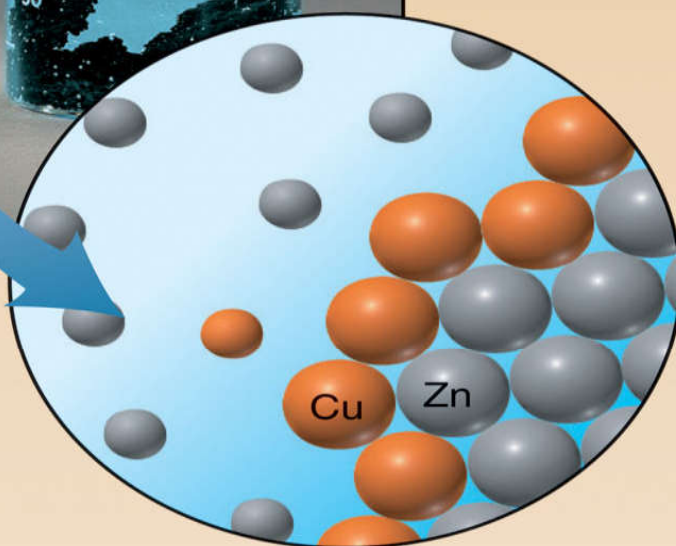
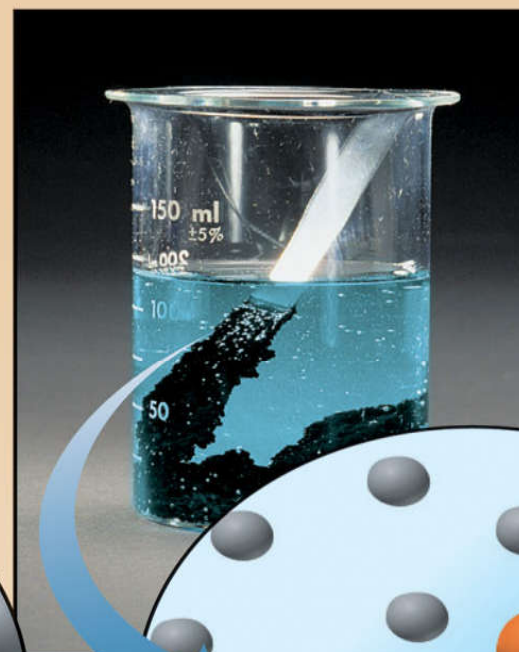
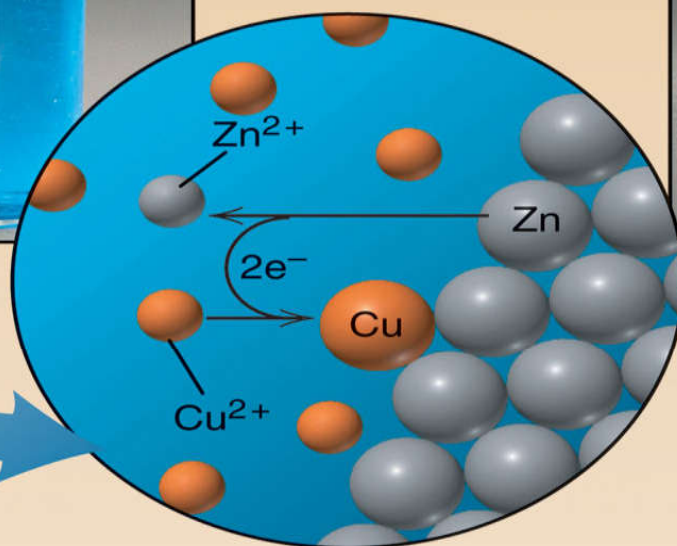


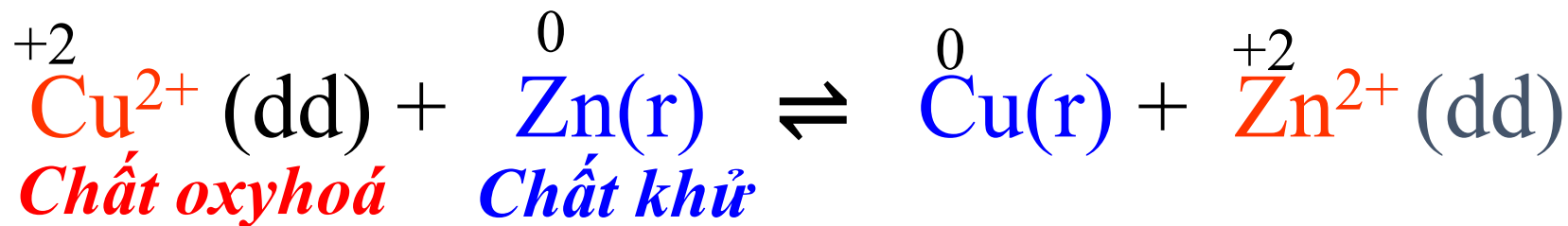
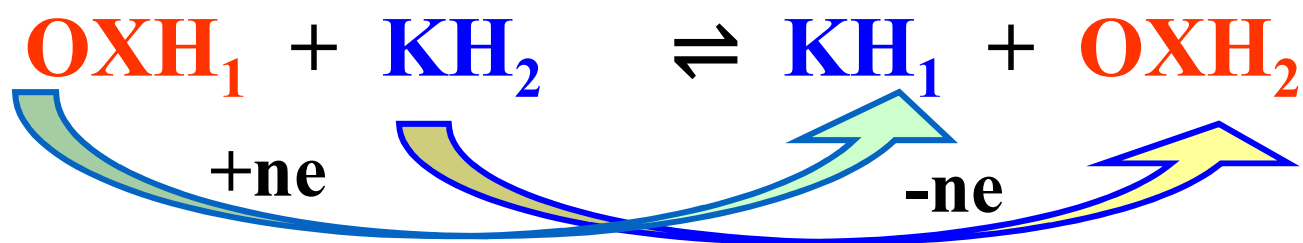
CHƯƠNG 9

ĐIỆN HÓA HỌC

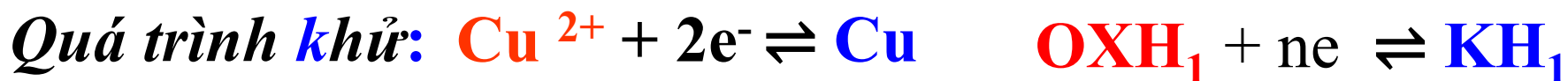




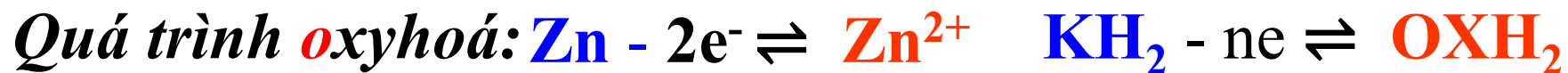
PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ



Chất bị khử *Chất bị oxyhoá*



→ Điện cực: *Catod*



→ Điện cực: *Anod*

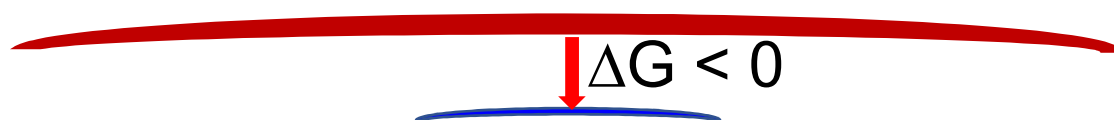
□ Dạng **OXH** có số oxy hóa lớn hơn dạng **KHỨ** liên hợp.



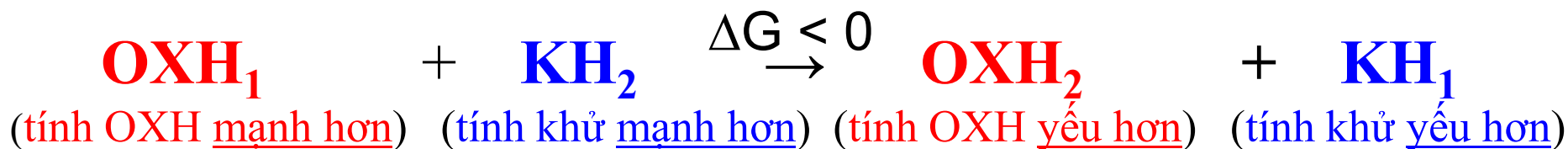
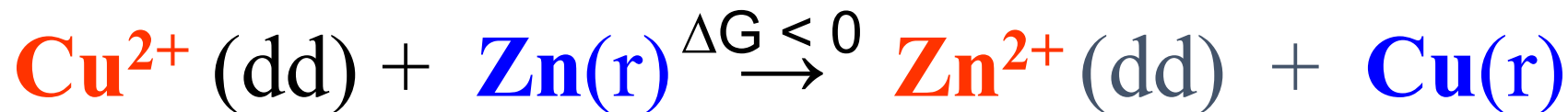
$\Delta G(\text{qt oxi}) > 0$ Tính OXH **mạnh** Tính KHỬ **yếu** $\Delta G(\text{qt khử}) < 0$

$\Delta G(\text{qt oxi}) < 0$ Tính OXH **yếu** Tính KHỬ **mạnh** $\Delta G(\text{qt khử}) > 0$

Trong một cặp oxy hóa – khử liên hợp: Dạng **OXH** có **tính oxy hóa càng mạnh** thì dạng **KHỬ** liên hợp có **tính khử càng yếu** hoặc ngược lại.



Cu²⁺ (dd) / Cu (r)	Zn²⁺ (dd) / Zn (r)
(mạnh)	(yếu)
Kém bền	Bền hơn
Bền hơn	Kém bền

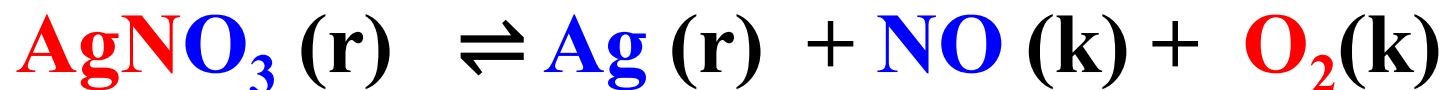


CÁC LOẠI PHẢN ỨNG OXY HÓA-KHỬ

PHẢN ỨNG GIỮA CHẤT OXH KHÁC CHẤT KHỬ



PHẢN ỨNG OXY HÓA-KHỬ NỘI PHÂN TỬ



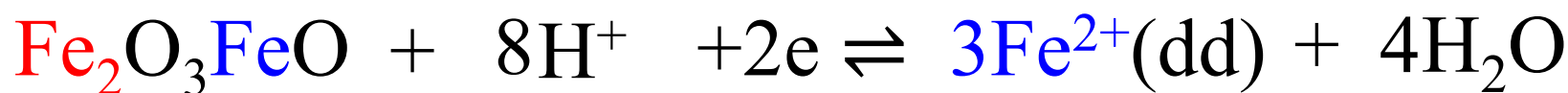
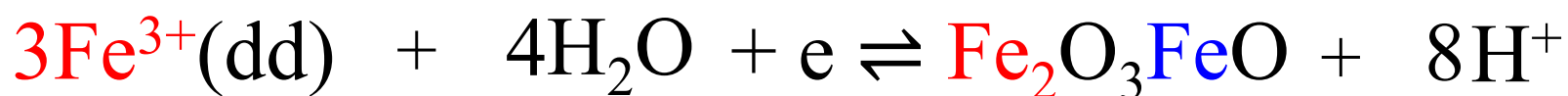
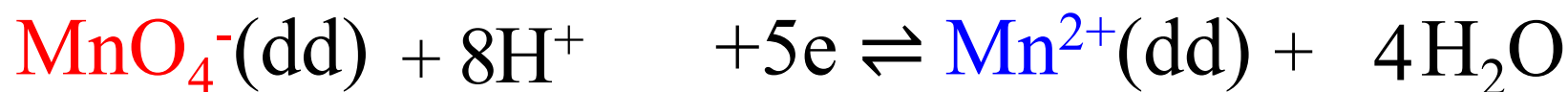
PHẢN ỨNG TỰ OXY HÓA-KHỬ(PƯ DỊ PHÂN)



CÂN BẰNG PHẢN ỨNG OXY HÓA-KHỬ

NGUYÊN TẮC: Bảo toàn điện tích, điện tử, nguyên tử.

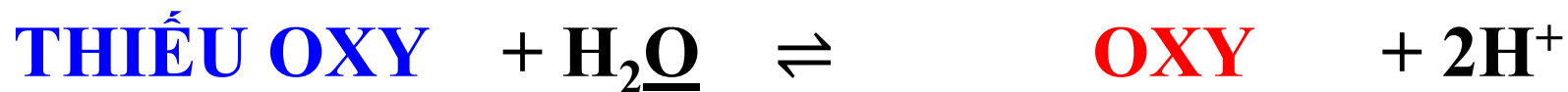
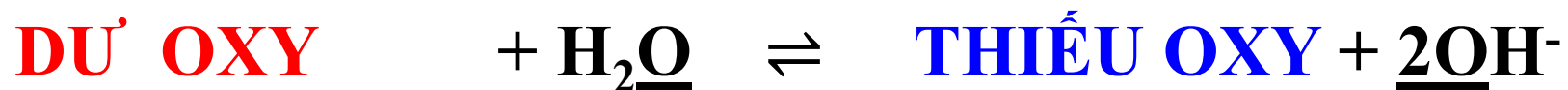
Nếu dạng **KHỬ** và dạng **OXH** có số oxy khác nhau sẽ có sự tham gia của môi trường.



CÂN BẰNG PHẢN ỨNG OXY HÓA-KHỬ



MT TRUNG TÍNH:

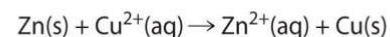
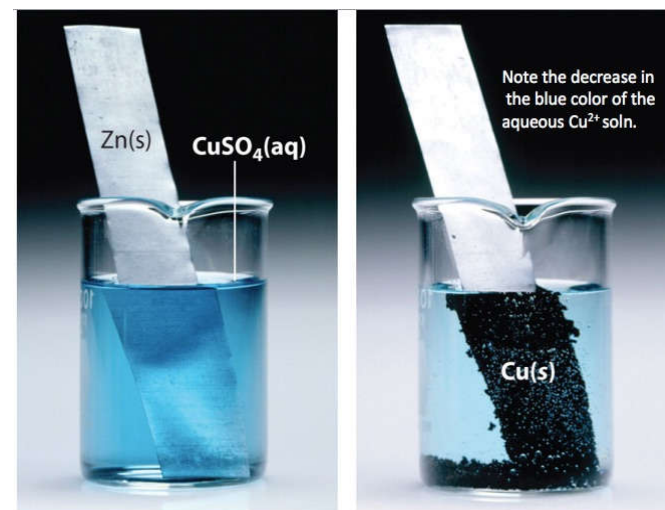


CÁCH TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG OXY HÓA-KHỬ

PHẢN ỨNG TRỰC TIẾP:

Chất **OXH** tiếp xúc với chất **KHỬ**.

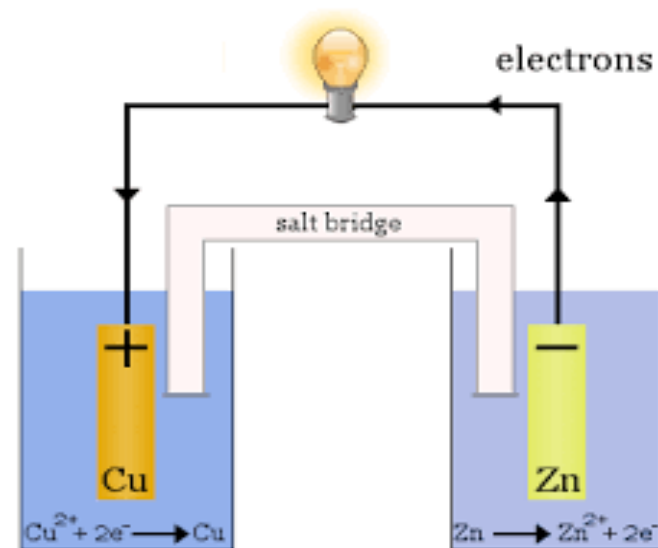
HÓA NĂNG → NHIỆT NĂNG



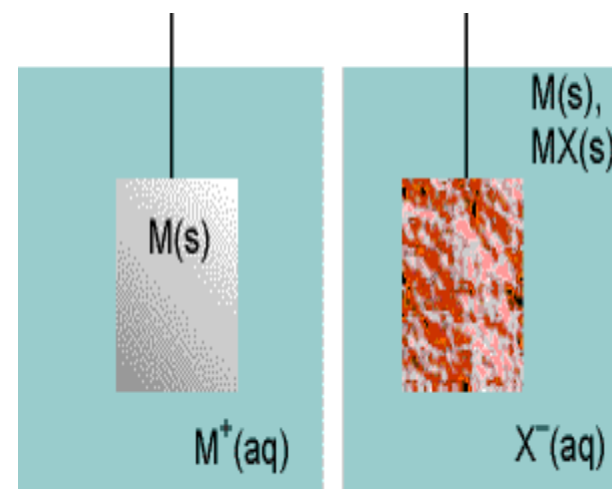
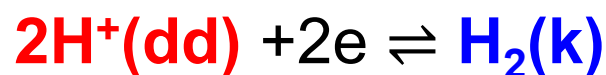
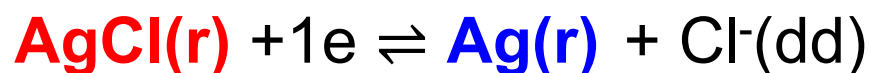
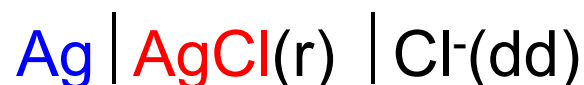
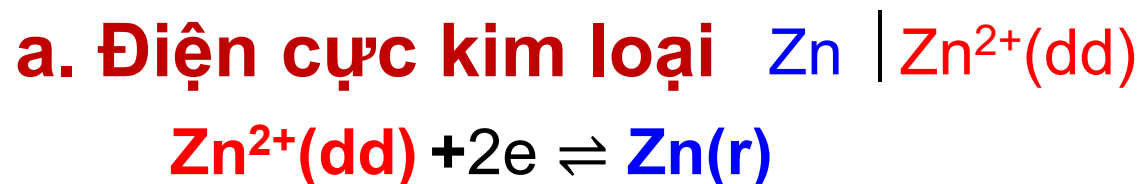
PHẢN ỨNG GIÁN TIẾP:

Chất **OXH** không tiếp xúc trực tiếp với chất **KHỬ**.

HÓA NĂNG → ĐIỆN NĂNG

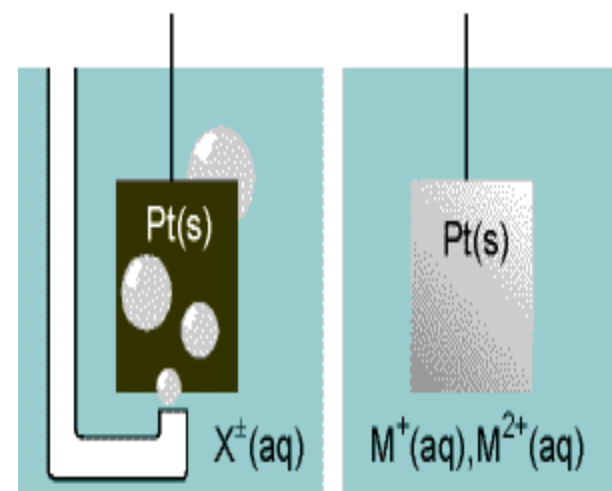


CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC



(a)

(b)

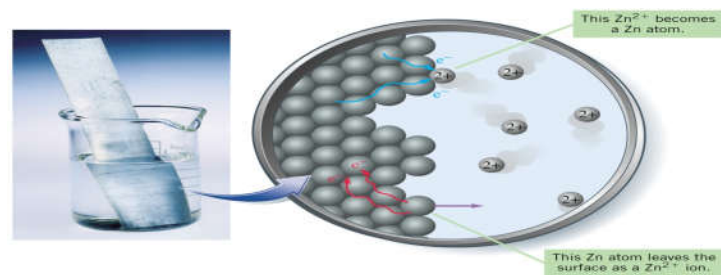


(c)

(d)

THẾ ĐIỆN CỰC

Điện cực kim loại $M|M^{n+}(dd)$



Quá trình khử: $M^{n+}(dd) + ne \rightleftharpoons M(r); \Delta G = -A' = -nN_A e \varphi = -nF \varphi$

Zn/Zn^{2+}

+

-

+

-

+

-

Cu/Cu^{2+}

+

-

+

-

+

-

Quá trình khử: $\Delta G = -nF \varphi$

φ : thế điện cực (**thế khử**)

Trong cùng đk: $\varphi(Zn^{2+}/Zn) < \varphi(Cu^{2+}/Cu)$

→ Mật độ e trên thanh Zn nhiều hơn thanh đồng → tạo pin Cu-Zn

➤ M^{n+} có tính oxy hoá càng mạnh (M có tính khử càng yếu): $\varphi \uparrow$

→ điện cực tích điện dương \uparrow → mật độ electron \downarrow

➤ M có tính khử càng mạnh → M^{n+} có tính oxyhoá càng yếu: $\varphi \downarrow$

→ điện cực tích điện âm \uparrow → mật độ electron \uparrow

THẾ ĐIỆN CỰC TIÊU CHUẨN (THẾ KHỬ CHUẨN)

Quá trình khử: $M^{n+}(dd) + ne \rightleftharpoons M(r); \Delta G^0_{298} = -nF\varphi^0$

φ^0 : Thế điện cực tiêu chuẩn hay thế khử chuẩn.

$T=298K$ (chọn)

Dung dịch : $C=1mol/l$

Khí: $P_{khí} = 1atm$

Rắn, lỏng : nguyên chất

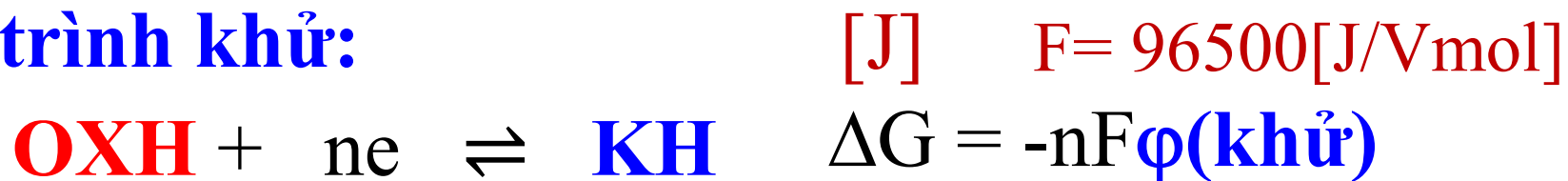
Môi trường axit: $[H^+] = 1M \rightarrow pH=0$

Môi trường base: $[OH^-] = 1M \rightarrow pH=14$

Môi trường trung tính: $pH=7$

THỂ KHỬ VÀ THỂ OXY HÓA

Quá trình khử:



$$[\text{J}] \quad F = 96500 [\text{J/Vmol}]$$

Quá trình oxyhoá:



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

$$\text{Biết: } e = 1,6 \cdot 10^{-19} [\text{C}] ; N_A = 6,02 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$$

$$\rightarrow F = N_A \cdot e = 96500 [\text{C/mol}] = 96500 [\text{J/Vmol}]$$

PHƯƠNG TRÌNH NERNST



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \rightarrow -nF\varphi = -nF\varphi^0 + RT \ln Q$$

$$\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi^0_{\text{oxh/kh}} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{Q}\right)$$

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

Ở 25°C

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

THẾ KHỬ LÀ THÔNG SỐ CƯỜNG ĐỘ

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = \frac{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right] \cdot 298[\text{K}]}{96500 \left[\frac{\text{J}}{\text{Vmol}} \right]} \cdot 2,303 = 0,059 \quad (\ln = 2,303 \cdot \lg)$$



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

THẾ ĐIỆN CỰC (THẾ KHỬ) PHỤ THUỘC:

Bản chất cặp OXH/KH và bản chất dung môi

Nồng độ chất OXH và chất KHỬ

Nhiệt độ

Môi trường

Ảnh hưởng chất tạo phức và tạo kết tủa

ÁP DỤNG. Viết pt Nernst của các điện cực sau ở 25°C:

a. Điện cực Calomen: $\text{Pt, Hg(lỏng)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{r}) | \text{Cl}^-(\text{dd})$

b. Điện cực kim loại: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$

a. Điện cực Calomen: $\text{Pt, Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$

Quá trình khử: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg(lỏng)} + 2\text{Cl}^-$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad \varphi = \varphi^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

b. Điện cực kim loại: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$

Quá trình khử: $\text{Zn}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn(r)}$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

ÁP DỤNG. Viết pt Nernst của các điện cực sau ở 25⁰C:

c.Điện cực khí: Pt | H_2 | H^+

d.Điện cực khí: Pt | Cl^- | Cl_2

Quá trình khử: $2H^+(dd) + 2e \rightleftharpoons H_2(k)$

$$\text{Ở } 25^0C \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

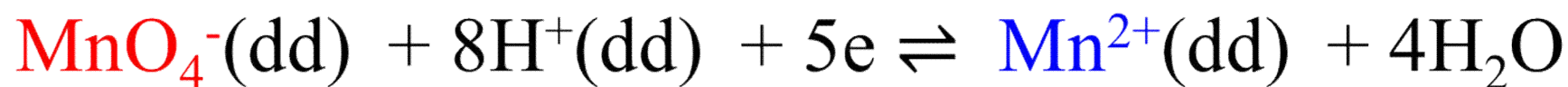
Quá trình khử: $Cl_2(k) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-(dd)$

$$\text{Ở } 25^0C \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

ÁP DỤNG. Viết pt Nernst của các điện cực sau:

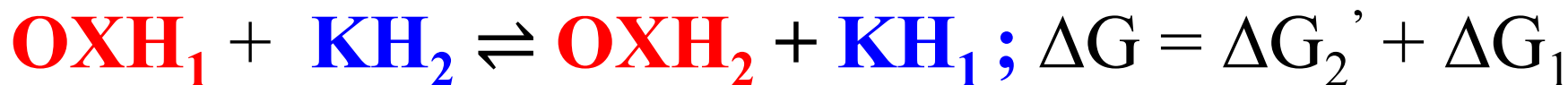
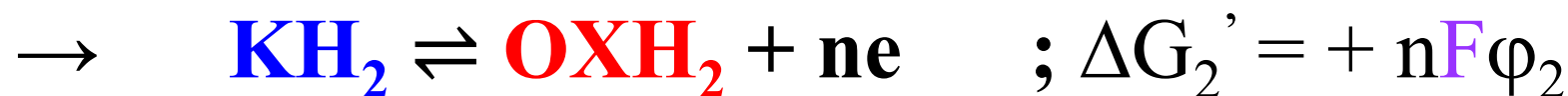
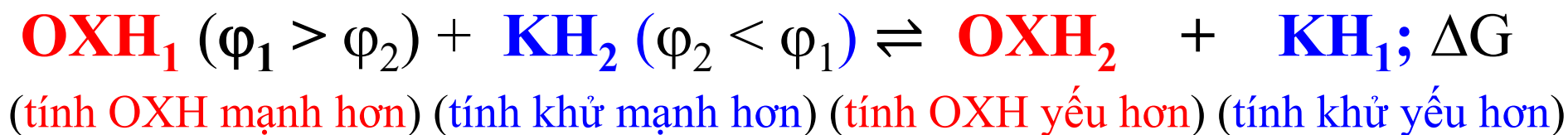
e. Điện cực oxy hóa khử: C(gr) | Mn^{2+} | MnO_4^- , H^+

Quá trình khử:



$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

CHIỀU PHẢN ỨNG OXY HÓA- KHỬ



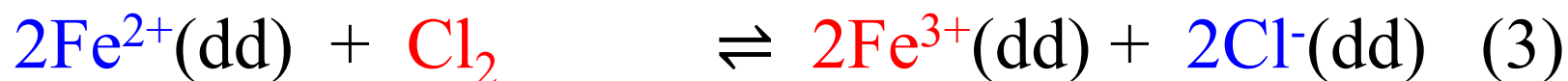
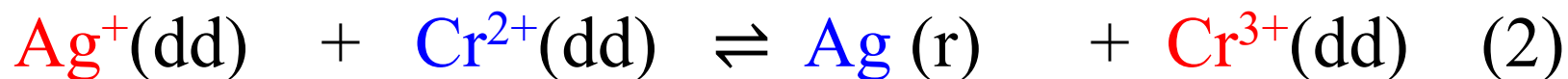
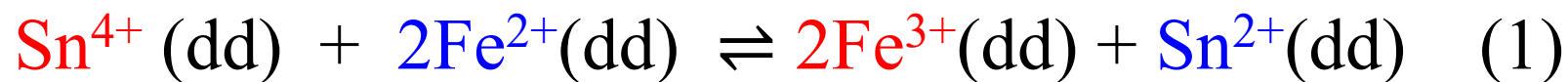
$$\rightarrow \Delta G = -nF(\varphi_1 - \varphi_2) = -nF(\varphi_{\text{OXH}_1} - \varphi_{\text{KH}_2})$$

$$\varphi_1 > \varphi_2 \rightarrow \Delta G < 0 : \text{phản ứng tự phát}$$

ÁP DỤNG. Ở đk chuẩn 25°C , hãy cho biết Cu^{2+} có thể oxy hóa các kim loại nào sau đây: Ag, Fe, Mg. Cho biết thế khử chuẩn ở 25°C của Ag^{+}/Ag ; Fe^{2+}/Fe ; Mg^{2+}/Mg ; Cu^{2+}/Cu có giá trị lần lượt là: 0,8; -0,44; -2,37; 0,34 [V]

Fe, Mg

ÁP DỤNG. Ở điều kiện chuẩn 25⁰C, xét chiều phản ứng:



Cho biết thế khử chuẩn ở 25⁰C :

$$\varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{V} \quad \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}$$

$$\varphi^0(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,8\text{V} \quad \varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{V}$$

$$\varphi^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = +1,36\text{V}$$

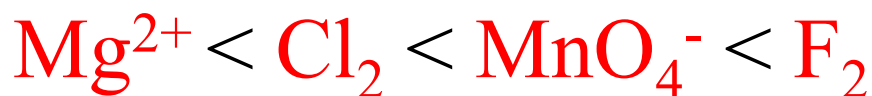
(1) chiều nghịch ; (2) chiều thuận ; (3) chiều thuận

ÁP DỤNG. Sắp xếp các dạng **OXH** và dạng **KHỬ** theo chiều tính oxy hóa tăng dần và tính khử tăng dần ở điều kiện chuẩn. Cho biết:

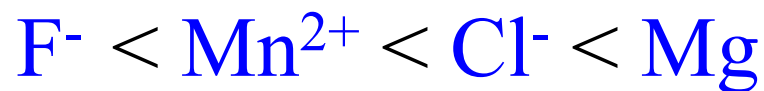
$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}; \varphi^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$$

$$\varphi^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ V}; \varphi^0(\text{F}_2 / 2\text{F}^-) = +2,87 \text{ V}$$

Dạng **OXH** theo trật tự tính oxy hoá tăng dần ($\varphi^0 \uparrow$):



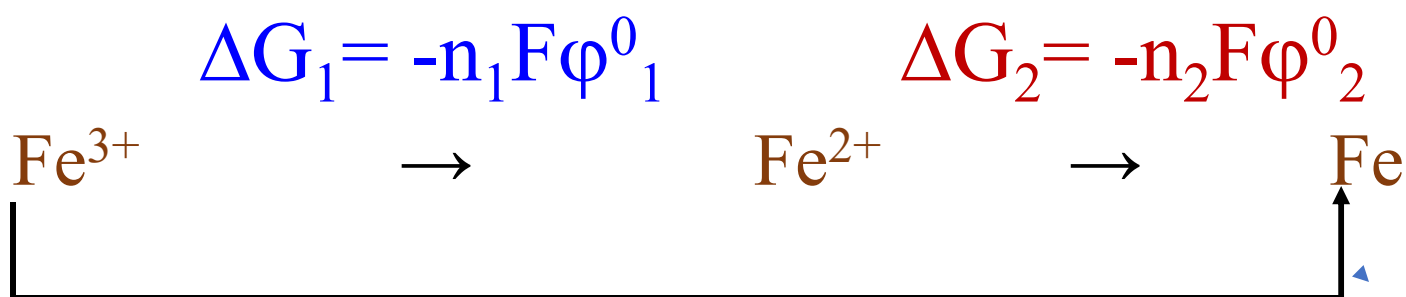
Dạng **KHỬ** theo trật tự tính khử tăng dần ($\varphi^0 \downarrow$):



ÁP DỤNG. Tính thế khử chuẩn của Fe^{3+}/Fe cho biết
 $\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V} = \varphi_2$; $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V} = \varphi_1$

ÁP DỤNG. Tính thế khử chuẩn của Fe^{3+}/Fe cho biết:
 $\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V} = \varphi^0_2$; $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V} = \varphi^0_1$

Sắp các cấu tử theo chiều giảm số oxy hóa:



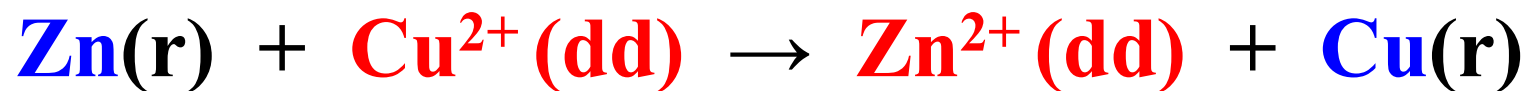
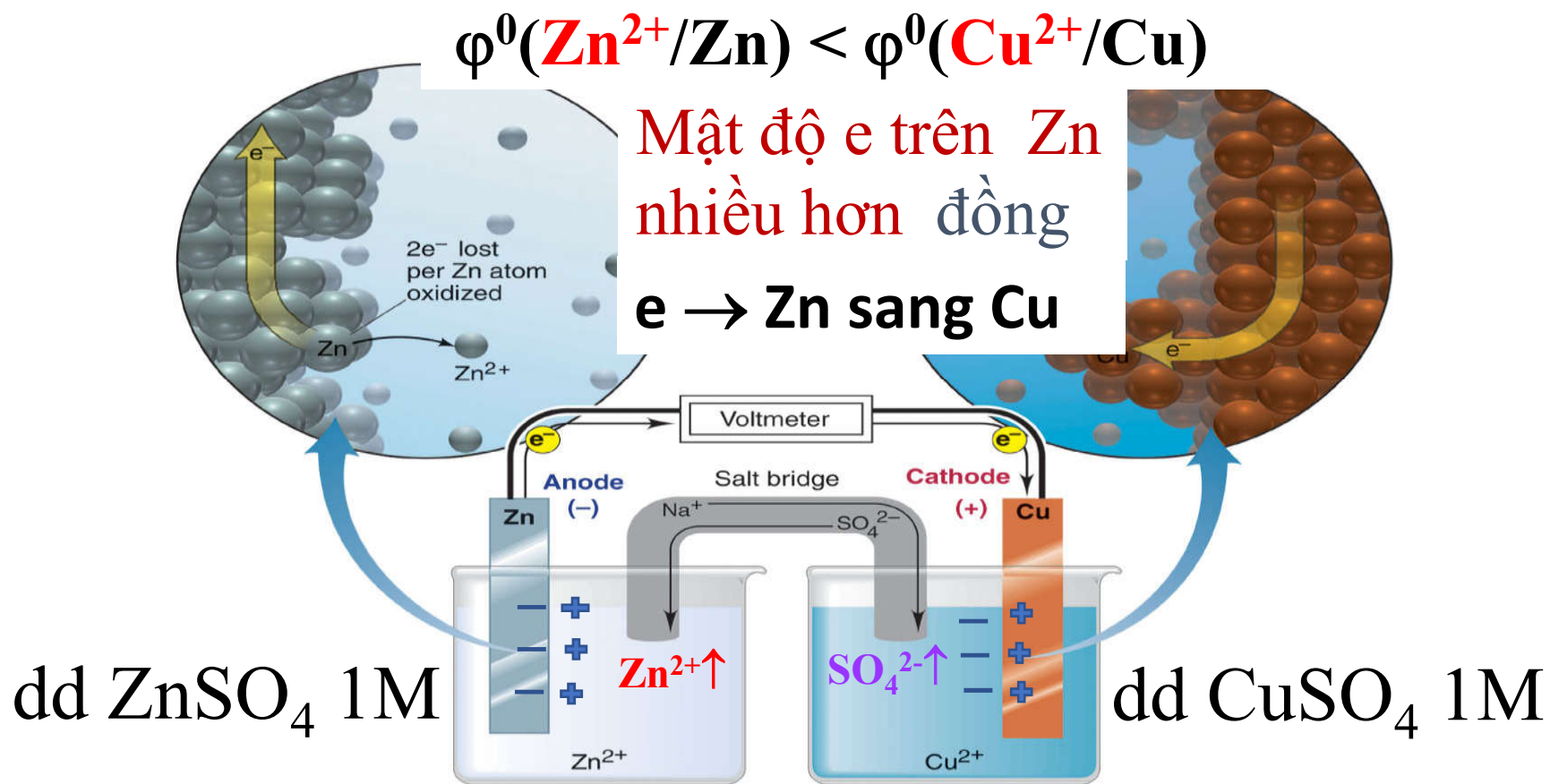
$$\Delta G_3 = -n_3 F \varphi^0_3$$

$$\longrightarrow n_3 \varphi^0_3 = n_1 \varphi^0_1 + n_2 \varphi^0_2$$

$$\longrightarrow \varphi^0_3 = \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = (1 \cdot 0,77 + 2 \cdot (-0,44)) : 3$$

$$\varphi^0_3 = -0,037[\text{V}]$$

CẤU TẠO VÀ HOẠT ĐỘNG NGUYÊN TỐ GANVANIC



KÝ HIỆU NGUYÊN TỐ GANVANIC

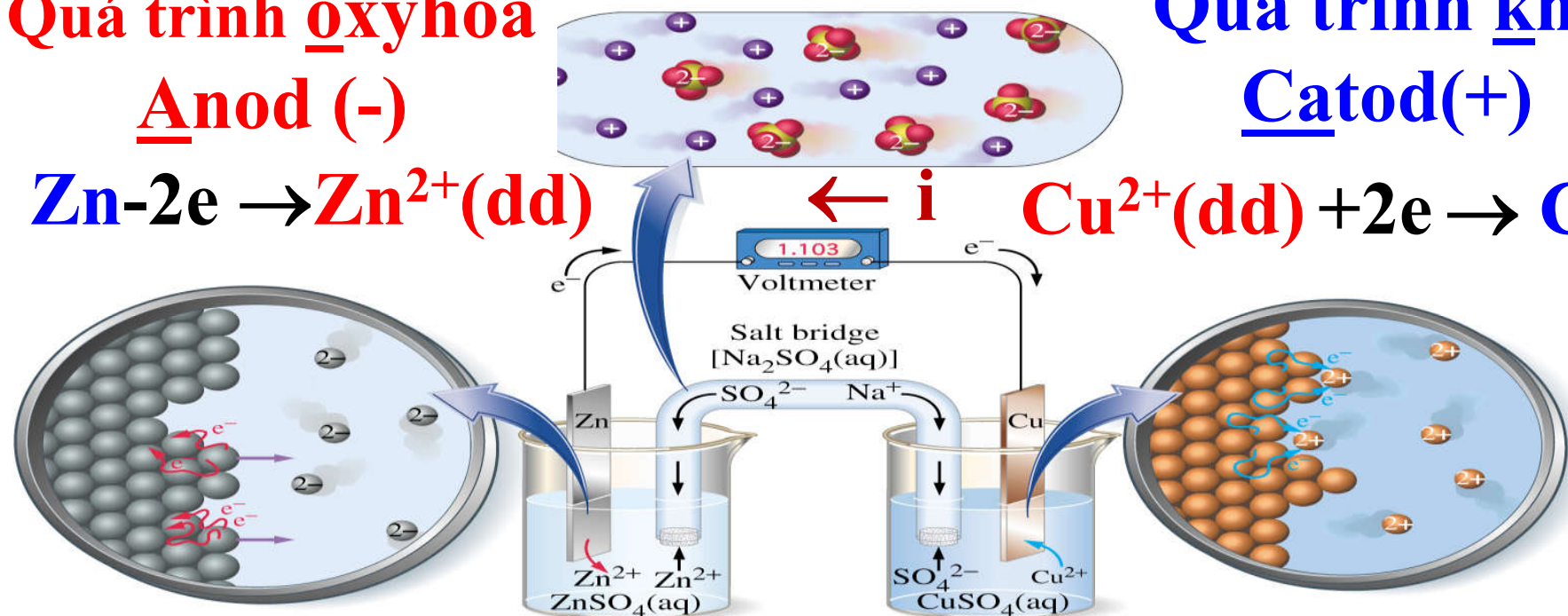
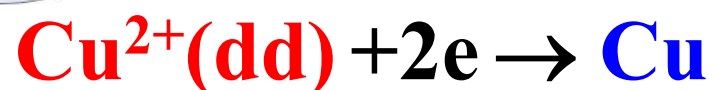
Quá trình oxyhoá

Anod (-)



Quá trình khử

Catod(+)



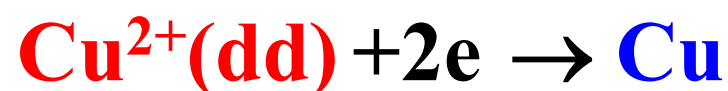
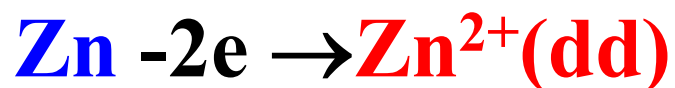
SUẤT ĐIỆN ĐỘNG: $E = \varphi_+ - \varphi_-$

SUẤT ĐIỆN ĐỘNG TIÊU CHUẨN: $E^0 = \varphi^0_+ - \varphi^0_-$



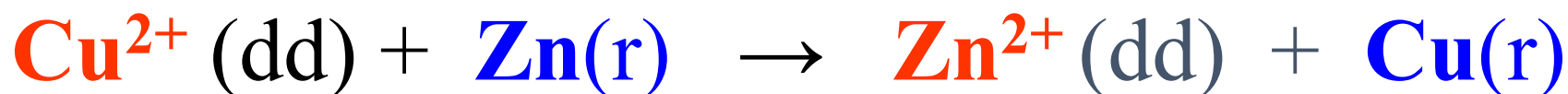
Anod (-)

Catod(+)



$$\varphi_{-} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] \uparrow$$

$$\varphi_{+} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \downarrow$$



Lúc ban đầu: $\varphi_{-} < \varphi_{+} \rightarrow E = \varphi_{+} - \varphi_{-} > 0 \rightarrow \Delta G_{\text{pur}} = -nEF < 0$

Khi pin hoạt động: $\varphi_{-} \uparrow \quad \varphi_{+} \downarrow \rightarrow E \downarrow$

Pin ngừng hoạt động: $\varphi_{-} = \varphi_{+} \rightarrow E = 0$

$$\rightarrow \Delta G_{\text{pur}} = 0 \rightarrow Q_{\text{cb}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{cb}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{cb}}} = K_{\text{cb}}$$

SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

(cathode; reduction)

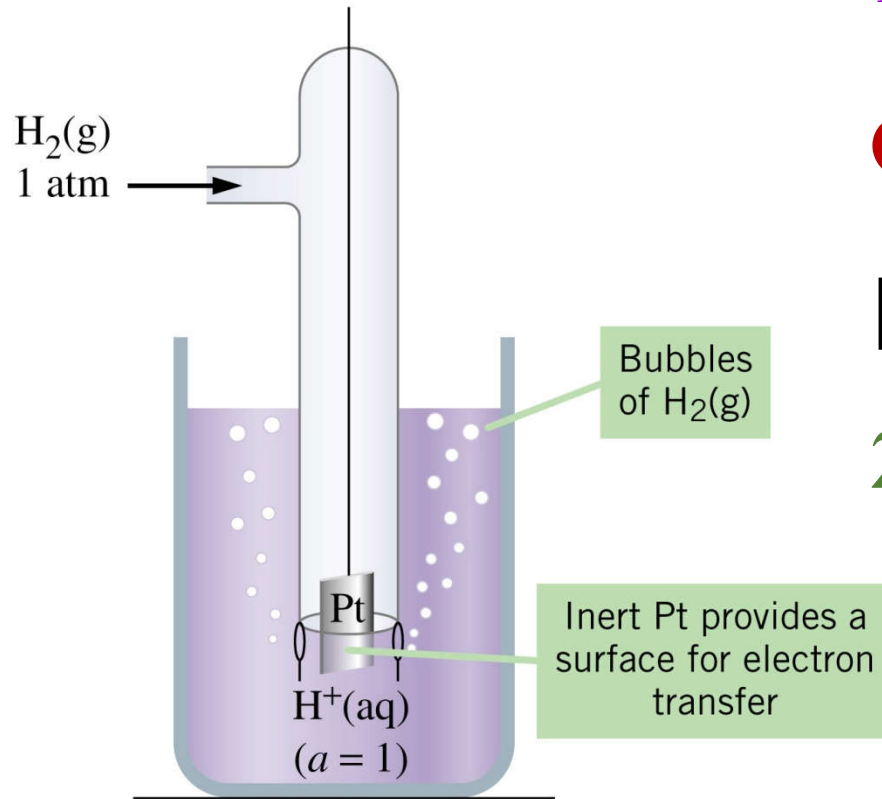


$$E^0_{\text{pin}} = \varphi^0_{\text{Cu}} - \varphi^0_{\text{Zn}} = 1,1\text{V}$$

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

$$E^0_{\text{pin}} = \varphi^0_+ - \varphi^0_-$$

ĐIỆN CỰC HYDRO TIÊU CHUẨN

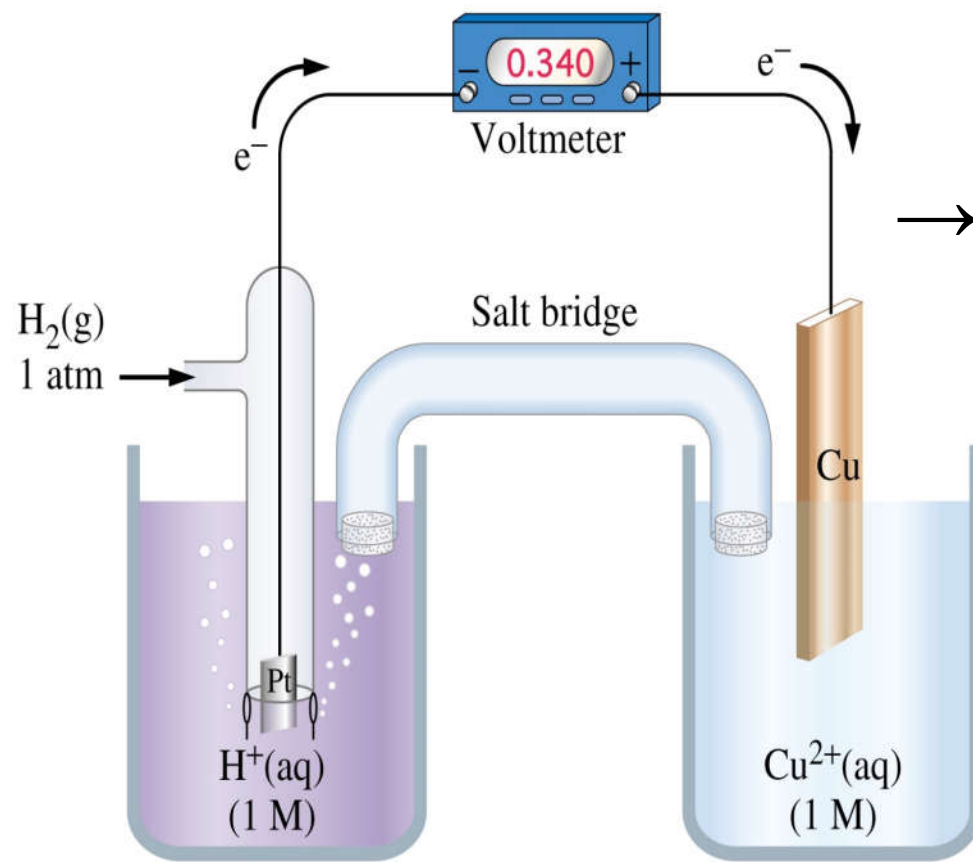


$$\varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = 0\text{V}$$

$$[\text{H}^+] = 1\text{M} ; P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$$

$$25^\circ\text{C}$$

$$E^0 = \varphi^0_{+}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^0_{-}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,34\text{V}$$



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

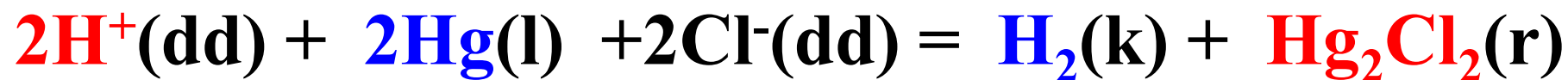
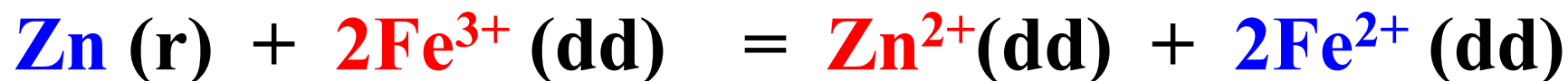
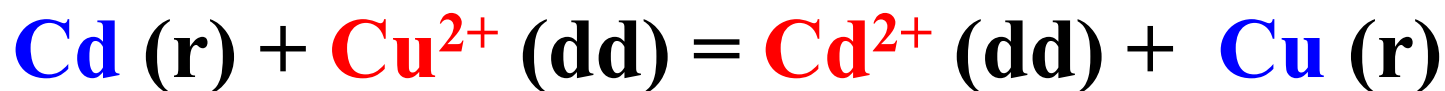
THỂ KHỬ CHUẨN CỦA MỘT SỐ ĐIỆN CỰC Ở 25°C

Reduction Half-Reaction	E° , Volts	Reduction Half-Reaction	E° , Volts
Acidic Solution		Acidic Solution	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.866	$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.075	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.763	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.277
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.455	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.20	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800	Basic Solution	
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695	$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17		
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154		

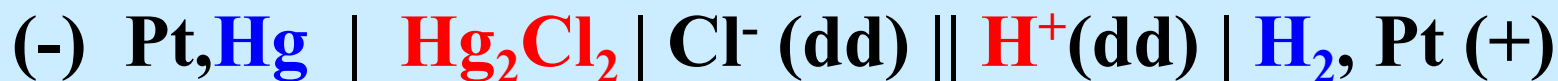
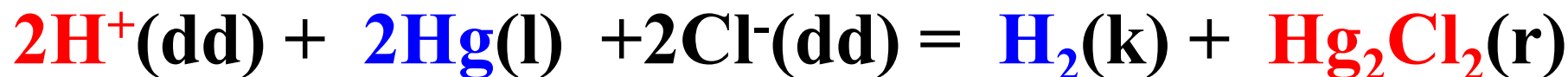
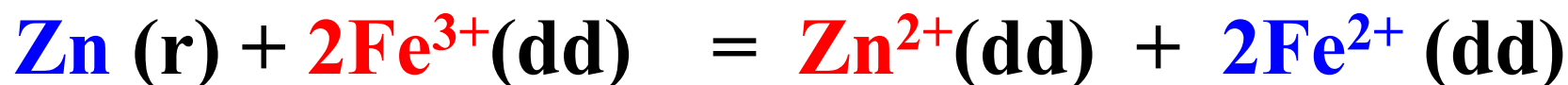
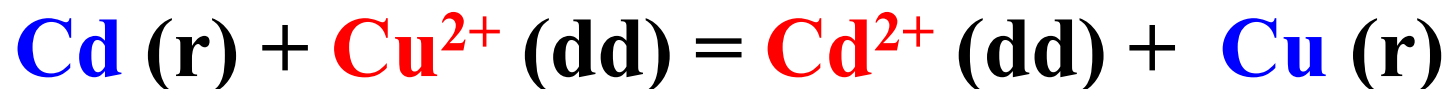
PHÂN LOẠI CÁC CHẤT OXY HÓA-KHỬ

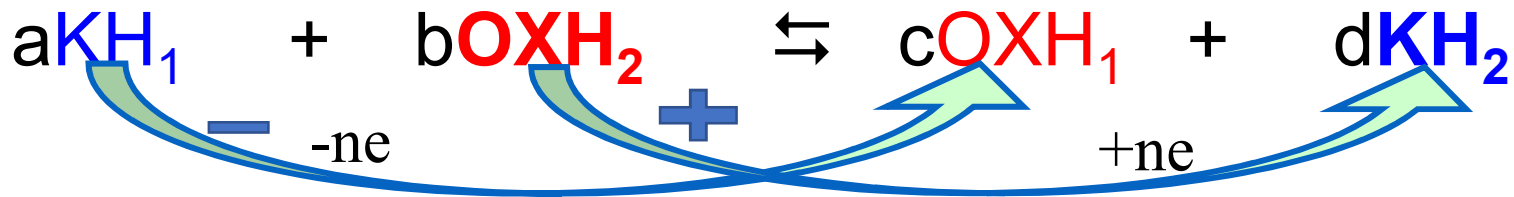
Phân loại	Khoảng thế	Ví dụ
Chất OXH mạnh	$> 1,5V$	MnO_4^- , O_3 , F_2
Chất OXH trung bình	$+1,0V \dots +1,5V$	CrO_4^{2-} , MnO_2 , Cl_2
Chất OXH yếu	$+0,5V \dots +1,0V$	I_2 , Fe^{3+} , Ag^+
Chất KHỬ yếu	$\pm 0V \dots +0,15V$	Sn^{2+} , Cu , HI
Chất KHỬ trung bình	$-0,5V \dots \pm 0V$	H_2S , Fe , H_2
Chất KHỬ mạnh	$< - 0,5V$	Na , Al , Zn

ÁP DỤNG. Lập pin trong đó xảy ra các phản ứng:



ÁP DỤNG. Lập pin trong đó xảy ra các phản ứng:





$$\Delta G = -A_{\max}' = -qE = -nN_A eE = -nFE = -nF(\varphi_+(2) - \varphi_-(1))$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -nF(\varphi_+^0(2) - \varphi_-^0(1))$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q \quad Q = \frac{[\text{OXH}_1]^c [\text{KH}_2]^d}{[\text{KH}_1]^a [\text{OXH}_2]^b}$$

$$\rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C, } E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg Q \text{ [V]}$$

SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

$$\Delta G \text{ [J]} = -nEF \quad \text{với } F = 96500 [\text{C/mol}] = 96500 [\text{J/Vmol}]$$

$$RT/F \ln = (RT/F) \cdot 2,303 \lg = 0,059 \text{ [V]}$$

QUAN HỆ GIỮA HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀ SUẤT ĐIỆN ĐỘNG TIÊU CHUẨN

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

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

$$F = 96500[\text{J/Vmol}]$$

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

$$T [\text{K}]$$

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

Ở 25°C

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

ÁP DỤNG. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G^0_{298} = -61,76\text{kJ}$

1. Tính hằng số cân bằng của pư ở 25°C :



2. Xác định điều kiện tỉ số $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$ để pư (2) đổi chiều.

3. Khi $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$ hãy xác định chiều phản ứng, viết kí hiệu pin và tính suất điện động E ở 25°C .

4. Tính thế đẳng áp tạo thành chuẩn của Cd^{2+} cho biết

$$(\Delta G^0_{298})_{\text{tt Fe}^{2+}(\text{dd})} = -84,9\text{kJ/mol}.$$

5. Hãy tính ΔG^0_{298} của pư: $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+}(\text{dd}) + \text{Cd}(\text{r})$ (3)

Áp dụng. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1) ; $\Delta G_{298}^0 = -61,76[\text{kJ}]$

1. Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 25^0C :



$$K_{\text{cb}} = 22 \quad (\text{ở } 25^0\text{C})$$

Áp dụng. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G_{298}^0 = -61,76[\text{kJ}]$
1. $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) = \text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd})$ (2); $K = 22$ (ở 25°C)

2. Xác định điều kiện tỉ số $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$ để pư (2) đổi chiều.

$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} > 22$: phản ứng tự phát theo chiều nghịch.

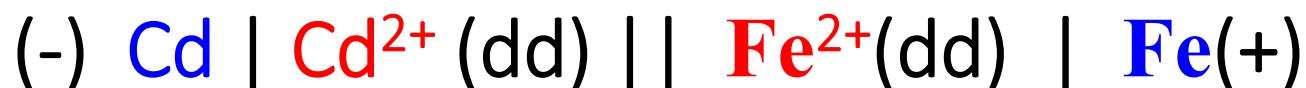
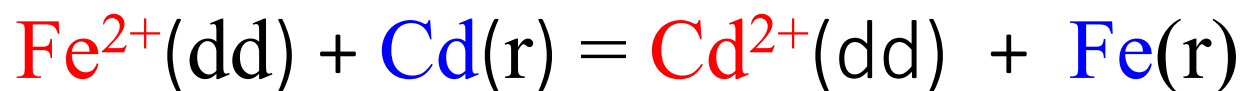
Áp dụng. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$

$\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G_{298}^0 = -61,76[\text{kJ}]$

1. $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) = \text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd})$ (2); $K = 22$ (ở 25°C)

2. $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} > 22$: pư có khả năng tự phát theo chiều nghịch.

3. Khi $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$ hãy xác định chiều pư (2), viết ký hiệu pin và tính E ở 25°C



$$E = +0,019\text{V}$$

Áp dụng. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G_{298}^0 = -61,76[\text{kJ}]$
 $1. \text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) = \text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd})$ (2); $K=22$ (ở 25°C)

4. Tính thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của $\text{Cd}^{2+}(\text{dd})$ cho biết $(\Delta G_{298}^0)_{\text{tt Fe}^{2+}(\text{dd})} = -84,9\text{kJ/mol}$

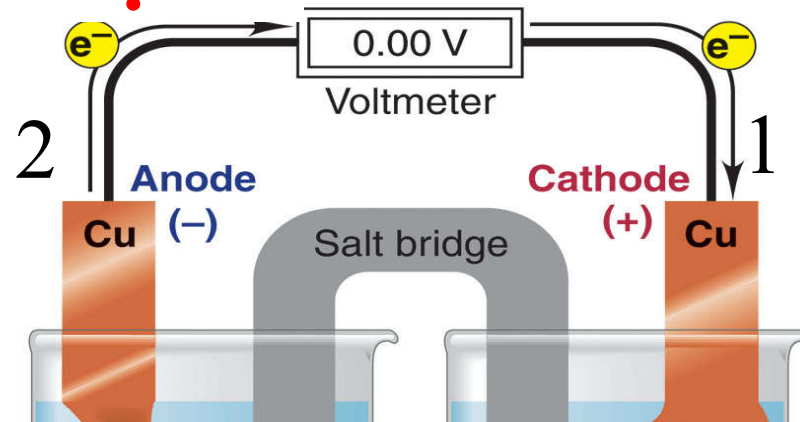
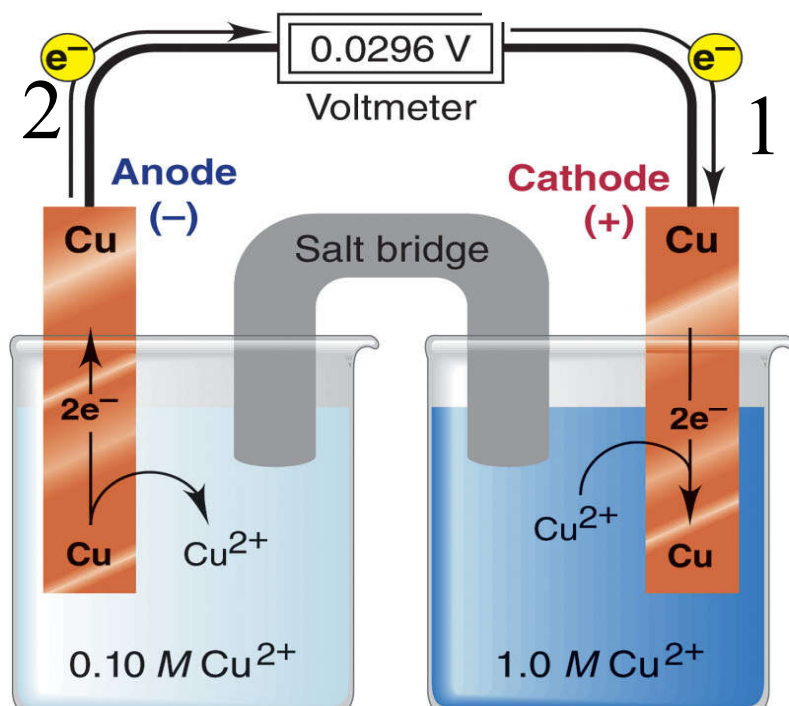
$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{tt Cd}^{2+}(\text{dd})} = -77,18 \text{ kJ}$$

Áp dụng. Cho $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Fe}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G_{298}^0 = -61,76[\text{kJ}]$
 $1. \text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) = \text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd})$ (2); $K = 22$ (ở 25°C)

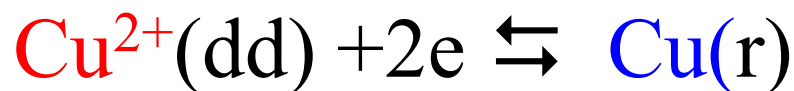
5. Hãy tính ΔG_{298}^0 pư: $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (3)

$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{pư 3}} = -69,48\text{kJ}$$

PIN NỒNG ĐỘ



Quá trình khử:

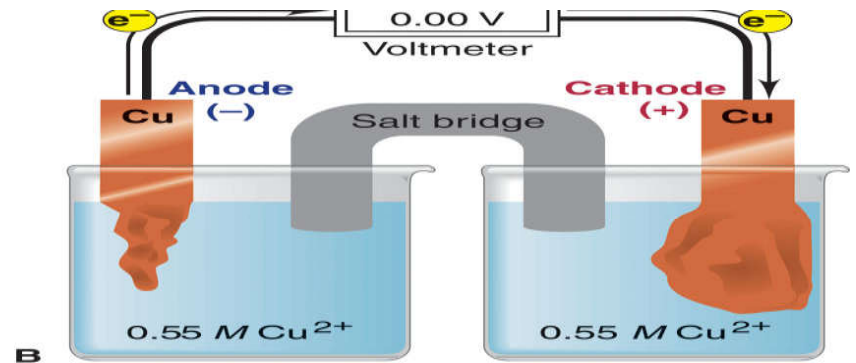
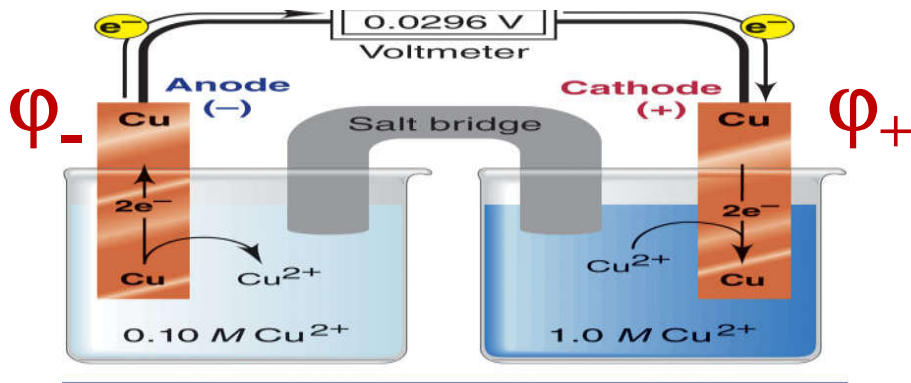


Ở 25°C

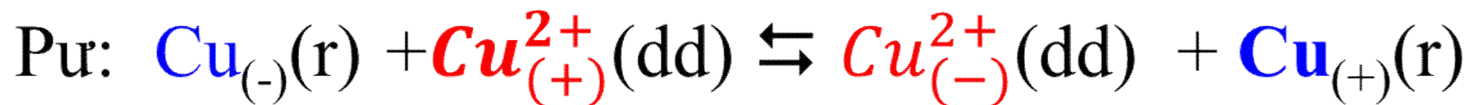
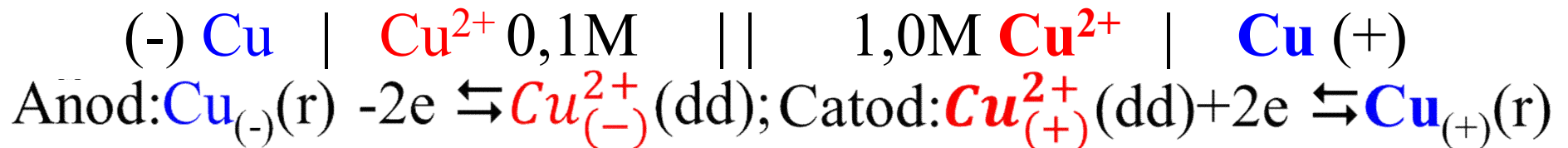
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

→ $\varphi_1 > \varphi_2$ → (1) cực dương và (2) cực âm

(-) **Cu** | **Cu²⁺**; 0,1M || 1,0M ; **Cu²⁺** | **Cu** (+)



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \quad 25^\circ\text{C}$$



Ban đầu: $1,0\text{M} \quad 0,1\text{M} \rightarrow E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,0}{0,1} = 0,0296\text{V}$

Phản ứng: $x \quad x \rightarrow E \downarrow = \varphi_+ \downarrow - \varphi_- \uparrow$

Cân bằng: $1,0 - x \quad 0,1 + x \rightarrow E_{\text{cb}} = (\varphi_+)_{\text{cb}} - (\varphi_-)_{\text{cb}} = 0$

$(\varphi_+)_{\text{cb}} = (\varphi_-)_{\text{cb}} \rightarrow 1,0 - x = 0,1 + x \rightarrow x = 0,45\text{M} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{cb}} = 0,55\text{M}$