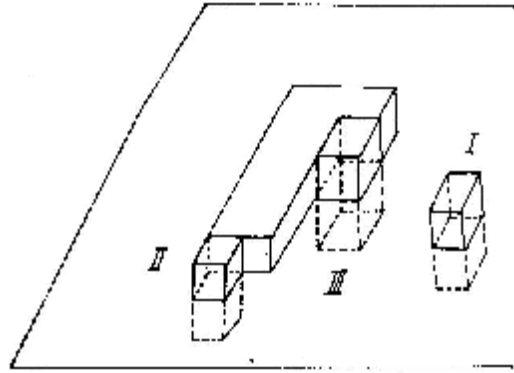
Nhưng khi đã có một lớp tinh thể mới trên điện cực thì quá thế giảm xuống còn η . Vì bề mặt điện cực không phải là lạ nữa.

Nếu ngắt dòng thì điện thế điện cực dần dần trở về điện thế cân bằng φ_{Cb} .

b. Tạo mầm tinh thể hai chiều không chế quá trình động học:

Khi đã có mầm tinh thể rồi thì các tinh thể lớn lên sẽ tiến hành theo từng lớp do tạo thành các mầm tinh thể hai chiều.

Nếu như bề mặt phát triển của tinh thể được biểu diễn bằng hình vẽ thì năng lượng có lợi nhất khi phần tử chiếm vị trí III, vị trí II kém lợi hơn và tồi nhất là vị trí I vị trí tương ứng với thời gian đầu quá trình phát triển tinh thể. Còn khi trên bề mặt đã có tập hợp những phần tử cấu tạo thì có khả năng



điến nhiều lần vào vị trí thứ III là vị trí có lợi nhất về phương diện năng lượng. Kiểu tạo mẫu như trên gọi là tạo mầm hai chiều.

Nếu gọi A_2 là công cần thiết để tạo mầm tinh thể hai chiều bền vững, ta có :

$$i = K_1 \cdot e^{-A_2/RT}$$

i : tốc độ tạo mầm tinh thể hai chiều

K_1 : Hằng số

$$A_2 = \frac{pr^2S}{RT \ln \frac{C}{C_s}}$$

r : sức căng biên

S : Bề mặt phân tử

Độ bão hòa cần thiết để tạo mầm tinh thể liên quan với quá thế theo công thức :

$$\eta = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C_s}$$

Sau khi biến đổi và rút gọn, ta có :

$$\eta = \frac{1}{a - b \ln i} \text{ hay } \frac{1}{h} = a - b \ln i$$

Với :

$$a = \frac{ZFRT}{pr^2S} \ln K_1, \quad b = \frac{ZFRT}{pr^2S}$$

Nhưng các ion phóng điện trên điện cực không phải ở bất kì chỗ nào tùy ý mà chỉ ở nơi lợi nhất về mặt năng lượng. Sau đó nguyên tử còn phải dịch chuyển trên bề mặt điện cực và tìm chỗ thích hợp để chuyển vào mạng lưới tinh thể. Cho nên chúng cần phải thắng trở lực của môi trường bao quanh trung tâm phát triển.

Đề thắng trở lực đó phải có một quá thế nhất định. Khi ấy giữa quá thế và mật độ dòng điện có quan hệ bậc 1 :

$$\eta = ki$$

Volmer chia kim loại thành 2 nhóm :

- Nhóm kim loại có phân cực nhỏ như : Hg, Cu, Zn, Ag, Bi (phân cực kết tinh là chủ yếu).
- Nhóm kim loại có phân cực lớn gồm kim loại nhóm sắt.

Chì chiếm vị trí trung gian. Thủy ngân chỉ có phân cực nóng độ. Kim loại nhóm sắt phân cực gây ra bởi chậm phóng điện.

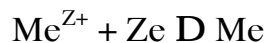
b. Lý thuyết chậm phóng điện :

Ở xa điện thế cân bằng tốc độ phản ứng nghịch có thể bỏ qua và có phương trình Tafel :

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

$$a = -2,303 \frac{RT}{aZF} \log i_m^o, \quad b = 2,303 \frac{RT}{aZF}$$

i_m^o : Dòng điện trao đổi của phản ứng:



Quá thế tăng khi giảm i_m^o vì vậy nhóm sắt có i_m^o nhỏ nhất nên quá thế cũng lớn nhất và quá trình phóng điện của các ion nhóm sắt bị khống chế bởi sự chậm phóng điện.

3. Lý thuyết về sự phóng điện đồng thời của các cation kim loại :

Trong dung dịch bao giờ cũng có nhiều ion. Do đó trong khi điện phân không phải bao giờ cũng chỉ có 1 ion mà nhiều ion đồng thời phóng điện. Nghiên cứu các qui luật đồng thời phóng điện của ion có ý nghĩa kỹ thuật rất quan trọng. Nhờ nó ta có thể điều chế được kim loại có độ tinh khiết cao chứa rất ít tạp chất, có thể chế tạo được các loại hợp kim bằng phương pháp điện hóa học. Có hai thuyết cơ bản về sự phóng điện đồng thời của ion.

- Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống lý tưởng không liên kết: Khi ấy tốc độ phóng điện của từng ion riêng biệt không thay đổi khi phóng điện đồng thời nghĩa là giữa các ion không có tác dụng tương hỗ.

- Phóng điện đồng thời trong hệ thống kết hợp : Khi ấy giữa các ion có sự tác dụng tương hỗ do đó qui luật khử ion riêng biệt bị phá vỡ.

a. Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống lý tưởng không liên kết:

Điều kiện để các ion phóng điện đồng thời là điện thế điện cực của chúng phải bằng nhau.

$$\varphi^{\circ}_1 + \frac{RT}{n_1F} \ln a_1 - \eta_1 = \varphi^{\circ}_2 + \frac{RT}{n_2F} \ln a_2 - \eta_2 \quad (1)$$

$\varphi^{\circ}_1, \varphi^{\circ}_2$: Điện thế điện cực tiêu chuẩn của ion 1 và 2

n_1, n_2 : hóa trị của ion 1 và 2

η_1, η_2 : Quá thế của ion 1 và 2.

Từ hình vẽ ta thấy tại cùng điện thế φ_x , tốc độ phóng điện của các ion là $i_1, i_2, i_1 \neq i_2$.

Tốc độ phóng điện tổng cộng :

$$i_K = \sum i_i = i_1 + i_2$$

Trong thực tế nhiều khi chỉ cần 1 ion phóng điện, còn sự phóng điện của ion khác sẽ có hại vì làm giảm hiệu suất dòng điện hoặc giảm độ tinh khiết của sản phẩm.

Nếu ký hiệu A là hiệu suất dòng điện cho ion cần phóng thì :

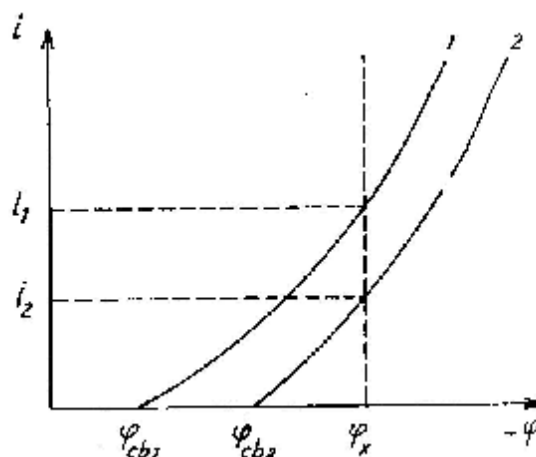
$$A = \frac{i_i}{\sum i_i} = \frac{i_i}{i_K}$$

i_i : Tốc độ của ion cần phóng

i_K : Tốc độ phóng điện tổng cộng của các ion.

Thông thường $A < 1$

Ví dụ : Trong dung dịch nước, ngoài ion kim loại còn có ion H^+ . Nếu điện thế Catốt âm hơn điện thế cân bằng của ion H^+ trong dung dịch thì H^+ sẽ phóng điện đồng thời với ion kim loại.



Sơ đồ phóng điện đồng thời của các ion 1 và 2

$$A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i}, \quad A_H = \frac{i_H}{i_K}, \quad \text{hay } A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i_{Me} + i_H}$$

Có khi ta cần phải phóng điện đồng thời các cation. Trong trường hợp đó ta làm cho điện thế các ion phóng điện xích lại gần nhau bằng cách :

- Thay đổi hoạt độ của ion trong dung dịch : Nhìn công thức (1) ta thấy tăng hoạt độ của ion lên 10 lần dịch chuyển điện thế 0,029volt với ion hóa trị 2 và khi tăng 1000 lần chỉ chuyển 0,087v. Do đó sự xích gần điện thế lại sẽ gặp khó khăn khi φ^0 khác nhau quá nhiều.

- Cho các ion có điện thế dương hơn phóng điện ở dòng giới hạn.

Ví dụ : Zn, Cd có điện thế cân bằng là $-0,76v$ và $-0,4v$ như vậy khi điện phân Cd sẽ phóng điện ở dòng giới hạn và điện thế sẽ đạt tới điện thế phóng điện của Zn (Trong trường hợp này H_2 không thoát ra vì quá thế của Hydro trên Zn và Cd lớn)

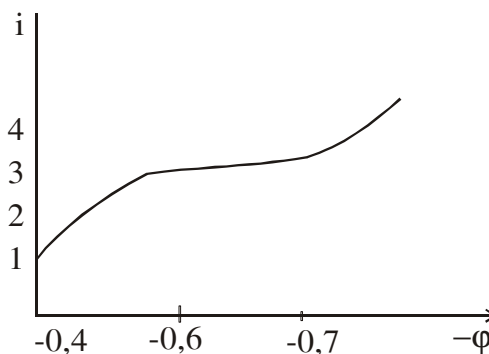
$$i = i_{Cd} + i_{Zn}$$

Vì nồng độ Zn^{2+} lớn rất nhiều so với Cd^{2+} nên dòng di cư do Cd^{2+} không đáng kể, Cd^{2+} chuyển chủ yếu do khuếch tán.

$$i_{Cd} = i_{dCd} = \text{Hằng số}$$

Do đó thay đổi điện thế có thể tạo được hợp kim có thành phần theo ý muốn.

Tuy nhiên ít dùng phương pháp này vì kết tủa điện thường không đạt yêu cầu.



Biến thiên điện thế điện cực khi kết tủa hợp kim Zn - Cd từ dung dịch 2N ZnSO₄ và 0,2N CdZO₄ ở 20 °C .

-Tạo thành phức chất:

Phương pháp có hiệu quả nhất để xích gần điện thế là tạo thành phức chất kim loại có điện thế dương hơn do đó dịch chuyển điện thế của nó về phía âm hơn. Sự tạo thành phức chất không những xích gần điện thế của các kim loại khác nhau lại mà còn thay đổi vị trí của chúng.

Ví dụ : Trong dung dịch muối đơn giản điện thế của Ag^+ dương hơn của Zn^{2+} là 1,5v. Trong dung dịch Xyanua thì điện thế thoát của Ag âm hơn của Zn.

Mặt khác thay đổi quá thế của ion cũng làm cho điện thế phóng điện của ion xích lại gần nhau. Khi chuyển từ dung dịch chứa ion đơn giản sang dung dịch chứa ion phức quá thế cũng tăng.

b. Phóng điện đồng thời trong hệ thống kết hợp:

Trong thực tế thì các ion phóng điện đồng thời luôn tác động lẫn nhau nên tốc độ phóng điện của chúng phụ thuộc vào cấu tạo lớp điện tích kép, đồng thời vào trạng thái của ion trong dung dịch và cấu tạo lớp nền. Cho nên thay vì công thức (1) ta phải dùng công thức :

$$\begin{aligned} \varphi^o_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \frac{RT}{n_1} \ln \frac{a_1 a_1}{\sum a_i a_i} - \eta^{kh} \\ = \varphi^o_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_2 a_2}{\sum a_i a_i} - \eta_2^{kh} \end{aligned}$$

Trong đó :

α_i : hệ số đặc trưng cho khả năng xâm nhập vào lớp kép của ion i.

η_1^{kh}, η_2^{kh} : quá thế khi phóng điện đồng thời của các ion 1, 2 trong hệ thống kết hợp.

Số hạng thứ 3 trong cả vế phải và vế trái biểu thị sự dịch chuyển điện thế khi có các ion i tham gia lớp kép.

α . Ảnh hưởng của lớp điện tích kép và trạng thái của ion trong dung dịch:

Nồng độ của ion trong lớp kép được tính theo công thức ;

$$[Me^{n+}]_{lk} = [Me^{n+}]_{dd} e^{-nF\varphi_1/RT}$$

Khi có các ion khác cùng phóng điện thì nồng độ phóng điện của một loại ion sẽ nhỏ hơn bình thường vì bị ion kia đẩy ra khỏi lớp kép. Do đó khi phóng điện đồng thời hai ion thì thường một ion hoặc cả hai ion bị giảm tốc độ.

β . Ảnh hưởng của bản chất lớp nền :

-Lớp nền làm hạ thấp điện thế phóng điện của ion. Tác dụng khử phân cực của nền do chúng tạo thành hợp kim với ion phóng điện.

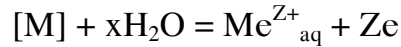
Ví dụ : Na^+ phóng điện trên điện cực Hg ở điện thế $-1,7v$ thay vì $-2,7v$.

- Lớp nền làm tăng điện thế phóng điện của ion

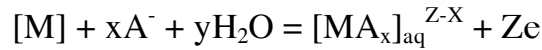
Khi nghiên cứu sự kết tủa của Ag ta thấy, tốc độ kết tủa của nó khác nhau ở các nơi trên bề mặt điện cực. Nguyên nhân của hiện tượng đó là do bề mặt điện cực không đồng nhất.

V. Lý thuyết hòa tan điện hóa học kim loại :

Nếu kim loại hòa tan ở anốt và tạo thành các ion hydrat hóa đơn giản thì có biểu diễn nó bằng phương trình :



Nếu tạo thành ion phức thì :



Kim loại hòa tan ở anốt ở điện thế dương hơn điện thế cân bằng có nghĩa là hòa tan kèm theo phân cực anốt :

$$\eta_a = \varphi_i^a - \varphi_{Cb}$$

Có phân cực anốt là do có sự chậm chuyển vận, chậm phân hủy pha rắn hay là chậm chuyển điện tích nghĩa là ngược lại quá trình catốt tương ứng. Ở gần trạng thái cân bằng có một sự đối xứng nào đó giữa quá trình thoát kim loại ở catốt và hòa tan kim loại ở anốt.

Tính chất của kim loại trong quá trình hòa tan anốt ít được nghiên cứu, tuy nhiên có thể dùng lý thuyết chậm phóng điện cho kim loại nhóm sắt :

$$\eta_a = a_a + b_b \log i$$

a_a, b_b là các hằng số

Trong quá trình hòa tan, trên bề mặt kim loại có thể tạo thành các màng oxít do tác dụng hóa học của anốt với các chất oxy hóa hoặc do oxy hóa anốt. Sự tạo thành lớp oxít bề mặt làm cho kim loại bị thụ động quá trình hòa tan bị cản trở hay ngừng hẳn và điện thế anốt tăng lên. Khi ấy các ion khác sẽ tham gia vào phản ứng điện cực. Ví dụ : ion OH⁻ sẽ phóng điện giải phóng oxy.

VI. SỰ HÒA TAN ANỐT CỦA CÁC HỢP KIM :

Trong các hợp kim đa pha thì các pha độc lập với nhau về phương diện điện hóa học. Các pha chỉ hòa tan anốt khi điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa. Các pha có điện thế âm nhất sẽ hòa tan trước, chỉ sau khi chúng hòa tan hoàn toàn hoặc điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa của các pha dương hơn thì những pha này mới bị hòa tan.

Nếu pha có điện thế âm hơn hòa tan dễ dàng và hàm lượng của nó trong hợp kim tương đối lớn thì điện thế điện cực anốt thường không đạt tới điện thế hòa tan pha dương hơn. Khi ấy các pha dương sẽ rơi xuống dưới dạng mùn.

Những hợp kim một pha là những hợp chất hóa học hay dung dịch rắn của các kim loại khác nhau sẽ hoạt động như một kim loại duy nhất khi ta phân cực anốt. Hoạt độ của kim loại âm trong hợp kim nhỏ hơn ở trạng thái

tự do và điện thế hòa tan của hợp kim nằm giữa điện thế hòa tan của 2 cấu tử cơ sở (tuy nhiên điện thế hòa tan của hợp kim này thường gần điện thế hòa tan của cấu tử âm hơn).

VII. ĐIỆN PHÂN:

Điện phân là sự phân hủy hóa học của các chất ở trạng thái nóng chảy hay trong dung dịch khi có dòng điện chạy qua.

Khi tiến hành quá trình điện phân ở Catốt Cation nào đó có điện thế dương hơn sẽ phóng điện trước, còn ở anốt anion nào đó có điện thế âm hơn sẽ phóng điện trước.