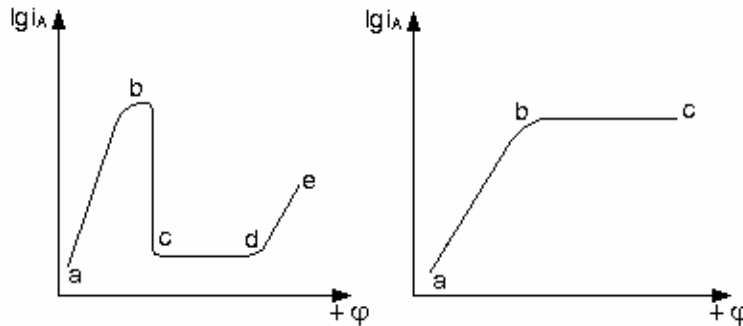


SỰ OXY HÓA ANOT KIM LOẠI

I- BIỂU THỨC CHUNG CỦA TỐC ĐỘ TAN ANOT KIM LOẠI.

Sự nghiên cứu động học quá trình oxy hóa anot kim loại thường dựa trên mối quan hệ mật độ dòng anot i_A và sự chuyển dịch thế điện cực khỏi trạng thái cân bằng.

Sự phụ thuộc giữa i_A vào (A) ở dạng tổng quát được trình bày trên hình 7.1 (a) và (b).



Hình 7.1. Hình (a) và (b) đường cong phân cực anot

a: ab sự hòa tan anot hoạt hóa

bc sự chuyển sang trạng thái thụ động

cd khoảng thụ động hóa

de sự chuyển dịch khỏi trạng thái thụ động

b: ab sự hòa tan anot hoạt hóa

bc dòng anot giới hạn

Trường hợp (a) là thí dụ kim loại có khả năng chuyển sang trạng thái thụ động khi phân cực anot, điều đó thể hiện trên đoạn bc của đường cong, tốc độ tan giảm cùng với sự phân cực anot và tạo được giá trị cực tiểu trên đoạn cd. Sự phân cực anot tiếp theo sẽ dẫn đến sự tăng tốc của quá trình anot biểu thị ở đoạn de.

Trường hợp (b) giành cho kim loại không chuyển sang trạng thái thụ động khi phân cực anot, sau khi đạt đến thế dương đủ lớn, tốc độ tan i_A đạt đến giá trị giới hạn (dòng anot giới hạn).

Trên hình (a) và (b) đoạn ab đặc trưng cho sự phụ thuộc tuyến tính giữa (φ) và $\lg i_A$ đó là phương trình Tafel. Khoảng này được gọi là khoảng hòa tan hoạt hóa.

Sự thay đổi thế điện cực theo chiều dương từ vị trí cân bằng có thể được gây ra do tác dụng của chất oxy hóa, hoặc do tác dụng phân cực anot từ nguồn điện ngoài. Sự nghiên cứu đã chứng tỏ rằng cả hai cách phân cực đều dẫn đến tốc độ tan như nhau của kim loại nếu như giá trị thế điện cực đạt được trong cả hai trường hợp là như nhau.

Đối với mục đích nghiên cứu thực nghiệm thuận tiện người ta sử dụng nguồn điện ngoài để phân cực anot. Đó là nội dung phương pháp galvanostatic và potentiostatic.

Ta nghiên cứu sự phân cực anot thuần túy, tức là trong trường hợp dung dịch không chứa chất oxy hóa nào khác ngoài ion kim loại của điện cực, tốc độ tan anot được xác định bằng sự dịch chuyển thế nhờ nguồn điện ngoài.

Trong trường hợp phân cực anot $i_a \gg i_k$ và $i_A = i_a$

Nếu bỏ qua thế khuếch tán (1 cũng như bỏ qua thế gây ra do các ion hoạt động bề mặt thì:

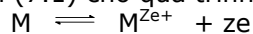
$$i_A = i_a - i_k = K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \varphi_Z F}{RT}} - K_2^0 \cdot a_{M^{Z+}} \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \varphi_Z F}{RT}} \quad (7.1)$$

Trong đó: Z: Hóa trị ion kim loại,

α : Hoạt độ cation kim loại trong lớp điện kép,

$\alpha + \beta$: Là hệ số động học ($\alpha + \beta = 1$).

Áp dụng phương trình (7.1) cho quá trình:



Phản ứng nghịch diễn ra với tốc độ nhỏ. Nồng độ ion kim loại tan ra tích lũy nhanh trong lớp anot gây ra dòng khuếch tán theo hướng từ bề mặt kim loại vào sâu trong dung dịch dưới tác dụng của điện trường tạo ra giữa anot và điện cực phụ trợ. Tốc độ này được biểu thị qua i_A , như đã chỉ ra ở biểu thức (3.22):

$$i_A = \frac{ZF}{1 - n_k \frac{\chi}{\chi + \chi'}} \frac{D}{\delta} (a_{M^{Z+}} - a_{M^{Z+}}^0) \quad (7.2)$$

nk: Số tải của ion kim loại đang nghiên cứu

(: Độ dẫn điện riêng của dung dịch muối kim loại tham gia phản ứng ở điện cực

(': Độ dẫn điện riêng của chất điện giải không tham gia phản ứng ở điện cực, chỉ đóng vai trò làm chất dẫn điện,

(: Độ dày lớp khuếch tán,

ê: Là hoạt độ ion kim loại ở sát bề mặt điện cực và hoạt độ ion trong dung dịch.

Nếu (>> (thì $\hat{G} = 0$

Khi đó i_A được xác định bằng quá trình khuếch tán.

Từ (7.2) ta có: $i_A = \hat{G}$ (7.3)

Phương trình (7.1) và (7.2) biểu thị chung một quá trình, nên phải bằng nhau. Sau khi cân bằng hai vế phải của (7.1) và (7.2) ta rút ra được giá trị $\hat{G}$:

$$a_{M^{Z+}} = \frac{K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{ZF}{1 - n_k \chi} a_{M^{Z+}}^0}{\frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} + K_2^0 \cdot e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}}} \quad (7.4)$$

Thay giá trị $\hat{G}$ từ (7.4) vào (7.1) ta thu được biểu thức đối với i_A

$$i_A = \frac{\frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} \left(K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - K_2^0 \cdot a_{M^{Z+}}^0 \cdot e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{K_2^0 \cdot e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta}} \quad (7.5)$$

Số hạng đầu của mẫu số phương trình (7.5) biểu thị tốc độ khử của cation ở $\hat{G} = 1$.

Số hạng thứ hai xác định tốc độ dòng khuếch tán ở điều kiện $\hat{G}$

Nếu như ion MZ^+ khử trên catot thì thay cho phương trình (7.2) chúng ta có:

$$i_K = \frac{ZF}{1 - n_k \chi} \frac{D}{\delta} (a_{M^{Z+}}^0 - a_{M^{Z+}}) \quad (7.6)$$

Khi $\hat{G} = 0$, dòng catot đạt đến dòng giới hạn:

$$i_{K(gh)} = \frac{ZF}{1 - n_k \chi} \frac{D}{\delta} a_{M^{Z+}}^0 \quad (7.7)$$

$$\frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{Z+}}^0} = \frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} \quad (7.8)$$

Từ phương trình (7.1) ở trạng thái cân bằng ($\hat{G} = 0$)

$$i_a = i_k = i_0 = K_1^0 = K_2^0 \cdot a_{M^{Z+}}^0 \quad (7.9)$$

Và $\hat{G}$ (7.10)

Đặt giá trị $\hat{G}$ từ (7.8) vào (7.9) và $\hat{G}$ từ (7.10) vào (7.5) ta có:

$$i_A = \frac{\frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{Z+}}^0} i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{\frac{i_0}{a_{M^{Z+}}^0} \cdot e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{Z+}}^0}} \quad (7.11)$$

Giản ước ở tử và mẫu số ta có:

$$i_A = \frac{i_{K(gh)} \cdot i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{i_0 \cdot e^{\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + i_{K(gh)}} \quad (7.12)$$

Trong quá trình phân cực anot, dòng giới hạn catot $i_{K(gh)}$ là không thể có. Tuy nhiên những đại lượng đặc trưng cho quá trình khuếch tán khi phân cực anot cũng có thể được biểu thị qua $i_{K(gh)}$ nhờ phương trình (7.8), đó là lý do sự có mặt $i_{K(gh)}$ trong phương trình (7.12).

Trong đa số trường hợp đối với G không quá nhỏ $iK(gh) > i_0$. Sự khác nhau giữa i_0 và $iK(gh)$ nhiều hay ít còn tùy thuộc bản chất kim loại, và G . Sự tăng G nhất thiết làm tăng sự khác nhau bởi vì $iK(gh)$ tỉ lệ thuận với G còn i_0 phụ thuộc yếu hơn vào G theo phương trình:

$$i_0 = J_0 a_{M^{z+}}^0 \quad (7.13)$$

Ở đây J_0 mật độ dòng trao đổi tiêu chuẩn tức $J_0 = i_0$ khi $G = 1$, khi phân cực anot ($\eta > 0$ số hạng G là nhỏ có thể giả thiết G và (7.5) trở thành:

$$i_A = i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} - e^{-\frac{\beta \Delta \varphi Z F}{RT}} \right) \quad (7.14)$$

Ở đây $i_0 = K_{10} = K_{20} \cdot a_{M^{z+}}^0$ là biểu thức (7.9).

Phương trình (7.14) khác phương trình (7.1) ở chỗ thay G bằng η đó là do giả thiết tốc độ khuếch tán rất lớn làm cho hoạt độ ion kim loại ở lớp sát bề mặt điện cực bằng hoạt độ trung bình $\bar{G}$. Ở đây động học điện hóa là trội hơn hẳn động học khuếch tán.

Nếu như phân cực anot đủ lớn $i_a \gg i_k$ thì từ (7.1) ta có:

$$i_A = i_a = K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} \quad (7.15)$$

Logarit hóa phương trình này ta thu được:

$$\Delta \varphi = -\frac{RT}{\alpha Z F} \ln K_1^0 + \frac{RT}{\alpha Z F} \ln i_A$$

$$\Delta \varphi = a + b \lg i_A$$

Ở đây

$$a \text{ L}$$

$$b \text{ L ở } 2980K$$

Biết

$$\eta = \eta_{cb} + \eta$$

Đối với một hệ điện hóa nhất định ($\eta_{cb} = \text{const}$)

$$\Delta \varphi = \varphi - \varphi_{cb} = a + b \lg i_A$$

$$\varphi = \varphi_{cb} + a + b \lg i_A$$

$$\varphi = a' + b \lg i_A$$

II- QUÁ TRÌNH TAN ANOT KIM LOẠI.

1) Nếu bỏ qua sự phân cực nồng độ thì động học phản ứng oxy hóa kim loại chỉ phụ thuộc năng lượng hoạt hóa và biến đổi theo thể điện cực anot (phân cực anot).

Sự phụ thuộc tuyến tính giữa $\lg i_A$ và thể điện cực (a được biểu thị trên đoạn thẳng ab trên hình 7.1(a) và (b) với hệ số góc $\text{tg}(\beta = b = G$ ở 250C.

Sự nghiên cứu thực nghiệm cho thấy ($\beta = 0,5$ và $b \text{ L}$. Nếu thực nghiệm đo được $\text{tg}(\beta$ thì có thể xác định được số electron tham gia phản ứng Z .

Trong tất cả các trường hợp khi động học điện hóa của quá trình không bị phức tạp bởi các yếu tố bổ sung khác thì sự phụ thuộc giữa (a và $\lg i_A$ là sự phụ thuộc đường thẳng – đường thẳng Tafel.

$$\varphi = a + b \lg i_A$$

Và hệ số góc

$$b = G$$

$$(7.16)$$

Nhưng trong thực tế hệ số góc b đo được bằng thực nghiệm có giá trị khác xa với đại lượng $0,059/(Z)$. Ở đây Z là hoá trị của sản phẩm cuối và ($\beta = 0,5$.

Nhưng nếu thay giá trị ($\beta = 0,5$ (đối với đa số kim loại giá trị ($\beta = 0,5$) vào hệ số góc đo được thì giá trị Z tính được khác với giá trị Z theo phương trình tỷ lệ lượng $M = M^{z+} + Z e$. Và nếu thay giá trị Z là hóa trị sản phẩm cuối vào phương trình (7.16) rồi sử dụng giá trị b đo từ thực nghiệm để tính (β , thì giá trị ($\beta < 0,5$.

Những bằng chứng trên cho phép nhận định rằng cơ chế phản ứng oxy hóa anot trên điện cực là không đơn giản, phương trình Tafel chỉ thích hợp với một giai đoạn sơ cấp nào đó.

2) Phương trình (7.1) biểu thị tốc độ phản ứng anot trong điều kiện chấp nhận hoạt độ kim loại nguyên chất $a_M = 1$. Còn hoạt độ các ion khác không có mặt trong phương trình này, như thế ta đã đương nhiên kết luận tốc độ oxy hóa kim loại không phụ thuộc vào sự có mặt của các ion khác, ngoài ion kim loại hòa tan. Kết luận này không phải luôn được thừa nhận bằng thực nghiệm. Thường tốc độ phản ứng ở anot phụ thuộc vào pH (tức phụ thuộc vào hoạt độ ion H_3O^+) và phụ thuộc vào hoạt độ một số chất lạ có mặt trong dung dịch (ví dụ các chất oxy hóa mạnh, ion Cl^- ...). Vì thế phương trình (7.1) trong trường hợp tổng quát có thể viết:

$$i_A = K_1^0 \cdot a_1^{x_1} \cdot a_2^{x_2} \dots e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} \quad (7.17)$$

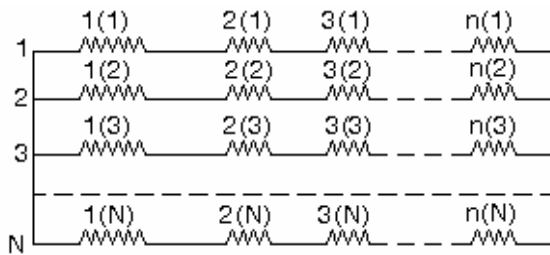
Ở đây $a_1, a_2, \dots$ hoạt độ các chất tham gia trực tiếp vào phản ứng.

$x_1, x_2, \dots$ hệ số lũy thừa xác định bậc của phản ứng.

Trên hình (7.2) trình bày sơ đồ tổng quát của phản ứng bao gồm N phản ứng song song, trong mỗi phản ứng song song có n giai đoạn nối tiếp nhau.

Các chỉ số 1, 2, 3,...,n (N) là những phản ứng nối tiếp. Giả sử sự tan của kim loại diễn ra đồng thời bằng một vài con đường, chẳng hạn diễn ra bằng các phản ứng song song. Một số phản ứng song song diễn ra bằng các giai đoạn nối tiếp nhau. Trong trường hợp chung số giai đoạn mỗi phản ứng song song là không như nhau.

$$n_1(1) \neq n_2(2) \neq n_3(3) \neq \dots \neq n_N(N)$$



Quá trình diễn ra bằng cách một trong số các phản ứng song song là nhanh nhất. Vì vậy động học của quá trình sẽ được xác định bằng phản ứng song song nhanh nhất.

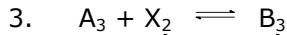
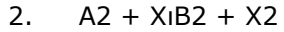
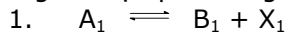
Giai đoạn chậm nhất của phản ứng song song này sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình.

Phương trình tổng cộng của phản ứng trong trường hợp chung là:



Hình 7.2. Sơ đồ tổng quát của phản ứng.

Và mỗi giai đoạn phản ứng có thể viết:



(Sơ đồ a)

A_i , B_i là những tiểu phân ổn định (bền) còn X_i là các tiểu phân không bền về phương diện nhiệt động, ví dụ gốc các ion có giá trị không ổn định. Trong trường hợp các tiểu phân ổn định không tham gia phản ứng, khi đó các sản phẩm không ổn định phản ứng với nhau, ví dụ:



Nếu hoạt độ của các tiểu phân ổn định A_i và B_i đủ lớn và vì vậy có thể bỏ qua sự thay đổi của chúng thì tốc độ phản ứng theo sơ đồ a có thể viết:

$$1. \quad v_1 = aW_1 - X_1W_{-1}$$

$$2. \quad v_2 = X_1W_2 - X_2W_{-2}$$

$$3. \quad v_3 = X_2W_3 - bW_{-3}$$

(Sơ đồ b)

a , b là hoạt độ các chất đầu và chất cuối của A_i và B_i ,

X_i là hoạt độ của chất không ổn định trung gian,

W_i và W_{-i} là hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch gắn liền với hoạt độ các chất A_2 , A_3 , B_1 và B_2 , chúng có giá trị không đổi ở một nhiệt độ không đổi.

Ở trạng thái ổn định của phản ứng, ta có:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v \quad (7.18)$$

Từ biểu thức 1 (sơ đồ b) ta thu được:

$$X_1 = \frac{aW_1}{W_{-1}} - \frac{v}{W_{-1}} \quad (7.19)$$

Thay X_1 từ (7.19) vào biểu thức 2 (sơ đồ b) ta thu được X_2 :

$$X_2 = \frac{aW_1W_2}{W_{-1}W_{-2}} - \frac{vW_2}{W_{-1}W_{-2}} - \frac{v}{W_{-2}} \quad (7.20)$$

Thay X_2 vào biểu thức 3 của sơ đồ b ta thu được:

$$v = \frac{aW_1W_2W_3}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} - \frac{bW_{-1}W_{-2}W_{-3}}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} \quad (7.21)$$

Phản ứng tổng cộng diễn ra từ trái sang phải vì thế tốc độ phản ứng thuận là rất lớn so với phản ứng nghịch:

$$W_i \gg W_{-i}$$

Do đó có thể coi $\hat{c}$.

Số hạng thứ hai của (7.21) là rất nhỏ so với số hạng đầu, có thể bỏ qua. Từ đó tốc độ tổng cộng của phản ứng trình bày ở sơ đồ b:

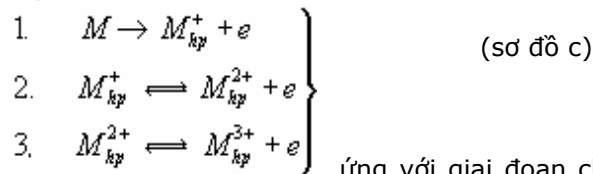
$$v = \frac{aW_1W_2W_3}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} \quad (7.22)$$

Biểu thức (7.22) có thể sử dụng cho phản ứng điện hóa sau khi biểu thị v qua mật độ dòng i_A .

Quá trình sẽ xảy ra chủ yếu theo con đường nào mà ở đó tốc độ phản ứng song song là lớn nhất. Như vậy động học của quá trình sẽ được quyết định bởi phản ứng xảy ra nhanh nhất

trong số các phản ứng song song và giai đoạn chậm nhất của phản ứng xảy ra nhanh nhất đó sẽ quyết định tốc độ của quá trình.

Ví dụ chúng ta khảo sát một quá trình oxy hóa kim loại xảy ra qua ba giai đoạn, với mỗi giai đoạn mất đi một điện tử để tạo thành sản phẩm cuối cùng là M^{3+} . Giả thiết rằng các chất trong dung dịch không tham gia các giai đoạn phản ứng và trong các giai đoạn phản ứng đó có một giai đoạn chậm nhất, tốc độ của giai đoạn này sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình phản ứng. Ví dụ giai đoạn (1) là quyết định động học quá trình, còn giai đoạn (2) và (3) xảy ra nhanh về cả hai phía, do vậy những chất tham gia trong các giai đoạn nhanh này có thể coi như trong trạng thái cân bằng. Khi đó ta có thể viết:



Dấu “(” ứng với giai đoạn chậm nhất và dấu “)” ứng với giai đoạn nhanh. Cho rằng sản phẩm oxy hóa của giai đoạn 1 và 2 được giữ lại trên bề mặt kim loại ở trạng thái hấp phụ. Song mức độ phủ đầy bề mặt điện cực của chúng là nhỏ và không làm thay đổi động học phản ứng.

Khi giai đoạn 1 là giai đoạn chậm nhất và $\alpha_M = 1$, ($\alpha = 0,5$ thì tốc độ phản ứng anot sẽ là:

$$i_A = K_1 e^{\frac{\alpha_1 F \varphi}{RT}} \quad (7.23)$$

Logarit hóa phương trình này ta rút ra:

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln K_1 + \frac{2RT}{F} \ln i_A = \text{const} + 2.0,059 \lg i_A \quad (7.24)$$

Như vậy chúng ta nhận được phương trình Tafel với hệ số góc:

$$b = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_T = 2.0,059 = 0,18V$$

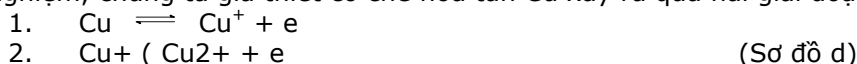
Nếu như ta cho giai đoạn 2 là giai đoạn chậm quyết định động học quá trình thì ta có:

$$i_A = K_2 \cdot a_{M^+} \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.25)$$

Trong đó có thể xác định được từ điện thế cân bằng của giai đoạn 1 (lúc này giai đoạn 1 là giai đoạn nhanh).

Cũng bằng cách như vậy ta có thể tính được tốc độ phản ứng anot khi giai đoạn 3 là giai đoạn chậm và quyết định động học quá trình anot, còn giai đoạn 1 và 2 xảy ra nhanh.

Ta xét ví dụ cụ thể: Quá trình hòa tan Cu trong dung dịch CuSO_4 . Để giải thích một số kết quả thực nghiệm, chúng ta giả thiết cơ chế hòa tan Cu xảy ra qua hai giai đoạn sau:



Theo cơ chế trên thì giai đoạn 2 là giai đoạn xác định động học của quá trình, còn giai đoạn 1 xảy ra nhanh và các cấu tử trong giai đoạn 1 ở trạng thái gần như cân bằng. Khi đó tốc độ quá trình anot sẽ là:

$$i_A = K \cdot a_{\text{Cu}^+} \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}} \quad (7.26)$$

Trong đó có thể xác định được từ điện thế cân bằng của giai đoạn 1:

$$\varphi = \varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cu}^+}$$

Từ đây rút ra:

$$a_{\text{Cu}^+} = e^{\frac{(\varphi - \varphi^0)F}{RT}}$$

Thay giá trị của a_{Cu^+} vào i_A ta có:

$$i_A = K \cdot e^{\left(-\frac{\varphi^0 F}{RT} \right)} \cdot e^{\frac{(1+\alpha)F\varphi}{RT}} = \text{const} + e^{\frac{3F\varphi}{2RT}} \quad (7.27)$$

Đối với quá trình anot ta có:

$$b_A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_T = \frac{2}{3} \cdot 0,059 \approx 0,04V \quad (7.28)$$

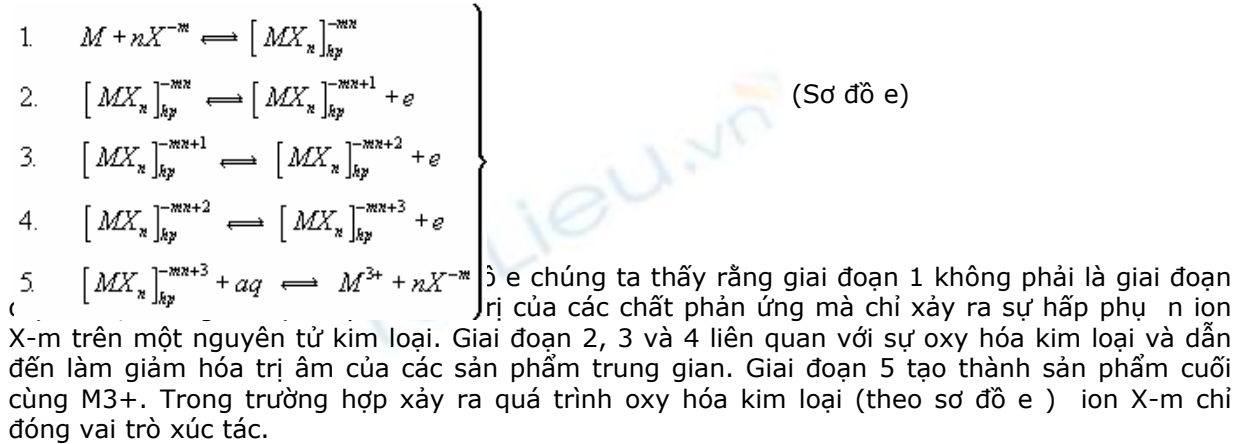
Nếu tốc độ khử Cu^{2+} đến Cu cũng được xác định bằng giai đoạn 2 thì tốc độ phản ứng catot ic sẽ là:

$$i_c = \overleftarrow{K} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot e^{\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)} \quad (7.29)$$

Và $\text{bc} = \vec{G} = 0,118\text{V}$

Khác với hệ số chuyển động học (i và i của quá trình anot và catot đều bằng 0,5, hệ số góc b của đường thẳng ($-\lg i$ đối với quá trình anot và catot là khác nhau. Giá trị b_A và b_C tính được ở trên trùng với giá trị của chúng được xác định trên đường cong phân cực thực nghiệm. Điều đó chứng tỏ rằng cơ chế giả thiết trên là đúng.

Xác định thực nghiệm hệ số b chưa đủ để giải thích toàn bộ cơ chế xảy ra phản ứng, mà còn phải xét đến khả năng liệu có chất nào đó trong dung dịch tham gia trực tiếp vào trong quá trình phản ứng hay không. Có thể có những chất trong dung dịch tham gia vào thành phần các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa kim loại và ở trạng thái hấp phụ. Khi đó một trong những khả năng mà quá trình phản ứng có thể xảy ra là:



Nếu tốc độ quá trình được xác định bằng giai đoạn 1 thì : $\hat{c}$ hay

$$\lg i_A = \lg \vec{K}_1 + n \lg a_{X^{-m}}.$$

Như vậy i_A không phụ thuộc vào điện thế. Bậc phản ứng (n) theo ion X^{-m} được xác định bằng hệ số góc của đường thẳng $\lg i_A$:

$$n = \left(\frac{\partial \lg i_A}{\partial \lg a_{X^{-m}}} \right)_T \quad (7.30)$$

Kết quả trên có thể kiểm tra bằng thực nghiệm. Tốc độ hòa tan anot kim loại phải phụ thuộc vào hoạt độ của ion X^{-m} trong dung dịch. Nếu tốc độ của quá trình được xác định bằng giai đoạn 2 thì:

$$i_A = \vec{K}_2 \cdot a_{[MX_n]_{hp}^{-mn}} \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.31)$$

Có thể tính từ cân bằng của giai đoạn 1:

$$K_{cb} \text{ L hoặc } \vec{G} \quad (7.32)$$

Thay phương trình (7.32) vào (7.31) ta có:

$$i_A = \vec{K}_2 \cdot K_{cb} \cdot a_{X^{-m}}^n \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.33)$$

Từ đó:

$$\varphi = \text{const} - 2n \cdot 0,059 \lg a_{X^{-m}} + 2 \cdot 0,059 \lg i_A$$

Có thể kiểm tra thực nghiệm phương trình trên qua các hệ số góc sau:

$$b = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_{a_{X^{-m}}, T} = 2 \cdot 0,059 = 0,118\text{V}$$

Và $\hat{c} = -2n \cdot 0,059 = -n \cdot 0,118\text{V}$

Bằng cách như trên chúng ta có thể tính được tốc độ của quá trình anot hòa tan kim loại khi giai đoạn chậm nhất là các giai đoạn 3, 4 hoặc 5. Riêng đối với giai đoạn 5 mặc dù không xảy ra sự oxy hóa nhưng hoạt độ của chất ban đầu ở giai đoạn này lại được tạo thành trong giai đoạn trước, nên nó phải phụ thuộc vào điện thế. Ngoài ra do các cấu tử phản ứng ở giai đoạn 2,

3 và 4 đều ở trạng thái cân bằng nên trong phương trình động học xác định i_A bằng giai đoạn 5 là không có hệ số chuyển (.

Đại lượng G tìm được bằng thực nghiệm có thể cho phép xác định bậc phản ứng n theo các cấu tử của dung dịch có tham gia trong quá trình anot oxy hóa kim loại. Song tất nhiên n phải là số nguyên, cho nên nếu ta tìm được n là số lẻ thì phải quy tròn lại.

Chúng ta cần chú ý rằng không nhất thiết tất cả các sản phẩm trung gian đều được giữ ở trạng thái hấp phụ trên bề mặt điện cực, chúng có thể là dạng tổ hợp hoặc ion đơn, trong trường hợp ở hóa trị trung gian không bền của kim loại, và có thể tách khỏi bề mặt điện cực để oxy hóa tiếp tục trong dung dịch, ví dụ dưới tác dụng của ion hydro hoặc phân tử H_2O . Ngoài ra cũng không nhất thiết là mỗi giai đoạn kim loại chỉ mất một điện tử, có thể có giai đoạn mất hai điện tử và cũng có giai đoạn chỉ thay đổi thành phần của các cấu tử mà không thay đổi hóa trị của chúng.

Từ tất cả các điều trình bày ở trên ta thấy rằng khái niệm về động học oxy hóa kim loại của một phản ứng đã cho chỉ có thể nhận được sau khi đã nghiên cứu đầy đủ trong những dung dịch có nồng độ khác nhau, trong đó bao gồm cả việc xây dựng các đường cong phân cực của chúng. Bởi vì sự thay đổi thành phần dung dịch sẽ dẫn đến sự thay đổi cách phản ứng, ví dụ trong những dung dịch không có chất hoạt động bề mặt thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế sơ đồ c, còn khi có chất hoạt động bề mặt trong dung dịch thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế trình bày ở sơ đồ e.

III- ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ HẤP PHỤ ĐỐI VỚI QUÁ TRÌNH TAN ANOT KIM LOẠI.

Bề mặt của bất kỳ một vật thể rắn nào khi tiếp xúc với chất lỏng hoặc chất khí đều có thể hấp phụ các cấu tử của môi trường xung quanh. Sự hấp phụ sẽ làm giảm độ bền liên kết của các phân tử bề mặt với mạng tinh thể. Từ đó chúng ta thấy rằng sự hấp phụ ảnh hưởng rất lớn đối với quá trình tan anot kim loại.

Sự chuyển nguyên tử kim loại vào dung dịch dưới dạng ion có thể xem như là một dãy các giai đoạn oxy hóa nối tiếp nhau mà trong đó hấp phụ đã tham gia làm yếu dần mỗi liên kết của các nguyên tử bề mặt với mạng lưới tinh thể.

Giai đoạn đầu tiên của quá trình hòa tan anot kim loại là tạo thành mỗi liên kết hấp phụ hóa học giữa nguyên tử kim loại bề mặt với các cấu tử của môi trường.

Độ bền của liên kết này tăng cùng với sự tăng hóa trị của ion kim loại do phân cực anot. Các nguyên tử kim loại chuyển từ bề mặt điện cực vào dung dịch dưới dạng các cation hóa trị bền phải trải qua các sản phẩm trung gian được hấp phụ trên bề mặt điện cực. Thành phần của các sản phẩm trung gian này thay đổi theo từng giai đoạn phản ứng. Ví dụ như ở cơ chế trình bày ở sơ đồ e, các sản phẩm trung gian thường là những phức chất giữa ion kim loại với các anion trong dung dịch hoặc với các phân tử dung môi.

Nhiều công trình nghiên cứu đã chứng minh được các nhận định trên. Khi nghiên cứu quá trình hòa tan của Cd trong dung dịch H_2SO_4 1N đã nhận thấy rằng khi thêm KI vào dung dịch, tốc độ phản ứng anot ($\alpha = \text{const}$) tăng lên rõ rệt, nhất là khi nồng độ KI lớn hơn $10^{-2}N$. Kết quả tương tự cũng nhận được khi cho KCl và KBr nhưng ở mức độ yếu hơn.

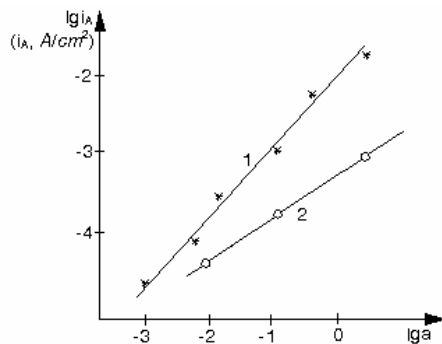
Sự hấp phụ của ion halogen có thể nhận biết trực tiếp bằng phương pháp đồng vị phóng xạ. Cần lưu ý khả năng hấp phụ anion trên bề mặt điện cực không đồng nhất với khả năng tạo phức của chúng.

Quá trình hòa tan anot In có tạo ra phức chất giữa In^{3+} với I^- , Br^- , Cl^- và F^- và độ bền của phức này tăng từ I^- đến F^- . Nhưng mỗi liên kết hấp phụ lại giảm từ I^- đến Br^- .

Ion F^- nói chung là không bị hấp phụ đặc biệt và không ảnh hưởng đến động học phản ứng anot.

Ion ClO_4^- ít có khả năng hấp phụ và do đó ít ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan anot.

Ion SO_4^{2-} làm tăng rõ rệt quá trình hòa tan kim loại.



Hình 7.3. Ảnh hưởng hoạt độ a của ion SO_4^{2-} và Cl^- đối với tốc độ hòa tan thép chứa 2%Cr ở $pH=3$ và $\varphi = -0,25$ V trong các dung dịch:
1. $H_2SO_4 + Na_2SO_4$,
2. $HCl + KCl$.

Trên hình 7.3 cho thấy tốc độ hòa tan thép 2%Cr trong dung dịch sulfat lớn hơn trong dung dịch clorua khi cùng ở một điện thế và cùng hoạt độ SO_4^{2-} và Cl^- .

Ion SO_4^{2-} có ảnh hưởng đặc biệt đối với quá trình anot hòa tan niken. Có những sự trùng hợp về tác dụng của ion SO_4^{2-} và Cl^- . Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng ion Cl^- kích thích quá trình hòa tan kim loại, đặc biệt là sắt. Song cũng có công trình nhận thấy ảnh hưởng kìm hãm của Cl^- đối với quá trình hòa tan kim loại nhóm sắt.

Những số liệu ngược nhau đó được giải thích là do trong dung dịch cùng tồn tại cả Cl^- lẫn SO_4^{2-} và chúng đều bị hấp phụ. Song có lẽ sự ưu tiên hấp phụ một trong hai loại ion trên, mà sự ưu tiên đó lại phụ thuộc vào nồng độ của chúng. Khi tăng nồng độ ion halogen trong dung dịch có thể kìm hãm hoặc kích thích quá trình hòa tan kim loại. Điều đó phụ thuộc vào nồng độ halogen.

Ở cùng nồng độ H_2SO_4 đặc, cho thêm KCl sẽ làm giảm tốc độ hòa tan kim loại, còn KBr thể hiện tác dụng kìm hãm rõ hơn. Như vậy trong trường hợp này ion halogen hấp phụ trên bề mặt kim loại đã kìm hãm quá trình hòa tan. Nhưng khi giảm nồng độ H_2SO_4 đi 100 lần thì KCl lại kích thích quá trình hòa tan kim loại.

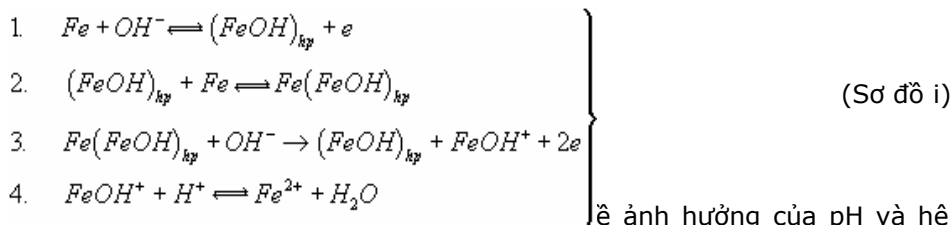
Khi nghiên cứu ảnh hưởng của hấp phụ đối với quá trình anot hòa tan kim loại, cần phải biết rằng sự hấp phụ các ion trên bề mặt điện cực làm thay đổi cấu tạo của lớp kép và như vậy sẽ ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng điện cực. Ngoài ra trong quá trình hấp phụ có thể xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các loại ion với nhau hoặc với các phân tử dung môi, đặc biệt cần lưu ý đến sự hấp phụ của phân tử dung môi lưỡng cực như H_2O . Người ta nhận thấy tốc độ hòa tan kẽm từ hỗn hống trong dung dịch natripeclorat đặc, nhỏ hơn trong dung dịch có nồng độ loãng, tức trong dung dịch có hoạt độ H_2O lớn hơn.

IV- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH TAN ANOT CỦA SẮT (Fe)

Theo quan niệm hiện đại thì quá trình anot hòa tan sắt không xảy ra trong một giai đoạn $Fe - 2e = Fe^{2+}$ mà xảy ra qua nhiều giai đoạn nối tiếp nhau với sự tạo thành các tổ hợp trung gian giữa kim loại với ion hoặc với các cấu tử khác có mặt trong dung dịch.

Các công trình nghiên cứu quá trình hòa tan sắt trong những dung dịch có pH khác nhau cho thấy rằng ở một điện thế như nhau tốc độ hòa tan sắt tăng cùng với sự tăng hoạt độ ion OH^- và quá thế tan anot của sắt trong các dung dịch axit giảm khi tăng pH.

Ví dụ ở cùng một điện thế trên các đường cong phân cực thì dòng anot của sắt (hay tốc độ hòa tan sắt) trong dung dịch $NaOH$ 2N lớn hơn 104 lần dòng anot trong dung dịch HCl 1N.



Để ảnh hưởng của pH và hệ số góc b của đường thẳng Tafel người ta giả thiết rằng ion OH^- đã tham gia tích cực vào quá trình phản ứng hòa tan sắt. Trong dung dịch axit nồng độ ion OH^- nhỏ, theo K.E. Heusler [8] người đầu tiên cho rằng nồng độ của ion OH^- trên bề mặt Fe lớn hơn rất nhiều so với nồng độ ion OH^- trong lòng dung dịch, do có sự phân ly của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt sắt, đồng thời đưa ra cơ chế hòa tan sắt trong dung dịch axit như sau:

Heusler cho rằng sản phẩm trung gian (FeOH)_{hp} đóng vai trò xúc tác và giai đoạn (3) là giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình hòa tan sắt. Khi đó phương trình động học sẽ là:

$$i_A = K \cdot a_{Fe(FeOH)_{hp}} \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{\alpha 2 F \varphi}{RT}} \quad (7.34)$$

Giai đoạn 1 và giai đoạn 2 xảy ra nhanh nên các cấu tử của hai giai đoạn phản ứng ở bất kỳ điện thế nào cũng đạt cân bằng. Do vậy ta có thể tính được i_A từ hai giai đoạn 1 và 2:

Đối với giai đoạn 1 ta có thể viết:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(FeOH)_{hp}}}{a_{Fe} \cdot a_{OH^-}}$$

Cho rằng $a_{Fe}=1$ và gộp số hạng vào hằng số, chúng ta sẽ nhận được:

$$a_{(FeOH)_{hp}} = K' \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Giai đoạn 2 không xảy ra theo cơ chế điện hóa nên sẽ được xác định qua hằng số cân bằng k.

$$a_{Fe(FeOH)_{hp}} = k \cdot a_{(FeOH)_{hp}} = k \cdot K' \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Thay giá trị vào phương trình (7.34) và gộp các hằng số lại ta được:

$$i_A = K^0 \cdot a_{OH^-}^2 \cdot e^{\frac{(2\alpha+1)F\varphi}{RT}} \quad (7.35)$$

Hoặc c

Nhưng c nên ta có thể viết:

$$\ln i_A = \ln K_1 + 2pH + \frac{(2\alpha+1)F\varphi}{RT}$$

Ở đây K_1 bao gồm tất cả các hằng số.

Từ phương trình (7.35) chúng ta thấy rằng bậc phản ứng theo OH⁻ bằng 2 (n = 2), điều đó có nghĩa là khi tăng pH lên một đơn vị ở (= const thì tốc độ phản ứng i_A tăng 102 lần. Nếu pH = const với (= 0,5 thì hệ số góc của đường thẳng Tafel sẽ bằng:

$$b = \frac{2,3RT}{(2\alpha+1)} = \frac{0,059}{2} = 0,029 \text{ V}$$

Hoạt độ của Fe(FeOH)_{hp} có thay đổi chút ít theo thời gian và phụ thuộc vào hiệu điện thế (. Nhưng nếu chúng ta đo nhanh bằng giao động ký giá trị "tức thời" của i_A ở điện thế (cho trước thì không kịp thay đổi và có thể coi là hằng số. Khi đó phương trình (7.34) sẽ là:

$$i_A = K^0 \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{\alpha 2 F \varphi}{RT}} \quad (7.36)$$

Hoặc c

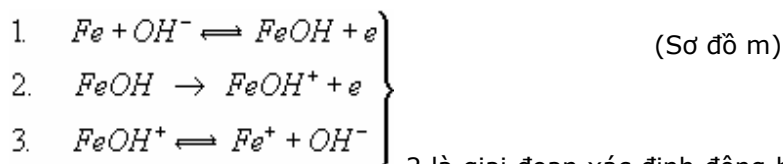
Như vậy bậc phản ứng theo OH⁻ bằng đơn vị (n = 1) và giá trị b:

$$b = \frac{2,3RT}{2\alpha F} = 0,059 \text{ V}.$$

Đối với những điều kiện không ổn định, thực nghiệm đã tìm thấy bậc phản ứng (1 và b = 0,063 ≈ 0,059V.

Nhiều công trình nghiên cứu đã cho thấy trong khoảng pH từ 0 (5 đối với những điều kiện không ổn định thì n có giá trị từ 0,73 (1 và b từ 50 (100mV. Còn đối với những điều kiện ổn định thì n có giá trị từ 0 (2 và b từ 29 (75mV.

Nhà điện hóa người Mỹ J.OIM.Bockris và các cộng tác viên [9] đã đưa ra cơ chế hòa tan sắt như sau:



2 là giai đoạn xác định động học của quá trình. Từ điều kiện cân bằng của giai đoạn 1 ta có:

$$a_{(FeOH)} = K \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Như vậy phương trình động học đối với giai đoạn 2 sẽ có dạng:

ê

(7.37) Hoặc

$$\ln i_A = \ln K' + \ln a_{OH^-} + \frac{(\alpha + 1)F\varphi}{RT}$$

Từ đây ta có $n = 1$ và:

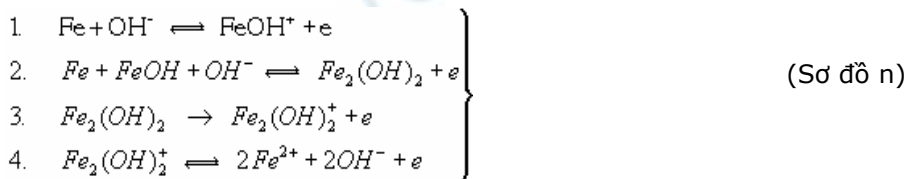
$$b = \frac{2,3RT}{(\alpha + 1)F} = \frac{0,059}{1,5} = 0,039 \approx 0,04 \text{ V}$$

Những đặc trưng động học như vậy được tìm thấy ở nhiều công trình đã được công bố. Mặc dù các số liệu thực nghiệm có tính chất đa dạng, song phần lớn các nhà nghiên cứu đều khẳng định rằng ion OH^- tham gia trong suốt quá trình anot hòa tan sắt.

Các kết quả tương tự cũng nhận được khi nghiên cứu về động học hòa tan của những nguyên tố cùng nhóm sắt như niken và coban.

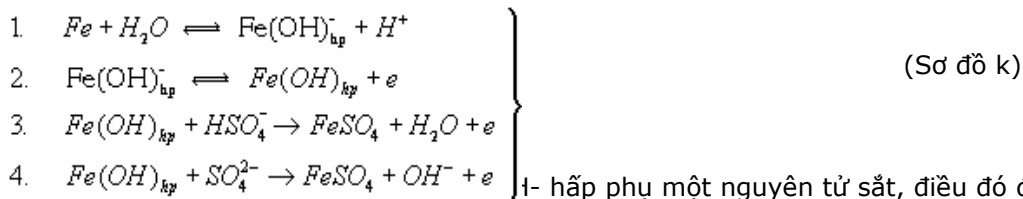
Một số công trình nghiên cứu cho thấy rằng nhiệt độ nung đã ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc của sắt và do vậy sẽ liên quan đến cơ chế hòa tan sắt. Ví dụ nghiên cứu quá trình hòa tan sắt trong dung dịch axit H_2SO_4 loãng, khi điện cực được chuẩn bị từ sắt nung không quá $3000^\circ C$ trong chân không thì điện cực sắt sẽ hòa tan theo sơ đồ cơ chế I và phức chất $Fe(FeOH)_{hp}$ được tạo ra rất nhanh nhưng quá trình phân hủy lại chậm (giai đoạn 3 của cơ chế I). Nếu mẫu điện cực sắt được nung từ $7500^\circ C$ ($9000^\circ C$ trong chân không thì số điểm hoạt động trên bề mặt mẫu giảm đi rõ rệt và trong điều kiện đó $Fe(FeOH)_{hp}$ thực tế không được tạo thành. Ở trường hợp này quan sát thấy quá trình hòa tan sắt xảy ra theo sơ đồ cơ chế (m), có nghĩa là tốc độ phản ứng của quá trình được quyết định bởi tốc độ chuyển phức $FeOH$ qua lớp kép cùng với sự oxy hóa Fe đến $FeOH^+$.

Một số các nhà điện hóa Nga như Ja.D.Rytner, A.U.Rotinianian [10], đã đưa ra cơ chế hòa tan sắt như sau:



Các tác giả này có tính đến độ phủ đầy bề mặt sắt (bằng sản phẩm trung gian $Fe_2(OH)_2$). Kết quả nhận thấy rằng ở pH thấp và phân cực anot nhỏ thì ($\alpha = 0$, bậc phản ứng theo OH^- $n = 2$ và $b = 29 \text{ mV}$, trong dung dịch ít axit hơn và khi phân cực anot lớn thì ($\alpha = 1$, $n = 0$ và $b = 20 \text{ mV}$). Như vậy sự thay đổi các tính chất động học không những phụ thuộc vào sự thay đổi cấu trúc bề mặt điện cực mà còn phụ thuộc vào pH và điều kiện phân cực.

Trong một số trường hợp người ta cho rằng ngoài ion OH^- còn có những ion khác trong môi trường tham gia vào quá trình hòa tan sắt. Để kiểm tra giả thiết này một số tác giả Nga như Fuorianovitr, Sokouova [11] đã tiến hành nghiên cứu quá trình hòa tan anot của sắt trong dung dịch $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (nồng độ chung của SO_4^{2-} và HSO_4^- là $10^{-3} N$ và $1 N$) ở pH từ 0 (5). Các số liệu thực nghiệm nhận được đã giải thích thỏa đáng bằng sơ đồ động học sau:



1- hấp phụ một nguyên tử sắt, điều đó được hình dung cụ thể hơn so với các sơ đồ khác và trong dung dịch axit nên H_2O tác dụng chứ không phải ion OH^- vì hoạt độ của nó rất nhỏ. Giai đoạn 3 và 4 xảy ra song song, có nghĩa là các tác giả này muốn mô tả vai trò như nhau của SO_4^{2-} và HSO_4^- . Nếu ký hiệu các anion trên đều là A-n thì chúng ta có thể viết phương trình tốc độ phản ứng đối với giai đoạn chậm 3 hoặc 4 như sau:

$$i_A = K \cdot a_{Fe(OH)_{hp}} \cdot a_{A-n} \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}} \quad (7.38)$$

Hoạt độ của $(FeOH)_{hp}$ có thể tính được từ cân bằng phản ứng của giai đoạn 1 và từ giai đoạn 2. Từ giai đoạn 1 ta có:

$$a_{Fe(OH)_{hp}} = \frac{K_1}{a_{H^+}} \quad (7.39)$$

K_1 hằng số cân bằng, G.

Từ giai đoạn 2 ta có thể viết: