

PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

1

Một vài khái niệm

Bán phản ứng khử

Chất oxi (1) + e \rightarrow chất khử (1)

VD: $\text{Cl}_2 (\text{k}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- (\text{dd})$



Bán phản ứng oxi hóa

Chất khử (2) - e \rightarrow chất oxi (2)

VD: $\text{Na} (\text{r}) - \text{e} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{dd})$



Phản ứng oxi - khử

Chất oxi (1) + chất khử (2) \rightarrow chất khử (1) + chất oxi (2)

VD: $\text{Cl}_2 (\text{k}) + 2\text{Na} (\text{r}) \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- (\text{dd})$

$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$. Na^+/Na : cặp chất oxi/chất khử liên hợp

▶ 2

Số oxi hóa

- } Số oxi hóa: điện tích hình thức của nguyên tố
 - } Số oxi lớn nhất: chỉ có tính oxi hóa
 - } Số oxi thấp nhất: chỉ có tính khử
 - } Số oxi trung gian: tính oxi hóa và tính khử
- } Nguyên tố s:
 - } số oxi = số thứ tự nhóm
- } Nguyên tố p:
 - } Số oxi = số thứ tự nhóm – 2n $n = 0 \rightarrow 4$
 - } Số oxi (+) lớn nhất = số thứ tự nhóm
 - } Số oxi (-) thấp nhất = số thứ tự nhóm – 8

► 3

Trạng thái số oxi hóa có thể của các nguyên tố nhóm chính

Nhóm	Số oxi hóa
1	+1; 0; -1 (H)
2	+2; 0
3	+3; 0
4	-4; -2; 0; +2; +4 C: -4; -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3; +4
5	-3; -1; 0; +1; +3; +5 N: -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3; +4; +5
6	-2; 0; +2; +4; +6 O: -2; -1 (O_2^{2-}); -1/2 (O_2^-); 0; +2; +4 (O_3)
7	-1; 0; +1; +3; +5; +7 F: -1; 0

► 4

Trạng thái số oxi hóa của một vài nguyên tố d

Nguyên tố	Số oxi hóa	Nguyên tố	Số oxi hóa
Sc	+3 ; 0	Ni	+4; +3 ; +2 ; 0
Ti	+4 ; +3; +2; 0	Zn	+2 ; 0
V	+5 ; +4 ; +3; +2; 0	Hg	+2 ; +1 (Hg_2^{2+}); 0
Cr	+6 ; +3 ; +2; 0	Cu	+3; +2 ; +1 ; 0
Mn	+7 ; +6 ; +4 ; +3; +2 ; 0	Ag	+3; +2; +1 ; 0
Fe	+6; +3 ; +2 ; 0	Au	+3 ; +2; +1 ; 0
Co	+4; +3 ; +2 ; 0		

Số in đậm: trạng thái số oxi hóa thường gặp của nguyên tố trong tự nhiên

► 5

Phản ứng oxi hóa – khử

} Viết phương trình phản ứng oxi hóa – khử

1. Xác định trạng thái số oxi hóa của các nguyên tố trong tác chất
2. Dự đoán trạng thái số oxi hóa của sản phẩm: số oxi hóa của nguyên tố trong sản phẩm bền hơn số oxi hóa ban đầu
3. Cân bằng số electron trao đổi
4. Cân bằng điện tích (phương trình ion thu gọn) & cân bằng nguyên tố

► 6

Bài tập

Viết phương trình phản ứng

1. Kali permanganat phản ứng với dung dịch hydro peroxide trong môi trường kiềm và môi trường acid
2. Chì (IV) oxide phản ứng với dung dịch acid clohydric đậm đặc
3. Sắt (III) clorur phản ứng với dung dịch acid hydro iodic
4. Ozone làm iot thoát ra từ dung dịch kali iodur

► 7

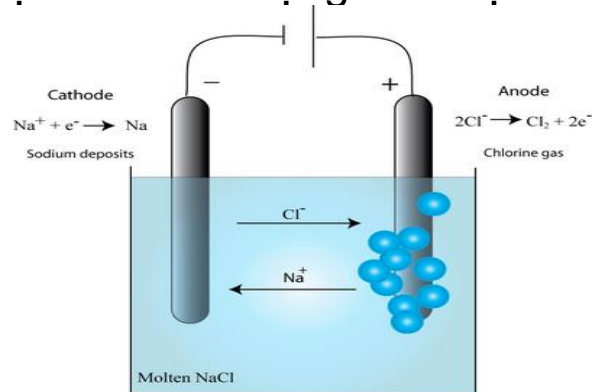
Điện cực

- Điện cực: bề mặt nơi xảy ra bán phản ứng oxi hóa hoặc bán phản ứng khử, có thể tham gia hoặc không tham gia vào phản ứng
- Điện cực trơ: không tham gia vào phản ứng oxi hóa - khử
- Catod: điện cực xảy ra quá trình khử
- Anod: điện cực xảy ra quá trình oxi hóa

► 8

Quá trình điện phân

- Điện phân: quá trình làm phản ứng không tự xảy ra có thể xảy ra được dưới tác dụng của điện năng

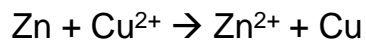
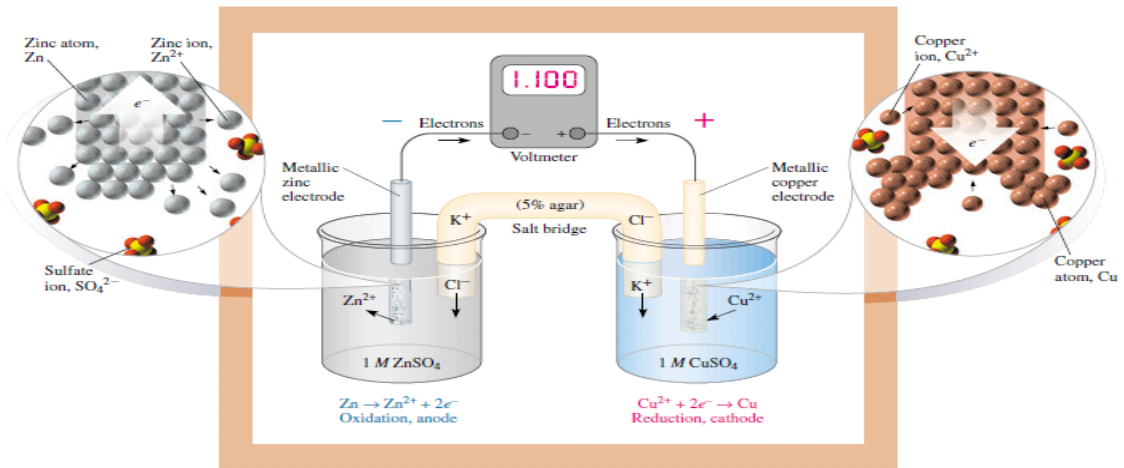


► 9

Pin Galvani

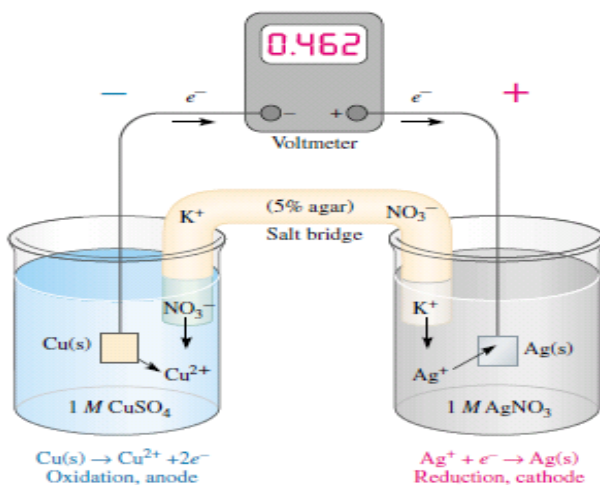
- Pin: phản ứng oxi hóa – khử tự xảy ra và tạo điện năng
- Pin tiêu chuẩn: khi tác chất và sản phẩm ở trạng thái bền về mặt nhiệt động học
 - } Áp suất riêng phần của chất khí: 1atm
 - } Chất rắn ở trạng thái tinh khiết và dạng thù hình bền nhiệt động
 - } Các ion trong dung dịch có nồng độ 1M

► 10



$\Delta E = 1,100 \text{ V}$

► 11



$\Delta E = 0,462 \text{ V}$

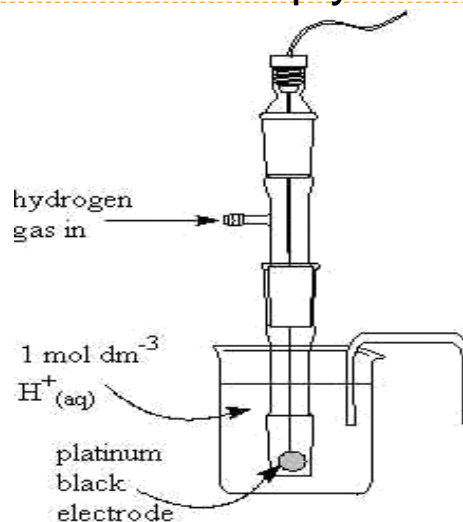
► 12

Thế điện cực tiêu chuẩn

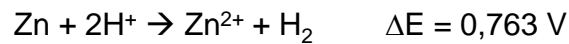
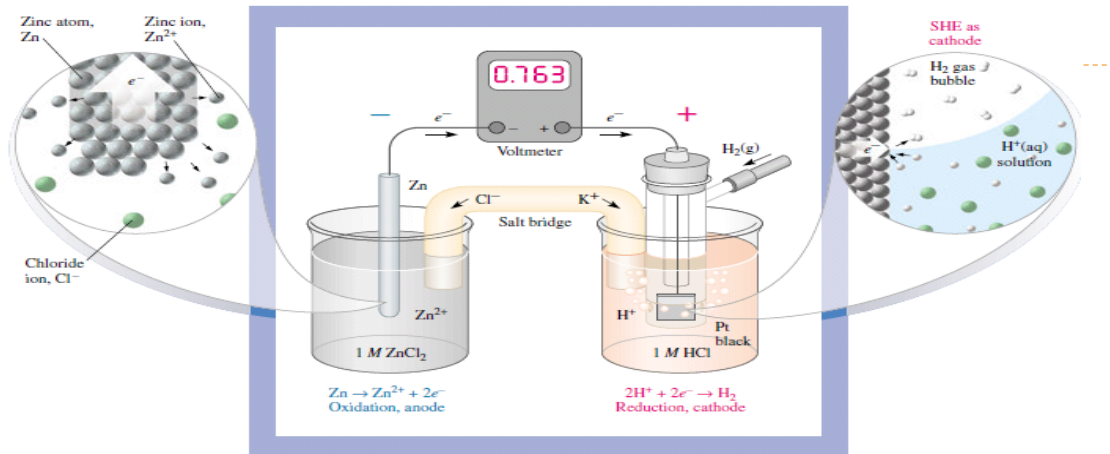
- } Hiệu thế của pin càng lớn cho biết phản ứng oxi hóa – khử càng dễ xảy ra theo chiều thuận
- } Dự đoán tương đối độ mạnh của các tác nhân oxi hóa và tác nhân khử; chiều hướng xảy ra phản ứng

► 13

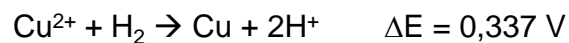
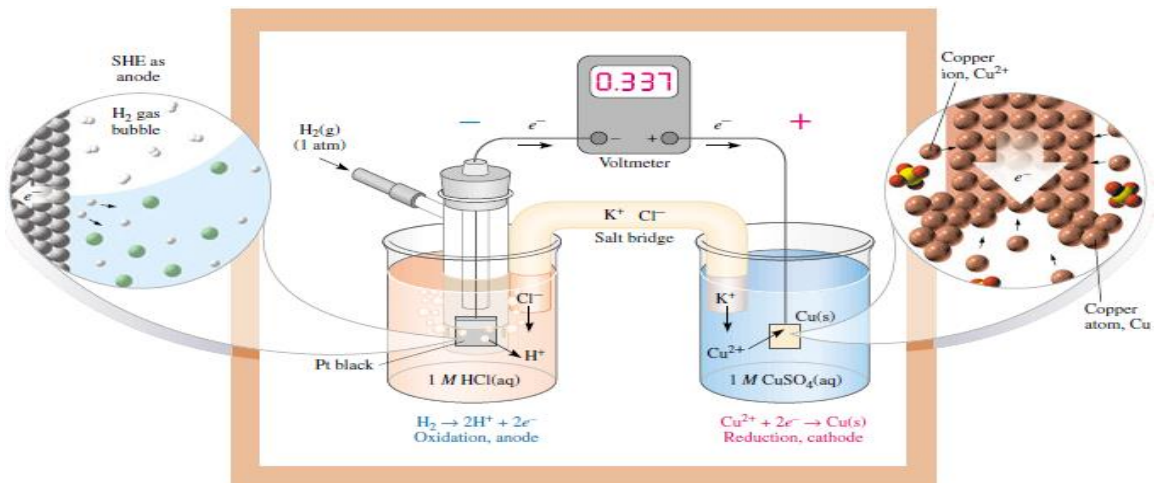
Điện cực Hydro tiêu chuẩn: quy ước $E^0 = 0,00 \text{ V}$



► 14



► 15

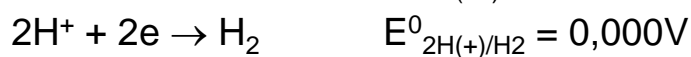


► 16

Thế điện cực có giá trị dương	Thế điện cực có giá trị âm
- Quá trình khử xảy ra thuận lợi hơn so với quá trình khử $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	- Quá trình khử xảy ra không thuận lợi so với quá trình $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$
- Điện cực đóng vai trò là catod so với điện cực hydro tiêu chuẩn	- Điện cực đóng vai trò là anod so với điện cực hydro tiêu chuẩn

► 17

} Quy ước: thế điện cực ghi theo quá trình khử (thế khử tiêu chuẩn)



} Thế khử tiêu chuẩn càng lớn

} - Tính oxi hóa của dạng oxi hóa càng mạnh

} - Tính khử của dạng khử liên hợp càng yếu

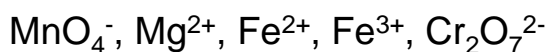
► 18

	Dạng oxi	Dạng khử liên hợp	$E^{\circ}_{\text{red}} \text{ (V)}$	
Gia tăng độ mạnh của dạng chất oxi	\uparrow			
	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow$	$2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87	
	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g})$	0	
	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow$	$\text{Mg}(\text{s})$	-2.37	
				Gia tăng độ mạnh của dạng chất khử liên hợp \downarrow

► 19

Bài tập

- Sắp xếp các chất theo thứ tự tính oxi hóa tăng dần:



- Sắp xếp các chất theo thứ tự tính khử tăng dần



Cho biết:

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

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

► 20

Dự đoán chiều hướng của phản ứng oxi hóa – khử



$$\Delta E^0 = E^0_{\text{OXH}_1/\text{K}_1} - E^0_{\text{OXH}_2/\text{K}_2}$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -RT\ln K_{\text{cb}}$$

n: số electron trao đổi

F: hằng số Faraday (96485 C/mol)

ΔG^0 : sự biến đổi năng lượng tự do Gibbs của hệ (J/mol; kJ/mol)

R: hằng số khí lí tưởng (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

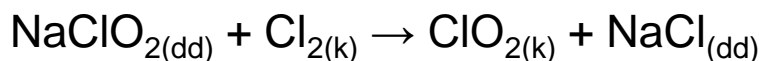
T: nhiệt độ tuyệt đối (K)

► 21

ΔG^0	ΔE^0	K_{cb}	Chiều hướng phản ứng
-	+	>1	Phản ứng tự xảy ra theo chiều thuận
0	0	1	Phản ứng ở vị trí cân bằng
+	-	<1	Phản ứng tự xảy ra theo chiều ngược lại

► 22

Bài tập



- } Cân bằng phương trình
- } Tính hằng số cân bằng của phản ứng? Hãy cho biết phản ứng có thể tự xảy ra ở đktc hay không?
- } Cho biết: $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

$$E^0(\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-) = 0,954 \text{ V}$$

► 23

Ảnh hưởng của nồng độ (áp suất riêng phần) đến thế khử tiêu chuẩn

} **Phương trình Nernst**

Bán phản ứng khử: $x\text{OXH} + ze \rightarrow y\text{K}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{OXH}]^x}{[\text{K}]^y}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{OXH}]^x}{[\text{K}]^y}$$

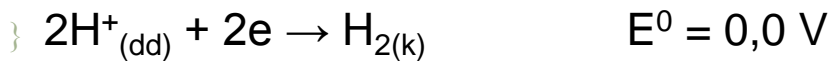
(T = 298K)

Các yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ:

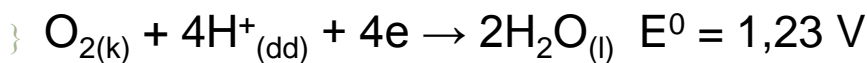
- Sự tạo chất ít tan
- Sự tạo phức

► 24

❖ Ảnh hưởng của sự thay đổi pH



$$E = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$



$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{4} \lg (p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$



► 25

Bài tập

} Cho biết các kim loại Mg, Al có phản ứng với dung dịch nước ở pH = 0 và pH = 7 không?

} Biết rằng:

$$E^0_{\text{Mg}^{(+2)}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Al}^{(+3)}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$$

$$E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ V (pH = 0)}$$

► 26

❖ Ảnh hưởng của sự tạo chất ít tan



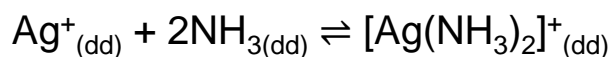
$$T_{\text{AgCl}} = 1,77 \cdot 10^{-10}$$

$$E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}]^+$$

Tạo chất ít tan AgCl \Rightarrow $[\text{Ag}^+]$ giảm $\Rightarrow E < E^0$

► 27

❖ Ảnh hưởng của sự tạo phức



$$\beta = 10^{7,24}$$

$$E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}]^+$$

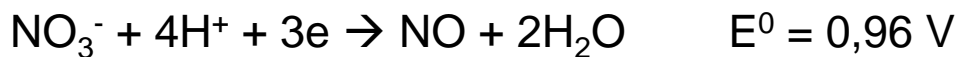
Tạo phức chất $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \Rightarrow [\text{Ag}^+]$ giảm $\Rightarrow E < E^0$

► 28

Bài tập

} Ở điều kiện tiêu chuẩn, khả năng phản ứng của Ag thay đổi như thế nào trong acid HNO_3 và hỗn hợp acid HNO_3 , HCl ?

} Cho biết:

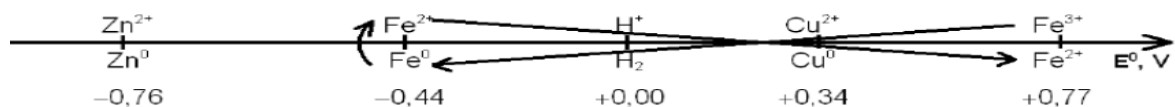


► 29

Giải đồ E^0

} Đánh giá khả năng phản ứng của các cặp chất oxi/chất khử liên hợp

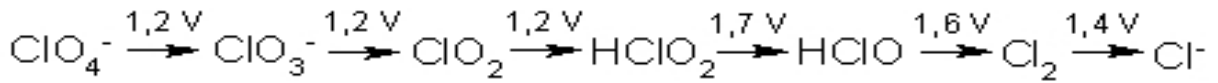
} ΔE^0 càng lớn: phản ứng càng ưu tiên



► 30

Giản đồ Latimer

- } Sắp xếp theo trạng thái số oxi hóa giảm dần của cùng một nguyên tố
- } Đánh giá khả năng tồn tại của một trạng thái số oxi hóa
- } VD giản đồ Latimer của Cl ở môi trường acid



► 31