

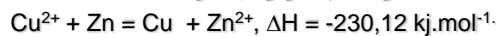
## Chương 6: ĐIỆN HÓA HỌC

- Mở đầu
- Điện cực
- Pin điện
- Ứng dụng việc đo thế điện cực
- Nguồn điện một chiều
- Khái niệm về điện phân

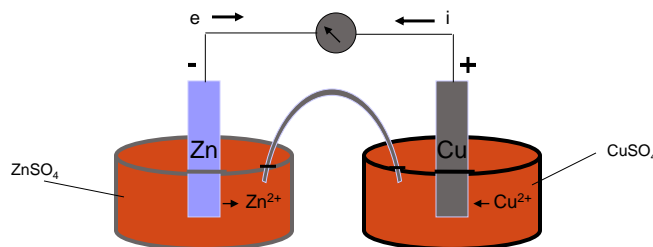
### I- MỞ ĐẦU

Trong phản ứng oxi hóa khử thông thường, electron chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxi hóa và khi đó năng lượng của phản ứng hóa học biến thành nhiệt

Thí dụ: Khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch  $\text{CuSO}_4$ , ion  $\text{Cu}^{2+}$  đến trực tiếp thanh kẽm nhận electron, và khi đó năng lượng giải phóng ra dưới dạng nhiệt.



Nếu thực hiện phản ứng trên trong đó quá trình oxi hóa ở một nơi, quá trình khử ở một nơi và cho dòng electron chuyển từ kẽm sang ion  $\text{Cu}^{2+}$  qua một dây dẫn, thì khi đó năng lượng của phản ứng hóa học sẽ biến thành điện năng.



Như vậy, muốn biến hóa năng thành điện năng ta phải thực hiện sự oxi hóa ở một nơi và sự khử ở một nơi và cho electron chuyển từ chất khử sang chất oxi hóa qua một dây dẫn

## II- ĐIỆN CỰC

### 2.1- KHÁI NIỆM

"Điện cực là 1 hệ thống gồm 1 bản kim loại được nhúng vào dung dịch muối của nó"

Ví dụ: Điện cực đồng gồm có 1 bản đồng được nhúng vào dung dịch muối đồng. Người ta kí hiệu: Cu/Cu<sup>2+</sup>

Điện cực kẽm: Zn/Zn<sup>2+</sup>

Điện cực bạc: Ag/Ag<sup>+</sup>.

Một cách tổng quát 1 điện cực kí hiệu Me/Me<sub>n</sub>X<sub>m</sub>.

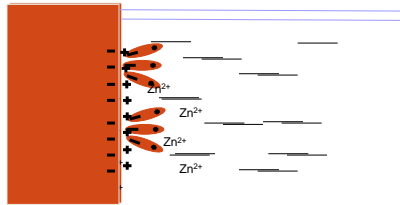
Trong đó: Me là kim loại.

Me<sub>n</sub>X<sub>m</sub> là muối của kim loại Me

Mở rộng ra : "Điện cực là 1 hệ thống gồm 1 bản kim loại được nhúng vào nước hoặc nhúng vào 1 dung dịch muối bất kỳ".

### 2.2- SỰ HÌNH THÀNH THỂ ĐIỆN CỰC

Thể điện cực xuất hiện là do lớp điện kép được hình thành giữa bề mặt thanh kim loại với dung dịch sát bề mặt kim loại



### 2.3- BIỂU THỨC TÍNH THỂ ĐIỆN CỰC

Thể điện cực kí hiệu là  $\epsilon$  hoặc  $\phi$  hoặc E hoặc  $\Delta E$

Công chuyển 1 mol ion kim loại từ bản cực vào dung dịch được xác định bằng biểu thức:

$$A = - nF\epsilon \quad 6.1 \quad \text{Trong đó: } n \text{ là số electron trao đổi giữa nguyên tử kim loại và ion của nó.}$$

F là hằng số Faraday.(F= 96500 C).

$\epsilon$  thể điện cực.

Theo nhiệt động học: có thể coi sự hoà tan bản kim loại ở điện cực như 1 quá trình nhiệt động thuận nghịch. Khi đó công A được xác định bằng biểu thức:  $A = \Delta G$

$$\left. \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Suy ra}} \Delta G = - nF \epsilon \\ \text{Ở điều kiện chuẩn} \Delta G^0 = - nF \epsilon^0 \end{array} \right\} 6.2$$

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln a_{Me^{n+}}$$

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

Công thức 6.3, 6.4 được gọi là công thức Nernst (Nec)

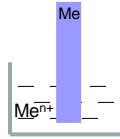
$$\xrightarrow{\text{Suy ra}} \epsilon = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad 6.3$$

Tại 1 nhiệt độ xác định ( T = const) thì giá trị:  $\frac{RT}{nF} \ln K = \epsilon^0$   $\epsilon^0$  gọi thể điện cực tiêu chuẩn

$$\xrightarrow{\text{Suy ra}} \epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad \xrightarrow{\text{Gần đúng}} \epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}} \quad 6.4$$

**2.4- GIỚI THIỆU MỘT SỐ ĐIỆN CỰC**

**1- ĐIỆN CỰC KIM LOẠI**

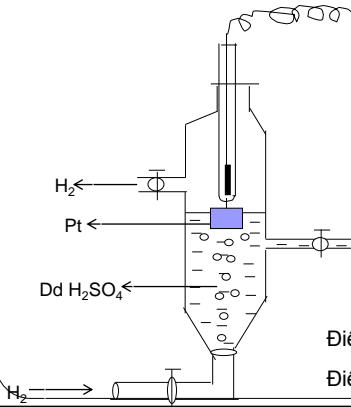


$$\epsilon_{Me/Me^{n+}} = \epsilon_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$$

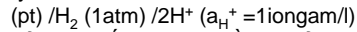
6.5

**2- ĐIỆN CỰC KHÍ**

**a- ĐIỆN CỰC KHÍ HIDRÔ**



Người ta bơm vào bình điện cực 1 luồng khí H<sub>2</sub> tinh khiết có áp suất ổn định (P = 1atm). Lúc đó ta có điện cực Hydro tiêu chuẩn :



Phân tử H<sub>2</sub> bị hấp phụ bên bề mặt của Pt và nó được hoạt hóa có cân bằng :



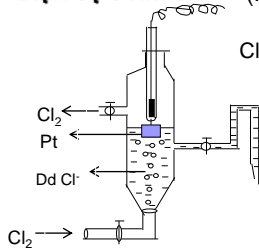
Do đó nó xuất hiện 1 điện thế và được gọi là thế điện cực Hydro

Điều kiện thiết lập được tiêu chuẩn hoá : P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1atm, a<sub>H<sup>+</sup></sub> = 1 mol/l gọi là thế điện cực Hydro tiêu chuẩn.

Điện thế của điện cực tiêu chuẩn hydro được quy ước bằng 0 volt

Điện cực Hydro có độ chính xác cao.

**b- ĐIỆN CỰC KHÍ CLO** (Pt) Cl<sub>2</sub>/2Cl<sup>-</sup>



$$\epsilon_{Cl_2/2Cl^-} = \epsilon_{Cl_2/2Cl^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{C_{Cl^-}^2}$$

P<sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 1atm

→ Suy ra

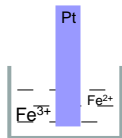
$$\epsilon_{Cl_2/2Cl^-} = \epsilon_{Cl_2/2Cl^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{C_{Cl^-}^2}$$

6.6

**3- ĐIỆN CỰC OXI HOÁ – KHỬ**

Gồm thành kim loại trơ (Pt, Au..) nhúng vào dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxi hóa và khử của cùng một kim loại.

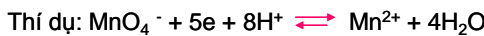
**a- ĐIỆN CỰC OXI HOÁ – KHỬ CỦA SẮT** (Pt)/ Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>



$$\epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

6.7

Lưu ý: Trường hợp phản ứng ở điện cực có sự tham gia của ion H<sup>+</sup>



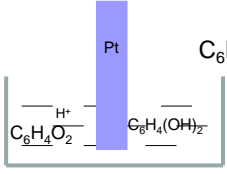
$$\epsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \epsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{C_{MnO_4^-} \cdot C_{H^+}^8}{C_{Mn^{2+}}}$$

6.8

**b - ĐIỆN CỰC QUINHYDRON** (Pt) / C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>

Quinhydron C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> là hợp chất đồng phân tử, trong dung dịch phân li thành quinon C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> và hydroquinol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>.

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

$$C_6H_4O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$$


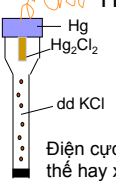
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{C_6H_4O_2} \cdot C_{H^+}^2}{C_{C_6H_4(OH)_2}}$$

Vi  $C_{C_6H_4O_2} = C_{C_6H_4(OH)_2}$  nên ta có:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+}$$

**3- ĐIỆN CỰC KIM LOẠI CÂN BẰNG VỚI ANION MUỐI KHÓ TAN (ĐIỆN CỰC MUỐI)**

**a - ĐIỆN CỰC CALOMEL:** Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>



$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$$

$$C_{Hg_2^{2+}} = \frac{T_{Hg_2Cl_2}}{C_{Cl^-}^2}$$

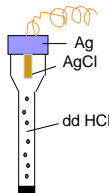
$$\varepsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg} = \varepsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Hg_2^{2+}}$$

$$\varepsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg} = \varepsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{Hg_2Cl_2}}{C_{Cl^-}^2}$$

Điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ điện thế hay xác định pH. Nó cũng được dùng thay thế cho điện cực hydro chuẩn để xác định thế các điện cực khác.

Nếu giữ nồng độ Cl<sup>-</sup> thì  $\varepsilon_{calomel}$  không thay đổi. Khi KCl bão hòa thì:  $\varepsilon_{calomel} = 0,24V$

**b - ĐIỆN CỰC BẠC - BẠC CLORIT:** Ag / AgCl, HCl

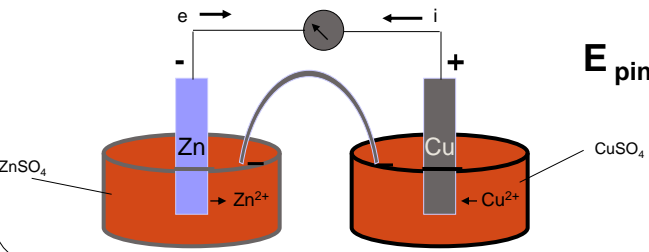


$$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag$$

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{T_{AgCl}}{C_{Cl^-}}$$

**4- ĐIỆN CỰC THUY TINH (SGK T136)**

**III - PIN ĐIỆN**  
 Là một hệ thống gồm hai điện cực tạo thành mạch kín



$$E_{pin} = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)}$$

**IV - ỨNG DỤNG VIỆC ĐO THỂ ĐIỆN CỰC (SGK T136)**

- 3.1- Xác định thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa – khử (SGK T136)
- 3.2- Xác định pH bằng phương pháp điện hóa (SGK T137)
- 3.3- Xác định biến thiên năng lượng tự do ( $\Delta G^0$ ) của một phản ứng (SGK T138)
- 3.4- Chuẩn độ bằng phương pháp điện thế (SGK T138)

**V – NGUỒN ĐIỆN MỘT CHIỀU (SGK T139)**

- 3.1- PIN  $\square\square N$  (SGK T139)
- 3.2- ACQUY (SGK T139)

**VI – KHÁI NIỆM VỀ ĐIỆN PHÂN (SGK T140)**