

Phương pháp điện hoá đo đặc trưng I-V

- 1 Hệ điện hóa và Phản ứng
- 2 Quá trình faraday (*faradaic*) và không-faraday (*non-faradaic*)
- 3 Quá trình không-faraday và tính chất của giao diện điện cực – dung dịch
- 4 Quá trình faraday và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng điện cực
- 5 Phản ứng kiểm soát bởi chuyển chất
- 6 Pứ điện cực đi kèm pứ hóa học

1 Hệ điện hóa và phản ứng điện cực

■ Giao diện điện cực/điện ly

Điện cực: dẫn điện điện tử – kim loại rắn, lỏng (Hg, hỗn hống), bán dẫn (Si, các oxit) ...

Điện ly: dẫn điện ion – dung dịch trong nước hoặc dung môi không nước, muối nóng chảy, polymer dẫn ion (Nafion, PEO-LiClO₄),... Điện ly rắn (sodium β -alumina...)

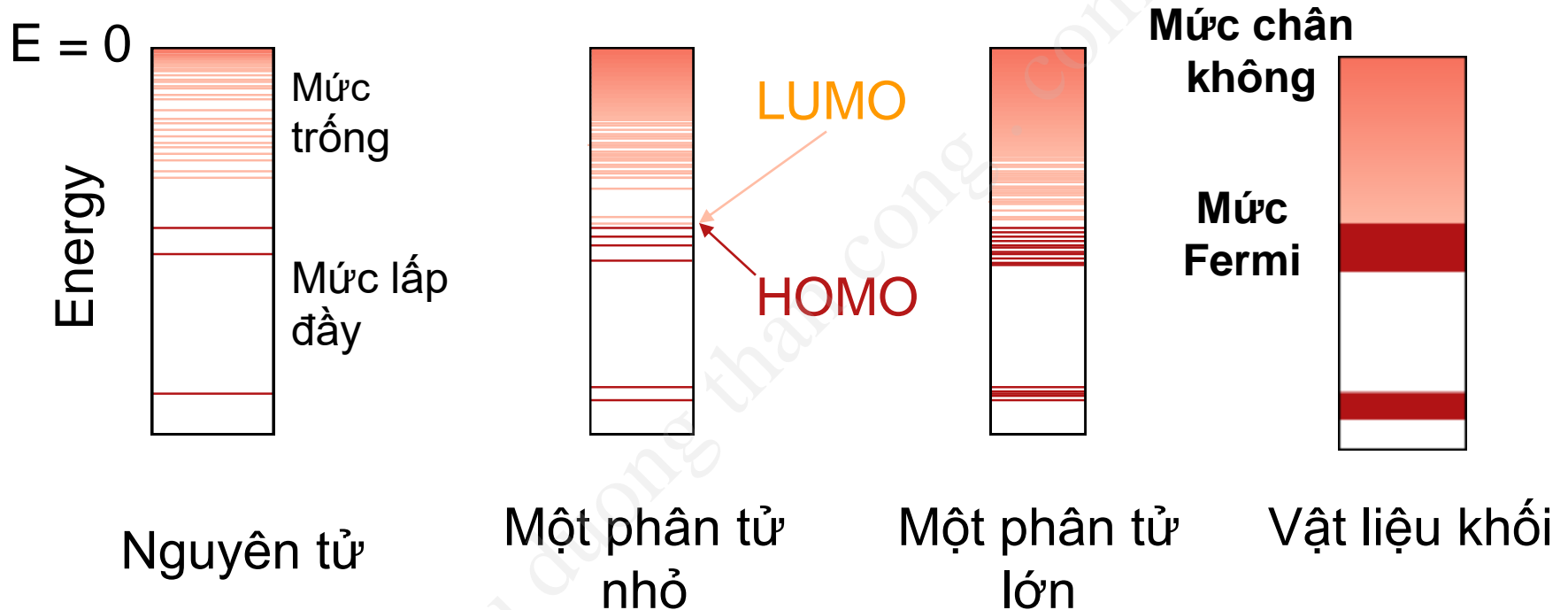
điều kiện: điện trở nhỏ.

Phản ứng chung bằng tổng 2 bán pứ độc lập.

Đ/c có bán pứ được quan tâm: **đ/c làm việc** (*working electrode*).

Đ/c có thể không đổi: **đ/c so sánh** (*reference electrode*)

Các mức năng lượng



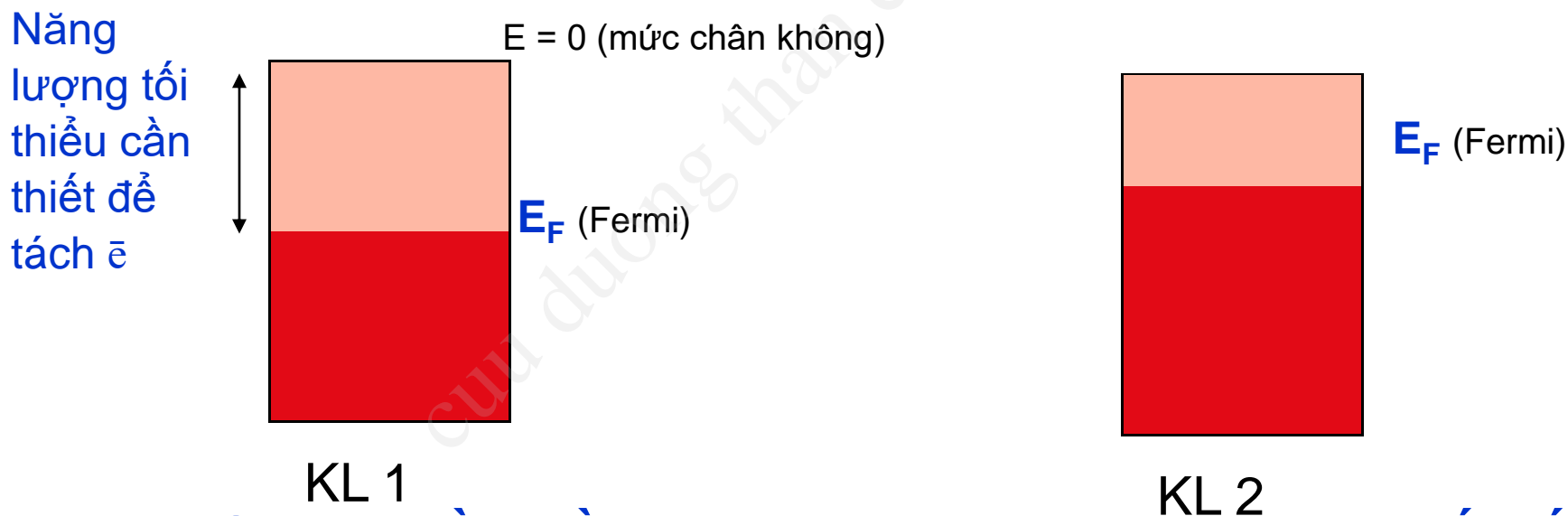
Tính chất hóa học được quyết định bởi trao đổi điện tử chuyển dời từ mức đầy \rightarrow trống.

Mức *Fermi* trong KL giống như mức HOMO trong 1 phân tử

4

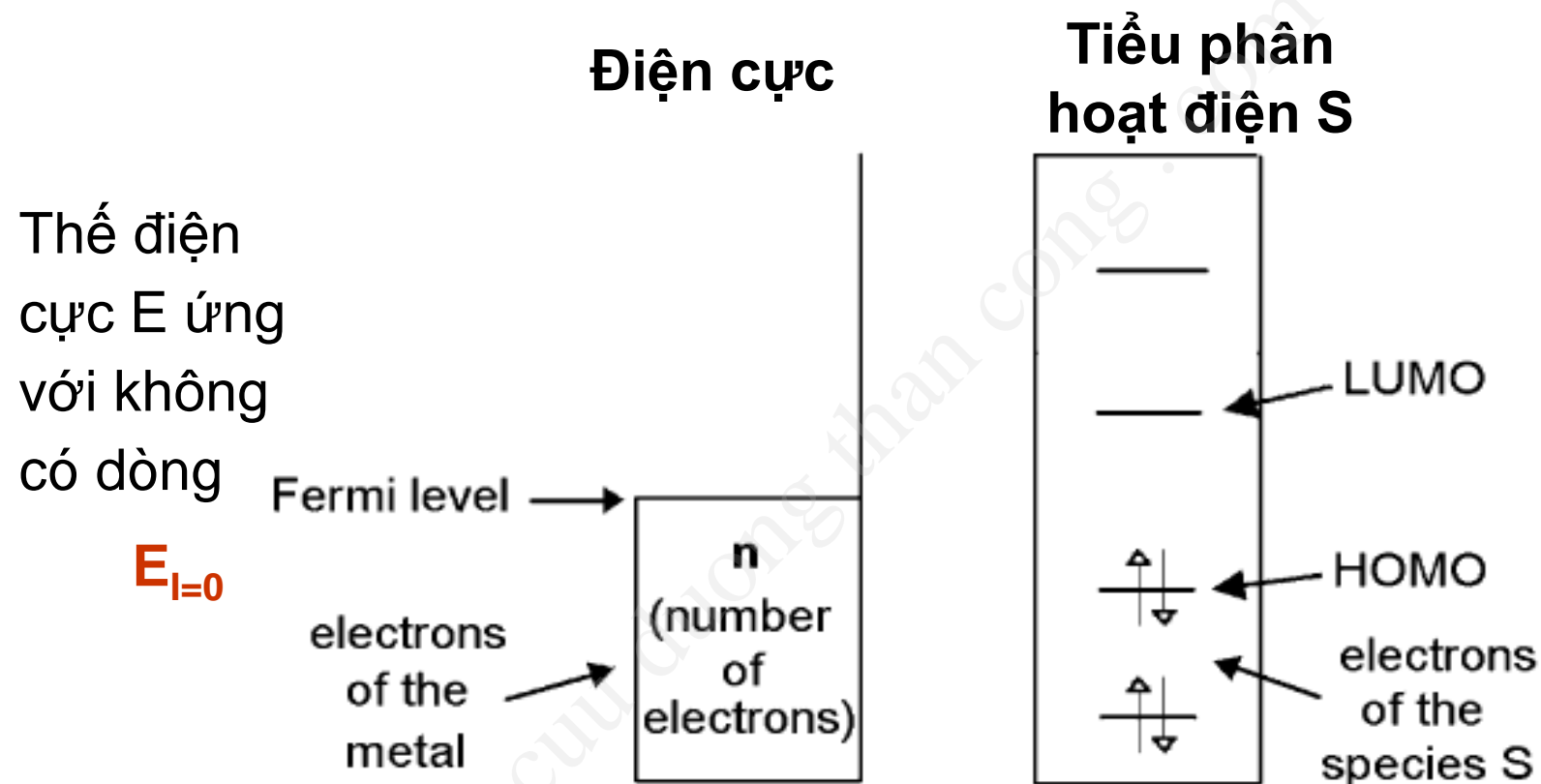
Mức Fermi

- quan tâm đến \bar{e} ở gần ranh giới lấp đầy/trống.
- Mỗi vật liệu có một sự phân bố các trạng thái năng lượng \rightarrow mức Fermi khác nhau.
- Trong ptử, các mức LUMO và HOMO xác định, nhưng trong KL có **rất nhiều trạng thái xung quanh mức Fermi**

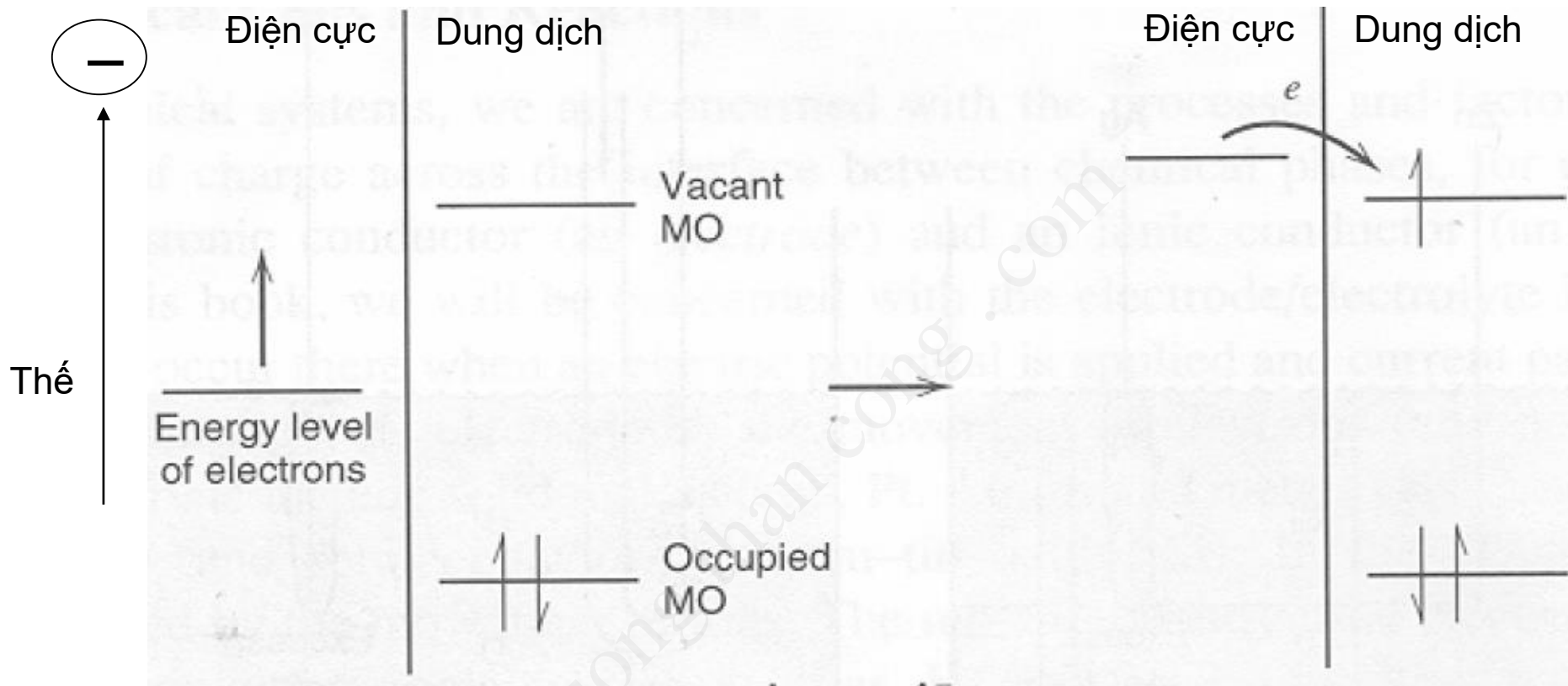


- Điện tử càng nằm gần mức chân không thì càng liên kết yếu với khối vật liệu

Thế – Thước đo năng lượng của điện tử trong điện cực

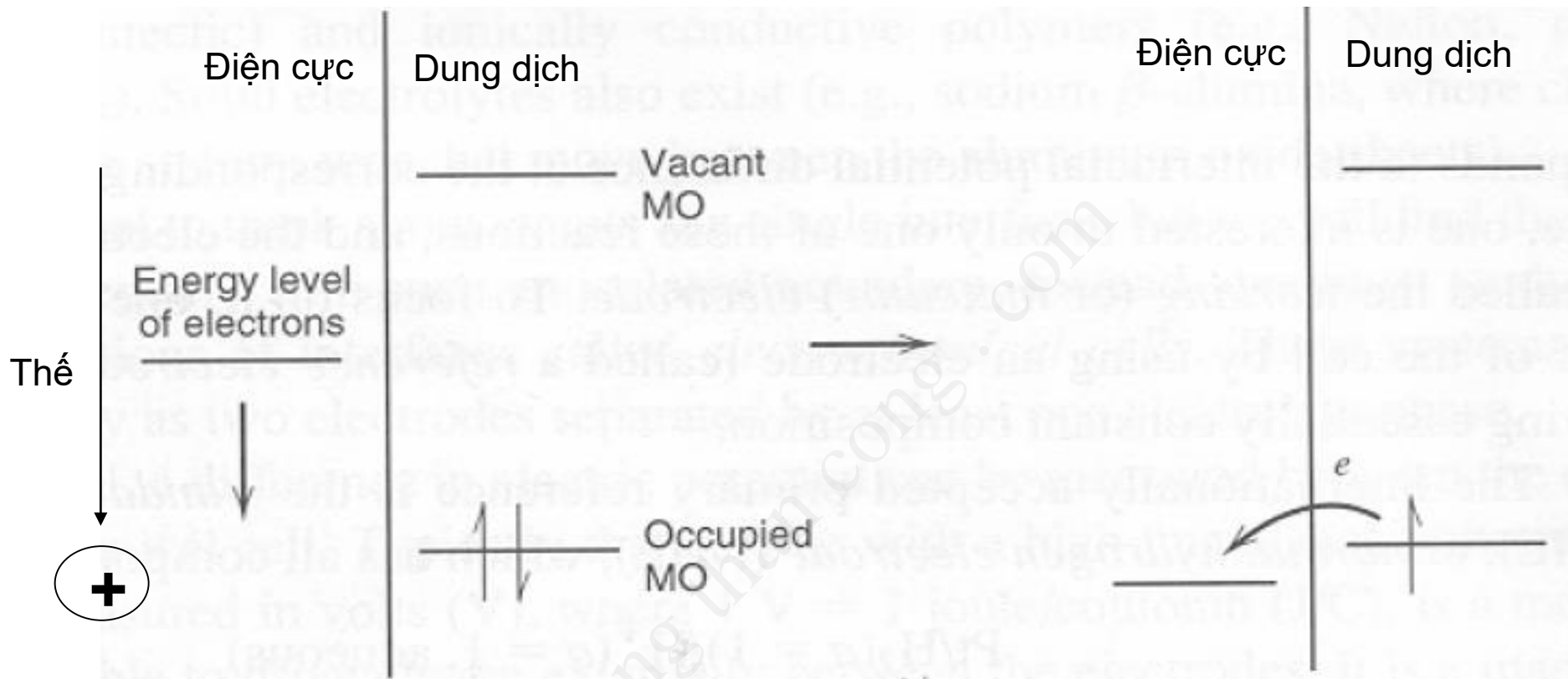


Mức *Fermi* trong KL giống như mức HOMO trong 1 phân tử



Khi **thế đ/c dịch về âm** so với giá trị thế $E_{I=0}$, năng lượng **mức Fermi tăng** lên và có dòng chuyển dời \bar{e} của điện cực vào vân đạo trống (LUMO) của tiểu phân hoạt điện S trong dung dịch.



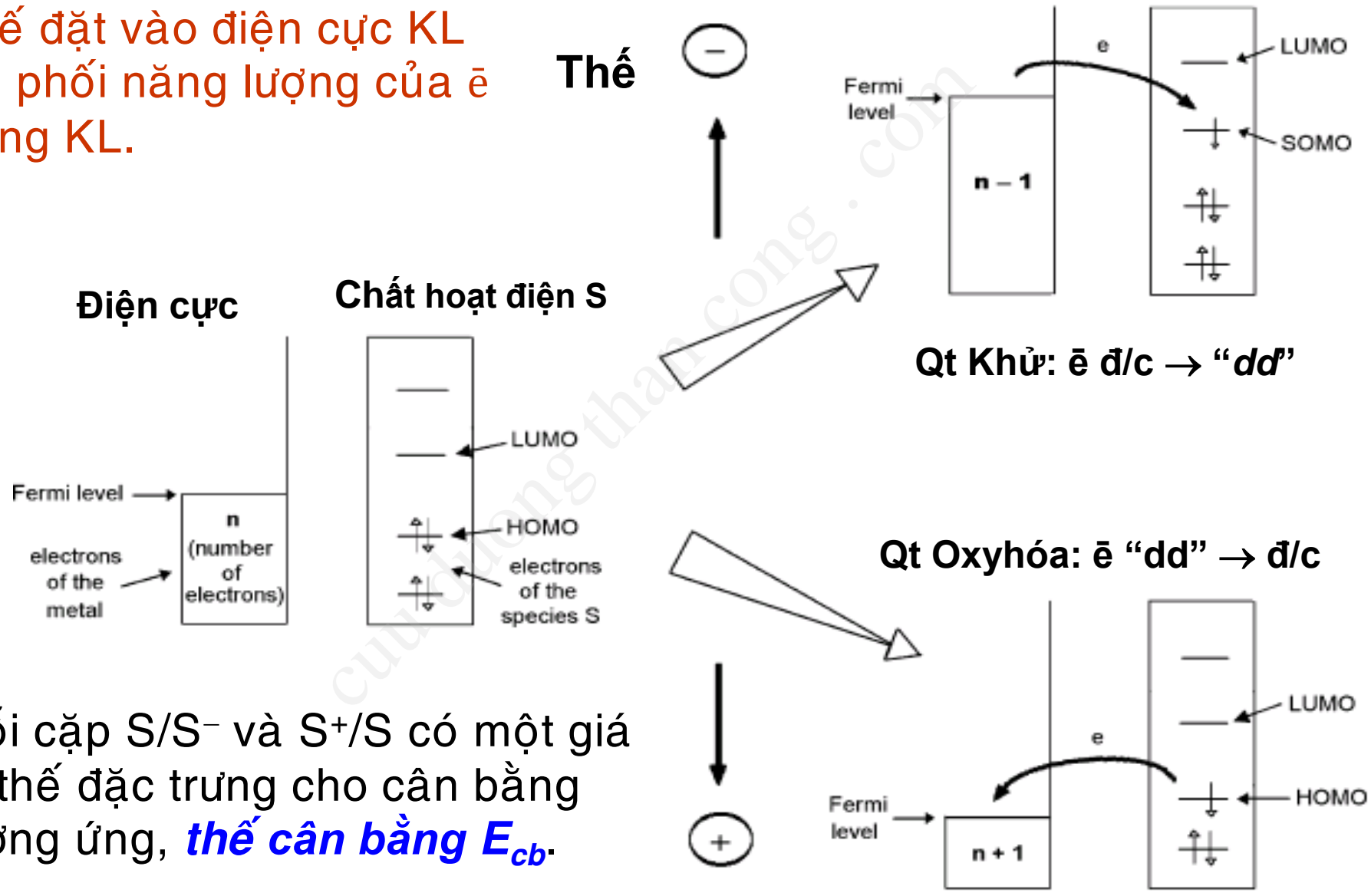


Năng lượng **mức Fermi giảm** đi khi đặt một **thế điện cực dương hơn** giá trị thế $E_{I=0}$, tiểu phân hoạt điện S có thể nhường \bar{e} từ HOMO của mình cho điện cực.



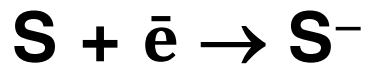
Khả năng trao đổi điện tử trên ranh giới đ/cực/ddđly

Thế đặt vào điện cực KL
chi phối năng lượng của \bar{e}
trong KL.



Mỗi cặp S/S^- và S^+/S có một giá trị thế đặc trưng cho cân bằng tương ứng, **thế cân bằng E_{cb}** .

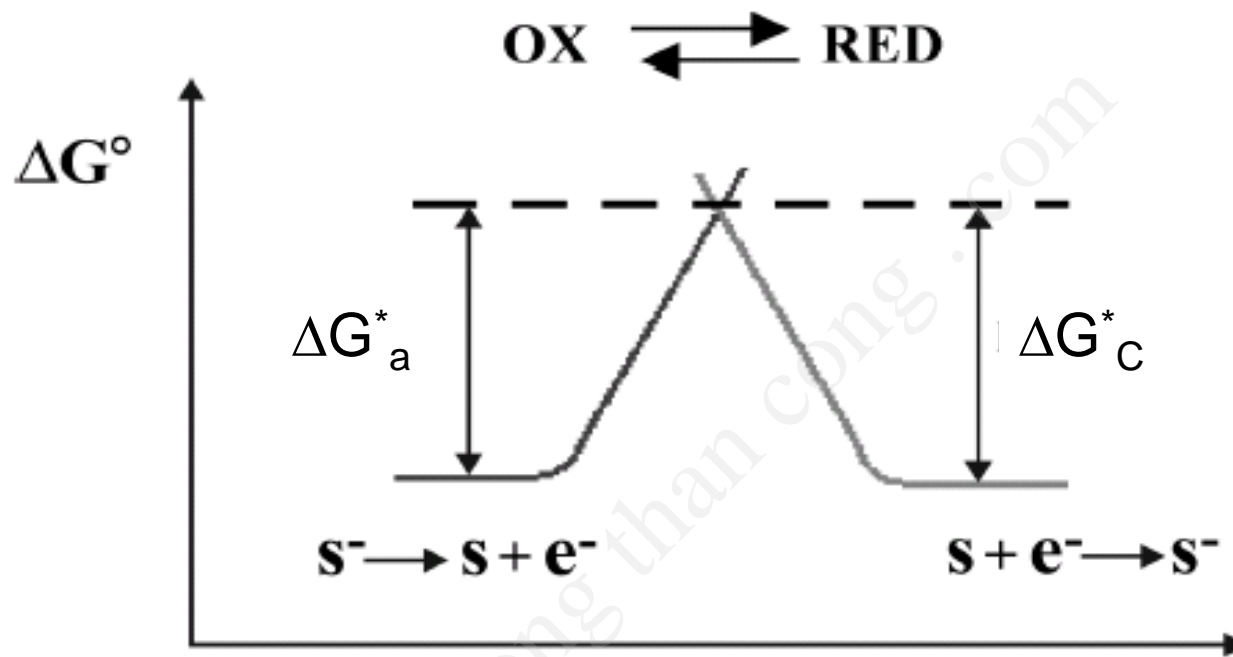
Td: Xem xét quá trình khử:



Tăng dần thế điện cực về phía âm đến một lúc nào đó sẽ đạt một **ngưỡng**:

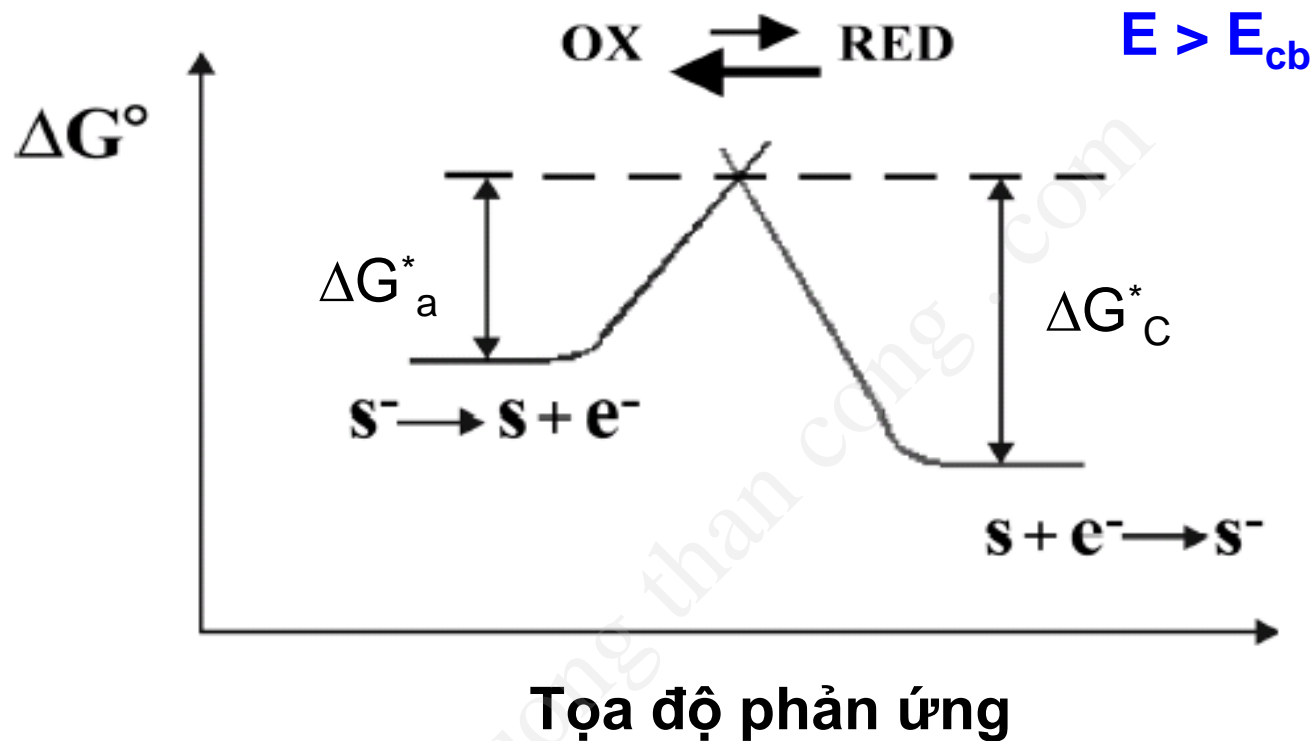
- ✓ âm hơn giá trị này thì dạng khử S^- là dạng bền trên bề mặt điện cực,
- ✓ dương hơn giá trị này thì dạng oxy hóa S là bền.

Giá trị ngưỡng này được xem là **thế tiêu chuẩn của cặp S/S^-** .

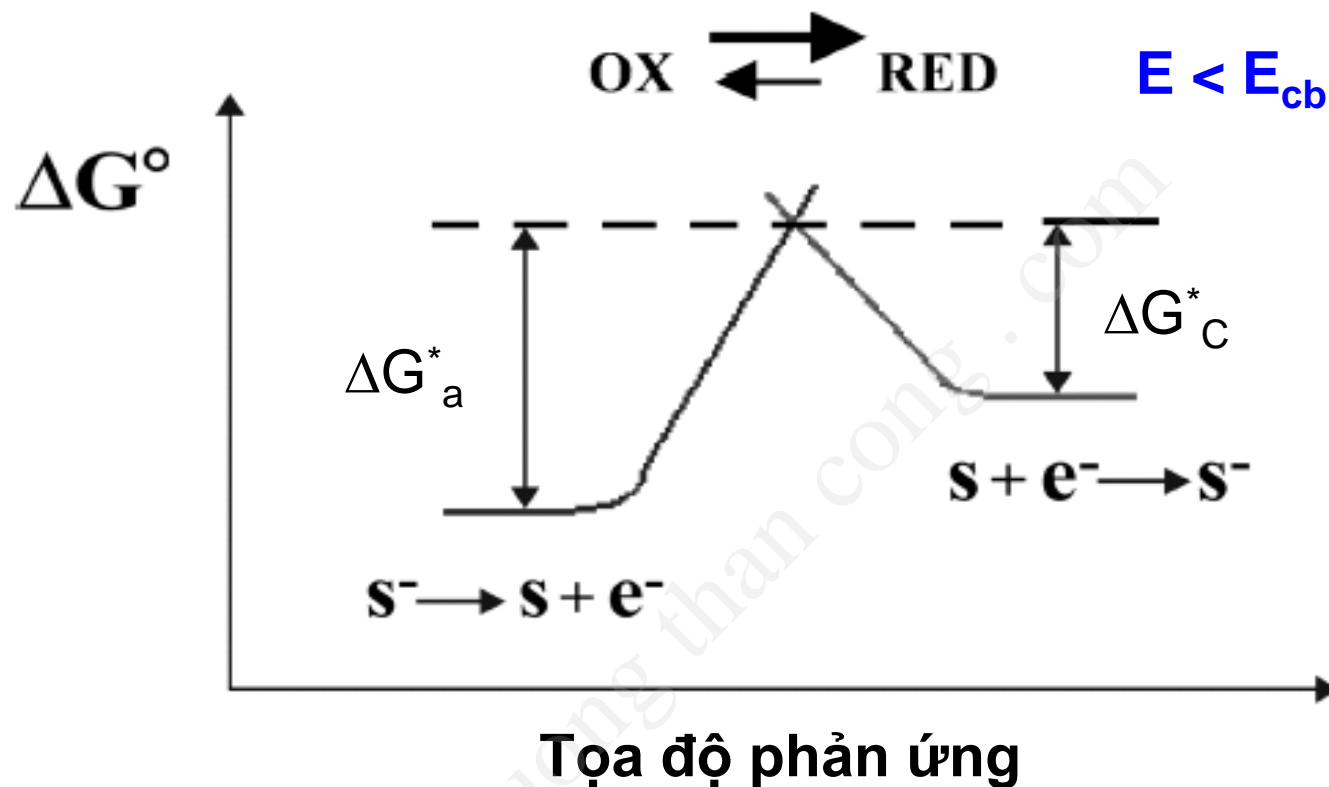


Tọa độ phản ứng

Biến thiên năng lượng tự do theo tiến trình phản ứng cho hệ:
 $S + \bar{e} \rightleftharpoons S^-$ tại giá trị thế cân bằng E_{cb}



Biến thiên năng lượng tự do theo tiến trình phản ứng cho hệ:
 $S + e^- \rightleftharpoons S^-$ tại giá trị thế dương hơn E_{cb}



Biến thiên năng lượng tự do theo tiến trình phản ứng cho hệ: $S + e^- \rightleftharpoons S^-$ tại giá trị thế âm hơn E_{cb}

Điện tử trong KL chiếm lĩnh mức *Fermi* (giải hóa trị ~ HOMO),

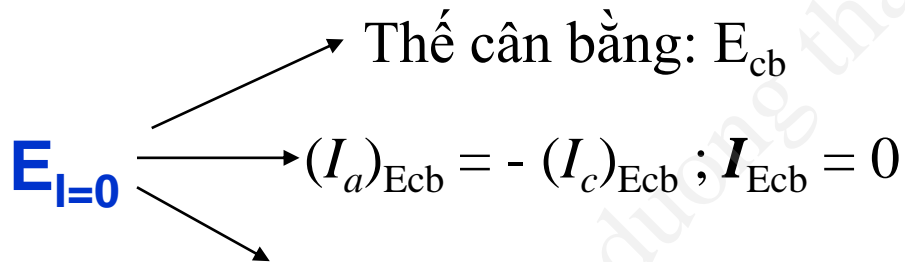
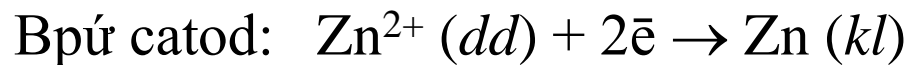
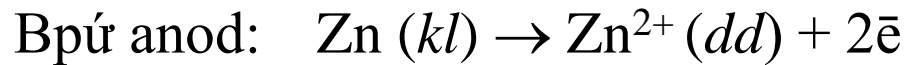
Thế đặt vào điện cực KL chi phối năng lượng của \bar{e} trong KL.

Khi **thế đ/c** dịch về phía **âm** (so với giá trị thế khi dòng = 0, $E_{I=0}$), năng lượng **mức Fermi tăng lên** và có dòng chuyển dời \bar{e} của điện cực vào vân đạo trống (LUMO) của tiểu phân hoạt điện S trong dung dịch. Xảy ra qt khử: $S + \bar{e} \rightarrow S^-$

Tương tự, năng lượng **mức Fermi giảm đi** khi đặt một thế điện cực **dương hơn $E_{I=0}$** , tiểu phân hoạt điện S có thể nhường \bar{e} từ HOMO của mình cho điện cực. Qt oxyhóa xảy ra: $S - \bar{e} \rightarrow S^+$

Mỗi cặp S/S^- và S^+/S có một giá trị thế đặc trưng cho cân bằng tương ứng, ***thế tiêu chuẩn E°*** .

Hệ thuận nghịch

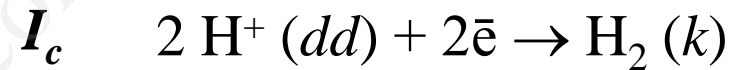
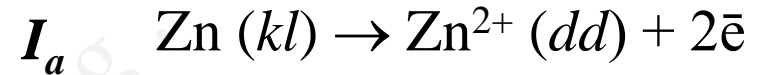


Bảo toàn điện tích

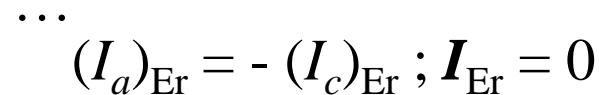
Bảo toàn vật chất

Trạng thái cân bằng

Hệ không thuận nghịch



Thế dừng, nghỉ, ổn định, ăn mòn,



Bảo toàn điện tích

KHÔNG bảo toàn vật chất

Trạng thái dừng, ổn định, ...

→ Đường cong phân cực – đường cong Dòng - Thế

Chỉ có thể đo **hiệu thế bình**: hiệu điện thế giữa các điện cực
 $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$: thước đo năng lượng làm e^- chạy trong mạch ngoài giữa các điện cực.

Đ/c có bán pứ được quan tâm: **đ/c làm việc** (**working electrode**).

Đ/c có thể không đổi: **đ/c so sánh** (**reference electrode**)

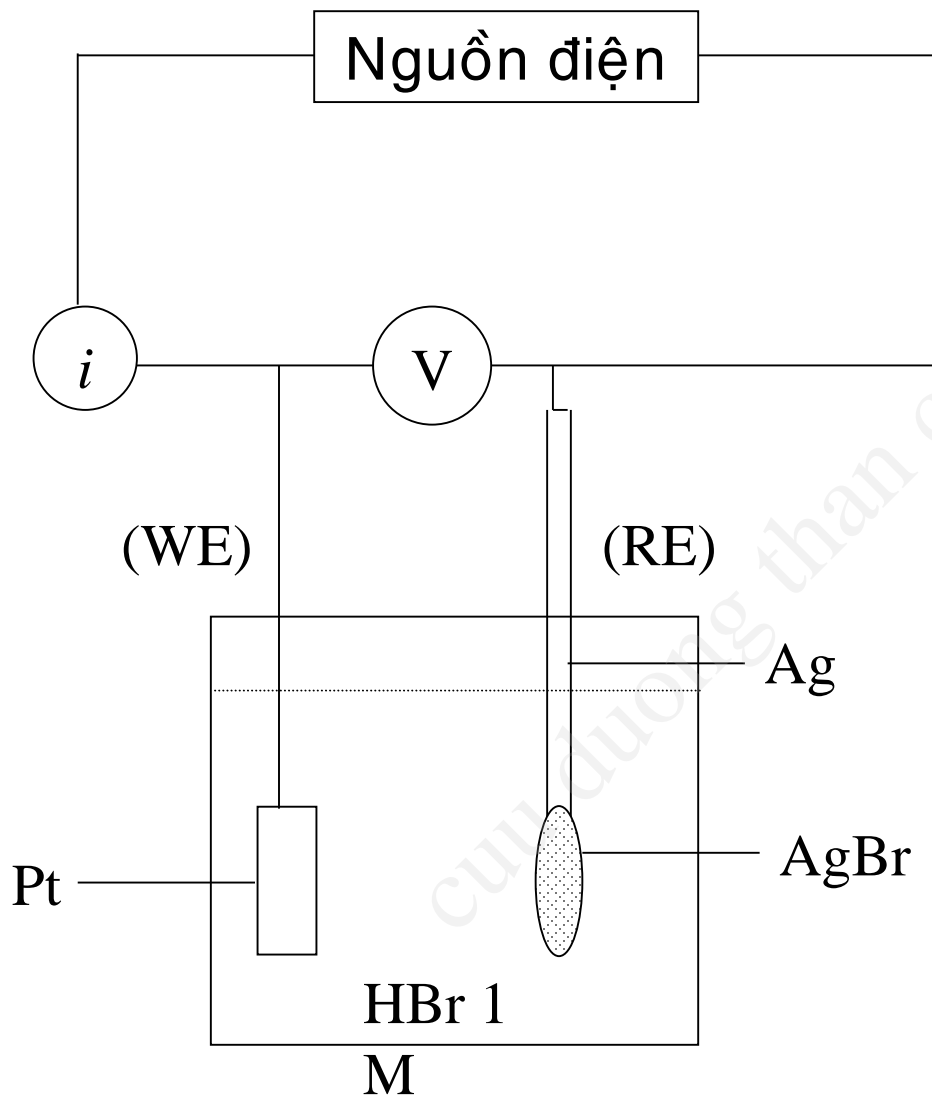
Điện cực so sánh

- Bán pin có thể không đổi có thể sử dụng để làm đối chứng cho các phép đo thế.
 - Yêu cầu: **thế ổn định** → **dòng trao đổi (i_o) lớn**
- Chế tạo từ các vật liệu bền, dễ kiểm và dễ dàng sử dụng.
- Không độc hại khi sử dụng cho các hệ sinh học.
- Kích thước và khối lượng phù hợp, có vỏ bọc để có thể sử dụng ngoài hiện trường.
- Có nhiều loại:
 - Hydrogen tiêu chuẩn (Standard Hydrogen Electrode -SHE)
 - Bạc – clorua (Ag/AgCl)
 - Calomel : nhiều loại, thông dụng nhất là đ/c calomel bão hòa (Saturated Calomel Electrode - SCE)
 - Các điện cực so sánh kỹ thuật (Cu/CuSO₄ , ...)

Một số đ/c so sánh thông dụng

Tên	Cấu tạo đ/cực	E, V (NHE)
SCE	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl <i>bh</i>	+ 0,241
Calomel	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1M KCl	+ 0,280
Sulphat Hg	Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ <i>bh</i>	+ 0,640
	Hg/Hg ₂ SO ₄ /0.5M H ₂ SO ₄	+ 0,680
Oxid Hg	Hg/HgO/1M NaOH	+ 0,098
Bạc Clorua	Ag/AgCl/KCl <i>bh</i>	+ 0,197
Sulphat Cu	Cu/CuSO ₄ <i>bh</i>	+ 0,316
Zn/nước biển	Zn/nước biển	- 0,8

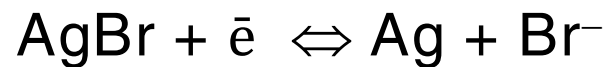
Xét định tính một đường cong dòng-thế:



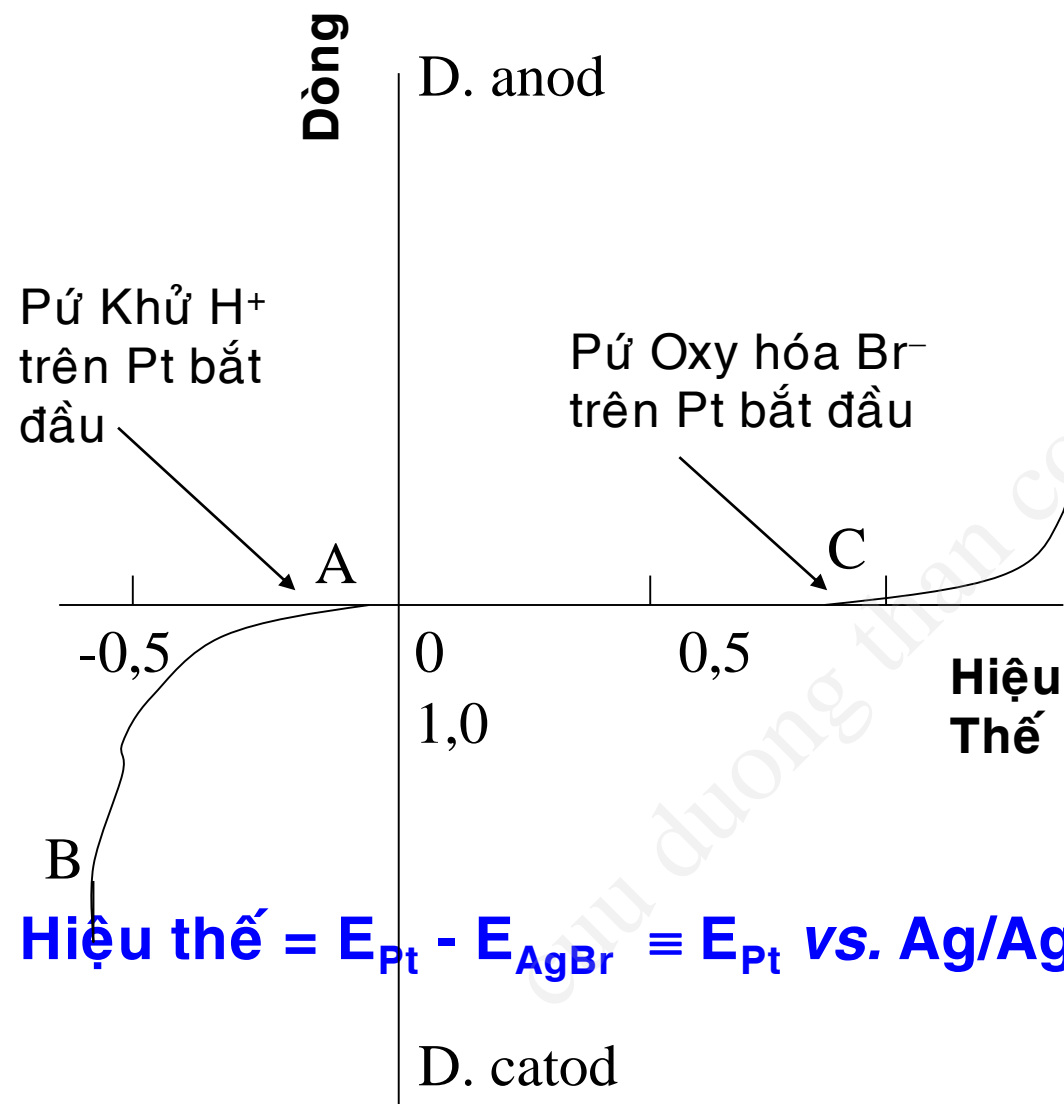
Chưa bật nguồn điện, đo hiệu thế → **thế mạch hở** (**OCP**, **thế nghỉ**, **thế dòng bằng không**, ...).

Chú ý: hệ bên **không thuận nghịch** do:

- đ/c **$Pt/H^+, Br^-$ không thuận nghịch**,
- dù **đ/cực $Ag/AgBr/Br^-$ thuận nghịch**:



$$E^\circ = 0,0713 \text{ V (NHE)}$$



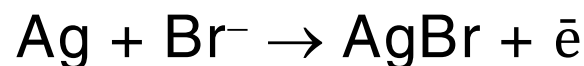
Nối nguồn điện, đặt **thế âm hơn vào đ/cực Pt**:

Pử đầu tiên xảy ra trên Pt sẽ là:



Chiều của dòng e^- : từ đ/cực sang proton trong dd → **dòng khử** (dòng catod)

Trên đ/cực AgBr xảy ra pử oxy hóa:



Với dòng vừa phải, thế đ/cực AgBr hầu như không đổi ($[Br^-] = 1 \text{ M}$)

$$(E_{Pt} \text{ vs. NHE} = \text{Hiệu thế} + E_{Ag/AgBr} = E_{Pt} \text{ vs. Ag/AgBr} + 0,0713 \text{ V})$$

Đặt **thế dương hơn vào đ/cực Pt**: e^- chuyển từ pha dung dịch (qua ranh giới) vào điện cực, xảy ra pứ oxy hóa :



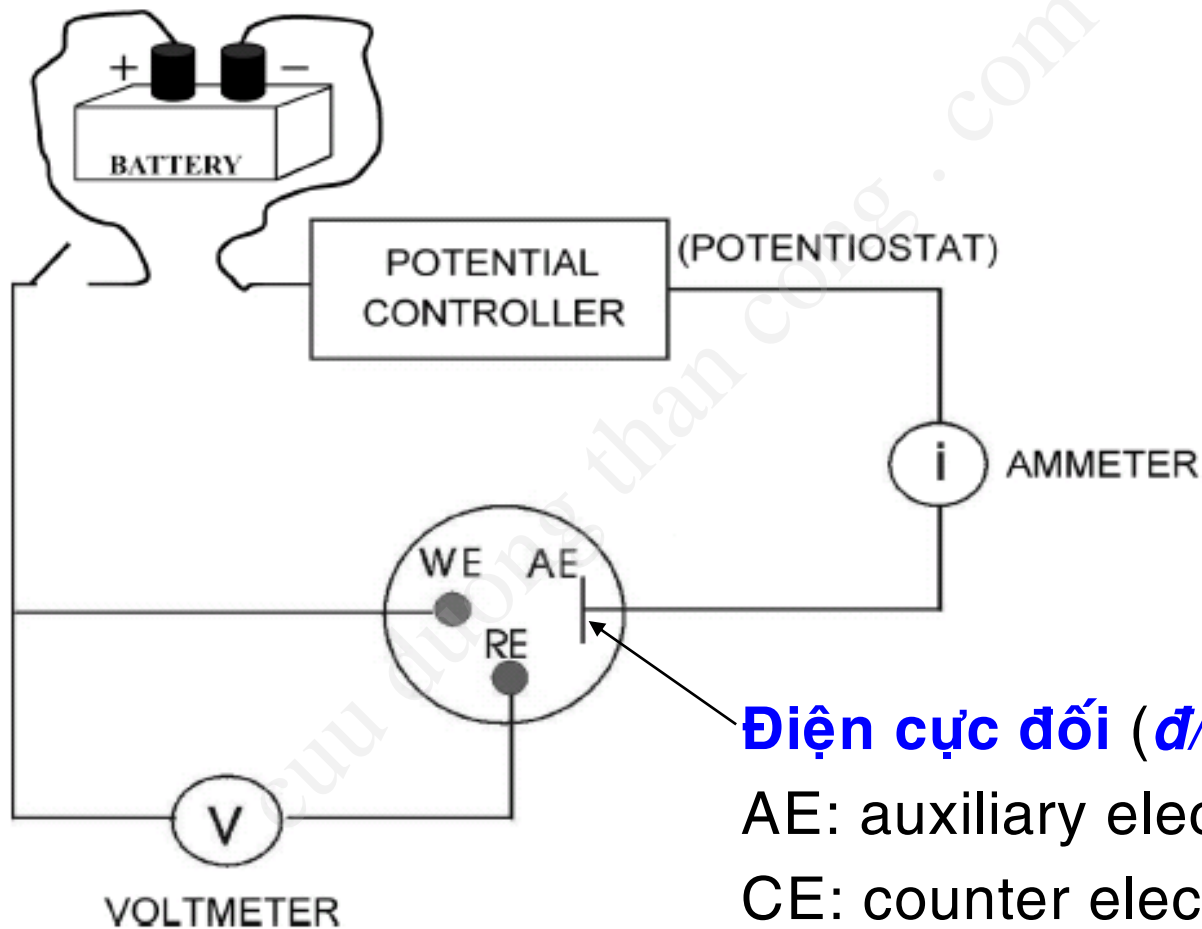
Trên đ/cực AgBr xảy ra pứ khử: $AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$

Với dòng vừa phải, thế đ/cực AgBr hầu như không đổi vì thành phần giao diện Ag/AgBr/ Br^- (hoạt độ của chúng) hầu như không đổi.

(chú ý: Đặc điểm của **đ/cực so sánh** là **thế điện cực không đổi khi có dòng nhỏ đi qua**).

Đoạn **AC: Giới hạn nền**, vùng thế chưa xảy ra phản ứng đ/cực

Hệ 3 điện cực: đo thế chính xác hơn (giảm thay đổi thế của đ/cực so sánh khi có dòng đi qua)

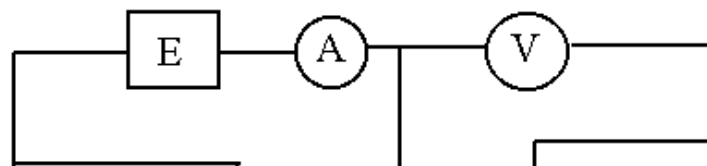


Điện cực đối (đ/cực phụ trợ)

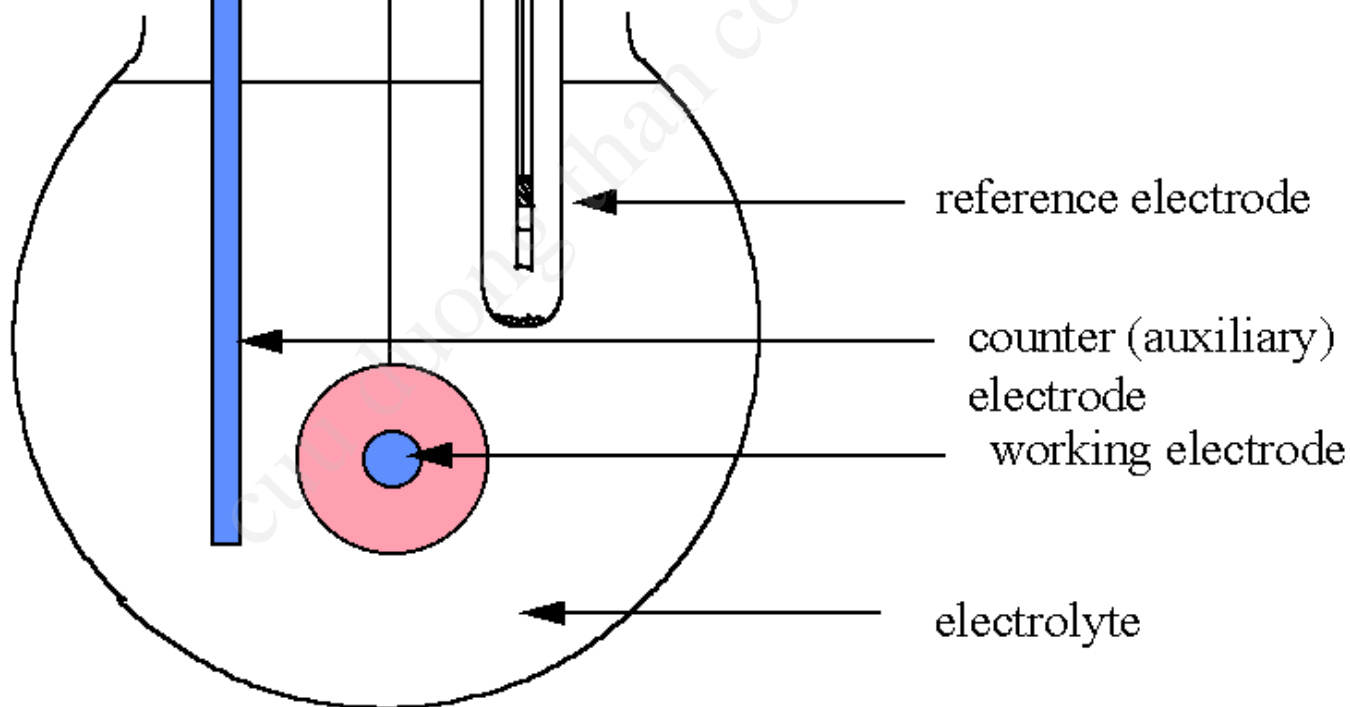
AE: auxiliary electrode hoặc

CE: counter electrode

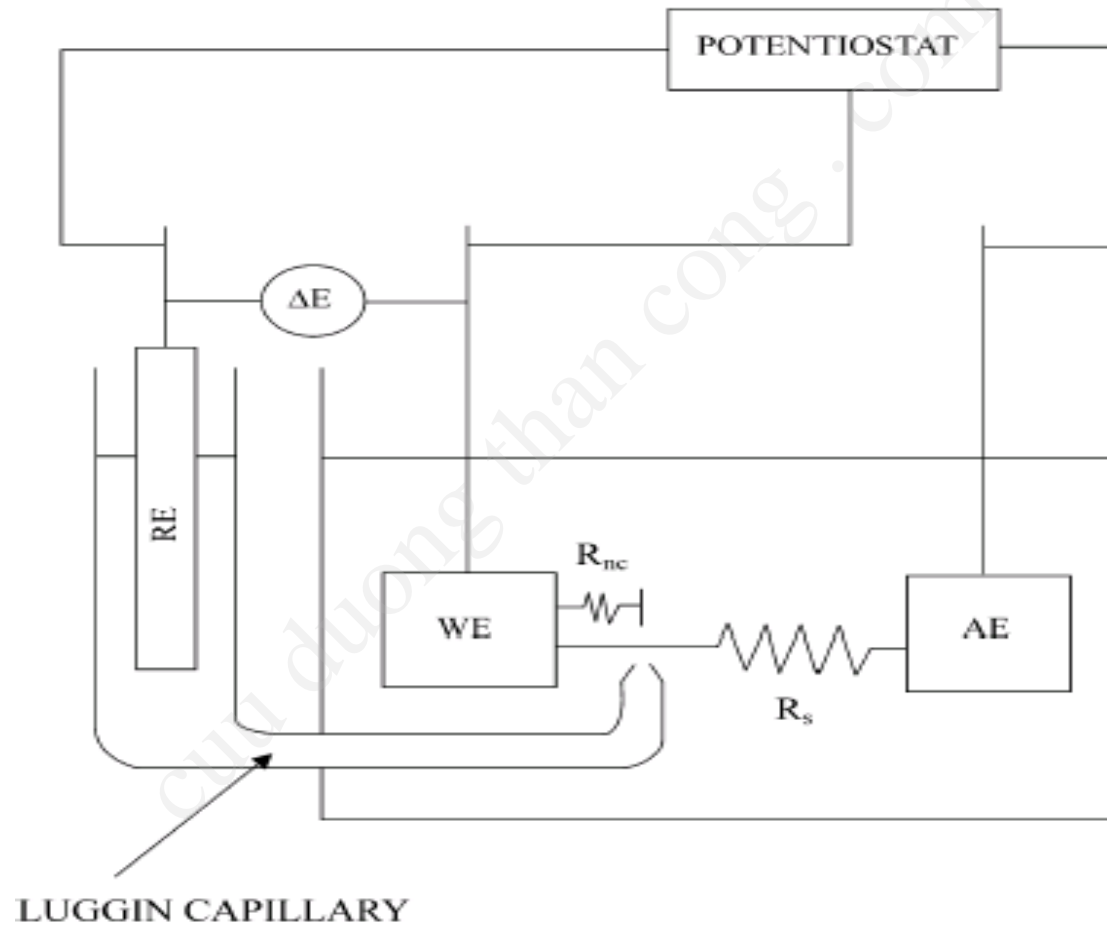
source of emf ammeter voltmeter



Diện tích AE (CE) \gg
diện tích WE



Mao quản Luggin: giảm sụt thế giữa WE và RE



II.2 Quá trình faraday và non-faraday

a) Quá trình faraday

- Pứ kèm theo sự chuyển dời e^- qua giao diện điện cực – dung dịch (pứ oxy hóa hoặc khử).
- Tuân theo đ/l Faraday.

Điện lượng qua hệ: Q (C) ; Dòng $I = dQ/dt$; mật độ dòng $i = I/A$
1 C tương đương $6,24 \cdot 10^{18} \bar{e}$ ($q_{\bar{e}} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C).

Đ/l Faraday: $Q = n.F.M$

$F \equiv 96485$ C qua hệ \rightarrow 1 mol pứ đơn- \bar{e} xảy ra trên đ/cực.

M – số mol phản ứng; n – số \bar{e} trao đổi; I – cường độ dòng

v - tốc độ phản ứng : mol/(thời gian.diện tích); i – mật độ dòng; A – diện tích đ/c

$$\frac{dQ}{A dt} = \frac{I}{A} = n.F \cdot \frac{dM}{A dt} = n.F.v \qquad i = nFv$$

Mật độ dòng qua mạch tỷ lệ thuận với tốc độ phản ứng điện cực

b) Quá trình non-faraday

Trong một số điều kiện, tại giao diện điện cực-dung dịch có thể có một vùng thế mà tại đó không xảy ra pứ chuyển điện tích, do yếu tố nhiệt động hoặc động học (thí dụ đoạn AC cho đ/cực Pt/HBr : 0 – 1,0 V vs. AgBr).

Qt : hấp phụ, giải hấp, thay đổi cấu trúc giao diện đ/cực-dung dịch khi thế hoặc thành phần dd thay đổi... - **qt không-faraday**.

Tuy ẽ không chuyển dời qua giao diện nhưng vẫn có một dòng đi trong mạch ngoài khi thế, điện tích điện cực hoặc thành phần dung dịch thay đổi.

Khi hệ điện hóa, ***dòng qua mạch bằng tổng của dòng faraday và dòng không-faraday.***

→ Phân tích chính xác
Tốc độ phản ứng điện cực
.....

→ Giảm dòng non-faraday

→ Nghiên cứu lớp kép
Hấp phụ
....

→ Giảm dòng faraday

II.3 Quá trình non-faraday và tính chất của giao diện điện cực – dung dịch

II.3.1 Điện cực phân cực lý tưởng

II.3.2 Ranh giới điện cực – dung dịch. Lớp điện kép

II.3.3 Điện dung lớp kép và dòng tích điện trong phép đo điện hóa

II.3.1 Điện cực phân cực lý tưởng

Điện cực phân cực lý tưởng: IPE (Ideal Polarized Electrode)

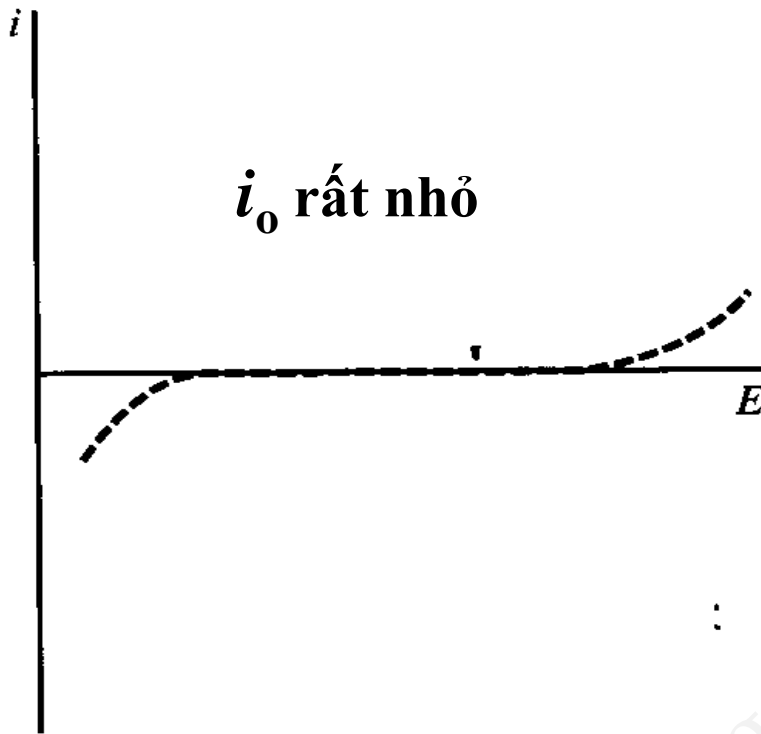
Td: **Hg/KCl** đuổi O_2 có



Trong vùng thế giữa các quá trình này sẽ không có pứ chuyển điện tích nào đáng kể : **giới hạn nền rộng khoảng 2V → IPE**

(Pứ $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$ về nhiệt động học có thể xảy ra nhưng với một tốc độ rất chậm trên Hg, trừ khi đặt một thế rất âm).

Nhắc lại: **Đ/c KHÔNG phân cực lý tưởng**

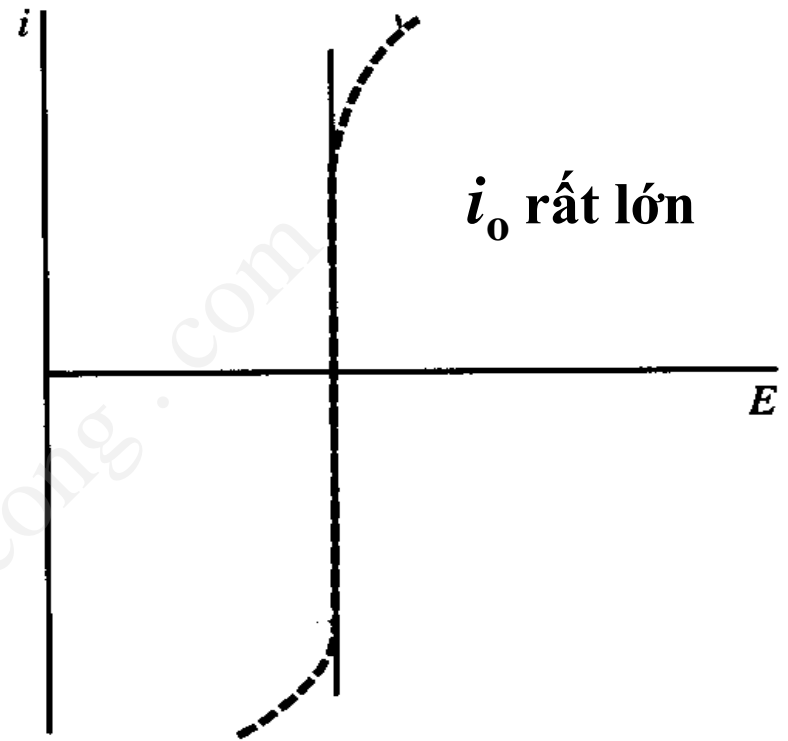


Đ/c phân cực lý tưởng (IPE)

Dòng hầu như = 0 khi thế thay đổi trong một khoảng rộng.

Nghiên cứu lớp kép

Phân tích điện hóa



Đ/c không phân cực lý tưởng (IRE)

Thế hầu như không đổi

Các đ/c so sánh

Thường có thế nhỏ : đ/c H_2 , bạc-clorua, calomel,...

Ở đk cân bằng động tốc độ pứ thuận và nghịch bằng nhau



$$(i_a)_{cb} = - (i_c)_{cb} = i_o ; \quad i_{\text{tổng}} = i_a + i_c = 0 \quad \text{tại } E = E_{cb}$$

i_o – mật độ **dòng trao đổi** = mật độ dòng anod riêng phần (bán pứ oxy hóa) & mật độ dòng catod riêng phần (bán pứ khử) **tại thế cân bằng E_{cb}**

i_o càng lớn thì tốc độ pứ cân bằng càng lớn (năng lượng hoạt hóa điện hóa càng nhỏ) → cho biết khả năng xúc tác hoặc kìm hãm của vật liệu điện cực đối với một pứ.

$$i_o = (i_a)_{cb} = nFK_a \cdot C_{Red}^o \exp \frac{-(\Delta G_a^* - \alpha n F \Delta \Phi)_{cb}}{RT}$$

$$i_o = -(i_c)_{cb} = nFK_c \cdot C_{Ox}^o \exp \frac{-(\Delta G_c^* + \beta n F \Delta \Phi)_{cb}}{RT}$$

i_o phụ thuộc vào:

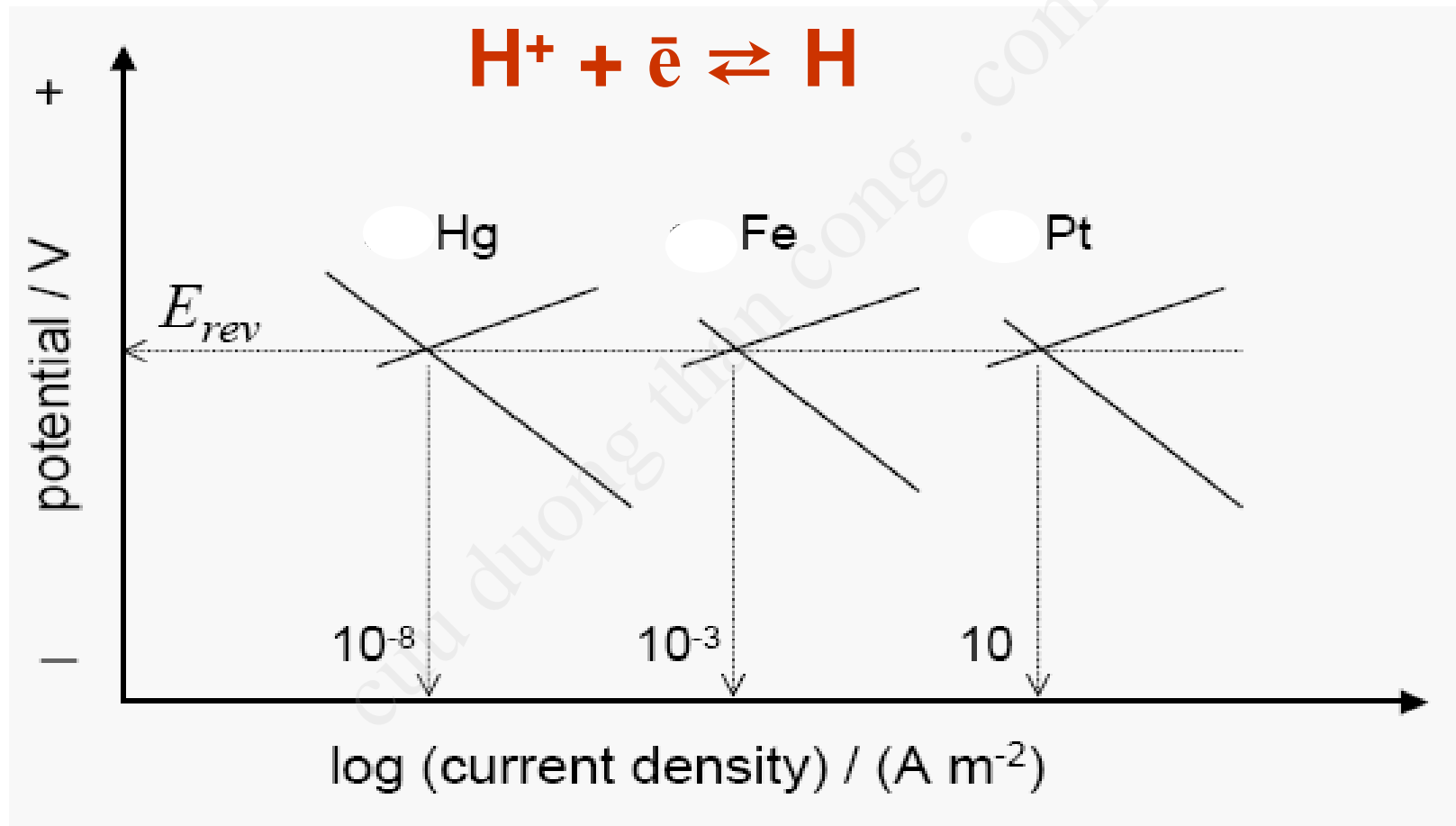
- bản chất pứ
- bản chất và thành phần điện cực
- thành phần và nồng độ dung dịch
- cấu trúc lớp kép (hấp phụ,...)
- nhiệt độ, ...

Xác định i_o :

- các pp điện hóa
- các pp phân tích
- pp nguyên tử đánh dấu

i_o đặc trưng cho 1 pứ đ/c đơn trên 1 đ/cực trong 1 dd cụ thể

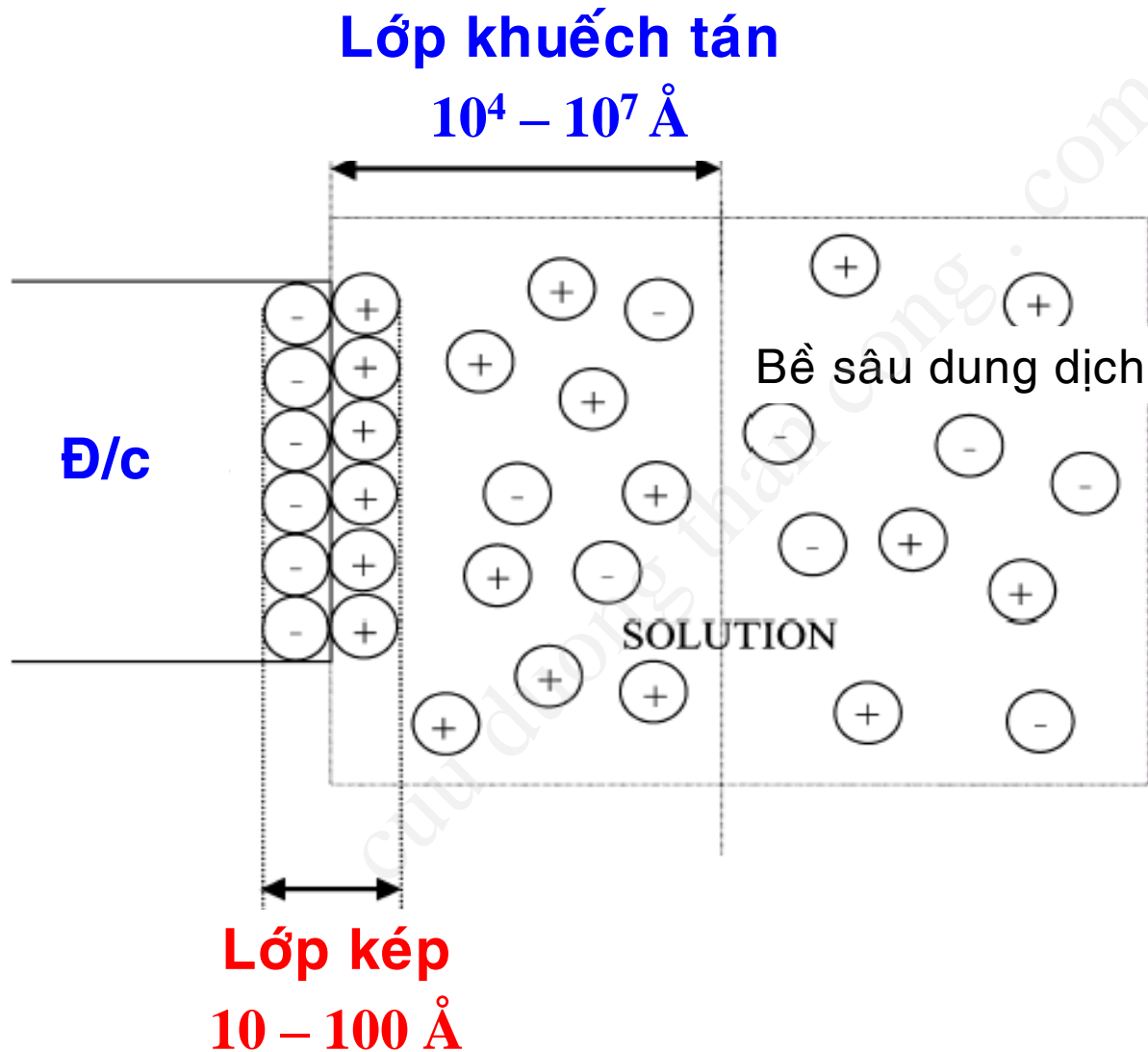
Thí dụ: i_0 pứ thoát khí Hydro ở 25°C trong mt acid



i_o cho một số pứ ở 25°C

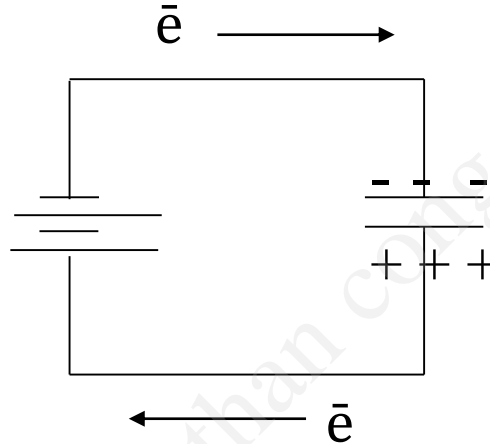
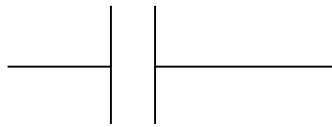
Pứ	Đ/c	Dd	I_o , A/cm ²
Ag^+/Ag	Ag	AgNO_3 10%	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+}/Cd	Cd	CdSO_4 1M	$2 \cdot 10^{-2}$
Fe^{2+}/Fe	Fe	FeSO_4 1M	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M	0,5
		$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ 2 N	15
H^+/H_2	Hg	HCl, H_2SO_4	$7 \cdot 10^{-13}$
H^+/H_2	Pb	HCl, H_2SO_4	$5 \cdot 10^{-12}$
H^+/H_2	Pt	HCl	> 0,1

II.3.2 Ranh giới điện cực – dung dịch. Lớp điện kép



Với qt non-faraday – điện tích không thể chuyển qua giao diện của IPE khi thế đặt vào thay đổi nên giao diện điện cực-dung dịch tương đương như một tụ điện.

Điện tích (q) và điện dung lớp kép (C_d)



$$C = \frac{q}{E}$$

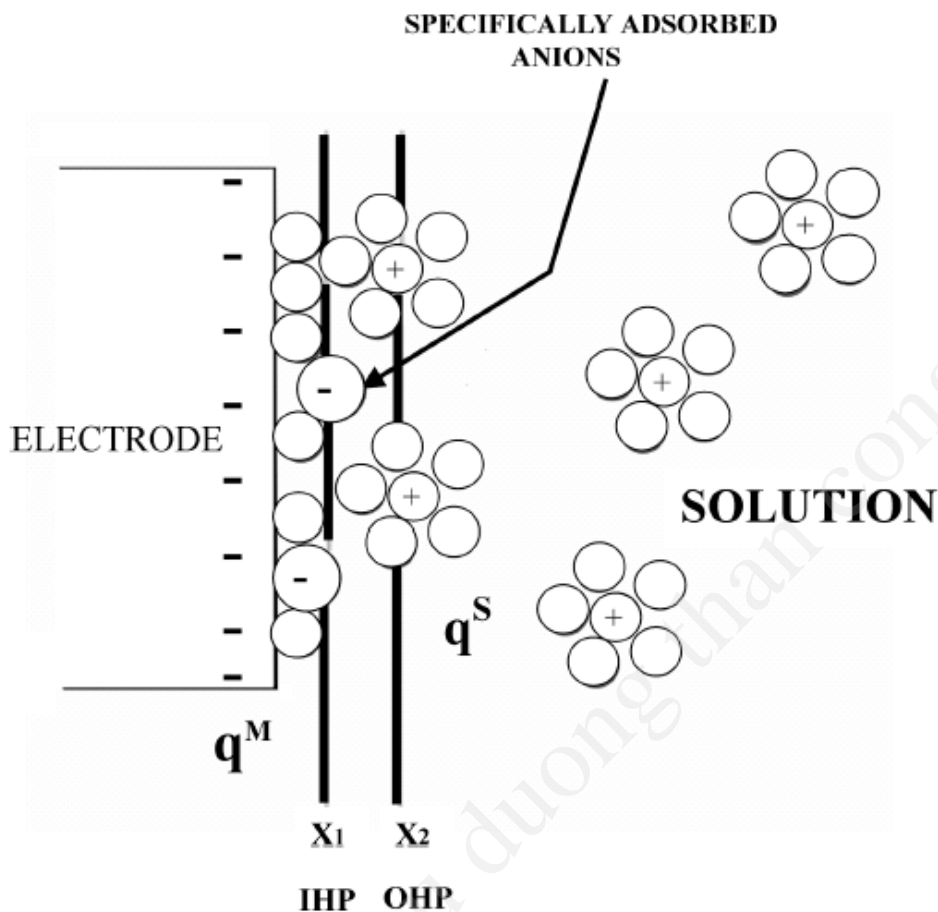
Đơn vị : fara (F)

$$1 \text{ F} = 1 \text{ C/V}$$

Td: đặt 1 nguồn 2 V qua 1 tụ điện có điện dung $10 \mu\text{F}$, thì sẽ có 1 dòng chạy trong mạch cho đến khi lượng điện $20 \mu\text{C}$ tích tụ trên các bản của tụ điện – **dòng tích điện**.

(Cường độ dòng tích điện phụ thuộc vào điện trở của mạch.)

Giao diện đ/c-dd có tính chất giống như tụ điện: **lớp điện kép**



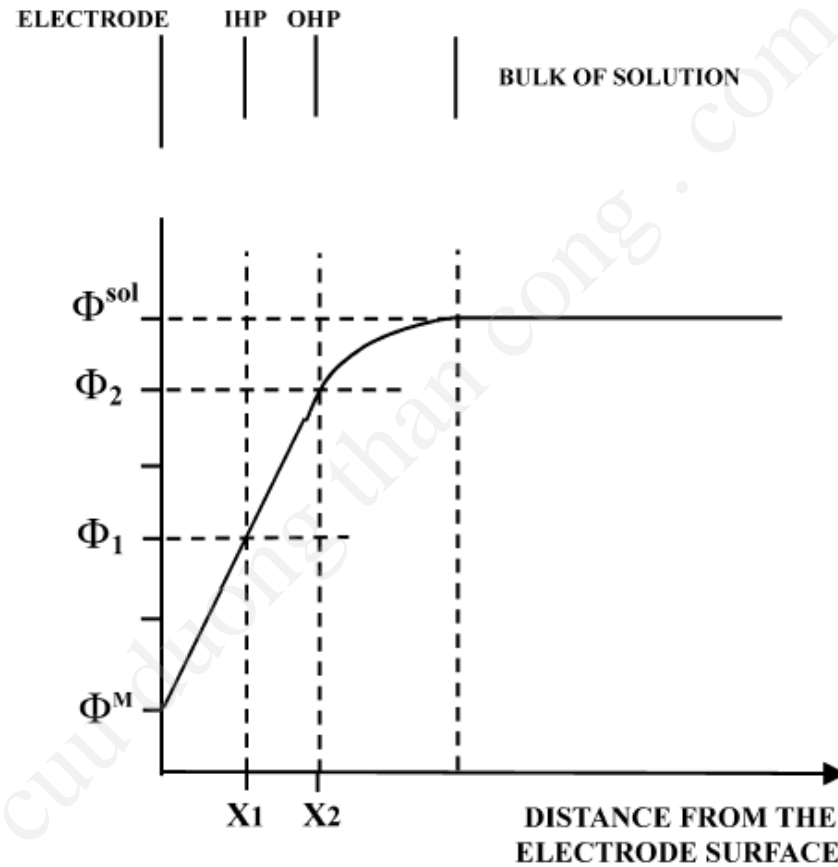
$$q_M = -q_S$$

- q_M : Mật độ điện tích trên đ/c. Tập trung ở lớp mỏng ($< 0,1 \text{ \AA}$)

- q_S : Mật độ điện tích pha dung dịch; rải ra trong toàn bộ bề dày lớp kép

Mô hình lớp kép khi có anion HPĐB

C_d phụ thuộc vào thế E đặt vào



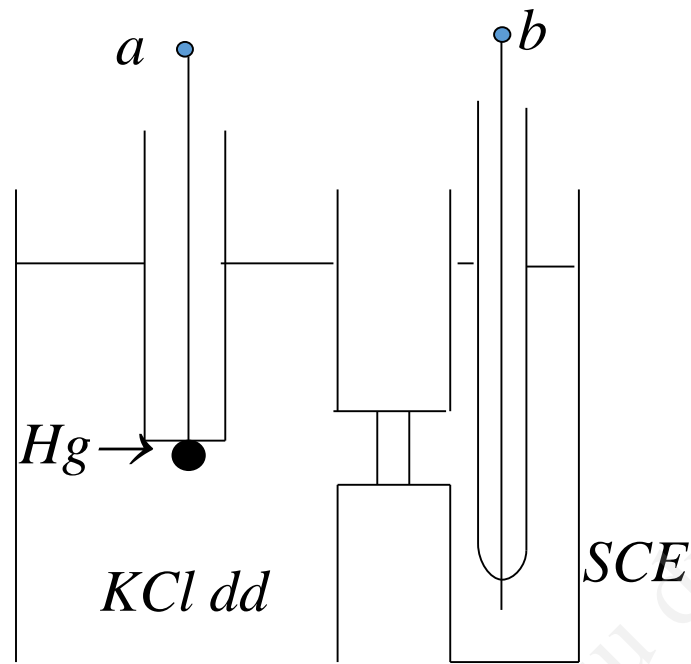
Các tính chất của lớp điện kép đều phụ thuộc vào cấu trúc lớp kép:

- Hấp phụ
 - Điện tích trên bề mặt điện cực / Điện thế điện cực
 - Thành phần dung dịch, nồng độ dung dịch,...
- Ảnh hưởng quyết định đến tốc độ phản ứng điện cực tại mỗi giá trị thế đặt vào.

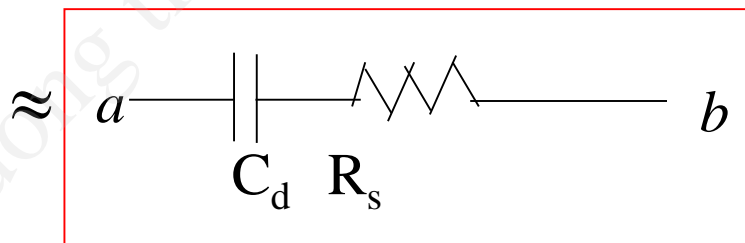
Phương pháp nghiên cứu lớp điện kép

- **Nhóm phương pháp “truyền thống”**: pp đường cong điện mao quản, pp đường cong tích điện, pp đường cong điện dung, Từ $\gamma \rightarrow q, C$, hấp phụ
- **Nhóm pp “hiện đại”**: tổng trở, quét thế (vòng, tuyến tính ...), Từ $C \rightarrow q, \gamma$, hấp phụ,...
- **Kết hợp với các pp phổ nghiệm** (in-situ hoặc ex-situ): IR, Raman, quang điện, chụp ảnh bề mặt, ...
- **Pp nguyên tử đánh dấu** (đồng vị phóng xạ)

3.3 Điện dung lớp kép và dòng tích điện trong phép đo điện hóa



Xét hệ gồm 1 IPE và IRE. Một cách gần đúng :



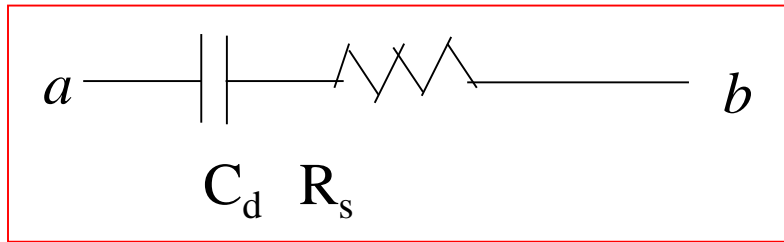
Do:

$$C_{ab} \approx C_d$$

$$E_{ab} \approx E_C + E_R$$

Điện cực phân cực lý tưởng (IPE) có C_d tương đối nhỏ

Đ/c thuận nghịch lý tưởng IRE (không phân cực lý tưởng) có C_d rất lớn \rightarrow đ/c so sánh.

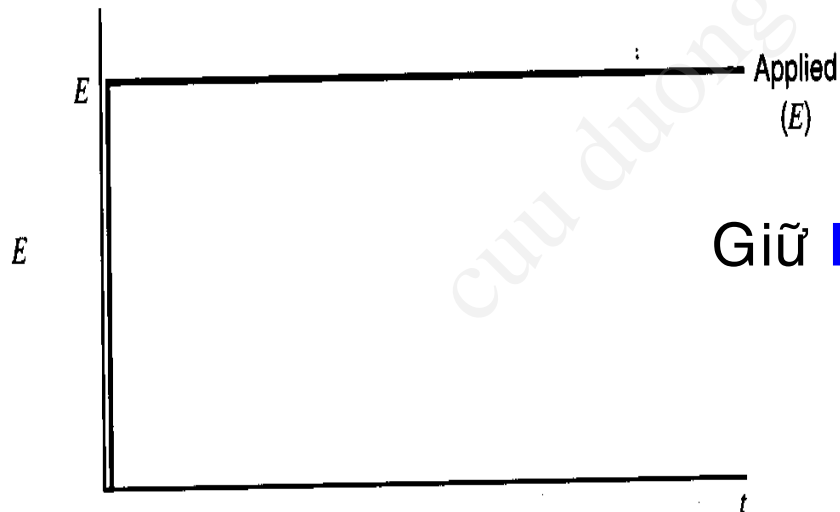


Mạch RC

$$C_d = f(\dots, E, \dots)$$

$$q = C_d \cdot E_C$$

a) KT bước thế (Potential Step) biên độ E không đổi



$$t = 0: q = 0; 0 \rightarrow E$$

Giữ **E không đổi**, đo **I theo t** (thời gian)

$$E = E_R + E_C = IR_s + \frac{q}{C_d}$$

KT bước thế (Potential Step) biên độ E không đổi

$$E = E_R + E_C = IR_s + \frac{q}{C_d}$$

$I-t$?

$$IR_s = E - \frac{q}{C_d}$$

Thay $I = \frac{dq}{dt} \rightarrow$

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{q}{R_s C_d} + \frac{E}{R_s}$$

Đk biên: $t = 0, q = 0$
giải $\rightarrow q$, lấy vi phân \rightarrow

$$I = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d}$$

KT bước thế (Potential Step)

$$E = \text{const}$$

$$I = \frac{E}{R_s} e^{-t / R_s C_d}$$

I giảm theo thời gian t theo hàm số mũ.

Hằng số thời gian:

$$\tau = R_s C_d$$

$$I_\tau = 37\% I_o ; I_{3\tau} = 5\% I_o$$

Td: $R_s = 1\Omega$; $C_d = 20\mu\text{F}$; $E = 1\text{V} \rightarrow \tau = 20\mu\text{s}$

Lớp kép tích điện được 95% **sau 60 μs .**

Sau 60 μs I_{td} rất nhỏ và ổn định

$$\text{X/d} : R_s ; C_d$$

Dòng tích điện lớp kép (**qt non-faraday**): giảm nhanh theo thời gian

b) KT bước dòng (Current Step)

Tích điện cho mạch RC bằng dòng **I không đổi**, **đo E — t**

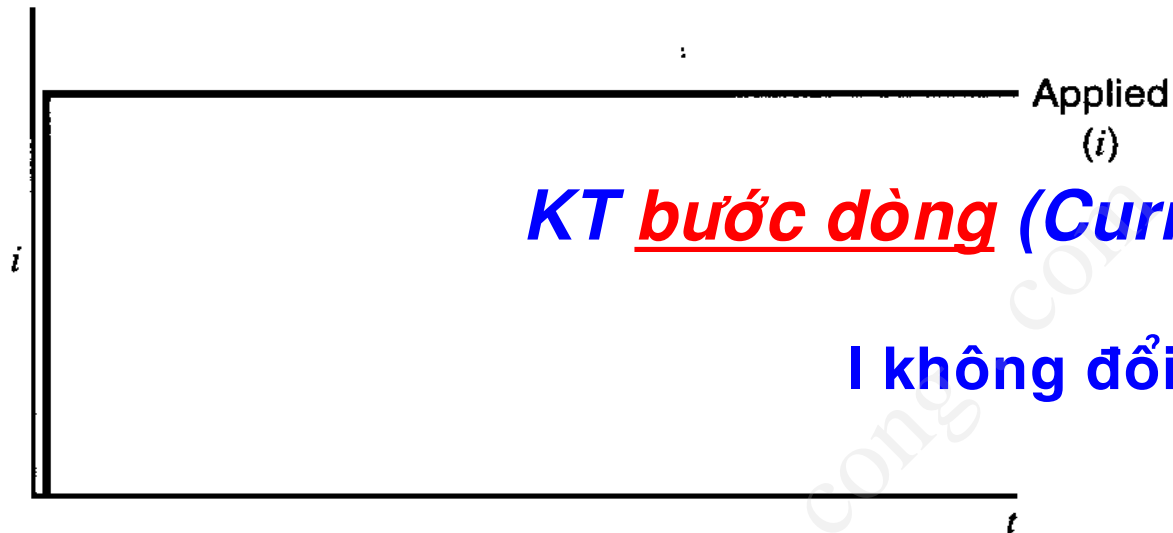
Thay $q = \int I dt = I \int_0^t dt$ vào $E = E_R + E_C = IR_s + \frac{q}{C_d}$

Được:

$$E = IR_s + \frac{I}{C_d} \int_0^t dt \quad \text{hay}$$

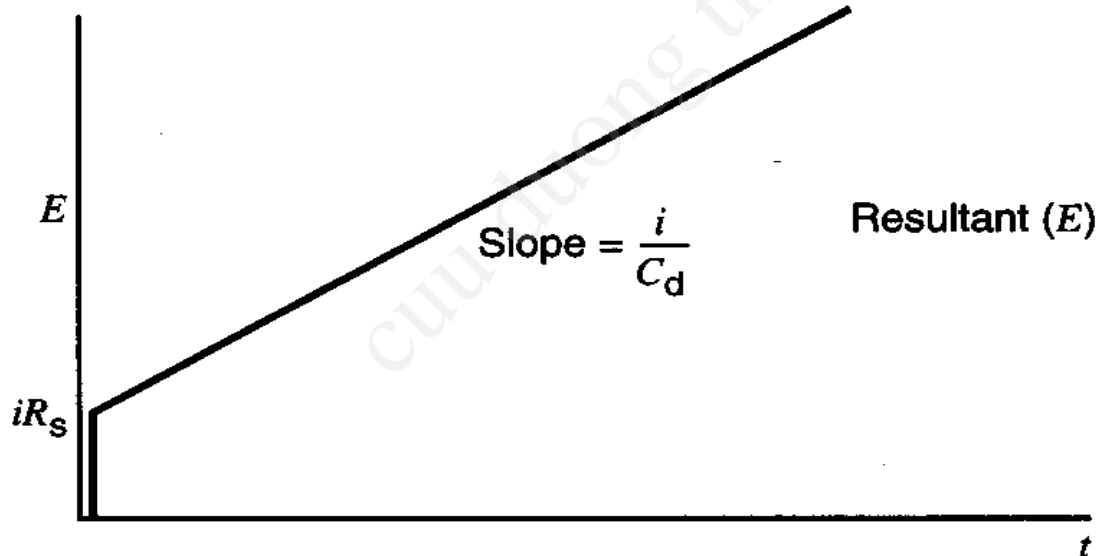
$$E = I \left(R_s + \frac{t}{C_d} \right)$$

Thế tăng tuyến tính theo thời gian!



KT bước dòng (Current Step)

I không đổi, đo $E - t$



X/đ : $R_s ; C_d$

c) **KT quét thế** (Potential Sweep)

Quét thế tuyến tính: từ một giá trị thế ban đầu, thế đặt vào tăng tuyến tính theo thời gian. Đo dòng I theo thời gian (hoặc thế).

Giả sử $E_{t=0} = 0$; tốc độ quét : v (V/s) $\rightarrow E_t = v \cdot t$

Với mạch RC :

$$E = E_R + E_C = IR_s + \frac{q}{C_d} \quad vt = R_s (dq / dt) + q / C_d$$

Giải pt với đk biên:

tại $t = 0$ có $q = 0$ thì:

$$I = vC_d \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_s C_d}\right) \right]$$

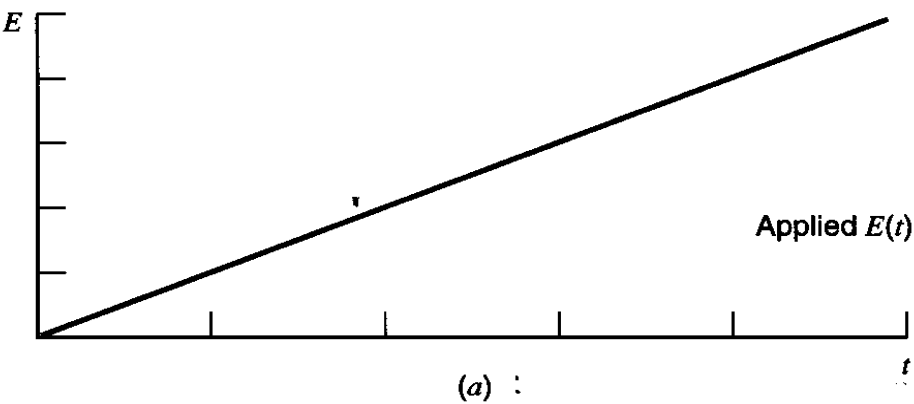
Rút ra:

$$t = 0 \rightarrow I = 0$$

$$t = \infty \rightarrow I = vC_d$$

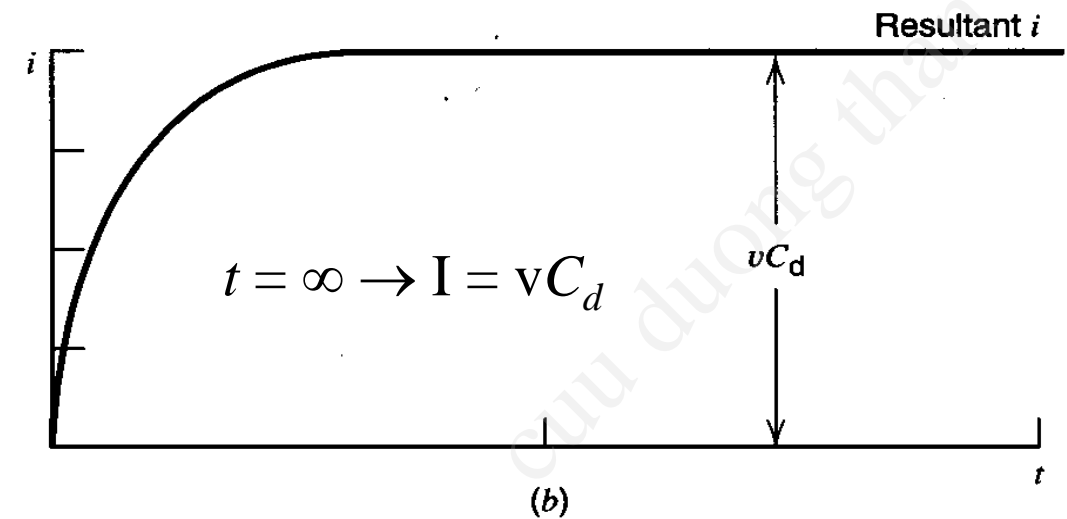
Dòng tăng theo t (hoặc E) theo hàm mũ và đạt trị không đổi vC_d khi $t \rightarrow \infty$

c) **KT quét thế** (*Potential Sweep*)



Nếu hằng số thời gian $\tau \ll v$;
($\tau = R_s C_d$)

Thì $I = v C_d$: đo dòng tức thời
có thể xác định sự phụ thuộc
của C_d theo E .



$$C_d = \frac{dq}{dE} = \frac{\int I dt}{dE}$$

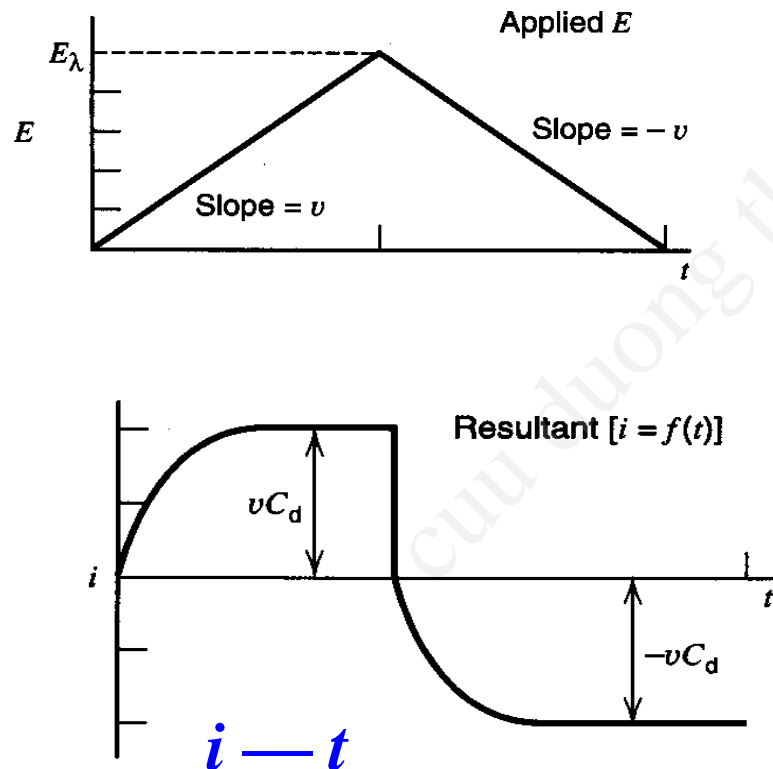
Nếu $dE = 1V$ thì : $C_d = \int I dt$

C = lượng điện tích cần cho tụ điện đạt $1V \rightarrow$ diện tích giới hạn bởi $i - t$ hay $(i - E)$ với $\Delta E = 1V$).

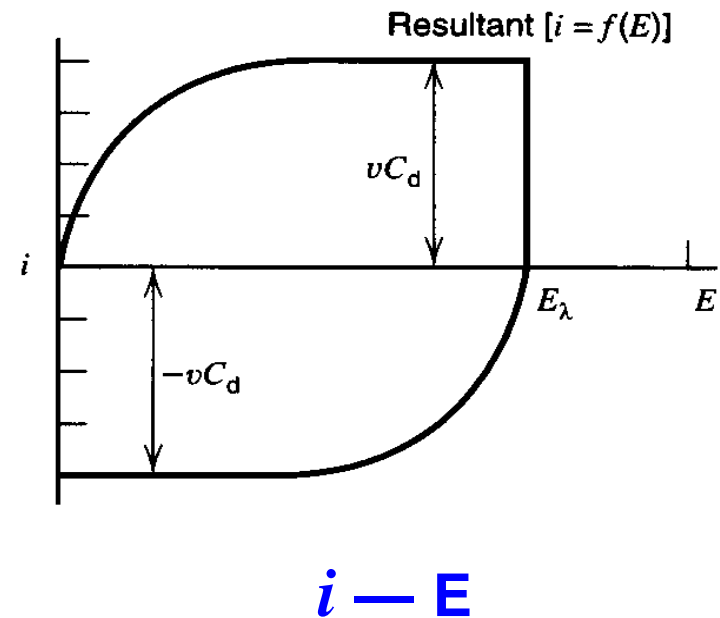
c) KT quét thế (Potential Sweep)

Quét thế tam giác (vòng):

từ một giá trị thế ban đầu E_o , $E_f = E_o + vt$, đến E_λ thì quay về:
 $E_b = E_\lambda - vt$. (f – forward; b – backward; E_λ - vertex potential)



Với hệ có C_d không đổi



II.4 Quá trình faraday

II.4.1 Phương pháp điện hóa và các biến thiên trong hệ điện hóa

II.4.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng điện cực và dòng

II.4.1 Phương pháp điện hóa và các biến thiên trong hệ điện hóa

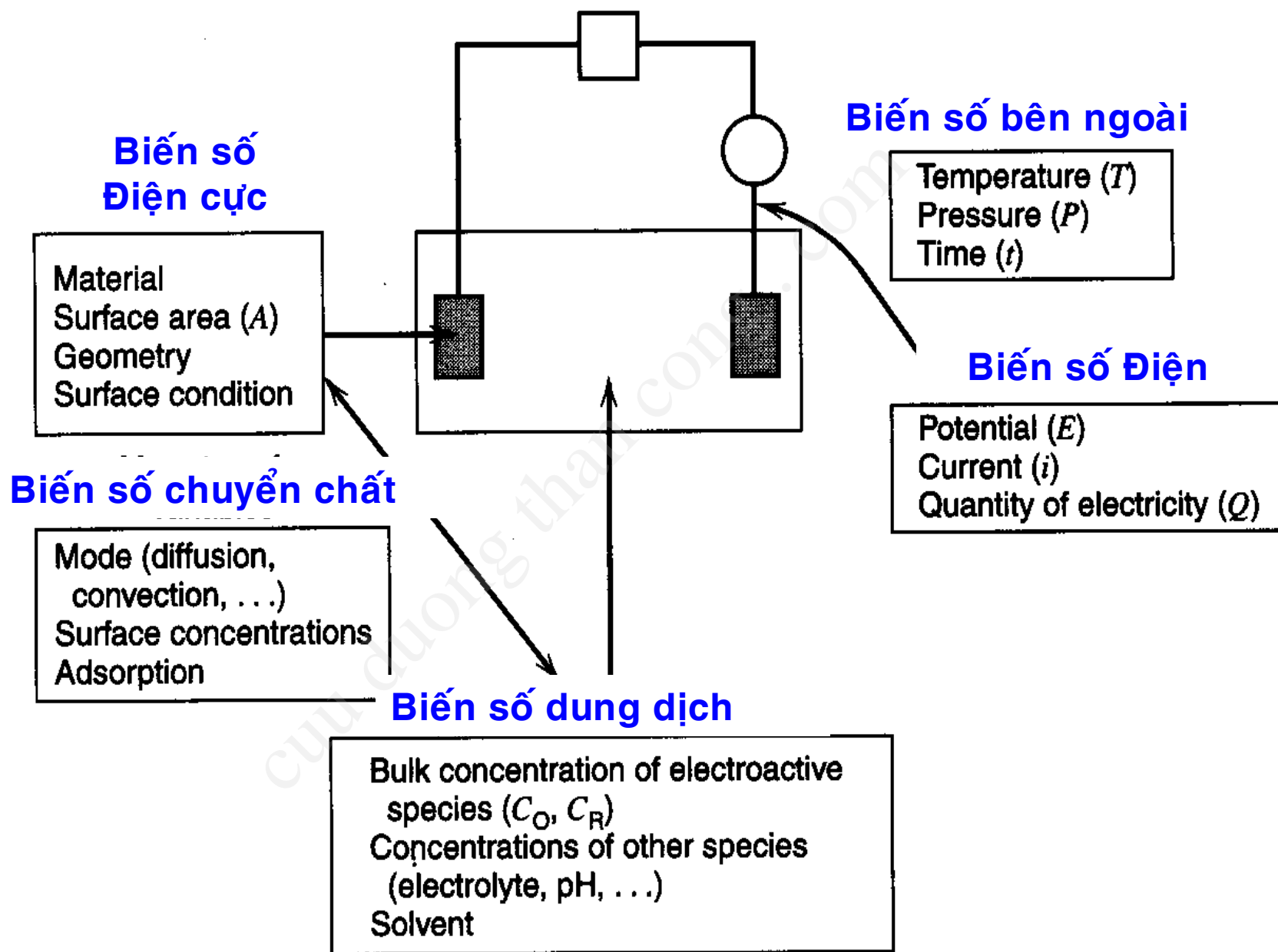
Trong các phép đo ĐH:

- giữ nguyên một số thông số;
- kiểm soát một (vài) thông số (tín hiệu kích thích);
- đo sự biến thiên của *thông số quan tâm* (phản hồi) theo sự thay đổi của *thông số kích thích*.

Td: **phép đo điện thế** (potentiometric), **giữ $I = 0$** ; xác định **E** theo **C**.

Thường E được quyết định bởi t/c nhiệt động của hệ

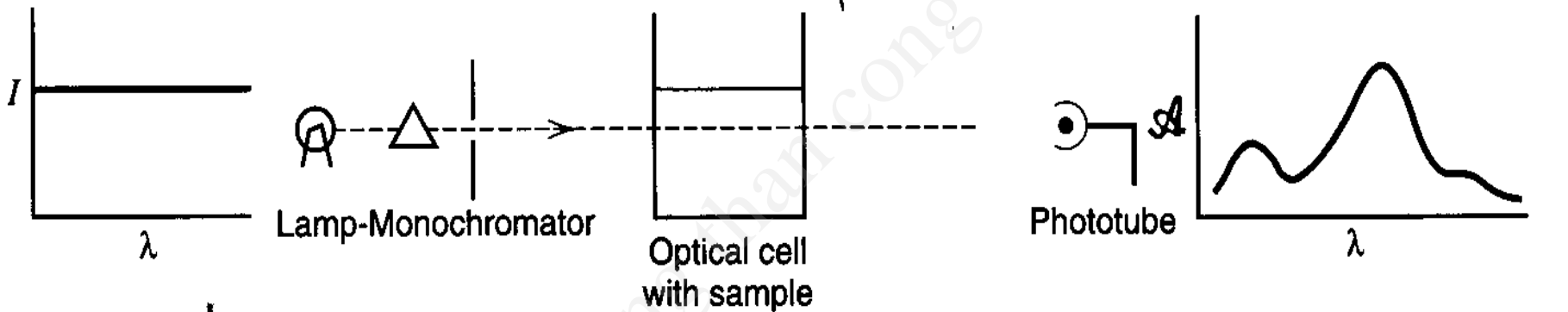
Nhiều thông số (m , A , chuyển chất,...) không ảnh hưởng trực tiếp lên thế E.



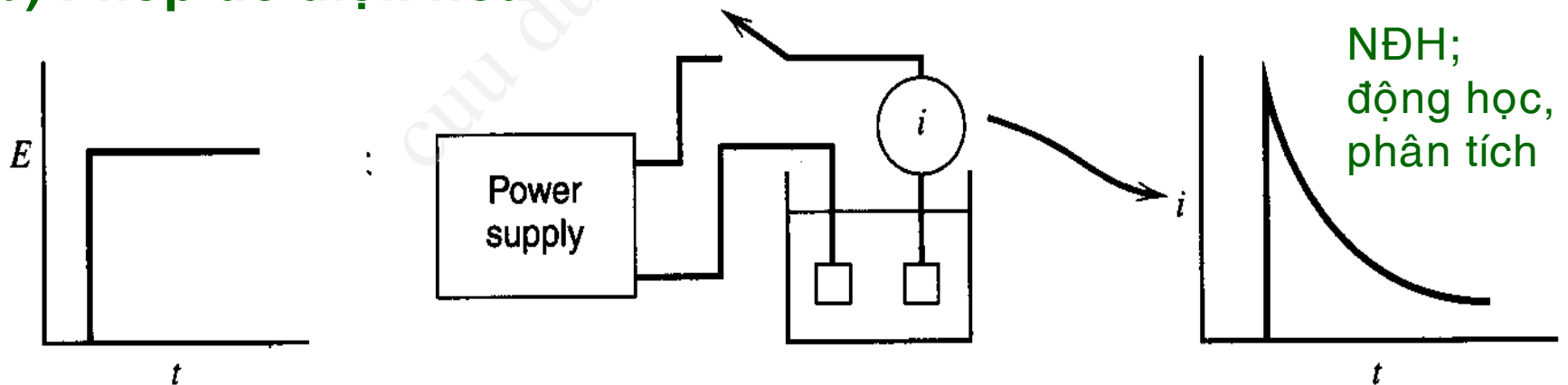
a) Nguyên tắc chung



b) Phổ nghiệm



c) Phép đo điện hóa



$$V(\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}) = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (i = A/\text{cm}^2)$$

Trong nhiều phép đo điện hóa, thường xác định dòng như một hàm của thế: thu được các đường cong dòng thế ($i - E$).

Một số thuật ngữ quen dùng:

- **Sự phân cực**: hiện tượng thế lệch khỏi trị cân bằng khi có dòng faraday đi qua mạch.

- Mức độ phân cực được xác định bởi **quá thế** (η):

$$E = E_{cb} + \eta \quad \text{hay} \quad \eta = E - E_{cb}$$

- Đường cong $i - E$: **đường cong phân cực**.

4.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng điện cực và dòng



Nói chung, dòng (tốc độ pứ đ/c) được quyết định bởi tốc độ của các qt như:

- 1) Chuyển chất (td: O từ khối dd đến bề mặt đ/c, ...)
- 2) Trao đổi điện tử trên bề mặt đ/c (chuyển đ/tích)
- 3) Các pứ hh đi trước hoặc sau g/đ trao đổi điện tử: có thể là qt đồng thể (td: proton hóa, polymer hóa,...) hay dị thể (td: phân hủy có xúc tác) trên bề mặt đ/cực.
- 4) Những quá trình bề mặt khác như: hấp phụ, giải hấp, kết tinh (điện kết tinh).

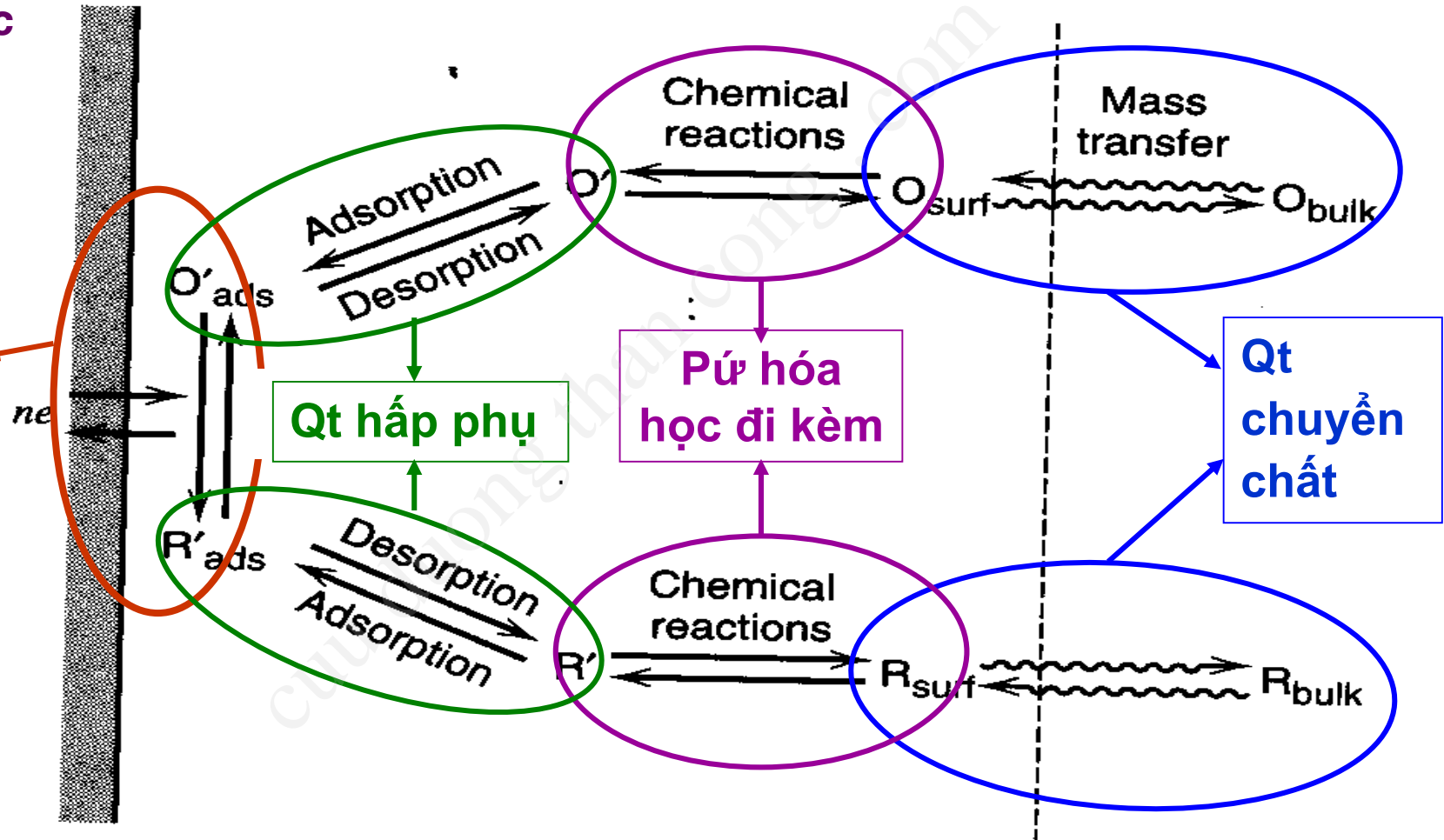
Một số qt có tốc độ phụ thuộc vào thế (td trao đổi điện tử trên bề mặt đ/c hay hấp phụ, ...)

Vùng giao diện đc/dd

Khối dung dịch
(bề sâu dd)

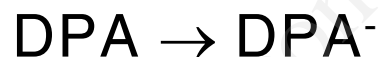
Điện cực

Qt
trao
đổi
điện
tích



Các pứ đ/cực đơn giản nhất chỉ bao gồm g/đ (1) và (2): g/đ chuyển tác chất đến đ/c; q/t dị thể trao đổi \bar{e} giữa đ/cực và các tiểu phân không hấp phụ, qt chuyển sản phẩm vào khối dd.

Td, pứ khử 9,10-diphenylanthracene (DPA) thành gốc anion trong dung môi không nước (N,N-dimethylformamide):

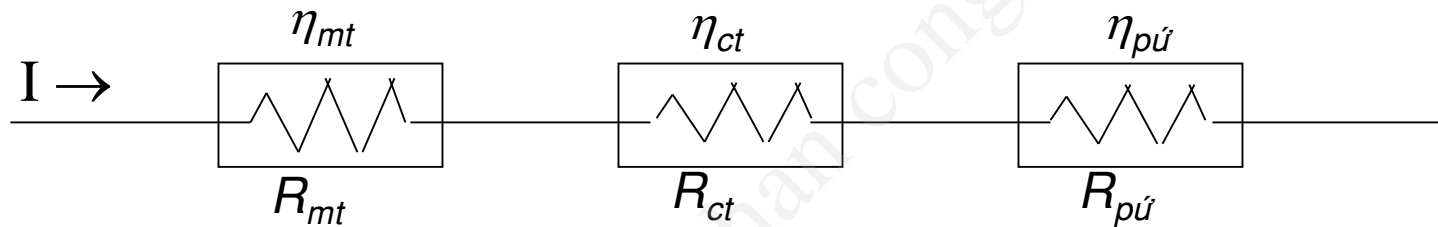


Tuy nhiên, thông thường các pứ đ/cực rất phức tạp và bao gồm một chuỗi các giai đoạn trao đổi \bar{e} , proton hóa, các pứ song song, các biến đổi trên bề mặt đ/cực, ...

Tại mỗi giá trị Thế, khi trạng thái dừng được thiết lập, tốc độ của tất cả các giai đoạn nối tiếp đều như nhau và được quyết định bởi tốc độ của ***giai đoạn chậm nhất***.

Mỗi giá trị mật độ dòng, i , ứng với một giá trị quá thế η ,

Quá thế tổng có thể xem như là tổng các quá thế thành phần ứng với mỗi giai đoạn của pứ: η_{mt} – quá thế chuyển chất; η_{ct} – quá thế chuyển điện tích; $\eta_{pứ}$ – quá thế do pứ hóa học, ...



Pứ đ/cực có thể mô phỏng bằng 1 mạch cấu tạo từ các điện trở (trở kháng) tương ứng với những g/đ khác nhau của pứ: R_{mt} , R_{ct} , ...

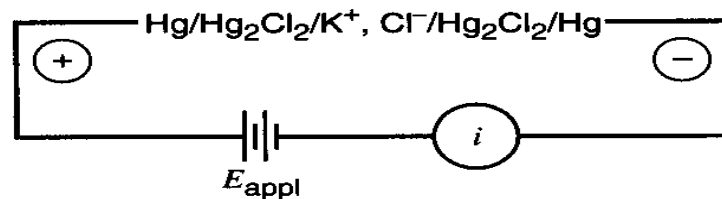
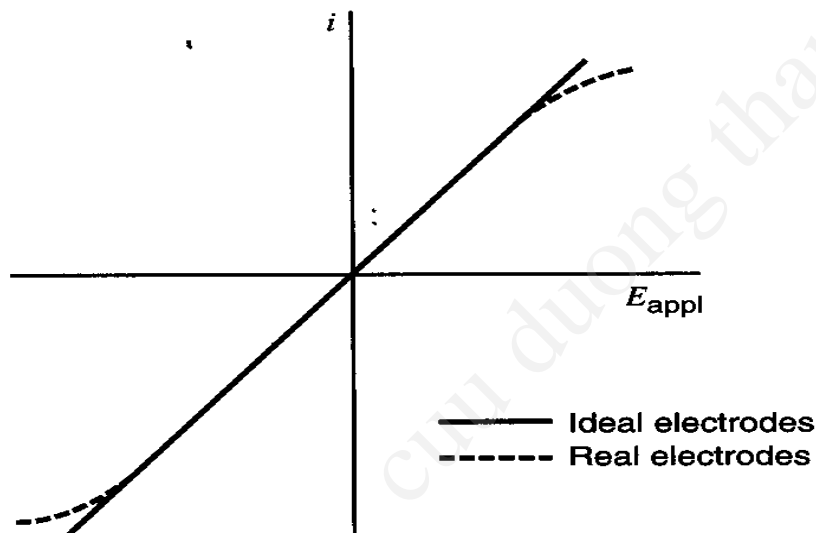
G/đ nhanh ứng với R nhỏ; g/đ chậm ứng với R lớn.

Khác với các thành phần điện thông thường **tất cả các trở kháng R mô phỏng hệ đh là hàm của E hoặc I** trừ khi E và I dao động với biên độ rất nhỏ

Điện trở của hệ điện hóa

Xét hệ gồm 2 đ/cực không phân cực lý tưởng (*thuận nghịch lý tưởng*): Td: SCE/KCl/SCE

Đặc trưng $I - E$ giống như của một điện trở đơn giản vì chỉ có điện trở dd cản trở dòng điện.



Hệ gồm 2 đ/c không phân cực lý tưởng được dùng để đo R của dd.

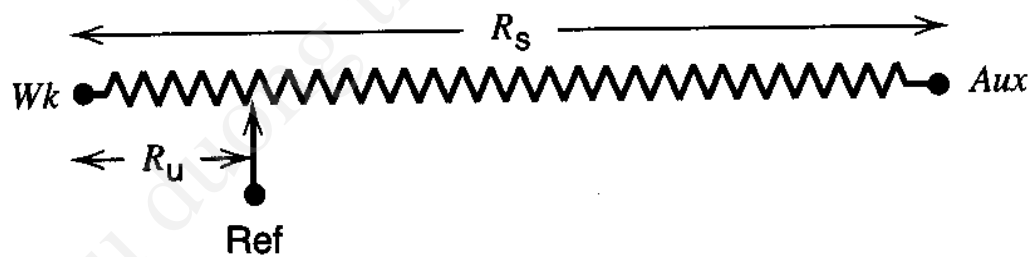
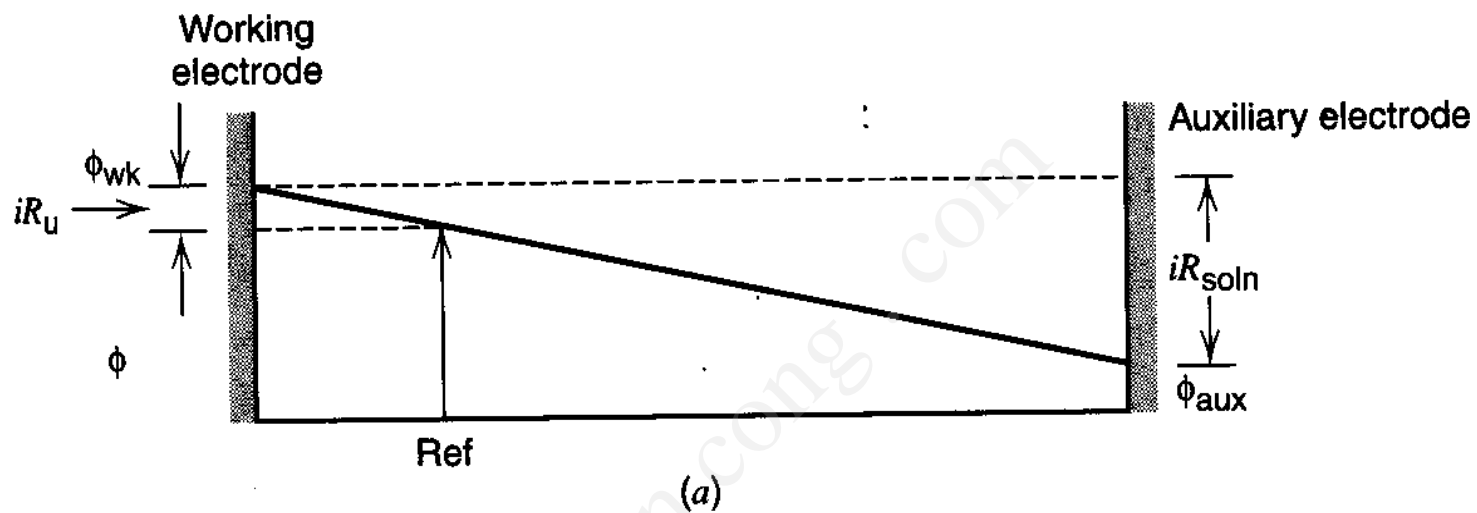
Điện trở dd R_s có tính chất của điện trở thuần túy.

Trong hiệu thế E phải tính cả sụt thế do điện trở thuần, iR_s .

$$E_{\text{đặt vào}} = E_{WE} - iR_s = E_{WE, cb} + \eta - iR_s$$

Giảm điện trở :

- Chất điện ly nền
- Giảm A – vi điện cực
- Mao quản Luggin



- Đường kính mao quản Luggin d thì $x_{\min} = 2d$
- (tránh hiện tượng *shielding*)

Đ/cực phẳng : $R_u =$
 $x/\kappa A$

$$(R = \rho \frac{l}{S}; \quad \rho = \frac{1}{\kappa}; \quad l = X; \quad S = A)$$

Đ/cực cầu bán kính r_o :

$$R_u = \frac{1}{4\pi\kappa r_o} \left(\frac{x}{x + r_o} \right)$$

$$(R_u)_{x=r_o} = \frac{1}{2} (R_u)_{x \gg r_o}$$

R_u - Điện trở không bù trừ (*uncompensated resistance*)

II.5 Phản ứng kiểm soát bởi chuyển chất


II.5.1 Các cách thức chuyển chất

II.5.2 Chuyển chất trong trạng thái dừng

II.5.3 Yếu tố thời gian

Phản ứng kiểm soát bởi chuyển chất:

- ✓ Bán pứ chuyển điện tích (dị thể) - nhanh
- ✓ Các pứ hóa học (đồng thể) đi kèm – nhanh

- 
- Pứ hóa học đi kèm ở trạng thái cân bằng.
 - Nồng độ bề mặt của chất hoạt điện tuân theo pt Nernst.
 - Tốc độ pứ đ/cực = tốc độ chuyển chất hoạt điện đến bề mặt đ/cực (hoặc chuyển sp ra khỏi bmdc).

$$v_{pu} = v_{cc} = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (1)$$

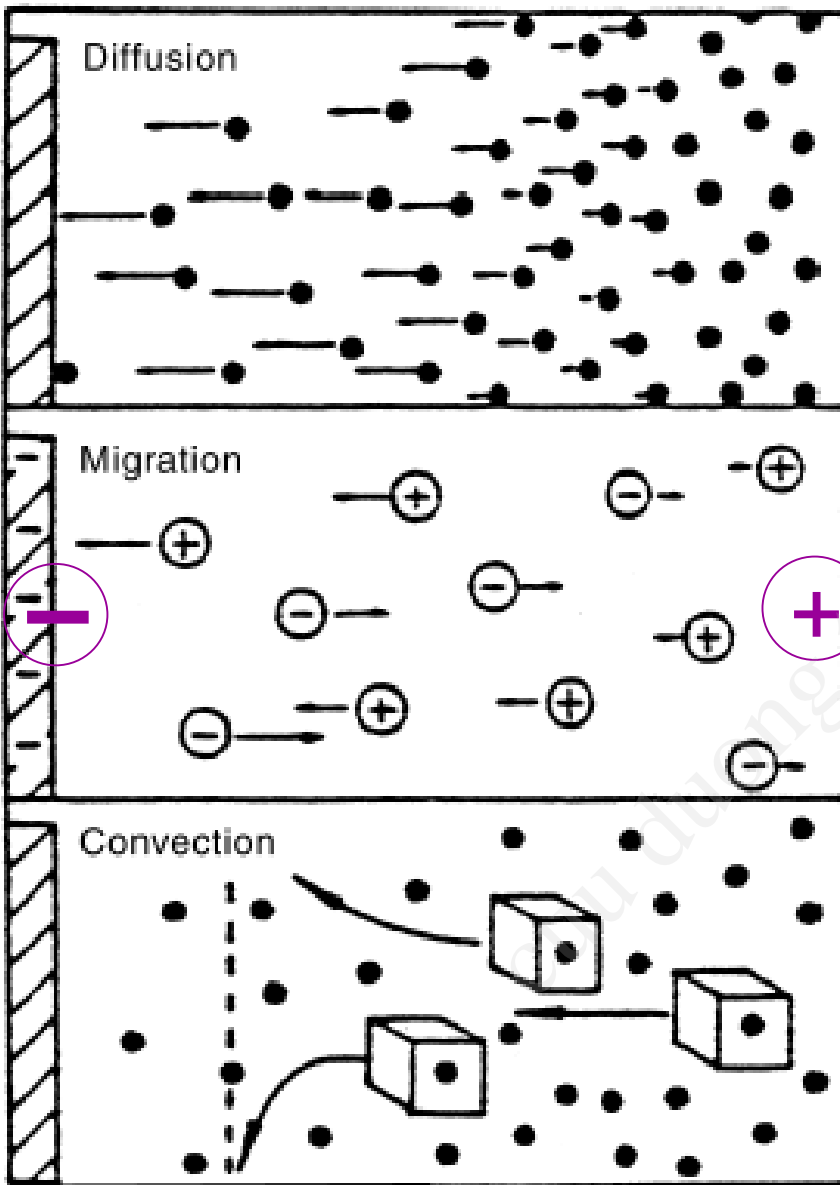
Pứ thuận nghịch, “phản ứng Nernst”

II.5.1 Các cách thức chuyển chất

- Chuyển chất xảy ra do sự khác biệt về điện thế, hóa thế hoặc do c/đ của khối chất lỏng:
 - ✓ **Điện di:** c/đ của hạt tích điện dưới tác dụng của điện trường (gradient điện thế).
 - ✓ **Khuếch tán:** c/đ của hạt dưới tác dụng gradient hóa thế (gradient nồng độ).
 - ✓ **Đối lưu:** c/đ theo dòng chất lỏng – đối lưu tự nhiên (gradient tỷ khối...) và đối lưu cưỡng bức.

j – dòng chuyển chất

j_i – số mol hạt i qua 1 đv diện tích (1 cm^2) trong 1 đv thời gian (1 giây)



$$j_{i,diffusion} = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$$

Tiểu phân hoạt điện: tác chất và sản phẩm

$$j_{i,migration} = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

Tiểu phân tích điện: tất cả ion trong dd

$$j_{i,convection} = C_i v(x)$$

Mọi tiểu phân trong dung dịch

Pt Nernst – Plank :

$$J = \sum j$$

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{\text{Khuếch tán}} - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}}_{\text{Điện di}} + \underbrace{C_i v(x)}_{\text{Đối lưu}}$$

$J_i(x)$ – Tổng **dòng chuyển chất** của hạt i ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) tại khoảng cách x tính từ đ/cực; (phương x : phương vuông góc với bề mặt điện cực).

D_i – hệ số khuếch tán của hạt i (cm^2/s)

$\partial C_i(x)/\partial x$ – gradient nồng độ hạt i tại khoảng cách x ;

$\partial \phi(x)/\partial x$ - gradient điện thế tại khoảng cách x ;

$v(x)$ – tốc độ chuyển động của khối chất lỏng theo phương x .

Giải pt Nernst – Plank phức tạp nếu cả ba cơ chế chuyển chất đều tác động.

Thường các hệ điện hóa được thiết lập sao cho có thể bỏ qua 1 hoặc vài cơ chế chuyển chất. Td:

- Giảm điện di bằng chất điện ly trơ (nền) với nồng độ lớn.
- Loại đối lưu bằng cách không khuấy và dao động.



Chuyển chất trong trạng thái ổn định

- Lớp kép ổn định theo thời gian
- Chỉ có nồng độ chất hoạt điện biến đổi
- C chỉ phụ thuộc vào khoảng cách tính từ điện cực
- C – E tuân theo phương trình Nernst

Vì sao có thể giảm sự điện di của chất hoạt điện bằng chất nền với nồng độ lớn

Điện di: tải điện qua dung dịch, thực hiện bởi tất cả các ion hiện diện trong dd.

$$I = \sum_i j_{i,migr} \qquad j_{i,migration} = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

Với 1 dòng I qua mạch, phần dòng điện do mỗi loại ion tải (j_i) tỷ lệ thuận với nồng độ và linh độ của ion đó

Nền:

- chất điện ly mạnh : phân ly hoàn toàn
- trơ: không tham gia pứ điện cực (không khuếch tán)
- nồng độ lớn : Giả sử nếu $C_{\text{nền}} = 100 C_{\text{hoạt điện}}$ thì nếu ion nền và hoạt điện có cùng linh độ thì phần dòng điện do hoạt điện tải chỉ bằng 1/100 so với dòng điện di của ion nền $\rightarrow I \approx j_{migr, \text{nền}}$.

5.2 Chuyển chất trong trạng thái ổn định (thế dừng)

Xét hệ : $O + n\bar{e} \rightleftharpoons R$ (pứ khử)

Bình 3 đ/cực: anod (CE) – Pt, RE – SCE, catod (WE) – Pt

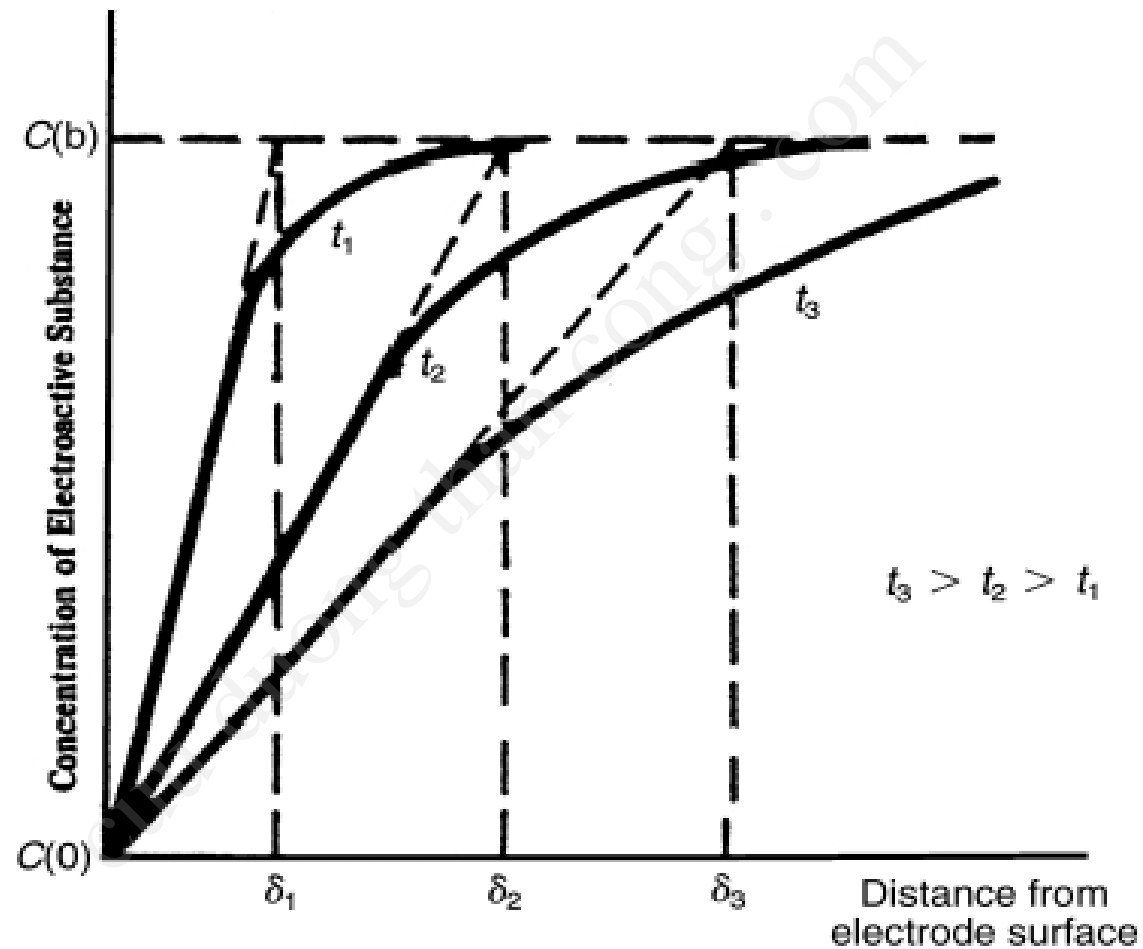
Giả thiết lúc đầu chưa có R trong dd; chỉ có O

Khi xảy ra điện phân O, $C^s_o (x = 0) < C^*_o$ trong khối dd (xa điện cực).

Giả thiết không có đối lưu \rightarrow tốc độ c/đ của dd tại $x = 0$ không đáng kể.

Lớp khuếch tán Nernst có bề dày là δ_o :

$$C^s_o (x \geq \delta_o) = C^*_o$$



Tổng quát: Áp dụng đ/l Fick để tìm biến thiên C_i theo x và $t \rightarrow j, i$

$$C = f(x, t)$$

Điều kiện biên:

$$C_o(x, 0) = C_o^*$$

$$t = 0 \rightarrow C_o^s = C_o^*$$

$$t > 0 \rightarrow C_o(0, t) = 0$$

$$\text{Và } C_o(\infty, t) = C_o^*$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{phẳng}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{cầu}$$

Tìm $C = f(x, t) \rightarrow$ gradient nồng độ $\partial C / \partial x$, Thay vào $I(t) = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$
pt:

Nhận được **pt Cottrell**

$$\text{bề dày ktán } \delta = (\pi D_o t)^{1/2}$$

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

Dòng giảm tỷ lệ với $t^{1/2}$

Giả thiết chỉ có tác động của khuếch tán:

$$V_{cc} \sim (dC_O/dx)_{x=0} = D_O(dC_O/dx)_{x=0} \quad (2)$$

gt **Kt ổn định**: trong lớp khuếch tán gradient nồng độ là tuyến tính

$$\left(\frac{dC_O}{dx}\right)_{x=0} = const = \frac{C_O^* - C_O^s}{\delta_O} \quad (3) \quad \xrightarrow{(2)} \quad V_{cc} = D_O \frac{C_O^* - C_O^s}{\delta_O} \quad (4)$$

Do khó xác định δ_O nên thường gộp nó với D_O thành một hệ số đơn giản, **m_O – hệ số chuyển chất**, cm/s.

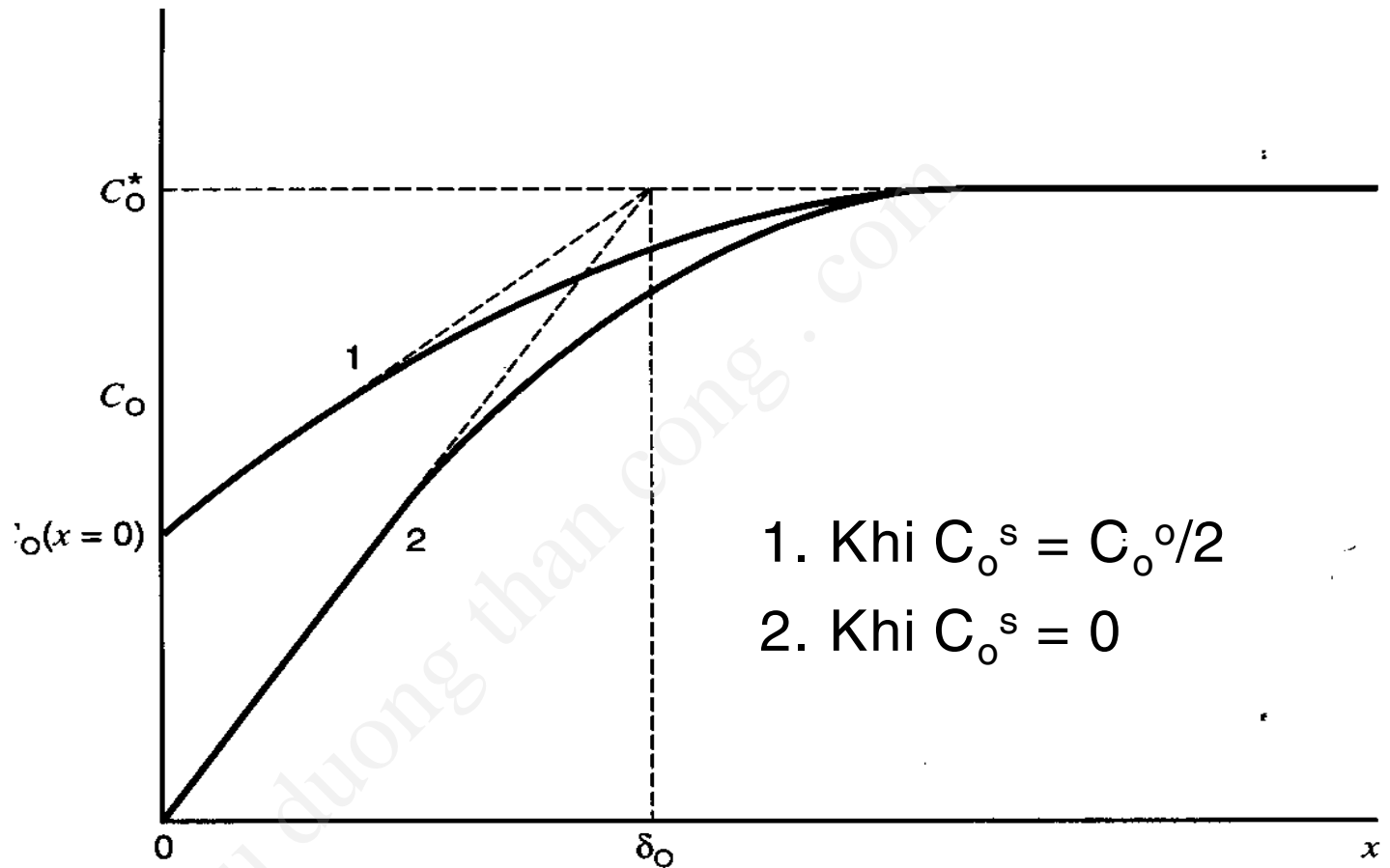
$$([D_O] = \text{cm}^2/\text{s}; [\delta_O] = \text{cm}; m_O = D_O/\delta_O)$$

Thứ nguyên này có thể xem như tương đương $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2} = \text{thể tích}/\text{s}.\text{cm}^2$.

$$V_{cc} = m_O[C_O^* - C_O^s] \quad (5)$$

$$(\text{Td RDE: } m_O = 0,62D_O^{3/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/6})$$

Đ/c cầu:



$$i(t) = \frac{nFAD_O C_O(b)}{(\pi D_O t)^{1/2}} + \frac{nFAD_O C_O}{r}$$

$$V_{cc} = m_O [C_O^* - C_O^s]$$

$$C_O^* > C_O^s$$

$$C_R^* < C_R^s$$

Nếu **điện tích điện cực A không đổi**:

$$\frac{|i|}{nF} = m_O [C_O^* - C_O^s] \quad (6)$$

$$\frac{i}{nF} = m_R [C_R^s - C_R^*] \quad (7)$$

C_O^s và C_R^s phụ thuộc vào thế điện cực E theo pt Nernst.

Tốc độ chuyển chất lớn nhất khi $C_O^s \ll C_O^*$ (hay $C_O^s = 0$) $\rightarrow i_L$

$$i_L = nFm_OC_O^* \quad (8)$$

$$\frac{C_O^s}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (9)$$

$$C_O^s = \frac{i_L - i}{nFm_O} \quad (10)$$

C_O^s phụ thuộc tuyến tính vào dòng:

$$C_O^s = C_O^* \text{ khi } i = 0 \text{ và } C_O^s \approx 0 \text{ khi } i = i_L.$$

Nếu động học chuyển điện tử nhanh, có thể giả thiết nồng độ của O và R tại bề mặt điện cực cân bằng với điện thế điện cực theo pt Nernst:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^s}{C_R^s} \quad (11)$$

Có thể dẫn ra đ/cong $i - E$ cho trạng thái dừng ở những điều kiện khác nhau.

a) $\mathbf{C_R^* = 0}$ (trong dd ban đầu không có sản phẩm R)

$$\text{Từ (7)} \rightarrow \frac{i}{nF} = m_R C_R^s \quad (12)$$

$$C_O^s = \frac{i_L - i}{nFm_O} \quad (10) \quad \text{Từ (12)} \rightarrow C_R^s : C_R^s = \frac{i}{nFm_R} \quad (13)$$

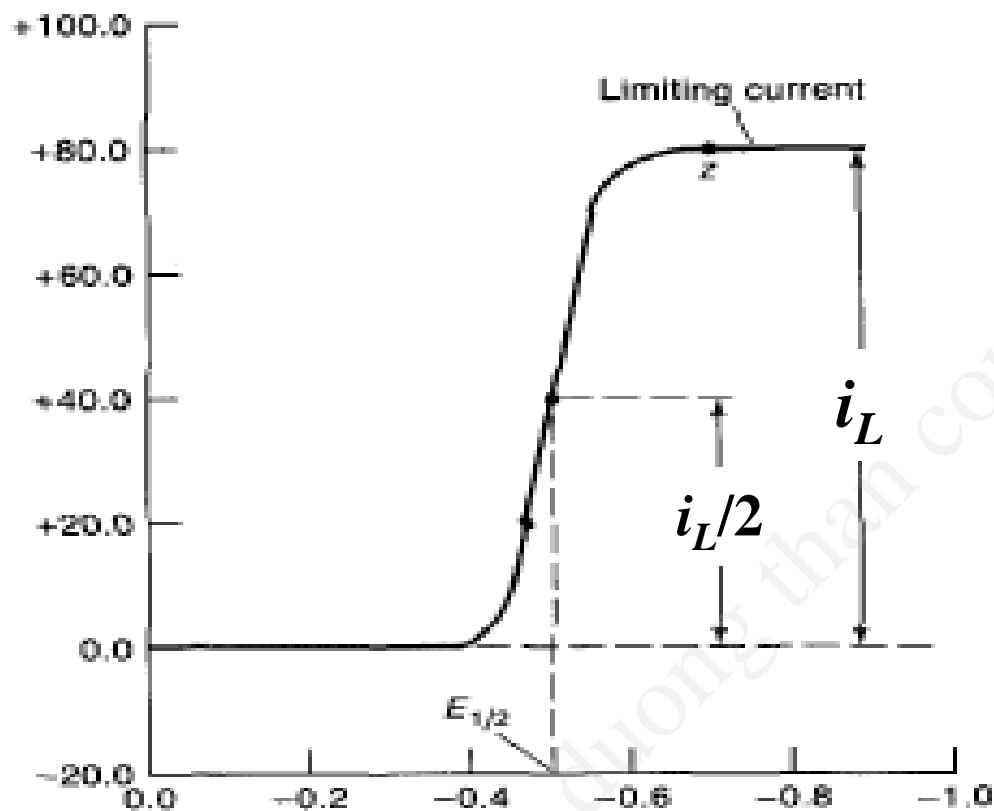
$$\text{Thay } C_R^s \text{ (13) và } C_O^s \text{ (10) vào (11):} \quad \frac{C_O^s}{C_R^s} = \frac{m_R}{m_O} \frac{(i_L - i)}{i}$$

$$E = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i} \right) \quad (14)$$

Khi $i = i_L/2$ thì:

$E_{1/2}$ - thế bán sóng

$$E_{1/2} = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} \quad (15)$$



$$E_{1/2} = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R}$$

Khi $m_O \approx m_R$ thì $E_{1/2} \approx E^{o'}$

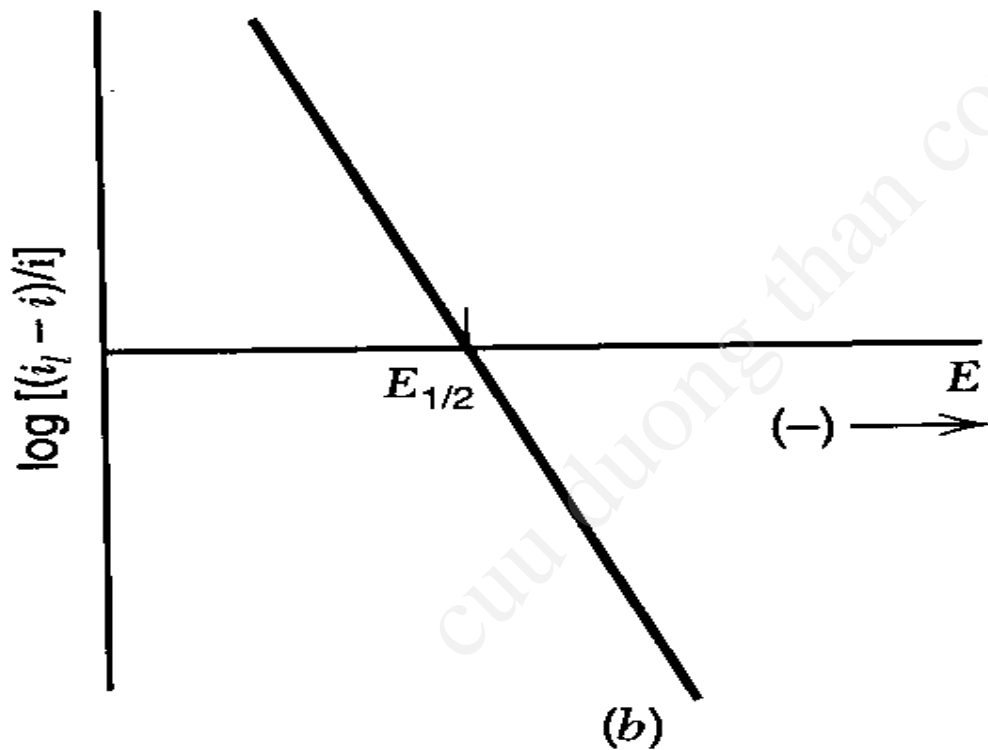
$$i_L = nFm_O C^*_O$$

$E_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ, mà đặc trưng cho hệ O/R.

i_L tỷ lệ thuận với nồng độ tác chất O trong dd lúc ban đầu.

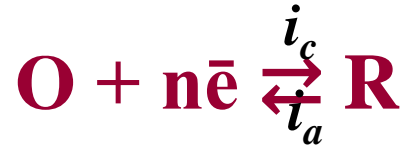
(14) & (15)

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i} \right) \quad (16)$$



$E - \log[(i_L - i)/i]$ là
đường thẳng, độ dốc
 $2,3RT/nF$

b) **O và R cùng hiện diện trong dd ngay từ đầu**

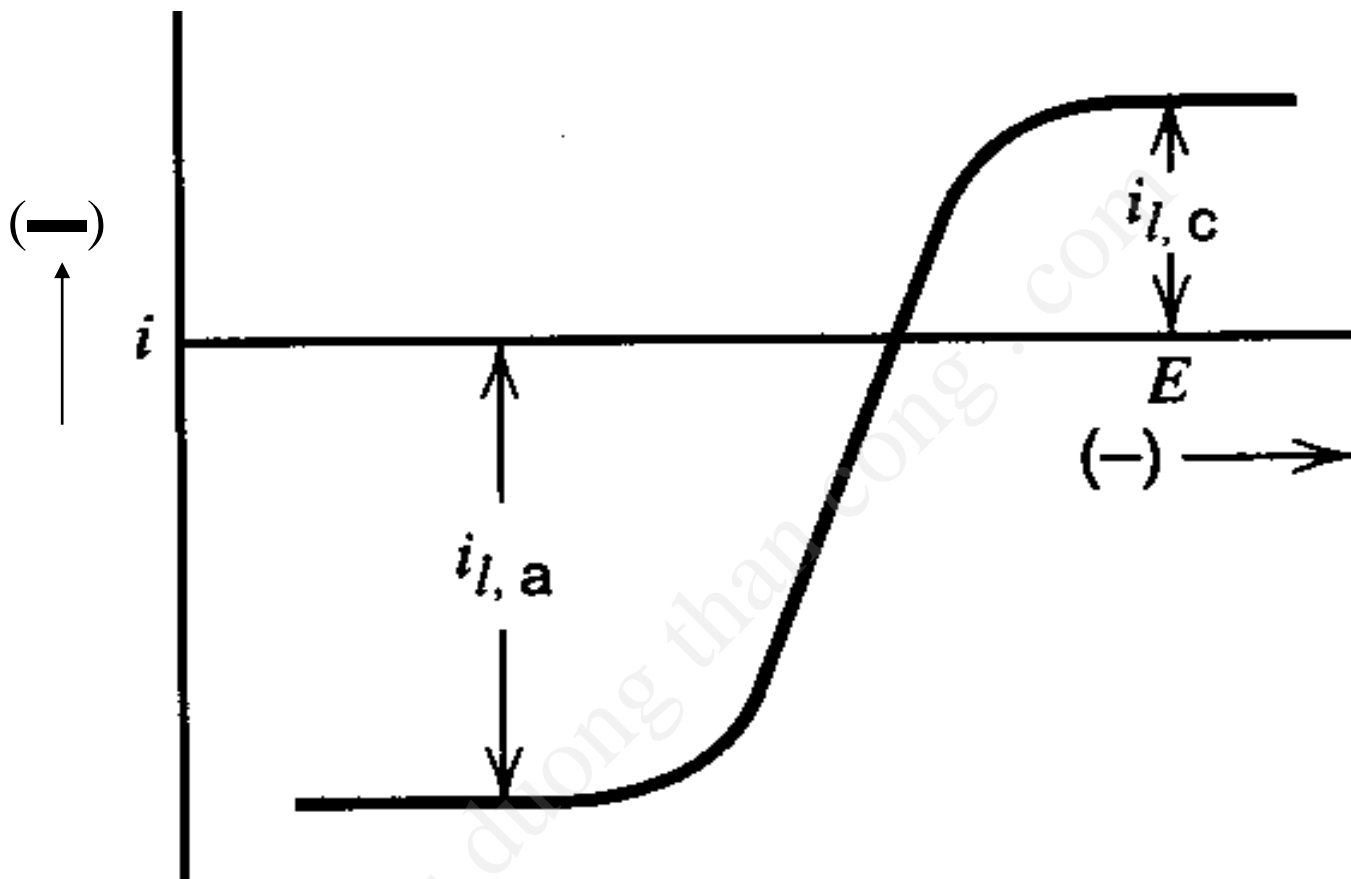


Cần phân biệt $i_{L,a}$ và $i_{L,c}$: $i_{L,a}$ khi $C_R^s = 0$, và $i_{L,c}$ khi $C_O^s = 0$

$$i_{L,a} = nFm_R C_R^* \quad (17) \quad \xrightarrow{(7)} \quad C_R^s = \frac{|i_{L,a} - i|}{nFm_R} \quad (18)$$

$$\frac{C_R^s}{C_R^*} = 1 - \frac{i}{i_{L,a}} \quad (19) \quad \quad (11) \quad C_O^s = \frac{|i_{L,c} - i|}{nFm_O}$$

$$E = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{L,c} - i}{i_{L,a} - i} \right) \quad (20)$$



Đường cong phân cực $I - E$ trong trường hợp
O, R tan và cùng hiện diện ngay từ đầu trong dd

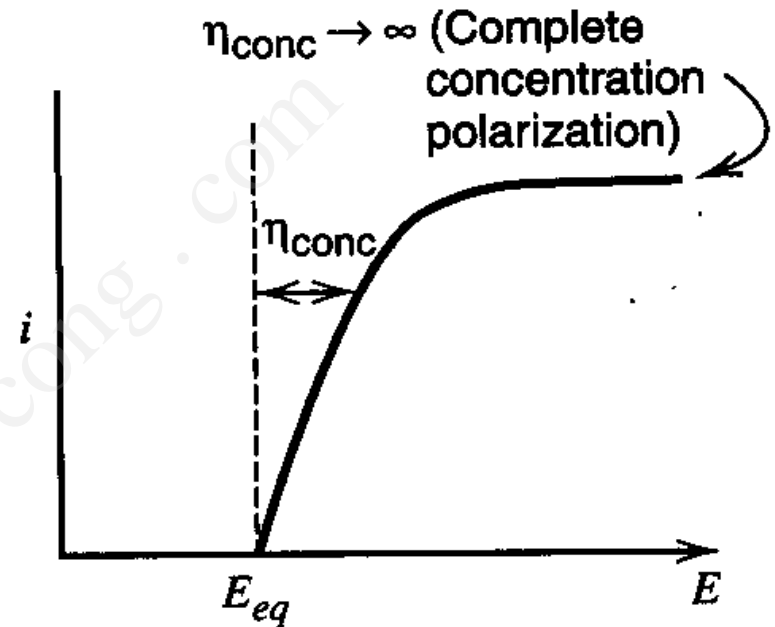
c) **R không tan**: Td: R là KL, $a_R = 1$

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln C_O^s \quad (21)$$

Thay

$$(9) : \quad \frac{C_O^s}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_L}$$

vào (21) :



$$\longrightarrow \quad E = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln C_O^* + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i_L} \right) \quad (22)$$

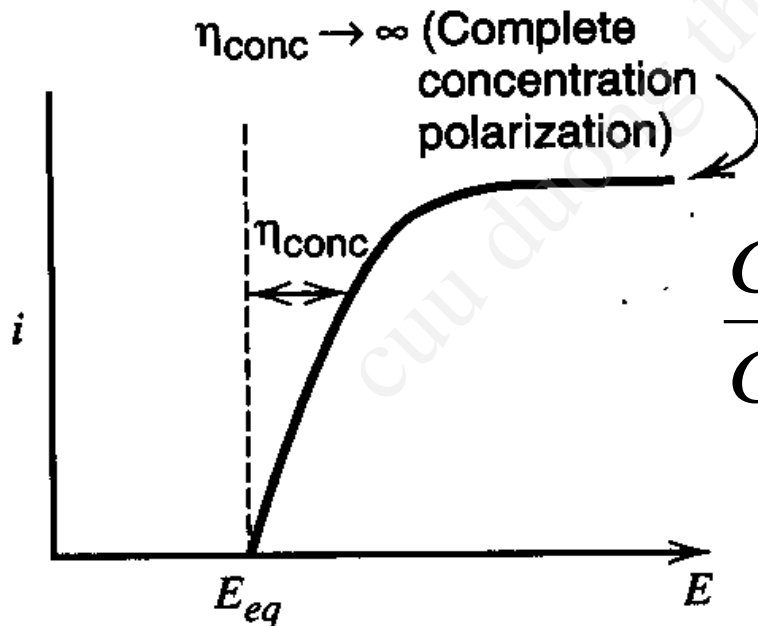
CB: $i = 0$: $\xrightarrow{(22)} E = E_{cb} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln C_o^* \longrightarrow$ Pt Nernst

$i \neq 0$: $\eta_{conc} = E_{i \neq 0} - E_{cb} \quad (22) \quad \xrightarrow{\quad} E_{i \neq 0} = E_{cb} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L - i}{i_L}$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i_L} \right) \quad (23)$$

η_{conc} – quá thế nồng độ

Và $\eta_{conc} = \infty$ khi $i = i_L$



$$\frac{C_o^s}{C_o^*} = 1 - \frac{i}{i_L} = \exp \left(\frac{nF \eta_{conc}}{RT} \right) \quad (24)$$

Phân cực nhỏ: $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots = 1 + x$ khi x nhỏ

$$(24) \rightarrow 1 - \frac{i}{i_L} = 1 + \frac{nF}{RT} \eta_{conc}$$

$\eta_{conc} - i$ tuyến tính $\leftarrow \eta_{conc} = -\frac{RT}{nF} \frac{i}{i_L}; \quad (25)$

$$R_{mt} = -\frac{\eta}{i} \rightarrow R_{mt} = \frac{RT}{nF|i_L|}$$

R_{mt} – có thứ nguyên của điện trở \rightarrow **điện trở chuyển chất**

\rightarrow Chỉ ở quá thế nhỏ thì pứ đ/cực khống chế chuyển chất mới giống như một thành phần điện trở

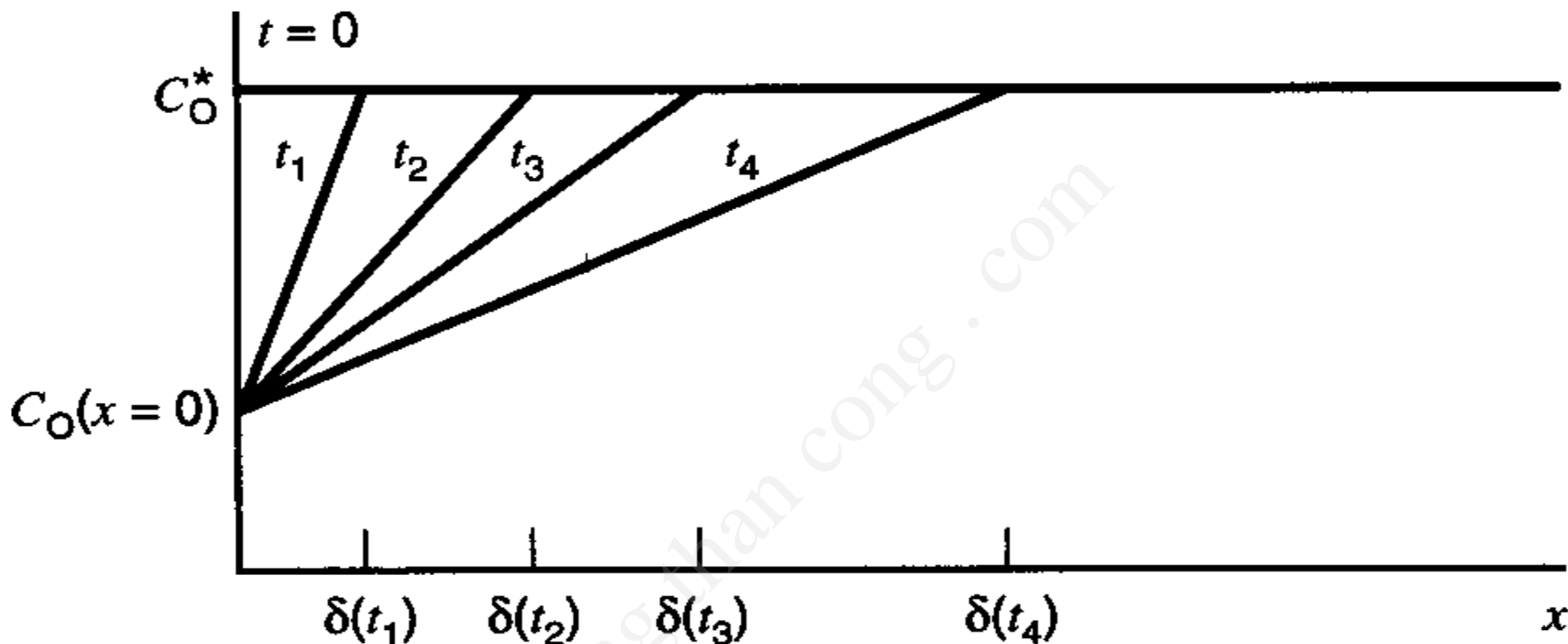
5.3 Xét phản hồi tức thời (gần đúng)

- các tham số phụ thuộc vào thời gian
- Td: qt phát triển lớp khuếch tán (trước khi đạt trạng thái ổn định), trong dd có khuấy hoặc không ...

(4):
$$V_{cc} = D_O[C_O^* - C_O^s]/\delta_O(t) \quad (26)$$

Áp bước thế E, dd chứa O,

- ✓ Phản ứng Nernst: [O] và [R] thay đổi và tuân theo pt Nernst.
- ✓ Lớp khuếch tán là tuyến tính.
- ✓ Độ dày lớp khuếch tán tăng theo thời gian.



$\delta_o(t)$ tăng theo thời gian, Thể tích lớp khuếch tán : $A\delta_o(t)$

[O] giảm dần.

Số mol [O] đã điện phân trong lớp khuếch tán:

$$\cong [C_o^* - C_o^s] \frac{A\delta(t)}{2} = \int_0^t \frac{Idt}{nF} \quad (27)$$

Lấy vi phân (27) và thay (26) vào:

$$[C_o^* - C_o^s] \frac{Ad\delta(t)}{2dt} = \frac{I}{nF} = \frac{D_o A}{\delta(t)} [C_o^* - C_o^s] \quad (28)$$

Hay:

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{2D_o}{\delta(t)} \quad (29)$$

Vì $\delta(t) = 0$ tại $t = 0$, giải (29) được :

$$\delta(t) = 2\sqrt{D_o t} \quad (30)$$

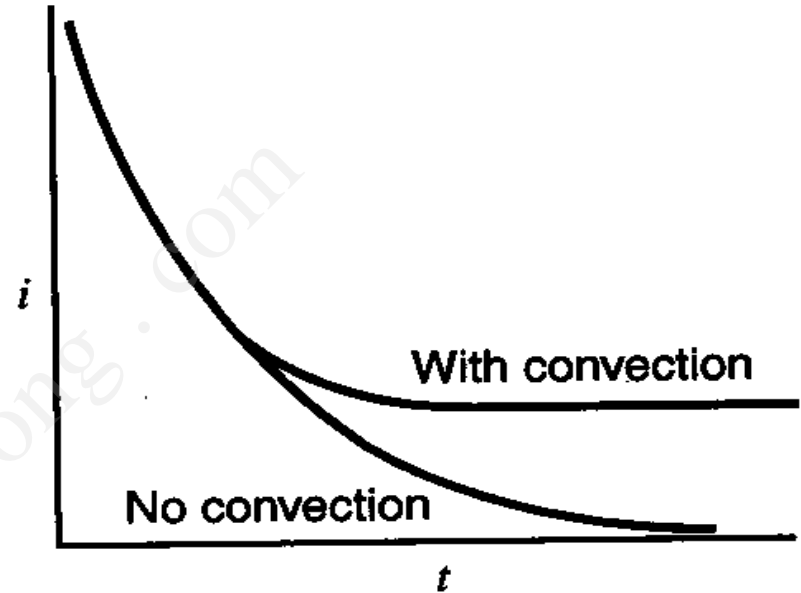
Độ dày lớp khuếch tán tăng theo thời gian $\sim t^{1/2}$;

Và:

$$\frac{i}{nF} = \frac{D_o^{1/2}}{2t^{1/2}} [C_o^* - C_o^s] \quad (31)$$

$$\frac{i}{nF} = \frac{D_O^{1/2}}{2t^{1/2}} [C_O^* - C_O^s]$$

Dòng tức thời giảm theo thời gian: $\sim t^{1/2}$.



Nếu không có đối lưu: dòng giảm liên tục

Có đối lưu: dòng đạt trị ổn định, ứng với δ_O