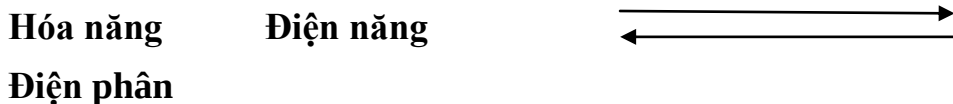


Chương XVI: ĐIỆN HÓA HỌC

Điện hóa học nghiên cứu sự chuyển hóa giữa hai dạng năng lượng: hóa năng và điện năng. Có 2 chiều chuyển hóa: **Pin điện hóa học**



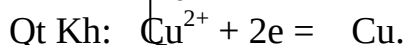
Cơ sở của sự chuyển hóa này chính là phản ứng oxy hóa khử.

I. PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ và DÒNG ĐIỆN:

1- Quá trình oxy hóa, quá trình khử - Cặp oxy hóa khử:

Một phản ứng oxy hóa khử tồn tại song song hai quá trình:

- **Quá trình oxy hóa: chứa chất khử (Kh_I)** và sản phẩm của nó (Ox_I): Cặp $\text{Ox}_I / \text{Kh}_I$.
- **Quá trình khử: chứa chất oxy hóa (Ox_{II})** và sản phẩm của nó (Kh_{II}): Cặp $\text{Ox}_{II} / \text{Kh}_{II}$.



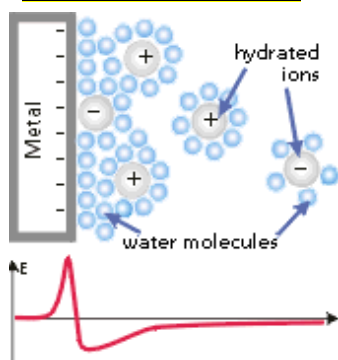
2- Cách tiến hành phản ứng Ox-Kh phát sinh dòng điện:

Phản ứng oxy hóa khử trên có thể tiến hành bằng 2 cách:

- **Trực tiếp:** nhúng thanh Zn vào dung dịch CuSO_4 , sự trao đổi e trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+} . **Hóa năng chuyển thành nhiệt năng (ΔH).**
- **Gián tiếp:** có một sợi dây dẫn nối giữa Zn với CuSO_4 , sự trao đổi e từ Zn sang Cu^{2+} thông qua dây dẫn: phát sinh dòng điện. **Hóa năng chuyển thành điện năng** (pin có sức điện động E).

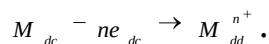
II. ĐIỆN CỰC:

1. Điện cực kim loại:

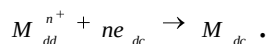


Mô tả: là hệ thống gồm một thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó. Trong hệ đồng thời xảy ra hai quá trình :

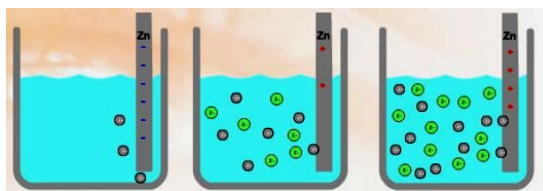
- Các cation kim loại ở nút mạng tinh thể trên bề mặt thanh kim loại do chuyển động nhiệt và do sự hydrat hóa của các phân tử nước sẽ chuyển vào dung dịch để lại các electron trên bề mặt thanh kim loại:



- Các cation trong dung dịch chuyển động, va chạm với bề mặt thanh kim loại, nhận electron trên thanh kim loại và kết tủa trên đó:



Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ của ion M^{n+} trong dung dịch mà bề mặt thanh kim loại có thể tích điện âm hoặc dương. Do lực hút tĩnh điện, các ion tích điện trái dấu với bề mặt thanh kim loại sẽ bị hút, tạo thành một lớp tích điện trái dấu. Như vậy, giữa thanh kim loại và dung dịch đã xuất hiện một **lớp điện tích kép**.



Hình 16.2. Quá trình hình thành lớp điện tích kép

Hiệu điện thế của lớp điện tích kép đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của kim loại làm điện cực và được gọi là **thế điện cực kim loại**.

Thế điện cực kim loại kí hiệu: $\varphi_{M^{n+}/M}$ (V)

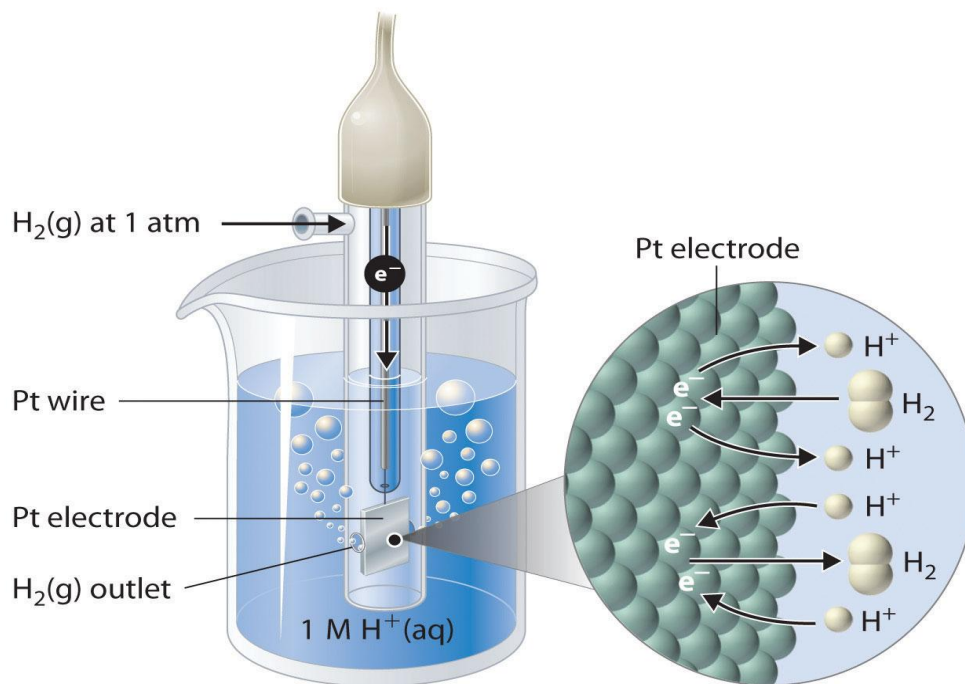
Nếu nồng độ cation bằng 1 mol/l, ta có thế điện cực tiêu chuẩn $\varphi^0_{M^{n+}/M}$ (V)

Ví dụ: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$, $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,74$ V

*Thế điện cực không thể đo trực tiếp, nhưng có thể xác định độ chênh lệch của nó với một điện cực chuẩn làm điện cực so sánh. Điện cực chuẩn thường lấy là **điện cực hydro tiêu chuẩn (SHE: Standard Hydrogene Electrode)**.

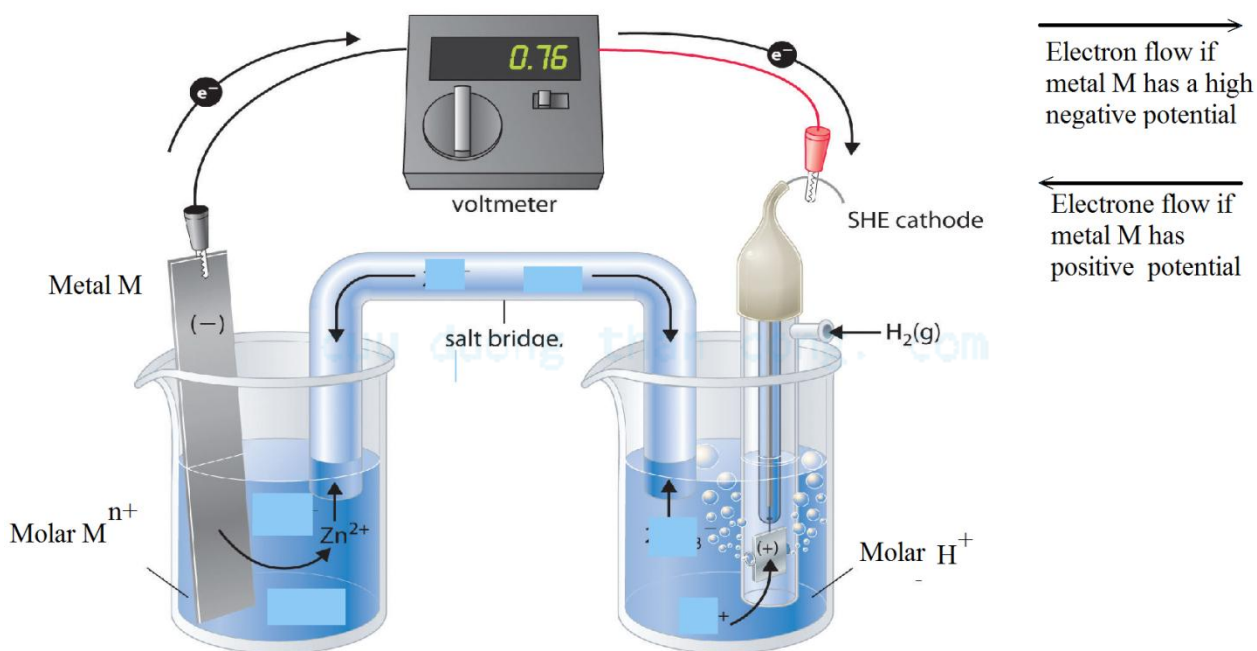
* Điện cực Hydrô có cấu tạo gồm một thanh Pt nhúng vào một dung dịch axit không oxy hóa (H^+), khi hoạt động xảy ra phương trình điện cực sau:





half-reaction at Pt surface:
 $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

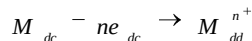
*Điện cực hydro tiêu chuẩn là điện cực hydro làm việc ở điều kiện:
 $a_{H^+} = 1 \text{ mol / l}$, $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$. Quy ước thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn ở
 mọi nhiệt độ là: $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,00V$



Cách đo thế điện cực của một điện cực kim loại.

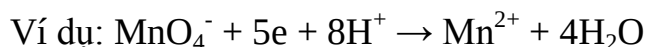
2. Điện cực oxy hóa - khử.

Điện cực kim loại như trên hoạt động theo nguyên lý:



Trong đó, chất khử chính là kim loại làm điện cực.

Ngoài ra, còn một loại điện cực thứ hai mà trong đó cả hai dạng oxy hóa và khử liên hợp đều ở dạng hòa tan trong dung dịch;



Trong trường hợp này, người ta nhúng một điện cực trơ (ví dụ: Pt, C grafit) vào dung dịch có chứa đồng thời cả hai dạng oxy hóa và khử liên hợp trên. Điện cực trơ không có khả năng tan vào dung dịch, nó chỉ có tác dụng chuyển electron. Trong hệ cũng xảy ra hai quá trình:

- Dạng khử va chạm với điện cực, nhường electron cho điện cực.
- Dạng oxy hóa sẽ nhận electron từ điện cực.

Khi trạng thái cân bằng thiết lập, trên bề mặt điện cực cũng xuất hiện lớp điện tích kép. Giá trị của lớp điện tích kép có thể âm hay dương phụ thuộc vào khả năng nhường nhận electron của cặp oxy hóa - khử và nồng độ của chúng trong dung dịch. Hiệu điện thế này gọi là thế oxy hóa - khử.

Thế kim loại và **thế oxy hóa - khử** đều đặc trưng cho khả năng nhường nhận electron của cặp oxy hóa - khử; chúng được gọi chung là **thế oxy hóa - khử**.

III. NGUYÊN TỐ GANVANIC

1. Định nghĩa: nguyên tố Ganvanic là một thiết bị biến hóa năng của phản ứng oxy hóa - khử thành điện năng.

2. Cấu tạo: Cấu tạo của nguyên tố Ganvanic gồm hai điện cực nối với nhau bởi một dây dẫn. Ở đây, chất oxy hóa và chất khử không tiếp xúc trực tiếp với nhau, quá trình oxy hóa và khử xảy ra ở hai nơi khác nhau trong không gian, electron được chuyển từ chất khử đến chất oxy hóa thông qua dây dẫn.

3. Hoạt động:

- Xét nguyên tố Ganvanic Cu – Zn:

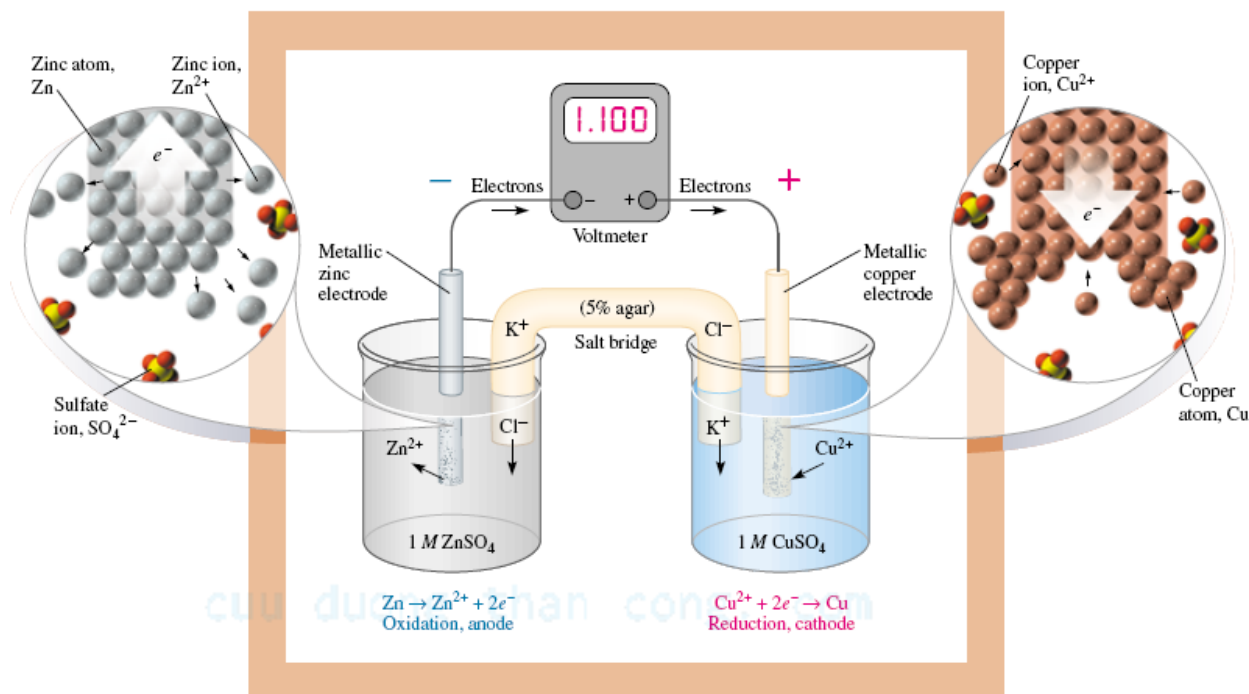
Ta có thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Cu và Zn:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34, \text{V}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.74, \text{V}$$

Zn có thế âm hơn ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.74, \text{V}$) đóng vai trò cực âm

Cu có thế dương hơn ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34, \text{V}$) đóng vai trò cực dương



Hình 16.4. Hoạt động của pin Cu – Zn

Khi đóng mạch electron sẽ chuyển từ điện cực Zn sang điện cực Cu, làm phá vỡ cân bằng của các lớp điện tích kép trên hai điện cực. Để thiết lập lại cân bằng, trên điện cực âm sẽ xảy ra quá trình oxy hóa ($\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$: cực âm là anod). Như vậy Zn sẽ tan ra, để lại electron trên điện cực. Còn trên cực dương sẽ xảy ra quá trình khử ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$: cực dương là catod), ion Cu^{2+} từ dung dịch sẽ đến điện cực nhận electron. Như vậy, cân bằng của lớp điện tích kép trên hai điện cực được khôi phục và quá trình chuyển electron lại xảy ra. Như vậy, trong hệ đã sinh ra một dòng điện nhờ phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên hai điện cực.

4. Ký hiệu nguyên tố Ganvanic:



5. Sức điện động của nguyên tố Ganvanic E.

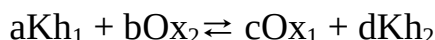
E là hiệu điện thế cực đại xuất hiện giữa hai điện cực khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch, nghĩa là phản ứng oxy hóa - khử diễn ra thuận nghịch (nhiệt động).

Giữa sức điện động E của pin và biến thiên thế đẳng áp có mối liên hệ:

$$\Delta G = -nFE$$

- n - số đương lượng gam chất đã tham gia phản ứng, nếu chỉ tính cho 1 mol chất tham gia phản ứng thì **n là số electron trao đổi**.
- F = 96484 C (hằng số Faraday)

Xét nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch dựa trên phản ứng oxy hóa - khử tổng quát:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

$$-nFE = -RT \ln K + RT \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn, nồng độ tất cả các chất bằng 1 mol/l thì:

- $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$
- $\Delta G^0 = -nFE^0$
- E^0 – sức điện động tiêu chuẩn

Do đó:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

IV. THẾ ĐIỆN CỰC TIÊU CHUẨN

Thế điện cực của một điện cực bất kỳ là đại lượng bằng hiệu điện thế của nó so với điện cực tiêu chuẩn. Nói cách khác, thế điện cực của một điện cực có giá trị bằng sức điện động của nguyên tố Ganvanic tạo thành từ điện cực đó và điện cực so sánh, thường lấy điện cực hydro tiêu chuẩn làm điện cực so sánh.

Sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- > 0 \text{ và } E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 > 0$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_1^c Kh_2^d}{Kh_1^a Ox_2^b}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \left[\varphi_+^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_1^c}{Kh_1^a} \right] - \left[\varphi_-^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox_2^b}{Kh_2^d} \right]$$

❖ Phương trình Nernst:

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

Khi thay các giá trị:

- T = 298K
- R = 8.314J/mol.K
- F = 96500C
- ln = 2,303.lg

=> Phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Trong đó:

- φ^0 là các đại lượng tra bảng
- n = số e trao đổi

❖ Áp dụng phương trình Nernst:

➤ Điện cực kim loại: $Cu^{2+} + 2e = Cu$.

$$\varphi = \varphi'^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]} = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}]} = \varphi'^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

Đặt: $\varphi^0 = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg 1$ => $\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$

➤ Cặp oxy hóa khử: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

➤ Cặp oxy hóa khử có môi trường tham gia: $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$

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

➤ Điện cực hydrô: $2H^+ + 2e = H_2$

$$\varphi = \varphi'^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [H_2] + 0.059 \lg [H^+]^2$$

Đặt $\varphi^0 = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [H_2] = 0.00 \text{ V}$ (Vì là thế điện cực hydro tiêu chuẩn)

$$\Rightarrow \varphi = 0.059 \lg [H^+] = -0.059 \lg [H^+] \Rightarrow$$

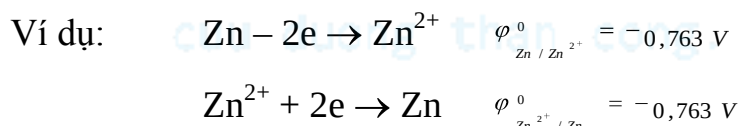
$$\varphi = -0.059 \text{ pH}$$

$\Rightarrow$ Nếu là điện cực hydro tiêu chuẩn có $[H^+] = 1M \Rightarrow \text{pH} = 0 \Rightarrow \varphi^0 = 0.00V$

***Quy ước về dấu của thế điện cực φ :**

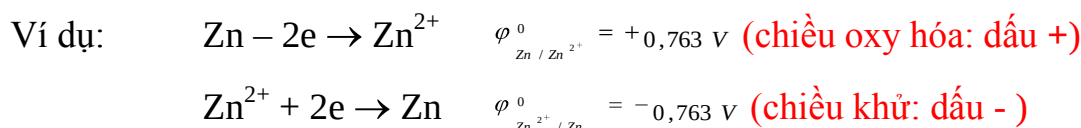
Theo tiêu chuẩn châu Âu:

Thế điện cực của một điện cực là hiệu điện thế của điện cực đó so với điện cực hydro tiêu chuẩn. φ của mọi điện cực ở điều kiện nhất định sẽ có dấu xác định, phụ thuộc vào bản chất điện cực so với điện cực hydro tiêu chuẩn; **φ không phụ thuộc vào chiều viết quá trình điện cực.**



Theo tiêu chuẩn châu Mỹ:

Dấu của φ phải có ý nghĩa nhiệt động, nói lên khả năng xảy ra của quá trình điện cực: **dấu của φ phụ thuộc vào chiều viết quá trình điện cực.**



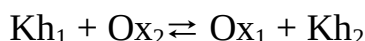
V. CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ:

Xét các cặp oxy hóa - khử với thế điện cực tương ứng:



Chú ý: Giá trị của φ càng > 0 thì dạng (Ox) của cặp đó có tính oxy hóa càng mạnh.
 Giá trị của φ càng < 0 thì dạng (Kh) của cặp đó có tính khử càng mạnh.

Phản ứng nếu có khi trộn các cặp này với nhau:



Phản ứng sẽ xảy ra theo chiều thuận khi $\Delta G < 0$

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

$$\Rightarrow E = \varphi_2 - \varphi_1 > 0$$

$$\Rightarrow \varphi_2 > \varphi_1$$

**Quy tắc nhận biết chiều diễn ra của các phản ứng oxy hóa - khử:*

Phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều dạng oxy hóa của cặp có thế điện cực lớn hơn sẽ oxy hóa dạng khử của cặp oxy hóa - khử có thế điện cực nhỏ hơn.

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com