

MỘT SỐ VẤN ĐỀ TRONG GIẢNG DẠY HỌC PHẦN ĐIỆN HÓA HỌC

SOME PROBLEMS IN TEACHING ELECTROCHEMISTRY

Lê Tự Hải

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

Email: letuhai@yahoo.com

TÓM TẮT

Bài báo trình bày một số vấn đề còn vướng mắc trong việc giảng dạy học phần điện hóa cho sinh viên; cũng như các kiến thức có liên quan đến điện hóa trong chương trình Hóa học phổ thông. Một số khái niệm cần phải được làm sáng tỏ như thế điện cực và đo thế điện cực chuẩn, pin điện hóa, quá thế, quá trình điện phân và ăn mòn kim loại. Thế điện cực chuẩn được đo theo qui ước của IUPAC và chọn điện cực hydro làm điện cực so sánh, điện cực hydro luôn đặt bên trái, còn điện cực đo đặt bên phải của mạch điện hóa. Sức điện động của pin điện hóa bằng hiệu của điện cực dương trừ cho điện cực âm. Quá thế có ý nghĩa trong việc giải thích các thứ tự cho-nhận electron của các chất tại điện cực. Quá trình ăn mòn kim loại nguyên chất trong axit là ăn mòn điện hóa. Quá trình ăn mòn kim loại không nguyên chất xảy ra theo cơ chế vi pin điện hóa.

Từ khóa: điện hóa học; thế điện cực; pin điện hóa; quá thế; ăn mòn kim loại.

ABSTRACT

This paper presents some problems in teaching electrochemistry subjects to students as well as the electrochemical knowledge in the high school chemistry program. Some concepts such as electrode and standard electrode potential measurement, electrochemical cells, electrolysis and corrosion need to be clarified. The standard electrode potential is based on the convention of IUPAC and uses hydrogen electrode as the comparative electrode; the hydrogen electrode is on the left and the measuring electrode is on the right. The electromotive force (emf) of the cell is the difference of right electrode potential and left electrode potential. The overpotential is very important in explaining the oxidation – reduction at electrodes. The corrosion of pure metal in acid solutions is the electrochemical corrosion. The corrosion of a metal with inclusions of other metal is the result of the operation of local cells.

Key words: electrochemistry; Electrode potential; galvanic cell; overpotential; corrosion of metal.

1. Đặt vấn đề

Điện hóa học là một bộ phận của Hóa lý, trong đó nghiên cứu những tính chất vật lý của hệ ion, cũng như các quá trình và hiện tượng xảy ra trên ranh giới phân chia pha có sự tham gia của các phân tử tích điện (các electron và các ion). Bởi vậy, điện hóa bao gồm tất cả các dạng tương tác giữa các phân tử tích điện linh động trong các pha ngưng tụ ở trạng thái cân bằng, cũng như khi xảy ra phản ứng trên ranh giới phân chia và trong lòng pha.

Điện hóa có thể chia làm hai phần: Điện hóa lý thuyết và điện hóa ứng dụng. Điện hóa lý thuyết nghiên cứu các tính chất của hệ điện ly, nhiệt động và động học của cân bằng trên ranh giới pha; cơ chế và qui luật động học của quá trình chuyển điện tích qua ranh giới pha... Điện hóa học ứng dụng nghiên cứu quá trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ - vô cơ bằng dòng điện, quá trình mạ điện, chế tạo các dạng

nguồn điện hoá học, nghiên cứu ăn mòn và bảo vệ kim loại, chế tạo vật liệu mới, luyện kim, phân tích hóa học, xử lý môi trường... [1, 2, 3]

Như vậy, lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng của điện hóa rất rộng và có ảnh hưởng đến nhiều ngành khoa học, công nghiệp khác nhau.

Tuy nhiên, hiện nay việc trình bày một số nội dung trong chương trình Điện hóa học ở một số tài liệu, cũng như một số cấp học chưa được thống nhất. Ngoài ra, một số nội dung khoa học ở chương trình phổ thông có liên quan đến Điện hóa chưa được làm sáng tỏ nên việc giảng dạy các kiến thức này cho học sinh còn gặp nhiều khó khăn [4, 5].

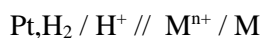
Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số nội dung còn vướng mắc trong học phần điện hóa với mục đích làm sáng tỏ vấn đề để việc giảng dạy học phần điện hóa cho sinh viên, cũng như giảng dạy các kiến thức có liên quan đến điện hóa

ở các trường trung học phổ thông được tốt hơn.

2. Giải quyết vấn đề

2.1. Thế điện cực và xác định thế điện cực

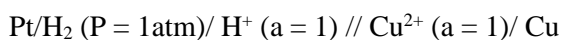
Khái niệm điện cực được định nghĩa là hệ gồm kim loại hay vật dẫn loại 1 (kim loại, thanh graphit) nằm tiếp xúc với vật dẫn loại 2 (dung dịch chất điện ly hay chất điện ly nóng chảy). Ta xét điện cực kim loại M nhúng vào dung dịch chứa cation M^{n+} của kim loại đó: M/M^{n+} . Trên bề mặt điện cực xuất hiện lớp điện kép do sự chuyển cation M^{n+} từ bề mặt kim loại vào dung dịch và ngược lại từ dung dịch lên bề mặt điện cực và làm xuất hiện thế trên bề mặt điện cực. Như vậy, việc xuất hiện thế trên bề mặt ranh giới điện cực/ dung dịch là tự nhiên và giá trị thế này được xem là giá trị thế tuyệt đối. Thế điện cực tuyệt đối này không thể xác định được, mà ta chỉ đo được giá trị thế điện cực tương đối của nó khi so với một điện cực được sử dụng làm điện cực so sánh. Người ta thường sử dụng điện cực hydro tiêu chuẩn (có hoạt độ $H^+ = 1$ và áp suất $H_2 = 1$ atm) với chấp nhận $\phi_{2H^+/H_2}^0 = 0.00V$ làm điện cực so sánh. Để đo thế điện cực của một điện cực kim loại nào đó (thế chuẩn nếu hoạt độ $M^{n+} = 1$) thì người ta lập mạch điện hóa gồm điện cực hydro tiêu chuẩn được đặt bên trái của hệ điện hóa và điện cực khảo sát được đặt bên phải của (Theo quy ước của IUPAC tại Hội nghị Hóa học lý thuyết và ứng dụng tại Stockholm 1953) [6]:



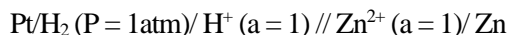
Hiệu thế của mạch điện hóa:

$$E^0 = \phi_{M^{n+}/M}^0 - \phi_{2H^+/H_2}^0 = \phi_{M^{n+}/M}^0$$

Giá trị của thế điện cực cần đo có thể nhận giá trị dương (nếu $E > 0$) hoặc âm (nếu $E < 0$). Ví dụ ta đo thế điện cực chuẩn của Cu/Cu^{2+} và Zn/Zn^{2+} :



$$\left. \begin{aligned} E &= \phi_{(+)}^0 - \phi_{(-)}^0 = +0.34V \\ E &= \phi_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 - \phi_{(2H^+/H)}^0 = \phi_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 - 0 \end{aligned} \right\} \phi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34V$$



$$\left. \begin{aligned} E &= \phi_{(+)}^0 - \phi_{(-)}^0 = -0.76V \\ E &= \phi_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 - \phi_{(2H^+/H_2)}^0 = \phi_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 - 0 \end{aligned} \right\} \phi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76V$$

Như vậy, thế điện cực là thế ở trạng thái cân bằng và thế này đã có trên bề mặt điện cực (không nên hiểu đó là thế của quá trình oxi hóa hay khử). Vì vậy, mà E của cặp điện cực hydro chuẩn và điện cực cần đo có thể là > 0 hay < 0 . Điều này cũng giống như khi ta đo chiều cao của một vật so với mặt đất (được chọn là điểm 0), sẽ có vật có chiều cao “dương” hơn so với mặt đất và có vật có chiều cao “âm” hơn so với mặt đất. Thế của điện cực là thế cân bằng và không đổi dấu. Chỉ có phản ứng trên điện cực sẽ xảy ra theo chiều nào đó khi cân bằng bị phá vỡ do sự lệch thế ra khỏi giá trị thế cân bằng.

2.2. Pin và sức điện động của pin

Pin điện hóa là một hệ điện hóa cho phép biến đổi năng lượng hóa học trên điện cực thành năng lượng điện.

Trong pin điện hóa điện cực nào có thế dương hơn đóng vai trò điện cực dương (gọi là điện cực catôt); trên điện cực dương xảy ra quá trình khử. Điện cực nào có thế âm hơn đóng vai trò là điện cực âm (gọi tắt là anôt); trên điện cực âm xảy ra quá trình oxi hóa. Điện cực âm (-) được đặt bên phía tay trái và điện cực dương (+) đặt bên phía tay phải của pin điện hóa. Sức điện động của pin điện hóa bằng thế điện cực dương trừ thế điện cực âm:

$$E = \phi_{(+)} - \phi_{(-)}$$

Ví dụ xét pin Daniel – Jakobi:

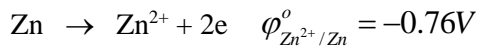


Điện cực Zn là điện cực âm và điện cực Cu là điện cực dương, vì thế tiêu chuẩn của Zn âm hơn của Cu ($\phi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76V$; $\phi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34V$).

Do vậy, khi ta nối hai điện cực Zn và Cu bằng một dây dẫn kim loại thì electron sẽ chuyển từ cực Zn sang cực Cu và làm cho cân bằng trên hai điện cực bị dịch chuyển theo nguyên lý chuyển

dịch cân bằng Le Chatelier. Đối với điện cực Zn vì mất electron nên cân bằng sẽ dịch chuyển về phía nghịch, nghĩa là $Zn \rightarrow Zn^{2+}$; còn đối với điện cực Cu thì electron trên điện cực tăng lên do chuyển từ Zn sang nên cân bằng sẽ dịch chuyển về phía thuận $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.

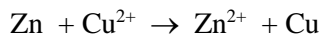
Trên điện cực Zn có phản ứng oxi hóa Zn:



Trên điện cực Cu có phản ứng khử Cu^{2+} :



Phản ứng chung của 2 phản ứng điện cực của pin:



$$E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 1.10 V$$

Tuy nhiên, hiện nay có một số nhầm lẫn là khi viết phản ứng xảy ra trên điện cực $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ người ta đổi dấu của thế điện cực $Zn = +0.76 V$; rồi sau đó tính E^0 bằng cách cộng hai giá trị thế lại. Kết quả ta cũng có $E^0 = 1.10 V$. Nhưng điều này là hoàn toàn sai vì không đúng bản chất của sự phân cực điện hóa và sai với định nghĩa về cách tính E^0 là bằng hiệu của thế điện cực dương trừ cho thế điện cực âm.

2.3. Quá thế và ứng dụng của quá thế

Xét cân bằng của điện cực oxi hóa – khử:
 $Oxh + ne \rightleftharpoons Kh \quad \varphi_{oxh/kh}^{cb}$

Giả sử nếu ta phân cực điện cực bằng cách đặt vào điện cực một giá trị thế âm hơn hoặc dương hơn so với thế cân bằng thì cân bằng sẽ bị phá vỡ và dịch chuyển theo chiều thuận hoặc theo chiều nghịch. Tuy nhiên, trong thực tế để cân bằng bị phá vỡ và dịch chuyển về phía thuận hay nghịch thì ta phải làm cho thế điện cực hoặc rất âm hoặc rất dương so với thế cân bằng. Sự chênh lệch thế so với thế cân bằng một giá trị đủ lớn để làm cho cân bằng bị phá vỡ được gọi là quá thế (Overpotential): $\eta = \varphi - \varphi_{cb}$. Nếu $\varphi < \varphi_{cb}$ thì gọi là sự phân cực catốt, quá thế tương ứng là quá thế catốt ($\eta_k < 0$) và cân bằng dịch chuyển về phía

thuận: $Oxh + ne \rightarrow Kh$; nếu $\varphi > \varphi_{cb}$ thì gọi là sự phân cực anốt, quá thế tương ứng là quá thế anốt ($\eta_a > 0$) và cân bằng dịch chuyển về phía nghịch: $Kh \rightarrow Oxh + ne$.

Như vậy, để quá trình cho hoặc nhận electron của một chất nào đó xảy ra thì ta phải áp đặt thế $\varphi = \varphi_{cb} + \eta$. Do đó, quá thế của một quá trình điện hóa càng lớn (về giá trị tuyệt đối) thì quá trình đó càng khó xảy ra. Vì vậy, đại lượng quá thế được sử dụng để giải thích sự thay đổi về trật tự cho - nhận electron của các chất trên bề mặt điện cực trong quá trình điện hóa.

Ví dụ khi điện phân dung dịch chứa ion Zn^{2+} (1 M) và H^+ (1 M) trên catốt Pb, nếu chỉ dựa trên thế cân bằng của Zn^{2+}/Zn ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76V$) và H^+/H_2 ($\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0.00V$) thì ta sẽ thấy $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ trước Zn^{2+} . Nhưng vì $\eta_{H_2/Pb} = -1.16 V$; còn $\eta_{Zn/Pb} \sim 0.00V$ nên để cho H^+ nhận electron thì thế $\varphi = \varphi_{H^+/H_2}^0 + \eta_{H_2/Pb} = 0.00 - 1.16 = -1.16 V$; còn để cho Zn^{2+} nhận electron thì $\varphi = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \eta_{Zn/Pb} = -0.76 + 0.00 = -0.76 V$. Do vậy, trong thực tế ion $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ trước H^+ .

2.4. Quá trình điện phân

Điện phân là quá trình oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện phân hay chất điện phân nóng chảy.

Ta xét quá trình điện phân trong dung dịch điện ly. Để quá trình điện phân xảy ra trên điện cực thì các chất trong lòng dung dịch phải đến bề mặt điện cực (đi qua lớp kép) và tham gia vào quá trình cho - nhận electron. Thông thường chúng ta chỉ quan tâm quá trình chuyển chất đến bề mặt điện cực là do điện chuyển, như cation thì di chuyển về cực âm (catốt) để nhận electron và anion thì di chuyển về cực dương (anốt) để nhường electron. Nhưng trong thực tế mạ điện hóa kim loại người ta có thể dùng các ion dưới dạng phức như mạ crom từ dung dịch axit cromic H_2CrO_4 chứa ion CrO_4^{2-} [7, 8]. Do

vậy, rất khó để giải thích vì sao các anion CrO_4^{2-} nhận electron tại catốt để tạo thành Cr:



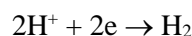
Trong trường hợp này ta nên biết rằng, các ion đến bề mặt điện cực không phải chỉ do điện chuyển mà còn do khuếch tán nồng độ, khuếch tán cưỡng bức, khuếch tán đối lưu.

2.5. Ăn mòn kim loại

Ăn mòn và bảo vệ kim loại là một trong những ứng dụng quan trọng của điện hóa học và có ý nghĩa thực tiễn rất lớn trong các ngành công nghiệp có liên quan đến vật liệu kim loại. Tuy nhiên, hiện nay vẫn còn một số nhầm lẫn trong việc giảng dạy kiến thức về ăn mòn kim loại. Ở đây, chúng tôi đề cập đến vấn đề ăn mòn điện hóa kim loại nguyên chất và kim loại không nguyên chất (còn gọi là kim loại nhiễm bẩn).

Có 3 dạng ăn mòn kim loại phổ biến là ăn mòn hóa học xảy ra khi kim loại tiếp xúc với chất ăn mòn ở nhiệt độ cao hoặc tiếp xúc với dung dịch không điện ly chứa cấu tử gây ăn mòn như S; ăn mòn sinh học là ăn mòn kim loại gây ra do tác động của một số vi sinh vật có trong môi trường đất, nước...; ăn mòn điện hóa xảy ra khi kim loại tiếp xúc với môi trường xung quanh (không khí ẩm, dung dịch điện ly) và xảy ra theo cơ chế điện hóa.

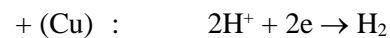
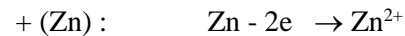
- Ăn mòn kim loại nguyên chất: Ta xét quá trình ăn mòn kim loại Fe nguyên chất trong dung dịch HCl: Khi cho Fe vào dung dịch axit HCl thì xảy ra sự phân cực của 2 phản ứng điện cực cân bằng Fe^{2+}/Fe và $2\text{H}^+/\text{H}_2$ và làm cho cân bằng bị phá vỡ dẫn đến xảy ra các phản ứng oxi hóa và khử sau:



Như vậy, quá trình ăn mòn Fe nguyên chất trong dung dịch HCl là ăn mòn điện hóa chứ không phải ăn mòn hóa học.

- Ăn mòn kim loại không nguyên chất: Khảo sát sự ăn mòn Zn có lẫn Cu trong dung dịch

H_2SO_4 : Vì $\varphi_{cb}^{\text{Zn}} < \varphi_{cb}^{\text{Cu}}$ nên Zn và Cu tạo vi pin và các phản ứng xảy ra trên các điện cực Zn, Cu:



Vì $\eta_{\text{H}_2/\text{Cu}} < \eta_{\text{H}_2/\text{Zn}}$ nên tốc độ thoát H_2/Cu lớn hơn tốc độ thoát H_2/Zn , do đó tốc độ ăn mòn Zn trong trường hợp có nhiễm Cu lớn hơn Zn tinh khiết.

Tuy nhiên, nếu Zn nhiễm bẩn Pb thì do $\eta_{\text{H}_2/\text{Pb}} > \eta_{\text{H}_2/\text{Zn}}$ nên tốc độ thoát H_2 trên Pb nhỏ hơn tốc độ thoát H_2 trên Zn; do đó tốc độ ăn mòn Zn trong trường hợp có nhiễm bẩn Pb bé hơn so với Zn nguyên chất.

Ta có thể định lượng tốc độ ăn mòn Zn nhiễm bẩn 1% kim loại M khác như sau: Tốc độ ăn mòn bằng tốc độ thoát H_2 $i_{\text{corr}} = i_{\text{H}_2} = 0,99.i_{\text{H}}^{\text{Zn}} + 0,01.i_{\text{H}_2}^{\text{M}}$ (Zn nhiễm bẩn 1%)

Biểu thức quá thế thoát H_2 trên các kim loại [9]:

$$\eta_{\text{H}_2/\text{Zn}} = -1,24 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Zn}}$$

$$\eta_{\text{H}_2/\text{Pb}} = -1,56 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Pb}}$$

$$\eta_{\text{H}_2/\text{Ag}} = -0,95 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Ag}}$$

$$\eta_{\text{H}_2/\text{Fe}} = -0,70 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Fe}}$$

Giả sử bề mặt kim loại hoàn toàn đẳng thế, đại lượng $i_{\text{H}_2}^{\text{M}}$ cho bất kỳ kim loại bẩn nào có thể biểu diễn là tốc độ thoát H_2 trên Zn. Xét trường hợp Zn nhiễm bẩn Pb:

$$\eta_{\text{H}_2/\text{Pb}} = \eta_{\text{H}_2/\text{Zn}} = E_{\text{corr}}^{\text{Zn}} - E_{cb}^{\text{H}_2}$$

$$\Rightarrow -1,24 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Zn}} = -1,56 - 0,121\text{gi}_{\text{H}_2}^{\text{Pb}}$$

$$\Rightarrow i_{\text{H}_2}^{\text{Pb}} / i_{\text{H}_2}^{\text{Zn}} = 10^{-2,7}$$

$$\Rightarrow i_{\text{corr}} = i_{\text{H}_2} = 0,99.i_{\text{H}}^{\text{Zn}} + 0,01.10^{-2,7}.i_{\text{H}}^{\text{Zn}} = 0,99.i_{\text{H}}^{\text{Zn}}$$

$$+ \text{Với sự nhiễm bẩn Ag: } i_{\text{corr}} = 3,5.i_{\text{H}_2}^{\text{Zn}}$$

$$+ \text{Với sự nhiễm bẩn Fe: } i_{\text{corr}} = 317.i_{\text{H}_2}^{\text{Zn}}$$

Như vậy, khi kim loại bị nhiễm bẩn bởi một

kim loại có quá thế hydro nhỏ hơn thì tốc độ ăn mòn kim loại do H^+ tăng; ngược lại nếu nhiễm bẩn bởi kim loại có quá thế hydro lớn hơn thì tốc độ ăn mòn kim loại H^+ giảm.

3. Kết luận

- Thế của điện cực được xác định một cách tương đối so với điện cực so sánh. Thế của điện cực là thế cân bằng và không đổi dấu. Chỉ có phản ứng trên điện cực sẽ xảy ra theo chiều nào đó khi cân bằng bị phá vỡ do sự lệch thế ra khỏi giá trị thế cân bằng.

- Pin điện hóa được tạo ra khi ghép nối hai điện cực có thế khác nhau. Phản ứng xảy ra trên điện cực là do sự phân cực và cân bằng điện cực bị phá vỡ theo đúng nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier. Sức điện động của pin điện hóa bằng hiệu của thế điện cực dương trừ cho thế của điện cực âm.

- Quá thế có ý nghĩa quan trọng trong các quá trình điện hóa, nó có thể làm thay đổi thứ tự phản ứng của các chất tại bề mặt điện cực trong quá trình điện phân. Giá trị quá thế của một cấu tử càng lớn (càng dương hoặc càng âm) sẽ làm cho quá trình điện hóa của cấu tử đó càng khó xảy ra.

- Trong quá trình điện phân các chất chuyển đến bề mặt điện cực là do khuếch tán nồng độ, khuếch tán cưỡng bức, khuếch tán đối lưu và điện chuyển. Do vậy, một số cation kim loại tồn tại dưới dạng anion phức có thể tham gia quá trình nhận electron tại điện cực catốt.

- Ăn mòn kim loại nguyên chất trong môi trường điện ly là ăn mòn điện hóa. Ăn mòn kim loại không nguyên chất trong môi trường điện ly xảy ra theo cơ chế vi pin. Tốc độ quá trình ăn mòn kim loại không nguyên chất tăng so với kim loại nguyên chất khi kim loại nhiễm bẩn có quá thế hydro thấp hơn và sẽ giảm nếu kim loại nhiễm bẩn có quá thế hydro cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich (2005), *Electrochemistry*, New York – Toronto.
- [2] J. Volke- F. Liska (1994), *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer- Verlag.
- [3] C.A.C. Sequeira (1994), *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- [4] Trần Hiệp Hải (2002), *Phản ứng điện hóa và ứng dụng*, NXB Giáo dục – Hà Nội.
- [5] Nguyễn Xuân Trường và cộng sự (2013), *Hóa học 12*, Nhà xuất bản giáo dục - Hà nội.
- [6] Peter Atkins, Julio de Paula (2006), *Physical Chemistry - Eight Edition*, W.H. Freeman and Company, New York.
- [7] Nguyễn Đức Hùng (2000), *Kỹ thuật mạ*, NXB Thanh niên, Hà Nội.
- [8] Trần Minh Hoàng (1998), *Công nghệ mạ điện*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội.
- [9] L.I. Antropov (1997), *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow.