

Chương 08

Điều kiện của các phản ứng thay đổi trạng thái oxy hóa và các quá trình điện hóa

8.1. Cân bằng phản ứng oxy hóa khử

Phản ứng oxy hóa khử là phản ứng xảy ra có kèm theo sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố có trong phản ứng.

Chất khử là chất nhường electron, chất oxy hóa là chất nhận electron.

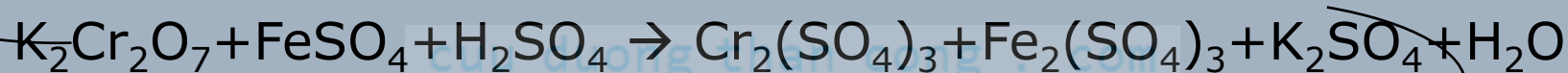
Quá trình nhường electron là quá trình oxy hóa, quá trình nhận electron là quá trình khử.

Nguyên tắc: tổng số electron của chất khử cho đi phải bằng tổng số electron của chất oxy hóa nhận.

Cân bằng phản ứng oxy hóa khử:

- Dựa vào sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố trong phản ứng để xác định chất oxy hóa và chất khử.
- Viết các quá trình oxy hóa và quá trình khử.
- Xác định số electron trao đổi trong phản ứng.
- Cân bằng hệ số hợp thức của các chất có trong phản ứng.

Cân bằng phản ứng oxy hóa khử sau:



cuu duong than cong . com

8.2. Phản ứng oxy hóa – khử và dòng điện. Nguyên tố galvanic và điện cực

Hóa năng của các phản ứng oxy hóa khử có thể chuyển thành nhiệt năng hay điện năng tùy thuộc vào phương pháp tiến hành phản ứng.

Một thiết bị cho phép thu được điện năng dựa trên phản ứng oxy hóa khử gọi là nguyên tố galvanic.

Nguyên tố galvanic gồm hai điện cực nối với nhau bằng dây dẫn kim loại, mỗi điện cực gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Điện cực dương là điện cực xảy ra quá trình khử. Điện cực âm là điện cực xảy ra quá trình oxy hóa.

Ký hiệu của một nguyên tố ganvanic như sau:



M: kim loại; dd M: dung dịch muối kim loại.

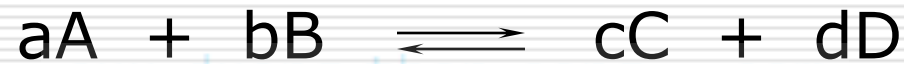
Ví dụ: nguyên tố ganvanic Cu-Zn:



cuu duong than cong . com

8.3. Sức điện động của nguyên tố ganvanic

Xét một nguyên tố ganvanic hoạt động dựa trên phản ứng oxy hóa khử sau:



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$-nFE = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_c - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Nếu: $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \rightarrow E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_c$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Mối liên hệ giữa sức điện động và thế điện cực:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$$

8.4. Thế điện cực và chiều diễn ra của các phản ứng oxy hóa khử

Mỗi hệ thống điện cực có một đại lượng thế hiệu đặc trưng gọi là thế điện cực. Xét các cặp oxy hóa - khử Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2 với thế điện cực tương ứng như sau:



Khi trộn các cặp oxy hóa - khử này với nhau sẽ có phản ứng oxy hóa - khử xảy ra dưới dạng:



Phản ứng sẽ diễn ra theo chiều thuận nếu $\Delta G < 0$.

Ta có: $\Delta G = -nFE = -nF(\varphi_2 - \varphi_1) < 0$ hay $\varphi_2 > \varphi_1$.

→ Cặp oxy hóa – khử có thế điện cực lớn hơn đóng vai trò chất oxy hóa và cặp oxy hóa – khử có thế điện cực nhỏ hơn đóng vai trò chất khử.

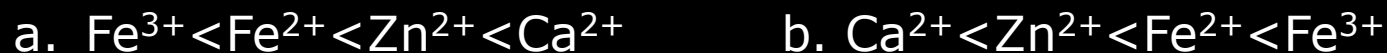
Quy tắc xác định chiều diễn ra của các phản ứng oxy hóa khử: Phản ứng oxy hóa – khử xảy ra theo chiều dạng oxy hóa của cặp oxy hóa – khử có thế điện cực lớn hơn sẽ oxy hóa dạng khử của cặp oxy hóa – khử có thế điện cực nhỏ hơn.

Cho các số liệu sau:

1. $\varphi^0 (\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,79\text{V}$ 2. $\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,764\text{V}$

3. $\varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,437\text{V}$ 4. $\varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771\text{V}$

Các chất được sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính oxy hóa như sau:

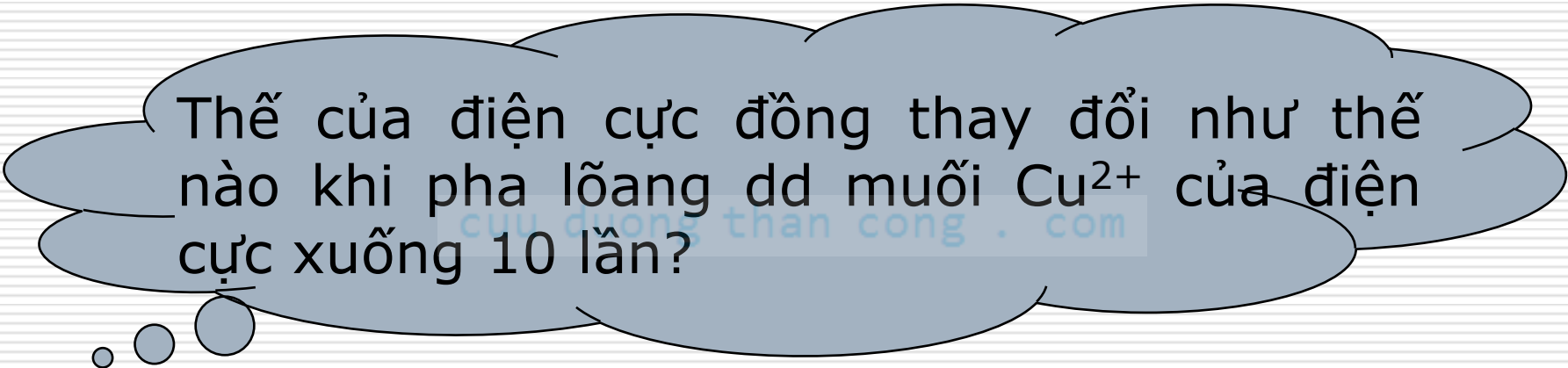


Trong thực tế, chúng ta có thể sử dụng thế điện cực tiêu chuẩn để xét đoán chiều phản ứng oxy hóa khử nếu thế điện cực của các cặp oxy hóa – khử có giá trị cách xa nhau hoặc điều kiện tiến hành phản ứng gần với điều kiện chuẩn. Một cách tổng quát, cần tính toán giá trị thế điện cực tại điều kiện đang xét dựa theo phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Ở 25°C:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$



Thế của điện cực đồng thay đổi như thế nào khi pha loãng dd muối Cu^{2+} của điện cực xuống 10 lần?

cuu duong than cong . com

Tính thế khử tiêu chuẩn của $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ khi có mặt ion I^- . Cho biết thế khử tiêu chuẩn của $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ là 0,153V; tích số tan của CuI là $10^{-11,96}$.

cuu duong than cong . com

Cho nguyên tố galvanic tạo bởi điện cực (1) gồm 1 thanh Ag nhúng trong dd AgNO_3 0,001N và điện cực (2) gồm 1 thanh Ag nhúng trong dd AgNO_3 0,1N. Nguyên tố này có:

- Quá trình khử xảy ra trên điện cực 1.
- Cực (1) là cực dương.
- Điện cực (2) bị tan ra.
- Ở mạch ngoài electron chuyển từ điện cực (1) sang điện cực (2).