

Chương 2: ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

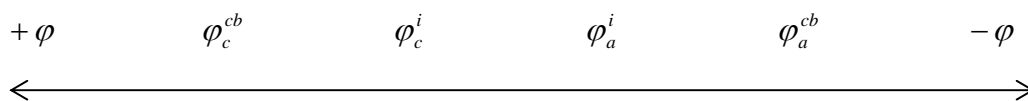
I. Động học quá trình điện cực đơn giản không kèm theo hấp phụ vật lí và hóa học:

1/ Sự phân cực:

Chúng ta xét một pin gồm hai điện cực có điện thế điện cực cân bằng anốt là φ_a^{cb} và catốt là φ_c^{cb} . Dung dịch chất điện giải giữa hai cực có điện trở là R . Nối hai điện cực với nhau (giả thiết điện trở mạch ngoài bằng 0), đo cường độ dòng điện phát sinh trong mạch, ta thấy I' nhỏ hơn giá trị cường độ tính theo định luật ohm:

$$I' \leq \frac{\varphi_c^{cb} - \varphi_a^{cb}}{R} \quad (2.1)$$

Thực tế $R \approx const$, nên I' nhỏ hơn giá trị tính theo định luật ohm chỉ có thể do tử số giảm mà thôi. Thực vậy, nếu chúng ta đo các điện thế điện cực φ_a^i và φ_c^i khi mạch có dòng điện đi qua thì thấy φ_c^i trở nên âm hơn φ_c^{cb} và φ_a^i trở nên dương hơn φ_a^{cb} .



Hiện tượng đó gọi là sự phân cực điện cực, gọi tắt là **sự phân cực** và biểu diễn bằng công thức sau:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{cb}$$

(2.2)

Trong đó φ_p , φ_{cb} : là điện thế điện cực khi có dòng i đi qua mạch điện hóa và khi cân bằng.

2/ Quá trình catốt và anốt:

- Quá trình catốt là quá trình khử điện hóa, trong đó các phân tử phản ứng nhận điện tử từ điện cực.

Ví dụ: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

- Quá trình anốt là quá trình oxy hóa điện hóa, trong đó các phân tử phản ứng nhường điện tử cho điện cực.

Ví dụ: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

- Catốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình khử
- Anốt là điện cực trên đó xảy ra quá trình oxy hóa.

Như vậy, trong các nguồn điện thì anốt là cực âm còn catốt là cực dương. Còn trong các bình điện phân thì anốt là cực dương còn catốt là cực âm.

- Phân cực catốt nếu điện thế điện cực dịch chuyển về phía âm hơn so với điện thế cân bằng và phân cực anốt nếu điện thế điện cực dịch chuyển về phía dương hơn so với điện thế cân bằng, khi có dòng điện chạy trong mạch điện hóa.

Như vậy, trong trường hợp hệ thống điện hóa là nguồn điện thì phân cực sẽ làm cho điện thế điện cực xích lại gần nhau. Do đó, hiệu số điện thế $\varphi_i^c - \varphi_i^a$ sẽ nhỏ hơn $\varphi_{cb}^c - \varphi_{cb}^a$ và dẫn đến làm giảm cường độ dòng điện.

Ngược lại trong trường hợp điện phân thì sẽ làm cho điện thế điện cực tách xa nhau ra, vì vậy điện thế áp từ ngoài vào phải lớn hơn hiệu số điện thế $\varphi_{cb}^c - \varphi_{cb}^a$ thì quá trình điện phân mới xảy ra.

3/ Nguyên nhân gây nên sự phân cực:

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

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

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

Tùy từng trường hợp cụ thể, ta có thể sử dụng thuyết này hay thuyết kia để giải thích các hiện tượng thực nghiệm.

Hiện nay người ta quan niệm rằng quá trình điện cực bao giờ cũng có nhiều giai đoạn như khuếch tán các chất phản ứng đến điện cực, phóng điện, thải sản phẩm của quá trình điện cực..., tùy theo giai đoạn nào là chậm nhất trong các giai đoạn sẽ là nguyên nhân gây nên sự phân cực.

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

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



Hình 2.1.

Phản ứng trên gồm 4 giai đoạn

- Giai đoạn I: Chất oxy hóa (**Ox**) ở phía ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép, còn **n** điện tử nằm trên điện cực.
- Giai đoạn II: Chất **Ox** nằm trên mặt phẳng tiếp cận R cực đại, còn **n** điện tử nằm trên điện cực. Đây là giai đoạn chuyển điện tích :



- Giai đoạn III: là giai đoạn vật chất R tồn tại trên bề mặt tiếp cận cực đại.
- Giai đoạn IV: Chất khử (R) ở ngoài lớp khuếch tán của lớp điện tích kép.

Sử dụng giản đồ phân bố năng lượng tự do G theo tọa độ của phản ứng ta xác định được mật độ dòng điện thuận (i_c) và nghịch (i_a) như sau:

$$\vec{i} = i_c = -K_1 C_{ox} e^{-(1-\alpha)nf(\phi - \phi_1)} \quad (2.3)$$

$$\overset{\leftarrow}{i} = i_a = K_2 C_R e^{\text{anf}(\varphi - \varphi_1)} \quad (2.4)$$

Hay:
$$\vec{i} = i_c = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)} \quad (2.5)$$

$$\overleftarrow{i} = i_a = K_2 C_R e^{\alpha nf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)} \quad (2.6)$$

Trong đó:

K_1, K_2 : các hằng số.

C_{ox}, C_R : nồng độ chất oxy hóa và chất khử.

φ : điện thế điện cực tại mật độ dòng \vec{i} và \overleftarrow{i}

φ^{cb} : điện thế điện cực tại cân bằng

φ_1 : điện thế điện cực tại mặt phẳng tiếp cận cực đại.

$$f = F/RT$$

$\eta = \varphi - \varphi^{cb}$: quá thế.

Và khi $\varphi = \varphi^{cb}$ thì dòng điện thuận bằng dòng điện nghịch, ta có:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb} - \varphi_1)} = K_2 C_R e^{\alpha nf(\varphi^{cb} - \varphi_1)} \quad (2.7)$$

Thay i_0 vào phương trình (2.5) và (2.6) ta được:

$$\vec{i} = i_c = -i_0 e^{-(1-\alpha)nf\eta} \quad (2.8)$$

$$\overleftarrow{i} = i_a = i_0 e^{\alpha nf\eta} \quad (2.9)$$

Dòng điện tổng:

$$i = \vec{i} + \overleftarrow{i} = i_0 (e^{\alpha nf\eta} - e^{-(1-\alpha)nf\eta}) \quad (2.10)$$

Đây là phương trình Butler-Volmer.

5/ Tích chất của đường cong phân cực:

- Khi quá thế bé: $|\eta| \ll \frac{1}{(1-\alpha)nf}$ hay $\frac{1}{\alpha nf}$

Ta có:
$$\eta = \frac{i}{nfi_0} \quad (2.11)$$

Phương trình (2.11) đúng với $|\eta| \leq 15 \div 20 \text{ mV}$.

Từ phương trình trên rút ra:

$$\left[\frac{\partial \eta}{\partial i} \right]_{i \rightarrow 0} = \frac{1}{nfi_0} : \text{được gọi là điện trở chuyển điện tích} \quad (2.12)$$

- Khi quá thế lớn: $|\eta| \gg \frac{1}{(1-\alpha)nf} \text{ hay } \frac{1}{\alpha nf}$ lúc đó một số hạng của phương trình Butler-Volmer có thể bỏ qua và khi ấy hoặc quá trình catốt là chủ yếu hoặc là quá trình anốt là chủ yếu.

a/ Khi quá trình catốt là chủ yếu, ta có: $i = i_c = -i_0 e^{-(1-\alpha)nf\eta_c}$

Lấy logarit và biến đổi ta có:
$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (2.13)$$

Với
$$\beta_c = \frac{2.303}{(1-\alpha)nf} = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF}$$

b/ Khi quá trình anốt là chủ yếu, ta có: $i = i_a = i_0 e^{\alpha nf\eta_a}$

Lấy logarit và biến đổi ta có:
$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.14)$$

Với
$$\beta_a = \frac{2.303}{\alpha nf} = \frac{2.303RT}{\alpha nF}$$

Khi hệ số chuyển điện tích $\alpha = 0.5$ thì: $\beta = \beta_a = \beta_c$

Tổng quát ta có thể viết:
$$\eta = \pm \beta \log \frac{|i|}{i_0} \quad (2.15)$$

Dấu cộng (+) ứng với quá trình anốt, dấu trừ (-) ứng với quá trình catốt.

6/ Biểu thức toán học của dòng trao đổi:

6.1. Khi $\varphi_1 = 0$:

Lúc đó ta có: $i_0 = i_{0t} = K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf\varphi^{cb}} = K_2 C_R e^{anf\varphi^{cb}}$

Mặt khác: $\varphi^{cb} = \varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}$

Do đó: $i_{0t} = K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R})} = K_2 C_R e^{anf(\varphi^0 + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R})}$

Đặt: $nFK_s = K_1 e^{-(1-\alpha)nf\varphi^0} = K_2 e^{anf\varphi^0}$

Ta có: $i_{0t} = nFK_s C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}} = nFK_s e^{-(1-\alpha) \ln \frac{C_{Ox}}{C_R}} C_{Ox}$
 $i_{0t} = nFK_s \frac{1}{e^{(1-\alpha) \ln(\frac{C_{Ox}}{C_R})}} C_{Ox}$

Biết: $e^{\ln x} = x$, nên nếu đặt $\left[\frac{C_{Ox}}{C_R} \right]^{(1-\alpha)} = x \Rightarrow e^{\ln(\frac{C_{Ox}}{C_R})^{(1-\alpha)}} = \left[\frac{C_{Ox}}{C_R} \right]^{(1-\alpha)}$

Vậy: $i_{0t} = nFK_s C_{Ox}^\alpha C_R^{(1-\alpha)}$ (2.16)

Trong đó: i_{0t} là dòng điện trao đổi thực tế.

K_s hằng số tốc độ.

6.2. Khi $\varphi_1 \neq 0$:

Tương tự ta xác định được:

$$i_0 = nFK_s^{bk} C_{Ox}^\alpha C_R^{(1-\alpha)} \quad (2.17)$$

trong đó: $K_s^{bk} = K_s \exp \left\{ \frac{[(1-\alpha)n - Z]F\varphi_1}{RT} \right\}$: gọi là hằng số tốc độ đo được hay

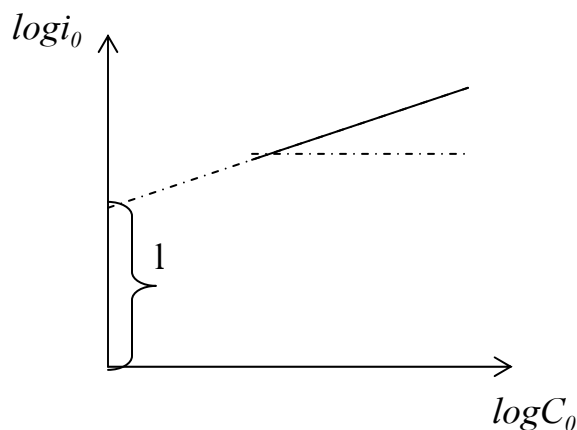
hằng số tốc độ biểu kiến.

Theo phương trình (2.17) ta có:

$$\log i_0 = \log(nFK_s^{bk}) + \alpha \log C_{Ox} + (1 - \alpha) \log C_R$$

$$\left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log C_{Ox}} \right)_{C_R} = \alpha = \operatorname{tg} \gamma$$

Lập đồ thị quan hệ giữa $\log i_0$ - $\log C_{Ox}$ khi C_R không đổi ta sẽ có một đường thẳng (Hình 2.2.) và xác định được : $\alpha = \operatorname{tg} \gamma$



Hình 2.2. Đồ thị $\log i_0 = f(\log C_{Ox})$

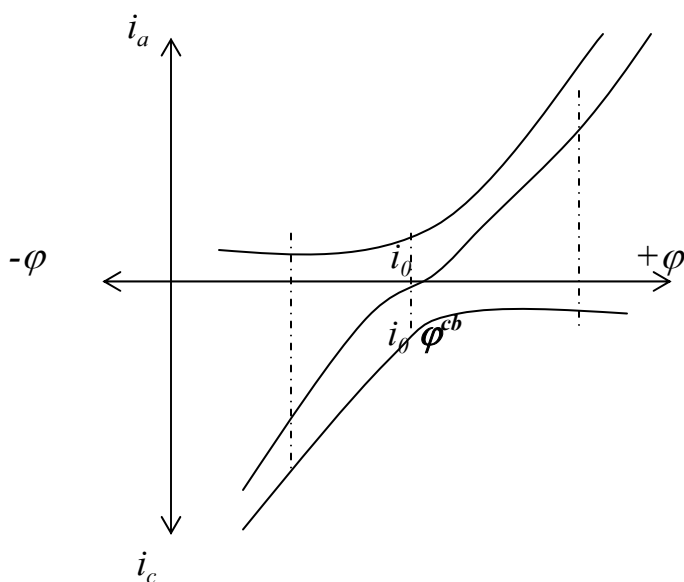
Ngoại suy đường thẳng đó cắt trục tung sẽ được đoạn (1) có giá trị:

$$l = \log(nFK_s^{bk}) + (1 - \alpha) \log C_R$$

Do vậy, nếu biết được quan hệ phụ thuộc của dòng trao đổi vào nồng độ chất oxy hóa (hoặc chất khử) ta có thể xác định được hệ số chuyển điện tích α và hằng số tốc độ biểu kiến K_s^{bk} . Sau đó nếu kể đến cấu tạo của lớp điện tích kép có thể tìm được hằng số tốc độ dị thể K_s và mật độ dòng trao đổi i_0 .

Dòng trao đổi là thước đo mức độ thuận nghịch của phản ứng điện cực. Dòng trao đổi càng lớn, ion tham gia quá trình điện cực càng dễ dàng, phân cực càng nhỏ. Trái lại, dòng trao đổi càng nhỏ, ion càng khó tham gia phản ứng điện cực và phân cực càng lớn (hệ số β của phương trình Tafel càng lớn).

7/ Đường cong phân cực hỗn hợp:



Hình 2.3. Đường cong phân cực hỗn hợp

Tại mỗi điện thế, cả hai quá trình anốt và catốt đều xảy ra với tốc độ i_a và i_c tương ứng. Dòng điện tổng là tổng đại số của dòng anốt và dòng catốt. Ví dụ trên hình 2.3 là các điểm 1, 2.

Khi $\varphi = \varphi^b$ thì $i_a = /i_c/ = i_0$ Dòng điện tổng bằng 0. Đường nối các điểm 1, φ^b và 2 là đường cong phân cực toàn phần. Tại các điện thế âm hơn điện thế cân bằng quá trình khử chiếm ưu thế, tại các điện thế dương hơn điện thế cân bằng quá trình oxy hóa là chủ yếu. Đường cong phân cực toàn

phần là một trong những dữ kiện quan trọng để nghiên cứu động học quá trình điện cực. Ta đo được đường cong này bằng thực nghiệm.

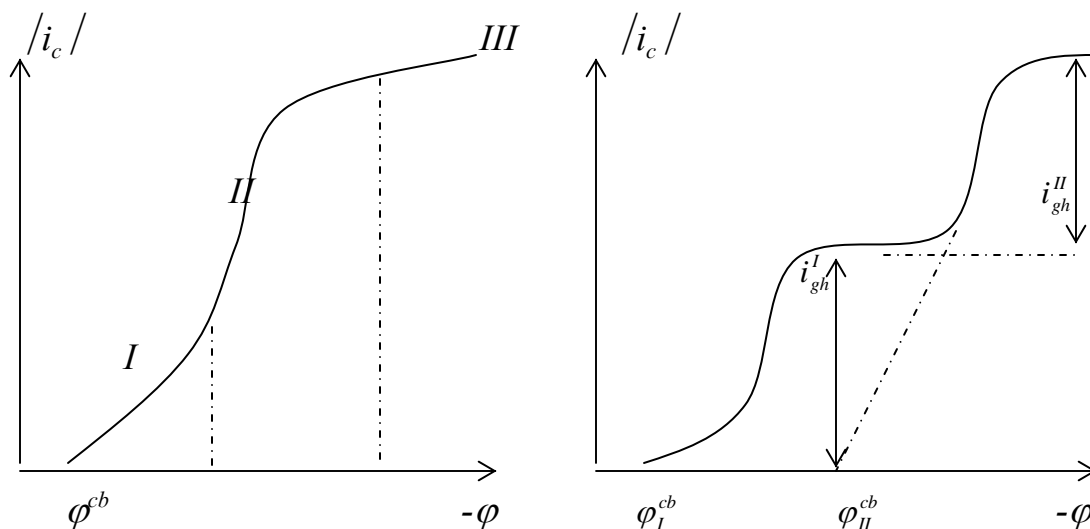
II. Động học quá trình khuếch tán:

1/ Đặc điểm của đường cong phân cực:

Như đã trình bày, muốn phóng điện ở điện cực thì các phân tử phản ứng phải trải qua 4 giai đoạn. Trong đó giai đoạn I và IV là giai đoạn khuếch tán.

Khi mật độ dòng điện (tốc độ phản ứng điện cực) không lớn thì tốc độ khuếch tán có thể đảm bảo cung cấp các phân tử phản ứng đến điện cực, hoặc thải kịp thời sản phẩm phản ứng khỏi điện cực.

Nhưng khi mật độ dòng điện lớn thì sự khuếch tán các phân tử phản ứng đến điện cực có thể không đủ lớn và toàn bộ quá trình điện cực bị khống chế bởi khuếch tán. Khi ấy dù tăng điện thế thì quá trình cũng không thể tăng nhanh được. Ta lấy quá trình catốt làm ví dụ (Hình 2.4):



Hình 2.4. Các khu vực của đường cong p.c. **Hình 2.5.** Đường cong p.c khi có sự phóng điện đồng thời của các ion

Đường cong phân cực trên (Hình 2.4) gồm 3 khu vực:

- **Khu vực I:** Tốc độ quá trình do động học không chế. Đường cong phân cực trong giai đoạn I có dạng hàm số mũ.
- **Khu vực II:** Tốc độ quá trình bị khống chế bởi khuếch tán. Dòng điện dần tới giới hạn khi tăng điện thế.
- **Khu vực III:** vùng quá độ.

Nếu trong dung dịch có hai hoặc nhiều phân tử có thể khử ở catốt thì đường cong phân cực có dạng như (Hình 2.5). Ví dụ, có hai ion Me_I^{n+} và Me_{II}^{n+} cùng tồn tại trong dung dịch. Điện thế cân bằng của chúng là ϕ_I^{cb} và ϕ_{II}^{cb} . Nếu ta cho điện thế điện cực dịch chuyển về phía âm hơn thì khi điện thế vượt quá ϕ_I^{cb} thì ion Me_I^{n+} sẽ phóng điện và đạt tới dòng giới hạn i_{gh}^I .

Khi điện thế vượt quá φ_{ll}^{cb} thì ion $Me_{ll}^{n'+}$ bắt đầu phóng điện và dần tới dòng giới hạn i_{gh}^{II} . Dòng giới hạn tổng quát sẽ là:

$$i_{gh}^c = i_{gh}^I + i_{gh}^{II}$$

2/ Tốc độ khuếch tán:

Khi xảy ra phản ứng trên điện cực thì nồng độ của chúng ở khu vực sát điện cực giảm xuống. Càng tăng thời gian phản ứng thì khu vực bị thay đổi nồng độ càng lan rộng, chiều dày lớp khuếch tán δ càng tăng.

Giả sử vì một lí do nào đó δ ổn định thì theo định luật Fick 1, ta có:

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{\Delta C}{\delta} = \frac{D(C^* - C)}{\delta} \quad (2.18)$$

trong đó: C^* : nồng độ của chất phản ứng trong thể tích dung dịch.
 C : nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực.
 m : số mol chất phản ứng khuếch tán đến một đơn vị bề mặt điện cực.

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

$$i_{kt} = ZF \frac{dm}{dt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta} \quad (2.19)$$

Nếu tốc độ điện cực đủ lớn thì $C = 0$ và i_{kt} sẽ tiến tới i_{gh} (giới hạn):

$$i_{gh} = ZF \frac{D}{\delta} C^* \quad (2.20)$$

i_{gh} : là mật độ dòng giới hạn hay là tốc độ giới hạn.

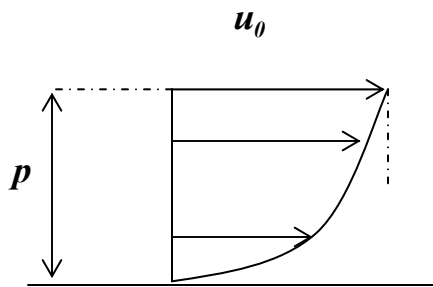
Ý nghĩa của tốc độ giới hạn:

- Tốc độ giới hạn không thay đổi khi thay đổi điện thế điện cực.

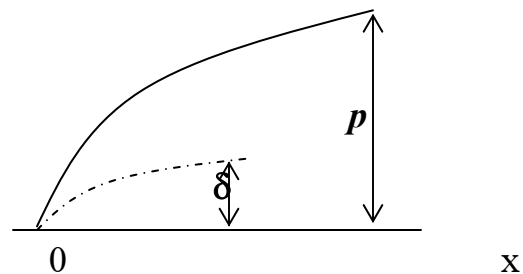
- Tốc độ giới hạn phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng.
- Mật độ dòng giới hạn phân biệt ranh giới giữa vùng kết tủa kim loại chặt, xít với vùng kết tủa kim loại bột. Nó cũng được áp dụng trong cực phổ để phân tích.

Như đã trình bày, trong dung dịch không chuyển động thì chiều dày lớp khuếch tán δ không ngừng tăng lên, nhưng trong thực tế không thể nào giữ cho dung dịch không chuyển động được và chiều dày lớp khuếch tán sẽ không tăng lên vô cùng được.

Thủy động lực học cho biết rằng, khi chất lỏng chảy quanh một vật thể rắn thì tốc độ chuyển động của nó ở sát bề mặt vật rắn **bằng không** và càng xa bề mặt thì tốc độ tăng dần và đạt tới giá trị tốc độ u_0 của dòng (Hình 2.6):



Hình 2.6. Phân bố tốc độ chuyển



Hình 2.7. Phân bố chiều dày

lớp prand theo

động chất lỏng tại khu vực gần bề
mặt chất rắn

dọc bề mặt của thanh phẳng

Ta gọi lớp trong đó tốc độ thay đổi từ từ là lớp Prand (p) (Hình 2.7). Chiều dày của lớp Prand phụ thuộc vào tốc độ chuyển động u_0 của chất lỏng, độ nhớt động học của môi trường. Với các thanh phẳng thì chiều dày của lớp Prand tăng lên theo khoảng cách x đến mút:

$$p \approx \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{u_0}} \quad (2.21)$$

Lớp Prand tạo thành khi chuẩn số Reynold nhỏ hơn một đơn vị. Khi Re lớn có chảy xoáy thì quá trình phức tạp, ta không xét.

Chiều dày lớp khuếch tán δ nhỏ hơn chiều dày lớp Prand (tức lớp trong đó tốc độ chuyển động của chất lỏng thay đổi) và tỷ số giữa các chiều dày đó là:

$$\frac{p}{\delta} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \quad (2.22)$$

Trong dung dịch nước: $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ và $\nu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \Rightarrow \delta = \frac{1}{10} p$

Từ (2.21) và (2.22) ta có:

$$\delta = D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot x^{1/2} \cdot u_0^{-1/2} \quad (2.23)$$

Như vậy chiều dày của lớp khuếch tán phụ thuộc vào tốc độ, độ nhớt dòng chảy, khoảng cách x tới mút và hệ số khuếch tán của chất tham gia phản ứng ở điện cực.

Trong những năm gần đây người ta thường dùng điện cực quay dạng đĩa, và chiều dày lớp Prand, lớp khuếch tán và mật độ dòng khuếch tán

không thay đổi trên toàn bộ bề mặt đĩa. Lúc đó chiều dày lớp khuếch tán tính theo công thức sau:

$$\delta = 1.62 D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (2.24)$$

($u_0 = \omega \cdot x$; $\omega = 2\pi n$ với ω : tần số góc; n : số vòng quay trong 1 giây)

Lúc đó từ phương trình $i_{kt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$ ta có:

$$i_{kt} = 0.62 Z F D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} (C^* - C) \quad (2.25)$$

và
$$i_{gh} = 0.62 Z F D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} C^* \quad (2.26)$$

Điện cực loại đĩa được ứng dụng nhiều trong kỹ thuật và trong nghiên cứu. Người ta dùng điện cực quay để tạo ra một sự khuếch tán ổn định. Chiều dày lớp khuếch tán, chế độ khuếch tán phụ thuộc vào số vòng quay của điện cực.

Công thức (2.25) và (2.26) dùng cho dung dịch có dư chất điện giải trợ (chất nền). Nếu không có chất điện giải trợ thì phải kể đến dòng điện li, cho nên:

$$i_{gh} = 0.62 Z F D_1 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_2}\right) D_{hq}^{-1/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} C^* \quad (2.27)$$

trong đó:

D_1 : hệ số khuếch tán của ion phóng điện

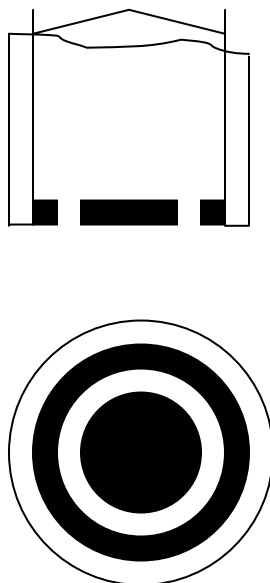
Z_1 : điện tích của ion phóng điện

Z_2 : điện tích của chất điện giải trợ

D_{hq} : hệ số khuếch tán hiệu quả của dung dịch.

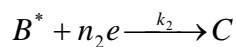
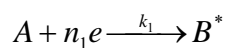
Năm 1958, Frumkin và Nhekrasov đã sử dụng điện cực quay đĩa có vòng để nghiên cứu các quá trình điện cực nhiều giai đoạn.

Ví dụ, trên đĩa xảy ra quá trình khử theo sơ đồ:

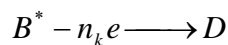


Hình 2.8.điện cực đĩa có vòng

1. Đĩa; 2. Vòng 3. Vỏ cách điện Teflon; 4. Dây dẫn điện



B^* là chất trung gian. Nồng độ chất B^* do hai hằng số k_1 , k_2 quyết định. Khi điện cực quay, B^* bị cuốn ra ngoài khu vực điện cực. Lượng B^* bị cuốn vào dung dịch do k_2 quyết định. Nếu $k_2 = 0$ thì toàn bộ B^* đi vào dung dịch, nếu $k_2 \rightarrow \infty$ thì không tìm thấy B^* trong dung dịch vì đã chuyển thành C. Khi k_2 không lớn thì ở bề mặt vòng có một lượng chất B^* . Do đó, nếu trên vòng có điện thế đủ để xảy ra các phản ứng:



hay: $B^* - n_1 e \longrightarrow A$

thì ta có thể đo được đường cong phân cực chất B^* , điều này cho phép ta xác định bản chất của chất B^* và nồng độ của nó.

Một phần chất B^* không kịp bị oxy hóa trên vòng và đi vào dung dịch. Vì vậy, dòng điện trên vòng I_v chỉ là một phần của dòng điện đĩa I_d :

$$|I_v| = \frac{n_k}{n_1} N \frac{|I_d|}{1 + \frac{k_2 \delta_B}{D_B}} \quad (2.28)$$

δ_B : chiều dày lớp khuếch tán trên đĩa

D_B : hệ số khuếch tán của chất B^*

N : hệ số phụ thuộc hình học của điện cực; nghĩa là vào bán kính r_1 của đĩa, bán kính trong r_2 của vòng, và bán kính ngoài r_3 . (tra N trong các bảng)

Khi $k_2 = 0$ và B^* bền, phương trình (2.28) trở thành đơn giản:

$$|I_v| = \frac{n_k}{n_1} N |I_d| \quad (2.29)$$

Sau khi đo được $|I_v|$ và $|I_d|$ có thể xác định trực tiếp N .

Phương pháp điện cực quay đĩa có vòng được sử dụng để nghiên cứu cơ chế khử oxy trên điện cực rắn, phản ứng của các chất hữu cơ trên điện cực, sự thụ động của kim loại, ...

3/ Sự phân cực nồng độ:

Khi không có dòng điện chạy qua thì nồng độ chất phản ứng ở khu vực điện cực (C) bằng nồng độ trong thể tích dung dịch (C^*), tức là $C = C^*$

và điện thế điện cực φ^{cb} bằng:

$$\varphi^{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C^*$$

Khi có dòng điện i_c đi qua thì nồng độ chất phản ứng ở sát điện cực giảm xuống đến C (mô hình Nernst) và:

$$\varphi_{i_c} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C$$

Theo công thức (2.19):

$$i_{kt(c)} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$$

Với một chế độ làm việc nhất định, một dung dịch nhất định Z, D, δ là những hằng số nên $ZF \frac{D}{\delta} = K$.

Vi vậy, khi $C = 0$ thì ta có $i_{gh(c)} = KC^*$ suy ra:

$$C^* = \frac{i_{gh(c)}}{K} \quad (2.30)$$

$$C = \frac{i_{gh(c)}}{K} - \frac{i_{kt(c)}}{K} = \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{K} \quad (2.31)$$

mặc khác:

$$\Delta\varphi_{nongdo} = \varphi_{i_c} - \varphi_{cb}$$

nên:

$$\Delta\varphi_{nongdo} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C^*} = \frac{RT}{ZF} \ln \left(1 - \frac{i_{kt(c)}}{i_{gh(c)}} \right) \quad (2.32)$$

Như vậy, khi $\Delta\varphi_{nongdo} \rightarrow -\infty$ khi $i_{kt(c)} = i_{gh(c)}$. Nhưng trong thực tế $\Delta\varphi_{nongdo}$ không tiến tới $-\infty$ vì có các ion khác tiếp tục phóng điện.

Từ (2.32) có thể rút ra:

$$i_{kt(c)} = i_{gh(c)} \left[1 - \exp\left(\frac{ZF\Delta\varphi_{nongdo}}{RT}\right) \right] \quad (2.33)$$

- Khi $\Delta\varphi_{nongdo} = 0$ thì $i_{kt(c)} = 0$, nghĩa là tại điện thế cân bằng thì mật độ dòng điện bằng 0.
- Khi $\Delta\varphi_{nongdo}$ rất dương, ta có thể hy vọng có dòng anot cực lớn, nhưng điều này không xảy ra vì nồng độ bề mặt đạt tới giá trị ứng với bão hòa (ví dụ hòa tan anot kim loại).

4/ Ảnh hưởng của dòng điện di cư và chất điện giải trợ đến mật độ dòng giới hạn:

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

- Do khuếch tán: dòng khuếch tán i_{kt} .
- Do chuyển động của ion đến điện cực dưới tác dụng của điện trường, dòng di cư i_m .

4.1. Trường hợp cation phóng điện ở catốt:

$$i_c = i_{kt} + i_m$$

i_m là dòng di cư, trong trường hợp này cùng chiều với dòng khuếch tán i_{kt} .

$$i_m = i_c \cdot t_+$$

t_+ là số vận chuyển của cation.

$$i_{kt} = i_c - i_m = i_c(1 - t_+) = i_c \cdot t_- \quad (2.34)$$

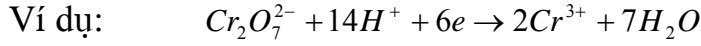
t_- là số vận chuyển của anion.

4.2. Trường hợp anion phóng điện ở anốt:

$$i_{kt} = i_a(1 - t_-) = i_a t_+ \quad (2.35)$$

i_a tốc độ ỏ anốt.

4.3. Trường hợp anion phóng điện ở catốt:

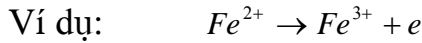


Chiều chuyển động của ion dưới tác dụng của điện trường và khuếch tán ngược chiều nhau nên:

$$i_c = i_{kt} - i_m = i_{kt} - i_c t_-$$

$$i_{kt} = i_c(1 + t_-) \quad (2.36)$$

4.4. Trường hợp cation phóng điện ở anốt:



Tương tự ta có: $i_{kt} = i_a(1 + t_+) \quad (2.37)$

Thay giá trị i_{kt} từ công thức $i_{kt} = ZF \frac{D(C^* - C)}{\delta}$ vào các công thức (2.34),

(2.35), (2.36), (2.37), ta có dòng điện giới hạn sau:

$$i_{gh}^c = \frac{ZF}{1 - t_+} \frac{D}{\delta} C^* : \text{cho trường hợp cation phóng điện ở catốt (a)}$$

$$i_{gh}^c = \frac{ZF}{1 + t_-} \frac{D}{\delta} C^* : \text{cho trường hợp anion phóng điện ở catốt (b)}$$

$$i_{gh}^a = \frac{ZF}{1 - t_-} \frac{D}{\delta} C^* : \text{cho trường hợp anion phóng điện ở anốt (c)}$$

$$i_{gh}^a = \frac{ZF}{1 + t_+} \frac{D}{\delta} C^* : \text{cho trường hợp cation phóng điện ở anốt (d)}$$

Nhưng khi trong dung dịch có những chất điện giải trở không tham gia vào quá trình điện cực mà chỉ đóng vai trò chuyển điện tích, thì dòng di cư của các ion tham gia phản ứng sẽ nhỏ đi. Ví dụ: $i_{gh}^c = \frac{ZF}{1 - \chi t_+} \frac{D}{\delta} C^*$

Trong đó: $\chi = \frac{x}{x + x'}$

x, x' là độ dẫn điện riêng của ion tham gia và không tham gia vào quá trình điện cực. Khi $x' \gg x$ thì $\chi \rightarrow 0$ và: $i_{gh}^c = ZF \frac{D}{\delta} C^*$

Như vậy, khi có dư chất điện giải trở thì dòng di cư i_m trên thực tế bị loại trừ.

5/ Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực phẳng:

5.1. Phương trình Cottrel:

Ở trên ta xét quá trình khuếch tán ổn định, nghĩa là tốc độ khuếch tán không thay đổi theo thời gian. Ở đây ta xét quá trình khuếch tán không ổn định trong đó tốc độ của quá trình thay đổi theo thời gian.

Xét phản ứng đơn giản: $O + ne = R$

Áp dụng định luật Fick II, ta có:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

Giả thiết quá trình tiến hành ở điện thế không đổi $\varphi = const$.

Muốn giải phương trình (2.38) phải dùng điều kiện biên:

$$C(x,0) = C_0^* = \text{nồng độ ban đầu của chất O.}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x,t) = C_0^* \text{ khi } x \rightarrow \infty$$

$$C(0,t) = 0 \text{ với } t > 0$$

Giải phương trình (2.38) bằng phương pháp chuyển đổi Laplace, ta có:

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = i_{gh}(t) \quad (2.39)$$

Đây là phương trình Cottrel.

Trong đó: A: là diện tích điện cực.

Quan hệ bậc 1 giữa $i_{gh}(t)$ và $\frac{1}{t^{1/2}}$ đã được thực nghiệm xác định là đúng. Do đó ta thấy rằng càng tăng thời gian điện phân thì $i_{gh}(t)$ càng giảm và không thể có chế độ khuếch tán ổn định được. Khi $t \rightarrow \infty$ thì $i_{gh}(t) \rightarrow 0$.

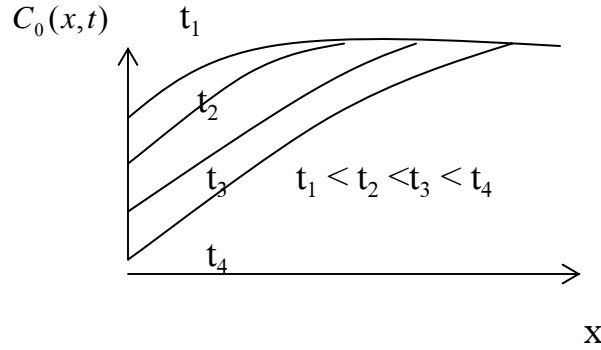
Quan hệ bậc 1 giữa $i_{gh}(t)$ và $\frac{1}{t^{1/2}}$ rất thuận lợi để xác định hệ số khuếch tán ở sát bề mặt điện cực.

5.2. Phân bố nồng độ:

Biến đổi Laplace ta có phương trình sau:

$$\left[\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} = \frac{C_0^*}{\sqrt{\pi D_0 t}} \quad (2.40)$$

Ta thấy gradient nồng độ của chất bị khử trên mặt điện cực tỉ lệ nghịch với căn bậc 2 của t.



Hình 2.9. Phân bố nồng độ Chất O ở bề mặt catốt khi $\varphi = const$

6/ Phương trình khuếch tán không ổn định đối với điện cực cầu:

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

- Điều kiện giới hạn thứ nhất:

$$\text{khi } t = 0, C(r, 0) = C_0^*$$

- Điều kiện giới hạn thứ hai:

$$r = r_0 \text{ khi } t > 0 \text{ thì } C(r, t) = C_0(r_0, t) = 0 \text{ (khi phân cực lớn)}$$

Khi chuyển từ tọa độ Descartes sang tọa độ cầu, ta có phương trình:

$$\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial t} = D_0 \left(\frac{2\partial C}{r\partial r} + \frac{\partial^2 C_0(r, t)}{\partial^2 r} \right) \quad (2.41)$$

Giải phương trình (2.41) trong các điều kiện giới hạn như trên ta được:

- Khi $r = r_0$ thì:

$$\left(\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial t} \right)_{r=r_0} = \frac{C_0^*}{\sqrt{\pi D_0 t}} + \frac{C_0^*}{r_0} \quad (2.42)$$

Phương trình trên gồm 2 số hạng: số hạng thứ nhất tương ứng với gradient nồng độ trên điện cực phẳng. Số hạng này tỉ lệ nghịch với \sqrt{t} ; số hạng thứ hai là hằng số.

- Khi t nhỏ thì số hạng thứ nhất lớn hơn số hạng thứ hai nhiều lần và sự khuếch tán đến bề mặt hình cầu giống như đến bề mặt phẳng.
- Khi t tăng thì số hạng thứ nhất giảm và số hạng thứ hai tăng lên một cách tương đối. Nếu $t \rightarrow \infty$ thì: $\left(\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} \right)_{r=r_0} = \frac{C_0^*}{r_0}$ và dòng tiến

tới giá trị không đổi:

$$i_{gh} = nF \frac{D_0 C_0^*}{r_0}$$

(2.43)

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

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

Trên đường cong phân cực toàn phần gồm 3 khu vực chính:

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

Nhiệm vụ của phần này là tìm được phương trình tổng quát cho cả 3 khu vực trên.

Xét phản ứng: $O + ne \rightleftharpoons R$

$$i = \vec{i} + \overset{\leftarrow}{i} = K_2 C_R' e^{\alpha n f (\varphi - \varphi_1)} - K_1 C_O' e^{-(1-\alpha) n f (\varphi - \varphi_1)} \quad (2.44)$$

trong đó:

$C'_o = C_o^* e^{-Zf\phi_1}$: là nồng độ của dạng oxy hóa trong lớp kép.

(2.44a)

$C'_R = C_R^* e^{-Zf\phi_1}$: là nồng độ của dạng khử trong lớp kép.

(2.44b)

C_o^*, C_R^* : là nồng độ dạng oxy hóa và khử trong dung dịch.

Trong phân động học ở trên ta giả thiết khuếch tán nhanh, cho nên nồng độ chất phản ứng ở sâu trong dung dịch và ở trên bề mặt điện cực (tiếp cận với lớp kép) coi như bằng nhau. Trong thực tế thì nồng độ chất phản ứng ở sát bề mặt điện cực nhỏ hơn nồng độ của nó ở sâu trong dung dịch nếu như tốc độ phóng điện nhanh hơn tốc độ khuếch tán. Do đó, phải hiệu chỉnh lại nồng độ chất phản ứng trong phương trình (2.44), (2.44a) và (2.44b).

Ở phần động học ta có: $i = ZF \frac{D}{\delta} (C^{ba} - C)$

Trong đó:

C^{ba} : kí hiệu chung cho nồng độ ban đầu của chất phản ứng (ở sâu trong dung dịch) ở dạng oxy hóa (C_o^*) và ở dạng khử (C_R^*).

C : kí hiệu chung cho nồng độ của chất phản ứng ở dạng oxy hóa (C_o) và ở dạng khử (C_R) trong khu vực sát bề mặt điện cực.

Khi $C = 0$ thì $i \rightarrow i_{gh}$: $i_{gh} = ZF \frac{D}{\delta} C^{ba}$

Do đó: $i = ZF \frac{D}{\delta} (C^{ba} - C) = i_{gh} - ZF \frac{D}{\delta} C = i_{gh} - i_{gh} \frac{C}{C^{ba}}$

Suy ra:
$$C = C^{b\hat{a}} \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right)$$

Cụ thể là:
$$C_R = C_R^{b\hat{a}} \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) \text{ hoặc } \frac{C_R}{C_R^{b\hat{a}}} = \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right)$$

$$C_O = C_O^{b\hat{a}} \left(\frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) \text{ hoặc } \frac{C_O}{C_O^{b\hat{a}}} = \left(\frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right)$$

Thay C_O^* và C_R^* trong (2.44a) và trong (2.44b) bằng C_O và C_R ta có:

$$C_O'' = C_O e^{-Zf\varphi_1} = C_O^* \left(\frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) e^{-Zf\varphi_1} = C_O' \left(\frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right)$$

$$C_R'' = C_R e^{-Zf\varphi_1} = C_R^* \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) e^{-Zf\varphi_1} = C_R' \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right)$$

trong đó: C_O'', C_R'' là nồng độ chất oxy hóa và chất khử trong lớp kép khi đã có sự hiệu chỉnh nồng độ cho khuếch tán.

Thay các giá trị C_O và C_R trong các phương trình

$\vec{i} = i_c = -K_1 C_{Ox} e^{-(1-\alpha)nf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)}$ và $\overleftarrow{i} = i_a = K_2 C_R e^{anf(\varphi^{cb} + \eta - \varphi_1)}$ bằng C_O'', C_R'' ta có:

$$i = K_2 C_R'' \left(\frac{i_{gh}^R - i}{i_{gh}^R} \right) e^{anf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' \left(\frac{i_{gh}^O - i}{i_{gh}^O} \right) e^{-(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi_1)} \quad (2.45)$$

$$\text{hay: } i = i_0 \left(\frac{C_R}{C_R^*} e^{anf\eta} - \frac{C_O}{C_O^*} e^{-(1-\alpha)nf\eta} \right)$$

Khi $C_R^* = C_O^*$ thì $i_{gh}^O = i_{gh}^R$

$$\text{Từ (2.45) ta có: } \frac{i}{i_{gh} - i} = K_2 C_R'' e^{anf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' e^{-(1-\alpha)nf(\varphi_M - \varphi_1)} \quad (2.46)$$

Đây là phương trình tổng quát cho cả 3 khu vực không chế động học, quá độ và khuếch tán.

Đặt: $i_{phong} = K_2 C_R'' e^{mf(\varphi_M - \varphi_1)} - K_1 C_O'' e^{-(1-\alpha)mf(\varphi_M - \varphi_1)} = \text{tốc độ phóng điện}.$

Ta có:
$$\frac{i}{i_{gh} - i} = i_{phong} \Rightarrow \frac{i_{gh} i}{i_{gh} - i} = i_{phong} i_{gh}$$

Rút ra:
$$\frac{i}{i_{gh} - i} = \frac{i_{phong}}{i_{gh}} \Rightarrow \frac{i}{i_{gh} - i + i} = \frac{i_{phong}}{i_{gh} + i_{phong}}$$

Rút ra:
$$\frac{i}{i_{gh}} = \frac{i_{phong}}{i_{gh} + i_{phong}} \Rightarrow i = \frac{i_{phong} i_{gh}}{i_{gh} + i_{phong}}$$

(2.47)

Từ phương trình (2.47) ta có ***nhận xét*** sau:

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

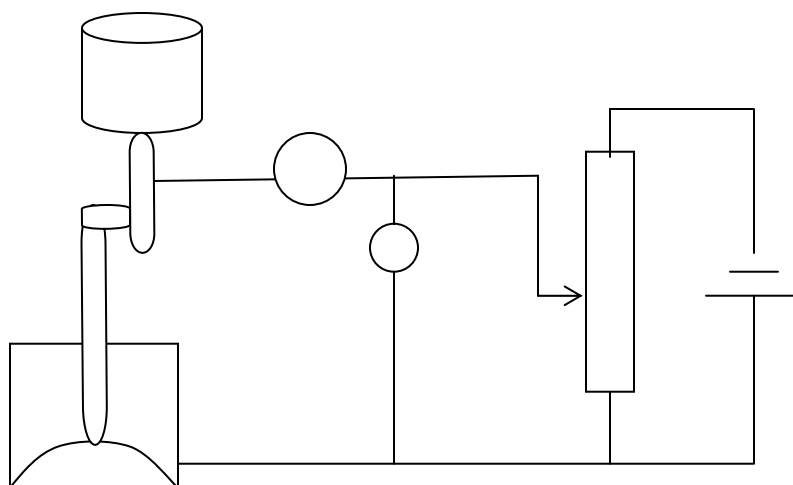
Phương trình (2.47) có thể được viết lại như sau:

$$\frac{1}{i} = \frac{i_{phong} + i_{gh}}{i_{gh} i_{phong}} = \frac{1}{i_{gh}} + \frac{1}{i_{phong}} \quad (2.48)$$

IV. Cực phổ:

4.1. Nguyên lí:

Phương pháp phân tích cực phổ được Herovski phát hiện năm 1927. Đến nay đã phát triển thành hệ thống lý thuyết tương đối hoàn chỉnh. Sơ đồ lý thuyết của phương pháp được mô tả ở hình 2.10.



Hình 2.10. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp cực phổ.

Thủy ngân từ bình B qua mao quản K nhỏ vào bình điện phân A với tốc độ 20-30 giọt trong một phút. Cần nhỏ giọt để tạo nên bề mặt luôn đổi mới, tinh khiết:

Dòng điện đo bằng mA (hay μA); điện thế đo bằng Volt (V). Điện thế đi qua bình điện phân (U) bằng:

$$U = \varphi_a - \varphi_c + IR$$

φ_a , φ_c : điện thế điện cực anốt, catốt tương ứng.

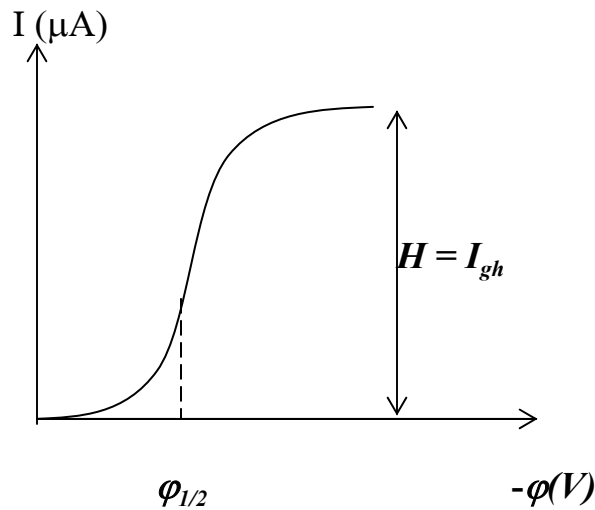
I : cường độ dòng điện

R : điện trở dung dịch.

Dòng điện đi qua bình điện phân rất nhỏ vì bề mặt điện cực nhỏ và chất điện giải có độ dẫn điện lớn nên $I.R$ có thể bỏ qua được. Bề mặt điện

cực phụ rất lớn nên điện thế φ_a của nó thực tế không đổi. Trong trường hợp đó dòng điện đi qua bình điện phân chỉ phụ thuộc vào điện thế điện cực thủy ngân nhỏ giọt φ_c .

Khi có ion tham gia phản ứng ở điện cực thì ở khoảng điện thế nhất định đường cong vôn-ampe có dạng như hình 2.11.



Hình 2.11. Sóng cực phổ

Điện thế điện cực tại mật độ dòng điện bằng 1/2 mật độ dòng giới hạn (i_{gh}) gọi là **thế bán sóng** $\varphi_{1/2}$

Nếu chúng ta điện phân dung dịch tinh khiết của vật chất nghiên cứu thì:

$$i_{gh} = i_{kt} + i_m + i_z$$

i_z là dòng tích điện để nạp lớp kép trên các giọt thủy ngân mới tạo thành. Để loại trừ dòng tích điện thì trong các máy cực phổ có một hệ thống mạch đặc biệt. Để loại trừ dòng di cư i_m ta cho thêm vào dung dịch một chất

điện giải trở (nền) có độ dẫn điện lớn và nồng độ lớn gấp 100 lần nồng độ vật chất cần nghiên cứu.

Sử dụng các công thức tính i_{gh} , Incôvít đã đưa ra phương trình sau (gọi là **phương trình Incôvít**):

$$I_{tb}^{gh} = 605nD_0^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C_o^* \quad (2.49)$$

Trong đó:

I_{tb}^{gh} : cường độ dòng điện trung bình (mA)

n : hóa trị của ion cần xác định

D_0 : hệ số khuếch tán (cm²/s)

m : khối lượng thủy ngân thoát từ mao quản trong một giây (mg/s)

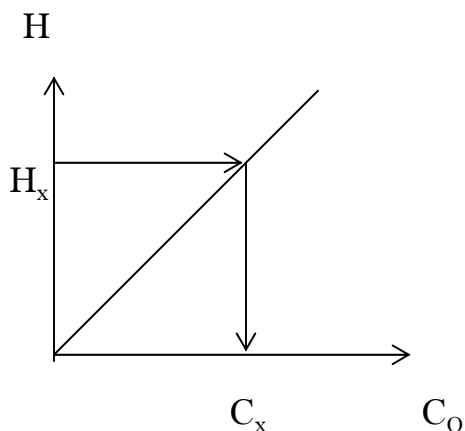
τ : thời gian sống của giọt

C_o^* : nồng độ ion m (mol/l)

Với một dạng ion, một dạng mao quản, tất cả các đại lượng trong công thức (2.49) có thể gộp lại thành hằng số K. Hằng số K này có thể xác định bằng thực nghiệm.

Vậy:
$$I_{tb}^{gh} = KC_o^* \quad (2.50)$$

Phân tích cực phổ dung dịch có nồng độ đã biết, thiết lập đồ thị phụ thuộc chiều cao sóng H (tức I_{gh}) vào nồng độ ion, ta được đường chuẩn (Hình 2.12).



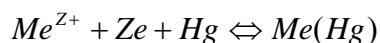
Hình 2.12. Đường chuẩn

Sau đó phân tích bằng cực phổ (với cùng một thiết bị đã lập đường chuẩn) đối với dung dịch chưa biết nồng độ, đo chiều cao sóng H_x rồi từ đường chuẩn tìm nồng độ C_x của dung dịch.

Đó chính là cơ sở của phương pháp phân tích định lượng bằng cực phổ. Tuy nhiên phương pháp cực phổ còn dùng để phân tích định tính nhờ điện thế bán sóng $\varphi_{1/2}$.

Bây giờ ta sẽ chứng minh thế bán sóng $\varphi_{1/2}$ là tiêu chuẩn để phân tích định tính bằng phương pháp cực phổ.

Thật vậy trên điện cực thủy ngân xảy ra phản ứng:



Khi ấy điện thế điện cực được diễn tả bởi công thức sau:

$$\varphi = \varphi_{hh}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_{Me^{Z+}}}{C_{hh}} \quad (2.51)$$

Theo Herovski và Incovit thì nồng độ của hỗn hống tỷ lệ thuận với mật độ dòng điện:

$$C_{hh} = K_1 i_{kt}$$

(2.52)

Mặt khác:
$$C_{Me^{Z+}} = \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{K} \quad (2.53)$$

Thế vào (2.51) ta có:
$$\varphi = \varphi_{hh}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K_1 K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} \quad (2.54)$$

Khi
$$i_{kt(c)} = \frac{i_{gh}}{2} \Rightarrow \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} = 0$$

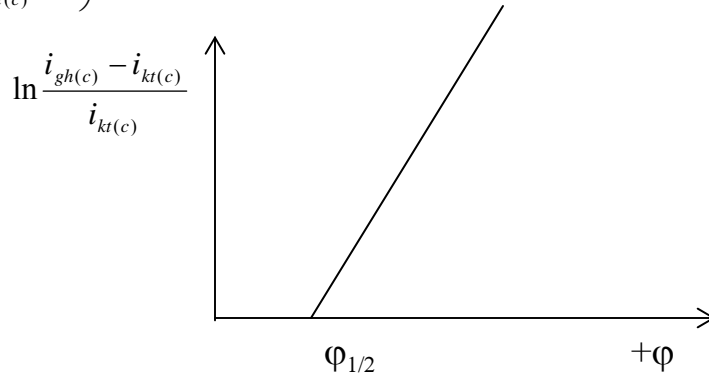
Thì
$$\varphi = \varphi_{1/2} = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K_1 K = const \quad (2.55)$$

Cuối cùng ta có:
$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} \quad (2.56)$$

Tóm lại thế bán sóng không phụ thuộc vào nồng độ của ion bị khử mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của ion và là thông số đặc trưng cho ion trong dung dịch thí nghiệm.

Từ phương trình (2.56) có thể tìm được số điện tử tham gia phản ứng điện hóa dựa vào độ dốc của đường thẳng biểu diễn quan hệ:

$$\varphi = f \left(\ln \frac{i_{gh(c)} - i_{kt(c)}}{i_{kt(c)}} \right)$$



Hình 2.13. Đồ thị xác định số điện tử tham gia phản ứng và $\varphi_{1/2}$

Số điện tử tham gia phản ứng càng nhiều thì đường thẳng càng dựng đứng. Giao điểm của đường thẳng với trục điện thế chính là thế bán sóng $\Phi_{1/2}$.

Chú ý: phương trình (2.56) chỉ đúng với các phản ứng thuận nghịch.