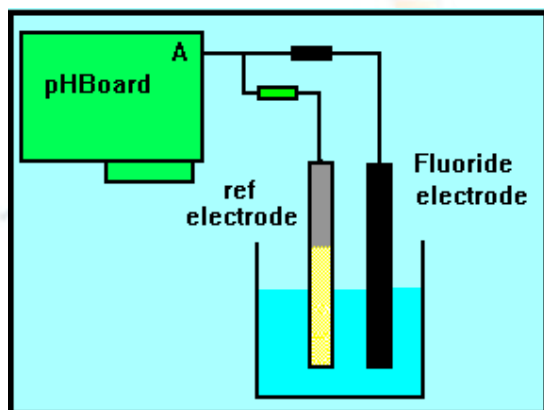


**NGUYỄN KHƯƠNG**

## GIÁO TRÌNH



## ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

# MỤC LỤC

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| Mở đầu .....                                                       | 5   |
| Chương I. Đặc điểm các quá trình điện hóa.....                     | 6   |
| Chương II. Tốc độ phản ứng điện hóa, sự phân cực điện hóa .....    | 12  |
| Chương III. Động học các quá trình khuếch tán.....                 | 18  |
| Chương IV. Phương pháp cực phổ.....                                | 27  |
| Chương V. Động học các quá trình khử $H^+$ trên catot .....        | 34  |
| Chương VI. Động học các quá trình khử oxi hòa tan trên catot ..... | 46  |
| Chương VII. Sự oxi hóa anot kim loại .....                         | 56  |
| Chương VIII. Cơ sở điện hóa quá trình ăn mòn kim loại .....        | 67  |
| Chương IX. Bảo vệ kim loại .....                                   | 92  |
| 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.

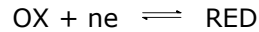
Động học điện hóa có liên quan chặt chẽ động học các quá trình ăn mòn điện hóa và bảo vệ điện hóa chống ăn mòn kim loại. Sử dụng những thành quả của động học điện hóa cho phép người ta nghiên cứu cơ chế ăn mòn cũng như đo nhanh tốc độ ăn mòn điện hóa và trên cơ sở đó có khả năng thực hiện các biện pháp 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. Thể cân bằng và sự lệch khỏi thể 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. Thể điện cực ứng với trạng thái cân bằng này gọi là thể 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 thể 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 thể cân bằng. Nếu kim loại một có (1cb dương hơn thể (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 ( 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 thể 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, thể 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, thể 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  $ia = ik = 0$

Mật độ dòng  $i_0$  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 thể catot lệch khỏi thể cân bằng một đại lượng

$$\Delta \varphi_k = \varphi_{cb} - \varphi_k \quad (1.1)$$

Tương tự trên anot ta có:

$$\Delta \varphi_a = \varphi_a - \varphi_{cb} \quad (1.2)$$

((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

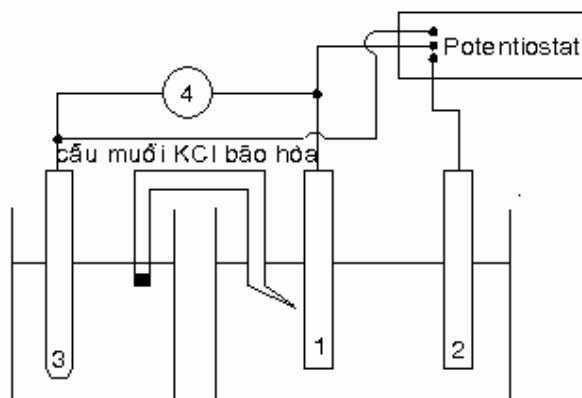
Hình dạng các đường cong  $\eta = f(i)$  biểu thị quá trình điện hoá diễn ra trên bề mặt điện cực – dung dịch.

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.

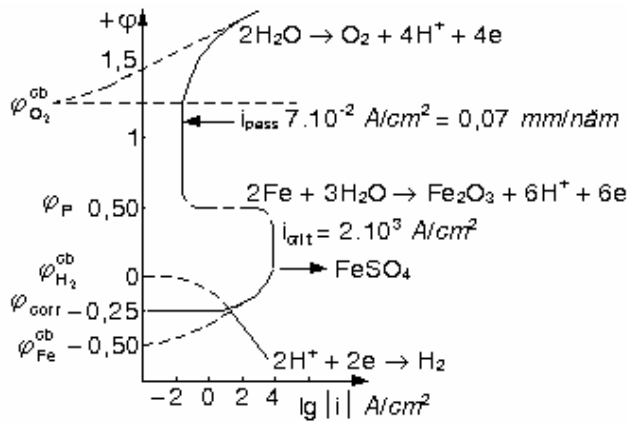
Trong phương pháp galvanostatic, người ta làm thay đổi mật độ dòng từng bước nhảy nhờ potentiostat, đồng thời xác định thế ổn định tương ứng với mỗi giá trị của dòng. Trong phương pháp potentiostatic người ta làm thay đổi thế từng bước nhảy, giữ ở thế này nhờ máy potentiostat, đo dòng ổn định tương ứng 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.

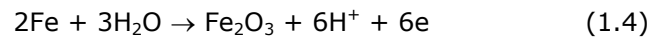
Sau khoảng điện thế mà ở đó giai đoạn chuyển điện tích quyết định tốc độ phản ứng, thì sắt hòa tan nhanh đến nỗi sản phẩm hòa tan sulfat sắt

(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:

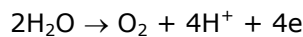


Phản ứng này là phản ứng hóa học bình thường không phụ thuộc vào thế điện cực.

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



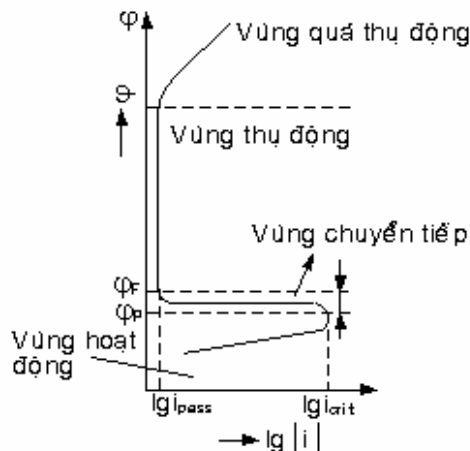
Màng oxyt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rất mỏng, có độ dày khoảng 5Å, không nhìn thấy được. Nếu ở trạng thái thụ động mà dòng phân cực anot bị ngắt thì màng oxyt sẽ tan dần vào trong dung dịch axit và kim loại hoạt động trở lại ở điện thế hoạt hóa Flade ((F) (điện thế (F mang tên nhà hóa học người Đức 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:

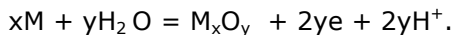


Không phải tất cả các kim loại đều bị thụ động theo kiểu của sắt trong môi trường axit, song người ta thường dùng sơ đồ đường cong thụ động của sắt để xem xét một vài tính đặc trưng (xem hình 1.3).



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 (p: 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:

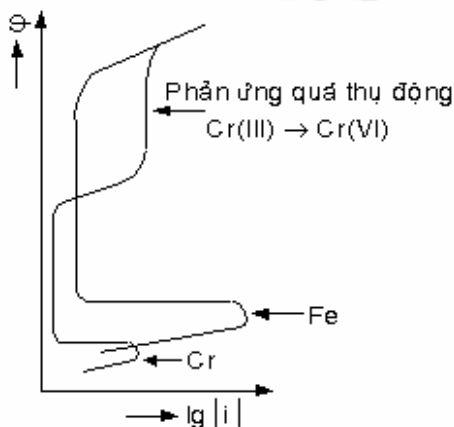
$$\varphi_{M/oxit} = \varphi_{Me/oxit}^0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} \quad (1.6)$$

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

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

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

**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.  $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)} + \text{e}$
2.  $\text{Fe(OH)} \rightarrow \text{Fe(OH)}^+ + \text{e}$
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 vào 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 (chỉ 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  $i_a$  và quá trình catot  $i_k$

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

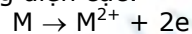
Tương tự ta có tốc độ khử ion trên catot:

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

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.

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

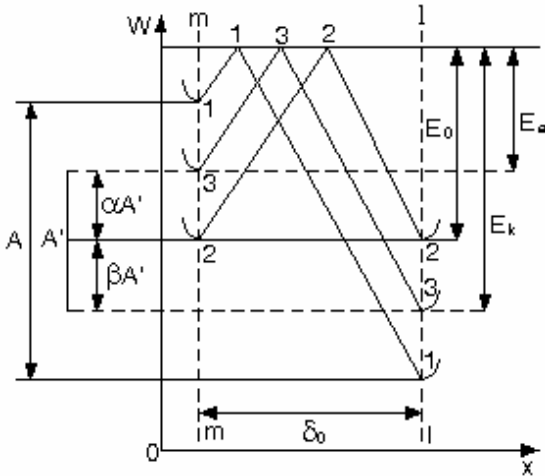
(1 là thể khuếch tán của lớp điện kép.

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  $i_a$  và  $i_k$  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:

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

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

(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 -  $(ZF(\psi_{cb})$  và  $(ZF(\psi_{cb}))$

Biết rằng thế chung của lớp điện kép  $(a = ( + (1$

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:

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

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

(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  $(a = ( + \text{const}$

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

Ở điều kiện cân bằng  $(a(cb) = (cb + \text{const}$

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

$$(a = (cb + (( + \text{const} \quad (2.11)$$

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

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

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

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

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.

Nên  $E_a = E_0 - (( - (1)ZF - (ZFconst$   
 $E_k = E_0 + \beta(\varphi - \psi_1)ZF + \beta Zfconst \quad (2.13)$

Các biểu thức (212) 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 thể 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 :

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

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

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:

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

$$i_a = K_1^0 e^{\left[\frac{+\alpha(\Delta\varphi - \psi_1)ZF}{RT}\right]} \quad (2.18)$$

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:

$$i_a = i_k$$

Từ các phương trình (4.6) và (4.19) ta có:

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

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  $( + ( = 1$

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

Biết  
Nên

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

$$(cb = \tilde{G})$$

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

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:

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

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

Với  $C = C$

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:

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

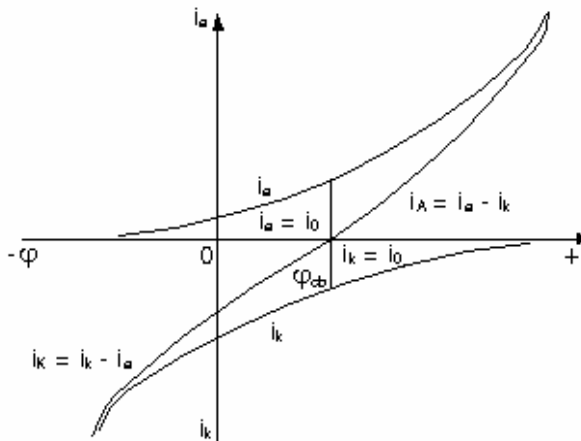
Các phương trình (2.25) và (2.26) là phương trình Volmer-Butler về phản ứng điện cực. Chúng là phương trình cơ bản trong động học quá trình điện cực, nó cho biết mối quan hệ giữa mật độ dòng  $i$ , độ phân cực điện cực và nồng độ các cấu tử phản ứng ở điện cực.

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.



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 ( $\alpha = \beta = 0,5$ ). Trong trường hợp khác với 0,5 điểm uốn sẽ chuyển khỏi gốc tọa độ.

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

#### 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:

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

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

Nếu chấp nhận ( $\beta = 0$  và  $\alpha = 1$ ) và lấy  
logarit hóa (2.27) và (2.28) ta được:

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

Ở đây

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

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

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

Ở đây

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

Sau khi xác định thực nghiệm giá trị  $b = \lg \alpha$ , 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:

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

Một cách tương tự khi phân cực catot:

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

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

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

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

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

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

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

Các phương trình (2.34) và (2.35) là phương trình Volmer-Butler. Khi  $\Delta \phi$  rất nhỏ tức  $\Delta \phi \ll RT$  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:

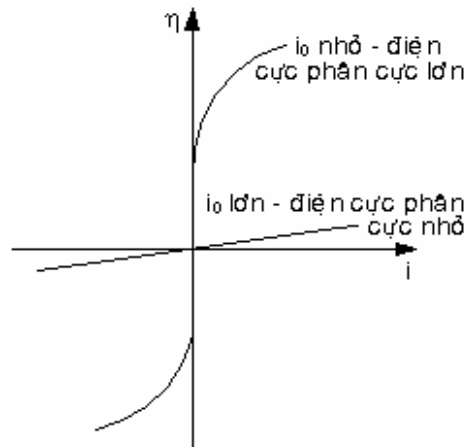
$$\Delta \phi = \frac{i_A}{i_0} \frac{RT}{ZF} \quad (2.38)$$

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

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

## ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN

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

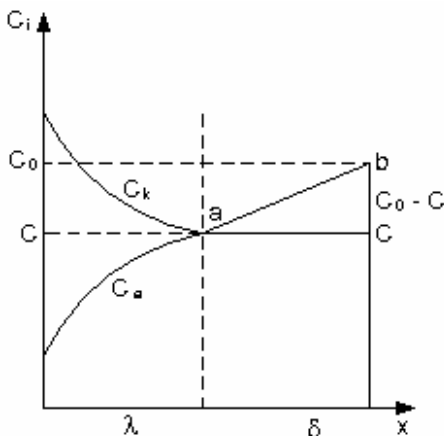
Trong quá trình tinh chế đồng bằng điện phân, điện đồng (Cu) làm catot ion  $\text{Cu}^{2+}$  bị khử kết tủa lên bề mặt điện cực Cu nguyên chất, còn ở anốt đồng thô không nguyên chất tan ra. Do ion  $\text{Cu}^{2+}$  ở sát bề mặt điện cực bị khử, nồng độ của nó giảm xuống, còn nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  ở sát bề mặt anốt 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 là gradien nồng độ. Ở đây ( 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 (, ở bên ngoài ống dung dịch khuấy với tốc độ không đổi (hình 3.2).

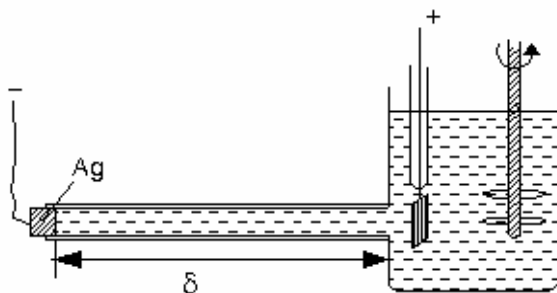
Nhằm loại trừ sự điện di của chất phản ứng người ta thường cho thêm vào dung dịch một chất điện giải trơ như KCl không tham gia phản ứng ở điện cực và dẫn điện tốt. Chất điện giải trơ hay còn gọi là chất điện giải nền có nồng độ lớn hàng trăm hay hàng chục lần nồng độ ion phản ứng.

### 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:

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

$$\text{Hay} \quad \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}^{2+}}^0 \quad (3.2)$$



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

(3.4)

Biểu thức (3.4) cho thấy đối với sự phân cực anot ((a > 0 còn phân cực catot ((k < 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 CS = 0 ta thu được i<sub>gh</sub>

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

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<sup>S</sup> vào (3.4) ta có:

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

Phương trình (3.10) biểu thị mối quan hệ giữa ((k và mật độ dòng catot i<sub>k</sub>

Thuận lợi hơn người ta sử dụng phương trình (3.10) dưới dạng:

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

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

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

((k rất âm thì i<sub>k</sub> ( i<sub>gh</sub>

Còn ((k rất nhỏ ((k << RT

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

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

(3.12)

Ở điều kiện điện phân nhất định G là không đổi, đóng vai trò như một điện trở phân cực, và i<sub>k</sub> phụ thuộc một cách tuyến tính vào ((k.

Trên hình (3.3) trình bày đường cong biểu diễn sự phụ thuộc i<sub>k</sub> vào ((k theo phương trình (3.12).

Trong điều kiện điện phân:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}^S \quad (3.3)$$

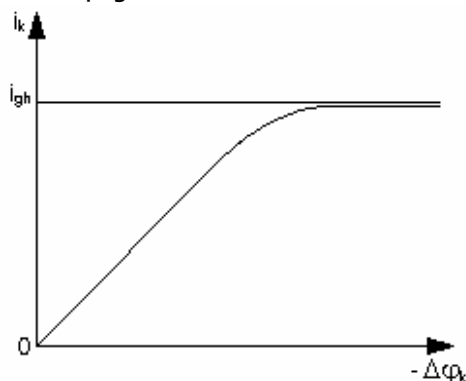
C là nồng độ ion Cu<sup>2+</sup> ở lớp điện kép khuếch tán.

Đối với catot G

Đối với anot G

Từ (3.2) và (3.3) ta có:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C^S}{C^0}$$



**Hình 3.3. Sự phụ thuộc giữa ((K và i<sub>k</sub>.**

### 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  $\tilde{G}$

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

( $\tilde{L}$  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:

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

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

Ở đây ( $\delta$  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  $\tilde{G}$  là hoạt độ  $M^{2+}$  sâu trong dung dịch,  $\tilde{G}$

Nếu  $\tilde{G} = 0$  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 thế 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  $\tilde{G}$  từ (3.18) vào (3.16) và sau khi logarit hóa ta thu được biểu thức sau:

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

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  $\tilde{G} = 0$  và phương trình (3.19) có dạng:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{ZF}{1 - n_K} \cdot \frac{D}{\delta} \right) + \frac{RT}{ZF} \ln i_A \quad (3.20)$$

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

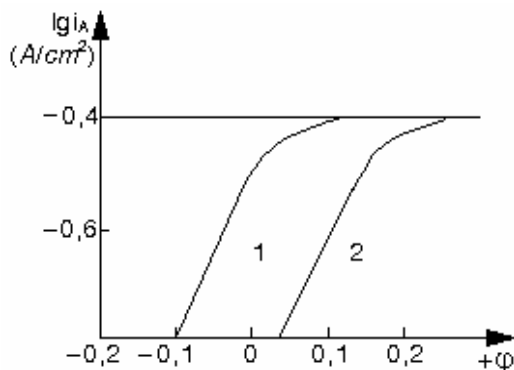
$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{ZF} \ln i_A \quad (3.21)$$

Với ( $0 - \tilde{G} = \text{const}$ )

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

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

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.

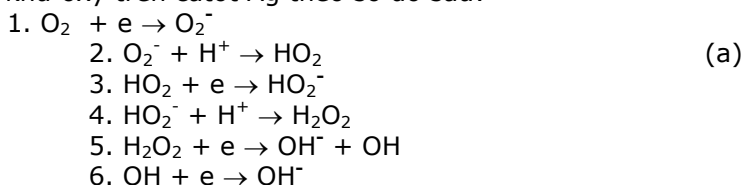
phương trình Tafel ta thấy số hạng đứng trước logarit không chứa thừa số động học.

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 catot trơ.

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

Giả sử sự khử oxy trên catot 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  $\varphi^0$ , 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  $\varphi_G = ((K = \bar{G}$

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:

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

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:

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

Ở 25°C phương trình này có thể viết:

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

Từ phương trình (3.31) ta nhận thấy:

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

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

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  $0 < \bar{G}$  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:

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