

CHUYÊN ĐỀ 18.1: PIN ĐIỆN HÓA – ĐIỆN PHÂN

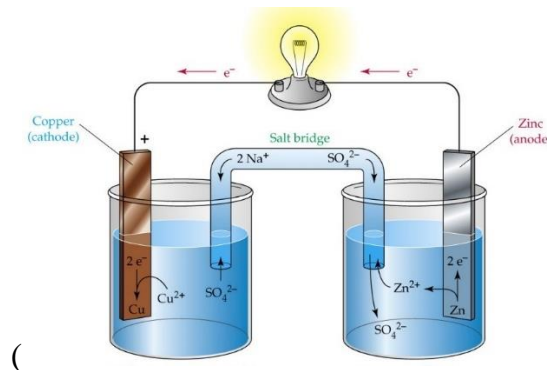
A. PIN GALVANI:

I. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN – PIN GALVANI

I.1. Pin Galvani

Hoá năng của phản ứng oxi hoá khử có thể chuyển thành nhiệt năng hay điện năng tùy thuộc vào cách tiến hành phản ứng. Ví dụ, với phản ứng: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ nếu thực hiện phản ứng bằng cách nhúng thanh kẽm vào dung dịch CuSO_4 (nghĩa là cho chất khử và chất oxi hoá tiếp xúc trực tiếp với nhau) thì hoá năng của phản ứng sẽ chuyển thành nhiệt năng ($\Delta H^\circ = -51,82 \text{ kcal}$). Trong trường hợp này các quá trình oxi hoá và khử sẽ xảy ra ở cùng một nơi và electron sẽ được chuyển trực tiếp từ Zn sang CuSO_4 .

Nhưng nếu nhúng thanh Zn vào dung dịch muối kẽm (ví dụ dung dịch ZnSO_4 1 M), nhúng thanh đồng vào dung dịch muối đồng (ví dụ dung dịch CuSO_4 1 M), hai thanh kim loại được nối với nhau bằng một dây dẫn, hai dung dịch sulfat được nối với nhau bằng một cầu muối, cầu muối là một ống hình chữ U chứa đầy dung dịch bão hoà của một muối nào đó, ví dụ: KCl , KNO_3 ... thì các quá trình khử và oxi hoá sẽ xảy ra ở hai nơi khác nhau và electron không chuyển trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+} mà phải đi qua một dây dẫn điện (mạch ngoài) làm phát sinh dòng điện. Ở đây, hoá năng đã chuyển thành điện năng. Một thiết bị như vậy được gọi là một **pin Galvani** hay một **nguyên tố Galvani**.



Hình 1. Pin Galvani Cu – Zn

*Giải thích hoạt động của pin:

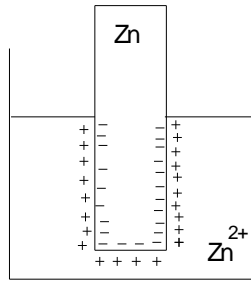
Pin gồm hai phần có cấu tạo giống nhau: đều gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Mỗi phần là một nửa pin.

Ta hãy xét nửa pin gồm thanh kẽm nhúng trong dung dịch muối kẽm.

Do Zn là một kim loại, có các electron hoá trị chuyển động khá tự do nên các nguyên tử Zn dễ dàng mất electron để thành ion dương:



Khi nhúng thanh Zn vào dung dịch, quá trình (1) xảy ra, các nguyên tử ở bề mặt thanh kim loại sẽ chuyển thành Zn^{2+} khuếch tán vào dung dịch, để các electron nằm lại trên bề mặt thanh Zn. Kết quả là trên bề mặt thanh Zn tích điện âm (các electron), còn lớp dung dịch gần bề mặt thanh Zn tích điện dương (các ion Zn^{2+}) tạo thành một lớp điện kép (Hình 2).



Hình 2. Sự hình thành lớp điện kép

Hiệu số điện thế giữa hai phân tích điện dương và âm của lớp điện kép chính là **thế khử** hay **thế điện cực** của cặp oxi hoá - khử Zn^{2+}/Zn .

Điều tương tự cũng xảy ra đối với nửa pin gồm thanh đồng nhúng trong dung dịch muối đồng.

Như vậy, mỗi một nửa pin sẽ có một điện thế xác định, độ lớn của điện thế phụ thuộc vào bản chất của kim loại, nồng độ của ion kim loại trong dung dịch, nhiệt độ. Một hệ như vậy được gọi là một **điện cực**.

Khi nối hai điện cực có điện thế khác nhau bằng dây dẫn điện, sẽ xảy ra quá trình cân bằng điện thế giữa hai điện cực do sự chuyển electron từ điện cực này sang điện cực khác, vì thế trong mạch xuất hiện dòng điện.

Đối với pin Cu – Zn đang xét, Zn là kim loại hoạt động mạnh hơn nên dễ cho electron hơn Cu, vì thế trên thanh Zn sẽ có nhiều electron hơn thanh Cu, vì thế điện cực Zn được gọi là điện cực âm, điện cực Cu được gọi là điện cực dương. Khi nối hai điện cực bằng dây dẫn, electron sẽ chuyển từ điện cực Zn sang điện cực Cu. Điều này dẫn đến:

- Ở điện cực Zn: cân bằng (1) sẽ chuyển dịch sang phải để bù lại số electron bị chuyển đi, làm thanh Zn bị tan dần ra. Nói cách khác, trên điện cực kẽm, quá trình oxi hoá Zn tiếp tục xảy ra.

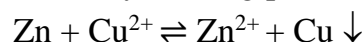
- Ở điện cực Cu: do có thêm electron chuyển từ điện cực Zn sang nên cân bằng $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$ (2) sẽ chuyển dịch sang trái, nghĩa là các ion Cu^{2+} trong dung dịch sẽ đến nhận electron trên bề mặt thanh Cu và chuyển thành Cu kim loại bám vào thanh Cu. Nói cách khác, trên điện cực đồng, xảy ra quá trình khử các ion Cu^{2+} : $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ (3)

Như vậy, trong toàn bộ pin xảy ra hai quá trình:

* Quá trình oxi hoá: $Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$ (1) xảy ra trên điện cực Zn (điện cực âm)

* Quá trình khử: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ (3) xảy ra trên điện cực Cu (điện cực dương)

Phương trình oxi hoá khử xảy ra trong pin:



Phản ứng này giống hệt phản ứng xảy ra khi cho Zn tác dụng trực tiếp với dung dịch $CuSO_4$. Việc bố trí tách biệt hai cặp oxi hoá khử thành hai điện cực cho phép lợi dụng sự chuyển electron giữa chất khử và chất oxi hoá để sản sinh ra dòng điện.

Như vậy: **pin là dụng cụ cho phép sử dụng sự trao đổi electron trong các phản ứng oxi hoá khử để sản sinh ra dòng điện.**

Trong các pin này, hoá năng đã chuyển thành điện năng nên chúng được gọi là pin điện hoá.

- Sự hoà tan Zn làm dư ion dương Zn^{2+} trong dung dịch ở điện cực kẽm, còn sự chuyển Cu^{2+} thành kết tủa đồng sẽ làm dư ion âm SO_4^{2-} trong dung dịch ở điện cực đồng. Hiện tượng này cản trở hoạt động của pin. Để khắc phục hiện tượng này, người ta nối hai điện cực bằng một cầu muối. Nhờ cầu muối, các ion có thể chuyển từ dung dịch này qua dung dịch khác, giúp cân bằng điện tích trong các dung dịch, và pin sẽ hoạt động cho đến khi thanh kẽm tan hết hay Cu^{2+} kết tủa hết.

Về mặt vật lý, việc nối hai dung dịch bằng cầu muối chính là để đóng kín mạch điện.

Pin galvanic Cu - Zn được biểu diễn một cách đơn giản bằng sơ đồ sau:



Hay: $(-) Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu (+)$

Trong trường hợp tổng quát, pin galvanic được ký hiệu như sau:



Như vậy, một pin được tạo thành từ việc ghép hai điện cực của hai cặp oxi hoá khử có thể khử khác nhau.

I.2 Một số loại điện cực:

1. Điện cực kim loại : Điện cực kim loại là một hệ gồm kim loại M nhúng và dung dịch chứa cation M^{n+} . Trên bề mặt điện cực có cân bằng



Điện cực kim loại được ký hiệu là : $M^0 \mid M^{n+}, C$

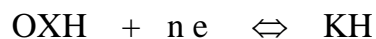
Ví dụ : $Zn \mid Zn^{2+}, C$ $Cu \mid Cu^{2+}, C$

C : là nồng độ mol/l của M^{n+} trong dung dịch , đối với điện cực chuẩn $C = 1M$

2. Điện cực oxi hóa - khử : Là loại điện cực trong đó chất làm điện cực là một chất trơ (Pt, than chì) , không tham gia phản ứng điện cực mà là nơi trao đổi electron giữa chất oxi hóa và chất khử nằm trong dung dịch . Chất làm điện cực trơ thường là platin hay than chì. Chất oxi hóa và chất khử có thể là chất khí hay các ion nằm trong dung dịch .

Nhúng một thanh platin vào dung dịch có cặp oxi/hk , lúc này có thể xảy ra các trường hợp sau .

- Nếu khả năng thu electron của dạng oxi hóa mạnh , dạng oxi sẽ lấy một số electron của thanh platin và biến thành dạng khử tương ứng .



Làm cho thanh platin tích điện dương , dung dịch tích điện âm và điện cực có thể dương so với dung dịch

- Nếu khả năng khử của dạng khử mạnh hơn, nó sẽ nhường một số electron cho thanh platin và biến thành dạng oxi hóa tương ứng .



Làm cho thanh Pt tích điện âm , dung dịch tích điện dương, do đó thanh Pt có điện thế âm so với dung dịch . Thế điện cực oxi - kh thường được gọi tắt là thế oxi - kh

Ví dụ : khi nhúng thanh platin vào dung dịch có chứa đồng thời hai muối FeSO_4 và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tức là dung dịch có cặp oxi – kh $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ta được điện cực oxi – kh có ký hiệu là : $(\text{Pt}) \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và phản ứng điện cực là : $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

3. Điện cực calomen: Điện cực gồm thủy ngân (Hg), calomen (Hg_2Cl_2) và dung dịch chứa chất điện ly có ion Cl^- (KCl, NaCl ...).

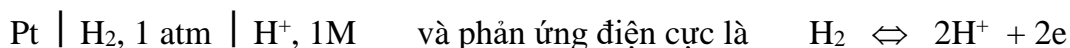
Phản ứng oxi – kh xảy ra trên điện cực calomen (vì thủy ngân lỏng nên dùng thêm một dây platin nhúng vào thủy ngân và nối với một dây dẫn ra ngoài)



Điện cực calomen ký hiệu là : $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-, \text{C}$

Điện cực này có ưu điểm là điện thế ổn định

4. Điện cực hydrogen : Điện cực hydrogen là một điện cực khí thuộc loại điện cực oxi – kh . Điện cực gồm một tấm Pt phủ muối platin nhúng vào dung dịch axit chứa ion H^+ , đựng trong ống thủy tinh đã được dẫn vào một luồng khí hydro có một áp suất P xác định . Điện cực khí hydro được ký hiệu là :



II. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN:

- Suất điện động của pin là giá trị của hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin.
- Suất điện động của pin được tính bằng hiệu số điện thế giữa điện cực dương và điện cực âm:

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

Cường độ của một cặp oxi hoá khử được đặc trưng bởi **thế khử** của nó. Trong một cặp Ox/Kh, khi Ox là chất oxi hoá mạnh thì Kh là chất khử yếu, cân bằng: $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Kh}$ sẽ chuyển dịch mạnh về phía phải, làm hằng số cân bằng $K = \frac{[\text{Kh}]}{[\text{Ox}]}$ có giá trị lớn nên

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \text{ càng âm.}$$

ΔG của hệ bằng công có ích A' do hệ sinh ra. Trong phản ứng oxi hoá khử đang xét, công có ích A' là công chuyển n mol electron trong điện trường có hiệu điện thế ΔE :

$$A' = - nF \cdot \Delta E$$

với: * F là điện tích của 1 mol electron, được gọi là hằng số Faraday; $F = 96500 \text{ C} = 23,06 \text{ kcal}$

* ΔE là hiệu số điện thế giữa dạng khử và dạng oxi hoá, được gọi là **thế khử** của cặp Ox/Kh, thường được ký hiệu là **E (V)** hay ϕ (V). Vậy:

$$\boxed{\Delta G = - nF \cdot E}$$

Ta thấy: khi **dạng oxi hoá của cặp Ox/Kh càng mạnh**, cân bằng: $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Kh}$ sẽ càng chuyển dịch mạnh về phía phải, làm ΔG càng âm, tức **E càng có giá trị dương lớn**.

Về mặt nhiệt động học, E đặc trưng cho trạng thái cân bằng khử nên E được gọi là **thế khử**. Thế khử E còn được gọi là **thế oxi hoá - khử** (ngụ ý đặc trưng cho quá trình oxi hoá khử

nói chung), hay **thế điện cực** (ngụ ý việc xác định thế khử bằng thực nghiệm được thực hiện bằng cách đo thế của các điện cực tương ứng) và được ký hiệu là: $E_{Ox/Kh}$.

Thế khử tiêu chuẩn $E^{\circ}_{Ox/Kh}$ của các cặp Ox/Kh được tính ở điều kiện:

$$T = 298^{\circ}\text{K}; \quad P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}; \quad [Ox] = [Kh] = 1 \text{ M}$$

Theo quy ước: $E^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0 \text{ (V)}$.

Thế khử tiêu chuẩn của các cặp Ox/Kh được cho trong các sổ tay Hoá học.

Từ hệ thức: $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$

Ta có: $-nF.E = -nF.E^{\circ} + RT \ln K$, với E là thế khử ở điều kiện bất kỳ.

$$\Rightarrow \quad \boxed{E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K} \quad \text{hay:} \quad \boxed{E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Kh]}{[Ox]}}$$

Trong biểu thức trên, nếu: $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$ thì $F = 23060 \text{ cal}$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K} \quad \text{thì} \quad F = 96500 \text{ J}$$

Nếu $T = 298^{\circ}\text{K}$, thay $\ln = 2,303 \lg$ và các giá trị R, F vào biểu thức trên, ta có:

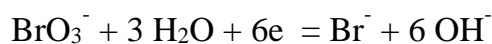
$$\boxed{E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Kh]}{[Ox]}}$$

Các phương trình trên được gọi là **phương trình Nernst**.

- Với các cặp Ox/Kh kiểu: $M^{n+} + ne = M_{(r)}$, phương trình Nernst có dạng: $E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg$

$$\frac{1}{[M^{n+}]}$$

- Nếu phản ứng oxi hoá khử có ion H^+ hay OH^- tham gia, ví dụ:



$$\text{thì:} \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$E_{BrO_3^-/Br^-} = E^{\circ}_{BrO_3^-/Br^-} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Br^-][OH^-]^6}{[BrO_3^-]}$$

- Nếu có chất khí, ví dụ phản ứng: $2 H_3O^+ + 2e = H_{2(k)} + 2 H_2O$

$$\text{thì:} \quad E_{H_3O^+/H_2} = E^{\circ}_{H_3O^+/H_2} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{H_2}}{[H_3O^+]^2}, \quad \text{với } P_{H_2} \text{ là áp suất riêng phần của } H_2 \text{ (atm).}$$