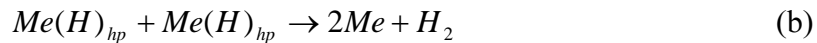
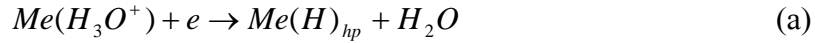


Chương 4: ĐỘNG HỌC MỘT SỐ QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC THƯỜNG GẶP

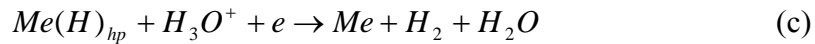
I. Động học quá trình thoát hydro:

Ion H^+ tồn tại trong dung dịch nước dưới dạng ion hydroxonium bị hydrat hóa H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$). Các ion này tác dụng với điện tử của điện cực tạo thành phân tử hydro thoát ra ngoài. Quá trình điện cực bao gồm nhiều giai đoạn:

- **Trong môi trường axit:**

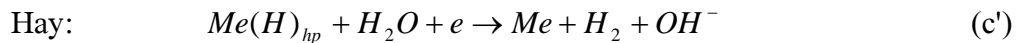
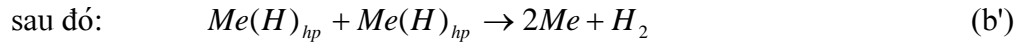


Hay việc tạo thành phân tử H_2 có thể xảy ra theo cơ chế điện hóa:



- **Trong môi trường kiềm:**

Do nồng độ H_3O^+ rất nhỏ nên:



Do vậy, quá trình thoát hydro trên điện cực có thể bị kìm hãm bởi trong một các quá trình sau:

- + Chậm khuếch tán ion H_3O^+ đến điện cực.
- + Chậm nhận điện tử (chậm phóng điện) (giai đoạn c, c')
- + Chậm tái kết hợp thành phân tử H_2 theo cơ chế hóa học (giai đoạn b, b')
- + Chậm tái kết hợp thành phân tử H_2 theo cơ chế điện hóa học (giai đoạn c, c')

1.1. Chậm khuếch tán ion H_3O^+ đến điện cực.

Ta xét một axit rất loãng đã đuổi hết khí, thì sự vận chuyển ion H_3O^+ đến điện cực rất nhỏ đến mức mà quá trình điện cực bị khống chế bởi quá trình khuếch tán.

Ta có dòng khuếch tán:

$$i_{c,H} = - \frac{FD_{H^+}(C_{H^+}^* - C_{H^+})}{\delta} \quad (4.1)$$

Trong đó:

D_{H^+} : hệ số khuếch tán của ion H^+ (khoảng $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

$C_{H^+}^*, C_{H^+}$: nồng độ của ion H^+ trong dung dịch và ở sát bề mặt điện cực (mol/cm^3).

δ : chiều dày của lớp khuếch tán (khoảng $0.001 \div 0.003 \text{ cm}$)

Dòng điện giới hạn:

$$i_{c,H}^{gh} = - \frac{FD_{H^+}C_{H^+}^*}{\delta} \quad (4.2)$$

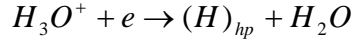
Từ đó ta xác định được quá trình thoát hydro trên điện cực bằng:

$$\eta_H = \varphi - \varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i_{c,H}}{i_{c,H}^{sh}} \right) \quad (4.3)$$

Giá trị của $\eta_H = \varphi - \varphi_{cb} < 0$ vì $(\varphi < \varphi_{cb})$

1.2. Chậm phóng điện:

• Trong dung dịch axit:



Áp dụng phương trình Butler-Volmer ta có:

$$i_{c,H} = i_{0,H^+} (e^{conf\eta_H} - e^{-(1-\alpha)nf\eta_H}) \quad (4.4)$$

- Khi quá thế hydro bé, ta có:

$$\eta_H = \frac{RTi_{c,H}}{Fi_{0,H^+}} \quad (4.5)$$

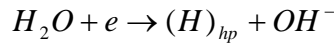
Vậy khi quá thế hydro bé thì quá thế hydro là hàm số bậc 1 của mật độ dòng.

- Khi quá thế hydro lớn, ta có:

$$\eta_H = const - \frac{2RT}{F} \ln |i_{c,H}| \quad (4.6)$$

Trong đó thừa nhận hệ số chuyển điện tích $\alpha_{H^+} = 0.5$, và $const = \frac{2RT}{F} \ln i_{0,H^+}$

• Trong dung dịch kiềm:



ta có:

$$\eta_H = const - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i_{c,H}| + \frac{RT}{F} \ln C_{OH^-} \quad (4.7)$$

trong đó: $const = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_{0,H^+}$

1.3. Chậm tái kết hợp các nguyên tử hydro theo phương pháp hóa học:

Giai đoạn chậm nhất là thải hydro hấp phụ theo phản ứng:



Theo động hóa học thì tốc độ phản ứng (b) bằng:

$$\frac{dC_{Hi}}{dt} = K' C_{Hi}^2$$

Mặc khác tốc độ tạo thành nguyên tử hydro tỷ lệ thuận với mật độ dòng điện:

$$\frac{dC_{Hi}}{dt} = \frac{1}{K''} i \quad \left(\frac{1}{K''} : \text{hệ số tỷ lệ} \right)$$

Nếu bỏ qua phản ứng thuận nghịch tức là quá trình phân li phân tử H_2 thành nguyên tử thì quá trình tiến hành ổn định, số nguyên tử tạo thành ở catốt phải bằng số tái kết hợp. Từ đó suy ra:

$$\frac{1}{K''} i = K' C_{Hi}^2 \Rightarrow C_{Hi} = \sqrt{\frac{i}{K' K''}} \quad (4.8)$$

Điện thế điện cực cân bằng của hydro:

$$\varphi_{cb} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{KC_H^0} = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln C_H^0 \quad (4.9)$$

Do đó khi dòng điện đi qua:

$$\varphi_i = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln C_{Hi}^0 \quad (4.10)$$

Thay giá trị C_{Hi} vào (4.10):

$$\begin{aligned} \varphi_i &= -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln K' K'' - \frac{RT}{2F} \ln i \\ \eta_H &= \varphi_i - \varphi_{cb} = \frac{RT}{2F} \ln [K' K'' (C_{H^+}^0)^2] - \frac{RT}{2F} \ln i \end{aligned} \quad (4.11)$$

Vậy: $\eta_H = a + b' \ln i$
(4.12)

Trong đó: $a = \frac{RT}{2F} \ln [K' K'' (C_{H^+}^0)^2]$
 $b' = -\frac{RT}{2F}$ (4.12)

Hay: $\eta_H = a + b \log i$

Với: $b = -\frac{2.303RT}{2F}$

Từ (4.12) ta thấy rằng a phụ thuộc vào bản chất của kim loại thông qua hằng số tốc độ của phản ứng tái kết hợp K' :

$K' = q.e^{-A/RT}$ thế giá trị này vào (4.12) ta có:

$$a = \frac{RT}{2F} \left(B - \frac{A}{RT} - 2 \ln C_{H^+}^0 \right) \quad (4.13)$$

trong đó:

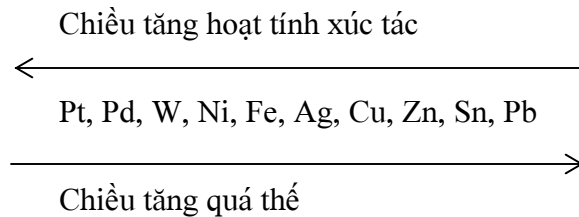
q : hệ số tỷ lệ

A : năng lượng kích động của phản ứng tái kết hợp

$B = \ln(K'' q)$

Từ (4.13) ta nhận thấy a càng âm khi năng lượng kích động càng lớn và quá thế hydro càng trở nên âm hơn. Nói cách khác, kim loại càng xúc tác phản ứng tái kết hợp kém (A lớn) thì quá thế hydro trên nó càng lớn.

Bongôphe đã chứng minh rằng, hoạt tính xúc tác của kim loại thay đổi song song với quá thế hydro.



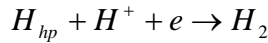
Nghĩa là kim loại có quá thế lớn thì xúc tác phản ứng tái kết hợp kém hơn kim loại có quá thế nhỏ.

Tuy nhiên thuyết tái kết hợp bị nhiều người phản đối vì:

- Theo lí thuyết tái kết hợp, kim loại nào hấp phụ hydro nhiều sẽ có quá thế nhỏ, nhưng kim loại Ta (tantal) hấp phụ hydro nhiều hơn kim loại nhóm sắt lại có quá thế rất lớn.
- Những số liệu thực nghiệm cho thấy η_H phụ thuộc vào pH dung dịch, các ion lạ, độ khuếch tán của lớp điện tích kép, sự có mặt của các chất hoạt động bề mặt. Thì lí thuyết tái kết hợp không giải thích được.
- Quá thế khi kim loại phóng điện, khi thoát oxy, trong các phản ứng oxy hóa khử đều tuân theo phương trình Tafel. Như vậy có thể nói rằng nguyên nhân gây quá thế của các quá trình trên tương tự nhau, nhưng trong phần lớn các quá trình trên không thấy hiện tượng tái kết hợp.
- Quá thế thoát hydro còn xuất hiện ở mật độ dòng thấp, tại đó không có hydro thoát ra.
- Lý thuyết tái kết hợp tìm thấy $b = \frac{2.303RT}{2F}$ trong khi đó thực nghiệm cho thấy với phần lớn các kim loại thì $b = 2 \times \frac{2.303RT}{F}$, nghĩa là 4 lần lớn hơn.

1.4. Chậm tái kết hợp các nguyên tử hydro theo phương pháp điện học:

Hydro bị hấp phụ có thể bị loại khỏi bề mặt điện cực theo cơ chế:



Nếu giai đoạn này chậm thì trên điện cực sẽ tích tụ hydro bị hấp phụ và khi đó quá thế sẽ bằng:

$$\eta_H = \varphi_{hp}^i - \varphi_{cb}^{hp}$$

trong đó:

$$\varphi_{hp}^i = \varphi^{0(hp)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{KC_i^{hp}}$$

$$\varphi_{cb}^{hp} = \varphi^{0(hp)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{KC_{cb}^{hp}}$$

với:

φ_{hp}^i : điện thế điện cực hydro tại mật độ dòng điện i

φ_{cb}^{hp} : điện thế điện cực hydro tại cân bằng.

C_i^{hp}, C_{cb}^{hp} : nồng độ hydro hấp phụ tại mật độ dòng điện i và tại cân bằng.

Do đó:
$$\eta_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{cb}^{hp}}{C_i^{hp}} \quad (4.14)$$

Tốc độ phản ứng điện cực theo phản ứng trên:

$$i_{c,H} = kC_i^{hp} C_{H^+}$$

Khi có cân bằng thì tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = kC_{cb}^{hp} C_{H^+} = i_0$$

Thế các giá trị C_i^{hp}, C_{cb}^{hp} vào (4.14) ta có:

$$\eta_H = -\frac{RT}{F} \ln \frac{|i_{c,H}|}{i_0} = \frac{RT}{F} \ln i_0 - \frac{RT}{F} \ln |i_{c,H}| \quad (4.15)$$

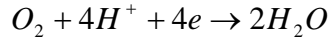
Đặt:
$$a = \frac{RT}{F} \ln i_0$$

ta được:
$$\eta_H = a - 0.059 \log |i_{c,H}| \quad \text{ở } 25^\circ\text{C}$$

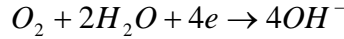
Ta nhận thấy rằng hằng số b ở đây bằng 1/2 của thuyết chậm phóng điện và gấp đôi thuyết chậm kết hợp. Do đó căn cứ vào hằng số b ta có thể xác định được cơ chế của phản ứng thoát hydro.

II. Sự khử oxy trên catốt và cơ chế của nó:

- Trong môi trường axit, sự khử tuân theo phản ứng tổng quát sau:



- Trong môi trường trung tính và kiềm:



Phản ứng khử oxy ở catốt bao gồm nhiều giai đoạn:

- Giai đoạn khuếch tán oxy từ thể tích dung dịch đến bề mặt điện cực.

Dòng điện giới hạn của sự khử:

$$i_{O_2}^{gh} = -4FD_{O_2} \frac{C_{O_2}^*}{\delta}$$

với: $D_{O_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ tại 25°C

$C_{O_2}^* = 2.10^{-7} \text{ mol} / \text{cm}^3$ tương đương với sự bão hòa không khí trong dung dịch.

$$\delta = 5.10^{-3} \text{ cm}$$

thì:
$$i_{O_2}^{gh} = 0.15 \text{ mA} / \text{cm}^2$$

Trong dung dịch tĩnh thì giá trị $i_{O_2}^{gh}$ giảm đi 10 lần, còn trong dung dịch khuấy trộn mãnh liệt thì giá trị $i_{O_2}^{gh}$ tăng lên 5 lần do δ giảm. Trong các hệ thống tro như bê tông, đất, lẽ dĩ nhiên dòng điện giới hạn của oxy càng bé. Trong dung dịch trung tính, trên bề mặt kim loại có phủ một lớp gỉ, sự khuếch tán oxy càng bị cản trở mạnh nên rất khó đánh giá giá trị $i_{O_2}^{gh}$.

- Trong môi trường trung tính và kiềm ta xác định được quá thế của oxy:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{O_2})_{bm}}{(C_{O_2}^*)} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{OH^-}^*)}{(C_{OH^-})_{bm}} \quad (4.16)$$

Khi $i_{O_2} \rightarrow i_{O_2}^{gh}$ thì số hạng thứ nhất tiến tới $(-\infty)$ còn số hạng thứ hai tiến tới một giá trị nhất định và nhỏ hơn số hạn thứ nhất nên:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(C_{O_2})_{bm}}{(C_{O_2}^*)}$$

trong đó: $(C_{O_2})_{bm}, C_{O_2}^*$: là nồng độ oxy ở trên bề mặt và trong dung dịch tương ứng.

Tương tự như trường hợp phân cực nồng độ, ta có:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \left(1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2}^{gh}} \right) \quad (4.17)$$

Trong đó: $\left(1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2}^{gh}} \right) = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^*}$

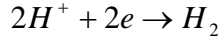
Trong trường hợp đồng thời xảy ra phản khử hydro và phản ứng khử oxy, thì đường cong phân cực catốt xảy ra phức tạp hơn:

$$i = i_H + i_{O_2} \quad (4.18)$$

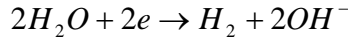
trong đó:

$$i_H = -i_H^0 \frac{\exp \left[-(1-\alpha) \frac{F\eta_H}{RT} \right]}{1 - \frac{i_H^0}{i_H^{gh}} \exp \left[-(1-\alpha) \frac{F\eta_H}{RT} \right]} - i_{H_2O}^0 \exp \left[-(1-\alpha) \frac{F\eta_H}{RT} \right] \quad (4.19)$$

số hạng thứ nhất ứng với phản ứng:



số hạng thứ hai ứng với phản ứng:



$$i_{O_2} = -i_{O_2}^0 \frac{\exp \left[-n_e(1-\alpha) \frac{F\eta_{O_2}}{RT} \right]}{1 - \frac{i_{O_2}^0}{i_{O_2}^{gh}} \exp \left[-n_e(1-\alpha) \frac{F\eta_{O_2}}{RT} \right]} \quad (4.20)$$

$i_{O_2}^0$: là dòng điện trao đổi của oxy trên kim loại điện cực, thường có giá trị rất nhỏ ngay cả trên điện cực không có lớp phủ oxyt và khoảng từ 10^{-10} ÷ 10^{-13} A/cm².

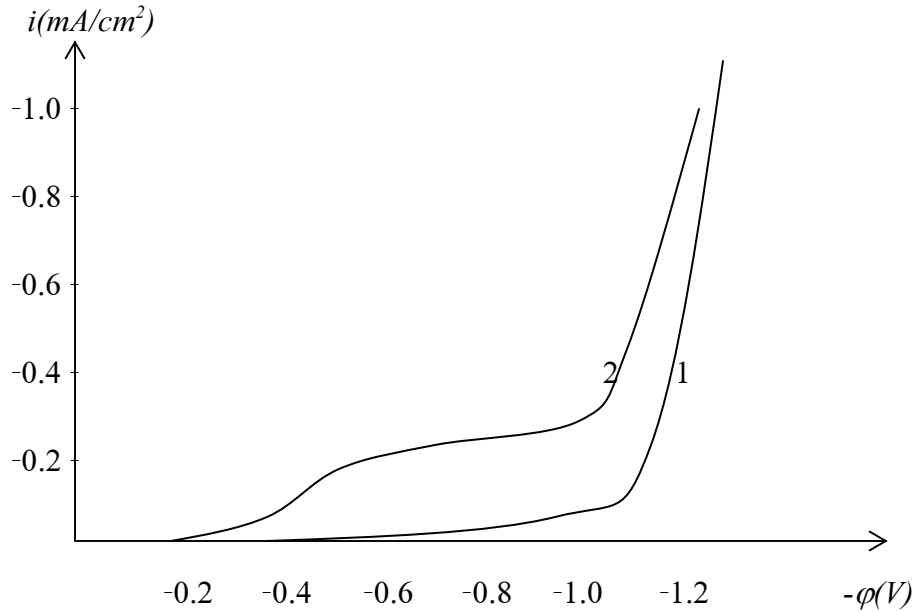
Do đó ta có thể viết lại phương trình (4.18):

$$i = -i_H^0 \frac{\exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]}{1 - \frac{i_H^0}{i_H^{gh}} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right]} - i_{H_2O}^0 \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F\eta_H}{RT}\right] -$$

$$-i_{O_2}^0 \frac{\exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]}{1 - \frac{i_{O_2}^0}{i_{O_2}^{gh}} \exp\left[-n_e(1-\alpha)\frac{F\eta_{O_2}}{RT}\right]} \quad (4.21)$$

Phương trình (4.21) có thể được đơn giản hơn nếu oxy phòng điện là chủ yếu. Khi đó số hạng thứ nhất ở vế phải của phương trình có thể bỏ qua, còn sự thoát hydro từ nước theo phản ứng $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ chỉ đáng kể khi quá thế hydro lớn.

Như vậy nếu quá thế hydro nhỏ thì dòng catốt chỉ tương ứng với sự khử oxy theo phương trình (4.20). Dòng điện sẽ tăng theo hàm số mũ khi chuyển dịch điện thế về phía âm hơn, sau đó đường cong phân cực sẽ xuất hiện đoạn nằm ngang tương ứng với dòng giới hạn của sự khử oxy. Khi quá thế hydro lớn, phân tử nước bắt đầu phóng điện và dòng catốt tăng theo hàm số mũ.



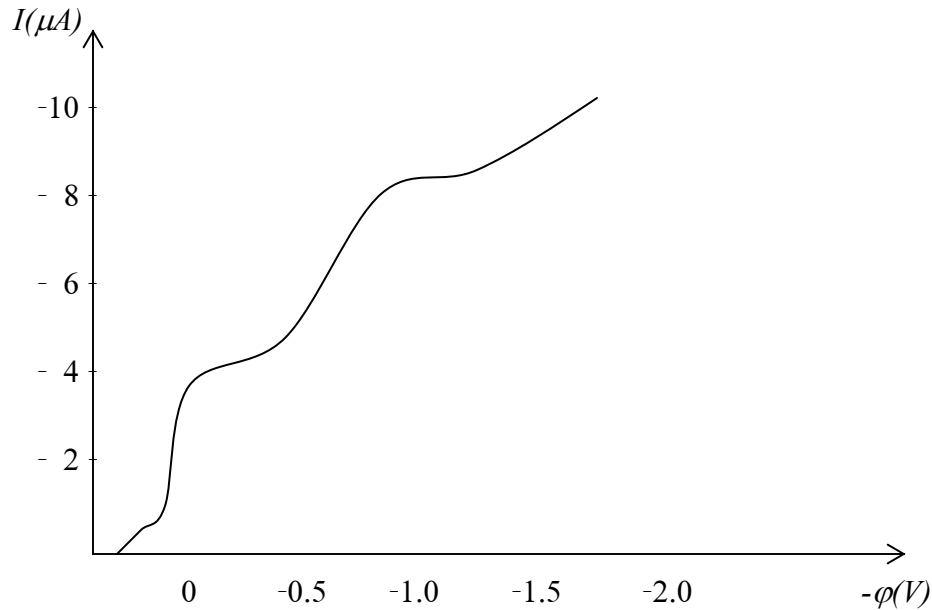
Hình 4.1. Đường cong phân cực catốt khử oxy đồng thời với hydro trên điện cực Ni
Dung dịch NaOH + NaCl 0.5M

1. Dung dịch đã đuổi oxy
2. Dung dịch chứa đuổi oxy

Hình 4.1. cho thấy đến tận điện thế -0.8 V sự khử oxy vẫn chủ yếu. Thật vậy, khi đuổi hết oxy bằng khí trơ (N_2 chẳng hạn) thì dòng điện qua dung dịch nhỏ hơn (đường 1) rất nhiều so với khi chứa đuổi oxy (đường 2).

Còn khi điện thế âm hơn -0.8 V chỉ còn nước phóng điện theo phản ứng trên.

Phương trình (4.20) chưa nói hết sự phức tạp của quá trình khử oxy. Khi nghiên cứu sự khử oxy trên điện cực catốt thủy ngân ta nhận thấy:



Hình 4.2. Đường cong phân cực catốt khử oxy trên điện cực giọt thủy ngân trong dung dịch KCl

Đường cong phân cực có hai sóng, trong đó ở điện thế âm nhất có sự khử đồng thời nước thành hydro và khử hợp chất trung gian H_2O_2 . Vì quá trình phóng điện của oxy gồm hai giai đoạn nối tiếp:

- Trong môi trường trung tính và kiềm:

$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + OH^-$$

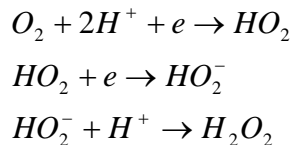
$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$$
- Trong môi trường axit:

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$

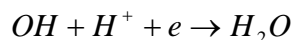
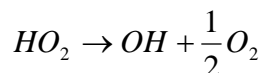
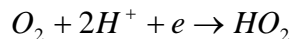
Đường cong chỉ có hai sóng khi cần phải có quá thế lớn để khử H_2O_2 . Khi ấy sự khử oxy thành H_2O_2 đã bị khống chế bởi khuếch tán oxy và dòng khử oxy đạt tới giới hạn. Chỉ có ở điện thế đủ âm H_2O_2 mới tiếp tục bị khử tiếp và dòng khử H_2O_2 cũng đạt tới giới hạn. Cần lưu ý rằng, sự tạo thành H_2O_2 cũng như sự khử nó thành H_2O hoặc thành OH cũng gồm nhiều giai đoạn.

Ví dụ: sự tạo thành H_2O_2 trong môi trường axit:

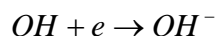
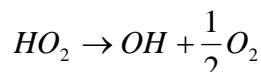
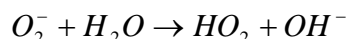
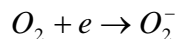


Tuy nhiên, trên điện cực Pt nhận cho thấy không có chất trung gian H_2O_2 .

Vì vậy, trong môi trường axit xảy ra phản ứng sau:



Còn trong môi trường kiềm thì:



III. Sự kết tủa điện của kim loại:

Quá trình điện kết tủa kim loại từ dung dịch nước là cơ sở của phương pháp thủy luyện kim và mạ điện.

1/ Điều kiện xuất hiện pha mới:

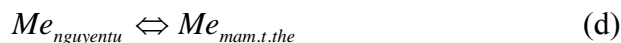
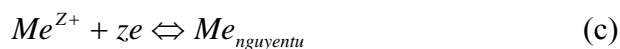
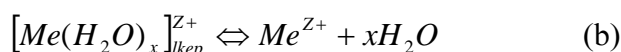
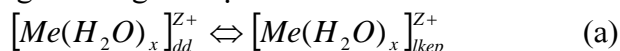
Khi các phản ứng điện cực xảy ra thường có sự hình thành pha mới. Ví dụ, khử ion H^+ sẽ tạo thành các bọt khí, khi khử các ion kim loại sẽ xuất hiện tinh thể kim loại.

Sự tạo thành pha mới thường bắt đầu từ sự tạo mầm tinh thể (rắn) hoặc giọt (lỏng).

Sự xuất hiện pha mới thường gặp trở ngại và tốn năng lượng. Vì vậy, muốn kết tinh muối từ dung dịch hoặc ngưng tụ giọt chất lỏng từ pha hơi thì nồng độ muối và áp suất hơi phải đạt tới một độ quá bão hòa nhất định.

2/ Quá thể kết tủa kim loại ở điện cực:

Quá trình điện kết tủa kim loại từ dung dịch nước là cơ sở của phương pháp thủy luyện kim và mạ điện. Nó thường được tiến hành trong các dung dịch muối đơn hoặc phức và nói chung bao gồm các giai đoạn sau:



Những giai đoạn sau đây có thể không chế quá trình kết tủa kim loại:

- Giai đoạn (d) hoặc (e) bị chậm trễ: chậm kết tinh.
- Giai đoạn (c) bị chậm trễ: chậm phóng điện.

2.1. Lý thuyết chậm kết tinh:

Volmer giả thiết rằng, trong quá trình điện kết tinh kim loại thì quá thể đóng vai trò như độ quá bão hòa khi kết tinh tinh thể từ dung dịch, hay gradient nhiệt độ trong trường hợp nóng chảy.

Quá trình kết tủa kim loại có thể bị khống chế bởi tốc độ tạo thành mầm tinh thể hai hoặc ba chiều.

a/ Tốc độ tạo thành mầm tinh thể ba chiều khống chế động học quá trình kết tủa điện.

Mầm tinh thể ba chiều là một vi thể mới xuất hiện trong pha cũ. Mầm này phải có kích thước đủ lớn thì mới tồn tại cân bằng với pha cũ.

Động học quá trình kết tủa điện kim loại sẽ bị khống chế bởi tốc độ tạo mầm tinh thể ba chiều khi kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực lạ hoặc trên điện cực cùng loại nhưng bị thụ động hay ngộ độc. Trong trường hợp này quá thế của kim loại đóng vai trò như độ quá bão hòa:

$$ZF\eta = RT \ln \frac{C}{C_s} \quad (4.22)$$

trong đó: C, C_s : nồng độ quá bão hòa và bão hòa.

Tốc độ tạo thành mầm tinh thể ba chiều có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$i = Ke^{-A_3/RT} \quad (4.23)$$

trong đó:
$$A_3 = \frac{1}{3} \sum \gamma_i S_i = 6 \cdot \frac{1}{3} \frac{16\gamma^3 V^2}{R^2 T^2 \left(\ln \frac{C}{C_s} \right)^2} \quad (4.24)$$

A_3 : công tạo mầm tinh thể (công sẽ giảm khi tăng độ quá bão hòa $\frac{C}{C_s}$)

S : diện tích bề mặt phân tử.

V : thể tích phân tử.

Số 6: ứng với 6 mặt của một tinh thể lập phương.

Xác suất W tạo mầm tinh thể mới quan hệ với công theo phương trình sau:

$$W = B \exp\left(-\frac{A_3}{RT}\right) \quad (4.25)$$

B : hằng số; khi A_3 giảm thì xác suất tạo mầm tăng lên.

Thay (4.24) và (4.22) vào (4.23) ta có:

$$\frac{1}{\eta^2} = a - b \log i \quad (4.26)$$

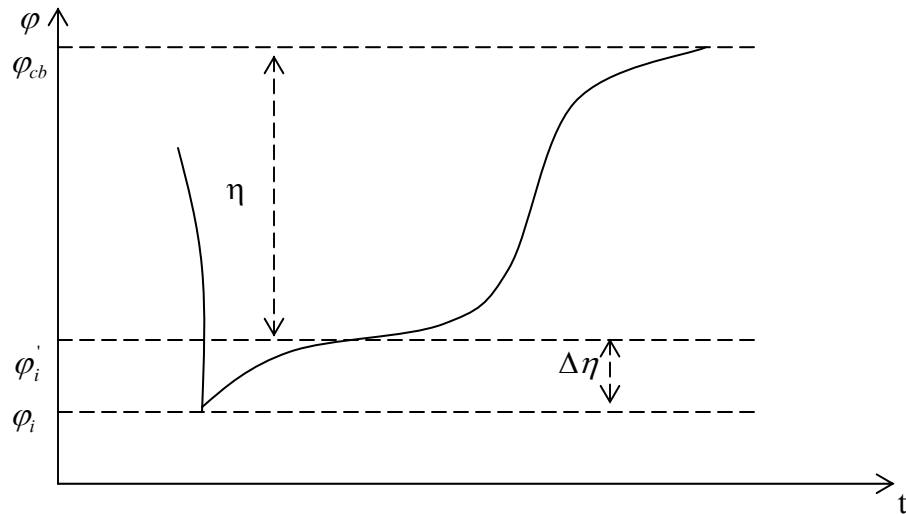
Trong đó:

$$a = \frac{Z^2 F^2}{32\pi\gamma^3 V^2} \ln K$$

$$b = \frac{2.303 Z^2 F^2}{32\pi\gamma^3 V^2}$$

Sự tạo thành mầm tinh thể kim loại ba chiều có ý nghĩa rất lớn với động học của quá trình chuyển pha. Nó thường xảy ra trong trường hợp kết tủa kim loại trên bề mặt

điện cực hay là tinh thể mới sinh ra không thể lớn lên được nữa, nên muốn tạo thành pha mới phải tạo thành mầm tinh thể ba chiều mới.

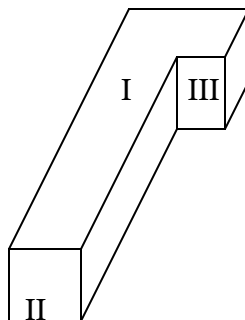


Hình 4.3. Biến thiên điện thế điện cực φ theo thời gian t khi kết tủa kim loại trên điện cực lạ. $\varphi_i, \varphi_i', \varphi_{cb}$ điện thế ứng với mật độ dòng i, i' , và cân bằng.

Ban đầu vì phải nạp điện tích cho lớp kép và điện cực lạ nên cần phải dịch chuyển điện thế điện cực về phía âm tới một quá thế ban đầu là $\eta + \Delta\eta$ đủ để tạo thành mầm tinh thể đầu tiên. Nhưng khi đã có một lớp tinh thể mới trên điện cực thì quá thế giảm xuống còn η vì bề mặt điện cực không phải là lạ nữa. Nếu ngắt dòng điện thì điện thế điện cực trở về điện thế cân bằng φ_{cb} .

b/ Tốc độ tạo thành mầm tinh thể hai chiều không chế động học quá trình kết tủa điện.

Khi đã có mầm tinh thể thì các tinh thể lớn lên theo từng lớp. Đó là sự tạo mầm tinh thể hai chiều. Thật vậy, tinh thể lớn lên do tiếp nhận các phân tử mới. Các phân tử mới này được giữ lại trên bề mặt tinh thể bởi các lực hút. Các lực hút này chỉ có tác dụng trong một khoảng cách rất nhỏ và thường chỉ có tác dụng với các phân tử kế cận.



Hình 4.4. Sơ đồ hình thành tinh thể hai chiều.

Trên sơ đồ trên thì năng lượng cần thiết sẽ nhỏ nhất khi phân tử cấu trúc được điền vào vị trí III, vị trí II đòi hỏi năng lượng lớn hơn, còn vị trí I cần nhiều năng lượng nhất. Vị trí I tương ứng với thời điểm bắt đầu phát triển tinh thể, còn khi trên bề mặt đã có tập hợp những phân tử cấu tạo thì có khả năng điền nhiều lần vào vị trí III là vị trí có lợi nhất về mặt năng lượng. Kiểu tạo mầm trên trên gọi là tạo mầm tinh thể hai chiều.

Nếu gọi A_2 là công cần thiết để tạo mầm tinh thể hai chiều bền vững, ta có:

$$i = K_1 e^{-A_2 / RT} \quad (4.27)$$

i : tốc độ tạo mầm tinh thể hai chiều.

K_1 : hằng số

$$A_2 = \frac{\pi \rho^2 S}{RT \ln \frac{C}{C_s}} \quad (4.28)$$

ρ : sức căng biên.

S : bề mặt phân tử.

Độ quá bão hòa cần thiết để tạo mầm tinh thể liên quan đến quá thể theo công

thức:

$$\eta = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C}{C_s}$$

Do đó:

$$i = K_1 e^{-\frac{\pi \rho^2 S}{ZF \eta}}$$

Hay:

$$\eta = \frac{1}{a - b \ln i} \quad (4.29)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\eta} = a - b \ln i$$

Trong đó:

$$a = \frac{ZFRT}{\pi \rho^2 S} \ln K_1$$

$$b = \frac{ZFRT}{\pi \rho^2 S}$$

Như đã trình bày ở trên không phải ion phóng điện trên điện cực ở bất kì chỗ nào mà chỉ ở những nơi có lợi về mặt năng lượng nhất. Sau đó nguyên tử còn phải dịch chuyển trên bề mặt điện cực và tìm chỗ thích hợp để chuyển vào mạng lưới tinh thể. Do đó, chúng cần phải thắng trở lực của môi trường bao quanh trung tâm phát triển.

Để thắng trở lực đó cần phải có một quá thể nhất định. Khi ấy giữa quá thể và mật độ dòng có mối quan hệ bậc 1 theo định luật Ohm:

$$\eta = Ki \quad (4.30)$$

Volmer chia kim loại thành hai nhóm:

- Nhóm kim loại phân cực nhỏ: Hg, Cu, Zn, Cd, Ag, Bi. Phân cực kết tinh là chủ yếu.

- Nhóm kim loại có phân cực lớn gồm các kim loại nhóm sắt. Nhóm này phân cực gây ra bởi chậm phóng điện.

Còn kim loại Pb chiếm vị trí trung gian.

Thủy ngân chỉ có phân cực nồng độ.

2.2. Lý thuyết chậm phóng điện:

Hiện nay người ta đã chứng minh rằng có thể dùng lý thuyết chậm phóng điện cho quá trình kết tủa điện và ion hóa kim loại. Ở xa điện thế cân bằng, tốc độ phản ứng nghịch có thể bỏ qua và ta có phương trình Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (4.31)$$

trong đó:

$$b = 2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)ZF}$$

$$a = -2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)ZF} \ln i_0$$

i_0 : mật độ dòng trao đổi của phản ứng: $Me^{Z+} + Ze \rightleftharpoons Me$

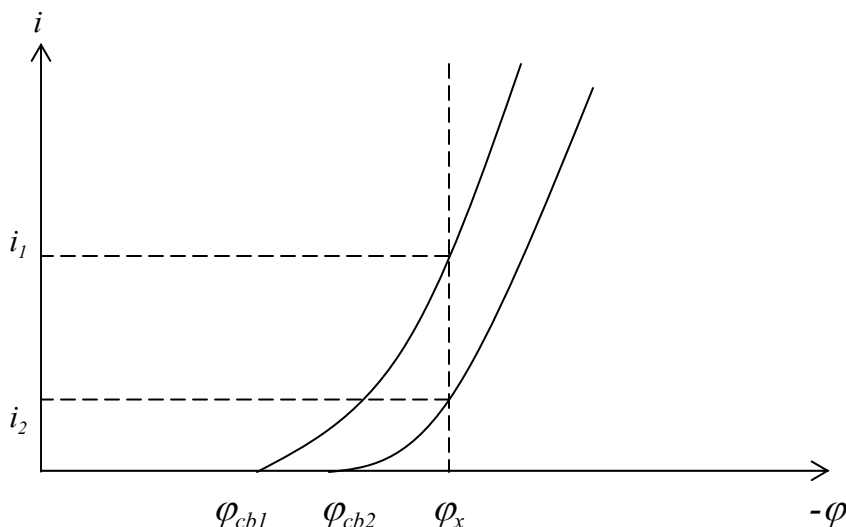
Quá thế tăng giá trị âm khi giảm i_0 , vì vậy nhóm sắt có i_0 nhỏ nhất nên quá thế cũng lớn nhất về giá trị tuyệt đối và quá trình phóng điện của các ion nhóm sắt bị khống chế bởi quá trình chậm phóng điện.

3/ Lý thuyết về sự phóng điện đồng thời của các cation kim loại:

Trong dung dịch bao giờ cũng có nhiều ion hoặc các phân tử hòa tan. Ví dụ, trong dung dịch nước thường có các ion H^+ , ion kim loại và oxy hòa tan. Do đó khi điện phân nhiều chất phản ứng có thể phóng điện. Nghiên cứu qui luật phóng điện đồng thời của các ion có ý nghĩa kỹ thuật quan trọng, nó giúp chúng ta điều chế được các kim loại có độ tinh khiết cao, chế tạo các hợp kim bằng phương pháp điện hóa, ...

Có hai thuyết cơ bản về sự phóng điện đồng thời của ion.

3.1. Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống lý tưởng không liên kết:



Hình 4.5. Sơ đồ phóng điện đồng thời của các ion 1 và 2

Ở đây tốc độ phóng điện của từng ion riêng biệt không thay đổi, nghĩa là không có tác động tương hỗ giữa các ion.

Điều kiện để các ion phóng điện đồng thời là điện thế điện cực của chúng phải bằng nhau:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (4.32)$$

Từ phương trình trên ta nhận thấy, khi điện thế điện cực tiêu chuẩn φ_1^0, φ_2^0 của các ion cách xa nhau ta có thể xích gần điện thế điện cực của chúng lại gần nhau bằng hai cách:

- Thay đổi hoạt độ của dung dịch
- Thay đổi quá thế

Hình 4.5. cho thấy tại cùng điện thế φ_x , tốc độ phóng điện của các ion 1 và 2 là i_1 và i_2 , với $i_1 \neq i_2$.

Tốc độ phóng điện tổng cộng: $i_k = \sum i_i = i_1 + i_2$

Trong thực tế nhiều khi chỉ cần một ion phóng điện, còn sự phóng điện của ion khác sẽ có hại hoặc vì giảm hiệu suất dòng điện hoặc vì giảm độ tinh khiết của sản phẩm. Nếu kí hiệu A là hiệu suất dòng điện cho ion cần phóng thì:

$$A = \frac{i_i}{\sum i_i} = \frac{i_i}{i_k}$$

i_i : tốc độ của ion cần phóng

i_k : tốc độ phóng điện tổng cộng của các ion

Thông thường $A < 1$.

Ví dụ trong dung dịch nước, ngoài ion kim loại còn có ion H^+ . Nếu điện thế φ_x âm hơn điện thế cân bằng của của ion H^+ trong dung dịch, thì H^+ sẽ đồng thời phóng điện với ion kim loại:

$$A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i_k}; A_H = \frac{i_H}{i_k}; \text{ hay } A_{Me} = \frac{i_{Me}}{i_{Me} + i_H}$$

Tuy nhiên có những khi ta cần phải phóng điện đồng thời các cation. Trong trường hợp đó ta cố gắng làm cho điện thế các ion phóng điện xích lại gần nhau.

Công thức (4.32) cho thấy khi thay đổi hoạt độ của ion phóng điện (1) lên 10 lần thì điện thế thì điện thế chỉ dịch chuyển lên 0.029V so với ion (2), còn khi thay đổi hoạt độ lên 1000 lần thì điện thế chỉ tăng lên khoảng 0.087V. Do vậy, khi điện thế điện cực tiêu chuẩn của các ion khác xa nhau nhiều thì việc thay đổi hoạt độ không có hiệu quả. Thật vậy, không thể nâng cao vô hạn nồng độ của ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn âm hơn vì độ hòa tan của ion có hạn. Còn giảm nồng độ của ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn sẽ làm cho tốc độ phóng điện i của nó trở nên quá nhỏ và trở thành không có giá trị.

Ví dụ: điện phân để chế tạo hợp kim Ag-Pb.

Ta biết: $\varphi_{Ag}^0 = +0.798V; \varphi_{Pb}^0 = -0.13V$

Vậy $[AgNO_3]$ phải bằng bao nhiêu để $\varphi_{Ag} = -0.13V$

Theo phương trình Nernst ta rút ra được $[Ag^+] = 10^{-16} M \Rightarrow 10^{-19} mol/cm^3$

Nếu lấy chiều dày lớp khuếch tán $\delta = 0.1cm$; $D_{Ag} = 10^{-5} cm^2/s$ ta có:

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

$$i_{gh}^{Ag} = \frac{nFD_{Ag}C_{Ag}}{\delta} = \frac{1.96500 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-19}}{0.1} \approx 10^{-18} A/cm^2$$

Như vậy trên điện cực hầu như chỉ có Pb thoát ra. Vậy để cho Ag phóng điện đồng thời với Pb, thì phương pháp có hiệu quả nhất là tạo phức cho các ion có điện thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn, do đó dịch chuyển điện thế điện cực của nó về phía âm hơn (ở đây tạo phức cho Ag).

Ví dụ trong dung dịch cyanua, điện thế thoát Ag âm hơn Zn trong khi đó ở muối đơn thì điện thế thoát Ag dương hơn Zn khoảng 1.5V.

Mặt khác ta cũng có thể thay đổi quá thế của ion cũng có thể làm cho điện thế phóng điện của chúng xích lại gần nhau hoặc xa nhau thêm. Khi chuyển từ dung dịch muối đơn sang muối phức thì quá thế cũng tăng.

3.2. Phóng điện đồng thời của ion trong hệ thống kết hợp:

Trong thực tế các ion phóng điện đồng thời luôn luôn tác động lẫn nhau nên tốc độ phóng điện đồng thời của chúng phụ thuộc vào cấu tạo lớp điện tích kép, vào trạng thái của ion trong dung dịch và vào cấu tạo của lớp nền. Trong trường hợp này ta sử dụng công thức sau:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\alpha_1 a_1}{\sum \alpha_i a_i} + \eta_1^{hk} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\alpha_2 a_2}{\sum \alpha_i a_i} + \eta_2^{hk} \quad (4.33)$$

trong đó:

α_i : hệ số đặc trưng cho khả năng xâm nhập vào lớp kép của ion i .

η_1^{hk}, η_2^{hk} : quá thế khi phóng điện đồng thời của các ion 1, 2 trong hệ thống kết hợp.

Số hạng thứ 3 trong cả vế trái và vế phải của phương trình trên biểu thị sự dịch chuyển điện thế khi có các ion i tham gia lớp kép.

3.2.1. Ảnh hưởng của lớp điện kép và trạng thái của ion trong dung dịch:

Nồng độ ion trong lớp kép được tính theo công thức Boltzmann:

$$[Me^{n+}]_k = [Me^{n+}]_{dd} \cdot e^{-nF\varphi_1 / RT}$$

Khi có các ion khác cùng phóng điện thì nồng độ của một loại ion sẽ nhỏ hơn bình thường vì bị ion kia đẩy ra khỏi lớp kép. Do đó khi phóng điện đồng thời hai ion thì thường một ion hoặc cả hai ion bị giảm tốc độ.

3.2.2. Ảnh hưởng của bản chất lớp nền:

- Lớp nền làm hạ điện thế phóng điện của ion. Tác dụng khử phân cực của nền do chúng tạo thành hợp kim với ion phóng điện.

Ví dụ: Na^+ phóng điện trên điện cực thủy ngân ở điện thế $\varphi = -1.7V$ thay vì $-2.7V$.

- *Lớp nền làm tăng điện thế phóng điện của ion.*

Khi nghiên cứu sự kết tủa Ag ta thấy tốc độ kết tủa của nó khác nhau ở các nơi trên bề mặt điện cực. Nguyên nhân của hiện tượng đó là do bề mặt điện cực không đồng nhất. Tại nơi bề mặt hoạt động thì tốc độ phản ứng xảy ra nhanh, tại nơi bề mặt bị ngộ độc, thụ động, bị bao phủ một lớp chất hoạt động bề mặt, ... thì tốc độ phản ứng xảy ra chậm, thậm chí bị ngừng hẳn.

IV. Sự hòa tan anốt của kim loại:

Phản ứng hòa tan của kim loại có thể theo phương trình chung sau:



Trong dung dịch các cation kim loại có thể tồn tại ở các dạng khác nhau: dạng hydrat hóa: $Me(H_2O)_x^{Z+}$, dạng thủy phân: $(MeOH)^{(Z-1)+} \cdot (H_2O)_x$, dạng phức: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(CN)_4]^{2-}, \dots$

Sự hòa tan của kim loại bao gồm nhiều giai đoạn:

- * $Me_{luoi} \rightarrow Me_{happhu}$ (giai đoạn phá mạng lưới)
- * $Me_{happhu} \rightarrow [Me^{Z+}]_{bm} + Ze$ (giai đoạn chuyển điện tích)
- * $[Me^{Z+}]_{bm} \rightarrow Me^{Z+}$ (giai đoạn khuếch tán ion từ bề mặt vào dung dịch)

Khác với nguyên tử kim loại trong mạng lưới tinh thể kim loại, các nguyên tử hấp phụ kim loại có độ linh động lớn hơn nhiều.

Quá thế hòa tan kim loại được xác định theo công thức sau:

$$\eta_{Me} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\theta_{happhu}^{cb}}{\theta_{happhu}} \quad (4.34)$$

$\theta_{happhu}^{cb}, \theta_{happhu}$: độ phủ bề mặt của các nguyên tử hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở tốc độ phản ứng nào đó.

Nếu $\theta_{happhu}^{cb} > \theta_{happhu} \Rightarrow \eta_{Me} > 0$

Ngoài ra quá thế kim loại có thể do sự chậm trễ của quá trình chuyển điện tích gây ra, lúc đó ta có thể xác định tốc độ hòa tan kim loại như sau:

$$i_{Me}^a = i_{Me}^0 \left[\frac{\theta_{happhu}}{\theta_{happhu}^{cb}} \exp \left\{ \frac{\alpha RT}{ZF} \eta_{Me} \right\} - \frac{C_{Me}^{bm}}{C_{Me}^0} \exp \left\{ - \frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\} \right] \quad (4.35)$$

trong đó:

C_{Me}^{bm}, C_{Me}^0 : nồng độ của ion kim loại tại bề mặt điện cực và nằm sâu trong dung dịch.

Nếu sự vận chuyển ion kim loại vào dung dịch chỉ do khuếch tán khống chế, khi đó ta có:

$$i_{Me}^a = ZFD_{Me^{Z+}} \frac{C_{Me}^{bm} - C_{Me}^0}{\delta} \quad (4.36)$$

Trong quá trình hòa tan anốt thì $C_{Me}^{bm} \geq C_{Me}^0$. Như vậy, về nguyên tắc i_{Me}^a có thể rất lớn, trừ trường hợp trên bề mặt kim loại có xuất hiện một màng che phủ cản trở sự hòa

tan. Ví dụ, khi lớp sát bề mặt điện cực bị bão hòa các cation kim loại hòa tan rồi dẫn tới kết tinh muối kim loại đó, lúc đó ta có tốc độ của quá trình kết tủa:

$$i_{Me(gh)}^c = -ZF D_{Me^{Z+}} \frac{C_{Me^{Z+}}^0}{\delta} \quad (4.37)$$

Từ (4.36) và (4.37) ta có:

$$\frac{C_{Me^{Z+}}^{bm}}{C_{Me^{Z+}}^0} = 1 - \frac{i_{Me}^a}{i_{Me(gh)}^c} \text{ thay vào phương trình (4.35) trong trường hợp } \frac{\theta_{happhu}}{\theta_{happhu}^{cb}} = 1 \text{ ta có:}$$

$$i_{Me}^a = i_{Me}^0 \frac{\left[\exp\left\{ \frac{\alpha RT}{ZF} \eta_{Me} \right\} - \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\} \right]}{1 - \frac{i_{Me}^0}{i_{Me(gh)}^c} \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \eta_{Me} \right\}} \quad (4.38)$$

V. Sự hoà tan anốt của các hợp kim:

Trong các hợp kim đa pha thì các pha độc lập với nhau về phương diện điện hóa học. Các pha chỉ hòa tan anốt khi điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa. Điện thế ion hóa phụ thuộc vào tính chất hóa lí của từng pha. Tất nhiên các pha có điện thế âm nhất sẽ hòa tan trước. Chỉ sau khi chúng hòa tan hoàn toàn hoặc điện thế anốt đạt tới điện thế ion hóa của các pha dương hơn thì những pha này mới bị hòa tan.

Nếu pha có điện thế ion hóa âm hơn hòa tan dễ dàng và hàm lượng của nó trong hợp kim tương đối lớn thì điện thế điện cực anốt thường không đạt tới điện thế hòa tan pha dương hơn. Khi ấy các pha dương sẽ rơi xuống dưới dạng mùn.

Còn những hợp kim dạng một pha là những hợp chất hóa học hay dung dịch rắn của các kim loại khác nhau sẽ hoạt động như một kim loại duy nhất khi ta phân cực anốt.

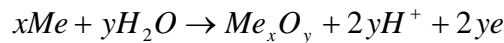
VI. Sự thụ động hóa của kim loại:

Một số kim loại hay hợp kim ở những điều kiện đặc biệt của môi trường (có chất oxy hóa), hay phân cực anốt thì chúng đột nhiên mất khả năng hòa tan và trở nên trơ, ta nói rằng kim loại hay hợp kim đó đã bị thụ động. Các kim loại Cr, Ni, Fe và hợp kim của chúng dễ bị thụ động.

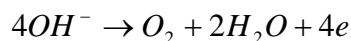
Trên đường cong phân cực có 3 khu vực:

- Tại khu vực điện thế thấp, kim loại hòa tan bình thường, gọi là khu vực hoạt động
- Tại điện thế $E_{t,d}$, mật độ dòng điện đột ngột giảm xuống tới giá trị rất nhỏ và kim loại đã trở nên thụ động. Ta gọi điện thế $E_{t,d}$ là điện thế khởi đầu thụ động. Mật độ dòng điện ứng với $E_{t,d}$ gọi là mật độ dòng tới hạn $i_{t,h}$.
- Ở điện thế dương hơn $E_{t,d}$, điện cực bị thụ động hoàn toàn, mật độ dòng điện $i_{t,d}$ rất nhỏ, gọi là khu vực thụ động.

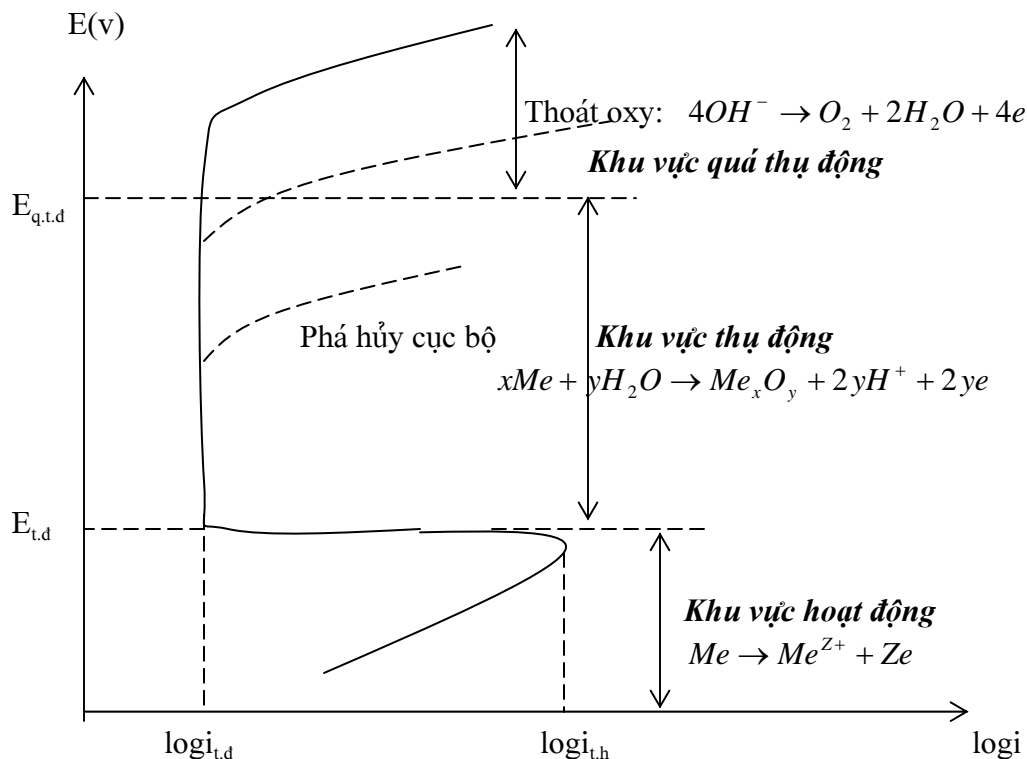
Trên bề mặt kim loại bị thụ động có phủ một lớp oxyt bảo vệ kim loại khỏi bị hòa tan:



Tiếp tục dịch chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn, có thể lại làm cho mật độ dòng điện tăng lên, ta gọi hiện tượng này là sự "quá thụ động". Điện thế mà tại đó tốc độ quá trình tăng lên gọi là điện thế quá thụ động $E_{q.t.d}$, lúc này kim loại bị hòa tan thành các ion kim loại có hóa trị cao hơn đồng thời có sự thoát oxy. Đôi khi điện thế chưa đạt tới giá trị điện thế quá thụ động nhưng mật độ dòng điện vẫn tăng lên do có sự phá hủy cục bộ màng thụ động hoặc đã đạt tới điện thế thoát oxy theo phản ứng:



Các anion Cl^- , Br^- , I^- , ... thường gây ra phá hủy màng thụ động.

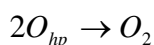
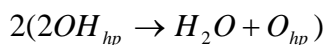


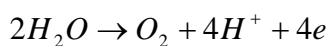
Hình 4.6. Đường cong phân cực anốt khi kim loại bị thụ động

VIII. Động học phản ứng thoát oxy:

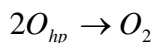
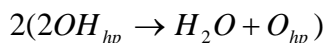
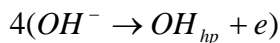
Phản ứng thoát oxy là một phản ứng anốt phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau:

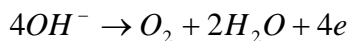
- Trong môi trường axit:





- Trong môi trường kiềm:





Hiện nay có nhiều ý kiến khác nhau về cơ chế của phản ứng thoát oxy vì:

- Phản ứng thoát oxy có nhiều phản ứng phụ.
- Khó đo chính xác điện thế thuận nghịch tiêu chuẩn của điện cực oxy.
- Trạng thái bề mặt điện cực thay đổi theo thời gian, chọn anốt ổn định trong điều kiện thoát oxy rất khó khăn. Thật vậy, muốn cho oxy thoát ra từ dung dịch axit có $a_{H^+} = 1$ thì điện thế điện cực phải dương hơn $+1.23V$ ($\varphi_{O_2/H_2O}^0 = +1.23V$). Nhưng phần lớn các kim loại đều bị hòa tan trước khi đạt tới điện thế đó. Vì vậy, muốn nghiên cứu quá trình thoát oxy trong môi trường axit phải dùng kim loại nhóm Pt, Au và một số kim loại quý khác.

Trong dung dịch kiềm, điện thế thoát oxy âm hơn ($\varphi_{O_2/OH^-}^0 = +0.41V$ khi $OH^- = 1$) nên có thể dùng kim loại nhóm Fe, Cd và một số kim loại khác làm anốt. Oxy thoát ra ít nhiều bị oxy hóa.

Quá thế oxy tăng lên từ từ theo thời gian (nhóm Fe, Pt) hoặc nhảy vọt (Pb, Cu), do đó ta phải lấy giá trị ổn định của nó.

Trong khoảng mật độ dòng trung bình, quá thế oxy trong dung dịch kiềm tăng theo dãy: Co, Fe, Cu, Ni, Pb, Au, Pt.

Khi trong dung dịch có các cation lạ thì quá thế oxy cũng tăng lên.

Quá thế oxy phụ thuộc vào bản chất của lớp oxyt tạo thành trên bề mặt điện cực.