

CHƯƠNG X

ĐIỆN HÓA HỌC

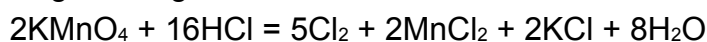
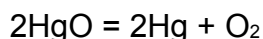
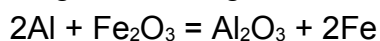
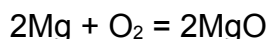
Năng lượng hóa học có thể chuyển thành điện năng trong các pin. Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện (sự điện phân), một phản ứng hóa học có thể được thực hiện. Đó là hai mặt tương quan giữa hóa năng và điện năng.

I. Phản ứng oxi hóa khử

1. Phản ứng oxi hóa khử

Là các phản ứng hóa học trong đó có sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố trước và sau phản ứng.

Ví dụ:



Trong một phản ứng oxi hóa khử có hai quá trình xảy ra đồng thời

- Sự oxi hóa là sự nhường electron của các chất
- Sự khử là sự nhận electron của các chất

Và tương ứng ta có

- Chất khử là chất nhường electron (tăng số oxi hóa)
- Chất oxi hóa là chất nhận electron (giảm số oxi hóa)

Trong các ví dụ trên các chất oxi hóa là: O_2 , Fe_2O_3 , KMnO_4 và chất khử là Mg , Al , HCl ...

Những chất oxi hóa điển hình như: HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 v.v...

Những chất khử điển hình như các ion: SO_3^{2-} , NO_2^- , những cation có số oxi hóa thấp như Sn^{2+} , Fe^{2+} và một số chất ở nhiệt độ cao như C , H_2 , CO , Al .

2. Cặp oxi hóa khử

Hai dạng trước và sau phản ứng tạo thành một cặp oxi hóa khử liên hợp.

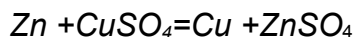
Dạng oxi hóa (có số oxi hóa cao hơn) được viết ở trên và dạng khử (có số oxi hóa thấp) được viết ở dưới.

Sau phản ứng dạng oxi hóa chuyển thành dạng khử tương ứng và ngược lại



Ox^{I} và K^{I} , Ox^{II} và K^{II} được gọi là cặp oxi hóa khử của các chất I và II và được viết là $\text{Ox}^{\text{I}}/\text{K}^{\text{I}}$ và $\text{Ox}^{\text{II}}/\text{K}^{\text{II}}$

Ví dụ:



Trong phản ứng này ta có: Zn^{2+}/Zn và Cu^{2+}/Cu được gọi là cặp oxi hóa khử của kẽm và đồng.

Vậy trong một phản ứng oxi hóa khử dạng oxi hóa của cặp oxi hóa khử này phản ứng với dạng khử của cặp oxi hóa khử kia.

3. Cân bằng phương trình oxi hóa khử

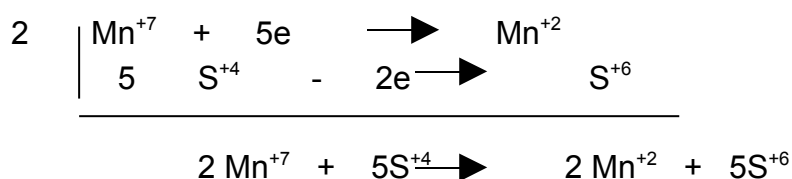
Nguyên tắc: “tổng số electron mà các chất khử mất đi bằng tổng số electron mà các chất oxi hóa thu vào”

Ta thực hiện các bước sau:

- Xét sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố.
- Viết phương trình thu, nhận electron để từ đó xác định hệ số của phương trình

- Cân bằng phương trình phân tử.

Ví dụ: cân bằng phương trình phản ứng



Phương trình phân tử:



4.Đương lượng gam của phản ứng oxi hóa khử

Đương lượng gam của chất oxi hóa hoặc chất khử được tính phân tử gam của chất đó chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận.

Trong ví dụ trên:

$$\text{Đ}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{2}$$

$$\text{Đ}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{2}$$

II. Phản ứng hóa học và dòng điện. Nguyên tố Galvani

Định nghĩa:

Nguyên tố Galvani là thiết bị biến đổi hóa năng thành điện năng. Dòng điện sinh ra trong pin là do những phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch chất điện li.

1. Sự xuất hiện thế điện cực

Khi nhúng một thanh kim loại vào nước, dưới tác dụng của các phân tử nước lưỡng cực, các ion sẽ tách khỏi bề mặt kim loại và đi vào dung dịch dưới dạng các ion bị hydrat hóa, khi đó các electron còn lại trên bề mặt làm bản kim loại tích điện âm. Các ion M^{n+} của kim loại sẽ bị bản điện âm này hút và ta có cân bằng động sau đây:



Số ion này không lan truyền ra xa và chúng tạo thành một lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa nước và bản kim loại.

Lớp điện kép cũng xuất hiện khi nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối của nó. Vậy khi nhúng một thanh kim loại vào nước hay vào dung dịch muối của nó thì trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch sẽ hình thành một lớp điện kép, tại đây xuất hiện một hiệu điện thế gọi là thế điện cực.

2. Nguyên tố Daniel – Jacobi (pin Cu-Zn)

Xét nguyên tố Galvani đơn giản là pin (Cu-Zn).

Gồm một điện cực Zn và một điện cực Cu nhúng vào dung dịch muối sulfat của chúng. Hai dung dịch này được nối với nhau bởi cầu muối dẫn điện KCl. Khi nối hai điện cực bằng một dây dẫn có mắc Vôn kế, ta thấy có một dòng điện chạy từ cực Cu sang cực Zn.

Khi đó, trên điện cực Zn xảy ra phản ứng oxi hóa:



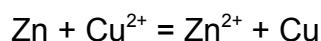
Zn tan vào dung dịch dưới dạng ion để lại các electron trên điện cực, các electron này theo dây dẫn chuyển sang điện cực Cu.

Trên điện cực Cu xảy ra phản ứng khử:



Như vậy, các ion Cu^{2+} đã đi từ dung dịch vào điện cực, nhận electron để chuyển thành Cu kim loại bám trên điện cực.

Ta có phương trình phản ứng tổng cộng:



Do phản ứng này mà xuất hiện dòng điện trong pin. Nguyên nhân sinh ra dòng điện trong pin là do sự chênh lệch về thế điện cực của kim loại. Sự chênh lệch này càng lớn nghĩa là độ hoạt động của các kim loại càng khác nhau thì phản ứng oxi hóa khử xảy ra trong pin càng mạnh.

Điện cực mà ở đó xảy ra quá trình oxi hóa (mất electron) là cực âm.

Trong phản ứng trên, điện cực Zn là cực âm.

Điện cực mà ở đó xảy ra quá trình khử là (nhận electron) là cực dương.

Trong phản ứng trên, điện cực Cu là cực dương.

Nguyên tố Galvani được kí hiệu như sau:

(-) Kim loại 1 | dd muối kim loại 1 || dd muối kim loại 2 | Kim loại 2(+)

Ví dụ:

Pin (Cu-Zn)

(-) Zn | dd ZnSO₄ || dd ZnSO₄ | Cu (+)

3. Sức điện động của nguyên tố Galvani

Nếu ta ghép 2 bán phản ứng xảy ra trong pin để tạo thành một nguyên tố Galvani thì sức điện động E của một nguyên tố Galvani bất kỳ bằng hiệu số thế điện cực của hai điện cực trong pin.

$$E = \mathcal{E}_{(+)} - \mathcal{E}_{(-)}$$

Với E: là sức điện động của pin

$\mathcal{E}_{(+)}$: thế điện cực của điện cực dương (điện cực xảy ra quá trình khử)

$\mathcal{E}_{(-)}$: thế điện cực của điện cực âm (điện cực xảy ra quá trình oxi hóa)

Sức điện động tiêu chuẩn của pin là sức điện động của pin đó đo ở điều kiện tiêu chuẩn (P= 1atm, t= 25°C, C= 1 M)

Ví dụ: Pin (Cu – Zn)

$$E^0 = \mathcal{E}_{(+)}^0 - \mathcal{E}_{(-)}^0 = 0,34V - (-0,76) = 1,1V$$

4. Liên hệ giữa sức điện động của nguyên tố Galvani và năng lượng tự do (ΔG)

ΔG của phản ứng cho biết phản ứng có thể xảy ra hay không.

Giữa ΔG của phản ứng và sức điện động của pin có mối liên hệ sau:

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Như vậy dựa vào giá trị sức điện động của pin ta có thể biết phản ứng oxi hóa khử có thể xảy ra hay không.

Ở điều kiện tiêu chuẩn ta có thể có:

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Với n: số e mà 1 phân tử trao đổi trong phản ứng trao đổi điện cực

F: là số Faraday = 96500 Coulomb

E^0 : là sức điện động tiêu chuẩn của pin

Vì vậy có thể nói E^0 của nguyên tố Galvani là thước đo chiều xảy ra của phản ứng oxi hóa khử ở điều kiện tiêu chuẩn.

Nếu $E^0 > 0$ thì ΔG^0 và phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

5. Chiều của phản ứng oxi hóa khử

Nguyên tắc: Khi cho 2 cặp oxi hóa khử tiếp xúc với nhau thì dạng oxi hóa của cặp có thế điện cực cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế điện cực thấp.

6. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử



Trong đó OxI/ KhI có thế điện cực là \mathcal{E}^0_1 và OxII/KhII có thế điện cực là \mathcal{E}^0_2

Ta có:

$$\Delta G^0 = -nE F = -RT \ln K$$

Vậy: $-\ln K = -nE^0 F / RT$

$$\Rightarrow \ln K = nE^0 F / RT$$

Ở 25°C và chuyển sang logarit thập phân:

$$\lg K = nE^0 / 0.059$$

$$K = 10^{nE^0 / 0.059}$$

$$K = 10^{n(\mathcal{E}^0_{0(+)} - \mathcal{E}^0_{0(-)}) / 0.059}$$

Với: $\mathcal{E}^0_{(+)}$: thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực dương

$\mathcal{E}^0_{(-)}$: thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực âm

7. Xác định thế điện cực, thế oxi hóa khử, sức điện động của pin ở điều kiện khác chuẩn. Phương trình Nersnt

Khi xét ở điều kiện khác chuẩn, Nersnt đã đưa ra phương trình nêu lên mối liên hệ giữa thế điện cực kim loại và cặp oxi hóa khử với nồng độ của các ion có trong dung dịch như sau:

7.1 Thế điện cực của điện cực kim loại ở 25°C và nồng độ của ion kim loại $\neq 1M$.

$$\mathcal{E}_{M^{n+}/M} = \mathcal{E}^0_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n} \lg[M^{n+}]$$

Ví dụ :



$$\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \mathcal{E}^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

7.2 Thế oxi khử của một cặp oxi hoá khử .

Trong một cặp oxi hoá khử có phương trình liên hệ như sau



Ta có:

$$\mathcal{E}_{Ox/Kh} = \mathcal{E}_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Ví dụ :



$$\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

7.3 Thế oxi hóa khử của một cặp oxi hoá khử có môi trường tham gia.

Phương trình liên hệ có dạng:



$$\mathcal{E}_{Ox/Kh} = \mathcal{E}_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a [H^+]^c}{[Kh]^b}$$

Ví dụ:



$$\mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

7.4 Suất điện động của nguyên tố galvani ở điều kiện chuẩn.

Đối với một phản ứng oxi hóa khử tổng quát ta có:

$$E_{pin} = E_{pin}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Ví dụ : pin (Cu-Zn) ở 25°C có suất điện động là

$$E_{pin} = E_{pin}^0 + \lg \frac{0.059}{2} \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Với $[Cu^{2+}]$ và $[Zn^{2+}] \neq 1M$

Hoặc tính theo công thức.

$$E_{pin} = \mathcal{E}_{(+)} - \mathcal{E}_{(-)}$$

Với $\mathcal{E}_{(+)}$: thế của điện cực xảy ra quá trình khử

$\mathcal{E}_{(-)}$: thế của điện cực xảy ra quá trình oxi hóa

Một số ví dụ:

Ví dụ 1:

Xét xem thiếc kim loại có thể tan trong dung dịch axit mạnh có nồng độ = 1 mol/l) hay không?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy ở nhiệt độ thường:

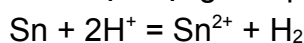
Nửa phản ứng: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = -0,14 \text{ V}$

Và nửa phản ứng: $\text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{H}_2$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = 0,00\text{V}$

Như vậy, trong pin thiếc - hiđro, điện cực hiđro là điện cực dương và điện cực thiếc là điện cực âm, nghĩa là Sn chuyển electron sang điện cực Hiđro và pin có sức điện động:

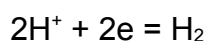
$$E^0 = 0,00 - (-0,14) = 0,14 \text{ V}$$

Sức điện động của pin có giá trị dương ($E > 0$ hay $\Delta G < 0$) cho thấy phản ứng:



Xảy ra một cách tự phát, nghĩa là thiếc kim loại có thể tan trong axit có nồng độ 1N.

Khi ghép hai điện cực với nhau, ở điện cực có thế lớn, nửa phản ứng xảy ra theo chiều thuận và ở điện cực có thế bé, nửa phản ứng xảy ra theo chiều nghịch. Trong trường hợp pin thiếc - hiđro ta có:



Và: $\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$

Qua ví dụ này rút ra một kết luận chung: Những kim loại có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 < 0$ có thể tan trong dung dịch axit giải phóng hiđro.

Ví dụ 2:

Crom kim loại có thể đẩy được sắt ra khỏi dung dịch của muối sắt (III) hay không?

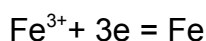
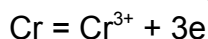
Qua bảng các thế điện cực chuẩn ta thấy:

Nửa phản ứng: $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = -0,74 \text{ V}$

Và nửa phản ứng: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ có thế điện cực $\mathcal{E}^0 = 0,04 \text{ V}$

Vì $-0,04 \text{ V} > -0,74$

Nên nửa phản ứng thứ hai xảy ra theo chiều thuận và nửa phản ứng thứ nhất xảy ra theo chiều nghịch:



Hay phản ứng: $\text{Cr} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$

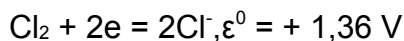
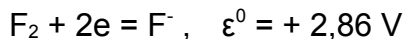
Xảy ra, nghĩa là crom kim loại tan và sắt kim loại được kết tủa vì phản ứng đó có: $E^0 = -0,04 + (-0,74) = -0,78 \text{ V}$

Vậy: Kim loại có thế điện cực chuẩn bé đẩy được kim loại có thế điện cực chuẩn lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó.

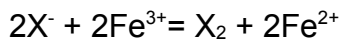
Ví dụ 3:

Trong các muối kali halogenua (kí hiệu KX), muối nào sẽ tác dụng với FeCl_3 ?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy:



Phản ứng giữa KX và FeCl_3 nếu có xảy ra thì theo phương trình ion sau đây:



Trong trường hợp KX là KF, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 2,86 = - 2,09 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KCl, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 1,36 = - 0,59 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KBr, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 1,07 = - 0,30 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KI, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ V}$

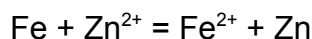
Vậy chỉ có KI có thể khử được $\text{FeCl}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$

Vì phản ứng đó có $E^0 > 0$ nghĩa là $\Delta G^0 < 0$

Ví dụ 4:

Tính nồng độ cân bằng của ion Fe^{2+} khi nhúng một thanh sắt vào dung dịch ZnSO_4 1M

Phản ứng có thể xảy ra là



Suất điện động chuẩn giả thiết của pin là:

$$E^0 = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = - 0,76 - (- 0,44) = - 0,32 \text{ V}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng là:

$$K_C = C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$K_C = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

Nghĩa là khi:

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ M} \quad \text{thì} \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Như thế phản ứng thuận hầu như không xảy ra. Trên thực tế, Zn đẩy được Fe ra khỏi dung dịch chứa ion Fe^{2+} , nghĩa là xảy ra phản ứng ngược lại với phản ứng giả thiết ở trên.

III. Các loại điện cực

Điện cực là hệ gồm một thanh dẫn điện tiếp xúc với một cặp oxi hóa khử

Thường gặp các loại điện cực sau:

1. Điện cực kim loại - ion kim loại

Gồm một thanh kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion của nó.

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



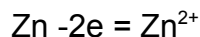
Thế điện cực được tính theo phương trình sau:

$$\mathcal{E}_{M^{n+}/M} = \mathcal{E}_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

Ví dụ:

Thanh kẽm tiếp xúc với dung dịch $ZnSO_4$.

Phản ứng điện cực là:



Kí hiệu: $Zn^{2+} | Zn$

$$\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn} = \mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Nếu nồng độ dung dịch $Zn^{2+} = 1M$ thì ta có điện cực Zn tiêu chuẩn.

2. Điện cực oxi hóa khử

Gồm một dây kim loại trơ (Pt) tiếp xúc với dung dịch chứa đồng thời 2 dạng oxi hóa và khử của một cặp oxi hóa khử.

Kim loại trơ đóng vai trò tiếp nhận và chuyển electron giữa 2 dạng oxi hóa và dạng khử.

$$\mathcal{E}_{Ox/Kh} = \mathcal{E}_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Ví dụ: Điện cực Fe^{3+}/Fe^{2+}

Giữa tấm Pt và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế do cân bằng:



$$\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Nếu $C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{2+}} = 1M$, $t^0 = 25^0C$, ta có điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}

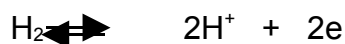
3. Điện cực khí - ion

Là điện cực gồm chất khí tiếp xúc với cation của nó trong dung dịch.

Ví dụ:

Điện cực hydro: Gồm 1 bản Pt phủ muối Pt được phun khí H_2 tiếp xúc với dung dịch chứa ion H^+ . Như vậy có thể xem điện cực hydro như một tấm hydro nhúng vào dung dịch chứa ion H^+ .

Phản ứng điện cực:



$$\mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 = \mathcal{E}_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [H^+]^2$$

Nếu $C_{H^+} = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow$ ta có điện cực hydro tiêu chuẩn:

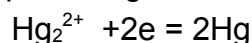
$$\mathcal{E}^0 (H_2/2H^+ = 0,00V)$$

Người ta dùng điện cực hydro tiêu chuẩn để xác định thế điện cực của các điện cực khác bằng cách ghép điện cực hydro tiêu chuẩn với điện cực cần xác định thế điện cực tiêu chuẩn rồi đo hiệu điện thế giữa hai điện cực.

4. Điện cực calomen: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$

Điện cực calomen có thể có hình dạng khác nhau nhưng luôn luôn gồm thủy ngân nằm cân bằng với ion Cl^- gián tiếp qua muối khó tan Hg_2Cl_2 (calomen)

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực Hg được tính theo công thức:

$$\mathcal{E}_{Hg_2^{2+}} = \mathcal{E}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$$

Nhưng trong lớp calomen có cân bằng:



Ta lại có: $[Hg_2^{2+}] = T_{Hg_2Cl_2} / [Cl^-]^2$.

Thay nồng độ này vào công thức trên, sau khi rút gọn ta được công thức thế điện cực của điện cực calomen là:

$$\mathcal{E}_{cal} = \mathcal{E}_{cal}^0 - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Vì vậy muốn giữ cho nồng độ Cl^- cố định thì thế của điện cực calomen không đổi.

Khi $[Cl^-]$ bão hòa thì $\mathcal{E}_{cal} = 0,25V$

Điện cực calomen thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thế hay xác định pH bằng phương pháp điện hóa. Nó cũng được dùng thay cho điện cực hydro tiêu chuẩn.

5. Điện cực thủy tinh

Gồm một ống thủy tinh đầu được thổi thành một bầu hình cầu rất mỏng, bên trong chứa dung dịch có nồng độ H^+ xác định và một điện cực Ag phủ AgCl. Khi nhúng điện cực này vào một dung dịch thì ở mặt phân cách thủy tinh - dung dịch phát sinh một điện thế mà trị số của nó phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ theo phương trình:

$$\mathcal{E}_{tt} = \mathcal{E}_{tt}^0 + 0,059 \lg [H^+]$$

Trong đó \mathcal{E}_{tt}^0 là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng cần phải xác định lại thế của chúng bằng những dung dịch đệm đã biết pH

IV. Ứng dụng của nguyên tố Galvani

1. Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kim loại và điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn

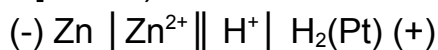
Cho đến nay chưa có cách nào để xác định chính xác thế điện cực mà người ta chỉ xác định thế điện cực tương đối của một điện cực khi so sánh nó với một điện cực khác mà điện cực này qui ước có $\mathcal{E}^0 = 0$. Đó là điện cực hydro tiêu chuẩn.

1.1. Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kim loại

Ghép điện cực kim loại tiêu chuẩn với điện cực hydro tiêu chuẩn thành một nguyên tố Galvani, đo suất điện động của nguyên tố đó và xác định chiều của dòng điện.

Ví dụ: Đo thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Zn

Lập pin gồm điện cực kẽm tiêu chuẩn và điện cực hydro tiêu chuẩn ($[H^+] = [Zn^{2+}] = 1M$)



Thực nghiệm cho thấy phi kim hoạt động thì điện cực hydro tiêu chuẩn là cực dương và điện cực kẽm tiêu chuẩn là cực âm. Đo suất điện động của pin này ta có $E^0 = 0,736V$

$$E^0 \text{ pin} = \epsilon^0_{2H^+/H_2} - \epsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,736V$$

$$\text{Vậy } \epsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = \epsilon^0_{2H^+/H_2} - E^0 \text{ pin} = 0 - 0,763 = -0,763V$$

1.2 Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực oxi hóa khử: ta lập pin gồm điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn và điện cực hydro tiêu chuẩn.

Ví dụ:

Điện cực Fe^{3+}/Fe^{2+} thực nghiệm cho thấy $E^0 \text{ pin} = 0,77V$ và khi pin hoạt động thì ở mạch ngoài electron chuyển từ điện cực hydro tiêu chuẩn sang điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn. Vậy điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn là cực dương.

$$E^0 \text{ pin} = \epsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \epsilon^0_{2H^+/H_2} = 0,77 - 0 = 0,77V$$

Bằng cách tương tự người ta xác định được thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực kim loại và các cặp oxi hóa khử rồi xếp thành bảng thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại và các cặp oxi hóa khử (xem phần phụ lục)

Dựa vào bảng này ta thấy:

- Kim loại đứng trước hydro có thế điện cực chuẩn âm nên đẩy được hydro ra khỏi dung dịch axit.
- Kim loại có thế điện cực càng bé thì càng dễ mất electron để trở thành cation.
- Kim loại xếp sau hydro có thế điện cực dương không đẩy được hydro ra khỏi axit.
- Kim loại có thế điện cực thấp đẩy được kim loại có thế điện cực cao ra khỏi dung dịch muối.

Trong một cặp oxi hóa khử nếu dạng oxi hóa càng mạnh thì dạng khử càng yếu và ngược lại

2. Xác định PH bằng phương pháp điện hóa

Về nguyên tắc, để đo PH của một dung dịch bằng phương pháp này, người ta cần sử dụng hai điện cực thích hợp. Trong đó, một thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ (nghĩa là phụ thuộc vào độ PH) như điện cực hydro, điện cực thủy tinh, còn điện cực kia có thể xác định và không đổi, thường là điện cực calomen. Hai điện cực này ghép thành nguyên tố Galvani. Đo sức điện động của pin và suy ra PH.

Ví dụ: Đo PH bằng cặp hidro – calomen

Nhúng vào dung dịch cần đo PH một điện cực calomen và một điện cực Pt.

Thổi một luồng khí hydro có áp suất 1 atm vào điện cực Pt. Khi đó ta được nguyên tố Galvani sau



Suất điện động của nguyên tố này là ϵ

$$E = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{H}_2}$$

Mà thế của điện cực hydro ở 25°C là $\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+}$

Nên $E = \mathcal{E}_{\text{cal}} + 0,059 \text{ PH}$

Từ đó ta có:
$$\text{PH} = \frac{E - \mathcal{E}_{\text{cal}}}{0,059}$$

Ví dụ 2:

Đo PH bằng cặp điện cực thủy tinh – calomen

Lập nguyên tố Galvani gồm điện cực thủy tinh (bầu thủy tinh nhúng trong dung dịch cần đo PH) và điện cực calomen. Trong nguyên tố này, điện cực calomen là cực dương. Suất điện động của nguyên tố là

$$E = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}} = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}}^0 + 0,059 \text{ PH}$$

Từ đó ta có:

$$\text{PH} = \frac{E - \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}}^0}{0,059}$$

3. Xác định biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn (ΔG^0) của một phản ứng

Ta biết biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn của phản ứng oxi hóa khử liên hệ với suất điện động của pin như sau:

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Do đó nếu biết thế oxi hóa tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử trong một phản ứng ta có thể tính được biến thiên thế đẳng áp của phản ứng đó

4. Phương pháp chuẩn độ đo thế

Trong phương pháp này, điểm tương đương được phát hiện qua sự phát hiện đột ngột về thế, tạo ra một bước nhảy thế trên đường cong chuẩn độ.

Về nguyên tắc, để tiến hành chuẩn độ người ta thiết lập một nguyên tố Galvani gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion muốn chuẩn (gọi là điện cực chỉ thị) và thế điện cực không đổi (gọi là điện cực so sánh). Đo suất điện động của nó trong suốt quá trình chuẩn độ. Vẽ đường cong chuẩn độ từ đó xác định điểm tương đương

Ví dụ:

Xác định nồng độ của dung dịch NaCl bằng phương pháp chuẩn độ đo thế với dung dịch chuẩn là dung dịch AgNO_3

Thiết lập nguyên tố Galvani gồm một điện cực bạc nhúng trong một thể tích xác định dung dịch AgNO_3 và một điện cực calomen chuẩn. Từ buret chứa dung dịch NaCl chưa biết nồng độ, thêm dần vào cốc chứa hai điện cực. Sau mỗi lần thêm NaCl lại đo suất điện động.

$$E = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \mathcal{E}_{\text{Cal}}$$

$$E = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] - \mathcal{E}_{\text{Cal}}$$

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ $[\text{Ag}^+]$ giảm dần. Do đó E đo được giảm dần. Tại điểm tương đương nồng độ Ag^+ vô cùng bé làm cho suất điện động giảm một cách đột ngột. Vẽ đường cong chuẩn độ và tìm điểm tương đương trên đường cong đó. Từ đó xác định được nồng độ của dung dịch NaCl .

III. Sự điện phân

1. Định nghĩa

Sự điện phân là quá trình oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện ly hay qua chất điện ly nóng chảy và có kèm theo sự biến đổi điện năng thành hóa năng.

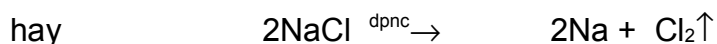
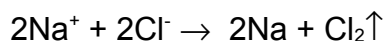
2. *Hiện tượng điện phân*: để hiểu rõ bản chất sự điện phân, ta quan sát hiện tượng xảy ra khi điện phân NaCl nóng chảy.

Khi nóng chảy, NaCl phân li thành các ion Na^+ và Cl^- chuyển động hỗn loạn.

- Trong bình điện phân, nếu ta áp đặt vào bình 1 điện trường tức là nối với nguồn điện một chiều thì các ion không chuyển động tự do mà chuyển động định hướng: các cation hướng về Catod (cực âm) và các anion về Anod (cực dương).

- Ở Catod: $2\text{Na}^+ + 1e \rightarrow 2\text{Na}$ (p/ư Catod)

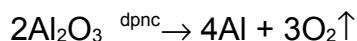
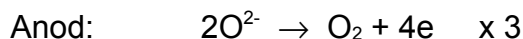
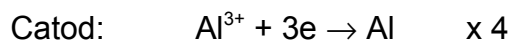
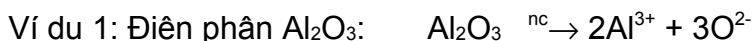
- Ở Anod: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ (p/ư Anod)



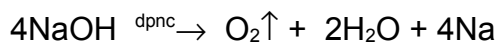
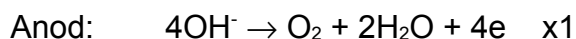
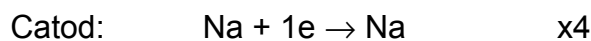
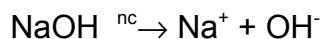
Các ion Na^+ và Cl^- đóng vai trò dẫn điện giữa các điện cực, khí Cl_2 thoát ra khỏi bình điện phân, còn Na nóng chảy bị tách ra ở vùng Catod.

3. Các trường hợp điện phân

3.1 Điện phân nóng chảy: điện phân nóng chảy dùng để điện phân một số muối (chủ yếu muối halogenua), oxit, hiđrôxit của kim loại kiềm, kiềm thổ, nhôm nhằm mục đích điều chế những kim loại đó và một số phi kim như F_2 .



Ví dụ 2: Điện phân NaOH :



3.2 Điện phân dung dịch:

Ví dụ:

Điện phân dung dịch NaCl, có những quá trình điện hóa nào xảy ra ở các điện cực?

Cơ sở để giải đáp các vấn đề đặt ra là so sánh các đại lượng thế điện cực của những cặp oxi hóa - khử tương ứng có khả năng tham gia vào các quá trình oxi hóa hay khử trên điện cực khi điện phân vì đại lượng thế điện cực đặc trưng cho khả năng oxi hóa hay khử của các cặp oxi hóa - khử.

Ở Catod: trong quá trình điện phân sẽ diễn ra quá trình khử dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử.

Khi có mặt nhiều dạng oxi hóa thì trước hết phải bị khử (+ne) dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử nào có khả năng oxi hóa mạnh nhất, nghĩa là có thế điện cực lớn nhất.

Dạng oxi hóa là các Me^{n+} và H^+ của dung dịch chất điện li

Muốn biết quá trình nào xảy ra (ion nào sẽ phóng điện) cần so sánh thế điện cực (thế kim loại) của kim loại với thế điện cực của Hidrô. ($C_{H^+} = 10^{-7}M$)

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2}^0 + \frac{0.059}{1} \lg [H^+] = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \times 7 = -0,41 \text{ V}$$

Trong dung dịch trung tính, nếu kim loại có thế lớn hơn -0,41V thì nó sẽ kết tủa (so với dãy thế điện cực của kim loại điều này chỉ có thể xảy ra đối với những kim loại từ Sn trở về cuối dãy)



Nếu kim loại có thế nhỏ hơn -0,41V thì H_2 sẽ bay lên (những kim loại từ Ti trở về đầu dãy): $2H^+ + 2e = H_2\uparrow$ (đối với môi trường axit)

Hay $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$ (đối với môi trường trung tính hay bazơ)

Còn nếu kim loại có thế tương đương -0,41V thì có thể kim loại kết tủa hay khí H_2 bay lên tùy theo nồng độ và điều kiện tiến hành (đối với kim loại từ Zn \rightarrow Ni)

Ở Anod: trong trường hợp này dạng khử chính là các anion gốc axit và hydroxyl của dung dịch chất điện li. Ngoài ra cần lưu ý tùy vật liệu dùng làm điện cực mà nó có thể bị oxi hóa (-ne) khi điện phân. Vì vậy cần xét quá trình anod theo 2 điện cực: anod trơ (không bị oxi hóa như graphit, platin...) và anod tan (bị oxi hóa như niken...)

- Đối với anod trơ: dựa theo thế điện cực của các cặp oxi hóa - khử tương ứng cũng như một số yếu tố khác, ta có nhận xét:

+ Bị oxi hóa trước hết là các anion không chứa oxi (I^- , Br^- , Cl^- ...)

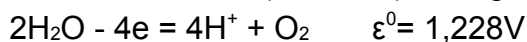
+ Sau đó đến OH^-

+ Cuối cùng là anion chứa oxi (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...)

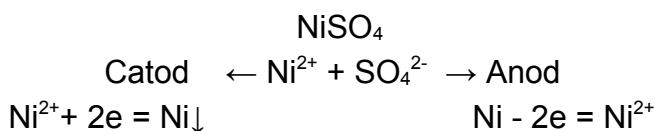
Chú ý: Trong trường hợp này anion không chứa oxi chỉ bị oxi hóa (-ne) khi sử dụng thế hiệu điện phân rất lớn), còn khi điện phân dung dịch nước của axit và muối không chứa oxi (từ axit HF và muối của nó), thì các anion gốc axit sẽ bị oxi hóa.

Ví dụ 3: Điện phân dung dịch nước $NiSO_4$ với anod tan Niken

$$\varepsilon_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250V (>-0,41V) \text{ nhưng kém hơn thế oxi hóa nước nhiều:}$$



nên ở catod xuất hiện kết tủa Niken, còn ở anod điện cực Niken sẽ hòa tan.



- Đối với anod tan: có thể xảy ra quá trình phóng điện (-ne) của anion (quá trình oxi hóa amin) hay hòa tan anod.

Quá trình nào sẽ xảy ra tùy thuộc vị trí của cặp oxi hóa - khử tương ứng trong bảng thế điện cực tiêu chuẩn.

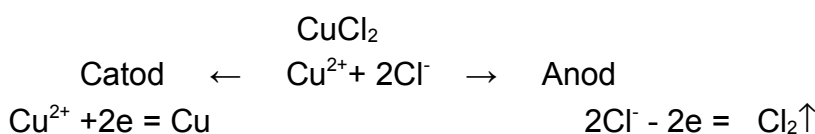
- Nếu kim loại anod có thế nhỏ hơn (tính khử mạnh hơn) thế điện cực của các cặp oxi hóa - khử thì anod sẽ bị hòa tan:



Còn nếu ngược lại thì hoặc anion gốc axit hay anion OH^- bị oxi hóa .

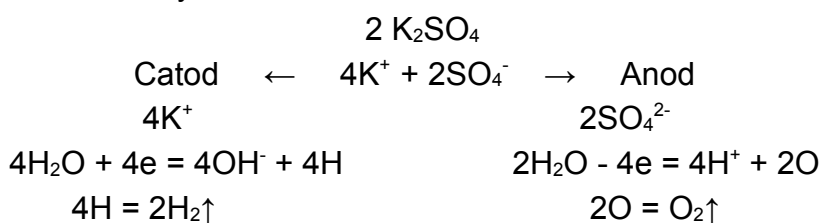
V í d ụ 4: Điện phân dung dịch muối CuCl_2 với anod trơ:

Cu có thế 0,34V, lớn hơn -0,41V nhiều:



V í d ụ 5: Điện phân dung dịch muối K_2SO_4 với anod trơ:

Ở catod kim loại K có thế $-2,92\text{V} < -0,41\text{V}$ nhiều, do đó H^+ bị khử cho H_2 bay ra và trong không gian catod tạo thành KOH do sự tích lũy các ion K^+ và OH^- . Còn ở anod có oxi bay ra do ion OH^- bị oxi hóa (- ne) và trong không gian anod tạo thành H_2SO_4 nhờ sự tích lũy các ion H^+ và SO_4^- .



Ví dụ 6: điện phân với anod tan.

Nếu khi điện phân ta dùng anod làm bằng kim loại hay hợp kim thì lúc đó anod bị tan dần do kim loại bị ôxi hóa thành ion kim loại.

Điện phân dung dịch AgNO_3 với anod là bạc thì các phản ứng điện cực là:

Ở Catod : $\text{Ag}^+ + 1\text{e} = \text{Ag}$

Ở Anod : $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + 1\text{e}$

Dựa trên nguyên tắc này người ta tinh luyện kim loại.

Ví dụ:

Để có đồng nguyên chất thì từ đồng bị lẫn các kim loại quý như Ag, Au, Pt... ta tiến hành điện phân dung dịch CuSO_4 với anod đồng có lẫn tạp chất, lúc đó phản ứng điện cực là:

Ở catod: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

Ở anod: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$

4. Định luật Faraday

Lượng chất thoát ra ở điện cực tỷ lệ thuận với khối lượng mol nguyên tử hay khối lượng mol phân tử của chất thoát ra ở điện cực, với điện lượng đi qua dung dịch và tỷ lệ nghịch với số electron tham gia phản ứng điện cực.

Định luật Faraday được viết dưới dạng biểu thức như sau:

$$m = \frac{MIt}{n_0 F}$$

m: khối lượng chất thoát ra ở điện cực (tính theo gam)

M: khối lượng mol khí hay mol phân tử của chất thoát ra ở điện cực

t: thời gian điện phân (giây, s)

I: cường độ dòng điện (Ampe)

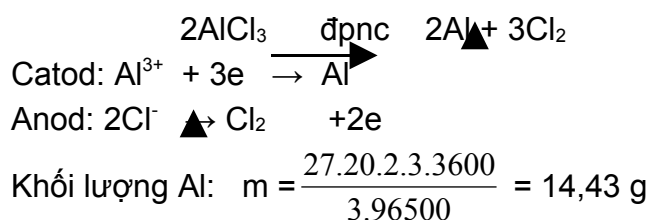
Q = It : điện lượng (Coulomb)

F: số Faraday (=96500 coulomb/mol)

n_0 : số electron tham gia phản ứng điện cực

Ví dụ: tính khối lượng Al thu được ở catod và thể tích khí clo thu được ở anod sau khi điện phân 2 giờ với cường độ dòng điện 20A, khi điện phân nóng chảy AlCl_3 .

Ta có phương trình phản ứng điện phân:



Số mol Cl_2 bay ra:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{It}{n_0 F} = \frac{20 \cdot 2 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 0,746 \text{ mol}$$

Thể tích khí Clo = $0,746 \cdot 22,4 = 16,71 \text{ l}$

5. Ứng dụng của sự điện phân

Điện phân có ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau

- Điều chế nhiều chất vô cơ cũng như hữu cơ như H_2 , O_2 , Cl_2 , NaOH , H_2O_2 ...
- Điều chế các kim loại
- Tinh luyện các kim loại
- Mạ điện