

Chương 1: LỚP ĐIỆN TÍCH KÉP

I. Mở đầu:

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

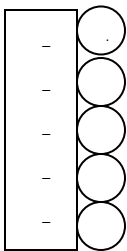
Có 4 trường hợp phân bố lại điện tích:

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

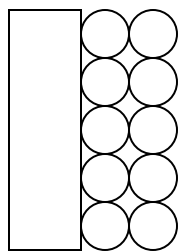
2/ Hấp thụ có chọn lọc các ion trái dấu (Hình 1.2)

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

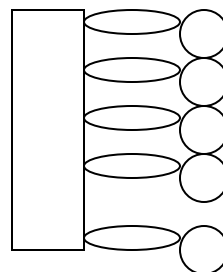
4/ Hấp thụ các nguyên tử và phân tử bị biến dạng trong lực trường không đối xứng ở bề mặt phân chia pha (Hình 1.4.). Nghĩa là trên cùng một bề mặt phân chia pha có thể xảy ra hai hoặc nhiều trường hợp ở trên. Cho nên bề mặt phân chia giữa hai pha có thể bao gồm nhiều lớp, nhưng ta vẫn gọi lớp điện tích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



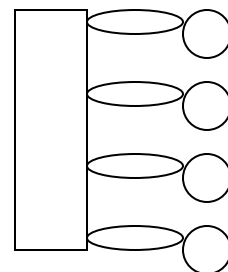
Hình 1.1.



Hình 1.2.



Hình 1.3.

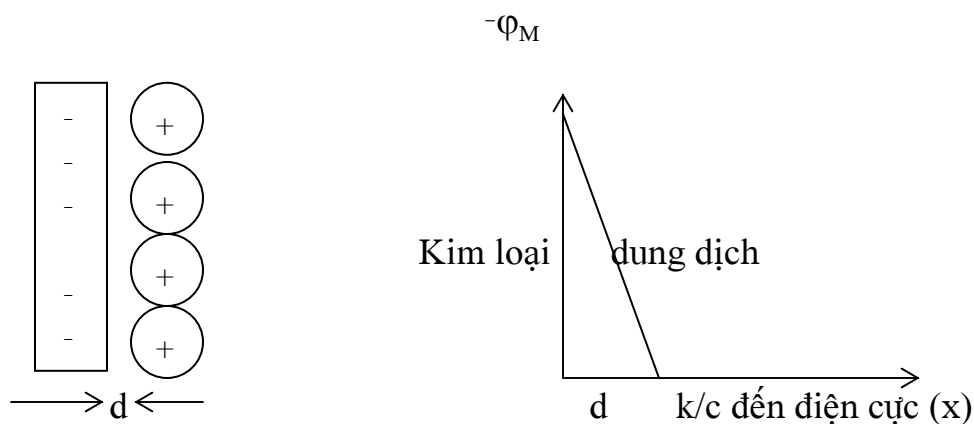


Hình 1.4.

II. Các giả thiết về cấu tạo lớp kép:

1/ Thuyết Helmholtz:

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



Hình 1.5.

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

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

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

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

2/ Thuyết Gouy-Chapman:

Theo Gouy và Chapman các ion vốn có các chuyển động nhiệt tự do, mặt khác các ion cùng dấu sẽ đẩy nhau nên cấu tạo phân điện tích nằm ở

dung dịch không dày đặc như ở lớp điện tích của Helmholtz, mà nó có cấu tạo khuếch tán. Lý thuyết của Gouy và Chapman có nhiều điểm chung với lý thuyết chất điện li mạnh của Debye-Hückel. Với một điện cực phân cực lý tưởng (tức là toàn bộ điện tích đưa vào điện cực chỉ dùng để nạp lớp kép) thì có thể nói rằng, giữa một điểm bất kì nào đó trong lớp kép và một điểm trong thể tích dung dịch có tồn tại một cân bằng. Khi đó:

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

(1.1)

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

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

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

Trong đó:

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

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

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

R: hằng số khí

T: nhiệt độ tuyệt đối

Z_i : điện tích của ion i

F: hằng số Faraday

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

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

Gần đúng coi: $\mu_i^0 = \mu_i^{0dd}$

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{C_i^{lk}}{C_i^{dd}} &= -Z_i F \varphi \\ \text{Ta có thể viết lại:} \quad \ln \frac{C_i^{lk}}{C_i^{dd}} &= -Z_i \frac{F}{RT} \varphi = -Z_i f \varphi \end{aligned}$$

(1.4)

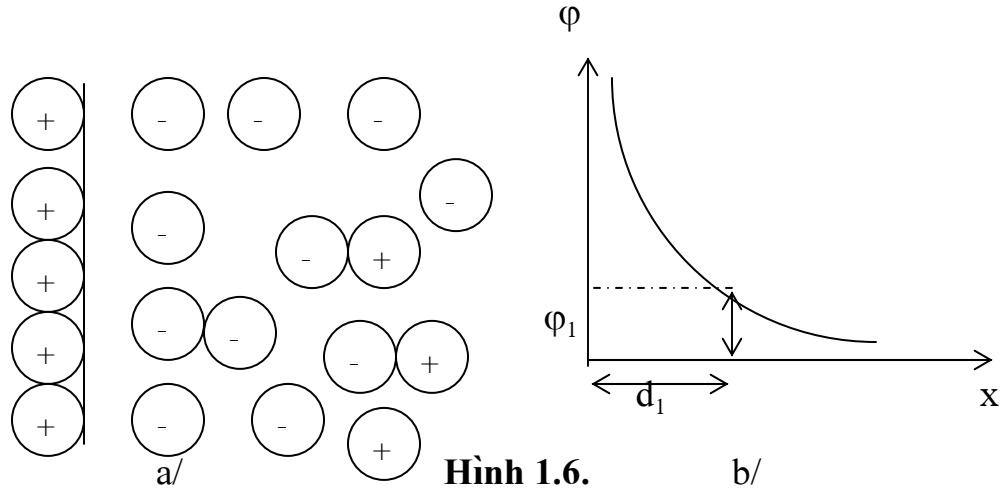
$$\text{Với:} \quad f = \frac{F}{RT} \quad (1.5)$$

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

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

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

dung dịch đến cách điện cực một khoảng là x.



Ngoài ra ta còn có phương trình Poisson:

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

Trong đó:

ρ : mật độ thể tích của điện tích và:

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

kép) (1.9)

D: hằng số điện môi.

Kết hợp (1.7), (1.8), (1.9) ta có:

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

Biến đổi và giải ta có kết quả sau:

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

$\frac{d\varphi}{dx}$: là điện trường hay gradient điện thế tại khoảng cách x đến điện cực

theo mẫu lớp kép của Gouy-Chapman.

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

chất điện giải mạnh của Dedye-Hickel và χ^{-1} coi như chiều dày có hiệu quả của mây ion hay còn gọi là bán kính mây ion:

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

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

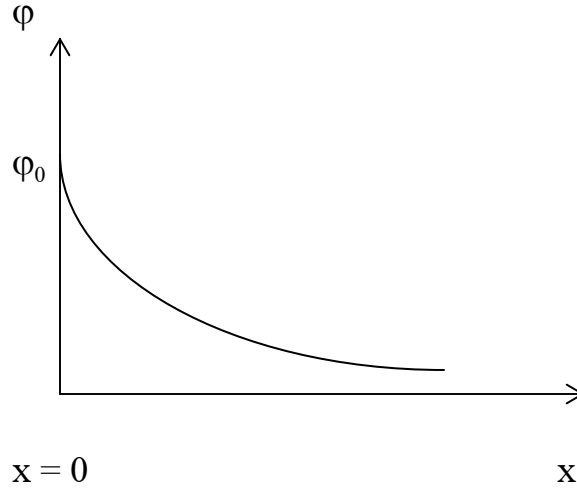
Lấy tích phân: $\ln \varphi = \chi x + const$

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

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

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

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



Hình 1.7. Biến thiên điện thế theo khoảng cách

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

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

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

Điện dung vi phân của tụ điện đó sẽ là:

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

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

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

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

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

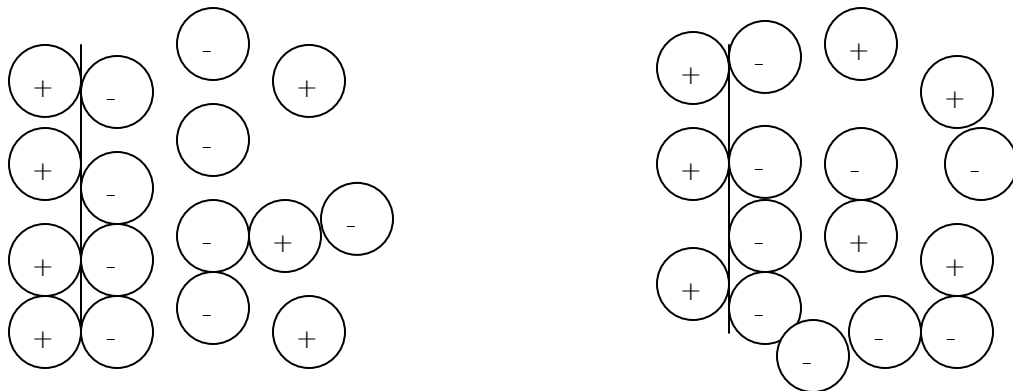
3/ Thuyết Stern:

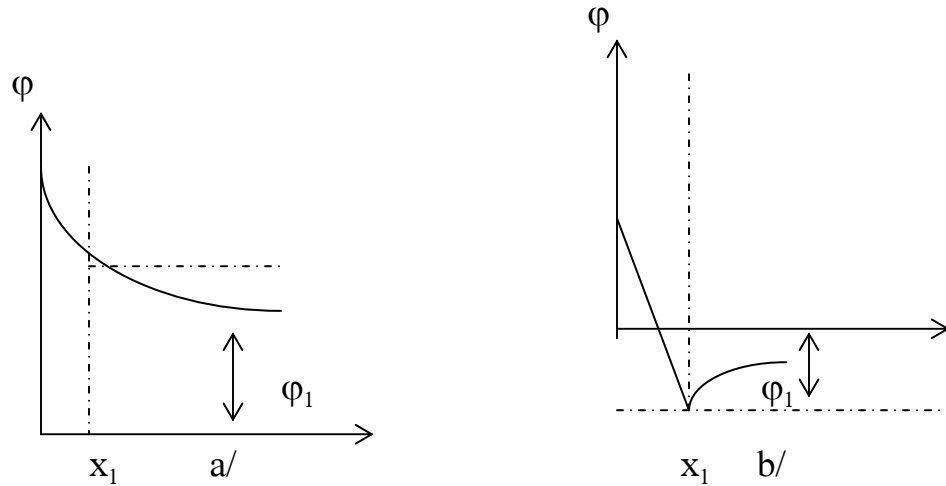
Trong lý thuyết Gouy và Chapman, các ion coi như các điện tích điểm và có thể tiến gần tới điện cực đến khoảng cách bao nhiêu cũng được ($x \rightarrow 0$). Nhưng trong thực tế các ion đều có kích thước xác định, nên theo Stern thì chúng chỉ có thể tiến đến một mặt phẳng tiếp cận cực đại nào đó. Mặt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

Như vậy, lớp điện tích kép có hai lớp:

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

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





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

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

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

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

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

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

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

trong đó: q_1 : điện tích của lớp dày đặc

q_2 : điện tích của lớp khuếch tán

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

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

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

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

và nồng độ anion:

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

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

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

Thể tích dày đặc ứng với 1cm² điện cực:

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

Vậy nồng độ ion trong lớp dày đặc:

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

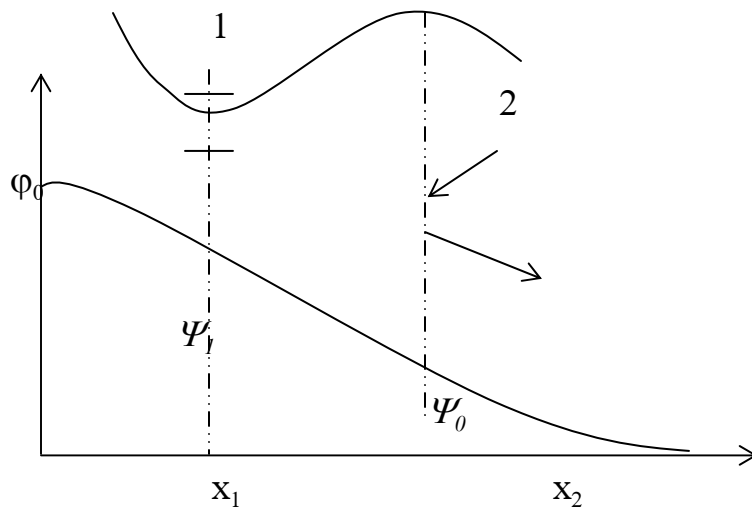
$$\text{Do đó: } q_1 = 2FC_i^{dd} x_1 (e^{-(\phi_+ + \varphi_1 F) / RT} - e^{-(\phi_- - \varphi_1 F) / RT}) \quad (1.14)$$

4/ Thuyết Grahame:

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

mặt có thể hấp phụ trên bề mặt điện cực. Nhiệm vụ đó được Grahame giải quyết năm 1947.

Grahame giả thuyết rằng, khi không có hấp phụ đặc biệt các ion thì $q_1 = 0$, do đó $q^{d/c} = -q_2$. Để cho giả thuyết này phù hợp với mô hình lớp kép, Grahame đưa ra khái niệm hai mặt phẳng tiếp cận cực đại. Trung tâm của ion bị hấp phụ có thể tiến sát bề mặt điện cực hơn và cách điện cực một khoảng bằng x_1 . Mặt phẳng qua x_1 và song song với điện cực được gọi là mặt phẳng Helmholtz bên trong. Điện thế tại mặt phẳng ấy so với dung dịch được kí hiệu là Ψ_1 . Mặt khác các ion tham gia chuyển động nhiệt và tạo thành lớp khuếch tán. Chúng không thể tiến đến điện cực gần hơn $x = x_2$. Mặt phẳng qua x_2 và song song với điện cực được gọi là mặt phẳng Helmholtz ngoài. Điện thế tại mặt phẳng đó được kí hiệu là Ψ_0 . (Hình 1.9.)



Hình 1.9. Mẫu Grahame về lớp điện tích kép

Mặt phẳng bên trong và bên ngoài khác nhau không phải chỉ ở khoảng cách điện cực. Mặt phẳng bên trong đi qua trung tâm của lớp ion nằm

trong hồ thế năng đặc biệt. Những ion đó mất hết toàn bộ hay một phần vỏ hydrat. Khi chuyển các ion đó vào trong dung dịch phải tốn một năng lượng để thắng công hấp phụ đặc biệt của điện cực với ion. Mặt khác, khi chuyển ion từ dung dịch vào mặt phẳng Helmholtz bên trong phải tốn một công khử vỏ hydrat. Chuyển ion vào gần điện cực hơn x_1 vấp phải sức đẩy của điện tích điện cực.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rút ra:

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

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

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

Phương trình trên chỉ ra mối quan hệ giữa điện thế mặt phẳng ψ_0 vào điện tích điện cực và nồng độ dung dịch.

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

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

Từ đó rút ra:

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

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

Với dung dịch nước ở 25°C:

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

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

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

III. Các phương pháp nghiên cứu lớp kép:

1/ Phương pháp điện mao quản:

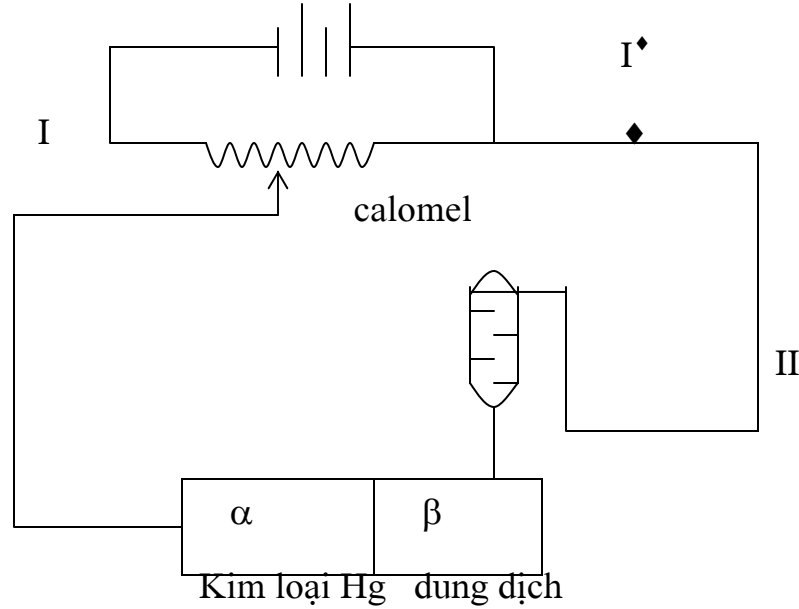
a/ Phương trình Lippmann:

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

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

Điều kiện để cho sự đo lường trong phương pháp này được đơn giản là trên điện cực phải không có sự phản ứng điện hóa nào xảy ra. *Khi ấy toàn bộ điện tích đến bề mặt điện cực chỉ dùng để nạp lớp kép. Ta gọi điện cực*

ấy là điện cực phân cực lí tưởng. Có nhiều kim loại có thể dùng làm điện cực phân cực lí tưởng, nhưng trong dung dịch nước tốt nhất là dùng Hg vì quá thế hydro trên Hg rất lớn. Khi trên bề mặt Hg tích tụ điện tích âm ($q < 0$) hay dương ($q > 0$) thì nó sẽ hút các điện tích trái dấu ở phía dung dịch, và bề mặt phân chia giữa điện cực - dung dịch có thể được coi như một tụ điện.



Hình 1.10. Sơ đồ nguyên lí của phương pháp điện mao

quản

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

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

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

Vì phân phương trình trên ta có:

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

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

Rút ra: $d(\varphi_\beta - \varphi_\alpha) = -dE - d(\varphi_\Pi - \varphi_\beta)$

(1.20)

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

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

trong đó: γ : là sức căng bề mặt

Γ_i : là độ dư bề mặt của cấu tử i

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

Vậy:

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

i: là phần tử bất kì trong pha α và β .

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

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

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

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

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

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

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

Do đó:

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

(1.23)

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

Do đó:

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

(1.24)

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

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

Từ (1.24) và (1.25) ta có:

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

(1.26)

Hay:

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

Phương trình (1.27) gọi là phương trình Lippmann.

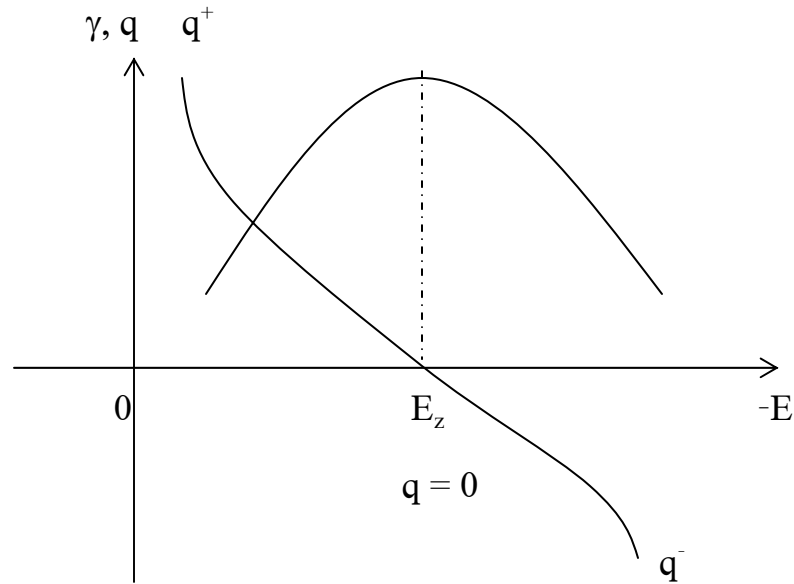
b/ Đường cong mao quản:

- Thành lập đường cong mao quản:

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

Phương trình cũng chứng minh rằng, có thể tìm được điện tích tạo thành ở mỗi phía của bề mặt phân chia pha, bằng cách xác định độ dốc của

đường cong biểu diễn phụ thuộc sức căng bề mặt γ vào điện thế E . (Hình 1.11)



Hình 1.11. Đường cong điện mao quản

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

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

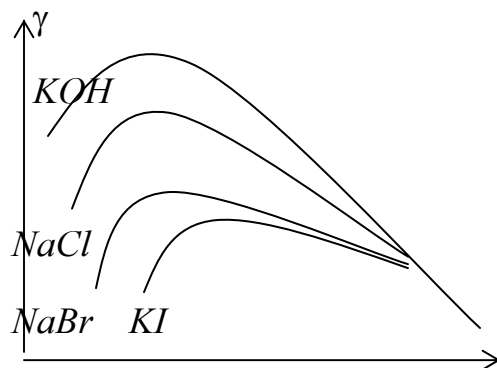
Các ion cùng dấu bị hút vào điện cực sẽ đẩy nhau, do đó để tăng thêm một đơn vị bề mặt phân chia điện cực - dung dịch, ta cần một công nhỏ hơn khi không có tác dụng tĩnh điện giữa các ion và điện cực ($q^{d/c} = 0$, các ion

không bị hút vào điện cực). Do đó, sức căng bề mặt sẽ giảm đi khi tăng giá trị tuyệt đối của $q^{d/c}$ và đường cong điện mao quản sẽ cực đại tại điện thế điểm không tích điện E_z .

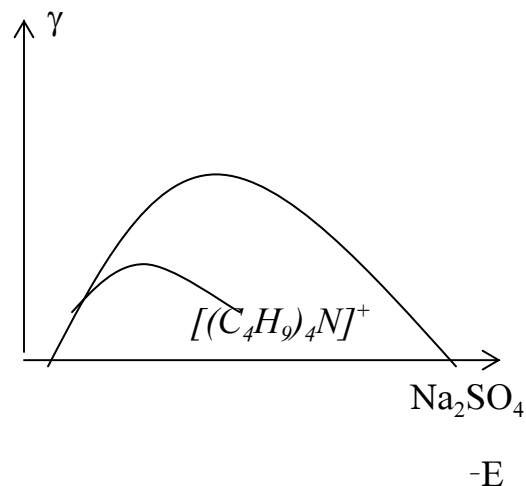
Phương trình Lippmann có thể dùng cho hệ thống có điện cực so sánh bất kì miễn là thành phần của hệ không đổi.

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

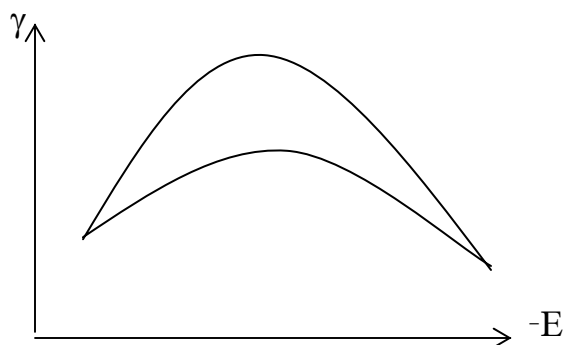
- Ảnh hưởng của sự hấp phụ các ion và phân tử trung hòa đến dạng của đường cong điện mao quản



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



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



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

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

Sự hấp phụ đó mạnh hay yếu phụ thuộc vào bản chất các ion, các phân tử chất hoạt động bề mặt và cả nồng độ của chúng. Mặt khác điện thế điểm

không tích điện E_z cũng bị dịch chuyển khi hấp phụ các ion. Đó chính là **hiệu ứng Esin - Markov**.

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

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

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

1. Những anion không hoạt động bề mặt:

F^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , ... thì sức căng bề mặt thay đổi rất ít. E_z không thay đổi.

2. Những anion hoạt động bề mặt: Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , CNS^- , I^- , Br^- , ... hạ

thấp sức căng bề mặt trên bề mặt điện cực tích điện dương hoặc âm yếu. Lượng anion bị hấp phụ phụ thuộc vào điện tích bề mặt điện cực. Khi bề mặt tích điện dương thì hấp phụ lớn, bề mặt tích điện âm yếu thì hấp phụ ít (hình 1.12)

Khi điện tích bề mặt điện cực đủ âm (E đủ âm) thì lực đẩy tĩnh điện lớn hơn lực hấp phụ đặc biệt, các anion sẽ bị nhả áp phụ và đi khỏi bề mặt điện cực. Do đó, khi E đủ âm, đường cong mao quản của dung dịch có và không có chất hoạt động bề mặt sẽ trùng nhau, dạng của đường cong mao quản ít phụ thuộc vào bản chất chất điện giải khi điện thế đủ âm. Khác với

anion, các cation vô cơ hấp phụ yếu (trừ Ti^+) nhưng các cation hữu cơ hấp phụ mạnh trên bề mặt thủy ngân.

Ví dụ: các cation $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (hình 1.13)

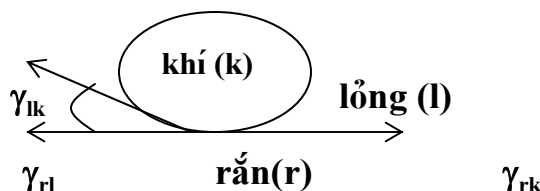
Khi ta cho vào dung dịch chất điện giải trở những hợp chất hữu cơ ở dạng phân tử trung hòa thì sức căng bề mặt cũng hạ thấp xuống. Sự hạ thấp sức căng bề mặt do hấp phụ các chất hữu cơ loại này thường xảy ra ở điện thế điểm không tích điện hoặc bề mặt tích điện yếu. Khi bề mặt tích điện âm hay dương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

c/ Hiện tượng điện mao quản trên điện rắn:

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Sự phụ thuộc độ thấm ướt của điện cực vào điện thế có ứng dụng quan trọng trong việc tẩy dầu mỡ các vật kim loại trước khi mạ hay một quá trình gia công kim loại nào đó đòi hỏi phải có bề mặt sạch. Muốn vậy ta phân cực catốt mẫu cần tẩy dầu mỡ trong dung dịch kiềm. Ở điện thế điện cực đủ âm, dầu mỡ và các chất bẩn khác sẽ bị đẩy ra khỏi bề mặt kim loại và tụ lại thành giọt, các bọt khí hydro sẽ cuốn chúng ra khỏi bề mặt mẫu. Cũng có khi ta dùng phân cực anot hoặc phối hợp cả hai, vì nếu phân cực catốt lâu sẽ gây ra hiện tượng dòn hydro của sắt thép.

2/ Phương pháp dòng xoay chiều:

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

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

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

Trong đó:

C: điện dung của 1cm^2 bề mặt

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

D: hằng số điện môi

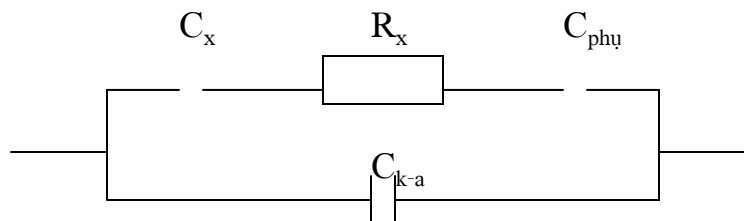
d : khoảng cách giữa các bản tụ điện

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

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

a/ Phương pháp cầu cân bằng:

Sơ đồ:



Hình 1.16. Sơ đồ của bình điện phân

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

C_{phu} : điện dung của điện cực phụ

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

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 nên có thể bỏ qua C_{k-a} .

Vì điện cực nghiên cứu và điện cực phụ mắc nối tiếp nên điện dung tổng cộng đo được có thể xác định bằng phương trình:

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

Từ (1.30) thấy rằng, khi hai tụ điện mắc nối tiếp thì chỉ xác định được điện dung của tụ điện có giá trị bé nhất. Thật vậy, khi $C_x \ll C_{phu}$ thì $C_{do} = C_x$. Cho nên khi đo điện dung thường sử dụng điện cực phụ có diện tích lớn hơn điện cực nghiên cứu hàng trăm lần.

b/ Phương pháp so sánh:

Với 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 $\Delta \tilde{i}$ 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 bằng:

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

$$\Rightarrow C_{thucnghiem} = \frac{C_x}{\sqrt{R_x^2 \cdot C_x^2 \omega^2 + 1}}$$

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 (1.31) ta thấy rằng $C_{thuc nghiem}$ chỉ bằng C_x khi tần số góc ω thấp và điện trở dung dịch nhỏ.

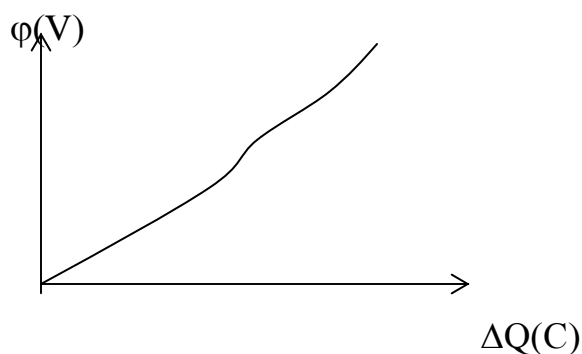
Phương pháp đo điện dung bằng dòng xoay chiều có thể dùng để kiểm tra lý thuyết lớp điện tích kép.

3/ Phương pháp đường cong nạp điện:

Khi dùng điện cực phân cực lí tưởng (như điện cực Hg trong dung dịch KCl) thì toàn bộ điện lượng đưa vào đều dùng để nạp lớp điện tích kép (còn đối với điện cực không phải là điện cực lí tưởng thì một phần điện lượng đưa vào điện cực sẽ bị tiêu hao cho các phản ứng điện hóa trên bề mặt điện cực,

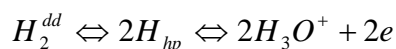
do đó điện cực coi như một tụ điện bị rò điện) và điện thế điện cực sẽ biến thiên liên tục theo điện lượng đi qua (hoặc theo thời gian nếu như ta phân cực bằng dòng điện có cường độ không đổi)

Đường cong mô tả sự phụ thuộc điện thế vào điện lượng truyền cho điện cực gọi là đường cong nạp điện (Hình 1.17)



Hình 1.17. Đường cong nạp điện của điện cực Hg trong dd KCl.

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



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

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

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

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

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

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

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

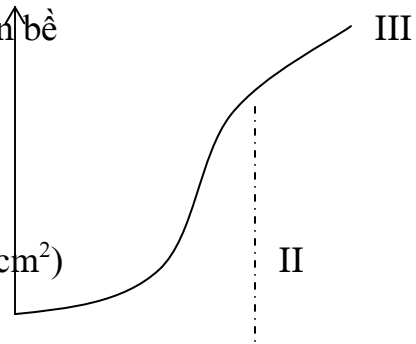
ΔQ : điện lượng truyền cho điện cực (C) $\varphi(V)$

Δn : số nguyên tử hydro hấp phụ trên bề mặt điện cực bị ion hóa.

S : diện tích bề mặt điện cực (cm^2)

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

F : là số Faraday ($96500\text{C}/\text{mol}$)



Trong khu vực hydro, số hạng thứ nhất ở vế phải của phương trình (1.32) lớn hơn số hạng thứ hai rất nhiều, do đó có thể bỏ qua điện lượng dùng để nạp

$\Delta Q(C)$

lớp kép. Nếu biết S có thể tính được lượng H_{hp} . **Hình 1.18.** Đường cong nạp điện của điện cực Pt mạ Pt trong dd HCl 1N.

- **Đoạn II** gọi là đoạn lớp điện tích kép. Đoạn này điện thế điện cực thay đổi rất nhanh theo điện lượng. Trong đoạn này trên bề mặt điện cực thực tế không còn các nguyên tử hydro hấp phụ nữa và toàn bộ điện lượng đưa vào chỉ dùng để nạp lớp kép.:

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

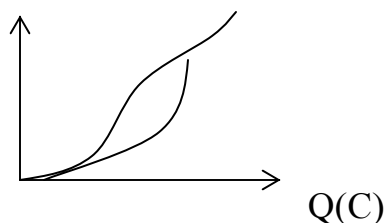
Như đã biết điện dung của lớp kép $C = \frac{dq}{d\varphi}$ nên độ dốc của đoạn II cho ta xác định điện dung của lớp kép.

- **Đoạn III** thường gọi là đoạn oxy (oxy bị hấp phụ)

Sự hấp phụ hydro trên điện cực Pt là thuận nghịch,

còn sự hấp phụ oxy thì không thuận nghịch.

(Hình 1.19) $\varphi(V)$



Hình 1.19. Đường cong nạp điện của điện cực Pt mạ Pt trong dd H_2SO_4

IV. Điện thế điểm không tích điện và các phương pháp xác định:

Frumkin gọi điện thế ứng với điểm cực đại của đường cong điện mao quản là điện thế điểm không tích điện. Tại điện thế này, điện tích của điện cực $q^{d/c} = 0$. Điện thế điểm không tích điện phân biệt vùng hấp phụ ưu tiên anion với vùng hấp phụ ưu tiên cation và xác định vùng điện thế hấp phụ các chất trung hòa. Vì hiện tượng hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng trong hầu hết các quá trình điện cực cho nên trị số của điện thế điểm không tích điện của kim loại có ý nghĩa rất lớn trong động học các phản ứng điện hóa học. Có nhiều phương pháp xác định điện thế điểm không tích điện.

1/ Đo điểm cực đại của đường cong điện mao quản:

Ở điểm cực đại $\frac{d\gamma}{d\varphi} = 0$ do đó $q = 0$ và điện thế ứng với với điểm cực

đại chính là điện thế điểm không tích điện E_z .

2/ Theo điện dung của lớp kép:

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

3/ Theo sự theo dõi góc của bọt khí trên bề mặt kim loại khi thay đổi điện thế điện cực: Tại E_z góc ν nhỏ nhất.

4/ The phương pháp Rebinder: độ rắn của kim loại lớn nhất tại E_z .

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

Ngày nay, với sự tiến bộ của phương pháp đo và dụng cụ đo dần dần ta có được những số liệu của E_z chính xác hơn. *Việc xác định giá trị E_z có ý nghĩa quan trọng trong việc giải thích các hiện tượng động học của quá trình điện cực.*

V. Hiện tượng điện động và các hạt keo:

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

Một hiện tượng quan trọng khi nghiên cứu các hạt keo là hiện tượng điện động gây ra bởi sự chuyển động tương đối của pha rắn mang điện bề mặt so với pha lỏng chứa chất điện giải. Khi áp đặt một điện trường lên hệ keo sẽ gây ra chuyển động và một chuyển động sẽ gây ra điện trường. Hiện tượng này có thể chia làm hai loại:

- *Hạt rắn mang điện (hạt keo) chuyển động qua chất lỏng dưới ảnh hưởng của điện trường được gọi là **sự điện di**, hoặc dưới ảnh hưởng của lực trọng trường gọi là **sự lắng**.*
- *Chất lỏng rời khỏi bề mặt mang điện (hoặc qua màng) dưới ảnh hưởng của điện trường gọi là **điện thẩm thấu**, hoặc của áp suất chênh lệch gọi là **điện thế dòng chảy**.*

Kích thước của hạt được tính gồm: kích thước của hạt rắn cộng thêm chiều dày lớp kép xác định bởi bề mặt chuyển dịch (có thể xem bề mặt chuyển dịch này là mặt phẳng Helmholtz ngoài). *Giá trị điện thế tại mặt phẳng chuyển dịch này so với dung dịch được gọi là **thế điện động hay thế zeta ξ** .*

Khi có dư chất điện giải trở $\xi = 0$, ta gọi giá trị này của thế điện động là **điểm đẳng điện**.

1/ Sự điện di:

Trong điện di các hạt rắn chuyển động trong pha lỏng dưới tác dụng của điện trường. Các lực tác dụng lên phân tử cũng tương tự như tác dụng lên các ion solvat:

- Lực điện trường lên phân tử rắn.
- Lực ma sát.
- Lực tác dụng của điện trường các ion ngược dấu lên các phân tử rắn trong phạm vi lớp kép (hiệu ứng thư giãn)

- Lực cảm ừng trong lớp kép gây ra bởi điện trường (sự chậm trễ điện di)

Độ linh động điện di U_c tính theo công thức:

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

Trong đó:

D : hằng số điện môi

μ : độ nhớt

E : cường độ điện trường

$f(a/x^{lk})$: thừa số bằng số, trong đó:

a : bán kính hạt rắn

x^{lk} : chiều dày lớp kép, thay đổi theo lực kể trên.

Với hạt nhỏ trong dung dịch loãng, lớp kép sẽ dày và $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1$ (bỏ qua hiệu ứng thư giãn); với hạt lớn dung dịch đậm đặc, lớp kép sẽ mỏng và $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1.5$ (bỏ qua sự chậm trễ điện di). Các trường hợp khác thừa số có giá trị trung gian. Do U_c , sử dụng thừa số thích hợp sẽ tính được thế zeta ξ .

2/ Điện thế lắng:

Các hạt keo bị ảnh hưởng của lực hấp dẫn bất kể là tự nhiên hay li tâm. Sự lắng của các hạt thường tạo ra điện trường vì khi các hạt chuyển động sẽ để lại mây ion ở phía sau. Điện thế này thường rất khó đo.

3/ Điện thẩm thấu:

Trong điện thẩm thấu pha cố định và pha di động ngược với sự điện di.

- Tốc độ điện thẩm thấu v_{π} bằng:

$$v_{\pi} = \frac{D\xi E}{\mu}$$

Tương tự như sự điện di với $f(a/x^{lk}) \rightarrow 1.5$, vì các mao quản có bán kính lớn hơn chiều dày lớp kép nhiều.

- Lưu lượng chất lỏng $V_l = v_{\pi} \cdot A$ (A là tiết diện của mao quản)
- Dòng điện đi qua $I = A k E$ (k là độ dẫn điện của dung dịch)

Vậy lưu lượng thẩm thấu hay lưu lượng tính trên đơn vị dòng khi chênh lệch áp suất bằng:

$$\frac{V_l}{I} = \frac{v_{\pi} A}{A k E} = \frac{D\xi}{k\mu}$$

4/ Điện thế dòng chảy:

Nếu áp một chênh lệch áp suất ΔP giữa hai đầu mút của mao quản thì sẽ tạo nên một hiệu số điện thế gọi là điện thế dòng chảy.

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