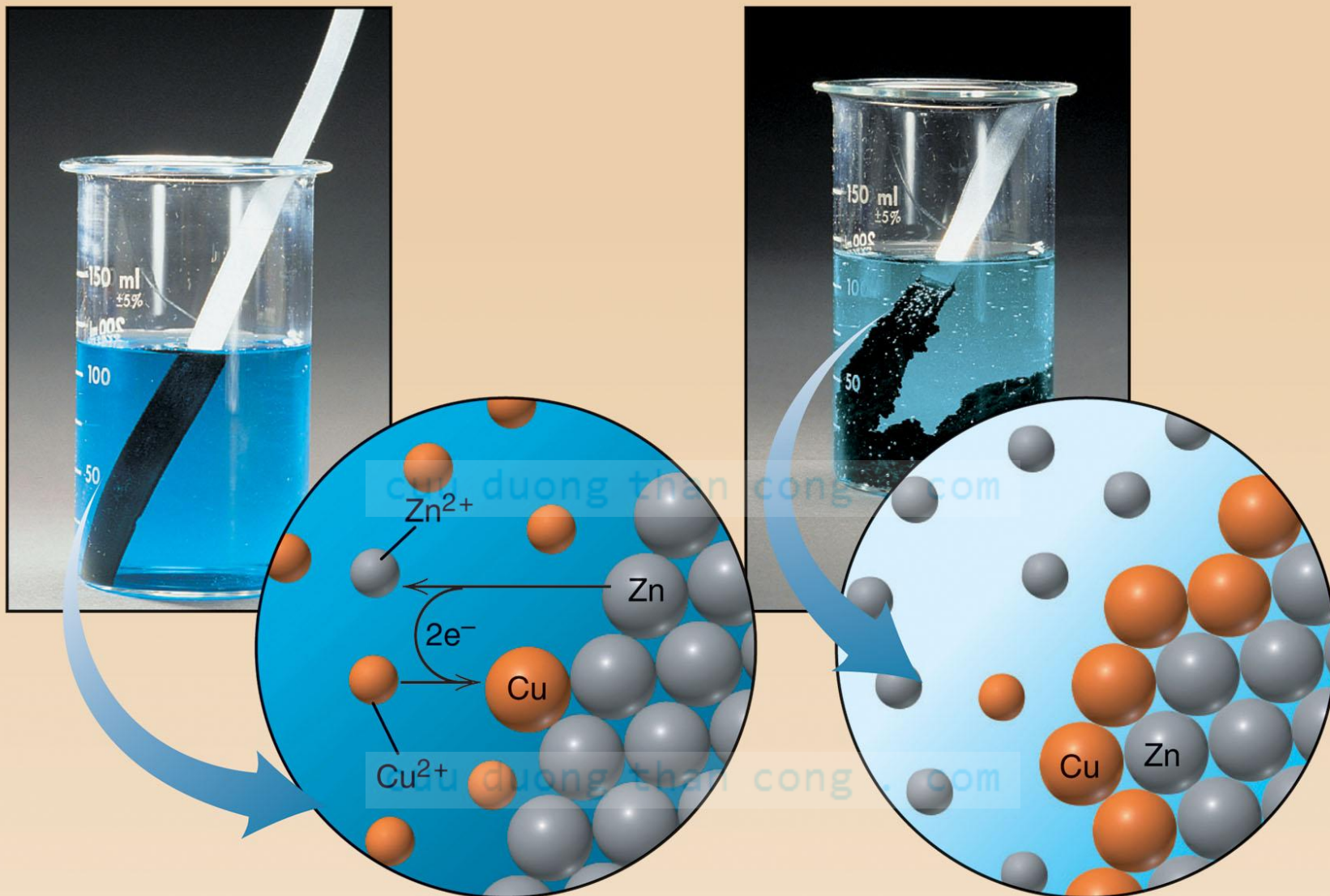
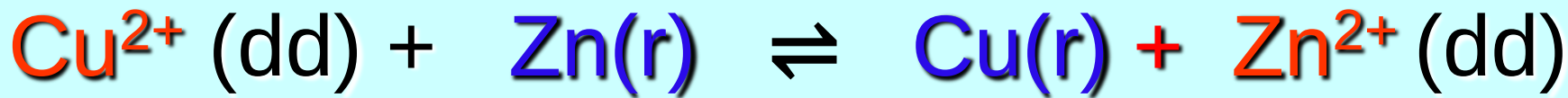
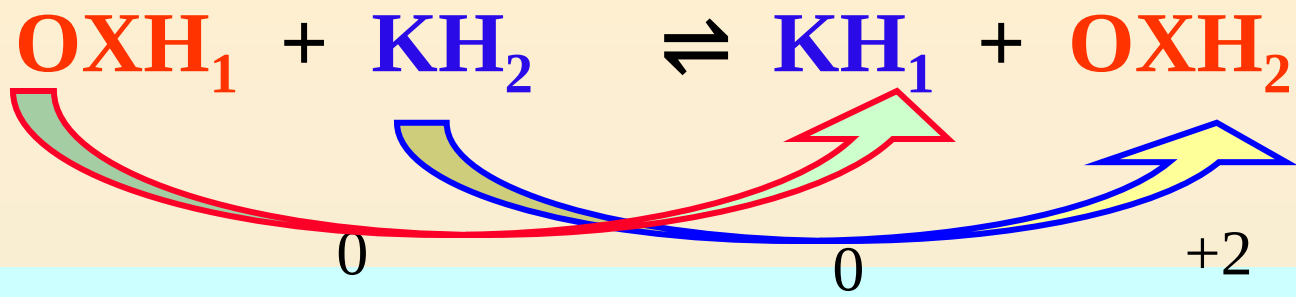


Chương 8

ĐIỆN HÓA HỌC







Chất oxyhoá

Chất bị khử

Chất khử

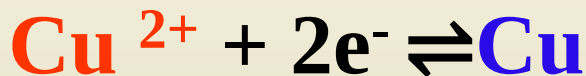
Chất bị oxyhoá

Dạng OXH_{th} có tính $\text{OXH} \uparrow$

Dạng KH_{th} có tính khử $\downarrow$

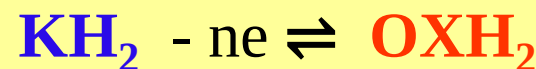
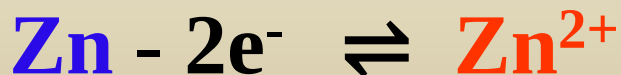
Quá trình khử

Điện cực : Catod



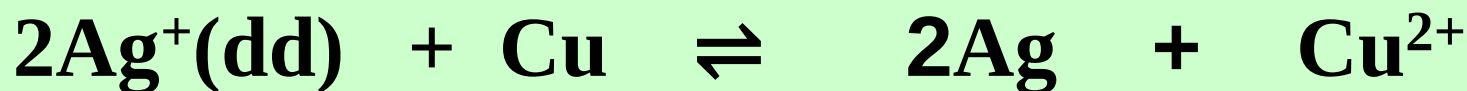
Quá trình oxyhoá

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 (phân hủy)



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

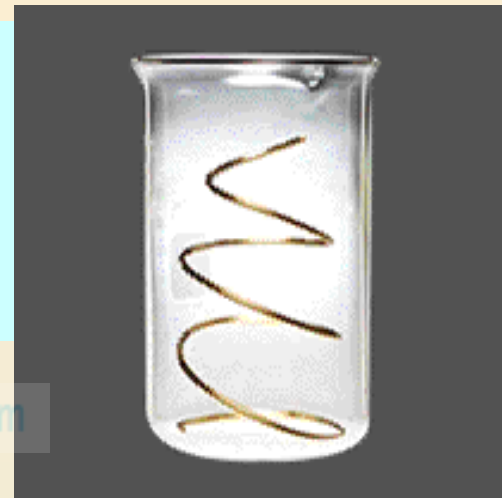
Môi trường kiềm : dư oxy + H_2O = thiếu oxy + 2OH^-

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
Hóa năng pư → nhiệt năng



Gián tiếp – chất OXH không tiếp xúc trực tiếp với chất KH
Hóa năng pư → điện năng



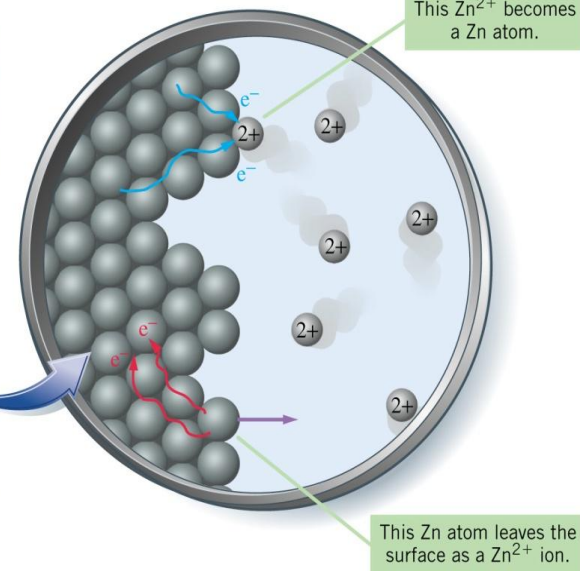
Thế điện cực

Điện cực kim loại $M|M^{n+}(dd)$



$$\Delta G = -neN_A \varphi = -nF\varphi$$

φ - thế điện cực – thế khử



φ càng dương $\rightarrow M^{n+}$ có tính oxy hoá càng mạnh

$\rightarrow M$ có tính khử càng yếu

φ càng âm $M \rightarrow M^{n+}$ có tính oxyhoá càng yếu

$\rightarrow M$ có tính khử càng mạnh

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

Zn^{2+}/Zn

Cu^{2+}/Cu

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

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

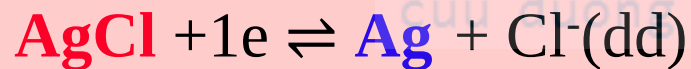
Mật độ e trên thanh Zn
nhiều hơn thanh đồng

CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC

a. Điện cực kim loại.



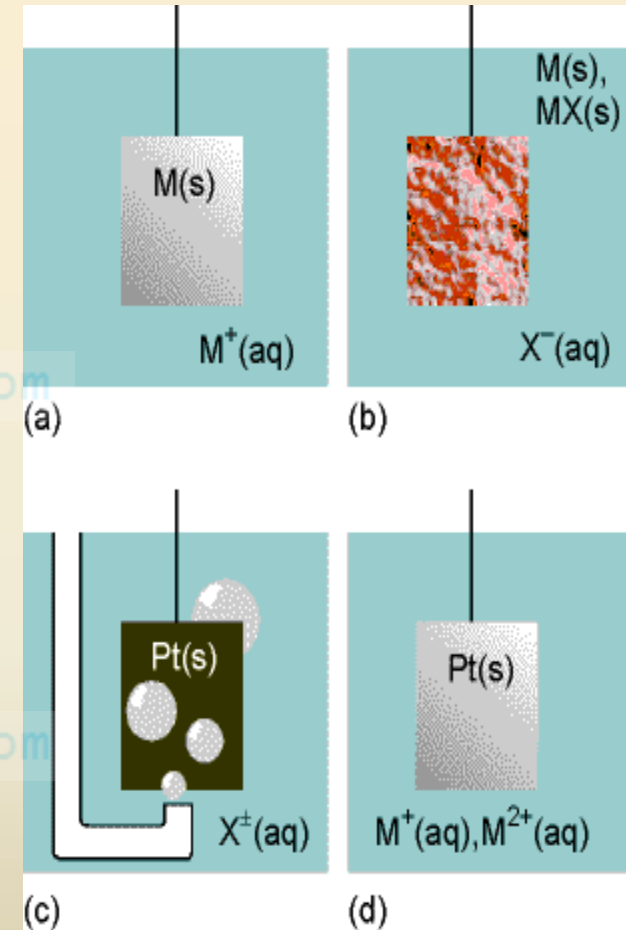
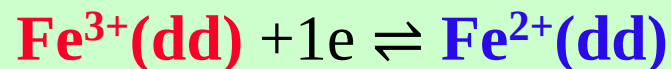
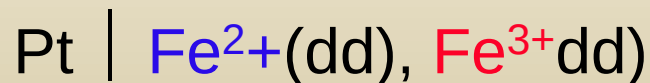
b. Điện cực kim loại phủ muối



c. Điện cực khí

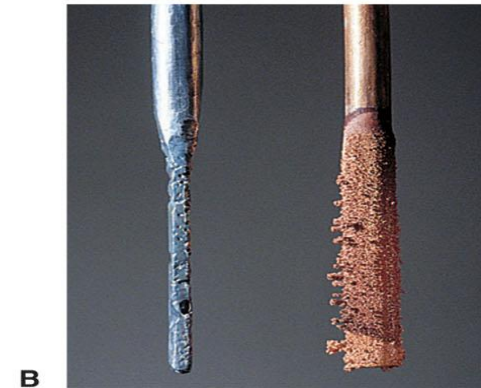
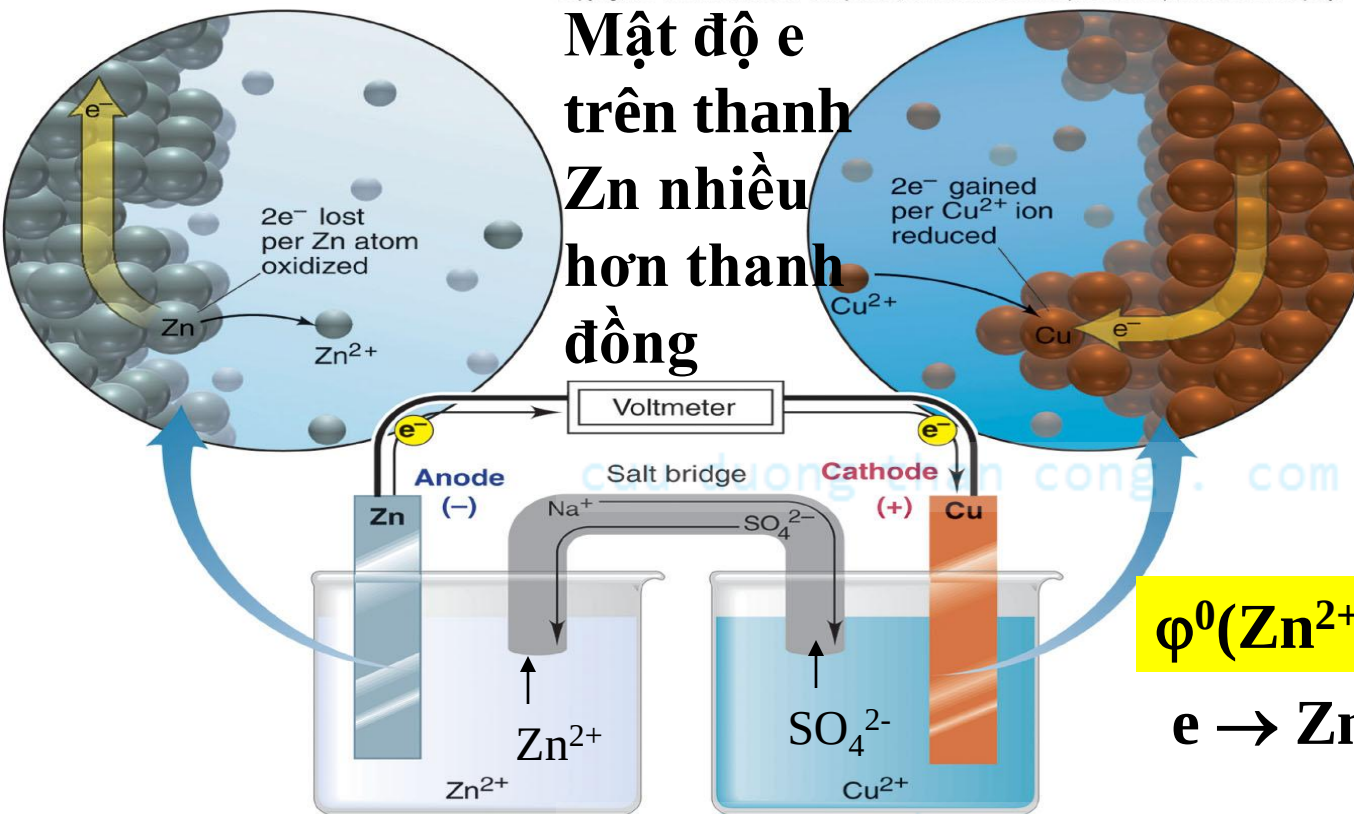


d. Điện cực oxy hóa - khử.



CẤU TẠO VÀ HOẠT ĐỘNG NGUYÊN TỐ GANVANIC

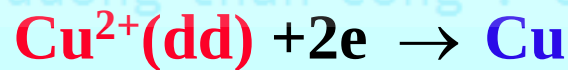
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



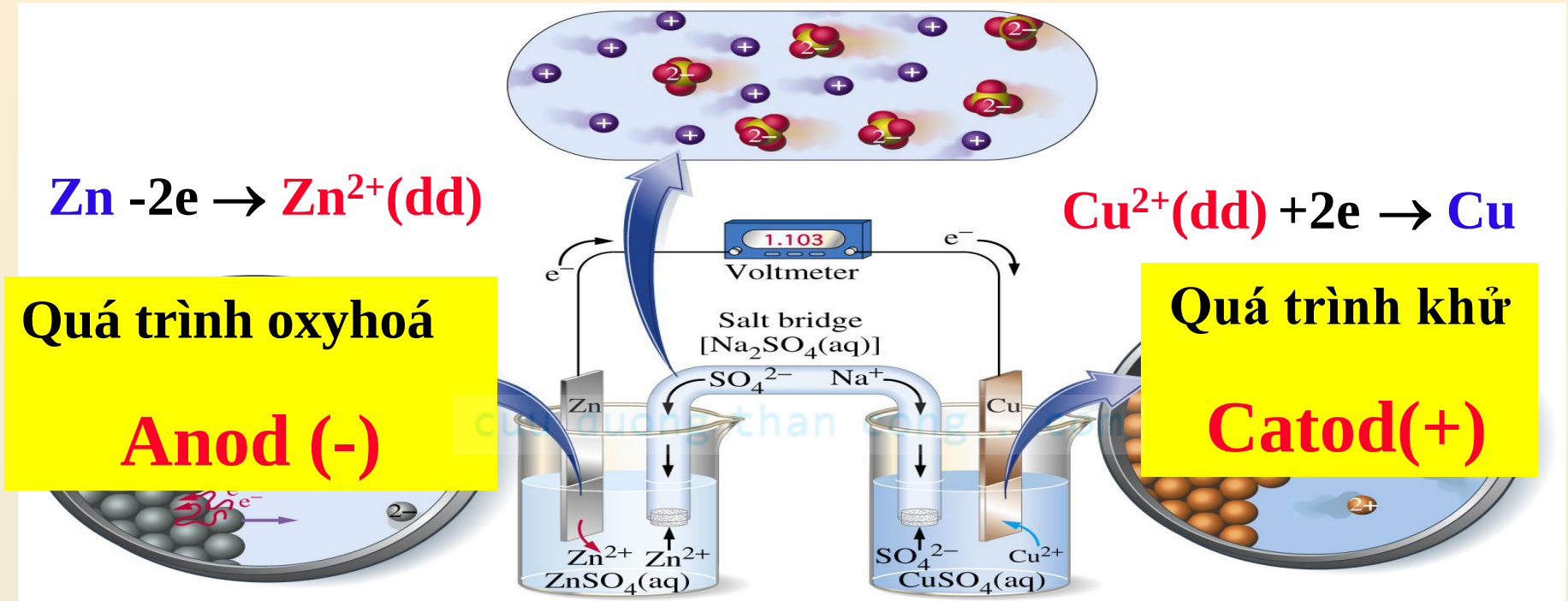
B

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

$\text{e} \rightarrow \text{Zn sang Cu}$



KÝ HIỆU NGUYÊN TỐ GANVANIC



$$\varphi_- < \varphi_+$$

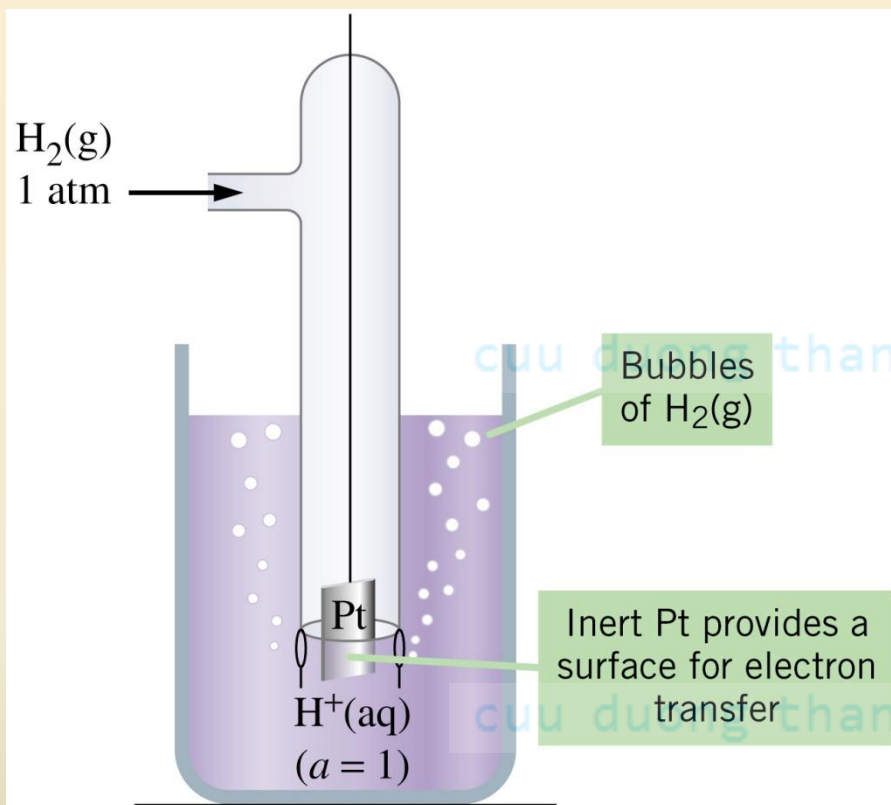


$$E_{\text{pin}} = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Điện cực Hydro tiêu chuẩn

$\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}^+(\text{dd})$

$$\varphi^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 ; [\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$$
$$P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$$



Cách xác định thế điện cực

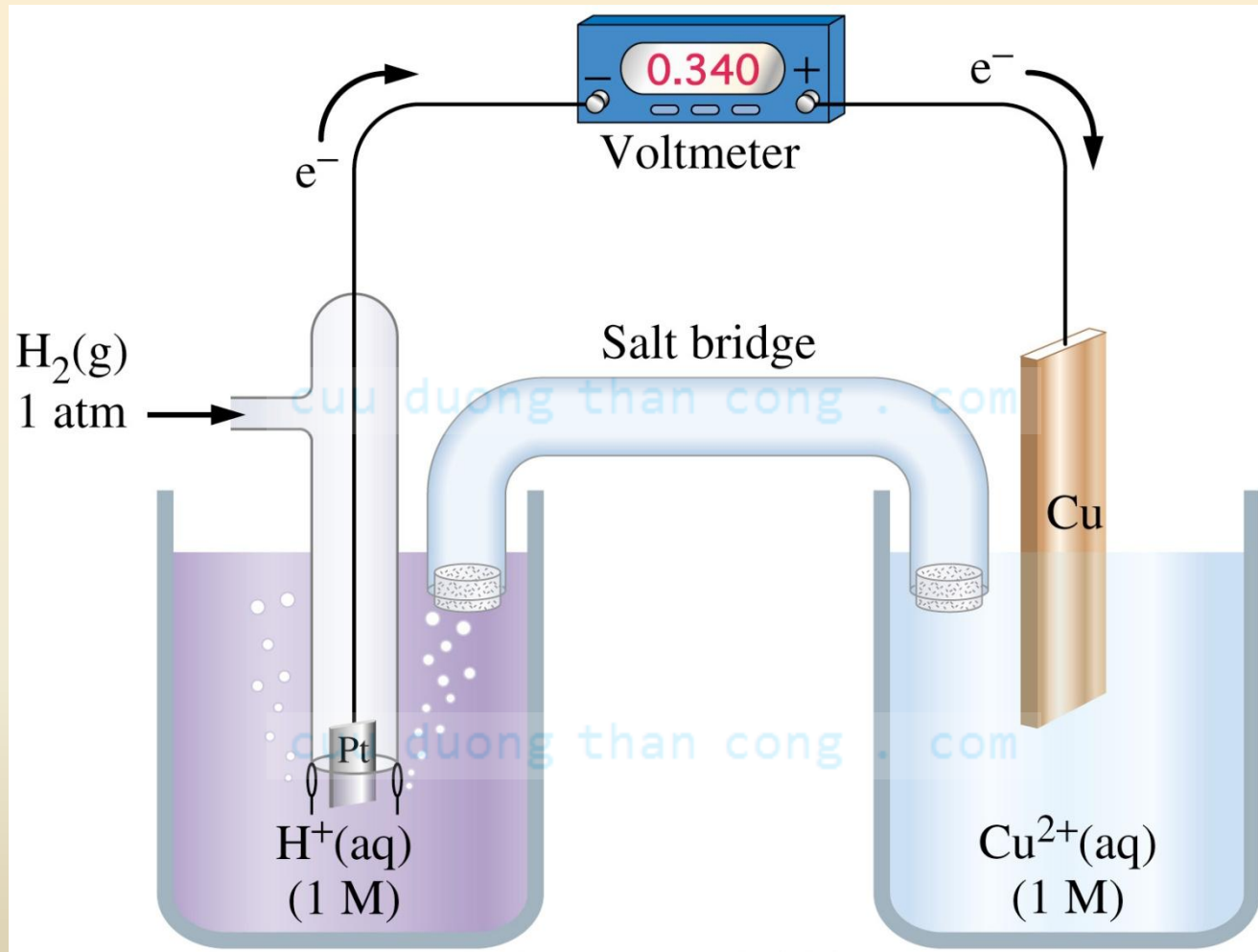
Thế điện cực của một điện cực bất kỳ bằng thế hiệu của nó so với điện cực Hydro tiêu chuẩn.

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

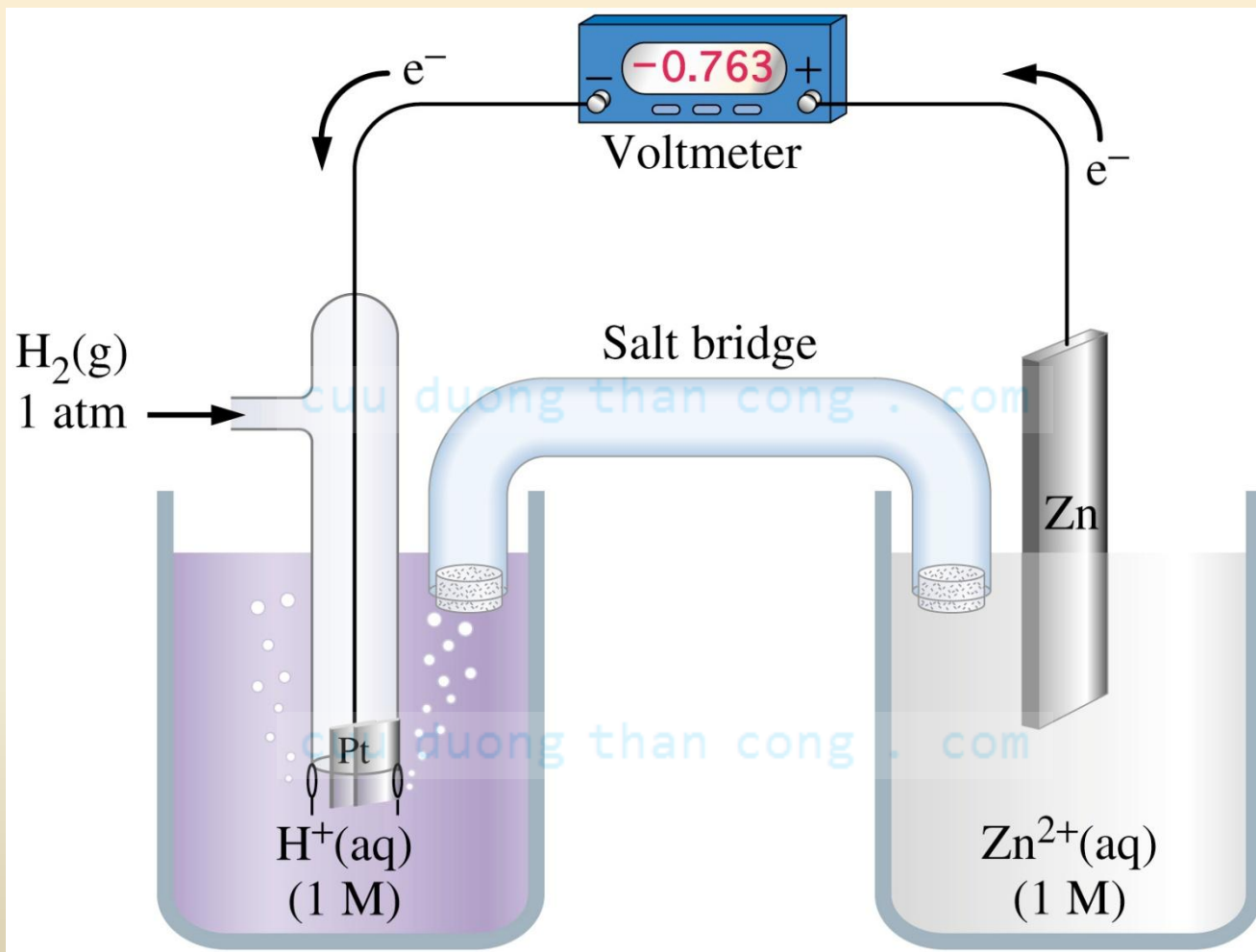
$$E^0 = \varphi^0_{\text{đc}}$$

cuu duong than cong . com

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



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



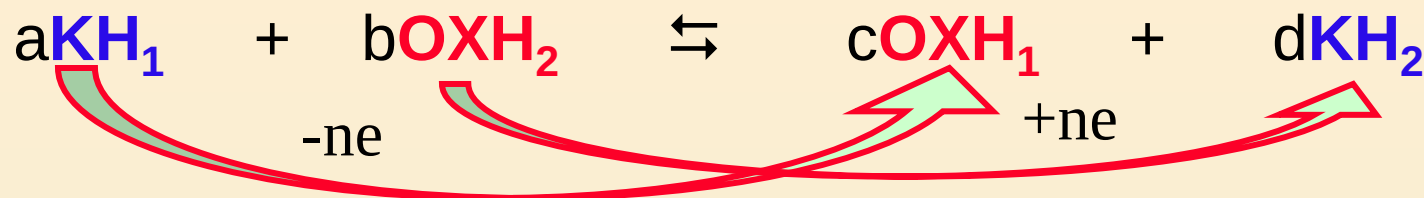
Thế điện cực tiêu chuẩn ở 25°C

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	$0V \dots +0,15V$	Sn^{2+} , Cu , HI
Chất khử trung bình	$-0,5V \dots 0V$	H_2S , Fe , H_2
Chất khử mạnh	$< - 0,5V$	Na , Al , Zn

Sức điện động của nguyên tố Ganvanic



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

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

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

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

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

ở 25°C

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

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

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

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

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

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

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

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

$F = 96500 [\text{C/mol}]$
 $R = 8,314 [\text{J/mol.K}]$

ở 25°C

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

T [K]

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

cuu duong than cong . com

Phương trình Nernst.



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

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

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

ở 25°C

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



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

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

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

[OXH] ↑ → φ ↑ → tính oxi ↑ → tính khử ↓

[KH] ↑ → φ ↓ → tính oxi ↓ → tính khử ↑

OXH + → Phức (kết tủa) → **[OXH]** ↓ → φ ↓ → tính oxi ↓ → tính khử ↑

KH + → Phức (kết tủa) → **[KH]** ↓ → φ ↑ → tính oxi ↑ → tính khử ↓

Thế khử và thế oxyhoá

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

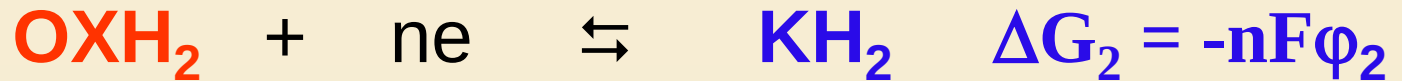
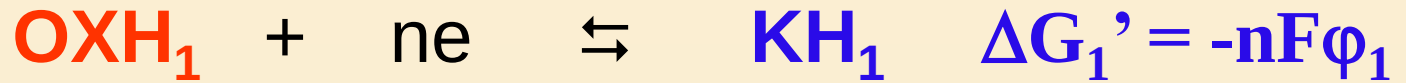
$$\Delta G = -nF\varphi(\text{kh})$$

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

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

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

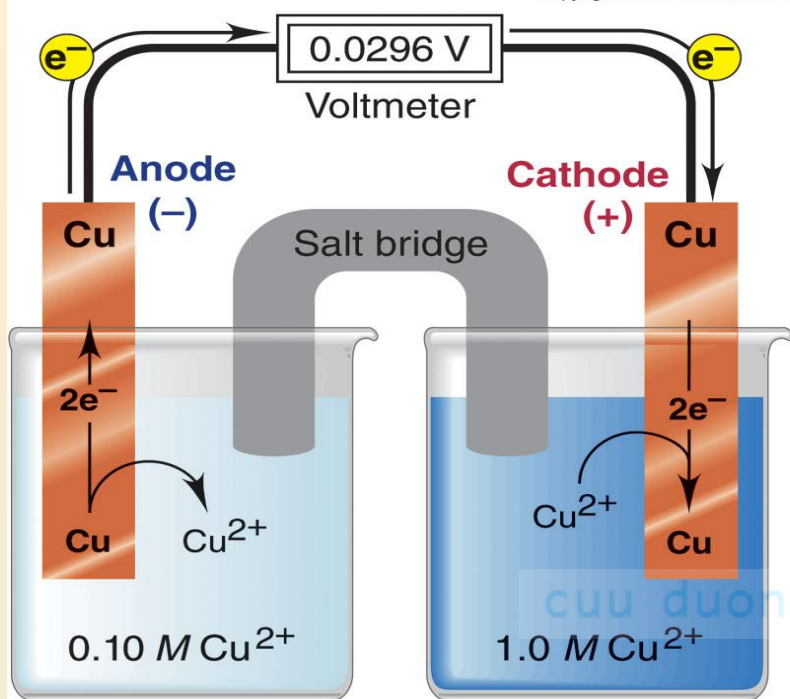
Chiều của phản ứng oxy hóa - khử.



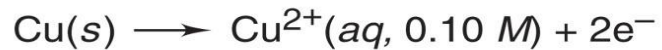
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -nFE = -nF(\varphi_2 - \varphi_1) < 0$$

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

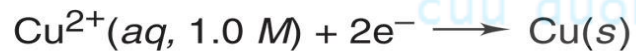




Oxidation half-reaction



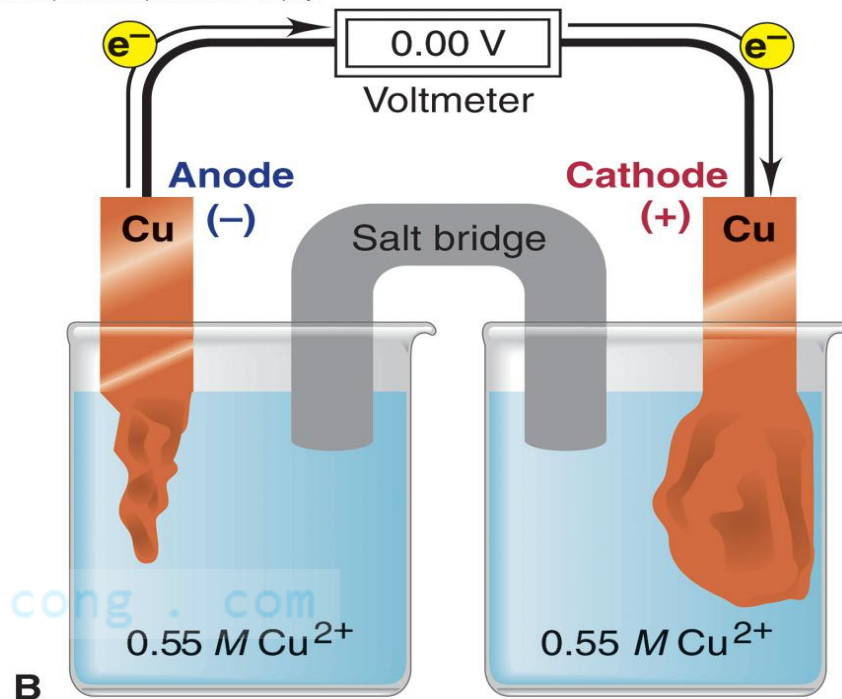
Reduction half-reaction



Overall (cell) reaction

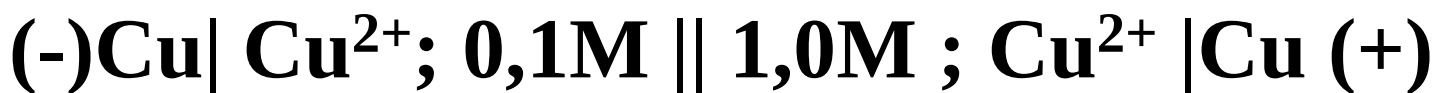
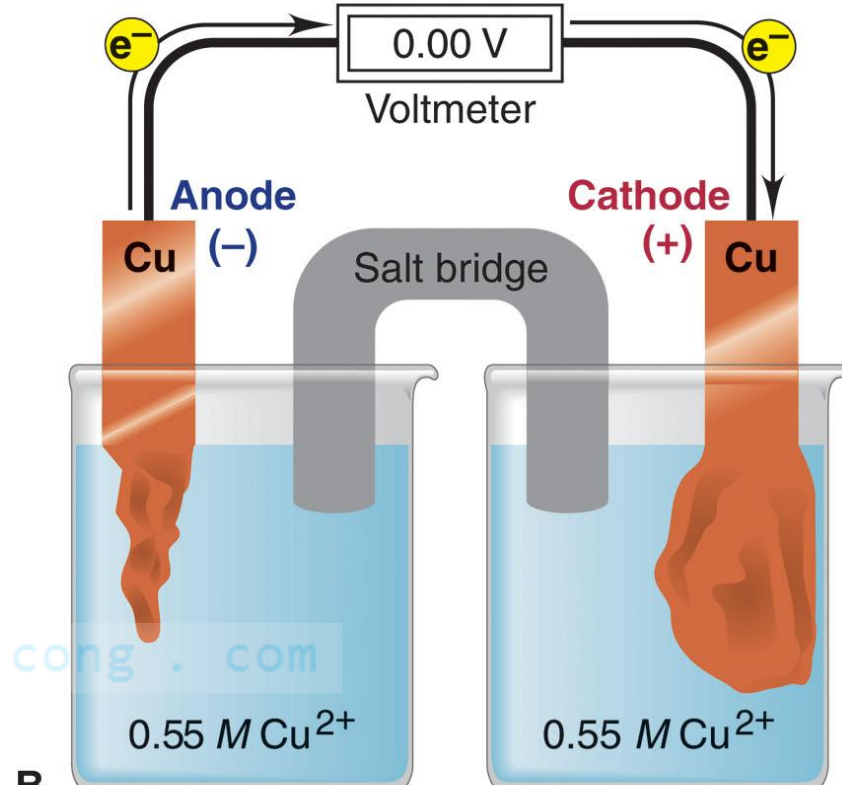
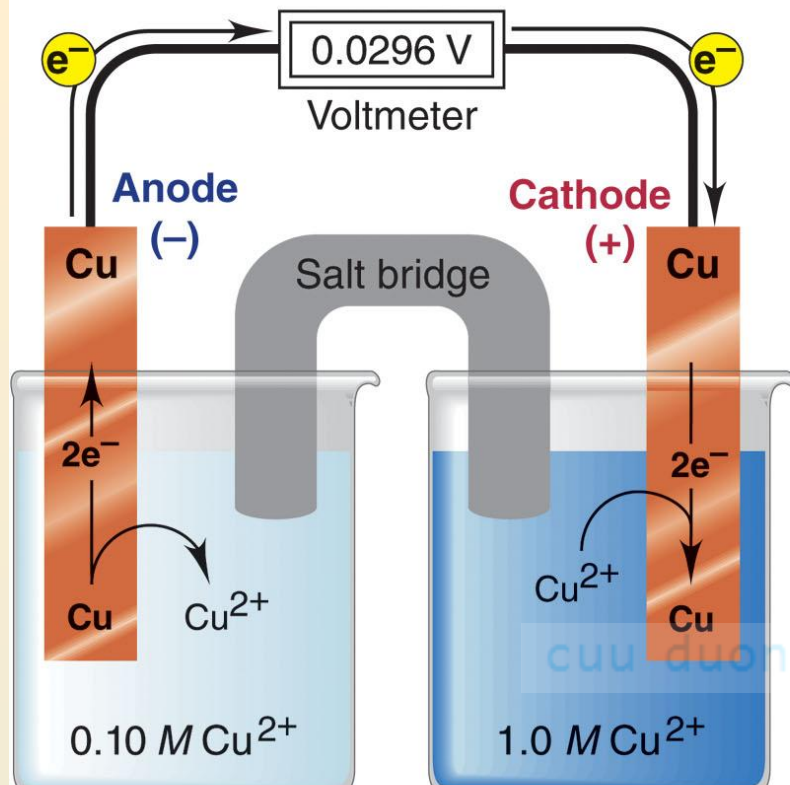


A



B

PIN NỒNG ĐỘ



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_+}{C_-}$$

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_+}{C_-}$$

ở 25°C