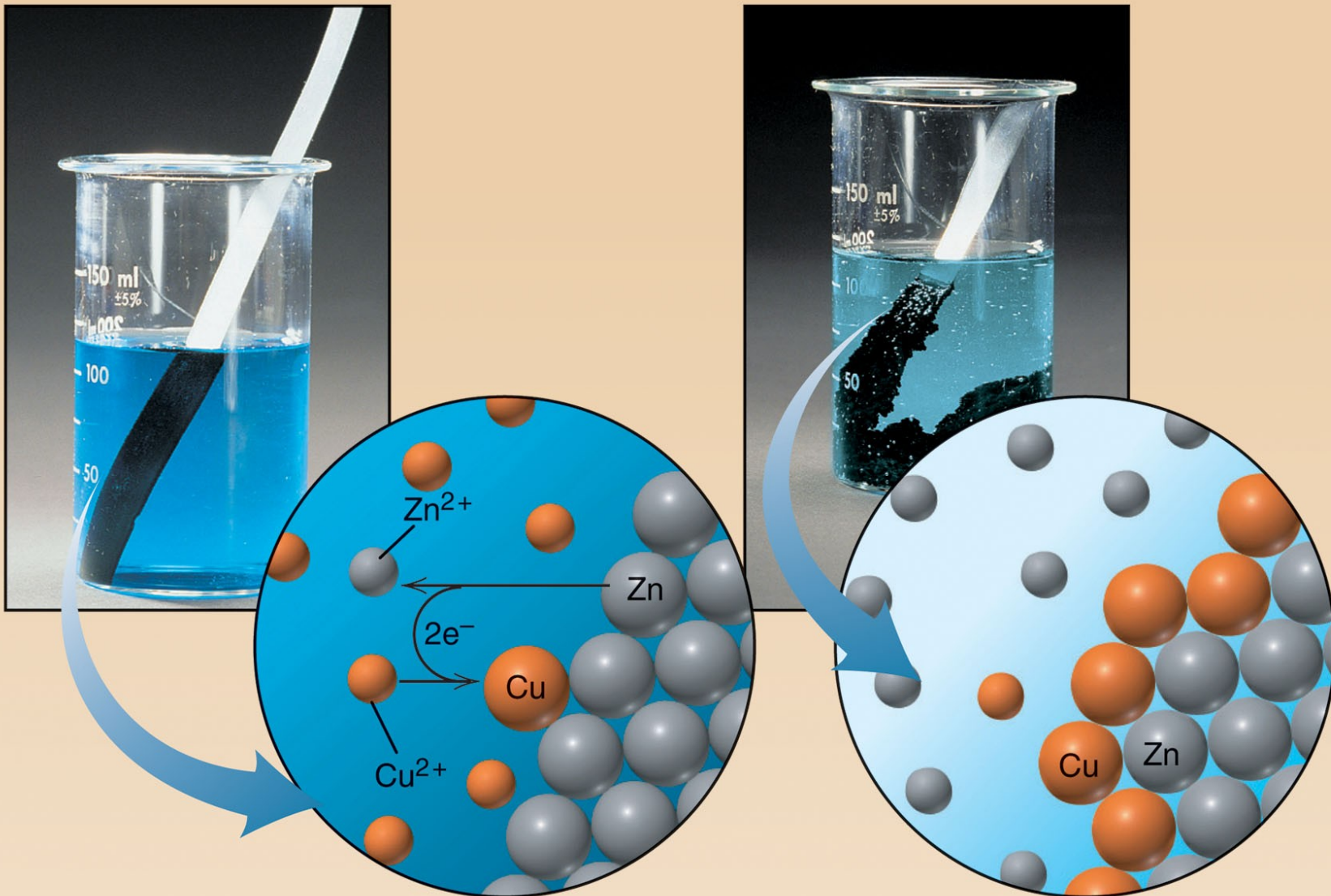
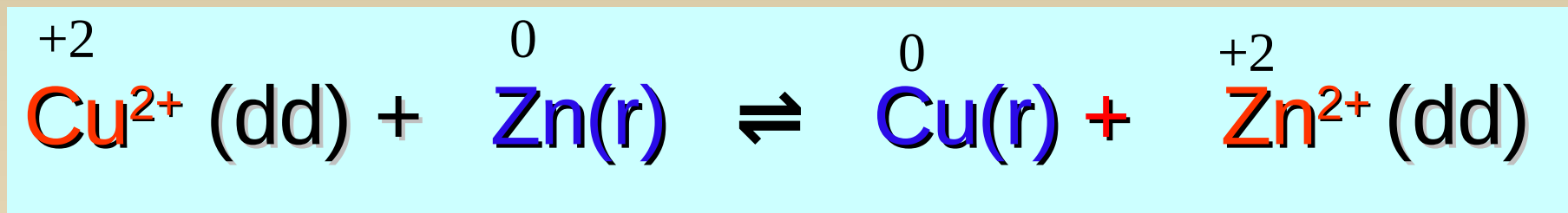
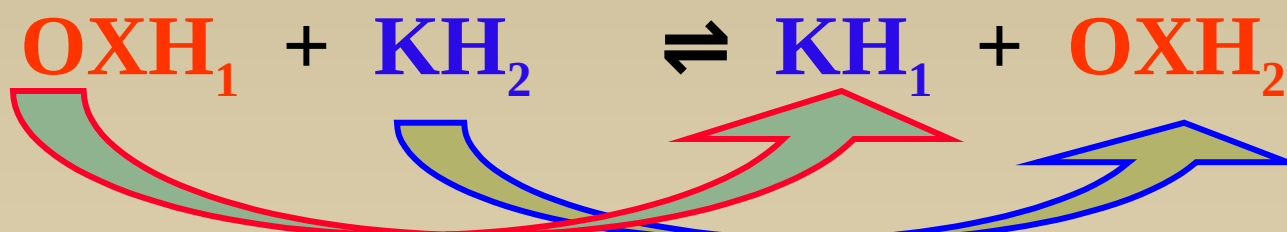


Chương 12

ĐIỆN HÓA HỌC







Chất oxyhoá

Chất khử

Dạng **OXH_{th}** có tính OXH↑

Chất bị khử

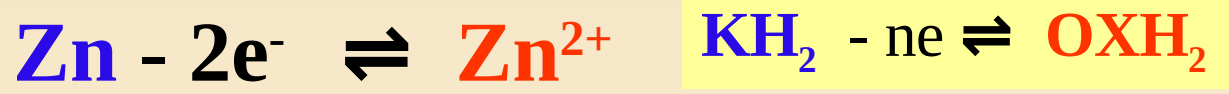
Chất bị oxyhoá

Dạng **KH_{th}** có tính khử ↓

Quá trình **khử**
Điện cực :
Cathod



Quá trình **oxyhoá**
Điện cực : **Anod**



Các loại phản ứng oxyhoá khử

Phản ứng giữa chất OXH khác chất KH



Phản ứng oxyhoá khử nội phân tử



Phản ứng tự oxyhoá khử (pư dị phân)



Cân bằng phản ứng oxy hóa - khử.

Nguyên tắc chung:

Bảo toàn: điện tích , điện tử, nguyên tử.

Nếu dạng **KH** và dạng **OXH** có số oxy khác nhau sẽ có sự tham gia của môi trường

Môi trường axit : dư oxy + 2H^+ = thiếu oxy + H_2O

Môi trường kiềm : dư oxy + H_2O = thiếu oxy + 2OH^-

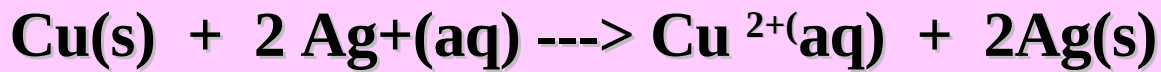
Môi trường trung tính: dư oxy + H_2O = thiếu oxy + 2OH^-

thiếu oxy + H_2O = dư oxy + 2H^+

Cách tiến hành phản ứng oxyhoá khử

Trực tiếp - chất **OXH** tiếp xúc
KH

Hoá năng pư → nhiệt năng



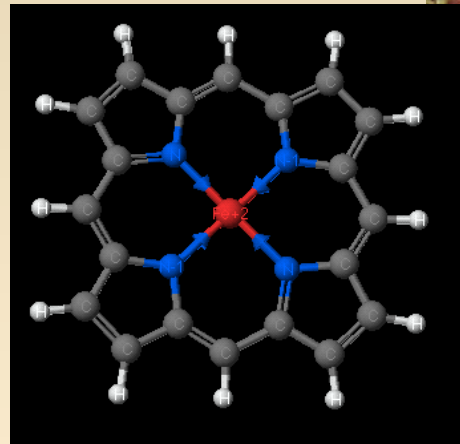
Gián tiếp – chất **OXH** không
tiếp xúc trực tiếp với chất
KH

Hóa năng pư → điện năng



Tại sao phải nghiên cứu điện hoá học?

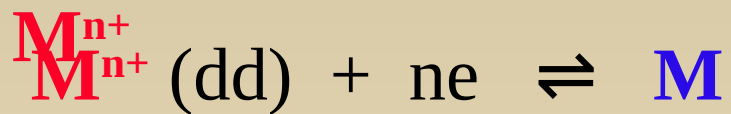
- Pin
- Ăn mòn
- Công nghiệp hoá chất sản xuất: Cl_2 , NaOH , F_2 và Al
- Pư oxi sinh học



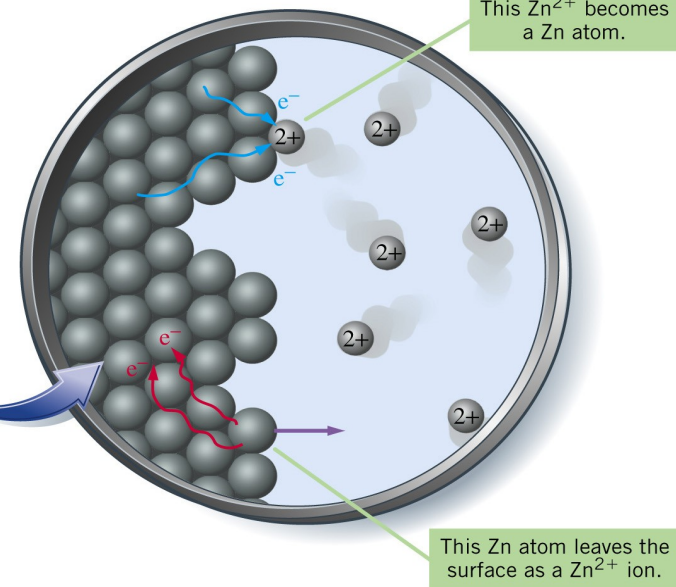
The heme group

Thế điện cực

Điện cực kim loại $M |$



$$\Delta G = -nF\phi$$



ϕ - thế điện cực – thế khử

ϕ^0 - thế điện cực tiêu chuẩn – thế khử chuẩn

ϕ càng dương / M có tính oxyhoá càng mạnh

→ M có tính khử càng yếu

ϕ càng âm → M có tính khử càng mạnh

→ M^{n+} có tính oxyhoá càng yếu

Số e trên thanh Zn nhiều hơn thanh đồng

-	+	-	+
-	+	-	+
-	+	-	+

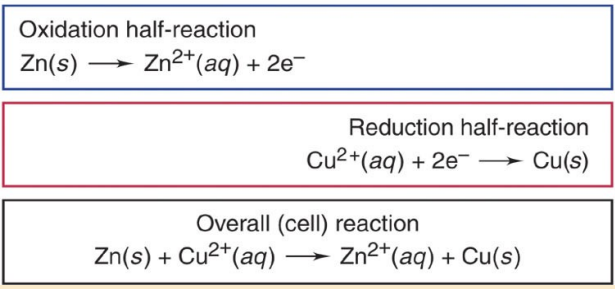
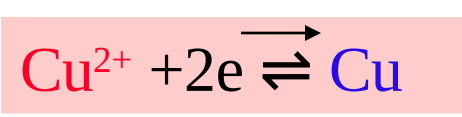
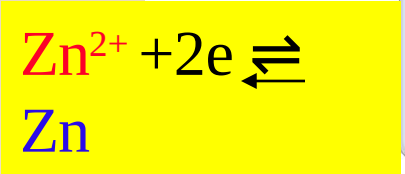
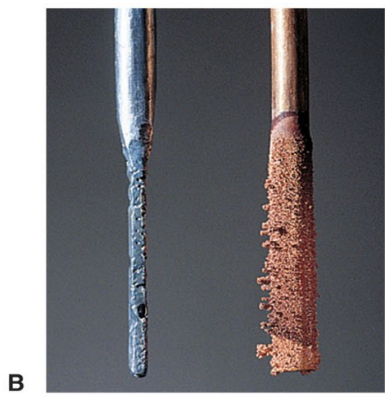
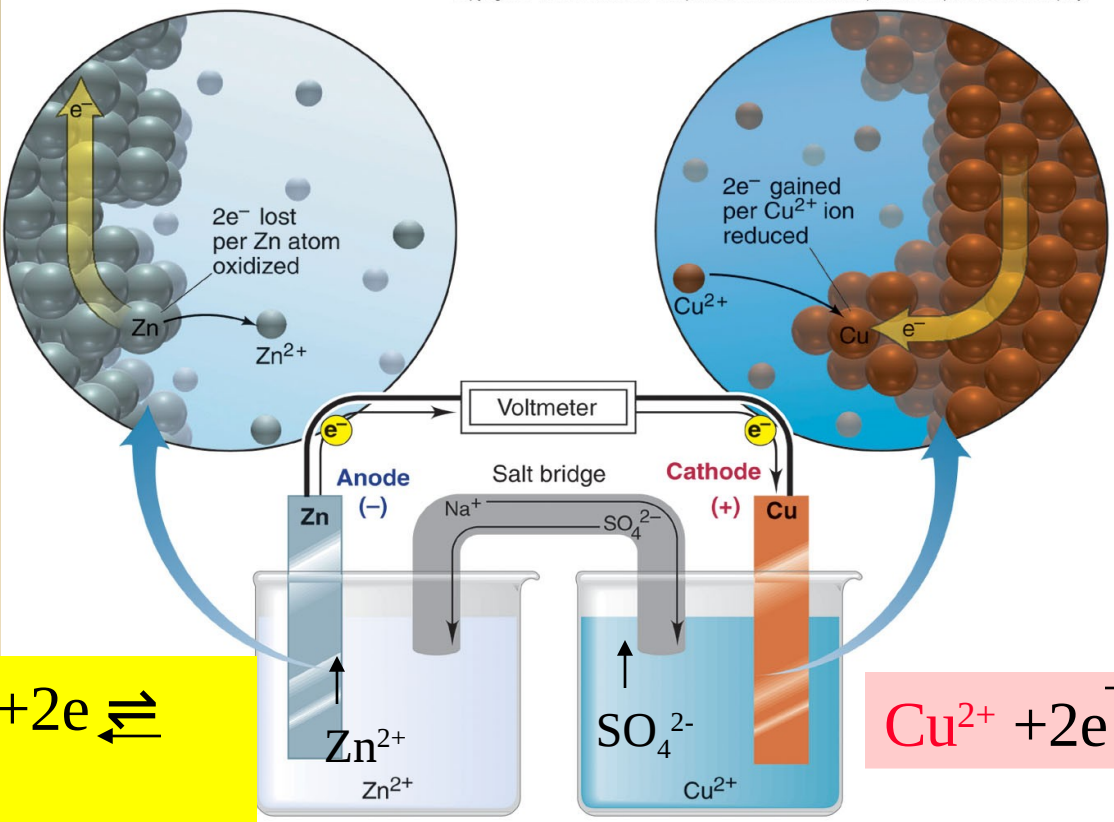
Zn^{2+}/Zn

Cu^{2+}/Cu

$$\phi^0(Zn^{2+}/Zn) < \phi^0(Cu^{2+}/Cu)$$

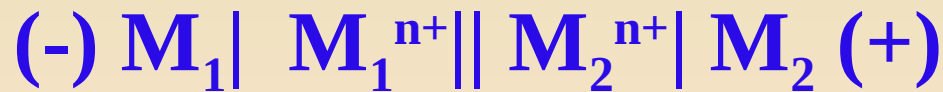
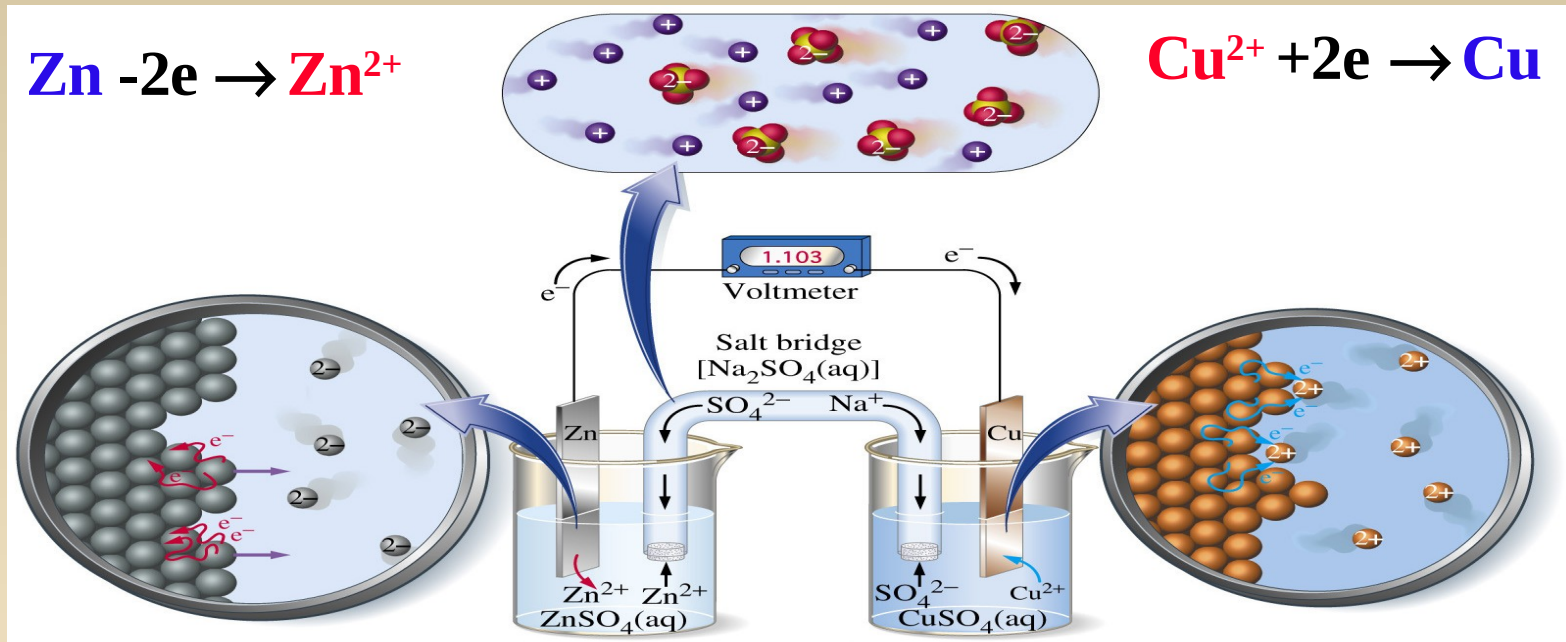
CẤU TẠO VÀ HOẠT ĐỘNG NGUYÊN TỐ GANVANIC

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



A

CẤU TẠO VÀ HOẠT ĐỘNG NGUYÊN TỐ GANVANIC



Quá trình oxyhoá

Anod (-)

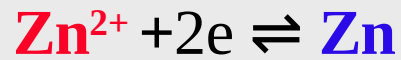
$$\varphi_- < \varphi_+$$

Quá trình khử

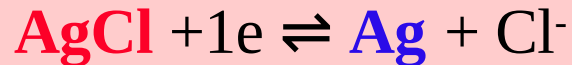
Catod(+)

Các loại điện cực

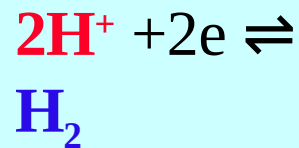
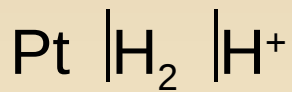
a. Điện cực kim loại.



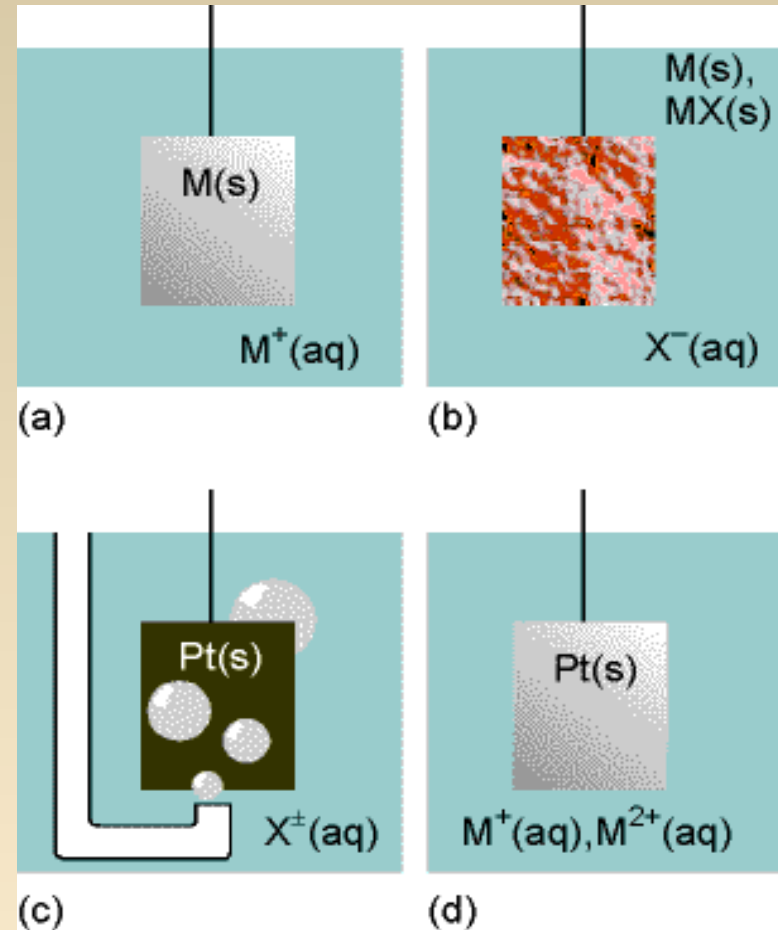
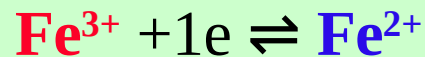
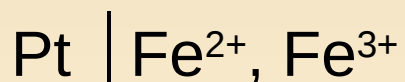
b. Điện cực kim loại phủ muối



c. Điện cực khí



d. Điện cực oxy hóa - khử.



Cu half-cell
(cathode; reduction)



Zn half-cell
(anode; oxidation)

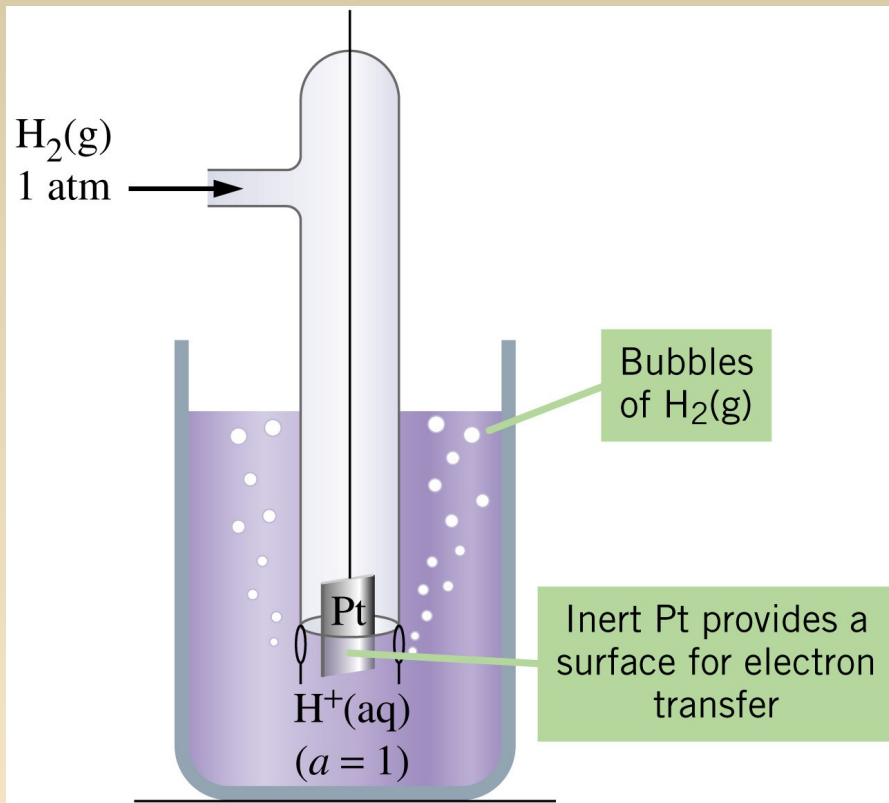
$$E_{\text{pin}} = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Điện cực Hydro tiêu chuẩn



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l} ; P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$



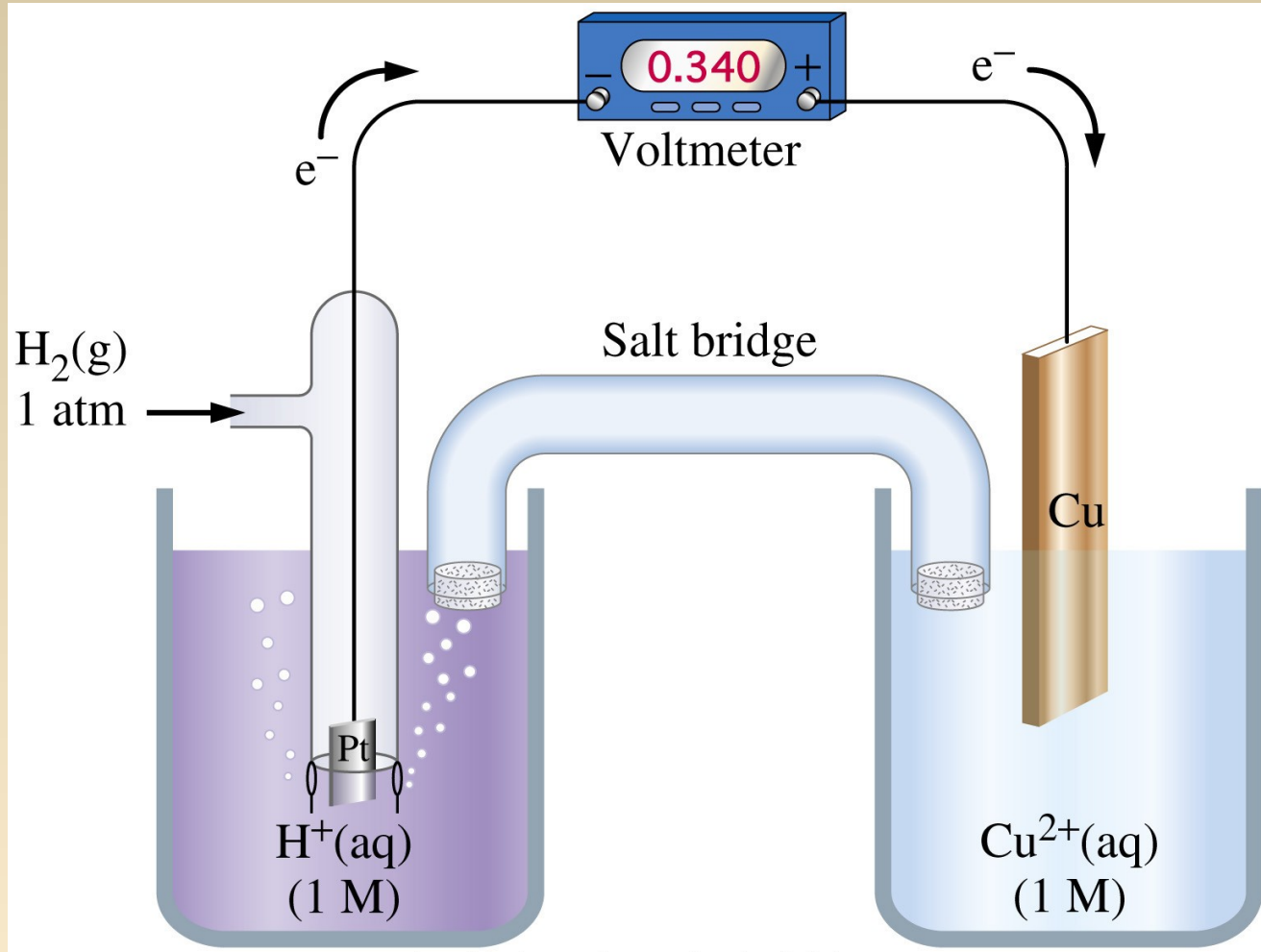
Cách xác định thế điện cực

Thế điện cực của một điện cực bất kỳ bằng thế hiệu của nó so với điện cực Hydro tiêu chuẩn.

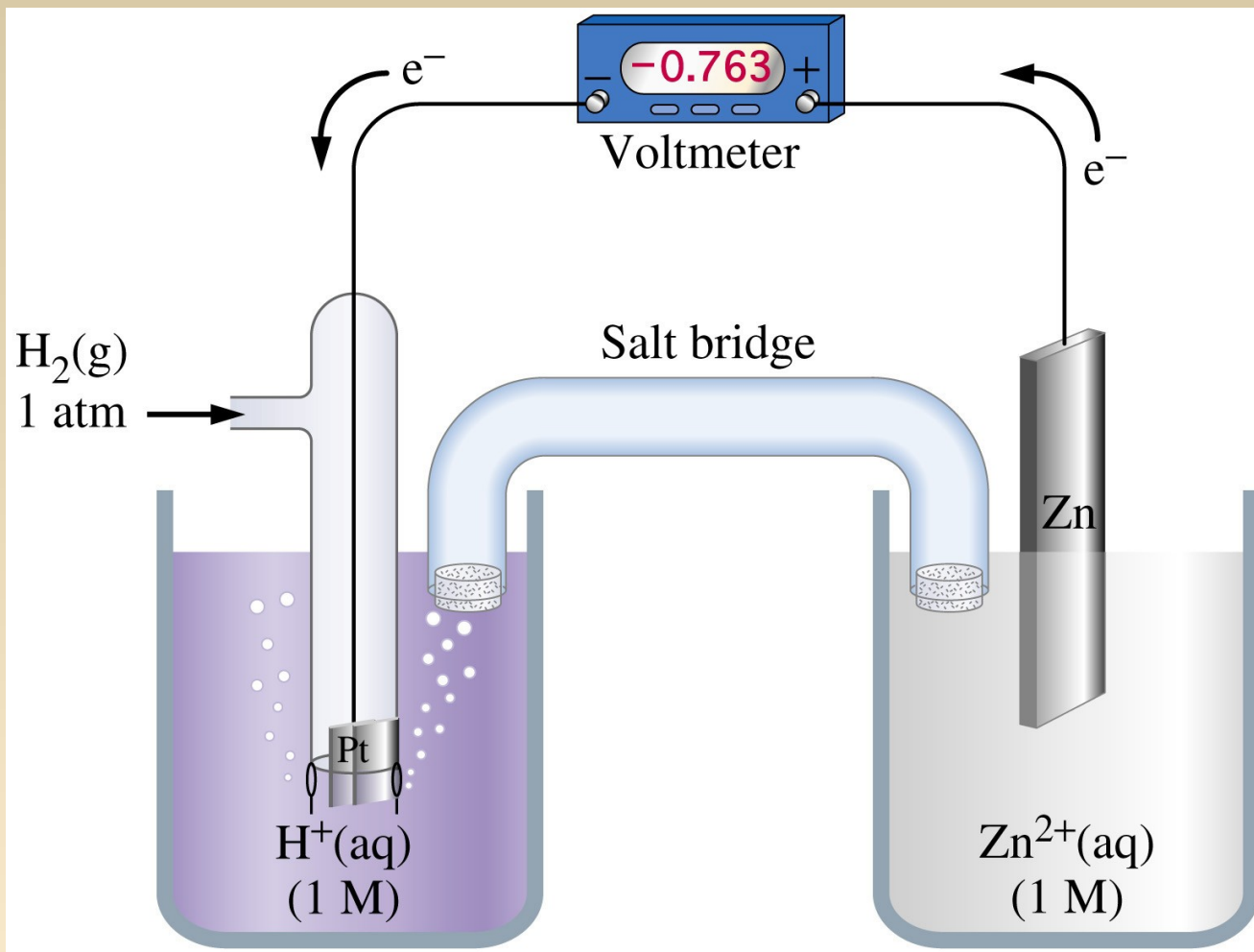
$$E^0 = \varphi^0_{\text{đc}} - \varphi^0_{\text{hydro}}$$

$$E^0 = \varphi^0_{\text{đc}}$$

$$\phi^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$$



$$\phi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$$



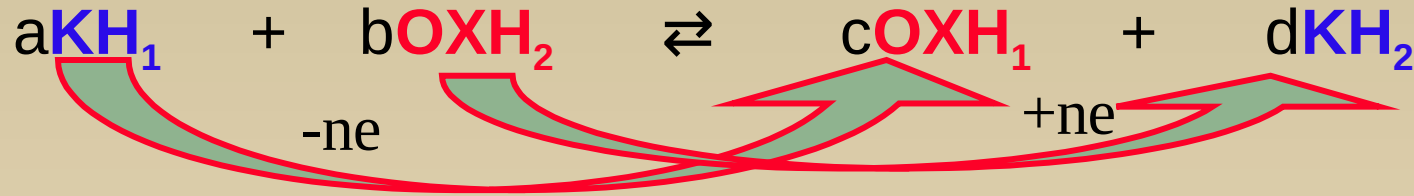
Thế điện cực tiêu chuẩn ở 25°C

Reduction Half-Reaction	E° , Volts	Reduction Half-Reaction	E° , Volts
Acidic Solution		Acidic Solution	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866	$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.14
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.125
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.137
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51	$Co^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.277
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.440
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.676
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.356
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.713
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20	$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.84
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.924
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.956	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.040
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.800	Basic Solution	
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771	$O_3(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + 2 OH^-(aq)$	+1.246
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.695	$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.890
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.401
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.340	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.828
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.17		
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.154		

Phân loại các chất oxy hoá khử

Phân loại	Khoảng thế	Ví dụ
Chất OXH mạnh	$> 1,5V$	MnO_4^- , O_3 , F_2
Chất OXH trung bình	$+1,0V \dots +1,5V$	CrO_4^{2-} , MnO_2 , Cl_2
Chất OXH yếu	$+0,5V \dots +1,0V$	I_2 , Fe^{3+} , Ag^+
Chất khử yếu	$\pm 0V \dots +0,15V$	Sn^{2+} , Cu , HI
Chất khử trung bình	$-0,5V \dots \pm 0V$	H_2S , Fe , H_2
Chất khử mạnh	$< - 0,5V$	Na , Al , Zn

Sức điện động của nguyên tố Ganvanic



$$\Delta G = -A_{\text{max}}' = -qE = -n(e \cdot N_A)E = -nFE \text{ (thuận nghịch)}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ [C]}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$F = 96500 \text{ [C/mol]}$$

$$\Delta G \text{ [J]}$$

$$R = 8,314 \text{ [J/mol.K]}$$

$$E \text{ [v] ; } E^0 \text{ [v]}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\text{OXH}_1^c \text{KH}_2^d}{\text{KH}_1^a \text{OXH}_2^b}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{OXH}_1^c \text{KH}_2^d}{\text{KH}_1^a \text{OXH}_2^b}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{OXH}_1^c \text{KH}_2^d}{\text{KH}_1^a \text{OXH}_2^b}$$

ở 25°C

Quan hệ giữa hằng số cân bằng và sức điện động tiêu chuẩn

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

$$\ln K = \frac{nE^0F}{RT}$$

$$F = 96500[\text{C/mol}]$$

$$R = 8,314 [\text{J/mol.K}]$$

$$T [\text{K}]$$

ở 25°C

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,059}$$

$$\ln = 2,303.\lg$$

$$E^0 [\text{v}]$$

Phương trình Nernst.

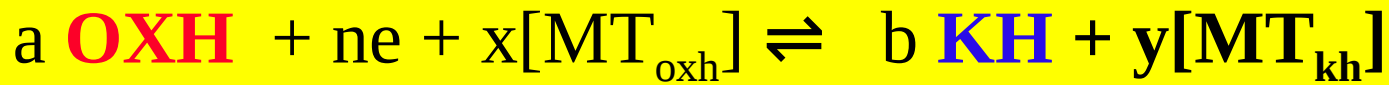


$$\Delta G = -nF\varphi ; \Delta G^0 = -nF\varphi^0$$

$$\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi_{\text{oxh/kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OXH}]^a [\text{MT}_{\text{oxh}}]^x}{[\text{KH}]^b [\text{MT}_{\text{kh}}]^y}$$

$$\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi_{\text{oxh/kh}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OXH}]^a [\text{MT}_{\text{oxh}}]^x}{[\text{KH}]^b [\text{MT}_{\text{kh}}]^y} \quad \text{ở } 25^{\circ}\text{C}$$

Thế điện cực (thế khử) là thông số cường độ.



$$\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi_{\text{oxh/kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OXH}]^a [\text{MT}_{\text{oxh}}]^x}{[\text{KH}]^b [\text{MT}_{\text{kh}}]^y}$$

Thế điện cực phụ thuộc

Bản chất cặp OXH/KH và bản chất dung môi

Nồng độ chất OXH và chất KH

Nhiệt độ

Môi trường

Ảnh hưởng chất tạo phức và tạo kết tủa

$$\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi_{\text{oxh/kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OXH}]^a [\text{MT}_{\text{oxh}}]^x}{[\text{KH}]^b [\text{MT}_{\text{kh}}]^y}$$

[OXH] ↑ → φ ↑ → tính oxi của **OXH** ↑ → tính khử của **KH** ↓

[KH] ↑ → φ ↓ → tính oxi của **OXH** ↓ → tính khử của **KH** ↑

OXH + → Phức hay kết tủa → **[OXH]** ↓ → φ ↓
 → tính oxi của **OXH** ↓ → tính khử của **KH** ↑

KH + → Phức hay kết tủa → **[KH]** ↓ → φ ↑
 → tính oxi của **OXH** ↑ → tính khử của **KH** ↓

Thế khử và thế oxyhoá

Quá trình khử: $\text{OXH} + ne \rightleftharpoons \text{KH}$

$$\Delta G = -nF\varphi(\text{kh})$$

Quá trình oxyhoá: $\text{KH} - ne \rightleftharpoons \text{OXH}$

$$\Delta G' = -nF\varphi(\text{oxh})$$

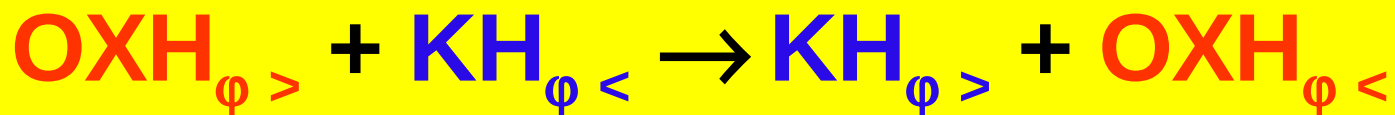
$$\Delta G = -\Delta G' \rightarrow \varphi(\text{oxh}) = -\varphi(\text{kh})$$

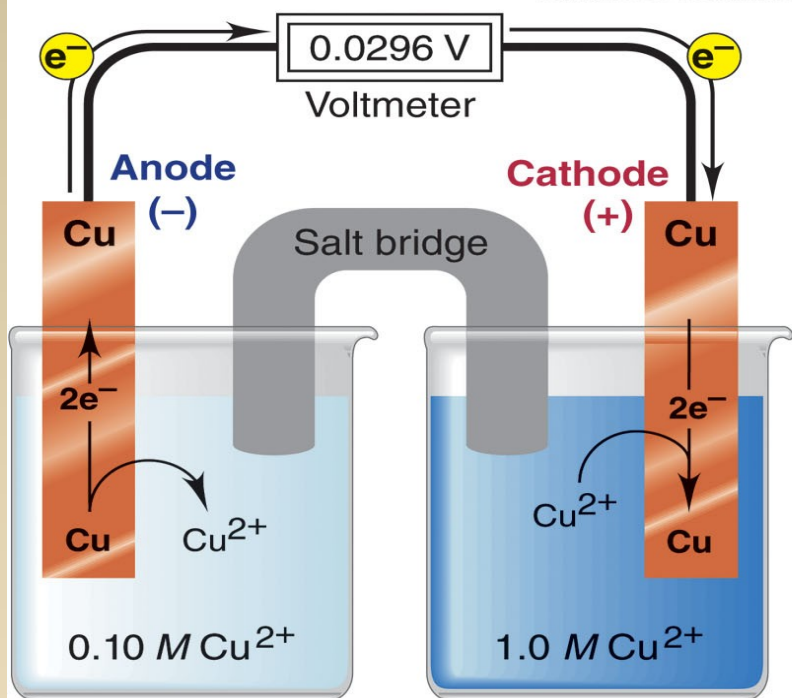
Chiều của phản ứng oxy hóa - khử.



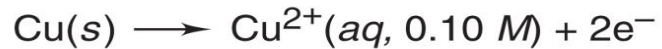
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -nFE = -nF(\varphi_2 - \varphi_1) < 0$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 > 0 \quad ; \quad \varphi_2 > \varphi_1$$

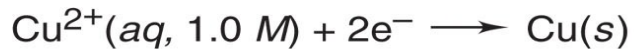




Oxidation half-reaction



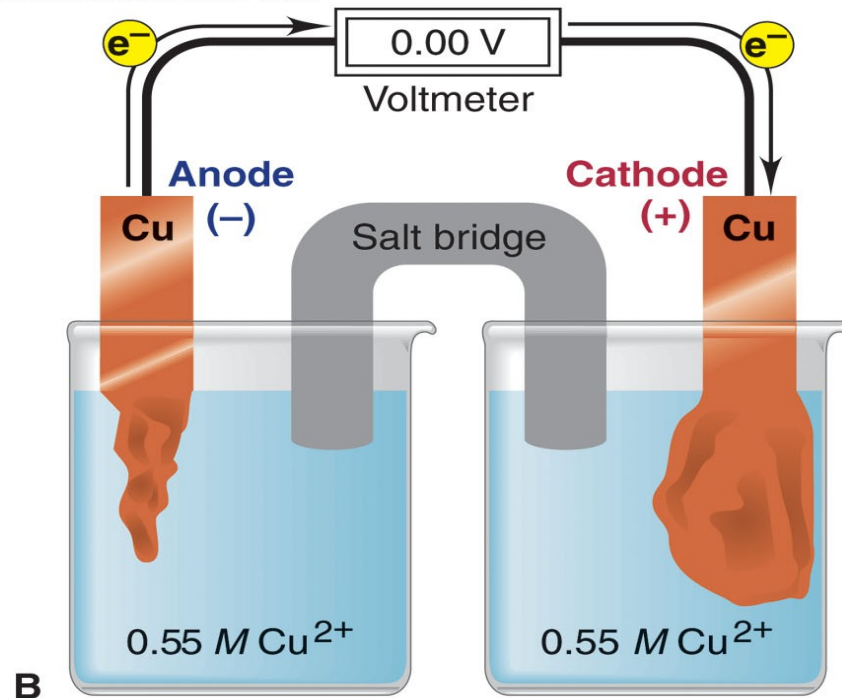
Reduction half-reaction



Overall (cell) reaction

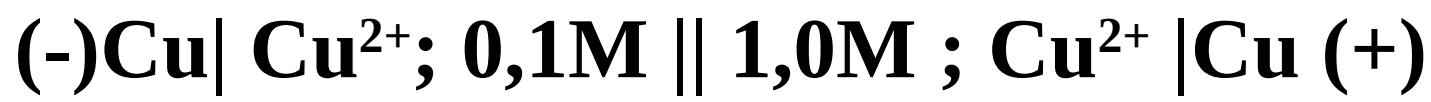
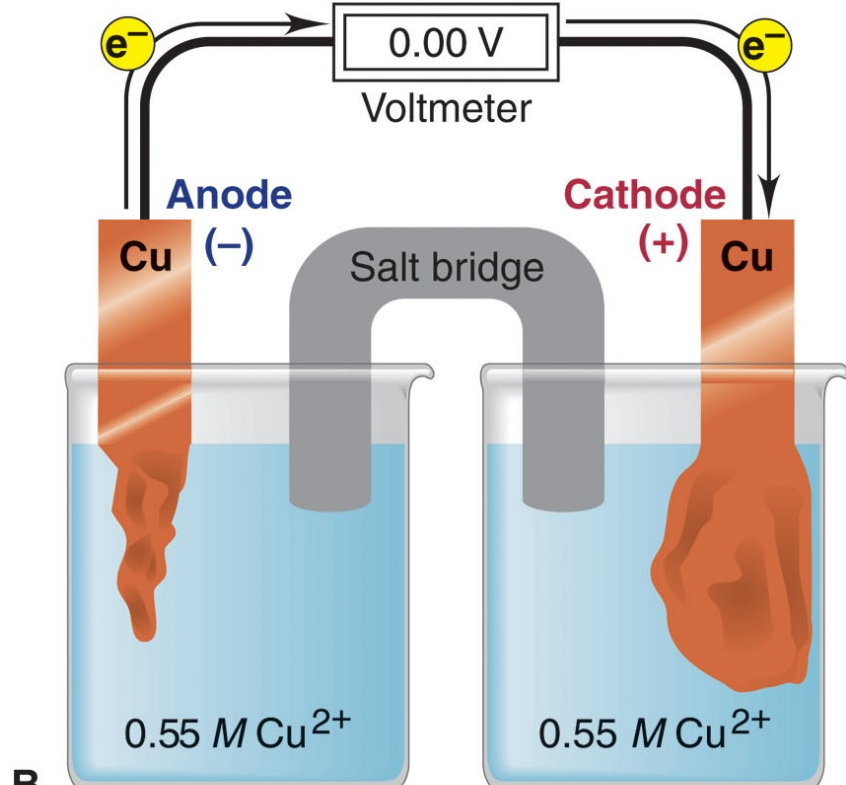
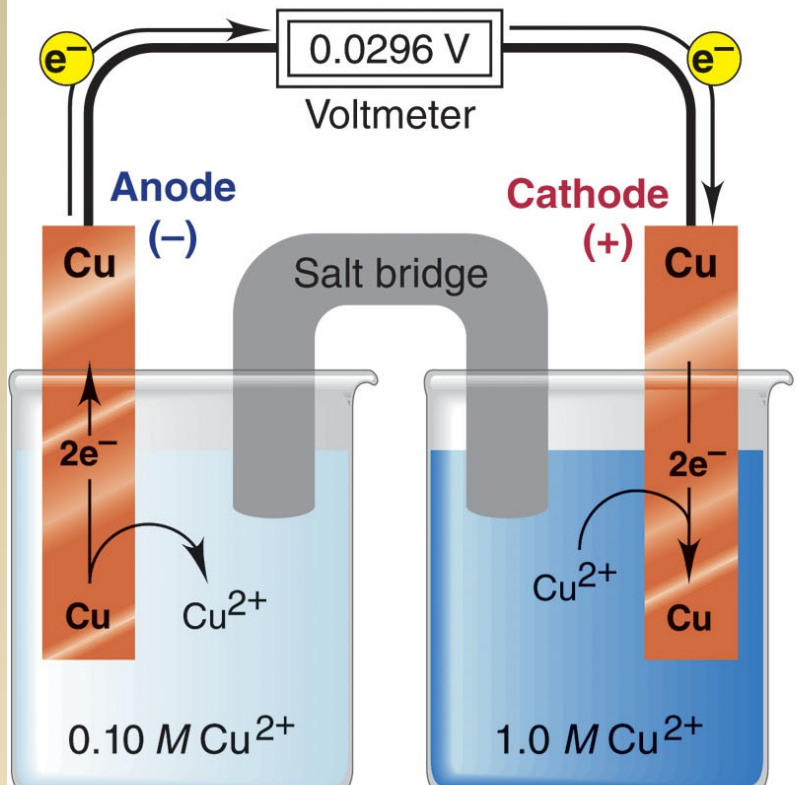


A



B

PIN NỒNG ĐỘ

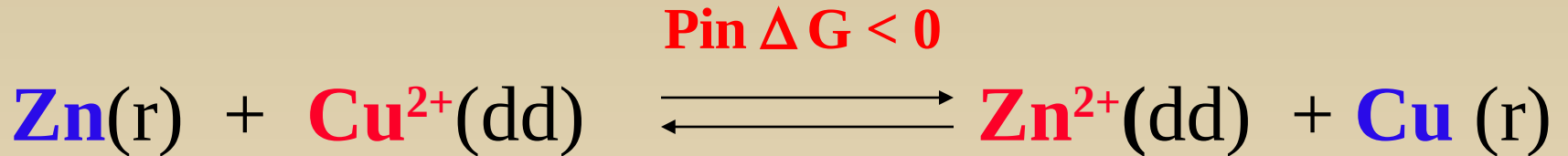


$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{nF} \ln \frac{Cu_+^{2+}}{Cu_-^{2+}}$$

à 25°C

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{Cu_+^{2+}}{Cu_-^{2+}}$$

Điện phân



Điện phân

$\Delta G > 0$

Pin $\Delta G < 0$

Phản ứng hoá học $\xrightleftharpoons{\hspace{2cm}}$

Dòng điện

Điện phân

$\Delta G > 0$

Các quá trình xảy ra trong Pin và bình điện phân ngược nhau

Cực âm

Cực dương

Catod

Điện phân

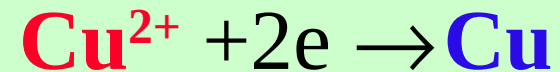
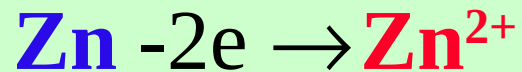
Anod



Anod

Pin

Catod



Thế phân giải E_p – thế hiệu tối thiểu để tiến hành quá trình điện phân

Quá thế- $\eta^0 = E_p - E_{pin} = \eta_a^0 + \eta_c^0$

η^0 – phụ thuộc vào bản chất điện cực, mật độ dòng điện, thành phần dd....

$$E_p = \eta_a^0 + \eta_c^0 + E_{pin} = \eta_a^0 + \eta_c^0 + \varphi_+ - \varphi_-$$

$$E_p = (\varphi_+ + \eta_a^0) - (\varphi_- - \eta_c^0)$$

Thế phóng
điện ở anod

Thế phóng
điện ở catod

Sự điện phân trong dd điện ly

Catod (-) /qt khử

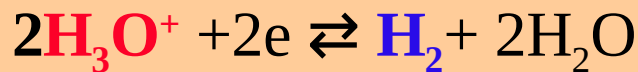
$(\varphi_c - \eta_c^0)$ lớn \rightarrow OXH p.điện

$$\varphi (M^{n+}/M) > \varphi (H_2O/H_2)$$



$$\varphi (M^{n+}/M) < \varphi (H_2O/H_2)$$

$$pH < 7$$



$$pH \geq 7$$

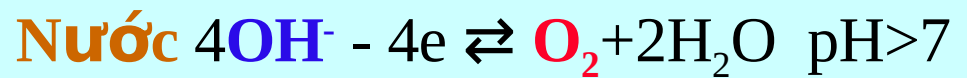


Anod (+) / quá trình oxyhoá

$(\varphi + \eta_a^0)$ nhỏ \rightarrow KH sẽ phóng điện

Anod trơ (graphit)

Anion không chứa oxy: I⁻, Br⁻, Cl⁻..



Anion có oxy

Anod tan (kim loại)



Định luật Faraday

$$m = \frac{Đ.Q}{F} = \frac{A.I.t}{n.F}$$

m – lượng chất tạo thành hay hoà tan ở điện cực

Đ – đương lượng gam chất đó

Q- lượng điện đi qua chất điện ly ; $Q = I.t$

I – cường độ dòng điện ; t- thời gian

n – số electron trao đổi