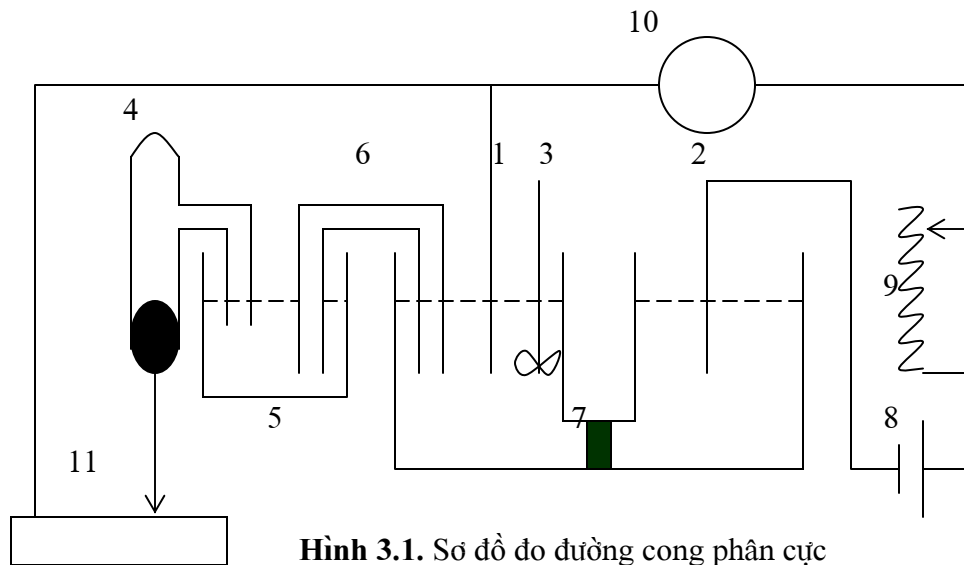


### Chương 3: CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

#### I. Phương pháp cổ điển:

##### 1/ Đo đường cong phân cực ( $\varphi - I$ ):

##### a/ Mô tả phương pháp:



**Hình 3.1.** Sơ đồ đo đường cong phân cực

1. Điện cực nghiên cứu; 2. Điện cực phụ; 3. Máy khuấy; 4. Điện cực so sánh; 5. Bình trung gian; 6. Xiphông; 7. Màng xốp; 8.Ắc qui; 9. Điện trở; 10. mA mét; 11. Vôn mét điện tử.

Điện cực nghiên cứu 1 nằm trong dung dịch có máy khuấy 3, điện cực phụ 2. Màng xốp 7 ngăn riêng hai phần của bình đo. Bình trung gian 5 đựng KCl bão hòa. Xiphông 6 có mao quản uốn cong sao cho mút của nó càng gần điện cực nghiên cứu 1 càng tốt (giảm điện thế rơi, cũng không nên đặt quá gần để tránh che lấp điện cực). Dòng điện do ắc qui 8 cung cấp và điều chỉnh bằng điện trở 9 đo bằng mA mét 10. Điện thế điện cực so với điện cực so sánh đo bằng vôn mét điện tử 11. Cho  $i$  đo  $\varphi$ . Vẽ đường cong  $\varphi - i$ .

##### b/ Những nguyên nhân gây sai số:

- Sai số do phương pháp:
  - Phân bố dòng điện không đều, điện cực bị che khuất.
  - Điện thế rơi trong dung dịch chất điện giải.

Những sai số này phụ thuộc vào cấu tạo, hình dáng, kích thước, vị trí của điện cực, dạng và vị trí mao quản dùng trong đo điện thế.

- Sai số do bản chất quá trình xảy ra trên điện cực:
  - Bề mặt điện cực không đồng nhất.
  - Bề mặt điện cực bị thay đổi khi dòng điện đi qua.

## 2/ Phương pháp động học nhiệt độ của Gorbachev S.V:

Đo đường cong phân cực tại các nhiệt độ khác nhau. Thường nhiệt độ thay đổi từ  $20^{\circ}\text{C} \div 80^{\circ}\text{C}$ .

Sử dụng công thức:

$$\log i = B - \frac{\Delta G_{hq}}{2.303RT} \quad (3.1)$$

Trong đó:

$\Delta G_{hq}$ : năng lượng kích động có hiệu quả

B: hằng số không phụ thuộc nhiệt độ

Vẽ sơ đồ  $\log i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , tại  $\eta = \text{const}$  ta được một đường thẳng và tính được  $\Delta G_{hq}$

theo độ dốc của đường thẳng đó.

Trường hợp có phân cực hóa học (quá trình bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích) thì năng lượng kích động  $\Delta G_{hq}$  khoảng từ 10000 đến 30000 cal/mol và giảm xuống khi tăng  $\eta$ . Khi phân cực nồng độ là chủ yếu thì  $\Delta G_{hq}$  khoảng từ 2000 đến 6000 cal/mol.

## II. Phương pháp quét thế vòng (Cyclic Voltammetry) và quét thế tuyến tính (Linear Sweep Voltammetry):

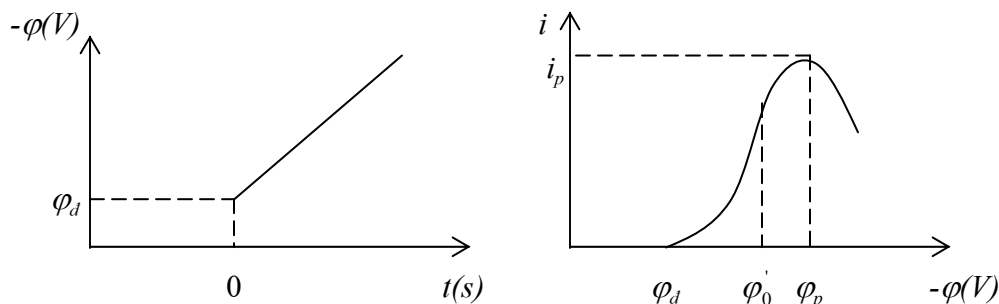
### 1/ Mở đầu:

Trong phương pháp này điện thế được biến thiên tuyến tính theo thời gian từ 0.000V/s đến 1.000 V/s. Thường người ta ghi dòng như hàm số của điện thế. Vì điện thế biến thiên tuyến tính nên cách ghi trên cũng tương đương với ghi dòng theo thời gian.

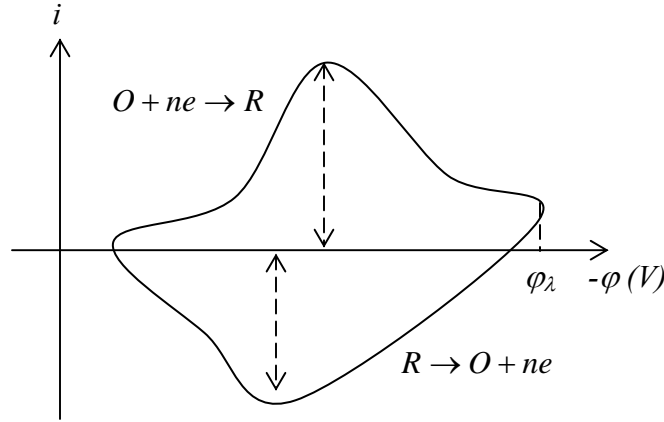
Xét quá trình khử:  $O + ne \rightleftharpoons R$

Nếu quét từ điện thế đầu tiên  $\varphi_d$  dương hơn điện thế điện cực tiêu chuẩn danh nghĩa  $\varphi_0$  ( $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R}$ ) thì chỉ có dòng không Faraday đi qua.

Khi điện thế đạt tới  $\varphi_0$  thì sự khử bắt đầu và có dòng Faraday đi qua. Điện thế càng dịch về phía âm, nồng độ bề mặt chất oxy hóa giảm xuống và sự khuếch tán tăng lên, do đó dòng điện cũng tăng lên. Khi nồng độ chất oxy hóa giảm xuống đến không ở sát bề mặt điện cực thì dòng điện đạt cực đại, sau đó lại giảm xuống vì nồng độ chất oxy hóa trong dung dịch bị giảm xuống. (Hình 3.2 và 3.3)



Khi quét thế ngược lại về phía dương, chất khử (R) bị oxy hóa thành chất oxy hóa (O) khi điện thế quay về đến  $\varphi'_0$  và dòng anot đi qua.



**Hình 3.4.** Qua hệ giữa dòng và điện thế trong quét thế vòng.

$i_{pa}, i_{pc}$  : dòng cực đại anot và catốt

$\varphi_a, \varphi_c$  : điện thế cực đại anot và catốt.

$\lambda, \varphi_\lambda$  : thời điểm và điện thế bắt đầu quét ngược lại

## 2/ Quét thế vòng trên điện cực phẳng:

Xét phản ứng:  $O + ne \rightarrow R$  và lúc đầu trong dung dịch chỉ có chất O.

Chiều quét từ điện thế đầu  $\varphi_d$  sang âm hơn.

Giải phương trình khuếch tán:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2a)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2b)$$

với các điều kiện biên:

$$t = 0, x = 0, C_O = C_O^*, C_R = 0$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty, C_O = C_O^*, C_R = 0$$

$$t > 0, x = 0,$$

$$D_O \left[ \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

(tức tổng dòng vật chất từ bề mặt đi ra và từ ngoài đến bề mặt phải bằng không)

$$0 < t < \lambda \quad \varphi = \varphi_d - vt$$

$$t > \lambda \quad \varphi = \varphi_d - v\lambda + v(t - \lambda)$$

$v$  là tốc độ quét thế (V/s),  $\lambda$  là giá trị của  $t$  khi đổi chiều quét thế.

## a/ Hệ thống thuận nghịch :

Điều kiện biên cuối cùng cho hệ thống thuận nghịch:

$$\left[ \frac{C_0(x,t)}{C_R(x,t)} \right]_{x=0} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{O'}) \right]$$

Giải phương trình (3.2) bằng chuyển đổi Laplace theo các điều kiện biên như trên, ta được kết quả như sau:

$$I = nFAC_o^* (\pi D_o \sigma)^{1/2} \chi(\sigma) \quad (3.3)$$

trong đó:

$$\sigma = \left[ \frac{nF}{RT} \right] v$$

$$\sigma = \left[ \frac{nF}{RT} \right] (\varphi_d - \varphi) \quad (3.4)$$

Như vậy, dòng điện phụ thuộc vào căn bậc 2 của tốc độ quét thế. Giá trị của "hàm số dòng"  $\{\pi^{1/2} \chi(\sigma)\}$  được ghi trong các bảng riêng và có giá trị cực đại là 0.4463 tại thế khử cực đại pic  $\varphi_{p,c}$ :

$$\varphi_{p,c} = \varphi_{O'} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{D_o}{D_R} \right]^{1/2} - \frac{0.0285}{n} \quad (3.5)$$

hay 
$$\varphi_{p,c} = \varphi_{1/2}^{cb} - \frac{0.0285}{n}$$

trong đó 
$$\varphi_{1/2}^{cb} = \varphi_{O'} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{D_o}{D_R} \right]^{1/2}$$

Dòng cực đại tính bằng Ampe:

$$I_{p,c} = -2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (3.6)$$

trong đó:

A: diện tích điện cực (cm<sup>2</sup>)

D<sub>o</sub>: hệ số khuếch tán (cm<sup>2</sup>/s)

C<sub>o</sub><sup>\*</sup>: tính theo (mol/cm<sup>3</sup>); v tính theo (V/s).

Hiệu số điện thế pic ( $\varphi_{p,c}$ ) và điện thế nửa pic ( $\varphi_{p/2,c}$ ) tại  $I = I_{p/2,c}$  là:

$$|\varphi_{p,c} - \varphi_{p/2,c}| = 2.2 \frac{RT}{nF} = \frac{56.6}{n} mV \text{ tại } 298 \text{ K} \quad (3.7)$$

Nếu chiều quét thế bị đổi sau khi vượt qua thế pic khử thì sóng von - ampe có dạng như hình 3.5.

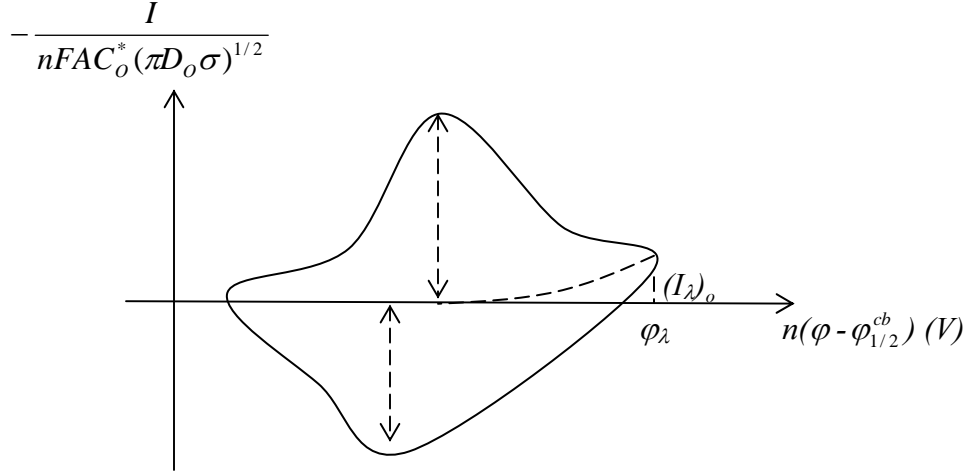
Khi  $\varphi_\lambda$  vượt qua  $\varphi_{p,c}$  ít nhất  $\frac{35}{n} mV$  thì:

$$\varphi_{p,a} = \varphi_{1/2}^{cb} + \frac{0.0285}{n} + \frac{x}{n}$$

trong đó:  $x = 0$  khi  $\varphi_\lambda \ll \varphi_{p,c}$  và  $x = 3 mV$  khi  $|\varphi_{p,c} - \varphi_\lambda| = \frac{80}{n} mV$

trong trường hợp này:

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 1 \quad (3.8)$$



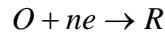
**Hình 3.5.** Đường cong von - ampe vòng của phản ứng thuận nghịch.

Hình dạng đường cong anốt luôn không đổi, không phụ thuộc vào  $\varphi_\lambda$ , nhưng giá trị của  $\varphi_\lambda$  thay đổi vị trí của đường anốt so với trục dòng điện.

Một thông số rất quan trọng cần kể đến là điện trở giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh  $R_\Omega$ . Điện trở này làm dịch chuyển điện thế điện cực nghiên cứu một đại lượng  $I_p \cdot R_\Omega$ , nó làm cho các pic tù đi, khoảng cách giữa  $\varphi_{p,a}$  và  $\varphi_{p,c}$  dẫn rộng hơn so với lý thuyết và dòng điện  $I_p$  thấp hơn. Cần nói thêm, dòng cực đại  $I_p$  tăng lên theo tốc độ quét nên  $I_p$  sẽ trở nên rất lớn khi  $v$  lớn.

#### **b/ Hệ thống bất thuận nghịch :**

Với phản ứng bất thuận nghịch loại:



thì đường cong von - ampe khi quét thế tuyến tính và quét thế vòng không khác nhau mấy, vì không thấy xuất hiện pic ngược.

Để giải phương trình Fick II (3.2a) và (3.2b) ta thêm điều kiện biên cho quá trình khử:

$$D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x \rightarrow 0} = k_c C_o(0,t) = k'_c \exp\{bt\} C_o(0,t)$$

trong đó:  $k_c = k'_c \exp\{bt\}$

$$k'_c = k_o \exp \left[ (-1-\alpha)n' \frac{F}{RT} (\varphi_d - \varphi_o') \right]$$

và  $b = (1-\alpha)n' F \frac{v}{RT}$

$n'$  là số điện tử trao đổi trong giai đoạn không chế. Giải phương trình Fick II với các điều kiện biên trên bằng phép biến đổi Laplace, ta có:

$$I = nFAC_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \left[ (1-\alpha)n' \frac{F}{RT} \right]^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (3.9)$$

Dòng điện cực đại tính bằng Ampe:

$$I_{p,c} = -2.99.10^5 n[(1-\alpha)n']^{1/2} AD_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (3.10)$$

Điện thế cực đại:

$$\varphi_{p,c} = \varphi_{o'} - \frac{RT}{(1-\alpha)n'F} \left[ 0.780 + \ln \frac{D_o^{1/2}}{k_o} + \frac{1}{2} \ln b \right] \quad (3.11)$$

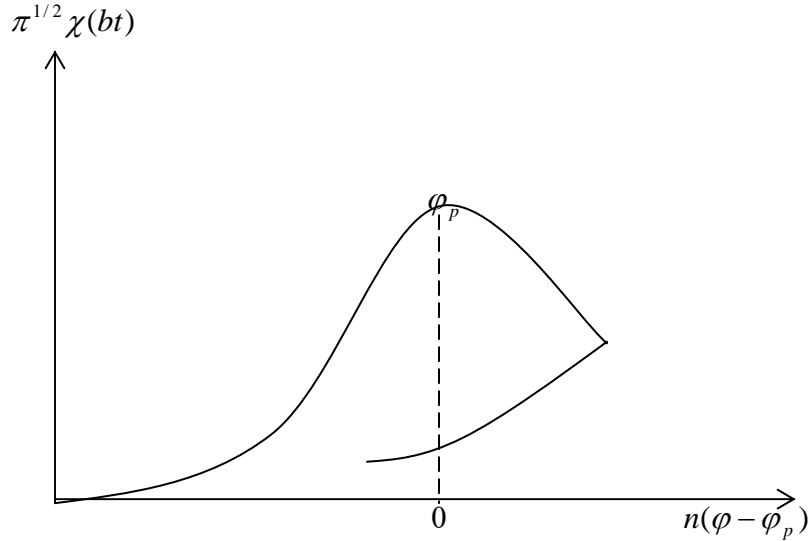
Kết hợp (3.10) và (3.11) ta có:

$$I_{p,c} = -0.227 nFAC_o^* k_o \exp \left[ \frac{-(1-\alpha)n'F}{RT} (\varphi_{p,c} - \varphi_{o'}) \right] \quad (3.12)$$

Theo giá trị cho ở bảng riêng ta tính được:

$$\begin{aligned} |\varphi_p - \varphi_{p/2}| &= \frac{47.7}{\alpha n'} (mV) \\ \text{và} \quad \left| \frac{d\varphi_p}{d \log v} \right| &= \frac{29.6}{\alpha n'} (mV) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Đường von - ampe (của sự khử) dịch chuyển về phía điện thế âm hơn so với hệ thống thuận nghịch.  $\varphi_p$  phụ thuộc vào tốc độ quét. Cực đại tù hơn và thấp hơn.



**Hình 3.6.** Quét thế tuyến tính cho hệ bất thuận nghịch (đường đứt là đường suy giảm của dòng).

### 3/ Quét thế vòng trên điện cực hình cầu:

Khi sử dụng điện cực hình cầu thì phải có hiệu chỉnh:

- Hệ thống thuận nghịch

$$I_{cầu} = I_{p,phàng} - \frac{nFAC_o^*D_o\phi(bt)}{r_o} \quad (3.14)$$

$r_o$  : bán kính cầu (cm)

$\phi(bt)$  : là hàm dòng (có thể tra ở bảng riêng thuận nghịch hay bất thuận nghịch)

Dòng pic (cực đại):

$$I_{p,c} = I_{p,phàng} - 0.725.10^5 \frac{nFAC_o^*D_o}{r_o} \quad (3.15)$$

- Hệ thống bất thuận nghịch

$$I_{cầu} = I_{p,phàng} - \frac{nFAC_o^*D_o\phi(bt)}{r_o} \quad (3.16)$$

$$I_{p,c} = I_{p,phàng} - 0.670.10^5 \frac{nFAC_o^*D_o}{r_o} \quad (3.17)$$

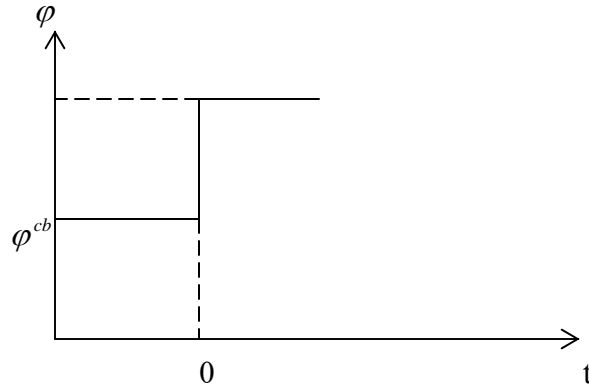
### III. Kỹ thuật xung điện thế, dòng điện và điện lượng:

#### 1/ Kỹ thuật xung và bậc điện thế:

##### 1.1. Phương pháp bậc điện thế (chronoamperometry)

Nguyên tắc của phương pháp như sau:

Cho điện thế điện cực biến đổi đột ngột từ điện thế cân bằng  $\varphi^{cb}$  đến một giá trị  $\varphi$  nào đó và đo sự phụ thuộc của dòng điện đáp ứng vào thời gian. Do đó phương pháp này gọi là phương pháp biến đổi điện thế từng bậc. (Hình 3.7)



**Hình 3.7.** Sự phụ thuộc điện thế vào thời gian

phương pháp này đòi hỏi phải có hai potentiostat.

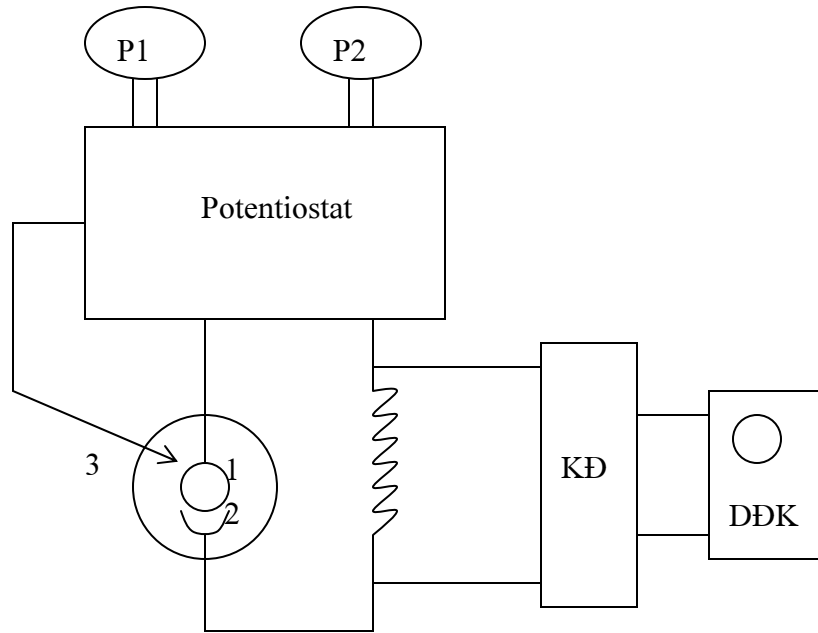
Xét phản ứng:  $O + ne \xrightarrow{k_1} R$

Giải phương trình Fick2 với các điều kiện biên xác định ta có:

$$i \approx i_0 \frac{nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \left(1 - \frac{2Q\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}\right) \quad (3.18)$$

với:

$$Q = \frac{k_1}{\sqrt{D_o}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_R}} = \frac{i_0}{nF} \left\{ \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \exp \left[ \frac{\alpha n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \right] + \frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} \exp \left[ \frac{-(1-\alpha) n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \right] \right\}$$



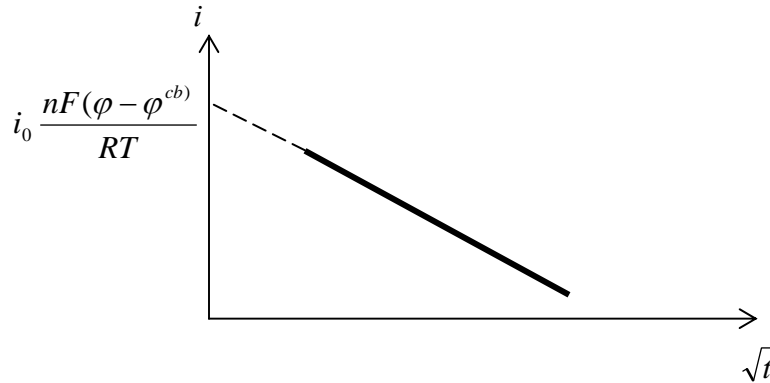
**Hình 3.8.** Sơ đồ đo của phương pháp bậc điện thế

P1, P2: các potentiostat 1 chiều; KĐ: máy khuếch đại; DĐK: dao động kí

1. Điện cực nghiên cứu; 2. Điện cực phụ; 3. Điện cực so sánh.

Phương trình (3.18) thích hợp để tính các thông số động học của phản ứng điện hóa từ các số liệu thực nghiệm.

Thật vậy, nếu vẽ đồ thị  $i = f(\sqrt{t})$  ta được một đường thẳng (Hình 3.8)



Ngoại suy tới  $t = 0$  thì đường thẳng cắt trục tung ở  $i_0 \frac{nF(\varphi - \varphi^{cb})}{RT}$  từ đó có thể suy ra  $i_0$  vì  $\varphi$  và  $\varphi^{cb}$  đã biết.

### 1.2. Phương pháp biến thiên từng bậc hiệu số điện thế:

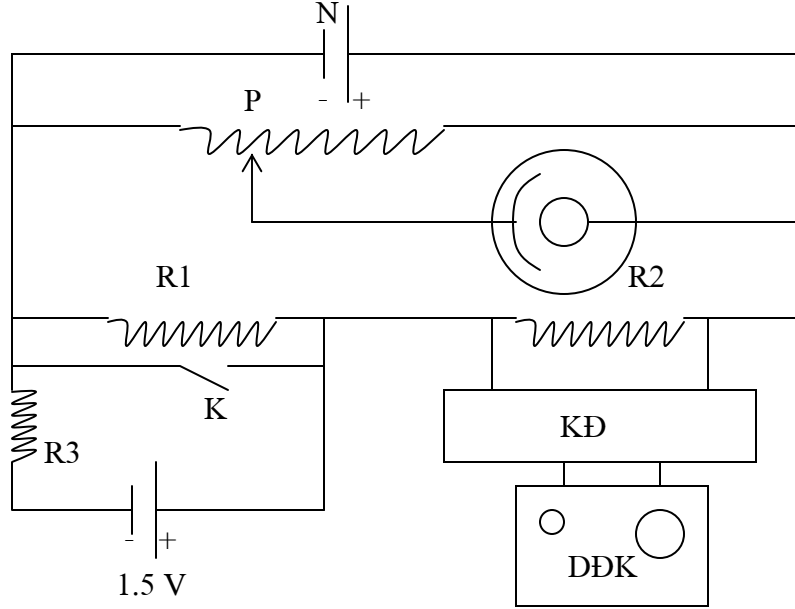
Phương pháp không cần đòi hỏi thiết bị potentiostat (do Phinstic và Delahay đưa ra năm 1957). Trong trường hợp này điện thế điện cực nghiên cứu bị thay đổi vì dòng



điện và điện thế rơi  $\Delta\varphi_\Omega$  cũng thay đổi ( $\Delta\varphi_\Omega = I.R_t$ ) trong đó  $R_t$  là tổng trở của mạch. Do đó:

$$(\varphi - \varphi^{cb}) + I.R_t = V$$

V: hiệu số điện thế của mạch đo.



**Hình 3.9.** Sơ đồ đo của phương pháp biến thiên từng bậc điện thế.

N. nguồn; KĐ. Khuyết đại; DĐK. Dao động kí; R1, R2, R3 điện trở.

Sơ đồ trên cho thấy bình đo chỉ có hai điện cực: điện cực nghiên cứu rất nhỏ và điện cực phụ rất lớn, nên coi điện cực phụ không bị phân cực.

Đầu tiên khóa K mở, và từ Potentiostat P ta cho vào điện cực một điện thế cân bằng  $\varphi^{cb}$ . Sau đó đóng khóa K và điện thế trong bình đột ngột biến thiên từ 2-5 mV. Do đó trong mạch xuất hiện dòng điện và điện thế rơi trên R2 (điện trở chuẩn). Điện thế này được khuếch đại và sau đó đo bằng dao động kí.

Điện trở tổng cộng ( $R_t$ ):

$$R_t = R_{dung dịch} + R1 + \text{điện trở trong của Potentiomet}$$

Dòng điện chạy qua mạch:

$$I = i_0 S \left\{ \frac{C_R}{C_R^*} \exp \left[ \frac{\alpha n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \right] - \frac{C_O}{C_O^*} \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F (\varphi - \varphi^{cb})}{RT} \right] \right\} \quad (3.19)$$

S: diện tích của điện cực nghiên cứu.

Biến đổi phương trình trên và thế các giá trị của  $C_O$ ,  $C_R$  tìm được bằng cách giải phương trình Fick II với các điều kiện xác định ta được:

$$I \approx i_0 S \frac{1}{\beta + 1} \cdot \frac{n F V}{RT} \left( 1 - \frac{2 Q \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (3.20)$$

với

$$\beta = \frac{i_0 R_t n F}{RT} \quad (3.21)$$

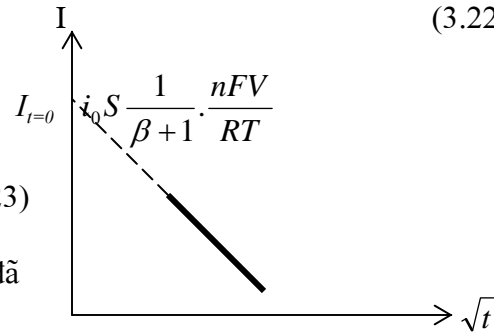
Nếu vẽ đồ thị thì  $i = f(\sqrt{t})$  ta được một đường thẳng (Hình 3.10). Nếu ngoại suy đến  $t = 0$  thì:

$$I_{t=0} \approx i_0 S \frac{1}{\beta + 1} \cdot \frac{nFV}{RT} \quad (3.22)$$

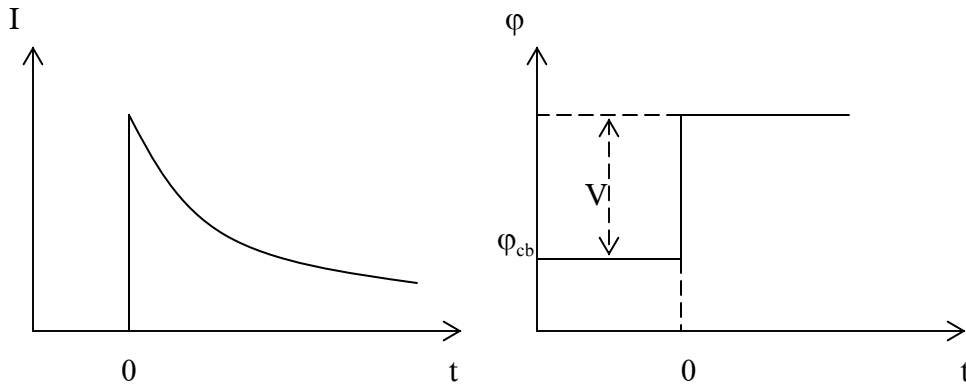
Thế (3.21) vào (3.22) ta được:

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \frac{1}{S} \frac{I_{t=0}}{V - I_{t=0} R_t} \quad (3.23)$$

Vế phải phương trình (3.23) chứa các đại lượng đã biết, do đó tính được  $i_0$ . Biết  $i_0$  ở các nồng độ  $C_o^*$  khác nhau khi  $C_R = \text{const}$  có thể tìm được hệ số chuyển điện tích  $\alpha$  và hằng số tốc độ  $k$ .



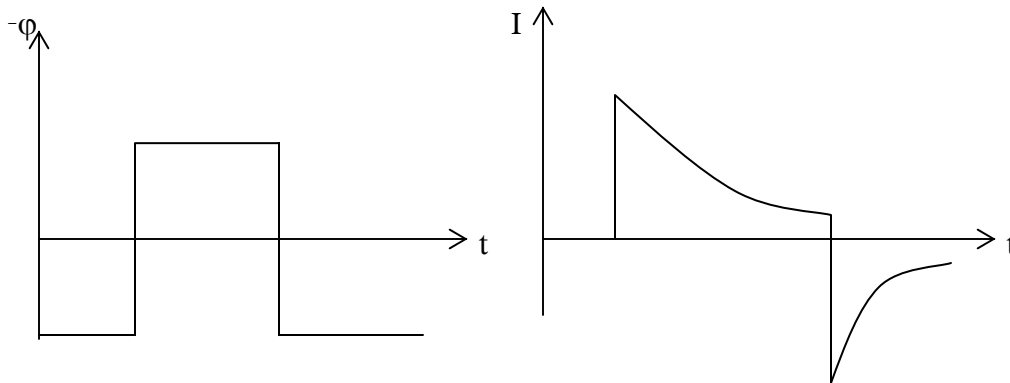
**Hình 3.10.**



**Hình 3.11.** Biến thiên dòng điện và điện thế theo thời gian

### 1.3. Phương pháp hai bậc điện thế:

Điện thế thay đổi theo hai bậc. Bậc điện thế thứ hai đảo ngược chiều phản ứng điện cực (Hình 3.12).



**Hình 3.12.** Biến thiên điện thế và dòng điện theo thời gian

Bậc đầu tiên xuất phát từ điện thế chưa có phản ứng điện hóa tới điện thế ứng với dòng khử giới hạn (lúc đầu trong dung dịch chỉ có chất O). Tại thời điểm  $t = \tau$ , điện thế

đảo chiều đến điện thế ban đầu và chất R bị oxy hóa. Phương trình cho điện cực phẳng như sau:

tại  $0 < t < \tau$

$$I = nFAD_o^{1/2} \frac{C_o^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.24)$$

tại  $t > \tau$

$$I = nFAD_o^{1/2} C_o^* \left\{ [\pi(t - \tau)]^{1/2} - (\pi)^{-1/2} \right\} \quad (2.25)$$

Phương pháp này có nhiều áp dụng:

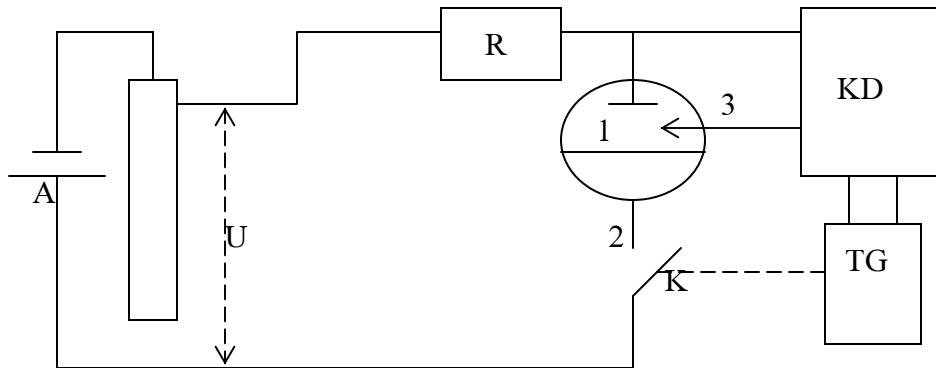
- Khi sản phẩm của phản ứng ban đầu (chất R của phản ứng  $O + ne \rightarrow R$ ) bị tiêu hao cho phản ứng hóa học đồng thể, quan sát dòng oxy hóa sẽ biết được mức độ của phản ứng hóa học đó.
- Khi bị khử thành R và nhiều phần tử khác. Sự oxy hóa R cho thông tin về cặp O/R.
- Khi R không bền nhưng thời gian tồn tại của nó lớn hơn  $\tau$  nhiều thì nghiên cứu sự oxy hóa của nó có thể tính được tốc độ suy giảm của R.

## 2/ Kỹ thuật xung dòng:

### 2.1. Phương pháp điện thế - thời gian (chronopotentiometry):

Nguyên tắc của phương pháp là đo sự phụ thuộc của điện thế tại một giá trị dòng không đổi hoặc dòng được biến đổi theo một qui luật xác định. Quan hệ  $I - t$  có thể chọn bất kì.

Sơ đồ để thu được mối quan hệ  $\varphi - t$  khi  $I = const$  được trình bày trên (hình 3.13):



**Hình 3.13.** Sơ đồ trong phương pháp xung dòng

1. Đ. cực nghiên cứu; 2. Đ. cực phụ; 3. Đ. cực so sánh; A.Ắc qui; KD. Kh. đại; TG. Tự ghi.

Điện trở R phải chọn sao cho  $R \gg R_{\text{bình điện phân}}$ . Trong trường hợp này:

$$I = \frac{U}{R + R_{\text{bình điện phân}}} = \frac{U}{R} = const$$

U là điện thế đưa vào từ chiết áp. Hiệu số điện thế giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh được thiết bị tự ghi ghi lại đồng thời với thời điểm đóng mạch K.

Để thu được những hệ thức đặc trưng cho phương pháp chronopotentiometry (thể thời) ta phải giải phương trình Fick II với các điều kiện biên sau:

$$t = 0, x = 0 \text{ thì } C_O^{bm} = C_O^* \text{ và } C_R^{bm} = 0$$

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty \text{ thì } C_O(\infty, t) = C_O^* \text{ và } C_R^{bm} = 0$$

Ngoài ra tổng dòng vật chất từ bề mặt đi ra và từ ngoài đến bề mặt phía bằng không:

$$D_O \left[ \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

Khi  $I = const$  thì điều kiện biên này có thể viết dưới dạng:

$$D_O \left[ \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D_R \left[ \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = const$$

(nghĩa là gradient nồng độ không phụ thuộc vào thời gian mặc dù nồng độ chất phản ứng giảm dần đến không)

*Thời gian  $\tau$  cần thiết để nồng độ chất phản ứng giảm dần xuống bằng không gọi là thời gian chuyển tiếp.*

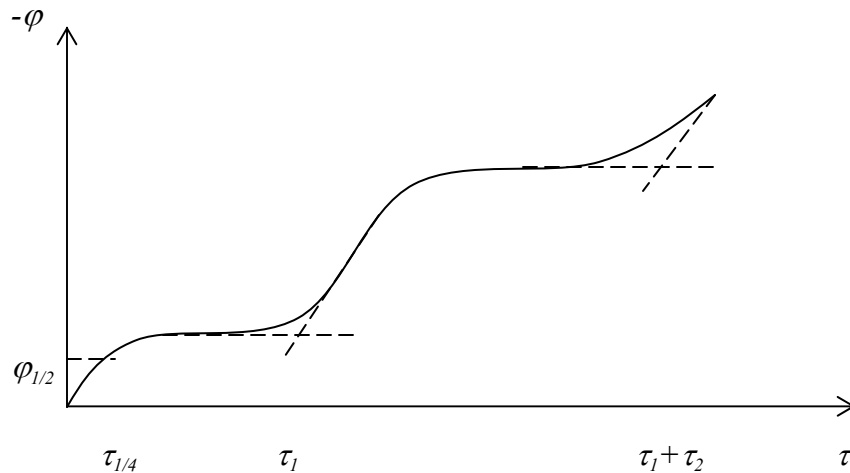
Theo Sand và Karaoglanov xác định được:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (3.26)$$

khi  $\ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} = 1$  (hay  $t = \frac{\tau}{4}$ ) thì phương trình (3.26) trở thành  $\varphi = \varphi_{1/2}$ . Do đó, thay vì dùng  $\varphi_{1/2}$  ta dùng  $\varphi_{1/4}$ . ta viết lại:

$$\varphi = \varphi_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (3.27)$$

Phương trình trên gọi là phương trình Karaoglanov.



**Hình 3.14.** Đường cong  $\varphi = f(t)$

Khi  $t \rightarrow 0$  thì  $\varphi \rightarrow +\infty$ . Trong thực tế điện thế chỉ đạt tới điện thế hòa tan anốt (thủy ngân). Gần  $\varphi_{1/2}$  trên đồ thị có đoạn nằm ngang.

Khi  $t \rightarrow \tau$  thì  $\varphi \rightarrow -\infty$ . Trong thực tế khi điện thế tiến về phía âm hơn sẽ có quá trình catốt mới, và ta có một đoạn nằm ngang mới. Do đó nếu hệ có nhiều cấu tử thì đường cong điện thế thời gian sẽ có nhiều thềm.

Vị trí của các thềm dọc theo trục điện thế đặc trưng cho bản chất các phần tử phóng điện. Chiều dài của thềm cho phép xác định nồng độ của phần tử đó. Chiều dài của thềm chính là thời gian chuyển tiếp  $\tau$ .

## 2.2. Phương pháp xung điện lượng (coulostatic pulses):

Nguyên lí của phương pháp là biến đổi đột ngột điện tích của điện cực (đang ở trạng thái cân bằng) một đại lượng là  $\Delta Q$ . Do đó điện thế điện cực dịch chuyển đột ngột từ  $\varphi_{cb} \rightarrow \varphi_{(t=0)}$ .

Khi ấy  $\eta_{(t=0)} = \varphi_{(t=0)} - \varphi_{cb} = \frac{\Delta Q}{C_d}$ , trong đó  $C_d$  là điện dung của lớp kép. Xung

điện lượng tiến hành trong thời gian rất nhanh (khoảng  $1\mu s$ ) nhờ một tụ điện mẫu đã được nạp điện trước. Điều kiện làm việc phải chọn sao cho điện lượng dùng để nạp lớp kép còn những phản ứng đủ nhanh đến đâu đi nữa cũng chỉ xảy ra không đáng kể. Lợi ích của phương pháp này là dung dịch đo lường có thể có điện trở cao mà không cần chất điện giải trở.

Ta có phương trình:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} - \frac{1}{C_d} \int_0^t I_f dt \quad (3.28)$$

$I_f$ : dòng Faraday

Ta xét hai trường hợp:

- **Xung nhỏ và bỏ qua phân cực nồng độ:**

Khi đó: 
$$\eta = \frac{RTi}{nFi_0}$$

Rút  $i$  thế vào phương trình (3.28) ta có:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} - \frac{nFi_0}{RTC_d} \int_0^t \eta_t dt \quad (3.29)$$

giải phương trình (3.29) bằng cách biến đổi Laplace ta có kết quả:

$$\eta_t = \eta_{(t=0)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (3.30)$$

với 
$$\tau_c = \frac{RTC_d}{nFi_0}$$

Như vậy, ta có quan hệ bậc nhất giữa  $\ln \eta_{(t)} - t$ . Ngoại suy quan hệ này đến  $t = 0$  ta được  $\ln \eta_{(t=0)}$  và cho phép ta tính được điện dung của lớp kép:

$$C_d = \frac{\Delta Q}{\eta_{(t=0)}}$$

Độ dốc của đường thẳng đó chính là  $-\frac{1}{\tau_c} = -\frac{nFi_0}{RTC_d}$  do đó ta tính được dòng trao đổi  $i_0$ .

- **Xung lớn đủ để đạt tới đoạn nằm ngang của sóng von - ampe và với  $C_d$  không phụ thuộc điện thế.**

Ta có: 
$$\Delta\varphi = |\varphi_{(t)} - \varphi_{(t=0)}| = \frac{2\pi FAD_o^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}C_d} \quad (3.31)$$

Phương trình trên tìm được từ phương trình  $i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = i_{gh}(t)$  thế vào phương trình (3.28).

Mối quan hệ giữa  $\varphi - t^{1/2}$ , là mối quan hệ đường thẳng, độ dốc của đường thẳng này tỷ lệ với nồng độ.

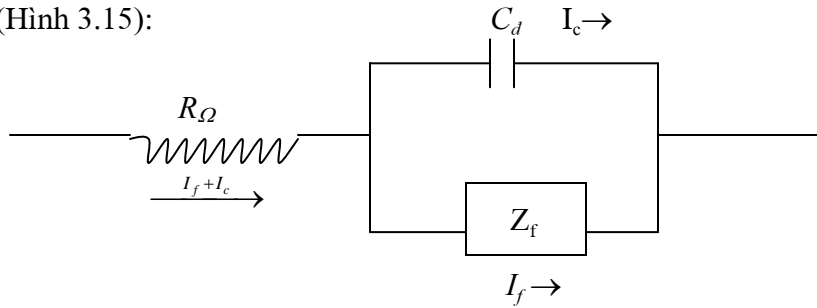
#### IV. Phép đo tổng trở:

##### 1/ Mở đầu:

Có thể nghiên cứu hệ thống điện hóa bằng phép đo tổng trở. Nội dung của phương pháp là áp đặt một dao động nhỏ của điện thế hoặc của dòng điện lên hệ thống được nghiên cứu. Vì biên độ của dao động nhỏ nên có thể tuyến tính hóa các phương trình.

Tín hiệu đáp ứng thường có tín hiệu hình sin và lệch pha với dao động áp đặt. Đo sự lệch pha và tổng trở của hệ thống điều hòa cho phép phân tích đóng góp sự khuếch tán, động học, lớp kép, phản ứng hóa học, ... vào quá trình điện cực.

Một bình điện phân có thể coi như một mạch điện bao gồm những thành phần chủ yếu sau (Hình 3.15):



**Hình 3.15.** Mạch điện tương đương của bình điện phân

- Điện dung của lớp kép, coi như một tụ điện  $C_d$ .
- Tổng trở của quá trình Faraday  $Z_f$ .
- Điện trở chưa được bù  $R_\Omega$ , đó là điện trở dung dịch giữa điện cực so sánh và điện cực nghiên cứu.

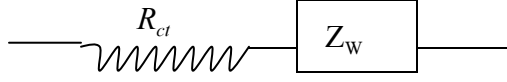
Tổng trở Faraday  $Z_f$  thường được phân thành hai cách tương đương:

+ Phân thành một điện trở  $R_s$  mắc nối tiếp với một giả điện dung  $C_s$ . (Hình 3.16)



**Hình 3.16.**

+ Phân thành điện trở chuyển điện tích  $R_{ct}$  và tổng trở khuếch tán  $Z_w$  (tổng trở Warbug) (Hình 3.17)



**Hình 3.17.**

Sơ đồ này gọi là mạch Randles. Trong trường hợp này  $Z_f$  còn gọi là tổng trở Randles và kí hiệu  $Z_R$ .

Nếu phản ứng chuyển điện tích dễ dàng  $R_{ct} \rightarrow 0$  và  $Z_w$  sẽ không chế. Còn khi phản ứng chuyển điện tích khó khăn thì  $R_{ct} \rightarrow \infty$  và lúc đó  $R_{ct}$  không chế.

Để tính toán  $R_{ct}$ ,  $Z_w$ ,  $Z_R$  ta sử dụng phương pháp biên độ phức.

## 2/ Điện trở chuyển điện tích $R_{ct}$ :

Xét dung dịch chất điện giải bao gồm chất điện trở và chất phản ứng ở điện cực. Ở đây xét trường hợp tốc độ phản ứng ở điện cực bị không chế bởi chuyển điện tích:

$$i = i_0 \{ \exp(\alpha n f \eta) - \exp[-(1 - \alpha) n f \eta] \}$$

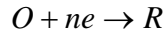
Trong trường hợp  $\eta$  bé, ta có:

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0} i$$

$$R_{ct} = \frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{RT}{nFi_0} : \text{điện trở chuyển điện tích} \quad (3.32)$$

## 3/ Tổng trở khuếch tán Warbug $Z_w$ :

Xét hệ thống tương tự như trên nhưng bị không chế bởi khuếch tán:



$$\Delta \varphi_{nongdo} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_o^*} \Rightarrow \frac{C_s}{C_o^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right)$$

trong đó:  $C_s$ : nồng độ chất phản ứng ở sát điện cực;  
 $C_o^*$ : nồng độ chất phản ứng ở trong dung dịch;

Biết:  $C_s = C_o^* + \Delta C_s$  chia hai vế cho  $C_o^*$  ta có:

$$\frac{C_s}{C_o^*} = 1 + \frac{\Delta C_s}{C_o^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right)$$

$$\frac{\Delta C_s}{C_o^*} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo}\right) - 1 \quad (3.33)$$

Khai triển chuỗi trên và bỏ qua các số hạng bậc cao ta thu được:

$$\Delta C_s = C_o^* \frac{nF}{RT} \Delta \varphi_{nongdo} \quad (3.34)$$

Nhưng biến thiên nồng độ ở sát bề mặt điện cực tuân theo định luật FickII:

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} \quad (3.35)$$

Giải phương trình trên cần phải có các điều kiện biên:

- Điều kiện thứ nhất: dòng khuếch tán ở sát bề mặt điện cực:

$$V = -D_o \left( \frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I}{nF} \quad (3.36)$$

- Điều kiện thứ hai:

$$|\Delta C|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (3.37)$$

Cuối cùng giải ra ta được:

$$R_w = \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.38)$$

trong đó:  $\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 C_o^* \sqrt{2D_o}}$  : hằng số Warburg

và ta có điện dung của tụ điện Warburg:

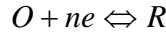
$$C_w = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \quad (3.39)$$



**Hình 3.18.**

#### 4/ Tổng trở Randles $Z_R$ :

Xét phản ứng:



Khi không có sự hấp phụ đặc biệt:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \varphi}{RT}\right) - \frac{C_o}{C_o^*} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)n F \Delta \varphi}{RT}\right] \quad (3.40)$$

$$C_R = C_R^* + \Delta C_R \text{ tức: } \frac{C_R}{C_R^*} = 1 + \frac{\Delta C_R}{C_R^*}$$

$$C_o = C_o^* + \Delta C_o \text{ tức: } \frac{C_o}{C_o^*} = 1 + \frac{\Delta C_o}{C_o^*}$$

Tương tự ta có khai triển chuỗi ở phương trình (3.40) ta có:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{\Delta C_R}{C_R^*} - \frac{\Delta C_o}{C_o^*} + \frac{nF}{RT} \alpha \Delta \varphi \left(1 + \frac{\Delta C_R}{C_R^*}\right) + \frac{nF}{RT} (1-\alpha) \Delta \varphi \left(1 + \frac{\Delta C_o}{C_o^*}\right) + \dots$$

bỏ những số hạng bậc cao và chuyển về biên độ phức ta có:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{nF}{RT} \Delta \varphi - \frac{\Delta \dot{C}_o}{\dot{C}_o^*} + \frac{\Delta \dot{C}_R}{\dot{C}_R^*}$$

Từ đó suy ra tổng trở Randles  $Z_R$ :

$$Z_R = R_{ct} + (1-j)\sigma \omega^{-1/2} \quad (3.41)$$

trong đó:  $\sigma = \sigma_o + \sigma_R = \frac{RT}{(nF)^2 C_o^* \sqrt{2D_o}} + \frac{RT}{(nF)^2 C_R^* \sqrt{2D_R}}$

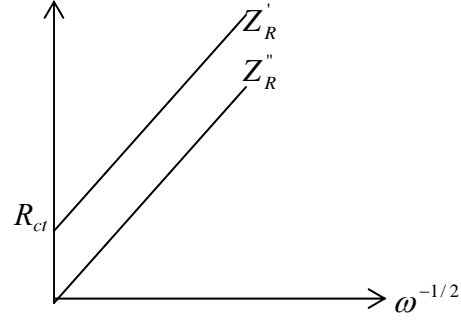
Công thức (3.41) bao gồm phần thực  $Z_R' = R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$  và phần ảo  $Z_R'' = \sigma \omega^{-1/2}$



Như vậy đồ thị của  $Z'_R, Z''_R$  với  $\omega^{-1/2}$  sẽ là một đường thẳng với độ dốc là  $\sigma$  và đoạn cắt trục tung tại  $R_{ct}$  (Hình 3.19)

Khi  $R_{ct} \rightarrow 0$  và phản ứng là thuận nghịch:

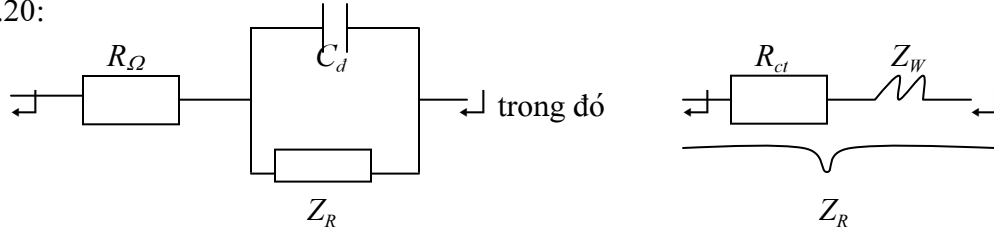
$$Z_f = Z_R = Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j)$$



**Hình 3.19.** Đồ thị Randles

### 5/ Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức (đồ thị Nyquist):

Nếu hệ thống bình điện phân thỏa mãn sơ đồ Randles thì tổng trở của nó như ở hình 3.20:



**Hình 3.20.** Sơ đồ tương đương của bình điện phân

Vì vậy ta có thể viết:

$$Z_{bdp} = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_d + [R_{ct} + (1 - j)\sigma\omega^{-1/2}]^{-1}} = Z' - jZ''$$

$Z'$  và  $Z''$  là phần thực và phần ảo của tổng trở. Phân li phần thực và phần ảo ta được:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}]^2} \quad (3.42)$$

$$Z'' = + \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma^2 C_d + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}]^2} \quad (3.43)$$

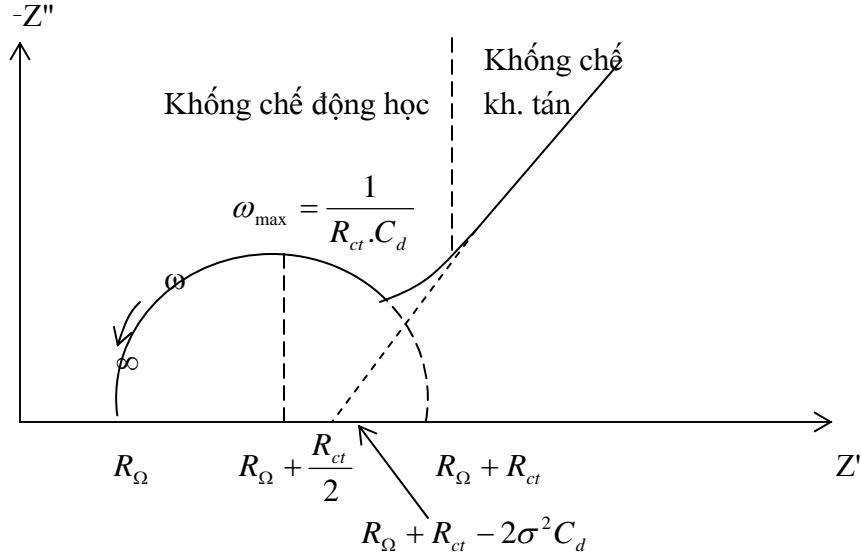
- Khi  $\omega \rightarrow 0$  thì:

$$Z'_R = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (3.44)$$

$$Z''_R = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \quad (3.45)$$

Đường biểu diễn  $Z'$  theo  $Z''$  sẽ là đường thẳng với độ dốc bằng 1 và sẽ được ngoại suy để cắt trục thực  $Z'$  tại  $(R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d)$

Đường thẳng này tương ứng với không chế khuếch tán và tổng trở Warburg, góc pha là  $\frac{\pi}{4}$  (Hình 3.21)



**Hình 3.21.** Tổng trở trên mặt phẳng phức

- Khi  $\omega \rightarrow \infty$  thì ở tần số cao phản ứng chỉ bị khống chế động học và  $R_{ct} \gg Z$ :

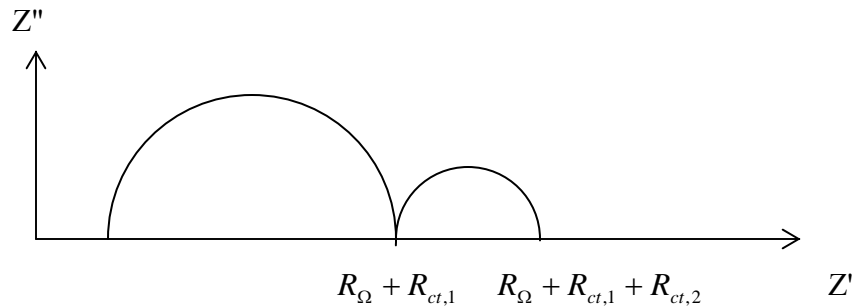
$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3.46)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3.47)$$

Cuối cùng ta có:

$$\left( Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (3.48)$$

Phương trình (3.48) chính là biểu thức của vòng tròn bán kính là  $\frac{R_{ct}}{2}$  và cắt trục  $Z'$  tại  $R_{\Omega}$  khi  $\omega \rightarrow \infty$ . Khi quá trình điện cực gồm nhiều giai đoạn thì ta có thể thấy các nửa vòng tròn liên tiếp xuất hiện (Hình 3.22).



**Hình 3.22.**

Khi có sự hấp phụ còn thấy nữa vòng tròn ở phía dưới trục  $Z'$  khi  $\omega \rightarrow 0$  (hình 3.23) và khi có sự thụ động còn thấy giá trị điện trở âm (hình 3.24):

