

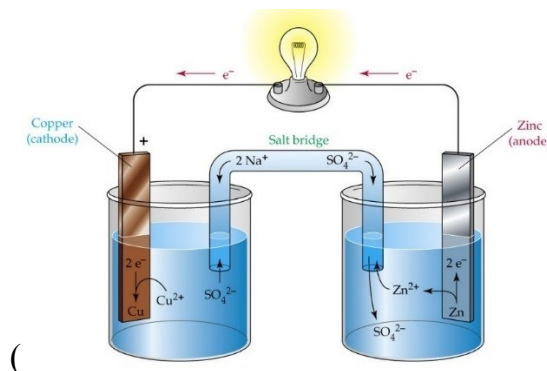
A. PIN GALVANI:

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

I.1. Pin Galvani

Hóa 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 hóa 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, hóa năng đã chuyển thành điện năng. Một thiết bị như vậy được gọi là một **pin Galvani** hay một **nguyên tố Galvani**.



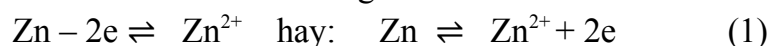
Hình 1. Pin Galvani Cu – Zn

*Giải thích hoạt động của pin:

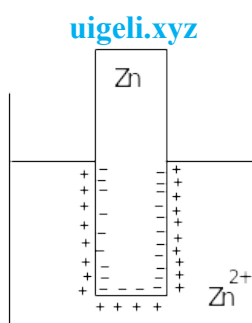
Pin gồm hai phần có cấu tạo giống nhau: đều gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Mỗi phần là một nửa pin.

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 phần 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.

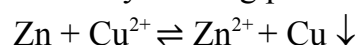
- Ở điện cực Cu: do có thêm electron chuyển từ điện cực Zn sang nên cân bằng $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (2) sẽ chuyển dịch sang trái, nghĩa là các ion Cu^{2+} trong dung dịch sẽ đến nhận electron trên bề mặt thanh Cu và chuyển thành Cu kim loại bám vào thanh Cu. Nói cách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

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

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

* Quá trình khử: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (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: $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} (+)$

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 thế 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 : $\text{M}^0 \mid \text{M}^{n+}, C$

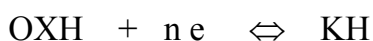
Ví dụ : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}, C$ $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}, C$

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

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 ...).

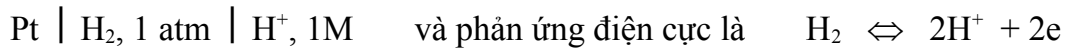
Phản ứng oxi – kh xảy ra trên điện cực calomen (vì thuỷ ngân lỏng nên dùng thêm một dây platin nhúng vào thuỷ ngân và nối với một dây dẫn ra ngoài)



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 thuỷ 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:

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

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:

$$\Delta G = - nF \cdot E$$

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: $E_{\text{Ox/Kh}}$.

Thế khử tiêu chuẩn $E^0_{\text{Ox/Kh}}$ của các cặp Ox/Kh được tính ở điều kiện:

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

Theo quy ước: $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ (V)}$.

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.

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

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

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

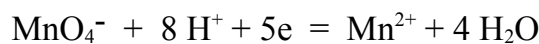
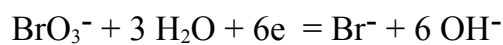
Nếu $T = 298^\circ\text{K}$, thay $\ln = 2,303 \lg$ và các giá trị R, F vào biểu thức trên, ta có:

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

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:



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

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

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

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

III. THẾ ĐIỆN CỰC:

III.1. Điều kiện tiêu chuẩn của các loại điện cực

Một điện cực được coi là ở điều kiện tiêu chuẩn khi:

- Nồng độ (chính xác là hoạt độ) của ion hoặc phân tử chất tham gia phản ứng điện cực bằng 1 M. Nếu là chất khí thì áp suất riêng phần (chính xác là hoạt áp riêng phần) của khí đó bằng 1 atm.
- Nhiệt độ xác định.

Ví dụ: Điện cực chuẩn của Zn là một thanh kẽm nhúng trong dung dịch Zn^{2+} 1 M.

Điện cực chuẩn của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là điện cực gồm dây Pt nhúng trong dung dịch có $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$.

Có những điện cực mà **chất tham gia phản ứng điện cực tan ít trong nước**. Ví dụ:

- Điện cực Ag nhúng trong dung dịch KCl có kết tủa AgCl, được ký hiệu: Ag/AgCl, KCl. Phản ứng của điện cực này như sau: $\text{AgCl} \downarrow + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Điều kiện chuẩn của điện cực: nhiệt độ xác định, dung dịch Cl^- 1 M bão hoà AgCl.

- Điện cực calomen Hg/Hg₂Cl₂, KCl: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$

Điều kiện chuẩn của điện cực: nhiệt độ xác định, dung dịch Cl^- 1 M bão hoà Hg₂Cl₂.

III. 2. Thế điện cực và thế điện cực chuẩn: Ta đã biết , suất điện động của pin bằng hiệu số điện thế của hai điện cực (khi không phóng điện)

$$E = E_+ - E_-$$

Như vậy, ứng với một nửa phản ứng oxi – kh , mỗi điện cực có một điện thế xác định gọi là thế điện cực (E_+ hay E_-). Thế của điện cực chuẩn gọi là thế điện cực chuẩn hay thế chuẩn của điện cực. Trong thực tế người ta chỉ đo được hiệu số điện thế của hai điện cực , mà không đo được trực tiếp thế của mỗi điện cực ứng với nửa phản ứng oxi – kh .

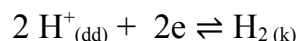
Vì vậy , muốn thành lập một thang thế điện cực , người ta phải chọn một điện cực tham chiếu với một thế điện cực qui ước xác định làm mốc sau đó đo hiệu số điện thế giữa điện cực cần xét và điện cực tham chiếu. Trên cơ sở đó người ta xác định thế điện cực riêng tương đối của các điện cực khác.

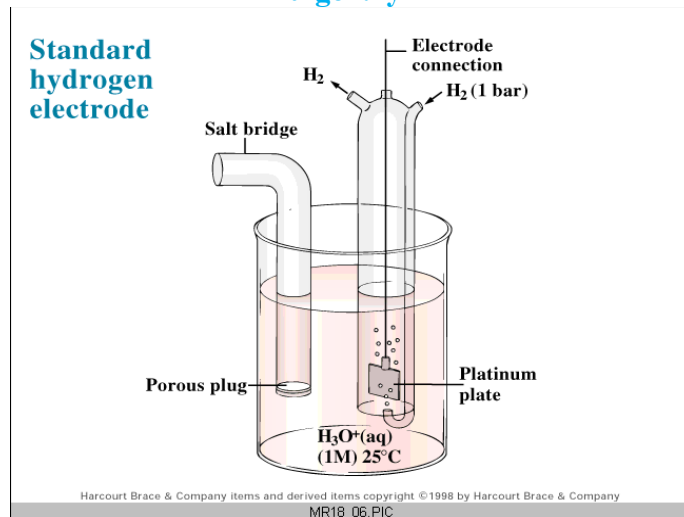
Theo qui ước quốc tế , điện cực chuẩn hydrogen được chọn làm điện cực tham chiếu

III.3. Điện cực tiêu chuẩn Hydrogen :

“ Điện cực chuẩn hydrogen là điện cực hydro làm việc ở điều kiện $t^0\text{C} = 25^0\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ và $[\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$. Thế điện cực này được qui ước bằng $0 \text{ E}^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ V}$.

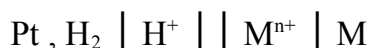
Phản ứng ở điện cực hydrogen:





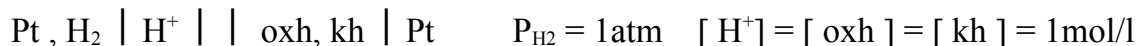
Hình 3. Điện cực tiêu chuẩn hydrogen

III.4. Thế điện cực chuẩn của kim loại : Là sức điện động của pin tạo bởi điện cực làm bằng kim loại đó (ghi bên phải) nhúng vào dung dịch muối của nó có nồng độ ion kim loại bằng 1mol/l và điện cực tiêu chuẩn hydrogen (ghi bên trái)



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

III.5. Thế điện cực oxi/kh : Là sức điện động của pin tạo bởi điện cực platinum (ghi bên phải) nhúng vào dung dịch của cặp oxi hóa - khử có nồng độ mỗi dạng bằng 1mol/l và điện cực hydro (ghi bên trái)



Như vậy muốn đo thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại, thế điện cực oxi hóa / khử tiêu chuẩn ta phải đo sức điện động và xác định chiều dòng điện của pin .

Ví dụ : Muốn đo thế điện cực tiêu chuẩn của Zn ta lập pin



Thực nghiệm cho thấy khi pin làm việc , ở mạch ngoài electron chuyển từ điện cực Zn sang điện cực tiêu chuẩn hydrogen, do đó dòng điện theo chiều ngược lại , nên cực hydrogen là cực dương (+) và điện cực kẽm là cực âm (-). Sức điện động của pin này đo được 0,763V

$$E^0 = E^0_+ - E^0_- = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,763\text{V}$$

$$\text{Vậy : } E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763\text{V}$$

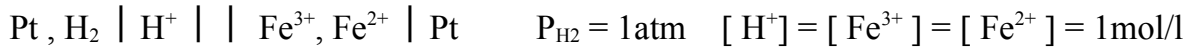
Điện cực kẽm tích điện âm hơn (dấu -) so với điện cực tiêu chuẩn hydro , chứng tỏ rằng Zn hoạt động mạnh hơn hydro

Khi pin làm việc : Ở cực âm (cực Zn) xảy ra sự oxi hóa kẽm $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

Ở cực dương(điện cực tiêu chuẩn hydro) ion H⁺ bị khử $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

Vậy phản ứng xảy ra khi pin làm việc là : $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

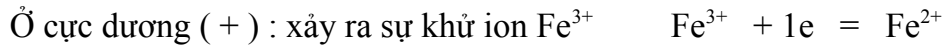
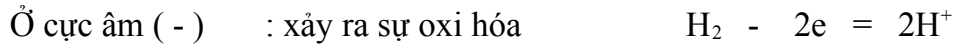
Ví dụ : Đo thế điện cực của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ta lập pin



Thực nghiệm cho thấy khi pin làm việc, ở mạch ngoài electron chuyển từ hydrogen sang điện cực oxi hóa - khử, do đó cực oxi hóa- khử là cực dương (+), điện cực tiêu chuẩn hydrogen là cực âm (-). Sức điện động của pin này bằng 0,771V

$$E^0 = E^0_+ - E^0_- = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0 = 0,771\text{V}$$

$$\text{Vậy } E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,771\text{V}$$



Bằng cách đo tương tự và sắp xếp theo thứ tự thế điện cực chuẩn ta thu được bảng thế điện cực. Qua bảng thế điện cực chuẩn chúng ta rút ra được một số nhận xét quan trọng sau về tính hoạt động của các cặp oxi/kh trong dung dịch nước

- Thế điện cực của cặp nào càng nhỏ (trị số đại số) thì dạng khử hoạt động càng mạnh còn dạng oxi hóa của nó hoạt động càng kém, ngược lại cặp có thế điện cực càng lớn thì dạng oxi hóa hoạt động càng mạnh còn dạng khử của nó hoạt động càng kém.
- Cặp oxi/kh nào có thế điện cực tiêu chuẩn lớn thì dạng oxi hóa của nó có thể oxi hóa dạng khử của cặp có thế điện hóa nhỏ hơn



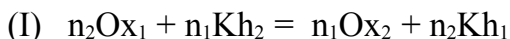
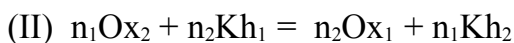
IV. MỘT SỐ ỨNG DỤNG:

IV.1. Chiều của phản ứng oxi hoá khử

Giả sử có hai cặp Ox/Kh: (1) $\text{Ox}_1 + n_1e = \text{Kh}_1$; E_1

(2) $\text{Ox}_2 + n_2e = \text{Kh}_2$; $E_2 < E_1$

Khi trộn các dạng oxi hoá và dạng khử của hai cặp, có hai khả năng phản ứng:



Ta có:

$$\begin{aligned} \text{➤ (I)} &= n_2.(1) - n_1.(2) \Rightarrow \Delta G_{\text{I}} = n_2.\Delta G_1 - n_1.\Delta G_2 = \\ &= -n_2.n_1F.E_1 - (-n_1.n_2F.E_2) = -n_2.n_1F(E_1 - E_2) < 0 \end{aligned}$$

(vì $E_2 < E_1$), nên phản ứng (I) tự xảy ra.

$$\begin{aligned} \text{➤ (II)} &= n_1.(2) - n_2.(1) \Rightarrow \Delta G_{\text{II}} = n_1.\Delta G_2 - n_2.\Delta G_1 = \\ &= -n_1.n_2F.E_2 - (-n_2.n_1F.E_1) = -n_2.n_1F(E_2 - E_1) > 0 \end{aligned}$$

(vì $E_2 < E_1$), nên phản ứng (II) không xảy ra.

Vậy:

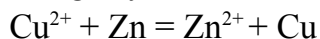
Nếu có hai cặp Ox_1/Kh_1 , E_1 và Ox_2/Kh_2 , E_2 với $E_1 > E_2$ thì phản ứng oxi hoá khử giữa chúng sẽ xảy ra theo chiều: $\text{Ox}_1 + \text{Kh}_2 = \text{Ox}_2 + \text{Kh}_1$

Tức: Dạng oxi hoá của cặp có thế khử lớn tác dụng với dạng khử của cặp có thế khử bé.

Ví dụ 1: Cho hai cặp Ox/Kh: Cu^{2+}/Cu và Zn^{2+}/Zn với $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,35 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$. Hãy viết phản ứng xảy ra giữa hai cặp Ox/Kh đó ở điều kiện tiêu chuẩn.

Giải:

$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ nên Zn có tính khử mạnh hơn Cu, Cu^{2+} có tính oxi hoá mạnh hơn Zn^{2+} , ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra là:



Ví dụ 2: Nếu trộn lẫn hai dung dịch có chứa các cặp oxi hoá khử: $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ và $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ở điều kiện tiêu chuẩn thì sẽ xảy ra phản ứng gì? Biết: $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ V}$.

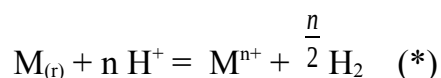
Giải:

$E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} > E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ nên Cl_2 có tính oxi hoá mạnh hơn I_2 , I^- có tính khử mạnh hơn Cl^- . Phản ứng xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn là: $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$.

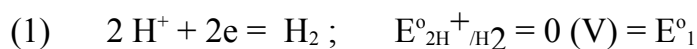
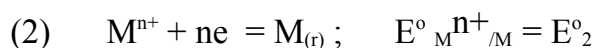
Ví dụ 3: Tìm hiểu bản chất của dãy BekeTOP: Dãy sắp xếp các kim loại theo thứ tự thế khử tăng dần, những kim loại đứng sau hydrogen (có thể khử dương) không đẩy được hydrogen ra khỏi axit.

Giải:

Phản ứng đẩy hydro khỏi axit của các kim loại được biểu diễn như sau:



Phản ứng này bao gồm hai bán phản ứng:



Ta có: $(*) = \frac{n}{2} (1) - (2)$

$$\begin{aligned} \text{Ở điều kiện tiêu chuẩn: } \Delta G^\circ_* &= \frac{n}{2} \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2 = \\ &= -\frac{n}{2} \cdot 2F \cdot E^\circ_1 - (-nF \cdot E^\circ_2) = nF \cdot E^\circ_2 \end{aligned}$$

Để phản ứng (*) tự xảy ra, ta phải có: $\Delta G^\circ_* < 0$ hay $E^\circ_2 < 0$.

Vậy tất cả các kim loại có thể khử âm đều có thể đẩy được hydrogen ra khỏi axit, và ngược lại, các kim loại có thể khử dương không đẩy được hydrogen ra khỏi axit.

Ví dụ 4: Cho: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $E^\circ = 0,77 \text{ V}$



Hỏi ở điều kiện tiêu chuẩn Fe^{3+} có thể oxi hoá Br_2 thành Br^- không?

Giải:

$E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ nên ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng giữa hai cặp oxi hoá khử này sẽ tự xảy ra theo chiều: $\text{Br}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} = 2 \text{Br}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$

Nghĩa là Fe^{3+} không thể oxi hoá Br_2 thành Br^- .

Giải cách khác:

Nếu Fe^{3+} có thể oxi hoá Br_2 thành Br^- , ta có phản ứng: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Br}^- = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$

Phản ứng trên có:

$$\Delta G^{\circ} = 2.\Delta G^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \Delta G^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}} = -2F.E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2F.E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}} = -2F(E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}}) = -2F(0,77 - 1,08) = -2F(-0,31) > 0 : \text{phản ứng trên không thể xảy ra.}$$

Ví dụ 5: Xác định chiều của phản ứng: $2 \text{Hg} + 2 \text{Ag}^{+} \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$

Ở các điều kiện sau: a/ $[\text{Ag}^{+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

b/ $[\text{Ag}^{+}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$

Biết: $E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$.

Giải:

Phản ứng trên gồm hai bán phản ứng: $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$; $E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 \text{ V} = E^{\circ}_1$

$\text{Ag}^{+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$; $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V} = E^{\circ}_2$

a/ $[\text{Ag}^{+}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E^{\circ}_1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 0,79 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,1} = 0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E^{\circ}_2 - 0,059 \lg \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]} = 0,80 - 0,059 \lg \frac{1}{10^{-4}} = 0,56 \text{ V}$$

Như vậy: $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} > E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}$ nên phản ứng trên xảy ra theo chiều nghịch.

b/ $[\text{Ag}^{+}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E^{\circ}_1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 0,79 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-4}} = 0,67 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E^{\circ}_2 - 0,059 \lg \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]} = 0,80 - 0,059 \lg \frac{1}{0,1} = 0,74 \text{ V}$$

Như vậy: $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} > E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}$ nên phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận.

Ví dụ 6: Cho phản ứng: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{I}^{-} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Hãy xác định chiều của phản ứng trên ở điều kiện tiêu chuẩn khi: a/ $\text{pH} = 0,1$; b/ $\text{pH} = 4$.

Biết: $E^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_4+2\text{H}^{+}/\text{HAsO}_2+2\text{H}_2\text{O}} = 0,56 \text{ V} = E^{\circ}_1$

$E^{\circ}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}} = 0,54 \text{ V} = E^{\circ}_2$

Giải:

Phản ứng: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{I}^{-} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Bao gồm hai bán phản ứng: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; E_1

$\text{I}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{I}^{-}$; $E_2 = E^{\circ}_2 = 0,54 \text{ V}$

a/ Ở điều kiện tiêu chuẩn khi $\text{pH} = 0,1$: $[\text{H}^{+}] = 10^{-0,1} \text{ M}$

$$E_1 = E^{\circ}_1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HAsO}_2]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4].[\text{H}^{+}]^2} = 0,56 - \frac{0,059}{2} \lg 10^{-0,2} = 0,554 \text{ V} > E^{\circ}_2$$

Nên phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

b/ Ở điều kiện tiêu chuẩn khi pH = 4: $[H^+] = 10^{-4} M$

$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[HAsO_2]}{[H_3AsO_4] \cdot [H^+]^2} = 0,56 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-8}} = 0,32 V < E^\circ_2$$

Nên phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Ví dụ 7: Xét chiều của phản ứng: $2 Cu^{2+} + 4 I^- \rightleftharpoons 2 CuI_{(r)} + I_{2(r)}$ ở 298°K, trong dung dịch có $[Cu^{2+}] = 1 M$; $[I^-] = 0,1 M$. Biết: $E^\circ_{I_{2/2I^-}} = 0,54 V$; $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15 V$; $T_{CuI} = 1 \cdot 10^{-12}$.

Giải:

$$E_{I_{2/2I^-}} = E^\circ_{I_{2/2I^-}} - \frac{0,059}{2} \lg [I^-]^2 = 0,54 - \frac{0,059}{2} \lg (0,1)^2 = 0,60 V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0,059 \lg \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]} = 0,15 - 0,059 \lg \frac{\frac{T}{[I^-]}}{[Cu^{2+}]} = 0,15 - 0,059 \lg \frac{10^{-12}}{0,1} = 0,80 V$$

$E_{Cu^{2+}/Cu^+} > E_{I_{2/2I^-}}$ nên phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận.

Ví dụ 8: Sức điện động của pin tạo thành bởi điện cực tiêu chuẩn hydro và điện cực tiêu chuẩn plutoni là 2,03 V. Trong pin $H_2 - Pu$, điện cực Pu^{3+}/Pu là điện cực âm. Do đó:

$$E^\circ_{pin} = E^\circ_+ - E^\circ_- = 0 - E^\circ_{Pu^{3+}/Pu}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{Pu^{3+}/Pu} = -E^\circ_{pin} = -2,03 V$$

Thế này là **thế khử** ứng với quá trình:



Nếu viết phản ứng theo chiều ngược lại thì thế tương ứng là **thế oxi hoá**, có dấu ngược lại:



Các giá trị thế khử tiêu chuẩn được cho trong các sổ tay hoá học.

Trong thực tế, để làm điện cực so sánh người ta thường dùng điện cực calomen Hg/Hg_2Cl_2 , KCl bão hoà, có thế bằng 0,2415 V so với điện cực tiêu chuẩn hydro. Điện cực này ổn định, có độ lặp lại cao, dễ bảo quản.

VI. Các bài tập đơn giản về pin điện

Bài 1 Có các điện cực: Cu/Cu^{2+} ; Mg/Mg^{2+} , $(Pt)Cl_2/Cl^-$

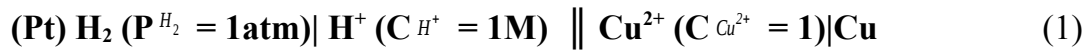
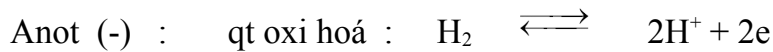
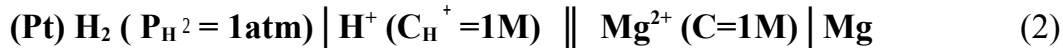
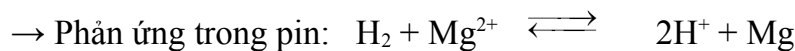
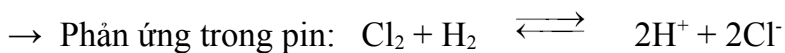
a) Hãy viết sơ đồ pin dùng để xác định thế tiêu chuẩn của mỗi điện cực đó theo qui ước. Viết PTPƯ xảy ra trên mỗi điện cực và trong pin.

b) Cho $E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2,363 V$, $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1,36 V$; $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 V$.

Hãy xác định lại sơ đồ pin để đúng theo qui ước $E^\circ > 0$.

Hướng dẫn:

a. Theo đúng qui ước thì sơ đồ pin điện được viết:



c) Dựa vào thế của $E^{\circ}_{\text{OXH/Khử}}$

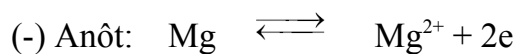
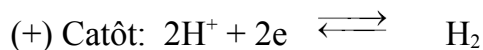
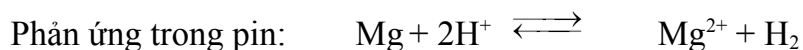
$E^{\circ}_{\text{OXH/Khử}} > E^{\circ} \quad 2\text{H}^+ / \text{H}_2 \Rightarrow$ thì sơ đồ pin không thay đổi và phản ứng trong pin trùng với chiều qui ước.

Dựa vào theo đề: thì pin (1) và (3) là không thay đổi.

$E^{\circ} \text{Mg}^{2+} / \text{Mg} < 0 \rightarrow$ pin (2) được viết lại:



Phản ứng ở điện cực và trong pin:

**Bài 2**

Cho dãy hoạt động hoá học và các thế tương ứng.

	$\text{M}^{n+} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{M}$						
	K	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni
$E^{\circ} \text{M}^{n+} /$	-2,92	-2,71	-2,37	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23

	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
E^0	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,80	1,20	1,50

Hãy giải thích :

- Fe, Mg, Al tan được trong HCl
- Cu, Ag không tan trong HCl
- Fe khử được Cu^{2+}
- Ag không khử được ion Cu^{2+}

Hướng dẫn:

$E^0 \text{M}^{n+}/\text{E}^0 \text{2H}^+/\text{H}^+$ là chất oxi hoá mạnh, M là chất khử mạnh

→ do đó phản ứng: $\text{M} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + (n/2) \text{H}_2$

→ $E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{E}^0 \text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 > E^0 \text{2H}^+/\text{H}_2$

Do đó Fe, Mg, Al tan được trong HCl.

b, c, d giải thích tương tự dựa vào thế của các cặp tương ứng.

Bài 3 Cho $E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34\text{V}$; $E^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{V}$; $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,44\text{V}$.

- Viết sơ đồ pin để xác định các thế khử chuẩn và viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.
- Hãy viết các sơ đồ pin khi ghép điện cực Fe với điện cực Cu, điện cực Cu với điện cực Ag. Viết phương trình phản ứng và tính E^0 pin.

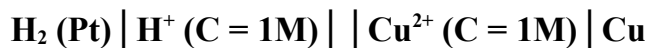
Hướng dẫn:

- Sơ đồ pin để xác định các thế khử chuẩn.

$$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34\text{V} > E^0 \text{2H}^+/\text{H}_2 = 0,00\text{V}$$

$$E^0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{V} > E^0 \text{2H}^+/\text{H}_2 = 0,00\text{V}$$

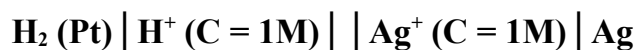
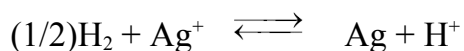
→ Sơ đồ pin:



cực âm (anôt): qt OXH $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

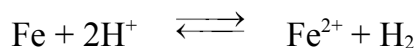
cực dương (catôt): qt khử $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

→ Phản ứng trong pin: $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{H}^+$



$$E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44\text{V} < E^0 \text{2H}^+/\text{H}_2 = 0,00\text{V}$$

→ Sơ đồ pin:



- Sơ đồ pin khi ghép điện cực Fe với điện cực Cu

$$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 > E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44\text{V}$$

→ Cu/Cu^{2+} : cực dương (catôt)

Fe/Fe^{2+} : cực âm (anôt)

→ Sơ đồ pin:



→ Phản ứng trong pin: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

$$E^\circ_{\text{pin}} = E^\circ_{\text{f}} - E^\circ_{\text{t}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

$$\rightarrow E^\circ_{\text{pin}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ (V)}$$

b. Ghép cực Cu với cực Ag

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

→ Ag/Ag^+ : cực dương (catôt)

Cu^{2+}/Cu : cực âm (anôt)

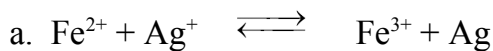
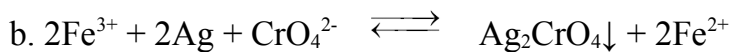
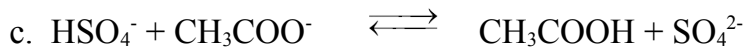
→ Sơ đồ pin:



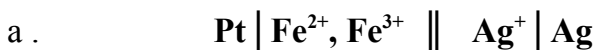
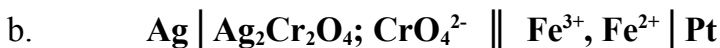
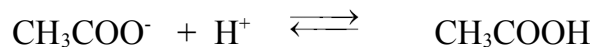
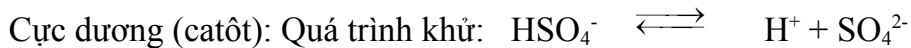
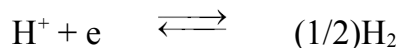
→ Phản ứng trong pin: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

$$E^\circ_{\text{pin}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,8 - 0,34 = 0,46 \text{ (V)}$$

Bài 4 Thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động xảy ra các phản ứng sau:



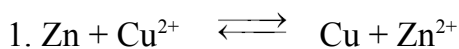
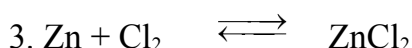
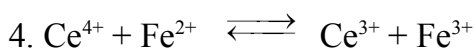
Hướng dẫn:

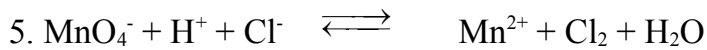
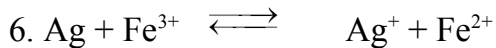
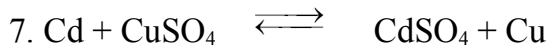
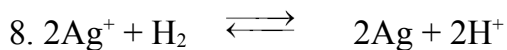
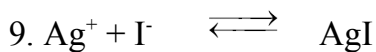
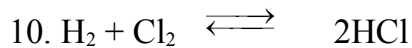
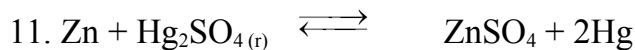
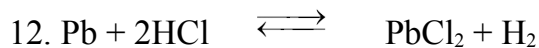


→ pin được thành lập:



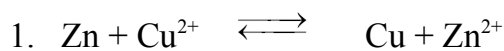
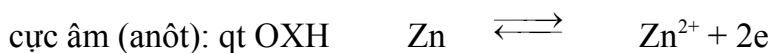
Bài 5 Thiết lập các sơ đồ pin dựa vào các phương trình phản ứng sau.



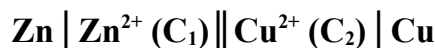
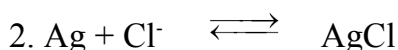
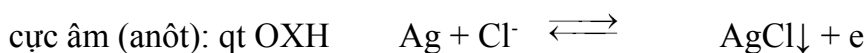


Hướng dẫn:

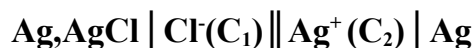
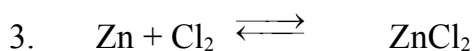
Thiết lập sơ đồ pin dựa vào phương trình phản ứng



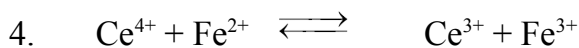
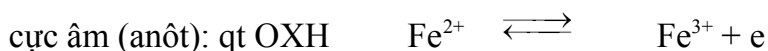
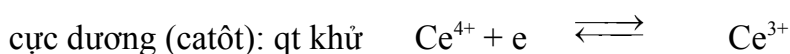
→ Sơ đồ pin:



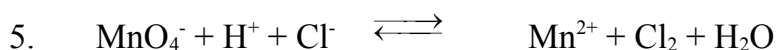
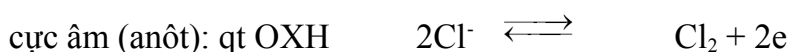
→ Sơ đồ pin:



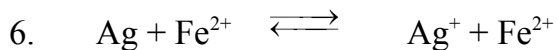
→ Sơ đồ pin:



→ Sơ đồ pin:



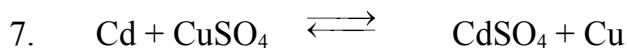
cực dương (catôt): qt khử $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 → Sơ đồ pin:



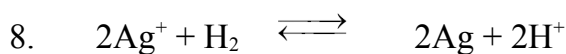
cực âm (anôt): qt OXH $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$

cực dương (catôt): qt khử $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

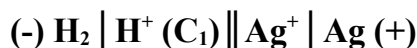
→ Sơ đồ pin:



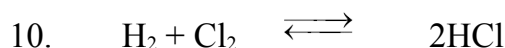
tương tự, sơ đồ pin:



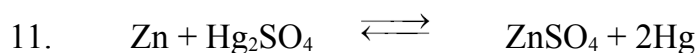
→ Sơ đồ pin:



→ Sơ đồ pin (tương tự câu 2)



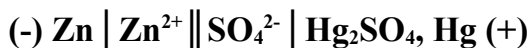
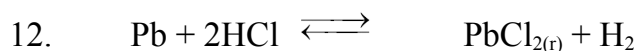
→ Sơ đồ pin:



cực âm (anôt): $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

cực dương (catôt): $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

→ Sơ đồ pin:



cực âm (anôt): $\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_{2(\text{r})} + 2\text{e}$

cực dương (catôt): $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

→ Sơ đồ pin:

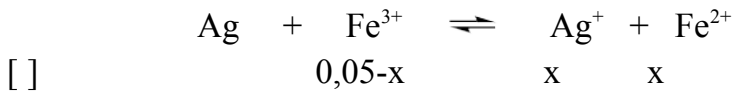


Bài 6. Nhúng một sợi Ag vào dd $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2,5.10⁻²M. Xác định nồng độ của Fe^{3+} , Fe^{2+} và Ag^+ khi cân bằng ở 25°C. Tính thế của các cặp oxi hoá - khử khi cân bằng.

Cho biết: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$, $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$

Hướng dẫn: Có $\lg K = \frac{0,77 - 0,80}{0,059} = -0,51$

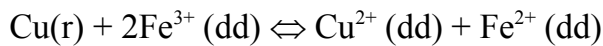
$K = 0,31$



Ta có: $K = \frac{x^2}{0,05-x} = 0,31 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = x = 4,38 \cdot 10^{-2}$
 $[\text{Fe}^{3+}] = 6 \cdot 10^{-3}$

$$E_{\text{cb}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{6 \cdot 10^{-3}}{4,38 \cdot 10^{-2}} = 0,72 \text{ V}$$

Bài 7. Để nghiên cứu cân bằng sau ở 25°C



Người ta cho Cu vào một dung dịch gồm CuSO_4 0,5M ; FeSO_4 0,025M ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,125M

a. Cho biết chiều của phản ứng.

b. Tính hằng số cân bằng của phản ứng

c. Tỷ lệ $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ có giá trị như thế nào để phản ứng đổi chiều

Biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o = 0,34\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o = 0,77\text{V}$

Hướng dẫn:

a. Ta có $[\text{Cu}^{2+}] = 0,5\text{M}$
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025\text{M}$
 $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot 0,125 = 0,25\text{M}$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,25}{0,025} = 0,826(\text{V})$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,5 = 0,331(\text{V})$$

$$\Rightarrow E_{pu} = 0,826 - 0,331 = 0,495(\text{V}) > 0$$

$\Rightarrow$ Phản ứng xảy ra theo chiều thuận

b. Ta có

$$\lg K = \frac{nE_{pu}^o}{0,059} = \frac{2(0,77-0,34)}{0,059} = 14,576 \Rightarrow K = 3,77 \cdot 10^{14}$$

c. Để đổi chiều phản ứng phải có:

$$E_{pu} < 0 \Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \Rightarrow 0,331 > 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 3,6 \cdot 10^{-8}$$

Bài 8: Điện cực $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{C})$. Cho $K_s = 10^{-10}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o = 0,799\text{V}$. Tính $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ và

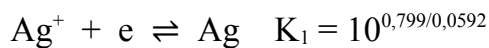
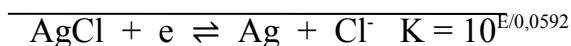
$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ khi $\text{C} = 2\text{M}$.

Phân tích: Đây là một hệ điện hóa có quá trình xảy ra của phản ứng oxi hóa – khử và cân bằng của hợp chất ít tan. Học sinh có thể vận dụng đa dạng với các hợp chất ít tan khác.

Hướng dẫn:

* Tính $E^\circ_{\text{AgCl/Ag}}$:

+ Tính theo tổ hợp cân bằng:



$$\Rightarrow K = K_1 \cdot K_s$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \lg K_s = 0,799 + 0,0592 \lg 10^{-10} = 0,207(\text{V})$$

+ Hoặc tính theo biểu thức:

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \lg K_s / [\text{Cl}^-]$$

- Khi thế khử chuẩn lấy $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \lg K_s = 0,799 + 0,0592 \lg 10^{-10} = 0,207(\text{V})$$

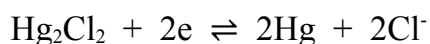
- Khi nồng độ không chuẩn $C_{\text{Cl}^-} = 2\text{M}$, ta có:

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \lg K_s / C_{\text{Cl}^-} = 0,799 + 0,0592 \lg 10^{-10}/2 = 0,189(\text{V})$$

$$\text{Hoặc } E_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,0592 \lg 1 / C_{\text{Cl}^-} = 0,207 + 0,0592 \lg 1/2 = 0,189(\text{V})$$

Bài 9: Viết điện cực calomen, bán phản ứng, biểu thức $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$ và $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$:

Điện cực: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} (\text{C})$; có bán phản ứng:



Có các biểu thức:

$$\begin{aligned} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} &= E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0,0592/2) \lg [\text{Hg}_2^{2+}] \\ &= E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0,0592/2) \lg K_s / (C_{\text{Cl}^-})^2 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Khi $C_{\text{Cl}^-} = 1\text{M}$, ta có:

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0,0592/2) \lg K_s$$

$\Rightarrow$ Khi $C_{\text{Cl}^-} \neq 1\text{M}$, ta có:

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} &= E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0,0592/2) \lg K_s / (C_{\text{Cl}^-})^2 \\ &= E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0,0592 \lg C_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Nhận xét: Khi cho KCl bão hoà, nồng độ Cl^- không đổi, nên thế khử $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$ không đổi, vì vậy thường dùng điện cực calomen bão hoà để lập pin điện đo suất điện động của pin rồi tính các hằng số K_a , K_s , hằng số tạo phức, đo pH, ...

Bài 10: Cho điện cực thủy ngân oxit $\text{Hg}, \text{HgO} \mid \text{OH}^-$. Viết bán phản ứng ở điện cực và biểu thức thế khử liên quan tới pH.

Hướng dẫn:

Bán phản ứng: $\text{HgO} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{HgO}/\text{Hg}} &= E^\circ_{\text{HgO}/\text{Hg}} - (0,0592/2)\lg[\text{OH}^-]^2 \\ &= E^\circ_{\text{HgO}/\text{Hg}} - 0,0592\lg K_w/[\text{H}^+] \\ &= E^\circ_{\text{HgO}/\text{Hg}} - 0,0592\lg K_w + 0,0592\lg[\text{H}^+] \\ &= 0,924 - 0,0592\lg 10^{-14} - 0,0592\text{pH} \\ &= 0,0952 - 0,0592\text{pH} \end{aligned}$$

Bài 11: Viết các quá trình và phương trình thế khử của các điện cực.

Pt | $\text{Fe}^{2+}(\text{C}_1 \text{ mol/l}); \text{Fe}^{3+}(\text{C}_2 \text{ mol/l})$.

Pt | $\text{Mn}^{2+}(\text{C}_1 \text{ mol/l}); \text{MnO}_4^-(\text{C}_2 \text{ mol/l}); \text{H}^+(\text{C}_3 \text{ mol/l})$.

Pt | $\text{Cr}^{3+}(\text{C}_1 \text{ mol/l}); \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{C}_2 \text{ mol/l}) \text{H}^+(\text{C}_3 \text{ mol/l})$.

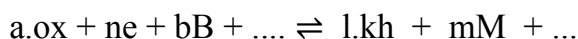
Pt | $\text{Br}^-(\text{C}_1 \text{ mol/l}); \text{Br}_2(\text{C}_2 \text{ mol/l})$.

(Các giá trị $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ có thể giống nhau hoặc khác nhau)

...

Hướng dẫn:

Viết các quá trình dưới dạng tổng quát:



Theo phương trình Nec (Nernst):

$$E = E^\circ_{\text{ox/kh}} - (0,0592/n)\lg([\text{kh}]^l \cdot [\text{M}]^m \cdot \dots / [\text{ox}]^a \cdot [\text{B}]^b \dots)$$

Nhận xét:

Đây là các quá trình ox/kh phổ biến, thường gặp. Thế khử của mỗi cặp ox/kh có thể liên quan đến pH hoặc không liên quan đến pH.

Bài 11: Viết điện cực, nửa phản ứng và biểu thức liên quan tới thế khử của điện cực hiđro với axit mạnh và axit yếu HA có hằng số cân bằng K_a :

Phân tích: Bài toán cơ bản là học sinh thiết lập một hệ điện hóa của một axit mạnh với một điện cực chuẩn. Từ suất điện động của pin đo được, tính ra thế điện cực hiđro rồi xác định được pH của dung dịch. Còn nếu đo được pH của dung dịch và suất điện động của pin thì xác định được thế khử của một cặp ox/kh cần nghiên cứu. Bài toán ở mức độ nâng cao hơn là cho hệ điện hóa với một axit yếu. Qua ví dụ này giúp học sinh có thể tìm được hằng số cân bằng của một axit yếu thông qua thiết lập một pin điện giữa một điện cực Pt nhúng trong dung dịch axit H_aA (biết nồng độ) với một điện cực chuẩn.

Hướng dẫn:

+ Axit mạnh (H^+):

Pt, $\text{H}_2(\text{x atm}) \mid \text{H}^+(\text{C})$.

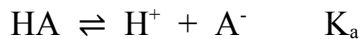
Nửa phản ứng: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$\Rightarrow E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + (0,0592/2)\lg[\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2}$$

$$= 0 - 0,0592\text{pH} - (0,0592/2)\lg P_{\text{H}_2}$$

Nếu $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; $\Rightarrow E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = - 0,0592\text{pH}$

+ Nếu là axit yếu:



$$\Rightarrow E_{2\text{HA}/\text{H}_2} = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + (0,0592/2)\lg[\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2}$$

$$= 0 + 0,0592\lg[\text{H}^+] \quad (*)$$

Với $P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$; $[\text{H}^+] = (K_a \cdot [\text{HA}])^{1/2} \simeq (K_a \cdot C_{\text{HA}})^{1/2}$ (khi giả thiết HA là axit yếu hay rất yếu)

thay vào (*), ta được:

$$E_{2\text{HA}/\text{H}_2} = (0,0592/2)\lg K_a + (0,0592/2)\lg C_{\text{HA}} \Rightarrow \text{Khi biết } C_{\text{HA}}, \text{ đo được } E_{2\text{HA}/\text{H}_2}$$

là tính được K_a .

Bài 12: Viết điện cực, nửa phản ứng và biểu thức liên quan tới thế khử của điện cực khí clo.

Hướng dẫn:

Điện cực Pt, $\text{Cl}_2(x \text{ atm}) \mid \text{Cl}^- (\text{C})$

Nửa phản ứng: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

$$\Rightarrow E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} + (0,0592/2)\lg P_{\text{Cl}_2}/(C_{\text{Cl}^-})^2$$

Khi $x = 1$; $\Rightarrow E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - 0,0592\lg C_{\text{Cl}^-}$

Bài 13: Viết điện cực, nửa phản ứng và biểu thức liên quan tới thế khử của điện cực khí oxi.

Phân tích: Phần này giúp cho học sinh hiểu quá trình khử của oxi trong các môi trường khác nhau và khả năng oxi hóa của oxi phụ thuộc vào pH của môi trường. Qua biểu thức thấy được nếu pH càng nhỏ thì khả năng oxi hóa của oxi càng mạnh.

Hướng dẫn:

+ Với điện cực:

Pt, $\text{O}_2(\text{P})$, $\text{H}_2\text{O} \mid 4\text{OH}^- (\text{C})$

Nửa phản ứng:



$$E(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- = E^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- + (0,0592/4)\lg(P_{\text{O}_2}/[\text{OH}^-]^4)$$

Nếu $P_{\text{O}_2} = x = 1 \text{ atm}$, thì $E(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- = E^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- - 0,0592\lg[\text{OH}^-]$

$$= E^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- + 0,0592\text{pOH}$$

$$= E^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{OH}^- + 0,0592(14 - \text{pH}) \quad (*)$$

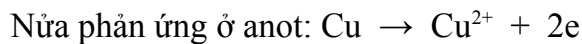
Bài 14: Cho quá trình xảy ra trong pin như sau:

- 1) $\text{Ag}^+ (\text{C}_1) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{C}_2)$
- 2) $\text{HCl} (\text{C}_1) \rightarrow \text{HCl} (\text{C}_2)$

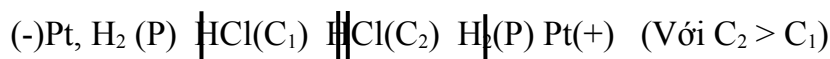
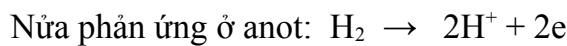
Thiết lập sơ đồ pin và nửa phản ứng khi pin hoạt động.

Hướng dẫn: Đây là một loại có cùng một dạng oxi hóa – khử, nhưng do sự chênh lệch về nồng độ, nên có giá trị thế khử khác nhau và hình thành được pin điện. Học sinh cần xác định thế khử của cặp nào lớn hơn.

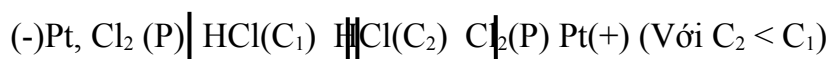
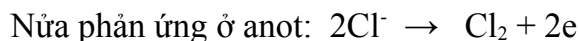
1. Sơ đồ pin điện có xảy ra quá trình $\text{Ag}^+ (\text{C}_1) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{C}_2)$.



2. Sơ đồ pin điện có xảy ra quá trình $\text{HCl} (\text{C}_1) \rightarrow \text{HCl} (\text{C}_2)$:



Hoặc: Sơ đồ pin điện:



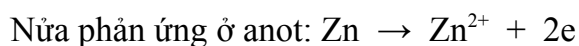
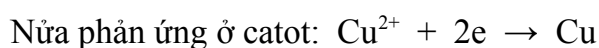
2. Pin điện chỉ có các phản ứng oxi hóa khử:

Bài 15: Viết các sơ đồ pin, các nửa phản ứng và phương trình phản ứng khi pin hoạt động của các cặp oxi hóa – khử cho sau:

- 1) Zn^{2+}/Zn với Cu^{2+}/Cu .
- 2) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ với $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{H}^+)/\text{Cr}^{3+}/$
- 3) $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ với $\text{MnO}_4^-(\text{H}^+)/\text{Mn}^{2+}$.

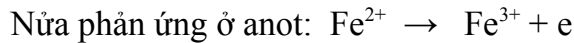
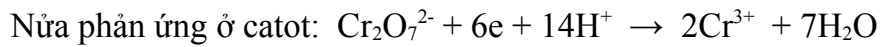
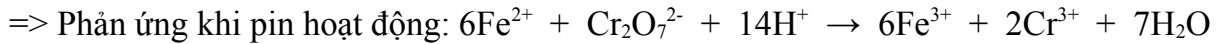
Hướng dẫn: Đây là loại pin điện phổ biến và thường gặp. Nếu theo định tính học sinh xác định cặp nào có dạng oxi hóa mạnh hơn thì ở bên phải (có thể khử chuẩn lớn là điện cực dương), cặp còn lại ở bên trái (có thể khử chuẩn nhỏ là điện cực âm)

1) Do tính oxi hóa của ion $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (hoặc $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$), nên có sơ đồ pin:



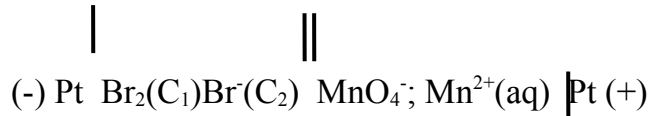
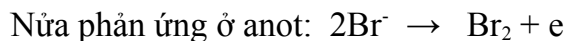
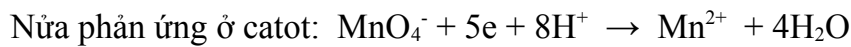
2) Do tính oxi hóa của ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Fe}^{3+}$ (hoặc $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$), nên có sơ đồ

pin:



3) Do tính oxi hóa của ion $\text{MnO}_4^- > \text{Br}_2$ (hoặc $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{Br}_2/2\text{Br}^-)$), nên có sơ đồ

pin:



Bài 16: Viết sơ đồ pin điện, các quá trình xảy ra ở mỗi điện cực khi pin hoạt có phản ứng:

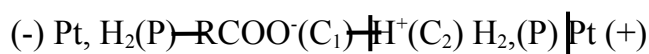
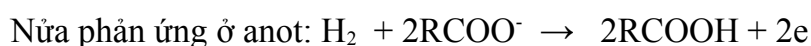
- 1) $\text{H}^+ + \text{RCOO}^- \rightarrow \text{RCOOH}$
- 2) $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$
- 3) $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{SO}_4^{2-}$
- 4) $\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
- 5) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$
- 6) $\text{AgCl} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$

Phân tích: Đây là một loại pin điện mà phương trình phản ứng của pin điện lại không phải là phản ứng oxi hóa – khử (phản ứng axit – bazơ, phản ứng tạo hợp chất ít tan, phản ứng chuyển từ chất ít tan sang chất ít tan hơn, phản ứng tạo phức, phản ứng chuyển từ phức kém bền sang phức bền, phản ứng chuyển từ hợp chất ít tan sang dạng phức,...). Để viết được sơ đồ của loại pin điện này, học sinh phải xác định:

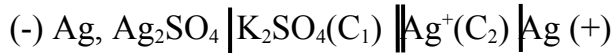
- Hai điện cực đều có cùng dạng ox/kh, chỉ có điều sự tồn tại của mỗi dạng oxi hóa hoặc dạng khử (thường dạng oxi hóa) là khác nhau.
- Giá trị thế của dạng ox/kh nào lớn hơn.

Hướng dẫn: Từ các cặp ox/kh và nhận thấy giá trị thế của các cặp,... có các sơ đồ pin điện và các nửa phản ứng trên điện cực là:

- 1) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $\text{H}^+ + \text{RCOO}^- \rightarrow \text{RCOOH}$



2) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$



Nửa phản ứng ở anot: $\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}$

Nửa phản ứng ở catot: $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}$

3) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{SO}_4^{2-}$



Nửa phản ứng ở anot: $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + \text{e}$

Nửa phản ứng ở catot: $\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

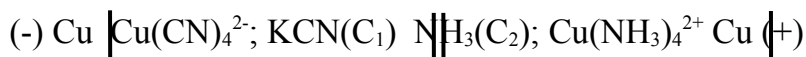
4) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$



Nửa phản ứng ở anot: $\text{Ni} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}$

Nửa phản ứng ở catot: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$

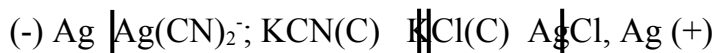
5) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$



Nửa phản ứng ở anot: $\text{Cu} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}$

Nửa phản ứng ở catot: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$

6) Sơ đồ pin điện có phản ứng: $\text{AgCl} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$



Nửa phản ứng ở anot: $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}$

Nửa phản ứng ở catot: $\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

VI. Bài tập trong các đề thi

Câu 1 (30/04/2017 lớp 10 – Hiệp Đức): Một pin điện gồm điện cực là một sợi dây bạc nhúng vào dung dịch AgNO_3 và điện cực kia là một sợi dây platin nhúng vào dung dịch muối Fe^{2+} và Fe^{3+} .

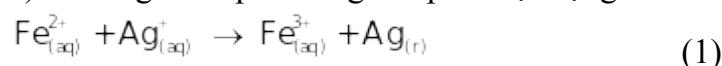
a) Viết phương trình phản ứng khi pin hoạt động.

b) Tính sức điện động của pin ở điều kiện chuẩn.

c) Nếu $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{M}$ và $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ thì phản ứng trong pin xảy ra như thế nào?

Giải:

a) Phương trình phản ứng khi pin hoạt động:

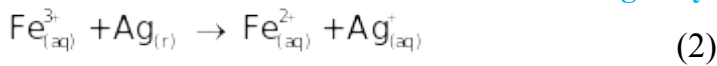


b) Thế của phản ứng (sđđ của pin) ở điều kiện chuẩn:

$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,8 - (+0,77) = 0,03 \text{ V}$$

c) Nếu $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{M}$ và $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ thì sđđ của pin sẽ là:

$$E_{\text{pin}} = 0,03 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1} = -0,029 \text{ V} < 0. \text{ Phản ứng (1) xảy ra theo chiều ngược lại:}$$



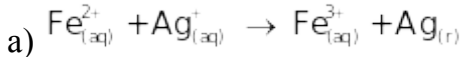
Câu 2 (30/04/2017 lớp 10 – Nông Sơn): Cho phản ứng sau: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^{+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{V}; E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$$

a) Xác định chiều của phản ứng trong điều kiện chuẩn và tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 298K.

b) Xác định chiều của phản ứng xảy ra trong dung dịch Fe^{3+} 0,1M; Fe^{2+} 0,01M và Ag^{+} 0,001M khi cho bột Ag vào dung dịch trên?

Giải:



$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,8 - (+0,77) = 0,03\text{V} \Rightarrow \text{Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.}$$

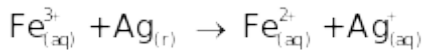
$$\Rightarrow K = 10^{(nE_{\text{pin}}^0/0,059)} = 10^{(0,03/0,059)} = 3,225$$

b) Áp dụng CT: $E = E^0 + (0,059/n)\lg([\text{OX}]/[\text{K}])$

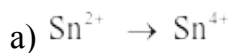
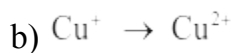
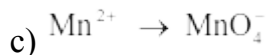
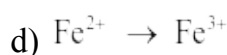
$$\Rightarrow E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 + 0,059\lg([\text{Ag}^{+}]/[\text{Ag}]) = 0,8 + 0,059\lg(10^{-3}) = 0,623\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0,77 + 0,059\lg(10^{-1}/10^{-2}) = 0,829\text{V}$$

$\Rightarrow E = 0,829 - 0,623 = 0,206\text{V}$. Do $E > 0$ nên phản ứng xảy ra theo chiều:



Câu 3 (30/04/2017 lớp 10 – Trần Văn Đur): Nếu muốn thực hiện các quá trình sau đây:



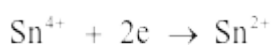
Chúng ta có thể dùng nước brom được không? Biết:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{V}; E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{V}; E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{V}; E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{V}; E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}}^0 = +1,07\text{V}$$

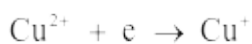
Viết phương trình phản ứng nếu xảy ra và tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra.

Giải:

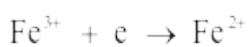
Sắp xếp các nửa phản ứng theo chiều tăng dần của thế điện cực chuẩn, ta có:



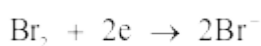
$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{V}$$



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^0 = +0,34\text{V}$$



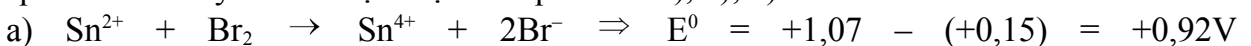
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{V}$$



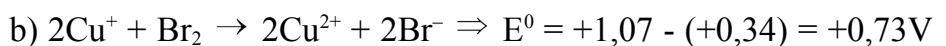
$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^{-}}^0 = +1,07\text{V}$$



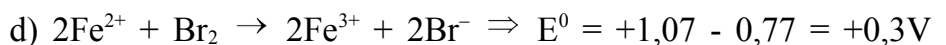
Theo qui tắc α ta thấy có thể thực hiện các quá trình a), b), d)



$$\Rightarrow K = 10^{\frac{2 \cdot 0,92}{0,059}} = 1,536 \cdot 10^{31}$$



$$\Rightarrow K = 10^{\frac{2 \cdot 0,73}{0,059}} = 5,569 \cdot 10^{24}$$



$$\Rightarrow K = 10^{\frac{2 \cdot 0,3}{0,059}} = 1,477 \cdot 10^{10}$$

Câu 4 (30/04/2017 lớp 10 – Cao Bá Quát): Cho $E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,037V$; $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440V$ và $E_{Au^{3+}/Au}^0 = 1,26V$

a) Lập sơ đồ pin điện hóa, trong đó xảy ra sự oxi hoá ion Fe^{2+} thành ion Fe^{3+} và ion Au^{3+} bị khử thành ion Au^+ . Viết các phương trình phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và trong pin khi pin hoạt động.

b) Tính sức điện động chuẩn của pin và hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong pin này.

Giải:

a) Anot(-) Pt | $Fe^{3+}; Fe^{2+}$ || Au^{3+}, Au^+ | Pt (+) Catot

Phản ứng ở cực âm: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e$ K_1^{-1}

Phản ứng ở cực dương: $Au^{3+} + 2e \rightarrow Au^+$ K_2

Phản ứng trong pin: $Au^{3+} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Au^+$ K

b) $Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$ $E_1^0 = -0,037V$

$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ $E_2^0 = -0,44V$

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ $E_{3(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 3E_1^0 - 2E_2^0 = 0,77V$

$\Rightarrow K = 10^{2(1,26-0,77)/0,059} = 10^{16,61}$; $E_{pin}^0 = E_{Au^{3+}/Au^+}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,49V$

Câu 5 (30/04/2017 lớp 10 – Nguyễn Hiền): Một pin điện hóa được thiết lập bởi một điện cực Zn nhúng trong dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,25M và một điện cực Ag nhúng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,15M (ở 25^0C).

a) Lập sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng xảy ra ở các điện cực và xảy ra trong pin.

b) Tính suất điện động của pin.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

Cho $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$; $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,8V$

Giải:

a)

$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,25 = -0,778V$

$E_{Ag^+/Ag} = E^0 + 0,059 \lg[Ag^+] = 0,8 + 0,059 \lg 0,15 = 0,751V$

$\Rightarrow$ Sơ đồ pin: (-) Zn | $Zn(NO_3)_2$ (0,25M) || $AgNO_3$ (0,15M) | Ag (+)

Cực âm: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

Cực dương: $Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$

$\Rightarrow$ Phản ứng trong pin: $Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$

b) $E_{pin} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0,751 - (-0,778) = 1,529V$

c) Hằng số cân bằng: $K = 10^{(nE_{pin}^0)/0,059} = 10^{2(0,8 - (-0,76))/0,059} = 7,61 \cdot 10^{52}$

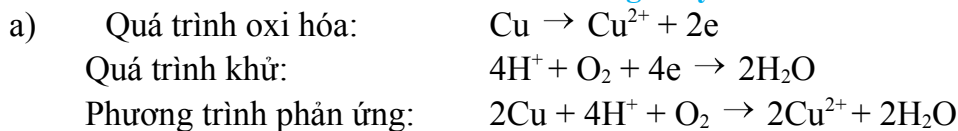
Câu 6 (30/04/2017 lớp 10 – Nguyễn Trãi Quảng Nam): Trong môi trường axit có O_2 hòa tan, Cu kim loại bị oxi hóa tạo ra Cu^{2+} .

a) Viết quá trình oxi hóa và quá trình khử, phương trình phản ứng hóa học xảy ra.

b) Hãy đánh giá khả năng hòa tan này ở điều kiện chuẩn. Biết:

$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34V$; $E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = +1,23V$

Giải:



b) Giả sử phản ứng trên xảy ra thuận nghịch: $2\text{Cu} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 Hằng số cân bằng $K = 10^{n\Delta E^0/0,059}$; ở đktc $\Delta E^0 = 1,23 - 0,34 = 0,89\text{V} \Rightarrow K = 10^{4 \cdot 0,89/0,059} = 10^{60,33}$.

K rất lớn nên Cu tan tốt trong dung dịch axit có hòa tan O_2 ở đktc

Câu 7 (30/04/2017 lớp 10 – Thái Phiên Quảng Nam):

1. Cho các giá trị thế điện cực:



a) Xác định E^0 của cặp Fe^{3+}/Fe .

b) Từ kết quả thu được hãy chứng minh rằng khi cho sắt kim loại tác dụng với dung dịch HCl 0,1M chỉ có thể tạo ra Fe^{2+} chứ không tạo ra Fe^{3+} .

2. Để chuẩn độ hàm lượng Cl_2 trong nước sinh hoạt người ta dùng dung dịch KI.

a) Tính ΔG^0 và hằng số cân bằng K của phản ứng $\text{Cl}_{2(\text{k})}$ và $\text{I}^-_{(\text{dd})}$ ở 298K. Biết:

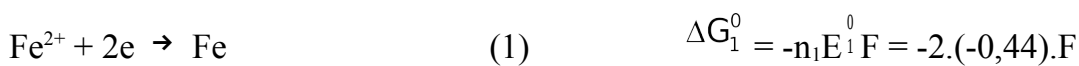
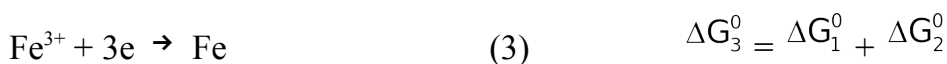
$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36\text{V}; E^0_{\text{I}_3/3\text{I}^-} = 0,54\text{V}$$

b) Khi trong nước có mặt các ion Cu^{2+} , chúng cản trở sự định lượng Cl_2 . Hãy giải thích, biết:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16\text{V}; T_{\text{CuI}} = 10^{-12}. \text{ Cho } 2,033\text{RT}/F = 0,0592.$$

Giải:

1a.



$$\Delta G_3^0 = -n_3 E_3^0 F = -3 E_3^0 F = [-2 \cdot (-0,44) - 1 \cdot (0,77)] \cdot F \rightarrow E_3^0 = -0,036\text{V}$$

1b. Trong dung dịch HCl 0,1M $\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1}\text{M}$; $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059\text{V}$

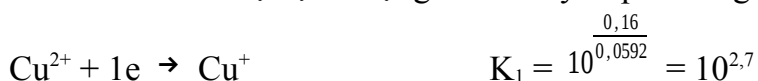
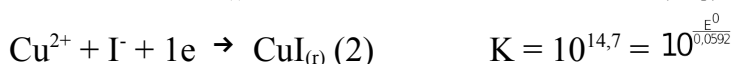
$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} \quad (-0,44 < -0,059 < -0,036) \Rightarrow \text{H}^+ \text{ chỉ oxy hóa Fe thành Fe}^{2+}.$$

2a.



$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -158260\text{J} \rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-158260)}{8,314 \cdot 298}} = 5,5 \cdot 10^{27}$$

2b. Cu^{2+} cản trở sự định lượng Cl_2 vì xảy ra phản ứng giữa Cu^{2+} và I^- . Tổ hợp các cân bằng:



$\Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 14,70,0592 = 0,87\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0$ nên phản ứng (2) xảy ra cạnh tranh với phản ứng (1) giữa Cl_2 và I^- dẫn đến việc định lượng Cl_2 không chính xác.

Câu 8 (30/04/2017 lớp 10 – Sào Nam Quảng Nam): Cho pin $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{r})}, \text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_{(\text{l})}$. Tại 25°C sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn là $E^0 = 1,42\text{ V}$.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

b) Tính ΔG^0 đối với pin. Cho $F = 96500\text{ C/mol}$.

Giải:

a) Phản ứng xảy ra tại 2 cực của pin:

Tại cực (+): $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

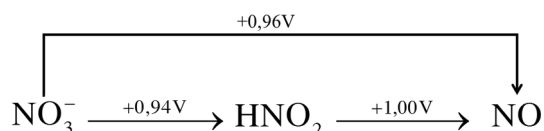
Tại cực (-): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

Phản ứng xảy ra trong pin: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{ZnSO}_4$

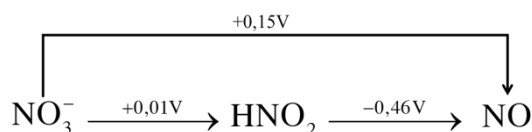
b) $\Delta G^0 = -n.F.E^0 = -2.96500.1,552 = -299536\text{ J/mol} = -299,536\text{ KJ/mol}$

Câu 9 (30/04 lớp 11 – Chuyên Kon Tum): Thế điện cực chuẩn của HNO_2 trong môi trường axit và môi trường kiềm có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:

- Trong môi trường axit:



- Trong môi trường kiềm:

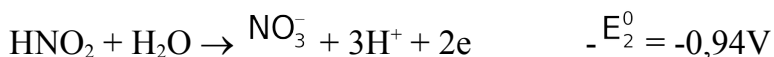
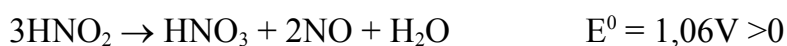


Từ đó hãy cho biết ion NO_2^- bền trong môi trường nào?

Giải:

Các phản ứng tự OXH – KH

- Trong môi trường axit:



$\Rightarrow \Delta G^0 = -nE^0F < 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

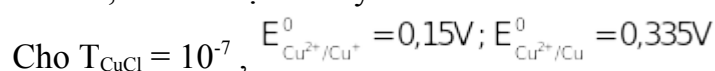
- Trong môi trường kiềm: Tương tự tìm $E^0 = -0,97\text{V} < 0$

$\Rightarrow \Delta G^0 = -nE^0F > 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Từ đó biết ion NO_2^- bền trong môi trường kiềm và kém bền trong môi trường axit.

Câu 10 (30/04 lớp 11 – Chuyên Lê Hồng Phong): Cho phản ứng: $\text{Cu}_{(\text{r})} + \text{CuCl}_{2(\text{dd})} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(\text{r})}$.

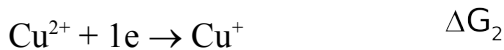
a) Ở 25°C phản ứng xảy ra theo chiều nào, nếu người ta trộn một dung dịch chứa CuSO_4 0,2M; NaCl 0,4M với bột Cu lầy dư?



b) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên ở 25°C .

Giải:

a) Ta có:



$$\Rightarrow \Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 \Leftrightarrow -1FE_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 1FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 2 \cdot 0,335 - 0,15 = 0,52\text{V}$$

Ta có:

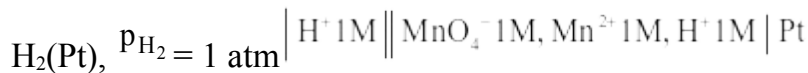
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,15 + 0,059 \lg \frac{0,2}{(10^{-7}/0,4)} = 0,498\text{V} \quad ([\text{Cu}^+] = T_{\text{CuCl}}/[\text{Cl}^-])$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + 0,059 \lg [\text{Cu}^+] = 0,52 + 0,059 \lg (10^{-7}/0,4) = 0,13\text{V} \quad ([\text{Cu}^+] = T_{\text{CuCl}}/[\text{Cl}^-])$$

b) Khi cân bằng:

$$K_1 = 10^{n\Delta E^0/0,059} = 5,35 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = (10^{-7})^{-2} = 10^{14}$$

$$\text{Vậy: } K = K_1 \cdot K_2 = 5,35 \cdot 10^7.$$

Câu 11 (30/04 lớp 11 – Chuyên Lương Thế Vinh Đồng Nai): Cho pin:

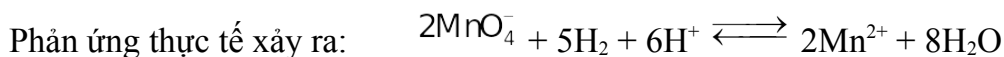
Biết rằng sđđ của pin ở 25°C là 1,5V.

a) Hãy cho biết phản ứng quy ước, phản ứng thực tế xảy ra trong pin và xác định

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$$

b) Sức điện động của pin thay đổi ra sao (xét ảnh hưởng định tính), nếu:

- Thêm ít NaHCO_3 vào nửa trái của pin?
- Thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin?
- Thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin?

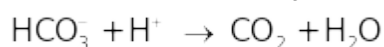
Giải:a) Vì sđđ = $E_{\text{pin}} = +1,51\text{V} > 0$, cực Pt (bên phải) là catot, cực hidro (bên trái) là anot, do đó phản ứng thực tế xảy ra trong pin sẽ trùng với phản ứng quy ước.

Vì đây là pin tiêu chuẩn, nên theo quy ước:

$$E_{\text{pin}}^0 = E_+^0 - E_-^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$$

$$\text{Vậy } E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{pin}}^0 = 1,51\text{V}$$

b) Khi thêm các chất vào nửa phải hoặc nửa trái của pin thì lúc đó pin không còn là pin tiêu chuẩn nữa.

- Nếu thêm ít NaHCO_3 vào nửa trái của pin sẽ xảy ra phản ứng:

Làm $[\text{H}^+]$ giảm $\Rightarrow E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$ giảm $\Rightarrow E_{\text{pin}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ sẽ tăng.

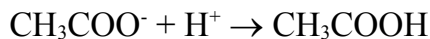
- Tương tự, thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

Làm cho $[\text{MnO}_4^-]$ và $[\text{H}^+]$ giảm; $[\text{Mn}^{2+}]$ tăng.

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

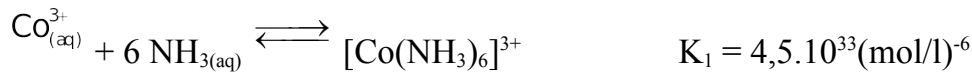
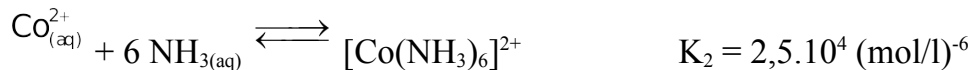
giảm, do đó sđđ của pin giảm.

- Nếu thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Do đó $[\text{H}^+]$ giảm, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ giảm, do đó sđđ của pin sẽ giảm.

Câu 12 (30/04 lớp 11 – Chuyên Quảng Bình): Khi cho Co^{3+} , Co^{2+} vào nước amoniac có xảy ra hai phản ứng



Trong một dung dịch, nồng độ cân bằng của amoniac là $C_{\text{NH}_3(\text{aq})} = 0,1 \text{ mol/l}$ và tổng nồng độ của $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ và $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{\text{aq}}^{3+}$ bằng 1 mol/l .

a) Tính nồng độ của $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ trong dung dịch này.

b) Trong một dung dịch khác mà nồng độ cân bằng của amoniắc là $0,1 \text{ mol/l}$. Tính tỷ lệ $C_{\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}}/C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{\text{aq}}^{2+}}$.

c) $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ phản ứng với nước giải phóng khí nào? Giải thích?

d) Vì sao không giải phóng khí trong dung dịch $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ có NH_3 ?

Biết:



Giải:

a)

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \quad K_1^{-1} = (4,5 \cdot 10^{33})^{-1}$$

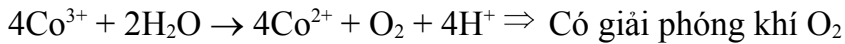
$$\Rightarrow \frac{C_{\text{Co}^{3+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^6}{C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{33}} \Rightarrow \frac{C_{\text{Co}^{3+}}}{C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{27}}$$

$$\text{Mặt khác: } \begin{cases} C_{\text{Co}^{3+}} + C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} = 0,1 \\ C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} = 4,5 \cdot 10^{27} \cdot C_{\text{Co}^{3+}} \end{cases} \Rightarrow C_{\text{Co}^{3+}} = 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol/l}$$

b) Ta có: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \quad K_2^{-1} = 1/2,5 \cdot 10^4$

$$\frac{C_{\text{Co}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^6}{C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^4} \Rightarrow \frac{C_{\text{Co}^{2+}}}{C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} = \frac{1}{(0,1)^6 \cdot 2,5 \cdot 10^4} = 40$$

c) Do $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 > E_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0$ (pH < 7). Nên có xảy ra phản ứng:



d) Do trong dung dịch ở câu trên có $[\text{Co}^{3+}] = 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol/l}$, quá nhỏ nên thế của $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ nhỏ hơn thế của $2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ở pH = 7 nên không giải phóng khí.

Câu 13 (30/04 lớp 11 – Phan Châu Trinh Đà Nẵng): Đánh giá khả năng hoà tan của HgS trong các dung dịch sau:

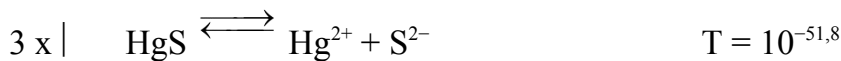
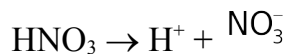
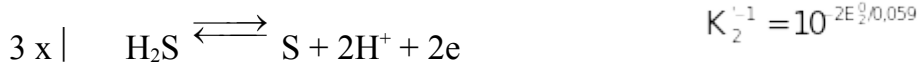
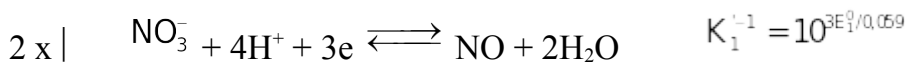
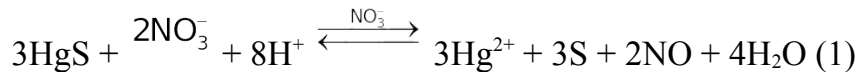
a) Dung dịch HNO_3 .

b) Nước cường toan.

(Cho: $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = E_1^0 = 0,96\text{V}$; $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 = E_2^0 = 0,141\text{V}$; H_2S có $\text{pK}_1 = 7,02$ và $\text{pK}_2 = 12,92$; phức HgCl_4^{2-} có $\log \beta_4 = 14,92$ và $\text{pT}_{\text{HgS}} = 51,8$)

Giải:

a) Trong HNO_3



$$\Rightarrow K = T^3 \cdot K_2^{-3} \cdot K_1^{-3} \cdot K_1'^2 \cdot K_2'^{-3}$$

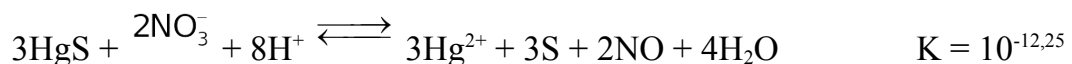
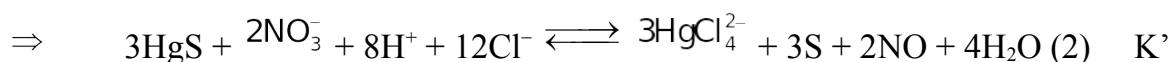
$$\Leftrightarrow \lg K = 3\lg T - 3\lg K_2 - 3\lg K_1 - 3\lg K_2' + 2\lg K_1'$$

$$\Rightarrow \lg K = -3.51,8 + 3.12,92 + 3.7 + 6 \cdot \frac{(0,96 - 0,141)}{0,059} = -12,25 \Rightarrow K = 10^{-12,25}, K \text{ rất bé} \Rightarrow$$

HgS tan rất ít trong HNO_3 .

b) Nước cường toan.

Ngoài cân bằng (1) còn có thêm cân bằng tạo phức giữa ion Hg^{2+} với ion Cl^-

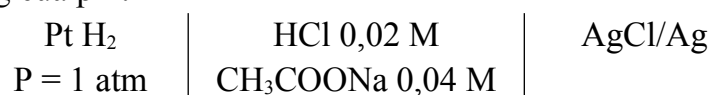


$$\lg K' = \lg K + 3\lg \beta_4 \rightarrow \lg K' = -12,25 + 3.14,92 = 32,51$$

$$\Rightarrow K' = 10^{32,51}; K' \text{ lớn nên HgS tan mạnh trong nước cường toan.}$$

Câu 14 (30/04 lớp 11 – Chuyên Trần Hưng Đạo Bình Thuận):

1. Tính sức điện động của pin:



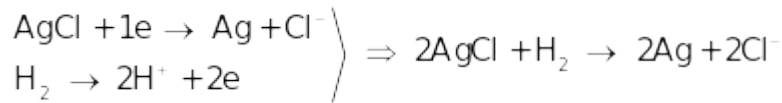
$$\text{Cho } E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222\text{V}; K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

2. Tính độ tan của AgI trong dung dịch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,05M trong môi trường H_2SO_4 .

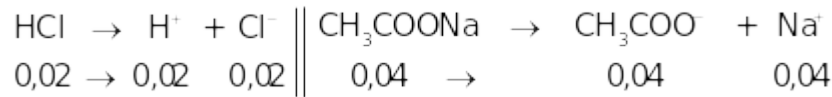
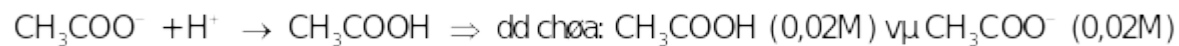
$$\text{Cho } E_{\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = 0,54\text{V}; E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}; T_{\text{AgI}} = 10^{-16}$$

Giải:

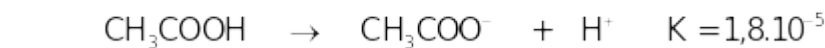
1. Phản ứng theo quy ước:



Trong dung dịch:

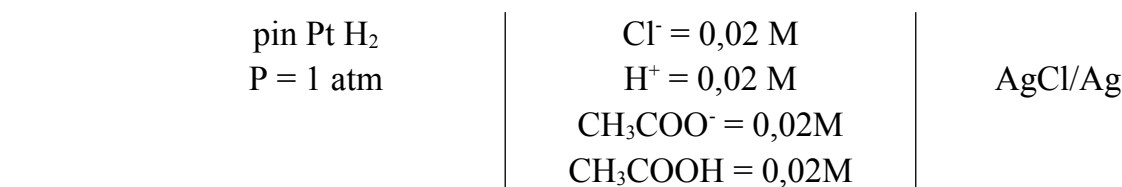


Ta có cân bằng:



$$\begin{array}{l} \text{b) } \quad 0,02 \quad \quad 0,02 \\ [\quad] \quad 0,02 - x \quad \quad 0,02 + x \quad x \end{array}$$

$$\frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ vì } x \ll 0,02 \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

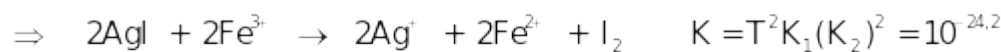


$$E_p = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg(1/[\text{Cl}^-]) = 0,222 + 0,059 \lg(1/0,02) = 0,322\text{V}$$

$$E_t = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{0,059}{2} \lg(1,8 \cdot 10^{-5})^2 = -0,28\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}} = E_p - E_t = 0,602\text{V}$$

2.

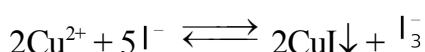


$$\frac{16x^5}{(0,1 - 2x)^2} = 10^{-24,2} \text{ vì } x \ll 0,1 \Rightarrow x = 3,31 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Độ tan } S = [\text{Ag}^+] = 2x = 6,62 \cdot 10^{-6}$$

Câu 15 (30/04 lớp 10): Cho biết: các cặp oxi-hóa khử Cu^{2+}/Cu , $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ và Cu^+/Cu có thế khử chuẩn lần lượt là $E_1^0 = 0,34\text{V}$ và $E_2^0 = 0,55\text{V}$; $E_3^0 = 0,52\text{V}$ và tích số hòa tan của CuI là $K_s = 10^{-12}$

a) Thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động xảy ra phản ứng:



b) Tính suất điện động của pin.

Giải:

a) Phản ứng xảy ra: $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_3^-$

Sự oxi hóa (anot): $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ (a)

Sự khử:

$$\begin{cases} \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} & E_1^0 (K_1) \\ \text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} & E_2^0 (K_2) \end{cases}$$

$\text{CuI} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^- \quad K_S^{-1}$

Catot: $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI} \quad K_C$

Sơ đồ pin: (-) Pt | I_3^- , I^- || CuI, Cu^{2+} , I^- | Pt (+)

b)

$$K_C = K_1 \cdot K_2 \cdot K_S^{-1} \Leftrightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{(2E_1^0)/0,059} \cdot 10^{(-E_2^0)/0,059} \cdot K_S^{-1} \Rightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{(2 \cdot 0,034)/0,059} \cdot 10^{(-0,52)/0,059} \cdot 10^{12}$$

$$\Leftrightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{14,72} \Rightarrow E_C^0 = 0,868\text{V} \Rightarrow E_{\text{pin}} = E_C^0 - E_A^0 = 0,868 - 0,550 = 0,318\text{V}$$

Câu 16 (30/04 lớp 10 – Chuyên Tiền Giang): Lắp 1 pin bằng cách nối điện cực hydrogen chuẩn với một nửa pin bởi 1 dây đồng nhúng vào 40ml dd CuSO_4 0,01M có thêm 10ml dd NH_3 0,5M. Chấp nhận rằng chỉ tạo phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ với nồng độ NH_4^+ là không đáng kể so với nồng độ NH_3 .

a) Xác định $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

b) Tính $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$.

Biết $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$; $\lg \beta_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 13,2$ và $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$

Giải:

a) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad E^0 = 0,34\text{V}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] \quad (1)$$

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad \beta = 10^{13,2}$$

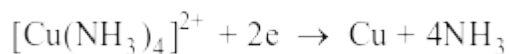
$$\text{b) } 0,8 \cdot 10^{-2} \quad 0,1 \quad 0$$

$$[] 0 \quad 6,8 \cdot 10^{-2} \quad 0,8 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4 \cdot \beta} = \frac{0,8 \cdot 10^{-2}}{(0,068)^4 \cdot 10^{13,2}} = 2,4 \cdot 10^{-11}$$

$$(1) \Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg (2,4 \cdot 10^{-11}) = 0,02\text{V}$$

b) $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} \quad (2)$



$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} \quad (3)$$

$$(1)(2)(3) \Rightarrow E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,06\text{V}$$

Câu 17 (30/04 lớp 10): Một pin được cấu tạo bởi 2 điện cực: điện cực thứ nhất gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch Cu^{2+} có nồng độ 10^{-2}M ; điện cực thứ 2 gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ có nồng độ 10^{-2}M . Sức điện động của pin ở 25°C là 38mV .

a) Tính nồng độ (mol.l^{-1}) của ion Cu^{2+} trong dung dịch ở điện cực âm.

b) Tính hằng số bền của phức chất. Biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$.

Giải:

a) Điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (0,059/2) \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

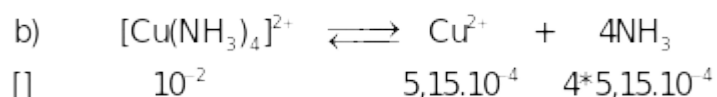
Mà $[\text{Cu}^{2+}]$ tự do trong dung dịch này thấp hơn so với điện cực Cu^{2+}/Cu còn lại, nên điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ có điện thế < điện cực còn lại và đóng vai trò cực âm.

Ta có pin: $(-) \text{Cu} | [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} 10^{-2}\text{M} || \text{Cu}^{2+} 10^{-2}\text{M} | \text{Cu} (+)$

Sức điện động của pin:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(+)} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(-)} = 0,038 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-2}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(-)}} \Rightarrow \lg[\text{Cu}^{2+}]_{(-)} = -3,288$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{(-)} = 5,15 \cdot 10^{-4}\text{M}$$



$$K_b = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{10^{-2} - 5,15 \cdot 10^{-4}}{5,15 \cdot 10^{-4} \times (4 \times 5,15 \cdot 10^{-4})^4} = 1,023 \times 10^{12}$$

Câu 18 (30/04 lớp 10 – Sa Đéc Đồng Tháp):

1. Ion MnO_4^- oxi hóa được Cl^- và Br^- (trong môi trường axit). Tính hằng số cân bằng của các phản ứng đó.

2. Có thể điều chỉnh pH để MnO_4^- chỉ oxi hóa một trong hai ion. Giải thích tại sao?

$$\text{Cho: } E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{V}; E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{V}; E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,065\text{V}.$$

Giải:

1.

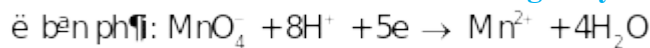
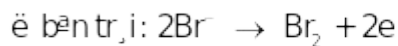
* Trường hợp MnO_4^- oxi hóa Cl^- :



$$\Rightarrow \text{số cân bằng pin: } E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{ph}}^0 - E_{\text{tr}}^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15\text{V} \Leftrightarrow K = 10^{(10 \cdot 0,15)/0,059} = 10^{25,42}$$

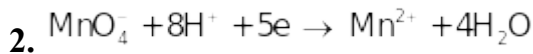
K rất lớn phản ứng xảy ra hoàn toàn ở điều kiện chuẩn.

* Trường hợp MnO_4^- oxi hóa Br^- :



$$\Rightarrow \text{số cân bằng: } E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{ph}}^0 - E_{\text{tr,i}}^0 = 1,51 - 1,065 = 0,445\text{V} \Leftrightarrow K = 10^{(10 \cdot 0,445)/0,059} = 10^{75,42}$$

K rất lớn phản ứng xảy ra hoàn toàn ở điều kiện chuẩn.



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH}$$

(Giả thiết nồng độ các chất bằng 1M và áp suất các khí

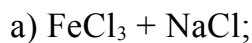
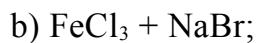
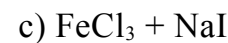
bằng 1 atm và $[\text{H}^+] \neq 1\text{M}$).

Để oxi hóa Br^- mà không oxi hóa Cl^- ta phải có điều kiện:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 < E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH} < E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 \Leftrightarrow 1,065 < E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH} < 1,36$$

$\Rightarrow 1,6 < \text{pH} < 4,71$. Như vậy cần điều chỉnh pH trong khoảng đó ta có thể chỉ oxi hóa Br^- mà không oxi hóa Cl^- .

Câu 19: Hãy cho biết phản ứng nào xảy ra trong các trường hợp sau:



Biết: $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,359\text{V}$; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,065\text{V}$; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,536\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$

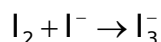
Giải:

Giả sử xảy ra phản ứng: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{X}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{X}_2$ (1), (X^- : Cl^- ; Br^- ; I^-).

Để phản ứng (1) xảy ra thì: $E_{\text{po}}^0 = E_{\text{OXH}}^0 - E_{\text{K}}^0 > 0 \Leftrightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{X}_2/2\text{X}^-}^0 > 0$

Vì chỉ có $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ nên chỉ xảy ra phản ứng: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Hay: $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NaI} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{NaCl}$.



Câu 20: Dung dịch X gồm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,010 M; KMnO_4 0,010 M; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,0050 M và H_2SO_4 (pH của dung dịch bằng 0). Thêm dung dịch KI vào dung dịch X cho đến nồng độ của KI là 0,50 M, được dung dịch Y (coi thể tích không thay đổi khi thêm KI vào dung dịch X).

a) Hãy mô tả các quá trình xảy ra và cho biết thành phần của dung dịch Y.

b) Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch Y.

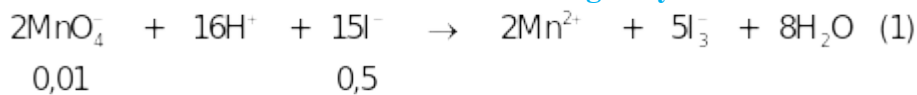
c) Cho biết khả năng phản ứng của Cu^{2+} với I^- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích?

Cho: $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,330\text{V}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,510\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}$; $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355\text{V}$

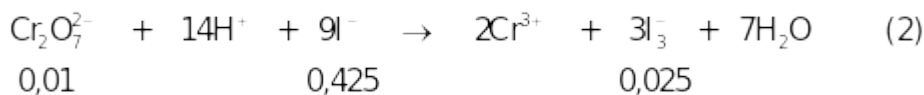
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153\text{V}; \text{pK}_s(\text{CuS}) = 12.$$

Giải:

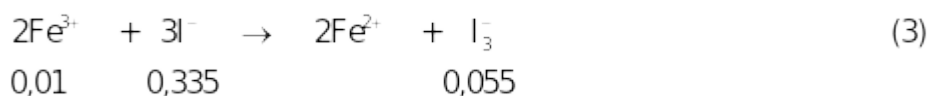
a) Do $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V} > E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33\text{V} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355\text{V}$, nên các quá trình xảy ra như sau:



$$[\text{I}^-] = 0,01 \quad [\text{I}_3^-] = 0,5 \quad [\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \quad [\text{I}_3^-] = 0,025$$

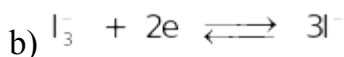


$$[\text{I}^-] = 0,01 \quad [\text{I}_3^-] = 0,425 \quad [\text{Cr}^{3+}] = 0,02 \quad [\text{I}_3^-] = 0,055$$



$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \quad [\text{I}^-] = 0,32 \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0,055 \quad [\text{I}_3^-] = 0,06$$

Thành phần của dung dịch Y: I_3^- 0,060M; I^- 0,32M; Mn^{2+} 0,01 M; Cr^{3+} 0,02 M; Fe^{2+} 0,01 M.

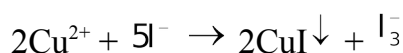


$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,5355 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,06}{(0,32)^3} = 0,54 \text{ V}$$

c) Do $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ V}$ nên về nguyên tắc Cu^{2+} không oxi hóa được I^- . Nhưng nếu dư I^- thì sẽ tạo kết tủa CuI . Khi đó

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0592 \cdot \log(1/K_{\text{S}(\text{CuI})}) \approx 0,863 \text{ V}$$

Như vậy $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = 0,863 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V} \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ sẽ oxi hóa được I^- do tạo thành CuI :



VII. BÀI TẬP TỰ LUYỆN

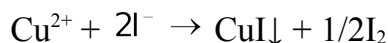
Câu 21 (30/04/2007 lớp 11 – Đề chính thức): Cho 2 cặp oxi hóa khử:

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \quad E_1^0 = 0,15 \text{ V}$$

$$\text{I}_2/2\text{I}^- \quad E_2^0 = 0,62 \text{ V}$$

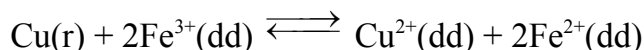
a) Viết các phương trình phản ứng oxi hóa khử và phương trình Nernst tương ứng. Ở điều kiện chuẩn có thể xảy ra sự oxi hóa I^- bằng ion Cu^{2+} ?

b) Khi đổ KI vào dd Cu^{2+} thấy có phản ứng:



Hãy xác định hằng số cân bằng của phản ứng trên. Biết tích số tan của CuI là 10^{-12} .

Câu 22 (30/04/2007 lớp 11 – Tiền Giang): Để nghiên cứu cân bằng sau ở 25°C :



Người ta chuẩn bị một dd gồm CuSO_4 0,5M; FeSO_4 0,025M; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,125M.

a) Cho biết chiều phản ứng? Tính hằng số cân bằng của phản ứng?

b) Tính tỉ lệ $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ để phản ứng đổi chiều?

Cho: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

Câu 23 (30/04/2007 lớp 11 – Bình Định): Cho phản ứng: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$

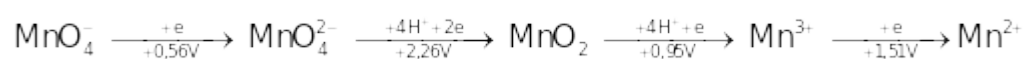
a) Xác định chiều phản ứng trong các điều kiện chuẩn và tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C .

b) Xác định chiều phản ứng xảy ra trong dd Fe^{3+} 0,1M; Fe^{2+} 0,01M và Ag^+ 0,01M khi cho một kim loại Ag vào dd trên.

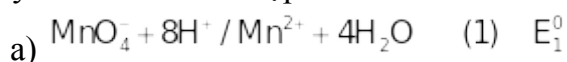
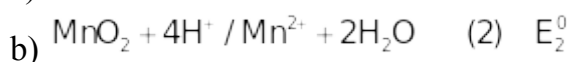
Biết: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

Câu 24 (30/04/2007 lớp 11 – Huế): Xét khả năng phản ứng của Ag với HCl và HI. Biết $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{V}$; $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 10$; $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16$.

Câu 25 (30/04/2007 lớp 11 – Bình Thuận): Cho giản đồ oxi hóa của Mn trong môi trường axit:



Hãy tính E^0 của các cặp oxi hóa khử sau trong dd nước ở môi trường axit:



Từ (1) và (2) tính E_3^0 của cặp oxi hóa khử: $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ / \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Câu 26 (30/04/2007 lớp 11 – Quảng Ngãi): Để xác định tích số tan của AgCl người ta thiết lập một pin:



Sức điện động của pin bằng 1,15V (ở 25°C). Tính tích số tan của AgCl ở 25°C .

Biết: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8\text{V}$; $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{V}$.

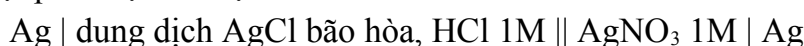
Câu 27 (30/04/2008 lớp 11 – Phú Yên):

a) Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dd SnCl_2 0,10M và FeCl_3 0,10M. Xác định nồng độ các ion khi cân bằng ở 25°C . Tính thế của các cặp oxi hóa khử khi cân bằng.

b) Nhúng sợi dây bạc vào dd $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Xác định nồng độ các ion khi cân bằng ở 25°C . Tính thế của các cặp oxi hóa khử khi cân bằng.

Câu 28 (30/04 lớp 11 – Chuyên Tiền Giang):

1. Một pin được cấu tạo như sau:



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{V}; E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222\text{V}$$

Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính tích số tan của AgCl.

2. Cho biết: $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,62\text{V}$; $E_{\text{I}_2/\text{I}_3^-}^0 = 0,79\text{V}$; $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,535\text{V}$; $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = 1,19\text{V}$

a) Tính $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}$ ở pH = 0 và pH = 14.

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau trong dung dịch nước: $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$

Câu 29:

1. Cho biết các giá trị thế điện cực: $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

a) Xác định E^0 của cặp Fe^{3+}/Fe .

b) Từ kết quả thu được hãy chứng minh rằng khi cho sắt kim loại tác dụng với dung dịch HCl 0,1M chỉ có thể tạo thành Fe^{2+} chứ không thể tạo thành Fe^{3+} .

2. Từ các dữ kiện của bảng thế điện cực chuẩn của một số cặp oxi hóa – khử, chứng minh rằng các kim loại có thế điện cực âm ở điều kiện chuẩn đẩy được hydrogen ra khỏi dung dịch acid.

Câu 30: Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch SnCl_2 0,100 M và FeCl_3 0,100 M. Xác định nồng độ các ion thiếc và ion sắt khi cân bằng ở 25°C . Tính thế của các cặp oxi hóa khử khi cân bằng.

Biết: $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$

Câu 31: Khi nhúng một sợi Ag vào dung dịch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Xác định nồng độ của Fe^{3+} , Fe^{2+} và Ag^+ khi cân bằng ở 25°C .

Biết: $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$

Câu 32: Có thể hòa tan hoàn toàn 100 mg kim loại Silver trong 100 ml dung dịch ammonia 0,1M khi tiếp xúc với không khí được không? Cho biết $M_{\text{Ag}} = 107,88$; $K_{\text{b}(\text{NH}_3)} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Các hằng số bền của phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_i]^+$ tương ứng là: $\lg\beta_1 = 3,32$ và $\lg\beta_2 = 6,23$. Các thế khử (thế oxi hóa – khử) chuẩn ở 25°C : $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{V}$; $E_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)}^0 = 0,401\text{V}$. Áp suất riêng phần của oxi trong không khí là 0,2095 atm. Phản ứng thực hiện ở 25°C .

Câu 33:

1.

a) Để xác định hằng số điện li của acetic acid người ta thiết lập một pin gồm hai điện cực:

- Điện cực 1 là điện cực hydrogen tiêu chuẩn.

- Điện cực 2 là dây Pt nhúng vào dung dịch 0,01M.

b) Thiết lập sơ đồ pin và viết các bán phản ứng xảy ra trên bề mặt mỗi điện cực khi pin hoạt động.

2. Sức điện động của pin đo được ở 25°C là 0,1998V. Tính hằng số điện li của acetic acid

Cho: $(RT/nF)\ln = 0,0592\lg$; $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

Câu 34: Cho $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,345\text{V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$.

a) Hãy viết sơ đồ pin được dùng để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp trên. Chỉ rõ cực dương, cực âm. Cho biết phản ứng thực tế xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

b) Ở 25°C , tiến hành thiết lập 1 hệ ghép nối giữa thanh Zn nhúng vào dd ZnCl_2 0,01M với thanh Cu nhúng vào dd CuCl_2 0,001M thu được một pin điện hoá.

- Viết kí hiệu của pin và phản ứng xảy ra khi pin làm việc.

- Tính E_{pin} .

Câu 35:

a) Chứng minh CuS có thể tan trong dung dịch HCl có hòa tan H_2O_2 . Biết $T_{\text{CuS}} = 10^{-35}$; $K_{\text{a}_1(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-7}$; $K_{\text{a}_2(\text{HS}^-)} = 10^{-13}$. $E_{1(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^0 = 1,77\text{V}$; $E_{2(\text{S}/\text{HS}^-)}^0 = 0,14\text{V}$.

b) Hãy giải thích vì sao Ag dễ dàng tan trong dung dịch có chứa ammonia, ammonium chloride khi có mặt oxi không khí?

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$; $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}$; $K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9,24}$; hằng số bền $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 10^{7,2}$

Câu 36: Ở 298K cho dòng điện 1 chiều có cường độ 0,5A qua bình điện phân chứa 2 điện cực platin nhúng trong 200ml dung dịch gồm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,02M, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1M, HNO_3 0,1M.

a) Viết các bán phản ứng có thể xảy ra trên catot và anot trong quá trình điện phân.

Cho biết: $E^0_{(4H^+, O_2/2H_2O)} = 1,23V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$

- a) Ở 25°C, với $C_1 = C_2 = 0,001M$, pin (1) có $E_1 = 0,587 V$. Tính $E^0_{AgCl/Ag, Cl^-}$, từ đó tính tích số tan của AgCl. Biết ở 25°C, $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80 V$.
- b) Thiết lập biểu thức tính E_2 của pin theo $E^0_{AgCl/Ag, Cl^-}$; tích số ion của nước K_w và C_3, C_4 . Tính K_w ở 0°C và 25°C.

Biết với $C_3 = C_4$; $E_2 = 1,071 V$ ở 0°C, $E_2 = 1,060 V$ ở 25°C; và $E^0_{AgCl/Ag, Cl^-} = 0,258 V$ ở 0°C.

Câu 39 (TRƯỜNG THPT CHUYÊN BẮC GIANG – 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

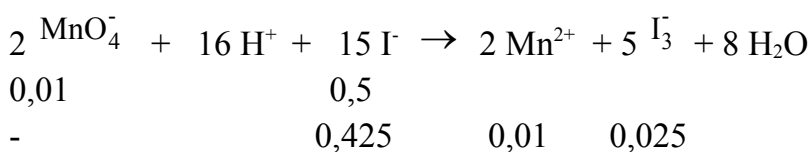
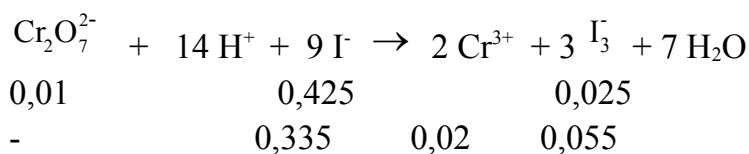
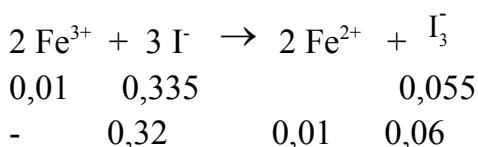
Dung dịch X gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010 M; $KMnO_4$ 0,010 M; $Fe_2(SO_4)_3$ 0,0050 M và H_2SO_4 (pH của dung dịch bằng 0). Thêm dung dịch KI vào dung dịch X cho đến nồng độ của KI là 0,50 M, được dung dịch Y (coi thể tích không thay đổi khi thêm KI vào dung dịch X).

- Hãy mô tả các quá trình xảy ra và cho biết thành phần của dung dịch Y.
- Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch Y.
- Cho biết khả năng phản ứng của Cu^{2+} với I^- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích.
- Viết sơ đồ pin được ghép bởi điện cực platinum nhúng trong dung dịch Y và điện cực platinum nhúng trong dung dịch gồm Cu^{2+} , I^- (cùng nồng độ 1 M) và chất rắn CuI. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra trên từng điện cực và xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

Cho: $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,330 V$; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,510 V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 V$; $E^0_{I_3/I^-} = 0,5355 V$

$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153 V$; $pK_{s(CuI)} = 12$; ở 25 °C: $\frac{2,303 RT}{F} = 0,0592$; Cr (z = 24).

a. Do $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 V > E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33 V > E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 V > E^0_{I_3/I^-} = 0,5355 V$, nên các quá trình xảy ra như sau:



Thành phần của dung dịch Y: I_3^- 0,060 M; I^- 0,32 M; Mn^{2+} 0,01 M; Cr^{3+} 0,02 M; Fe^{2+} 0,01 M.



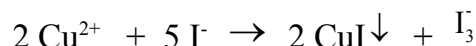
$$E_{I_3^-/I^-} = 0,5355 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,06}{(0,32)^3} = 0,54 V.$$

Do $E_{I_3/I^-}^0 = 0,5355 \text{ V} > E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,153 \text{ V}$ nên về nguyên tắc Cu^{2+} không oxi hóa được I^- và phản ứng: $2 Cu^{2+} + 3 I^- \rightarrow 2 Cu^+ + I_3$ hầu như xảy ra theo chiều nghịch.

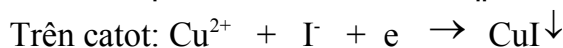
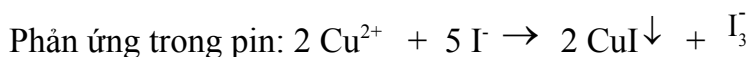
Nhưng nếu dư I^- thì sẽ tạo kết tủa CuI . Khi đó

$$E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,0592 \cdot \log \frac{1}{K_{S(CuI)}} \approx 0,863 \text{ V}.$$

Như vậy $E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = 0,863 \text{ V} > E_{I_3/I^-}^0 = 0,5355 \text{ V} \rightarrow Cu^{2+}$ sẽ oxi hóa được I^- do tạo thành CuI :



Vì $E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = 0,863 \text{ V} > E_{I_3/I^-}^0 = 0,54 \text{ V} \rightarrow$ điện cực Pt nhúng trong dung dịch **Y** là anot, điện cực Pt nhúng trong dung dịch gồm Cu^{2+} , I^- (cùng nồng độ 1 M), có chứa kết tủa CuI là catot. Vây sơ đồ pin như sau:

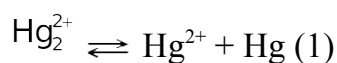


Câu 40. (Trường THPT chuyên Chu Văn An – Bình Định 2022 – 2023) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện và điện phân

Trong vụ cháy tại Công ty cổ phần bóng đèn phích nước Rạng Đông – Hà Nội năm 2019, một lượng thủy ngân đã bị phát tán vào môi trường. Nhằm giảm thiểu sự ô nhiễm, phương pháp xử lý là phun bột lưu huỳnh và dung dịch soda Na_2CO_3 vào vùng bị ô nhiễm, sau đó thu gom thủy ngân dưới dạng HgS và HgO .

Để hiểu rõ hơn về quá trình xử lý, thu gom thủy ngân ta xét các quá trình sau:

a. Thủy ngân ngoài dạng Hg còn tồn tại ở dạng Hg_2^{2+} và Hg^{2+} . Giữa 3 dạng này tồn tại cân bằng (1):



Cho biết $E_1^0(Hg^{2+}/Hg) = 0,85V$; $E_2^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,79V$

Hãy xác định $E_3^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+})$. Từ đó tính hằng số cân bằng K_1 của phản ứng 1 và cho biết Hg_2^{2+} có bền trong dung dịch hay không.

b. Để chuyển cân bằng (1) sang phải và thu được Hg^{2+} dưới dạng HgO , ta thêm kiềm vào dung dịch, khi đó sẽ xảy ra phản ứng (2):



Biết với phản ứng: $HgO \downarrow + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$ $T_{HgO} = 10^{-25,8}$

Xác định hằng số cân bằng K_2 của phản ứng (2) và thiết lập biểu thức tính nồng độ Hg_2^{2+} theo OH^- .

c. Nếu dùng dung dịch Na_2CO_3 0,01M ($pK_{b1} = 3,67$; $pK_{b2} = 7,65$). Thì nồng độ của Hg_2^{2+} là bao nhiêu? Từ đó giải thích trò của Na_2CO_3 và bột lưu huỳnh trong quá trình trên.

Xét quá trình

	<p>Ta có: $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$</p> <p>Hay $-2E_1^0 \cdot F = -E_2^0 \cdot F - E_3^0 \cdot F$</p> <p>Hay $2E_1^0 = E_2^0 + E_3^0$</p> <p>$E_3^0 = 2E_1^0 - E_2^0 = 2,0,85 - 0,79 = 0,91V$</p>
--	--

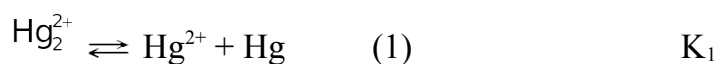
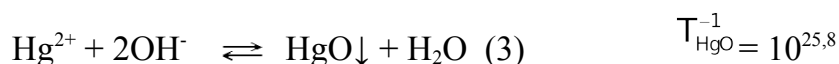
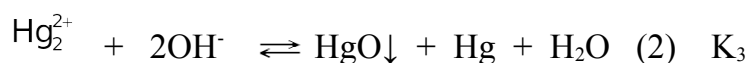
Đối với cân bằng: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \quad (1)$

$$\Delta E^0 = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{Kh}}^0 = E_2^0 - E_3^0 = 0,79 - 0,91 = -0,15V \Rightarrow K_1 = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,059}} = 9,25 \cdot 10^{-3}$$

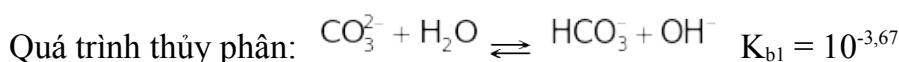
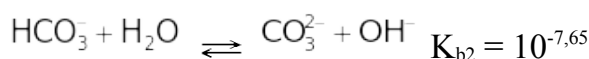
Mặt khác: $K_1 = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2} = 9,25 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-4} [\text{Hg}^{2+}]^2$

Hàm lượng $[\text{Hg}_2^{2+}] \gg [\text{Hg}^{2+}]$ hay $[\text{Hg}_2^{2+}]$ bền trong dung dịch.

Xét cân bằng



$$K_2 = K_1 \cdot T_{\text{HgO}}^{-1} = 10^{23,77} = \frac{1}{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2} \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{10^{23,77} \cdot [\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$



Vì $K_{b1} \gg K_{b2}$; bỏ qua cân bằng phân li thứ 2. $[\text{OH}^-] = x \Rightarrow \frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-3,67} \Rightarrow x = 1,36 \cdot 10^{-3}$

$= 10^{-2,87}$

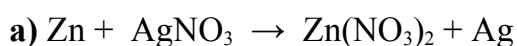
Thay giá trị nồng độ $[\text{OH}^-]$ vào (4) ta được

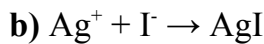
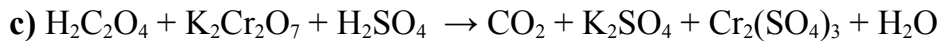
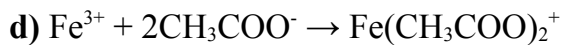
$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{10^{23,77} \cdot [10^{-2,87}]^2} = 10^{-18} \text{ rất bé.}$$

Vai trò Na_2CO_3 tạo môi trường kiềm để chuyển Hg_2^{2+} và Hg^{2+} về dạng HgO không tan được thu gom cùng HgS . Tránh sự phân tán các hạt Hg_2^{2+} và Hg^{2+} ra môi trường bên ngoài.

Câu 41 (Chuyên Hạ Long – lớp 10 – 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện

1. Thiết lập sơ đồ pin khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng theo sơ đồ sau đây:





2. Cho một pin điện có sơ đồ sau: $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,05M} \parallel \text{KCl 0,1M} \mid \text{AgCl, Ag (+)}$

a) Viết các phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng quát trong pin điện ở 25°C .

b) Ở 25°C sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ΔG , ΔH , ΔS và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

c) Tính tích số tan của AgCl ?

Cho biết: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799\text{V}$; $\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = -0,490 \text{ mV.K}^{-1}$.

a) anot (-) $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Ag}^+/\text{Ag (+)}$ catot

b) anot (-) $\text{Ag}/\text{AgI}, \text{I}^- // \text{Ag}^+/\text{Ag (+)}$ catot

c) anot (-) $\text{Pt}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CO}_2, \text{H}^+ // \text{H}^+, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Cr}^{3+}/\text{Pt (+)}$ catot

d) anot (-) $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^+, \text{CH}_3\text{COO}^- // \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt (+)}$ catot

a) Tại anot (-): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Tại catot (+): $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Phản ứng tổng quát trong pin: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$

b) Ở 25°C :

$$\Delta G = -nEF = -2.96485.1,082 = -208793,54 \text{ J} \approx -208,794 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P = 2.96485.(-0,490.10^{-3}) = -94,555 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 \text{ J} \approx -236,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \Leftrightarrow -208793,54 = -8,3145.298,15 \ln K \Rightarrow K = 3,972.10^{36}$$

c) Ở 25°C ta có:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,05 = -0,802\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{pin}} + E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,082 - 0,802 = 0,280 \text{ V}$$

Mà: $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0592 \lg T_{\text{AgCl}} - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-]$

$$\Leftrightarrow 0,280 = 0,799 + 0,0592 \lg T_{\text{AgCl}} - 0,0592 \lg 0,1 \Rightarrow T_{\text{AgCl}} = 1,71.10^{-10}$$

Câu 42 (Đề Xuất Lóp 10 – Chuyên Ban – Hà Nam 2022 - 2023): Phản ứng oxi hoá – khử. Pin điện (không liên quan phức chất)

Một lượng lớn các tác nhân khử có thể được xác định bởi chuẩn độ pemanganat trong môi trường kiềm trung bình, ion pemanganat bị khử về manganat. Có 3 bình nón A, B, C cùng chứa 10 ml dung dịch permanganat 0,04M được thực hiện các thí nghiệm khác trong bài.

1. Viết phương trình ion cho quá trình chuẩn anion fomiat bằng permanganat trong dung dịch chứa xút 0,5M.

2. Chuẩn độ permanganat trong môi trường kiềm trung bình thường được bổ sung một lượng ion barium để tạo kết tủa barium manganat. Nếu không sử dụng barium thì quá trình nào xảy ra gây ảnh hưởng tới quá trình chuẩn độ.

3. Thêm vào ống A một lượng crotonic acid ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$), sau đó thêm lượng dư kiềm và barium nitrate, hỗn hợp được trộn đều và ủ trong 45 phút. Biết rằng mỗi phân tử axit sẽ cho 10 electron trong phản ứng.

a. Viết phương trình phản ứng (ion) xảy ra trong thí nghiệm.

b. Thêm 8 ml dung dịch kali xianua 0,01M vào hỗn hợp đang ủ trên. Phản ứng tiếp theo là:

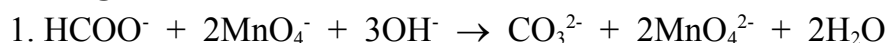
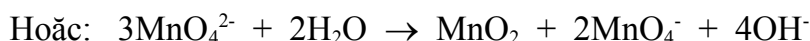
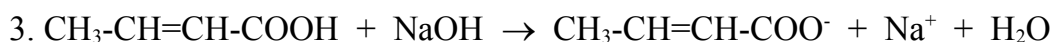
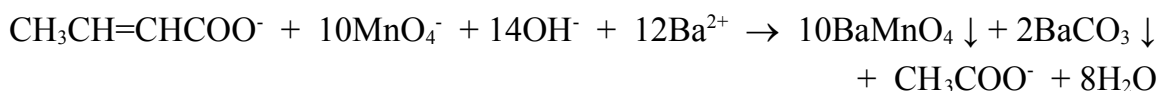


Kết tủa barium manganat được lọc ra, lượng dư ion xianua trong nước lọc được chuẩn độ bởi dung dịch bạc nitrate 0,005M cho đến khi xuất hiện kết tủa. (lưu ý CNO^- không kết tủa với muối bạc). Cho biết công thức kết tủa và viết các phương trình phản ứng trong quá trình chuẩn độ này.

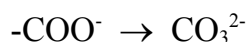
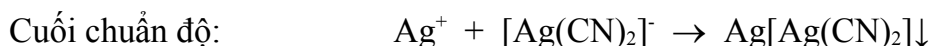
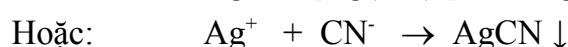
c. Biết rằng thể tích dung dịch silver nitrate cần dùng là 5,4 ml. Hãy xác định khối lượng axit crotonic.

4. Một lượng crotonic acid khác và kiềm (dư) được thêm vào cốc B, tuy nhiên lượng muối barium lại bị cho thiếu. Một lượng dư KI được thêm tiếp vào để khử, hỗn hợp được acid hóa, iodine thoát ra được chuẩn độ bởi dung dịch Sodium thiosulfate 0,1M tốn hết 4,9 ml. Tính lượng crotonic acid đã thêm vào cốc B.

Hướng dẫn



Mỗi phân tử axit cho 10 e $\Rightarrow$ oxi hóa cắt liên kết đôi $-\text{C}=\text{C}- \rightarrow \text{C}^{+3} + \text{C}^{+4}$

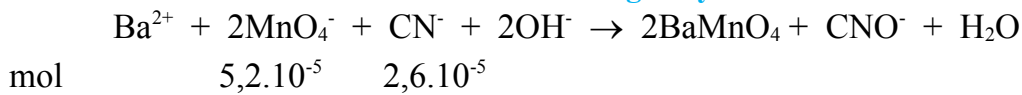


3c. $2n_{\text{Ag}} = n_{\text{CN}^- \text{ dư}} = 2,5,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,005 = 5,4 \cdot 10^{-5} (\text{mol})$

$$n_{\text{CN}^- \text{ phản ứng}} = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 - 5,4 \cdot 10^{-5} = 2,6 \cdot 10^{-5} (\text{mol})$$

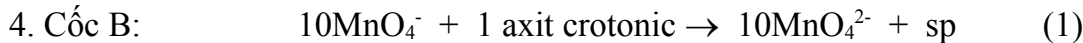
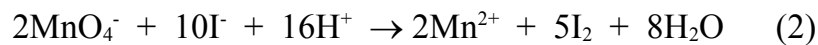
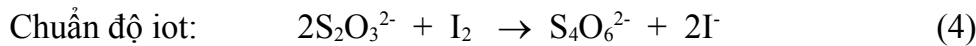


mol $\quad 5,2 \cdot 10^{-5} \quad 2,6 \cdot 10^{-5}$



$$n_{\text{ax crotonic}} = (n_{\text{KMnO}_4}^0 - 5,2.10^{-5}) \cdot \frac{1}{10} = (10.10^{-3} \cdot 0,04 - 5,2.10^{-5}) \cdot \frac{1}{10} = 3,48.10^{-5} (\text{mol})$$

$$m_{\text{ax crotonic}} = 3,48.10^{-5} \cdot 86 = 3.10^{-3} \text{ gam}$$



Ta có: $n_{\text{I}_2(2)+(3)} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} \cdot 4,9.10^{-3} \cdot 0,1 = 2,45.10^{-4} \text{ mol}$

$$n_{\text{I}_2(2)+(3)} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-} + 2n_{\text{MnO}_4^{2-}} = 2,45.10^{-4} \text{ mol}$$

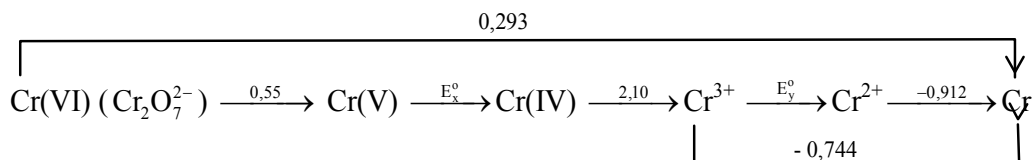
$$\Rightarrow \frac{5}{2} \cdot (n_{\text{MnO}_4^-} - n_{\text{MnO}_4^{2-}}) + 2n_{\text{MnO}_4^{2-}} = 2,45.10^{-4}$$

$$\Rightarrow n_{\text{MnO}_4^-} = \left(\frac{5}{2} \cdot 10.10^{-3} \cdot 0,04 - 2,45.10^{-4} \right) \cdot 2 = 1,51.10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{ax crotonic}} = \frac{1}{10} \cdot 1,51.10^{-3} (\text{mol}) \Rightarrow m_{\text{ax crotonic}} = 12,986 (\text{mg})$$

Câu 43 (Lớp 10 – Chuyên Hoàng Lê Kha 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện (không có phức chất)

6.1. Giảm đồ Latimer của Crom trong môi trường axit (pH = 0) như sau:

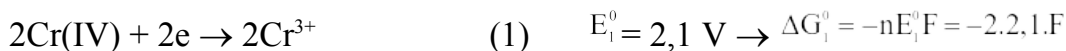
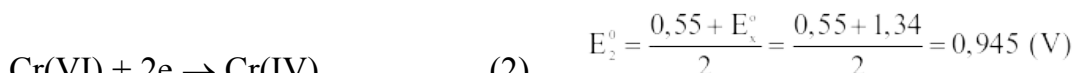


a. Tính E_x^0 và E_y^0 .

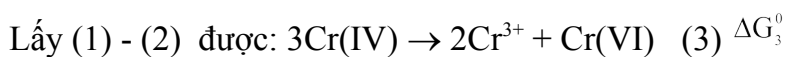
b. Tính toán và cho biết trong môi trường có pH = 0, Cr(IV) có thể tự oxi hóa khử thành Cr³⁺ và Cr(VI) được hay không?

Từ giản đồ ta có: $3 \cdot (-0,744) = E_y^0 + 2(-0,912) \rightarrow E_y^0 = -0,408 (\text{V})$

$$0,55 + E_x^0 + 2,10 - 3 \cdot 0,744 = 6 \cdot 0,293 \rightarrow E_x^0 = +1,34 (\text{V})$$



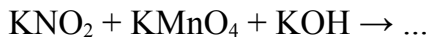
$$\Rightarrow \Delta G_2^0 = -nE_2^0 F = -2 \cdot 0,945 \cdot F$$



$$\Rightarrow \Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -2 \cdot (2,1 - 0,945) \cdot F < 0$$

$\Rightarrow \text{Cr(IV)}$ có thể tự oxi hóa khử thành Cr³⁺ và Cr(VI)

6.2. Hoàn thành và cân bằng phản ứng hóa học sau theo phương pháp ion – electron:



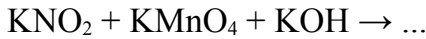
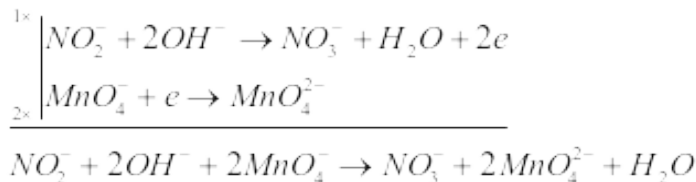
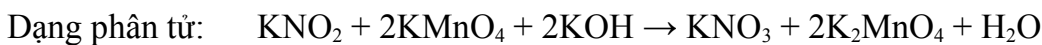
6.3. Cho một pin điện có sơ đồ sau: $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,05\text{M} \parallel \text{KCl } 0,1\text{M} \mid \text{AgCl}, \text{Ag} (+)$

a. Viết các phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng quát trong pin điện ở 25°C .

b. Ở 25°C sức điện động của pin bằng $1,082\text{V}$. Tính ΔG , ΔH , ΔS và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

Cho biết: Hằng số Faraday: $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = -0,490 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$.

Hướng dẫn giải



a. Tại anot (-): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Tại catot (+): $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Phản ứng tổng quát trong pin: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$

b. Ở 25°C :

$$\Delta G = -nEF = -2.96485.1,082 = -208793,54 \text{ J} \approx -208,794 \text{ kJ}$$

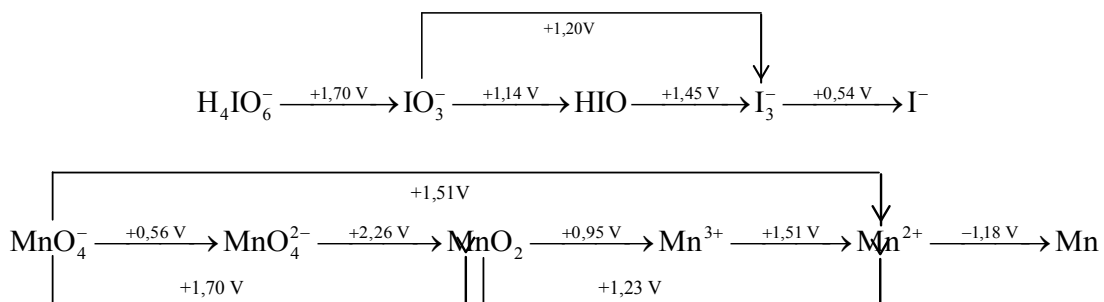
$$\Delta S = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = 2.96485.(-0,490.10^{-3}) = -94,555 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 \text{ J} \approx -236,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -RT\ln K \Leftrightarrow -208793,54 = -8,3145.298,15.\ln K \Rightarrow K = 3,972.10^{36}$$

Câu 44(Lớp 10 – Chuyên Hùng Vương – Phú Thọ 2022 - 2023):

1. Cho biết giản đồ Latimer của iot và mangan trong môi trường axit như sau:



Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO_4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I^- .

2. Điện cực loại II là điện cực tạo bởi kim loại được bao phủ bởi muối ít tan của kim loại đó, nhúng vào dung dịch muối tan chứa anion của muối ít tan. Ví dụ như điện cực bạc/bạc clorua ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) và điện cực calomen ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$). Sức điện động của tế bào điện hóa: (-)

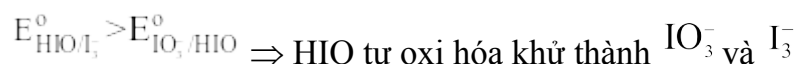
$\text{Ag, AgCl/KCl/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg (+)}$ là $E^0 = 0,0455 \text{ V}$ ở $T = 298 \text{ K}$. Hệ số nhiệt độ của tế bào này là: $dE^0/dT = 3,38.10^{-4} \text{ V K}^{-1}$.

a. Cho biết phương trình phản ứng xảy ra ở cả hai điện cực và phản ứng tổng cộng.

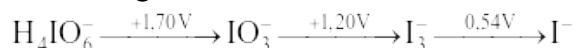
b. Tính ΔG^0 và ΔH^0 cho quá trình diễn ra trong pin điện ở 298 K .

c. Biết rằng thế chuẩn của Ag/Ag^+ là $E^0 = 0,799 \text{ V}$ và tích số tan của AgCl là $K_{\text{sp}} = 1,73.10^{-10}$, tính $E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-)$.

Từ giản đồ Latimer của Iot $\Rightarrow \text{HIO}$ không bền vì



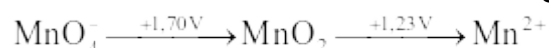
$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



Từ giản đồ của Mn $\Rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ và Mn^{3+} không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái $\Rightarrow$ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

- Do $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ V} \Rightarrow \text{Mn}$ không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H^+ . Vì vậy không cần xét quá trình $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$.

$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



Vì $E_{\text{H}_4\text{IO}_6^-/\text{IO}_3^-}^0 = 1,70 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ V}$ và $E_{\text{IO}_3^-}^0 = 1,20 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ V}$

-

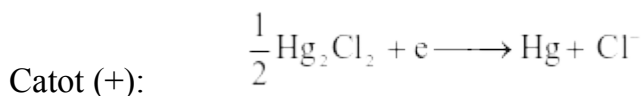
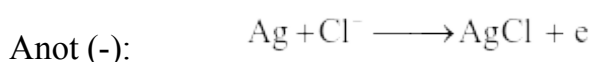
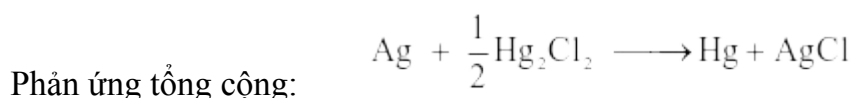
Nên H_4IO_6^- hoặc IO_3^- đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- .

Như vậy I^- chỉ bị oxi hóa thành I_3^- .

- Vì $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0$ và $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0$ đều lớn hơn $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$ nên MnO_4^- và MnO_2 đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- nên khi I^- dư thì MnO_4^- và MnO_2 không thể tồn tại.

Như vậy MnO_4^- bị khử hoàn toàn thành Mn^{2+} .

$\Rightarrow$ Phương trình phản ứng xảy ra: $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{I}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$



b. Năng lượng tự do Gibbs cho phản ứng xảy ra ở trên:

$$\Delta G^0 = -nF E^0 = -96497.0,0455 = -4,39 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Vì ΔG^0 âm, phản ứng tự xảy ra.

Sự thay đổi của entanpy có liên hệ với phương trình Gibbs-Helmholtz:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T \Delta S = nFE = TnF \left(\frac{\Delta E^0}{\Delta t} \right) = -nF \left(E - T \left(\frac{\Delta E^0}{\Delta t} \right) \right) \\ &= -96497.(0,0455 - 298.3,38.10^{-4}) = 5,36 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

c. Đối với cặp $Ag^{+} \vee Ag$

$$E = E^0 + 0,0592 \cdot \log[Ag^{+}]$$

Đối với cặp $AgCl | Ag, Cl^{-}$, $[Ag^{+}]$ được xác định bởi: $[Ag^{+}] = \frac{K_{ap}}{[Cl^{-}]}$

$$E^0$$

Câu 45: (Lớp 10 - Chuyên Nguyễn Chí Thanh – Đặc Nông 2022 - 2023) Phản ứng oxi hoá khử. Pin điện

Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hydrogen, carbon monoxit, methanol, ethanol, ...) bằng oxi không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như methanol, ethanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiên liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin ethanol-oxi như sau:

(-) Hợp kim Pt/Ru|C₂H₅OH(l), KOH (dd)| màng khuếch tán ion| KOH(dd), O₂(k)| Hợp kim Pt/Ru (+)

Trong đó C₂H₅OH bị oxi hóa thành CO₂ và H₂O.

a. Viết bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

Cho hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

b. Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu ethanol-oxi. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam ethanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa ethanol ở anot là 40,0%.

Cho biết:

	$\Delta_f H_{298}^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
O ₂ (k)	0	205,14
H ₂ O(l)	-285,83	69,91
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69	160,70
CO ₂ (k)	-393,51	213,74

a. Bán phản ứng xảy ra ở các điện cực:

Cathode: $\text{O}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{dd})$

Anode: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 12\text{OH}^-(\text{dd}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{k}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^-$

+ Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298K:

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2) = 2\cdot(-393,51) + 3\cdot(-285,83) - (-277,69) - 3\cdot 0,00 = -1366,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S_{298}^\circ(\text{CO}_2) + 3S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3S_{298}^\circ(\text{O}_2) = 2\cdot(213,74) + 3\cdot 69,91 - 160,70 - 3\cdot 205,14 = -138,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = -1325,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Mặt khác: } \Delta_r G_{298}^\circ = -nFE_{pin}^\circ \rightarrow E_{pin}^\circ = \frac{-1325,42}{-12\cdot 96485} = 1,145 \text{ (V)}$$

b. Khi oxi hóa 20,0 gam ethanol với hiệu suất 40% thì năng lượng để thắp sáng bóng đèn (công có ích) là:

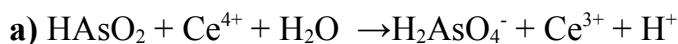
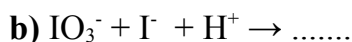
$$A = \Delta G = -1325,42 \cdot \frac{20}{46} \cdot 0,4 = -230,51 \text{ kJ}$$

+ Thời gian đèn sáng là

$$t = \frac{A}{P} = \frac{230,51}{1,5\cdot 3600} = 42,69 \text{ (giờ)}$$

Câu 46 (Lớp 10 – Chuyên Vĩnh Phúc 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)

1. Cân bằng các phản ứng oxi hoá- khử sau:



2. Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO_4 0,04M, 50 ml H_2SO_4 2M, 50 ml dung dịch FeBr_2 0,2M

a) Tính thành phần cân bằng của hệ

b) Tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X

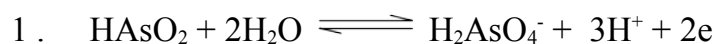
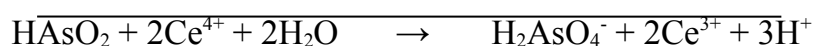
c) Thiết lập sơ đồ pin, tính sức điện động của pin được ghép bởi điện cực Pt nhúng vào dung dịch X và điện cực calomen bão hoà. Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Cho $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ V}$; $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$; $E_{\text{cal}} = 0,244 \text{ V}$; $E_{\text{Br}_2}/2\text{Br}^- = 1,085 \text{ V}$;

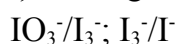
$K_a(\text{HSO}_4^-) = 10^{-2}$

a) Các cặp oxi hoá- khử: $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; $\text{HAsO}_4^-/\text{HAsO}_2$.

Các bán phản ứng:



b) I_2 trong môi trường I^- dư thì sản phẩm tạo ra là I_3^- . Các cặp oxi hoá- khử:



Các bán phản ứng:



2. a) Thành phần cân bằng của hệ

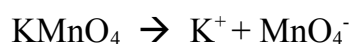
Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{100 \cdot 0,04}{200} = 0,02\text{M} \quad C_{\text{FeBr}_2} = \frac{50 \cdot 0,2}{200} = 0,05\text{M} \quad C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{50 \cdot 2}{200} = 0,5\text{M}$$



0,5

- 0,5 0,5



0,02

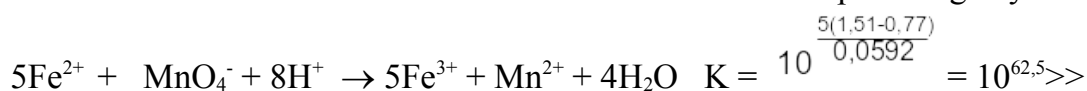
- 0,02 0,02



0,05

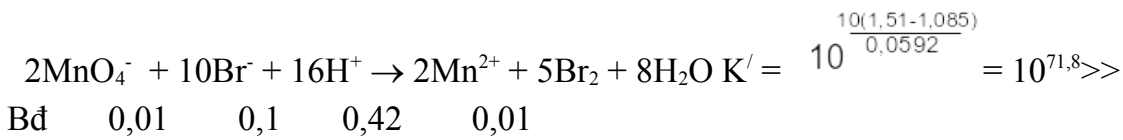
- 0,05 0,05

Do $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < E^0 \text{Br}_2/2\text{Br}^- < E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự



Bđ 0,05 0,02 0,5

Sau - 0,01 0,42 0,05 0,01

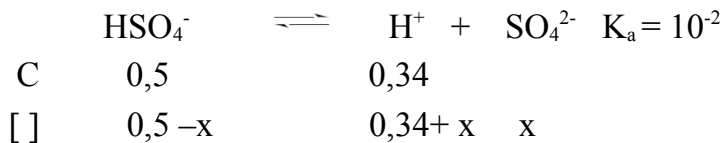


Bđ 0,01 0,1 0,42 0,01

Sau - 0,05 0,34 0,02 0,025

TPGH của hệ: $\begin{cases} \text{Fe}^{3+}: 0,05\text{M} & \text{Mn}^{2+}: 0,01\text{M} & \text{K}^+: 0,02\text{M} \\ \text{H}^+: 0,34\text{M} & \text{Br}_2: 0,025\text{M} \\ \text{HSO}_4^-: 0,5\text{M} & \text{Br}^-: 0,05\text{M} \end{cases}$

Xét cân bằng:



$$K_a = \frac{x(0,34+x)}{0,5-x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,0137$$

Vậy TPCB của hệ: $\begin{array}{lll} \text{Fe}^{3+}: 0,05\text{M} & \text{Mn}^{2+}: 0,01\text{M} & \text{K}^+: 0,02\text{M} \\ \text{H}^+: 0,3537\text{M} & \text{Br}_2: 0,025\text{M} & \text{SO}_4^{2-}: 0,0137\text{M} \\ \text{HSO}_4^-: 0,4863\text{M} & \text{Br}^-: 0,05\text{M} & \end{array}$

b) Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br_2/Br^-

Từ bán phương trình: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$

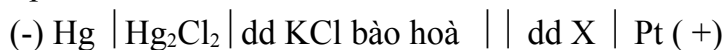
$$\begin{aligned} E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} &= E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \\ &= 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1,115 \text{ V} \end{aligned}$$

c) Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch $X = 1,115\text{V} > E_{\text{cal}} = 0,244\text{V}$ nên:

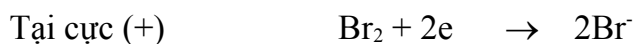
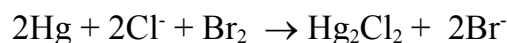
+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

Sơ đồ pin như sau:



Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{cal}} = 1,115 - 0,244 = 0,871 \text{ V}$$

Câu 47. (Lớp 10 – Chuyên Cao Bằng – 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)

6.1. Hòa tan hết m gam kim loại M cần dùng vừa đủ 2 lít dung dịch HNO_3 0,51M. Sau khi kết thúc phản ứng thu được dung dịch X và 0,06 mol khí N_2 duy nhất. Cô cạn dung dịch X thu được $(1,4m + 51,456)$ gam muối khan. Xác định kim loại M .

6.2. Một pin điện hóa gồm hai phần được nối với nhau bằng cầu muối. Phần bên trái của sơ đồ pin là một thanh Zn (g) nhúng trong dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (aq) 0,200M; còn phần bên phải là một thanh Ag (s) nhúng trong dung dịch AgNO_3 (aq) 0,100M. Mỗi dung dịch có thể tích 1,00 lít tại 25°C . Biết thế điện cực chuẩn của Zn^{2+}/Zn và Ag^+/Ag lần lượt là -0,76 (V) và 0,8 (V)

a) Viết sơ đồ pin và phương trình phản ứng tương ứng của pin.

b) Hãy tính sức điện động của pin và viết phương trình hóa học khi pin phóng điện (giả sử pin phóng điện hoàn toàn và lượng Zn có dư).

c) Hãy tính điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện.

$$n_{\text{HNO}_3} = 12n_{\text{N}_2} + 10n_{\text{NH}_4^+} \Rightarrow n_{\text{NH}_4^+} = 0,03 \text{ (mol)}$$

Áp dụng định luật BTNT với N:

$$n_{\text{NO}_3^-(X)} = 1,02 - 0,06 \cdot 2 - 0,03 \cdot 2 = 0,84 \text{ (mol)}$$

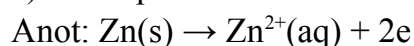
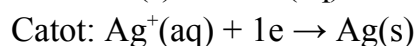
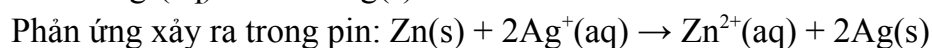
Áp dụng định luật BTKL:

$$1,4m + 51,456 = m + 0,84 \cdot 62 + 0,03 \cdot 80 \Rightarrow m = 7,56 \text{ (g)}$$

$$\text{Áp dụng ĐLBT e: } \frac{7,56n}{M} = 0,06 \cdot 10 + 0,03 \cdot 8$$

$$n = 3, M = 27, M \text{ là Al}$$

a) Sơ đồ pin: $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$



b) $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,8 + 0,76 = 1,56 \text{ (V)}$

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1,56 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,2}{(0,1)^2} = 1,52 \text{ V}$$

c) Khi phóng điện hoàn toàn $E_{\text{pin}} = 0$ và phản ứng trong pin đạt cân bằng

$$1,56 = \frac{0,059}{2} \cdot \lg K \Rightarrow K = 5,5 \cdot 10^{52} \text{ nghĩa là thực tế không còn ion } \text{Ag}^+ \text{ trong dung dịch.}$$

Số mol e: $n_e = 0,1 \text{ (mol)}$

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

$$Q = n_e \cdot F = 0,1 \cdot 96500 = 9650 \text{ C}$$

Câu 48 (Lớp 10 - Chuyên Hưng Yên 2022 - 2023). Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện.

6.1. Pin Galvanic đầu tiên được A. Volta chế tạo vào năm 1800, dựa vào những thí nghiệm của L. Galvani. Sau này, các pin Galvanic đã được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và cuộc sống thường ngày.

Xét một pin Galvanic có nửa bên trái chứa một điện cực sắt (đur) bị oxy hoá trong quá trình hoạt động và dung dịch sắt (III) nitrate có nồng độ 0,010 M. Nửa bên phải của pin chứa điện cực than chì và hỗn hợp sắt (II), sắt (III) nitrate với nồng độ lần lượt là 0,050 M và 0,300 M.

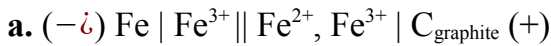
- a. Viết sơ đồ pin, các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng.
b. Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của cathode, anode ở 25°C.

Cho biết:

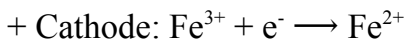
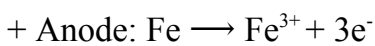
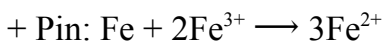
$$+ \text{ Ở } 25^\circ\text{C có } E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,441 \text{ V}; S_{Fe^{2+}/Fe}^\circ = 27,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$S_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = -137,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; S_{Fe^{3+}/Fe}^\circ = -316,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

+ Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 °C sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng giảm 58 lần.

Hướng dẫn giải

Phản ứng xảy ra tại:



b. $\Delta_r S^\circ = 3 \cdot (-137,7) - 27,4 - 2 \cdot (-316) = 191,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 °C sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng

giảm 58 lần $\Rightarrow \ln 58 = \frac{\Delta_r H^\circ}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298+18} - \frac{1}{298} \right)$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -176609,590 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta_r G_{298K}^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -233676,590 \text{ J/mol} = -nFE_{pin}^\circ$$

$$\Rightarrow E_{pin}^\circ = 0,8073 \text{ V} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ - E_{Fe^{3+}/Fe}^\circ$$

Sức điện động ban đầu của pin:

$$E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^3}$$

$$E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{3} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^3}$$

$$E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \text{ V}$$

Các thế ban đầu của cathode và anode:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0,0592 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0,0592 \cdot \lg \frac{0,050}{0,300} = 0,882 \text{ V}$$

Giải hệ phương trình trên ta được: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,770 \text{ V}$, $E_{Fe^{3+}/Fe} = 0,037 \text{ V}$.

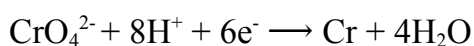
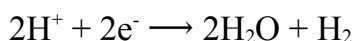
6.2. Việc phủ kim loại bằng chromium có thể được thực hiện bằng cách điện phân dung dịch chromic acid (H_2CrO_4). Quá trình điện phân có thể được thực hiện với dòng điện 1500 A trong 7,00 giờ. Anode trở không thay đổi và tạo thành một khí. Ở cathode thì tạo thành sản phẩm phụ là $4,15 \text{ m}^3$ hydrogen ở điều kiện chuẩn (25°C ; 1,00 bar), làm giảm hiệu suất dòng điện của quá trình mạ chromium.

- Viết các bán phản ứng tương ứng với các quá trình xảy ra tại mỗi điện cực.
- Tính hiệu suất dòng (%) của quá trình mạ chromium ở cathode.
- Tính khối lượng chromium được mạ lên.
- Tính thể tích khí được tạo thành tại anode ở điều kiện chuẩn.

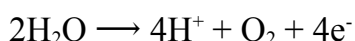
Hướng dẫn giải

a. Phản ứng xảy ra tại:

+ Cathode:



+ Anode:



b. Ở cathode xảy ra hai quá trình: mạ Cr và thoát khí H_2 . Hiệu suất dòng tạo thành H_2 càng lớn thì hiệu suất dòng của quá trình mạ càng bé.

$$\text{Số mol } \text{H}_2 \text{ sinh ra theo lý thuyết (lt): } n_{\text{H}_2(\text{lt})} = \frac{I \cdot t}{2F} = \frac{1500 \cdot 7 \cdot 3600}{2 \cdot 96485} = 195,89 \text{ mol.}$$

$$\text{Thực tế (tt) số mol } \text{H}_2 \text{ sinh ra là: } n_{\text{H}_2(\text{tt})} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 4,15}{8,314 \cdot 298} = 167,50 \text{ mol.}$$

Hiệu suất dòng của quá trình mạ chromium là:

$$\eta_{\text{Cr}} = 1 - \eta_{\text{H}_2} = 1 - \frac{167,5}{195,89} = 0,145 \text{ hay } 14,5\%$$

$$\text{c. } n_{\text{Cr}} = \frac{I \cdot t}{6F} \cdot \eta_{\text{Cr}} = \frac{1500 \cdot 7 \cdot 3600}{6 \cdot 96485} \cdot 0,145 = 9,47 \text{ mol.}$$

Khối lượng Cr được mạ lên: $m = 52 \cdot 9,47 = 492,44 \text{ g.}$

$$\text{d. } n_{\text{O}_2} = \frac{I \cdot t}{4F} = \frac{1500 \cdot 7 \cdot 3600}{4 \cdot 96485} = 97,94 \text{ mol.}$$

$$\text{Thể tích khí được tạo thành ở anode: } V_{\text{O}_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{97,94 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 10^5} = 2,43 \text{ m}^3.$$

Câu 49. (Chuyên Lương Văn Tụy – Ninh Bình 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO_4 0,04M, 50 ml H_2SO_4 2M, 50 ml dung dịch FeBr_2 0,2M

6.1. Tính thành phần cân bằng của hệ.

6.2. Tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X.

6.3. Thiết lập sơ đồ pin, tính sức điện động của pin được ghép bởi điện cực Pt nhúng vào dung dịch X và điện cực calomen bão hoà. Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Cho biết: $E^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,771\text{V}$; $E^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51\text{V}$; $E_{\text{cal}} = 0,244\text{V}$; $E_{\text{Br}_2} / 2\text{Br}^- = 1,085\text{V}$;

$$K_a(\text{HSO}_4^-) = 10^{-2}$$

Hướng dẫn giải

Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

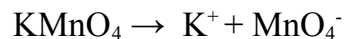
$$C_{\text{KMnO}_4} = 0,02\text{M}$$

$$C_{\text{FeBr}_2} = 0,05\text{M}$$

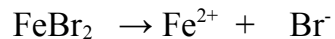
$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5\text{M}$$



$$0,5 \quad 0,5 \quad 0,5$$

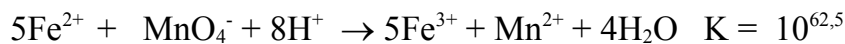


$$0,02 \quad 0,02 \quad 0,02$$



$$0,05 \quad 0,05 \quad 0,05$$

Do $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} < E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} < E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự



Bđ $0,05 \quad 0,02 \quad 0,5$

Sau $- \quad 0,01 \quad 0,42 \quad 0,05 \quad 0,01$



Bđ $0,01 \quad 0,1 \quad 0,42 \quad 0,01$

Sau $- \quad 0,05 \quad 0,34 \quad 0,02 \quad 0,025$

TPGH của hệ: $\text{Fe}^{3+}: 0,05\text{M} \quad \text{Mn}^{2+}: 0,01\text{M} \quad \text{K}^+: 0,02\text{M}$

$$\text{H}^+: 0,34\text{M} \quad \text{Br}_2: 0,025\text{M}$$

$$\text{HSO}_4^-: 0,5\text{M} \quad \text{Br}^-: 0,05\text{M}$$

Xét cân bằng:



C $0,5 \quad 0,34$

[] $0,5 - x \quad 0,34 + x \quad x$

$$K_a = \frac{x(0,34 + x)}{0,5 - x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,0137$$

Vậy TPCB của hệ: $\text{Fe}^{3+}: 0,05\text{M} \quad \text{Mn}^{2+}: 0,01\text{M} \quad \text{K}^+: 0,02\text{M}$

$$\text{H}^+: 0,3537\text{M} \quad \text{Br}_2: 0,025\text{M} \quad \text{SO}_4^{2-}: 0,0137\text{M}$$

$$\text{HSO}_4^-: 0,4863\text{M} \quad \text{Br}^-: 0,05\text{M}$$

- Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br_2/Br^-



$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

$$= 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1,115 \text{ V}$$

- Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > $E_{\text{cal}} = 0,244\text{V}$ nên:

+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

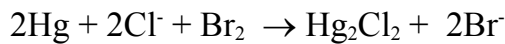
Sơ đồ pin:



Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

Tại cực (-) : $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Tại cực (+) $\underline{\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-}$

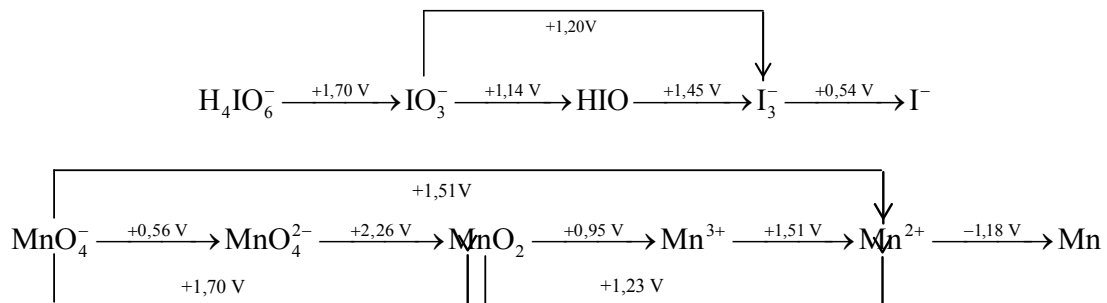


Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{cal}} = 1,115 - 0,244 = 0,871 \text{ V}$$

Câu 50 (Lớp 10 – Chuyên Sơn La – 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

6.1. Cho biết giản đồ Latimer của iot và mangan trong môi trường axit như sau:



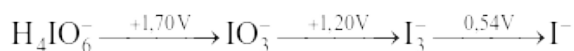
Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO_4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I^- .

Hướng dẫn giải

- Từ giản đồ Latimer của Iot $\Rightarrow$ HIO không bền vì

$$E_{\text{HIO/I}_3}^0 > E_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}}^0 \Rightarrow \text{HIO tự oxi hóa khử thành } \text{IO}_3^- \text{ và } \text{I}_3^-$$

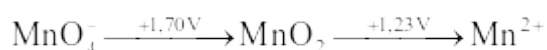
$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



- Từ giản đồ của Mn $\Rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ và Mn^{3+} không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái $\Rightarrow$ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

- Do $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ V} \Rightarrow \text{Mn}$ không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H^+ . Vì vậy không cần xét quá trình $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$.

$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



$$\text{Vì } E_{\text{H}_4\text{IO}_6^-/\text{IO}_3^-}^0 = 1,70 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ V} \text{ và } E_{\text{IO}_3^-}^0 = 1,20 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ V}$$

Nên H_4IO_6^- hoặc IO_3^- đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- .

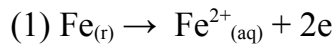
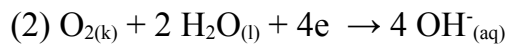
Như vậy I^- chỉ bị oxi hóa thành I_3^- .

- Vì $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$ và $E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$ đều lớn hơn $E^{\circ}_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$ nên MnO_4^- và MnO_2 đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- nên khi I^- dư thì MnO_4^- và MnO_2 không thể tồn tại.

- Như vậy MnO_4^- bị khử hoàn toàn thành Mn^{2+} .

$\Rightarrow$ Phương trình phản ứng xảy ra: $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{I}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$.

6.2. Ở các cây cầu bê tông, cốt thép (thành phần chính là Fe) có thể bị ăn mòn. Quá trình ăn mòn này bắt đầu như sau:

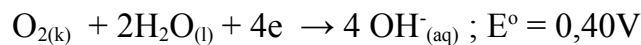


Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25°C).

Sơ đồ pin được cho như sau:



Cho thế tiêu chuẩn ở 25°C: $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow \text{Fe}_{(r)}; E^{\circ} = -0,44\text{V}$



a) Hãy tính suất điện động của pin ($\Delta E^{\circ}_{\text{pin}}$) tại 25°C.

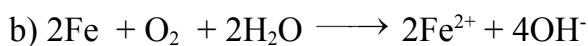
b) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25°C.

d) Cho pin hoạt động trong 24h tại điều kiện chuẩn, tạo ra dòng điện không đổi 0,12A. Hãy tính khối lượng Fe bị oxi hóa thành Fe^{2+} sau 24h pin hoạt động. Giả sử H_2O và O_2 dư trong suốt quá trình.

Hướng dẫn giải

$$\text{a) } \Delta E = E^{\circ}(\text{phản ứng}) - E^{\circ}(\text{trị}) = 0,40\text{V} - (-0,44\text{V}) = 0,84\text{V}$$



$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E = -4.96485.0,84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3,24.10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{c) } \Delta G^{\circ} = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = 130,7 \Rightarrow K = 5,78.10^{56}$$

$$\text{d) } Q = I.t = 0,12\text{A} \cdot 2460,60\text{s} = 10368 \text{ C}$$

$$n(e^{-}) = Q/F = 10368\text{C} / (96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,1075 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe})/M(\text{Fe}) = 1/2 \cdot 0,1075 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,00 \text{ gam}.$$

Câu 51: (Chuyên Lam Sơn – Thanh Hóa 2022 – 2023)

1. Pin điện hóa dưới đây dựa trên phản ứng ở pha rắn và hoạt động thuận nghịch ở 1000K dưới dòng khí $O_{2(k)}$. Các ion F^- khuếch tán thông qua $CaF_{2(r)}$ ở 1000K:



a. Viết các phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng quát xảy ra trong pin điện hóa trên.

b. Viết phương trình Nernst cho mỗi nửa phản ứng trên hai điện cực, cho phản ứng tổng quát xảy ra trong pin và tính suất điện động của pin. Coi rằng áp suất $O_{2(k)}$ là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F^- thông qua $CaF_{2(r)}$.

c. Suất điện động chuẩn của pin trong khoảng nhiệt độ từ 900K đến 1250K là:

$$E^o = 0,1223 + 3,06.10^{-5}T \text{ (V)}$$

Giả sử ΔH^o và ΔS^o không đổi trong khoảng nhiệt độ này. Tính giá trị ΔH^o và ΔS^o .

2. Pin galvanic đầu tiên được A.Volta chế tạo vào năm 1800, dựa vào những thí nghiệm của L.Galvani. Sau này, các pin galvanic đã được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và cuộc sống thường ngày. Nửa bên trái của pin (cực âm) chứa một điện cực sắt (đur) bị oxi hoá trong quá trình hoạt động và dung dịch iron(III) nitrate có nồng độ 0.01 M. Nửa bên phải của pin (cực dương) chứa điện cực than chì và hỗn hợp iron(II) và (III) nitrat với nồng độ lần lượt là 0.05 M và 0.30 M. Thể tích của mỗi nửa pin là 1 L.

a. Viết sơ đồ pin, phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng quát xảy ra trong pin.

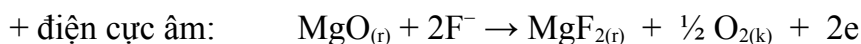
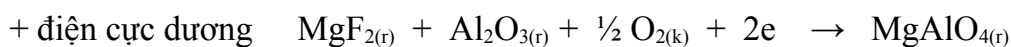
b. Biết rằng entropy chuẩn của $Fe(s)$, $Fe^{2+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$ ở 25°C lần lượt là 27,3 J/mol, -137,7 J/mol và -316.0 J/mol và khi tăng nhiệt độ thêm 20°C sẽ làm giảm hằng số cân bằng K đi 85 lần. Tính ΔH^o , ΔS^o , ΔG^o ở 25°C của phản ứng tổng quát. Chấp nhận rằng ΔH^o và ΔS^o là các hằng số trong khoảng nhiệt độ này, $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$ (hằng số Faraday).

c. Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của catot, anot ở 25°C.

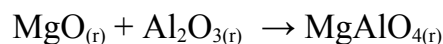
Biết rằng $E_{Fe^{2+}/Fe}^o = -0.447 \text{ V}$.

Hướng dẫn giải

1. a. Phản ứng xảy ra ở hai điện cực:



Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin:



b. Phương trình Nerst cho mỗi nửa điện cực:

$$E_- = E_-^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(-)}{[F^-]_{(-)}^2}$$

+ điện cực âm:

$$E_+ = E_+^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2}(+)}{[F^-]_{(+)}^2}$$

+ điện cực dương:

Phương trình Nerst của phản ứng xảy ra trong pin là:

$$E_{pm} = E_+ - E_- = E_-^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2}}{[F^-]_{(-)}} - E_+^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2(+)}^{1/2}}{[F^-]_{(+)}}$$

$$E_{pm} = (E_-^o - E_+^o) + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2}}{[F^-]_{(-)}} - \ln \frac{P_{O_2(+)}^{1/2}}{[F^-]_{(+)}} \right)$$

$$E_{pm} = (E_-^o - E_+^o) + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2} [F^-]_{(+)}^2}{[F^-]_{(-)}^2 \cdot P_{O_2(+)}^{1/2}} \right)$$

Do áp suất $O_{2(k)}$ là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F^- thông qua $CaF_{2(r)}$ nên $E_{pm} = E_-^o - E_+^o$

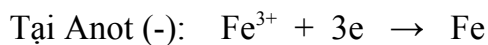
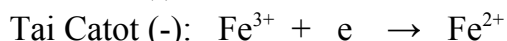
c. Ta có: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -nF(0,1223 + 3,06 \cdot 10^{-5}T)$
 $= -nF \cdot 0,1223 + -nF \cdot 3,06 \cdot 10^{-5}T$
 $\Delta H^o = -nF \cdot 0,1223 = -2.96500 \cdot 0,1223 = 23604 \text{ (J/mol)}$
 $\Delta S^o = -nF \cdot 3,06 \cdot 10^{-5} = -2.96500 \cdot 3,06 \cdot 10^{-5} = 5,906 \text{ (J/mol.K)}$

2.

a. Sơ đồ pin:



Phản ứng xảy ra trong pin:



b. Xét phản ứng tổng quát: $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$\Delta S^o = 3 \cdot (-137,3) - 2 \cdot (-316,0) - 27,3 = 191,9 \text{ (J/K)}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

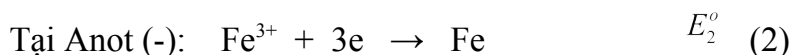
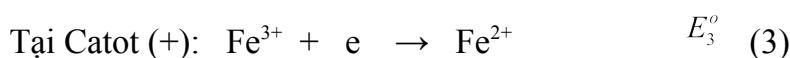
$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H^o = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_2}{K_1} = 8,314 \cdot \frac{298 \cdot 318}{-20} \ln 85 = -175011 \text{ (J/mol)}$$

Do

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -175011 - 298 \cdot 191,6 = -232107 \text{ (J)}$$

c.



$$E_+ = E_3^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_3^o + 0,046 \quad (V)$$

$$E_- = E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^o - 0,039 \quad (V)$$

$$E_{pin} = E_+ - E_- = E_3^o - E_2^o + 0,085 \quad (V)$$

Ta có: $\Delta G_{pin}^o = -nFE_{pin}^o \Rightarrow E_{pin}^o = \frac{-\Delta G_{pin}^o}{nF} \Rightarrow E_{pin}^o = E_3^o - E_2^o = 0,802 \quad (V) \quad (*)$

Suất điện động của pin là: $E_{pin} = 0,802 + 0,085 = 0,887 \quad (V)$

Ta có: $pt(1) = pt(2) - pt(3)$

$$\Rightarrow \Delta G_1^o = \Delta G_2^o - \Delta G_3^o$$

$$\Rightarrow -n_1 FE_1^o = -n_2 FE_2^o + n_3 FE_3^o$$

$$\Rightarrow -2E_1^o = E_3^o - 3E_2^o = -2(-0,447) \quad (**)$$

Từ (*) và (**) $\Rightarrow \begin{cases} E_3^o = 0,756 \quad (V) \\ E_2^o = -0,046 \quad (V) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_+ = 0,756 + 0,046 = 0,802 \quad (V) \\ E_- = -0,046 - 0,039 = -0,085 \quad (V) \end{cases}$

Câu 52 (Lớp 10 – Vùng Cao Việt Bắc 2022 - 2023): Phản ứng oxi hóa khử, điện hóa, điện phân.

1. Kỹ thuật điện hóa thường được dùng để xác định độ tan của các muối khó tan.

Cho pin điện hóa: (-) $Zn | Zn(NO_3)_2 \ 0,2M || AgNO_3 \ 0,1 \ M | Ag$ (+)

Các dung dịch $Zn(NO_3)_2$ và $AgNO_3$ trong pin đều có thể tích 1,00L và ở 25°C.

a. Viết phương trình phản ứng ở mỗi điện cực và phương trình phản ứng xảy ra trong pin khi pin phóng điện. Tính sức điện động (sđđ) của pin.

b. Tính tổng lượng điện có thể giải phóng tới khi pin phóng điện hoàn toàn và hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong pin.

Cho biết: $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$; $E^o(Ag^+/Ag) = +0,80V$. Trong các tính toán, dùng nồng độ thay cho hoạt độ.

2. Cho biết tích số tan của $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ lần lượt là $1,65 \cdot 10^{-15}$ và $3,8 \cdot 10^{-38}$

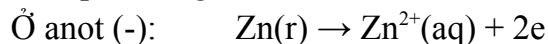
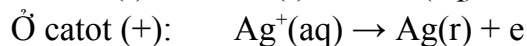
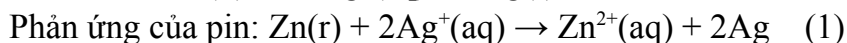
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^o = -0,44V; \quad E_{Fe^{3+}/Fe}^o = -0,04V$$

Hãy giải thích tại sao trong dung dịch kiềm, muối sắt (II) lại có khả năng khử mạnh hơn so với trong dung dịch H_2O ?

Hướng dẫn giải

a. Trong pin: (-) $Zn | Zn(NO_3)_2 \ 0,2M || AgNO_3 \ 0,1 \ M | Ag$ (+)

Xảy ra các phản ứng:



Sức điện động của pin (E_{pin}): $E_{pin}^o = E_+^o - E_-^o = 0,80 - (-0,76) = 1,56V$

$$E_{pin} = E_{pin}^o - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{Zn^{2+}} a_{Ag}^2}{a_{Ag^+}^2 a_{Zn}} = 1,56 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Ag^+}^2}$$

Trong đó a là hoạt độ; hoạt độ của chất rắn bằng 1; một cách gần đúng hoạt độ được tính theo

nồng độ $\Rightarrow E_{pin} = 1,56 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,2}{0,1^2} = 1,52V$

$E_{pin} > 0$ và $\Delta G = -nFE < 0$; chứng tỏ phản ứng (1) tự xảy ra trong quá trình pin phóng điện.

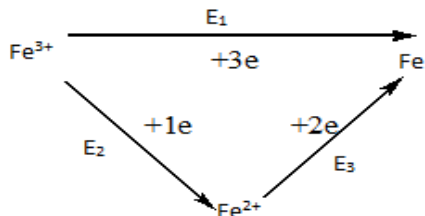
b. Tính điện lượng Q và hằng số cân bằng K:

Khi phóng điện hoàn toàn $E_{\text{pin}} = 0$ và phản ứng đạt cân bằng

$$0 = 1,56 - \frac{0,0592}{2} \lg K \Rightarrow K = 10^{52,7}$$

K rất lớn, nên cân bằng của phản ứng (1) chuyển hẳn về bên phải, và do đó thực tế không còn Ag^+ trong dung dịch.

Số mol electron giải phóng $n_e = 0,1 \cdot 1 = 0,1$ (mol). Do đó lượng điện giải phóng trong pin $Q = nF = 0,1 \cdot 96500 = 9650,0$ (Culông)

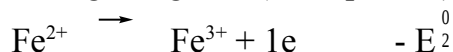


$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Leftrightarrow n_1 E_1^0 = n_2 E_2^0 + n_3 E_3^0$$

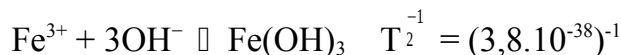
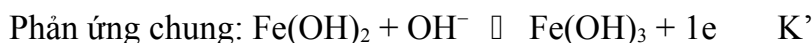
$$\Rightarrow E_2^0 = \frac{n_1 E_1^0 - n_3 E_3^0}{n_2} = \frac{3(-0,04) - 2(-0,44)}{1} = 0,76\text{V}$$

a) Trong môi trường trung tính (H_2O , $\text{pH} = 7$)



$$\lg K = \frac{-nE}{0,059} = \frac{-1 \times 0,76}{0,059} = -12,88 \Rightarrow K = 1,314 \cdot 10^{-13}$$

b) Trong môi trường kiềm: Fe^{2+} tồn tại dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_2$



$$\Rightarrow K' = T_1 K \cdot T_2^{-1} = 5,7 \cdot 10^{-9}$$

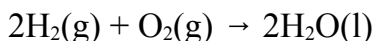
Ta thấy $K' \gg 1,31 \cdot 10^{-13}$. Vì vậy tính khử của Fe^{2+} trong kiềm mạnh hơn trong môi trường trung tính.

Tính khử của Fe^{2+} trong môi trường bazơ được tăng cường là do quá trình tạo kết tủa của Fe^{3+} với OH^- có hằng số cân bằng rất lớn bù đắp được T_1 và K

Câu 53 (Lớp 10 – Chuyên Thái Bình 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

Pin nhiên liệu là thiết bị tạo ra dòng điện từ phản ứng oxi hóa khử giữa các chất phản ứng được đưa liên tục từ nguồn bên ngoài.

Một trong những loại pin nhiên liệu có hiệu suất cao nhất hiện nay là pin hydrogen với chất oxi hóa là oxygen trong môi trường kiềm. Phương trình tổng mô tả phản ứng xảy ra trong pin như sau:



Loại pin này được sử dụng trong ngành hàng không vũ trụ vì ngoài điện năng còn thu được nước, dùng để uống và sinh hoạt trên tàu.

a. Hãy viết sơ đồ của pin và phản ứng xảy ra trên các điện cực.

b. Một pin nhiên liệu hydrogen-oxygen (hoạt động ở điều kiện chuẩn) được sử dụng để cung cấp điện cho một thiết bị.

Xác định số mol hydrogen cần dùng để đáp ứng yêu cầu sử dụng $1,2 \cdot 10^3$ kWh trong một tháng cho thiết bị trên. Giả sử hiệu suất của pin là 100%.

Cho biết: Ở 298K: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0,83 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}$.

Một thách thức trong việc sử dụng pin hydrogen-oxygen là việc lưu trữ khí hydrogen để sử dụng cho pin. Nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc tìm ra các vật liệu rắn có khả năng lưu trữ thuận nghịch hydrogen. Một số kim loại có khả năng hấp thu khí hydrogen tạo hydride kim loại, nhờ đó một lượng lớn hydrogen có thể được lưu trữ trong một thể tích nhỏ. Một nhóm nghiên cứu đã tổng hợp được magnesium-niobium có khả năng hấp thu hydrogen tạo hydride $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$. Quá trình đo sự hấp thu hydrogen của magnesium-niobium tìm được enthalpy tạo thành hydride $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$ từ $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}$ và H_2 là $-53,0 \text{ kJ}$ cho 1 mol H_2 .

Xác định phần trăm về khối lượng của hydrogen được lưu trữ trong $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$

Hướng dẫn giải

Sơ đồ pin :

(-) (Pt) H_2 (g) màng khuếch tán ion O_2 (g)(Pt) (+)

Phản ứng xảy ra trên điện cực:

Anode : $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

Cathode: $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$

b. $E^\circ_{\text{ox}} = E^\circ_{\text{anode}} = -0,83 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{red}} = E^\circ_{\text{cathode}} = 0,40 \text{ V}$

$E^\circ_{\text{cell}} = 0,40 \text{ V} - (-0,83 \text{ V}) = 1,23 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$ và $n=4$

$$1,2 \times 10^3 \text{ kWh} \times \frac{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}}{1 \text{ kWh}} \times \frac{1 \text{ C}}{1,23 \text{ J}} \times \frac{1 \text{ mole}}{96485 \text{ C}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2}{4 \text{ mole}} = 1,82 \cdot 10^4 \text{ (mol)}$$

- Mg : $24,0 \text{ amu} \times 0,75 = 18,00 \text{ amu}$

Nb : $92,9 \text{ amu} \times 0,25 = 23,23 \text{ amu}$

H : $1,00 \text{ amu} \times 2 = 2,00 \text{ amu}$

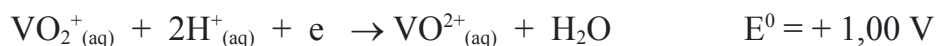
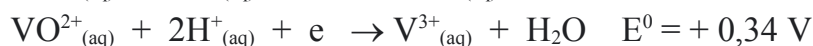
Tổng = $43,23 \text{ amu}$

%H (về khối lượng) = $(2,00 \text{ amu} / 43,23 \text{ amu}) \times 100\% = 4,63\%$

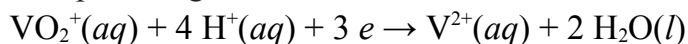
Phần trăm khối lượng của H trong $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$: 4,63%

Câu 54 (Lớp 10 – Chuyên Nguyễn Tất Thành – Yên Bái 2022 - 2023) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

Cho các nửa phản ứng của các ion nguyên tố Vanadi và thể khử chuẩn tại 298K:



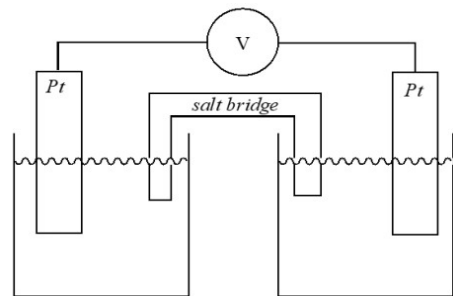
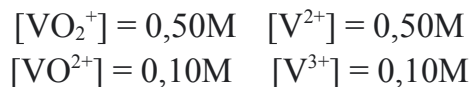
1. Tính E^0 cho nửa phản ứng sau ở 298 K:



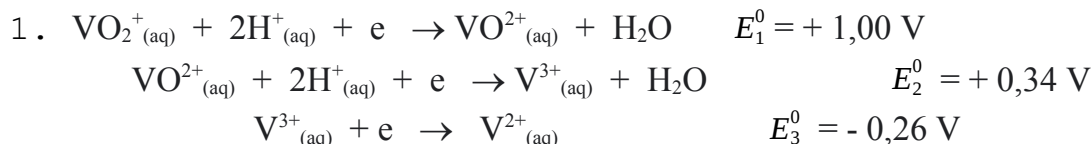
2. Pin vanadi có thể được chế tạo bằng cách khử vanadi (V) bằng vanadi (II). Viết phương trình phản ứng khi pin hoạt động. Tính ΔE^0 cho pin ở 298 K?

3. Giá trị ΔE^0 của pin vanadi tăng khi nhiệt độ tăng $1,76 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$. Tính toán ΔH^0 và ΔS^0 đối với pin vanadi.

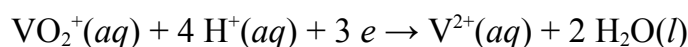
4. Pin vanadi được thiết lập như hình bên, sử dụng các dung dịch được đệm ở pH = 1,00. Sau đó cho pin phóng điện với dòng điện không đổi 10,0 A đến khi điện thế của tế bào đạt 1,14V. Nhiệt độ được duy trì ở 298 K và thể tích dung dịch trong mỗi cốc là 100,0 mL.



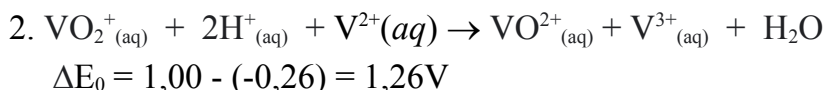
- a. Nồng độ V^{3+} (aq) trong tế bào anot là bao nhiêu khi điện áp của tế bào đạt 1,14V?
 b. Cần bao nhiêu thời gian để đạt được hiệu điện thế này?



Từ phương trình $\Delta G^0 = -nFE^0$; G là hàm trạng thái $\Rightarrow$ Cộng 3 phương trình trên được



$$E_0 = \frac{1 \cdot E_1^0 + 1 \cdot E_2^0 + 1 \cdot E_3^0}{3} = +0,36V$$



$$3. \quad \Delta G^0 = -nFE^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \text{ do vậy } \Delta E^0 = -\frac{\Delta H^0}{nF} + T \cdot \frac{\Delta S^0}{nF}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta S^0}{nF} = \frac{\partial(\Delta E^0)}{\partial T} \approx \frac{\Delta(\Delta E^0)}{\Delta T} = 1,76 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \Delta S^0 = 17,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Tại } 298K: \Delta G^0 = -nFE^0 = -121,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Rightarrow \Delta H^0 = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$4. \text{ a) Theo phương trình Nernst: } \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \dot{c}$$

$$1,14V = 1,26 \text{ V} - 2 \cdot (0,0592) \cdot \text{pH} - 0,0592 \cdot \log \dot{c}$$

$$\Rightarrow \log \dot{c} = 0$$

Từ nồng độ đầu của các chất và thể tích ở hai cực $\Rightarrow$ khi $\Delta E = 1,14V$ thì nồng độ các ion bằng 0,3M. Vậy $\dot{c} = 0,3M$.

b) Vì $[V^{3+}]$ tăng 0,20 M trong dung dịch 0,100 L, điều này tương ứng với sự đi qua của

$$(1) \times (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times (0,100 \text{ L}) = 1930 \text{ C}$$

Ở cường độ dòng điện 10,0 A $\Rightarrow t = 193$ giây.

Câu 55 (Lớp 10 – Chuyên Hùng Vương – Bình Dương 2022 - 2023): Phản ứng oxi hóa khử, Pin điện.

Dung dịch hỗn hợp Fe^{2+} 0,01 M và Fe^{3+} 0,01 M tại pH = 0 ở 25 °C. Thêm dần NaOH (rắn) vào để nâng pH của hệ lên (coi như thể tích dung dịch không đổi).

- Tính các giá trị pH mà tại đó bắt đầu kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
 - Tính thế của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tại các giá trị pH mà các hidroxit sắt bắt đầu kết tủa.
 - Tại giá trị pH nào, thế của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bằng không?
 - Một dung dịch Sn^{2+} 0,1 M có thể tích 20 ml được chuẩn độ bởi dung dịch Fe^{3+} 0,2 M.
- Viết phản ứng chuẩn độ với hệ số nguyên và tối giản.
- Tính hằng số cân bằng cho phương trình chuẩn độ tại 25°C.

Cho: $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{V}$; $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154\text{V}$; $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2} = 7,94 \cdot 10^{-16}$ và $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-38}$.

Hướng dẫn giải

a)

Để $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kết tủa:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \geq K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2} \rightarrow [\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,94 \cdot 10^{-16}}{0,01}} = 2,82 \cdot 10^{-7}$$

$$\rightarrow \text{pH}_2 \geq 7,45.$$

Để $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa:

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \geq K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3} \rightarrow [\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-38}}{0,01}} = 10^{-12}$$

$$\rightarrow \text{pH}_3 \geq 2.$$

Vậy, tại pH = 2 thì $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bắt đầu kết tủa; tại pH = 7,45 thì $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bắt đầu kết tủa.

b)

Tại pH = 2, nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01\text{M}$.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{0,01}{0,01} = 0,771\text{V}.$$

Tại pH = 7,45, nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{10^{-38}}{(2,82 \cdot 10^{-7})^3} = 4,47 \cdot 10^{-19}\text{M}.$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{4,47 \cdot 10^{-19}}{0,01} = -0,197\text{V}.$$

c)

Tại $2 < \text{pH} \leq 7,45$; có nồng độ: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3}.$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{10^{-38}}{0,01[\text{OH}^-]^3} = 0$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = 2,19 \cdot 10^{-8} \rightarrow \text{pH} = 6,34$$

Tại pH ≤ 2 , nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01\text{M} \rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{V}$ (loại)

Tại pH $> 7,45$; có nồng độ: $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2}$ và $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3}.$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{K_{\text{sp, Fe(OH)}_3} [\text{OH}^-]^3}{K_{\text{sp, Fe(OH)}_2} [\text{OH}^-]^2} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{10^{-38}}{7,94 \cdot 10^{-16} [\text{OH}^-]} = 0$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-10} \rightarrow \text{pH} = 4,12 \text{ (loại)}$$

Vậy, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0$, tại pH = 6,34.

d)

- Phản ứng chuẩn độ: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

- Hằng số cân bằng: $K = e^{\frac{nFT_{\text{eq}}}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot (0,771 - 0,154)}{8,314 \cdot 298}} = 7,42 \cdot 10^{20}$.

Câu 56 (Chuyên Lê Quý Đôn – Điện Biên 2022 - 2023): Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)

Thế E của pin: $\text{Hg}_{(l)} | \text{Hg}_2\text{Br}_{2(r)} | \text{KBr } 0,1\text{M} \parallel \text{KCl } 0,1\text{M} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(r)} | \text{Hg}_{(l)}$, phụ thuộc tuyến tính theo nhiệt độ: $E = a - bT$, trong đó $a = 0,1318 \text{ V}$ và $b = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ V.K}^{-1}$. Tại nhiệt độ xác định,

thế chuẩn $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,799 \text{ V}$ và thế điện cực calomen trong dung dịch KCl 0,1M

$$E_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,3335 \text{ V}$$

1. Viết các nửa phản ứng trên các điện cực và phản ứng tổng cộng ứng với hai electron trao đổi.

2. Tính hiệu ứng nhiệt chuẩn $\Delta_r H^0$ của phản ứng trong pin và tích số tan của Hg_2Br_2 tại 25°C .

Hướng dẫn giải:

- Các nửa phản ứng trong pin

Catot: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Anot: $2\text{Hg} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$

Phản ứng trong pin: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$

- Thế của pin được tính:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Cl}^-]^2} = E^0 \longrightarrow E^0 = a - bT$$

Năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng:

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot (0,1318 - 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 298) = -24,525 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

Từ biểu thức:

$$E^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{nF} + \frac{\Delta_r S^0}{nF} T \rightarrow \frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta_r S^0}{nF} = -b \rightarrow \Delta_r S^0 = -bnF$$

$$\rightarrow \Delta_r S^0 = -1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 96485 = -3,05 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = -24,525 \cdot 10^3 + 298 \cdot (-3,05) = -24,434 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

Từ biểu thức $E = E_+ - E_- \rightarrow E_- = E_+ - E$

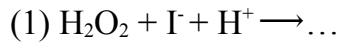
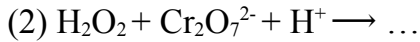
$$E_{\text{Br}^-, \text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}} = 0,3335 - (0,1318 - 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 298) = 0,2064 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}^-, \text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}] = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{K}{[\text{Br}^-]^2}$$

$$\rightarrow 0,2064 = 0,799 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{K}{0,1^2} \rightarrow K = 9,544 \cdot 10^{-23}$$

Câu 57 (Lớp 10 – Chuyên Hoàng Văn Thụ - Hòa Bình 2022 - 2023): Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)

1. Viết sản phẩm và cân bằng các phản ứng sau theo phương pháp ion-electron và cho biết vai trò của H_2O_2 trong mỗi phản ứng:



2. Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn^{2+} cố định oxi dưới dạng hợp chất của Mn(IV) trong môi trường kiềm. Sau đó, dùng KI để khử Mn(IV) trong môi trường axit và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Cụ thể: Hút 150,00 ml nước sông vào chai cố định oxi. Thêm MnSO_4 đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iodua (gồm NaOH và KI dư), đậy nút bình cẩn thận để tránh bọt khí và để yên cho kết tủa lắng xuống. Axit hóa hỗn hợp bằng H_2SO_4 đặc. Đậy nút chai và lắc kỹ cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 8,0.10⁻³ M hết 20,53 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a) Viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.

b) Tính $E^\circ_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}, \text{OH}^-}$; $E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$

c) Giải thích tại sao:

- Giai đoạn cố định oxi phải thực hiện trong môi trường kiềm;
- Để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit;
- Sau khi axit hoá dung dịch cần chuẩn độ ngay.

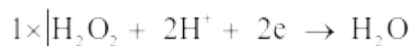
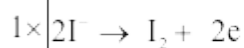
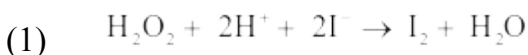
d) Tính hàm lượng oxi trong nước theo mg/l.

Cho biết:

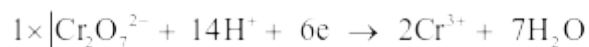
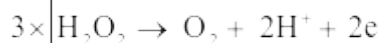
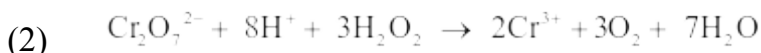
$$K_{w(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-14}; \text{ ở } 25^\circ\text{C}: \frac{RT}{F} = 0,0592$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,23\text{V}; E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}; E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,5355\text{V}$$

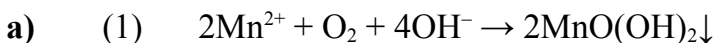
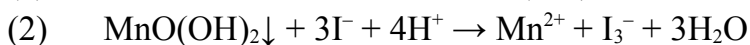
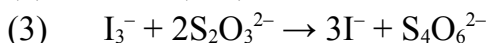
Hướng dẫn giải



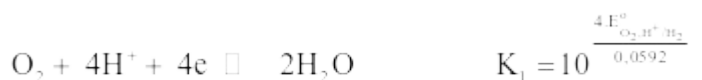
$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ là chất oxi hóa.



$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ là chất oxi hóa.

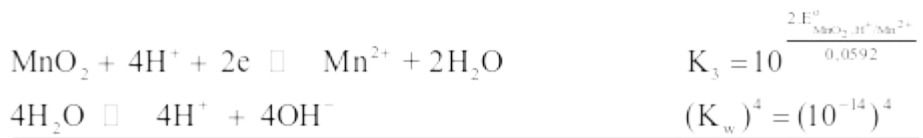
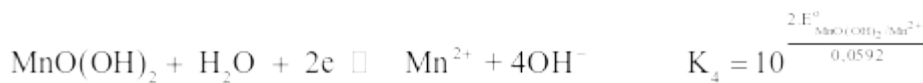


b) Ta có:



$$K_2 = K_1.(K_w)^4 \Leftrightarrow \log K_2 = \log[K_1.(K_w)^4] \Leftrightarrow \frac{4E_{O_2/OH^-}^\circ}{0,0592} = \frac{4E_{O_2,H^+/H_2}^\circ}{0,0592} + 4(-14)$$

$$\Leftrightarrow \frac{4E_{O_2/OH^-}^\circ}{0,0592} = \frac{4,1,23}{0,0592} - 56 \Rightarrow E_{O_2/OH^-}^\circ = 0,4012 \text{ (V)}$$



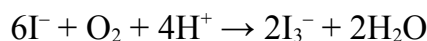
$$K_4 = K_3.(K_w)^4 \Leftrightarrow \frac{2E_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ}{0,0592} = \frac{2E_{\text{MnO}_2,H^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ}{0,0592} + 4(-14)$$

$$\Leftrightarrow \frac{2E_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ}{0,0592} = \frac{2,1,23}{0,0592} - 56 \Rightarrow E_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ = -0,4276 \text{ (V)}$$

c) Trong môi trường axit, do $E_{\text{MnO}_2,H^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ = E_{O_2,H^+/H_2O}^\circ = 1,23 \text{ (V)}$ nên oxy trong nước sẽ không oxi hóa được Mn^{2+} . Ngược lại, trong môi trường kiềm, do $E_{O_2/OH^-}^\circ = 0,4012 \text{ (V)} > E_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ = -0,4276 \text{ (V)}$ nên Mn^{2+} cố định được oxi dưới dạng MnO(OH)_2 .

Lại có $E_{\text{MnO(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ = -0,4276 \text{ (V)} < E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ = 0,5355 \text{ (V)} < E_{\text{MnO}_2,H^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,23 \text{ (V)}$ nên để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit.

Sau khi axit hóa dung dịch cần chuẩn độ ngay vì nếu để lâu thì oxy trong không khí có thể oxi hóa I^- trong môi trường axit, gây sai số:



$$\text{d) } n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 20,53.10^{-3}.8.10^{-3} = 1,6424.10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$\text{Từ (1), (2) và (3)} \Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{MnO(OH)}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{I}_3^-} = \frac{1}{4}n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 4,106.10^{-5} \text{ (mol)}$$

Hàm lượng oxi trong nước là:

$$\frac{4,106.10^{-5}.32}{150}.10^3 \approx 8,76 \text{ (mg/l)}$$

Câu 58. (Lớp 10 – Chuyên Lê Hồng Phong – Nam Định 2022 - 2023)

Để loại trừ các ion NO_3^- trong nước (các ion NO_3^- có mặt trong nước xuất phát từ phân bón) có thể khử nó thành NO_2^- bằng cách cho đi qua lưới có chứa bột Cd.

a) Viết nửa phản ứng của hai cặp $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ và HNO_2/NO trong môi trường acid. Chứng minh rằng HNO_2 bị phân hủy trong môi trường pH = 0 đến 6.

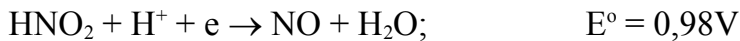
b) Ở pH = 7, nồng độ NO_3^- là 10^{-2}M . Viết phản ứng giữa Cd và NO_3^- . Hỏi NO_3^- có bị khử hoàn toàn ở 25°C trong điều kiện này không? Tính nồng độ NO_3^- còn lại trong nước khi cân bằng.

c) Tính thế khử (thế oxy hóa - khử) chuẩn của cặp $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ở pH = 14 và 25°C
Cho biết các số liệu sau ở 25°C:

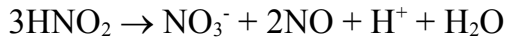
$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94\text{V}; \quad E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98\text{V};$$

$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}; \quad K_a(\text{HNO}_2) = 5 \cdot 10^{-4}; \quad K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

Hướng dẫn giải



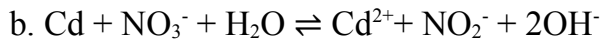
Ở pH = 0 thì $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) > E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)$ nên HNO_2 bị phân hủy theo phản ứng:



Ở pH = 6 thì: $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 + 0,059/2(\lg 10^{-6})$

$$E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 + 0,059 \lg 10^{-6}$$

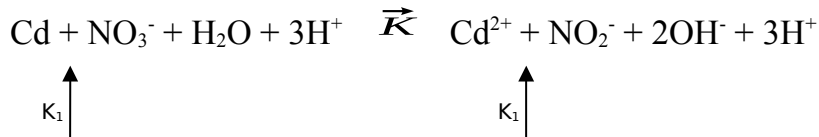
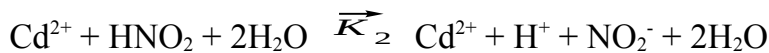
$E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO})$ vẫn lớn hơn $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)$ nên HNO_2 vẫn không bền



Giả thiết phản ứng là hoàn toàn thì $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{NO}_3^-]_{\text{bd}} = 10^{-2}\text{M}$

Ở pH = 7 thì $[\text{Cd}^{2+}] = K_s/[\text{OH}^-]^2 = 1,2\text{M}$. Nồng độ Cd^{2+} sau phản ứng nhỏ hơn nhiều so với 1,2M nên không có kết tủa $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Để tính $[\text{NO}_3^-]$ khi cân bằng cần tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên:

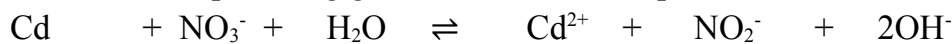


$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3.$$

$$\lg K_1 = \frac{2(0,94 + 0,40)}{0,059} = 45,42 \Rightarrow K_1 = 2,65 \cdot 10^{45}$$

$$K = 2,65 \cdot 10^{45} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot (10^{-14})^2 = 1,325 \cdot 10^{14}$$

Hằng số K rất lớn nên phản ứng gần như hoàn toàn. Ở pH = 7 ta có:



Nđcb: $(10^{-2} - x) = \varepsilon \quad x = 10^{-2} \quad x = 10^{-2} \quad 10^{-7}$

$$1,325 \cdot 10^{14} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-7})^2}{\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = [\text{NO}_3^-] = 7,55 \cdot 10^{-33}\text{M}$$

Như vậy ta có:

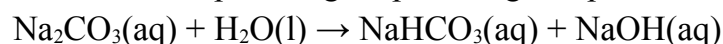
c. $\lg K_1 = \frac{2(E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} + 0,40)}{0,059} \Rightarrow E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 0,017\text{V}$

Câu 59: (Lớp 10 – Chuyên Lê Khiết – Quảng Ngãi 2022 – 2023) Phản ứng oxi hoá khử, pin điện (2,5 điểm)

Một cân bằng sinh học quan trọng giữa ion carbonate và ion hydrocarbonate trong nước tự nhiên.

a) Cho năng lượng Gibbs chuẩn của sự hình thành $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ và $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ lần lượt là -527,81 kJ/mol và -586,77 kJ/mol. Thế điện cực chuẩn của cặp $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, H_2 là gì?

b) Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

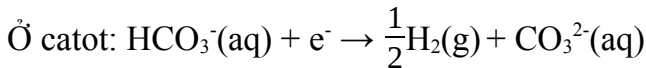
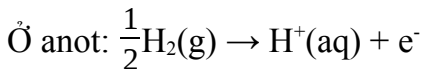


c) Viết phương trình Nernst cho pin.

d) Dự đoán và tính sự thay đổi thế điện cực của pin khi pH được thay đổi đến 7.0 ở 298K.

Hướng dẫn giải

Cân bằng $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ được tách thành hai bán phản ứng :



Ta có: $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catot}}^0 - E_{\text{anot}}^0$



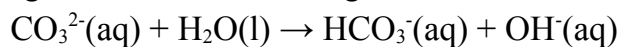
Ta có: $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \Delta_f G^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq})$ với $\Delta_f G^0(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$
 $= -527,81 - (-586,77) = 58,96 \text{ kJ/mol}$

Mà $\Delta_r G^0 = -n.F.E_{\text{pin}}^0$ nên $E_{\text{pin}}^0 = -0,611 \text{ (V)}$

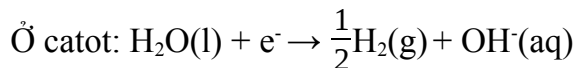
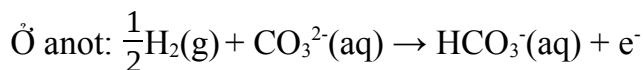
Vậy $E_{\text{catot}}^0 = E_{\text{pin}}^0 - E_{\text{anot}}^0$ với $E_{\text{anot}}^0 = 0 \text{ (V)}$
 $= -0,611 \text{ (V)}$



Phản ứng trên có thể được viết gọn thành

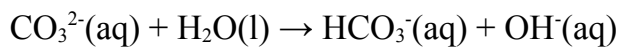


và được tách thành hai bán ứng:



Ta có: $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catot}}^0 - E_{\text{anot}}^0$
 $= -0,83 - (-0,611) = 0,22 \text{ (V)}$

Phản ứng trong pin ở câu b, là



Vậy phương trình Nernst là:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Hiệu điện thế chuẩn của pin tương ứng với các chất tham gia vào phản ứng trong pin, bao gồm OH^- . Điều này có nghĩa là độ pH sẽ cần xấp xỉ 14, để cho $[\text{OH}^-] = 1$. Ở độ pH = 7.0, nồng độ OH^- sẽ thấp hơn ở độ pH = 14, điều đó có nghĩa là phản ứng trong pin được viết ở trên sẽ có xu hướng chuyển dịch về phía trước tốt hơn. Do đó E_{pin} sẽ được dự đoán lớn hơn ở pH = 7.0 so với khi $[\text{OH}^-] = 1$.

Giả sử nồng độ của các chất khác vẫn như cũ, sự thay đổi của hiệu điện thế của pin khi chuyển từ $[\text{OH}^-] = 1$ sang pH = 7.0 là:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pin}} &= \left(E_{\text{pin}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right) - \left(E_{\text{pin}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{HCO}_3^-].1}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right) \\ &= -\frac{RT}{F} \ln[\text{OH}^-] = -2,303 \frac{RT}{F} . \lg[\text{OH}^-] = 2,303 \frac{RT}{F} \text{pOH} \end{aligned}$$

Mà pH = 7 nên pOH = 7, vậy $\Delta E_{\text{pin}} = 0,0592.7 = 0,414 \text{ V}$

Vậy thế điện cực của pin tăng từ $[\text{OH}^-] = 1$ đến pH = 7.

Câu 60 (Lớp 10 – Chuyên Lê Quý Đôn – Đà Nẵng 2022 - 2023) Phản ứng oxygen hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

6.1. Cho 1 mL dung dịch KI 2.10^{-2} M vào 1mL dung dịch hỗn hợp FeCl_3 0,2M và HCl 0,2M, cho thêm vài giọt hồ tinh bột, thu được dung dịch (A).

(a) Nêu hiện tượng xảy ra, viết các phương trình phản ứng và giải thích bằng tính toán.

(b) Nhúng dây dẫn Pt vào dung dịch (A). Xác định thế điện cực (E_A) của điện cực được tạo bởi dây dẫn Pt với dung dịch (A).

Cho biết: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o = 0,770V$; $E_{I_2/2I^-}^o = 0,536V$;

6.2. Dung dịch X chứa $Cu(NO_3)_2$ 0,10 mol/l, $Cd(NO_3)_2$ 0,10 mol/l. Acid hóa dung dịch X bằng HCl đến nồng độ 1,00 mol/l được dung dịch Z, giả sử thể tích dung dịch không đổi khi acid hóa. Có thể tách hoàn toàn Cu^{2+} khi có Cd^{2+} trong dung dịch Z bằng cách điện phân dung dịch Z với hai điện cực platinum phẳng được không? Biết nồng độ ion trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-6} mol/l coi như điện phân hoàn toàn (các quá trình đều thực hiện ở 25°C).

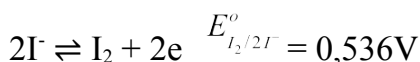
Cho: $E_{Cu^{2+}/Cu}^o = 0,337V$; $E_{Cd^{2+}/Cd}^o = -0,402V$; $E_{Cl_2/2Cl^-}^o = 1,360V$; $E_{O_2,H^+/H_2O}^o = 1,230V$; $E_{2H^+/H_2}^o = 0,00V$;
 $\eta_{O_2(Pt)} = 0,470V$; $\eta_{H_2(Pt)} = 0,197V$.

Hướng dẫn giải

- Khi thêm 1 mL dung dịch KI $2 \cdot 10^{-2}$ M vào 1 mL dung dịch $FeCl_3$ 0,2M và HCl 0,2M.

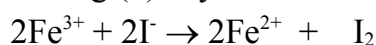
$C(Fe^{3+}) = 0,1M$; $C(I^-) = 10^{-2}M$; $C(H^+) = 0,1M$

Trong hệ có phản ứng:



$$\Delta E_{(1)} = 0,77 - 0,536 = 0,234 V$$

K_1 lớn nên có thể coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn:



Trước phản ứng (M) 0,1 10⁻²

Sau phản ứng (M) 9.10⁻² 0 10⁻² 5.10⁻³

Dung dịch (A) có : Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; I_2 .

Vậy: Dung dịch (A) có màu xanh (hoặc xanh đen) do tạo hỗn hợp I_2 với hồ tinh bột.

- Dung dịch (A) có thành phần giới hạn:

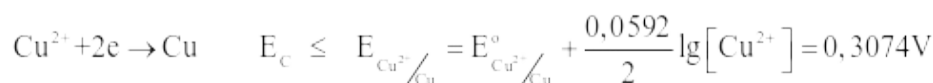
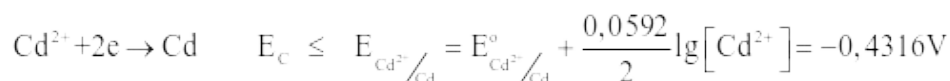
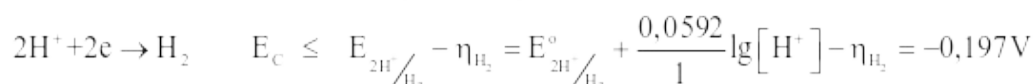
$Fe^{2+} : 9 \cdot 10^{-2}M$; $Fe^{3+} : 10^{-2}M$; $I_2 : 5 \cdot 10^{-3}M$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_A = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{0,0592}{1} \cdot \lg\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \\ &= 0,77 + \frac{0,0592}{1} \cdot \lg(9 \cdot 10^{-2}/10^{-2}) = \mathbf{0,8265 (V)} \end{aligned}$$

Dd Z: $Cu(NO_3)_2$ 0,10 mol/L, $Cd(NO_3)_2$ 0,10 mol/L và HCl 1,0 M.

Ta có nồng độ các ion trong dung dịch: Cu^{2+} 0,10 M; Cd^{2+} 0,10 M; H^+ 1,0 M; Cl^- 1,0 M.

Các phản ứng điện phân:



Thứ tự điện phân là Cu^{2+} ; H^+ và cuối cùng là Cd^{2+} .

+ Tại anot:

$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \quad E_A \geq E_{4\text{H}^+;\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} + \eta_{\text{O}_2} = E_{4\text{H}^+;\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,0592}{1} \lg[\text{H}^+] + \eta_{\text{O}_2} = 1,700\text{V}$$

$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e} \quad E_A \geq E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 1,360\text{V}$$

– Khi điện phân Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$

Do đó nồng độ H^+ không thay đổi.

– Khi bắt đầu điện phân H^+ thì nồng độ của Cu^{2+} còn lại là:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = -0,197\text{V}$$

$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-18,04} \text{M} < 10^{-6} \text{M} \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ đã bị điện phân hoàn toàn.

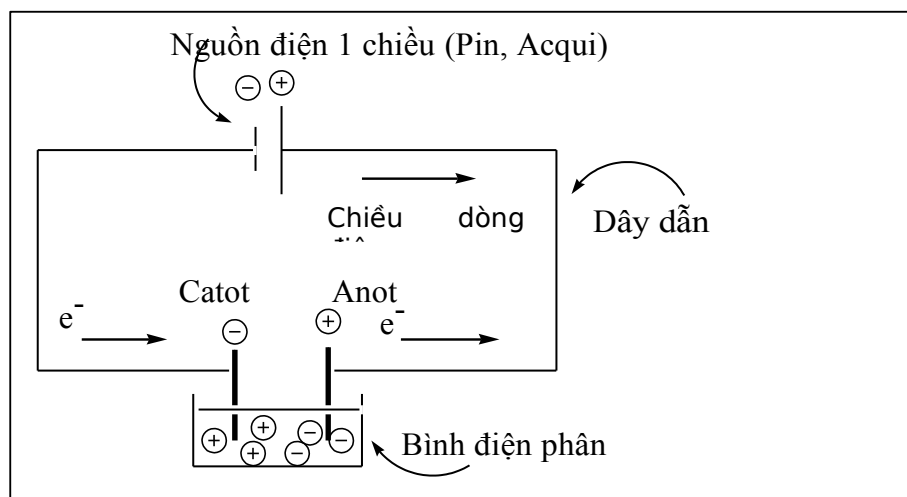
Vậy chưa điện phân đến Cd^{2+} thì Cu^{2+} đã bị điện phân hoàn toàn.

ĐIỆN PHÂN

I - Định nghĩa điện phân.

Sự điện phân là quá trình oxi hoá - khử xảy ra ở trên **bề mặt các điện cực** khi có **dòng điện một chiều** đi qua **chất điện li nóng chảy** hoặc **dung dịch chất điện li**.

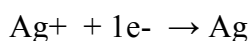
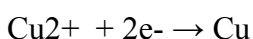
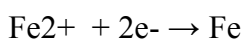
Khi có dòng điện một chiều đi qua bình điện phân: Các cation đi về catot (cực âm), ở catot xảy ra sự khử. Các anion đi về anot (cực dương), ở anot xảy ra sự oxi hoá.



Hình 1: Sơ đồ bình điện phân

- Điện cực nối với cực âm (-) của máy phát điện (nguồn điện một chiều) gọi là **cực âm** hay **catot (cathode)**. Tại bề mặt của **catot** luôn luôn có **quá trình khử** xảy ra, là quá trình trong đó chất oxi hóa nhận điện tử để tạo thành chất khử tương ứng. Khi có nhiều chất oxi hóa khác nhau, thường là các ion kim loại khác nhau (ion dương) cùng về catot thì **chất nào có tính oxi hóa mạnh nhất sẽ bị khử trước**; Khi hết chất oxi hóa mạnh nhất mà còn điện phân tiếp tục, thì chất oxi hóa yếu hơn kế tiếp mới bị khử sau;...

Thí dụ: Trong dung dịch có các ion kim loại Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} cùng về catot bình điện phân. Do độ mạnh tính oxi hóa giảm dần như sau: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$, nên quá trình khử lần lượt xảy ra ở catot là:



- Điện cực nối với cực dương (+) của máy phát điện gọi là **cực dương** hay **anot (anode)**. Tại bề mặt **anot** luôn luôn có **quá trình oxi hóa** xảy ra, là quá trình trong đó chất khử cho điện tử để tạo thành chất oxi hoá tương ứng. Tương tự, khi có nhiều chất khử khác nhau, thường là các anion phi kim khác nhau, cùng về anot, thì **chất khử nào mạnh nhất sẽ bị oxi hóa trước**; Khi hết chất khử mạnh nhất mà còn điện phân tiếp tục thì chất khử yếu hơn kế tiếp mới bị oxi hóa sau;...

Thí dụ: Có các anion Cl^- , Br^- , I^- cùng về anot trơ.

Do độ mạnh tính khử giảm dần như sau: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, nên quá trình oxi hóa lần lượt xảy ra ở anot như sau:

II- Thế phân hủy (Thế phóng điện). Quá thế

1. Thế phân hủy

- Khi điện phân dung dịch NiCl_2 với các điện cực bằng Pt, ở catot, Ni xuất hiện trên điện cực tạo thành cặp oxi hóa-khử Ni^{2+}/Ni ; ở anot, clo xuất hiện tạo thành cặp oxi hóa-khử $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$. Hai cặp oxi hóa – khử này tạo thành một pin Ganvani: Cặp $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ có thế khử chuẩn cao hơn (1,36V) nên là cực dương, cặp Ni^{2+}/Ni (-0,25 V) là cực âm. Dòng điện do pin này sinh ra chạy từ điện cực clo (điện cực dương) sang điện cực Ni (điện cực âm), nghĩa là ngược chiều với dòng điện bên ngoài dùng để điện phân (hiện tượng này được gọi là sự phân cực hóa khi điện phân). Vì vậy, muốn cho quá trình điện phân xảy ra người ta phải dùng nguồn điện bên ngoài với điện thế bằng 1,85V (trong khi $E^0_{\text{pin Ni-Cl}} = 1,61\text{V}$).

Vậy: Điện thế tối thiểu của dòng điện một chiều bên ngoài cần đặt vào hai điện cực để quá trình điện phân xảy ra được gọi là thế phân hủy hay thế phóng điện và được kí hiệu là E_{ph}

b) Hiện tượng quá thế

Vì phản ứng trong pin và trong bình điện phân là ngược nhau, nên nếu điện thế ngoài đặt vào hai điện cực trong thí nghiệm ta nói ở phần a) đúng bằng 1,61V thì hệ đạt tới trạng thái cân bằng. Như vậy, theo lí thuyết, chỉ cần điện thế bên ngoài vượt quá 1,61V là quá trình điện phân xảy ra. Tuy nhiên, thực tế đòi hỏi 1,85V. Tương tự như thế, với đại đa số các thế phóng điện đều lớn hơn nhiều so với E^0_{pin} tạo thành khi điện phân. Hiện tượng khi điện phân dung dịch các chất điện li, người ta phải dùng điện thế phóng điện lớn hơn sức điện động của pin tạo thành khi điện phân được gọi là quá thế điện phân. Phần điện thế gia tăng so với sức điện động của pin tạo thành khi điện phân được gọi là quá thế (kí hiệu là E_{qt}). Để đơn giản, ta coi sức điện động của pin hình thành bằng E^0_{pin} , ta có:

$$E_{\text{ph}} = E^0_{\text{pin}} + E_{\text{qt}} \quad (1)$$

$$\text{Mà } E^0_{\text{pin}} = E^0_{\text{a}} - E^0_{\text{c}} \rightarrow E_{\text{ph}} = E^0_{\text{a}} - E^0_{\text{c}} + E_{\text{qt}} \quad (2)$$

E^0_{a} là thế khử chuẩn của điện cực dương. E^0_{c} là thế khử chuẩn của điện cực âm.

Có hiện tượng quá thế là vì trong quá trình điện phân ở các điện cực, các phản ứng điện hóa đều đòi hỏi năng lượng hoạt hóa cao, ngoài ra còn xảy ra nhiều quá trình phụ khác.

c) Quá thế ở catot

Ở catot ngoài quá trình khử ion kim loại M^{n+} thành kim loại M, hoặc ion H^+ thành H_2 còn có quá trình hình thành và phát triển mạng lưới tinh thể kim loại vừa được giải phóng ra, quá trình chuyển từ nguyên tử H thành phân tử H_2 , quá trình hấp phụ và giải phóng khí khỏi bề mặt điện cực,... Những quá trình này phụ thuộc vào bản chất và cấu trúc bề mặt điện cực, nên, dù ít hay nhiều đều cần năng lượng hoạt hóa, vì vậy phải tiêu tốn thêm năng lượng. Do đó, điện thế cần để khử cation phải âm hơn thế khử chuẩn E^0_{c} của chúng 1 lượng gọi là quá thế catot, kí hiệu là $E_{\text{qt,c}}$ (qui ước $E_{\text{qt}} > 0$). Gọi điện thế ngoài cần đặt vào catot để khử được cation là thế năng phóng điện của cation và kí hiệu là E_{c} .

ta có:

$$E_c = E^0_c - E_{qt, c} \quad (3)$$

d) Quá thế ở anot

Ở anot, ngoài quá trình oxi hóa anion, còn có quá trình hình thành các phân tử khí như O_2 , Cl_2 . Sự hình thành các phân tử khí từ nguyên tử luôn đòi hỏi năng lượng hoạt hóa lớn, nghĩa là phải tiêu tốn thêm năng lượng. Vì vậy, điện thế cần đặt vào anot để oxi hóa anion phải dương hơn thế khử chuẩn E^0_a một lượng gọi là quá thế anot, kí hiệu là $E_{qt, a}$ ($E_{qt} > 0$). Gọi điện thế cần đặt vào anot để khử được anion là thế phóng điện của anion và kí hiệu là E_a , ta có:

$$E_a = E^0_a + E_{qt, a} \quad (4)$$

Quá thế điện phân chính là tổng của quá thế anot và quá thế catot.

$$E_{qt} = E_{qt, c} + E_{qt, a} \quad (5)$$

Thay (5) vào (2) ta có: $E_{ph} = E^0_a - E^0_c + E_{qt, c} + E_{qt, a}$

$$\rightarrow E_{ph} = E^0_a + E_{qt, a} + E_{qt, c} - E^0_c = E_a - E_c$$

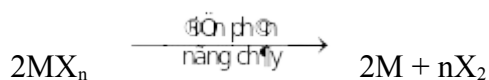
Bảng 1 sau dẫn ra quá thế của H_2 và O_2 ở các điện cực khác nhau. Quá thế của kim loại trên điện cực thường là nhỏ nên có thể bỏ qua (trừ trường hợp của Fe: $E_{qt} = 0,24V$ và Ni : $E_{qt} = 0,23V$)

Bảng 1: Giá trị gần đúng của quá thế E_{qt} (V) của hidro và oxi trên các điện cực khác nhau

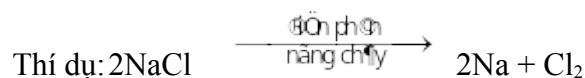
Kim loại làm điện cực	E_{qt} của H_2	E_{qt} của O_2	Kim loại làm điện cực	E_{qt} của H_2	E_{qt} của O_2
Pd	0,00	0,43	Cu	0,23	-
Au	0,02	0,53	Cd	0,48	0,43
Fe	0,08	0,25	Sn	0,53	-
Pt(nhẫn)	0,10	0,60	Pb	0,64	0,31
Ag	0,15	0,41	Zn	0,70	-
Ni	0,21	0,06	Hg	0,78	-

III - Điện phân chất điện li nóng chảy

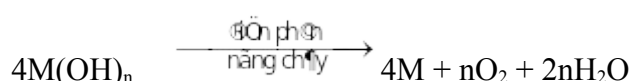
1) Điện phân muối halogenrua nóng chảy.



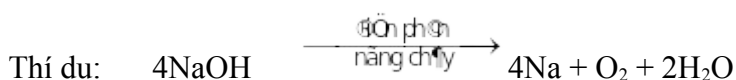
Phương pháp này dùng để điều chế các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ.



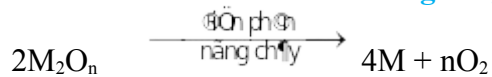
2) Điện phân hidroxit nóng chảy



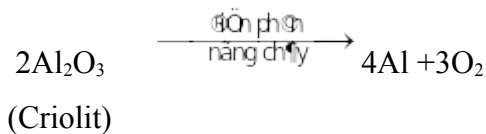
Phương pháp này dùng để điều chế các kim loại kiềm



3) Điện phân oxit nóng chảy.

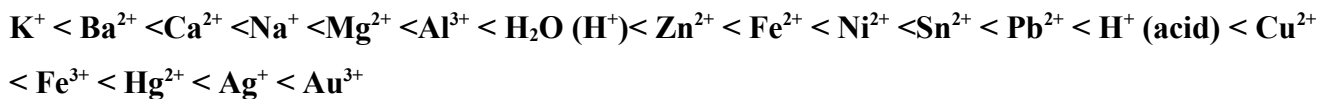


Phương pháp này dùng để điều chế nhôm



IV - Điện phân dung dịch chất điện li trong nước

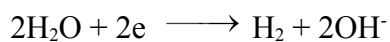
1) ở catot (cực âm): Ion dương nào dễ nhận electron thì điện phân trước, thứ tự điện phân ở catot như sau (nếu nồng độ các ion như nhau):



Vậy:

- Các cation kim loại đứng sau Al^{3+} trong dãy điện hoá điện phân trước (kể cả ion H^+ của dung dịch axit)

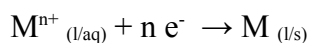
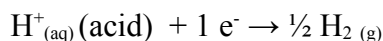
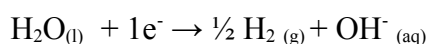
- Sau đó đến ion H^+ của H_2O điện phân.



- Các cation Al^{3+} về trước trong dãy điện hoá không bị điện phân trong dung dịch mà chỉ bị điện phân ở trạng thái nóng chảy.

Câu hỏi đặt ra ở đây là: Tại sao ion H^+ của H_2O lại điện phân sau các ion từ Zn^{2+} đến Pb^{2+} trong dãy điện hoá? Lí do là: tuy rằng ion H^+ có tính oxi hoá mạnh hơn các ion kim loại này nhưng nồng độ của nó quá nhỏ so với nồng độ các ion kim loại trong dung dịch muối (thực nghiệm cho biết cứ 555 triệu phân tử nước thì chỉ có 1 phân tử phân li thành ion H^+)

- Các bán phản ứng xảy ra:

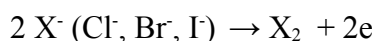
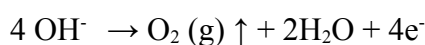
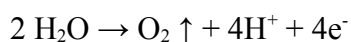
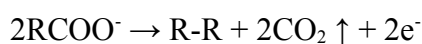
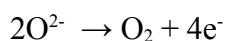


2) ở anot (cực dương): Ion âm nào dễ nhường electron thì điện phân trước. Nếu anot trơ như graphit, Pt,.....thì thứ tự điện phân ở anot phụ thuộc vào nồng độ của các anion trong dung dịch vì ảnh hưởng đến thế phân hủy của các anion

+ Trong dung dịch loãng: $RCOO^- < Cl^- < H_2O (OH^-) < Br^- < I^-$

+ Trong dung dịch đậm đặc: $H_2O (OH^-) < RCOO^- < Cl^- < Br^- < I^-$

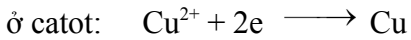
- Bán phản ứng xảy ra ở điện cực:



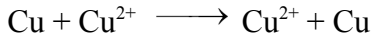
3) Điện phân với anot tan:

Trường hợp anot không trơ thì trước hết ở anot kim loại làm điện cực bị tan ra

Thí dụ: Điện phân dung dịch CuSO_4 với anot bằng đồng.



Phương trình điện phân:



(Anot)

(Catot)

Điện phân với anot tan được dùng để tinh chế kim loại: Thí dụ: để có vàng tinh khiết, người ta dùng anot tan là vàng thô, ở catot thu được vàng ròng có độ tinh khiết 99,99%.

Điện phân với anot tan cũng được dùng trong kỹ thuật mạ điện, nhằm bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn và tạo vẻ đẹp cho vật mạ. Trong mạ điện, anot là kim loại dùng để mạ như Cu, Ag, Au, Cr, Ni,....., catot là vật cần mạ. Lớp mạ thường rất mỏng, có độ dày từ 5.10^{-5} đến 1.10^{-3} cm. Thí dụ: mạ kẽm, thiếc, niken, bạc, vàng,.....

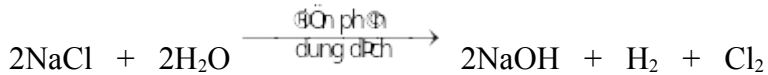
4) Điện phân dung dịch chứa một muối trung hoà trong nước với điện cực trơ.

Khi điện phân dung dịch hỗn hợp thì dùng kiến thức như đã nêu ở trên. Khi điện phân dung dịch chứa một muối trung hoà trong nước với điện cực trơ thì xảy ra 4 trường hợp sau đây:

Trường hợp 1: Điện phân dung dịch muối trung hoà của axit không chứa oxi của kim loại từ Al về trước trong dãy điện hoá thì xảy ra phản ứng:

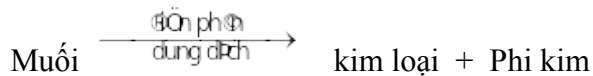


Thí dụ: Điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn xốp giữa 2 điện cực

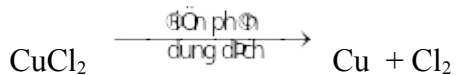


(Có màng ngăn)

Trường hợp 2: Điện phân dung dịch muối trung hoà của axit không chứa oxi của kim loại đứng sau Al trong dãy điện hoá thì xảy ra phản ứng:

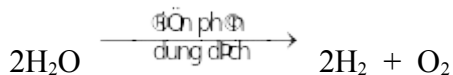


Thí dụ: Điện phân dung dịch CuCl_2



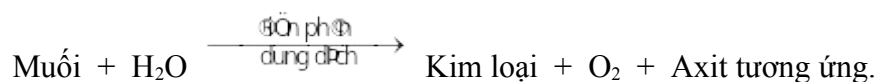
Trường hợp 3: Điện phân dung dịch muối trung hoà của axit chứa oxi của kim loại từ Al về trước trong dãy điện hoá thì thực chất là nước điện phân.

Thí dụ: Điện phân dung dịch Na_2SO_4

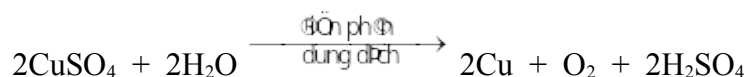
 (Na_2SO_4)

Na_2SO_4 đóng vai trò dẫn điện, không tham gia điện phân.

Trường hợp 4: Điện phân dung dịch muối trung hoà của axit chứa oxi của kim loại đứng sau Al trong dãy điện hoá thì xảy ra phản ứng:



Thí dụ: Điện phân dung dịch CuSO_4



V - Định luật Faraday

Dựa vào công thức biểu diễn định luật Faraday ta có thể xác định được khối lượng các chất thu được

$$\text{ở các điện cực} \quad m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Trong đó m: Khối lượng chất thu được ở điện cực, tính bằng gam

A: Khối lượng mol nguyên tử của chất thu được ở điện cực

n: Số electron mà nguyên tử hoặc ion đã cho hoặc nhận

I: Cường độ dòng điện tính bằng ampe ($A = C/s$)

t: Thời gian điện phân, tính bằng giây (s)

F: Hằng số Faraday ($F = 96500 \text{ culong/mol}$)

F là điện lượng cần thiết để tạo ra $\frac{A}{n}$ gam chất thoát ra ở điện cực. F chính là điện lượng của 1 mol electron.

$$\text{Hệ quả:} \quad \text{Số mol chất thoát ra ở điện cực} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F}$$

$$\rightarrow \text{Số mol chất} \cdot n = \text{số mol e trao đổi ở điện cực} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{q}{F}$$

VI – Hiệu suất điện phân hoặc hiệu suất dòng

Trong quá trình điện phân, không phải tất cả các electron đều tham gia quá trình khử ở catot và quá trình oxi hoá ở anot với chất chính, nó còn tham gia các quá trình phụ khác (thí dụ điện phân các tạp chất có mặt, điện phân thành sản phẩm phụ khác,...), do đó lượng chất thực tế thoát ra ở điện cực (m_t) nhỏ hơn lượng chất tính theo định luật Faraday (m_{tt}). Hiệu suất điện phân được tính theo công thức.

$$H\% = \frac{m_t}{m_{tt}} \times 100\%$$

Hiệu suất điện phân phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất phản ứng điện phân, môi trường (pH), mật độ dòng,...

VII – Mật độ dòng.

Mật độ dòng là cường độ dòng điện trên một đơn vị diện tích điện cực $d = \frac{I}{S}$

Trong đó: I: có thể tính theo ampe, miliampe

S: có thể tính theo m^2 , dm^2 , cm^2 , mm^2

Mật độ dòng có ý nghĩa rất lớn trong thực tế, nó ảnh hưởng tới hiệu suất điện phân, tới màu sắc của kim loại thoát ra ở điện cực, và đặc biệt trong mạ điện, thì ảnh hưởng tới độ bám dính của kim loại lên bề mặt vật mạ.

VIII – Ứng dụng của sự điện phân

Sự điện phân có nhiều ứng dụng trong công nghiệp như luyện kim (điều chế và tinh luyện các kim loại kiềm, kiềm thổ, Mg, Al, Cu, Ag, Au,); điều chế các phi kim như H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 ,.....; điều chế một số hợp chất như $KMnO_4$, $NaOH$, H_2O_2 , nước Gia-ven,..... mạ điện (mạ Cu, Ni, Cr, Ag, Au,).

Các bài tập đơn giản về điện phân

1. a. Trong một dung dịch có chứa các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- . Tại sao khi điện phân dung dịch NaCl để điều chế dung dịch NaOH cần loại các ion khác còn khi điện phân NaCl nóng chảy thì không cần?

b. Khi điện phân có màng ngăn dung dịch hỗn hợp NaCl, HCl sau mỗi thời gian xác định ta thấy:

- Dung dịch thu được làm quì tím hoá đỏ.
- Dung dịch thu được không làm đổi màu quì tím.
- Dung dịch thu được làm quì tím hoá xanh.

Hãy giải thích quá trình điện phân trên. Viết phản ứng.

2. Mức tối đa cho phép của H_2S trong không khí là 0,01 mg /l. Để đánh giá sự nhiễm bẩn của không khí ở 1 nhà máy người ta làm như sau :

Điện phân dung dịch KI trong 2 phút , $I = 2mA$. Sau đó cho 2 lít không khí lội từ từ qua dung dịch điện phân trên cho đến khi iot hoàn toàn mất màu . Thêm hồ tinh bột vào bình và tiếp tục điện phân 35 giây nữa với dòng điện trên thì dung dịch bắt đầu xuất hiện màu xanh .Giải thích thí nghiệm và cho biết sự nhiễm bẩn không khí ở nhà máy đã vượt quá mức cho phép chưa ?

3. Điện phân nóng chảy muối AX (A là kim loại kiềm, X là Cl, Br hoặc I) ta được chất rắn A và khí B. Cho A tác dụng với nước được dung dịch A' và khí B'. Cho B' tác dụng với B được khí D. Cho D tác dụng với dung dịch A' được dung dịch E. Cho một ít quì tím vào dung dịch E. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và giải thích quì tím có màu gì?

4. Thiết lập sơ đồ điện phân dung dịch hỗn hợp (H_2SO_4 , $CuSO_4$) KBr) trong đó nồng độ mol của 2 muối bằng nhau. Cho biết trong quá trình điện phân độ pH của dung dịch thay đổi như thế nào? Tăng hay giảm?

5. Mắc nối tiếp 2 bình điện phân: bình X chứa 800 ml dung dịch muối MCl_2 nồng độ a mol/l và HCl nồng độ 4a mol/l; bình Y chứa 800 ml dung dịch $AgNO_3$.

- Sau 3 phút 13 giây điện phân thì ở catot bình X thoát ra 1,6 gam kim loại, còn ở catot bình Y thoát ra 5,4 gam kim loại.

- Sau 9 phút 39 giây điện phân thì ở catot bình X thoát ra 3,2 gam kim loại, còn ở catot bình Y thoát ra 16,2 gam kim loại.

Biết cường độ dòng điện không đổi và hiệu suất điện phân là 100%.

Sau 9 phút 39 giây thì ngừng điện phân, lấy 2 dung dịch thu được sau điện phân đổ vào nhau thì thu được 6,1705 gam kết tủa và dung dịch Z có thể tích 1,6 lít.

- Giải thích các quá trình điện phân.
- Tính khối lượng nguyên tử của M.
- Tính nồng độ mol của các chất trong các dung dịch ban đầu ở bình X, Y và trong dung dịch Z, giả sử thể tích các dung dịch không thay đổi.
- Hãy so sánh thể tích khí thoát ra ở anot của các bình X, Y.

6. Điện phân dung dịch gồm: AgNO_3 , $\text{Fe(NO}_3)_3$, $\text{Cu(NO}_3)_2$ đến khi nước bị điện phân ở hai điện cực.

- Viết phản ứng điện cực và phương trình điện phân.
- Tính tổng số mol electron trao đổi nếu C_M các chất đều = 1M.
- Khi điện phân hết Fe^{2+} thì anot thoát ra bao nhiêu lít khí O_2 (đktc).

7. Điện phân điện cực trơ có màng ngăn dung dịch CuSO_4 (a mol) và NaCl (b mol) tới khi H_2O bị điện phân ở cả 2 điện cực thì dừng.

- Viết phương trình điện phân có thể xảy ra.
- Cho biết môi trường dung dịch thu được sau điện phân.
- Nếu dung dịch sau điện phân hòa tan được Al_2O_3 thì đó là trường hợp nào?

8. Chia 600ml dung dịch A (HCl 0,6M và CuSO_4 1M) thành 3 phần bằng nhau:

• Phần 1: Điện phân với $I = 1,34\text{A}$ trong 4 giờ.

- Tính thể tích khí thoát ra ở anot.

- Độ tăng khối lượng ở catot? Phải điện phân thêm bao lâu nữa thì H_2O bị điện phân ở cả hai cực?

• Phần 2: Cho 5,4 gam Al vào, sau 1 thời gian thu được 1,344 lít khí (đktc) và dung dịch B, chất rắn C.

Cho dung dịch B tác dụng với xút dư, lấy kết tủa nung ở nhiệt độ cao thu được 4 gam chất rắn.

Tính m_C .

• Phần 3: cho 13,7 gam Ba vào, sau phản ứng kết thúc, lọc kết tủa, nung ở nhiệt độ cao thì được bao nhiêu gam chất rắn?

9. Tiến hành điện phân (với điện cực trơ, màng ngăn xốp) 500 ml dung dịch hỗn hợp HCl 0,02M và NaCl 0,2M. Sau khi ở anot thoát ra 0,448 lít khí (ở đktc) thì ngừng điện phân.

- Tính pH của dung dịch trước và sau điện phân.
- Lấy dung dịch sau điện phân đem trung hòa bằng dung dịch HNO_3 , sau đó thêm lượng dư dung dịch AgNO_3 vào. Tính khối lượng kết tủa tạo thành.
- Nếu thời gian điện phân là 24 phút, hiệu suất điện phân (không đổi) bằng 80% thì cường độ điện phân (không đổi) đã dùng là bao nhiêu ?

10. Tiến hành điện phân (với điện cực trơ màng ngăn xốp) một dung dịch chứa m gam hỗn hợp CuSO_4 và NaCl cho tới khi H_2O bắt đầu bị điện phân ở cả 2 điện cực thì dừng lại. Ở anot thu được 0,448 lít khí (ở điều kiện tiêu chuẩn). Thu được dung dịch B. Biết dung dịch B có thể hoà tan tối đa 0,68gam Al_2O_3 .

- Tính khối lượng m
- Tính khối lượng catot tăng lên trong quá trình điện phân. (Giả thiết nước không bay hơi).

11. Hoà tan 7,82 gam XNO_3 vào nước thu được dung dịch A. Điện phân dung dịch A với điện cực trơ.

- Nếu thời gian điện phân là t giây thì thu được kim loại tại catot và 0,1792 lít khí tại anot (đktc)

- Nếu thời gian điện phân là $2t$ giây thì thu được 0,56 lít khí (đktc)

Xác định X và tính thời gian t biết $I = 1,93\text{A}$.

Dạng 7: Các bài tập nâng cao về điện phân

Bài 1 (đề thi chọn HSGQG – 1995):

1. Cần 2 lít dung dịch CuSO_4 0,01 M có pH = 2,00 để mạ điện:

a. Tại sao dung dịch cần pH thấp như vậy?

b. Trong phòng thí nghiệm có muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nước nguyên chất, H_2SO_4 98% ($D=1,84\text{g/ml}$).

Hãy trình bày cách chuẩn bị dung dịch trên (bỏ qua chất phụ)

2. Có vật cần mạ, bản đồng, dung dịch vừa được chuẩn bị trên và nguồn điện thích hợp:

a. Hãy trình bày sơ đồ của hệ thống để thực hiện sự mạ điện này (có vẽ hình). Viết phương trình phản ứng xảy ra trên điện cực.

b. Tính thời gian thực hiện sự mạ điện nếu biết: $I = 0,5$ Ampe: lớp mạ có diện tích 10cm^2 , bề dày $0,17\text{mm}$; khối lượng riêng của đồng là $8,89\text{g/cm}^3$; hiệu suất sự điện phân này đạt 80%.

Hướng dẫn

1/ a) Theo định nghĩa: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

Từ $\text{pH} = 2 \rightarrow \text{C}_{\text{H}^+} = 10^{-2}\text{M}$. Vậy dd có nồng độ axit lớn để tránh sự thủy phân muối $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ứng với 0,02 mol là 5 gam ($0,02 \cdot 250$)

H_2SO_4 để đảm bảo 2 lít CuSO_4 có $\text{pH} = 2$ là $\approx 0,55$ ml 98% ($d = 1,84$)

Cách pha: + Lấy bình có vạch chuẩn 2 lít, cho vào đó 1 lít H_2O cất.
+ Thêm vào bình 55 ml H_2SO_4 98% ($d = 1,84$) và lắc đều.
+ Thêm tiếp 0,5 gam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và lắc cho tan hết.
+ Thêm tiếp nước cất cho đều vạch 2 lít và lắc đều.

2/ a) Cách lắp thiết bị:

A: anốt (bản Cu)

C: catốt (vật cần mạ)

K: khuấy

N: nguồn điện

D: dd vừa pha chế

Dưới tác dụng của dòng điện xảy ra các phản ứng.

+ tại anốt: có sự hoà tan $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

+ tại catốt: có sự kết tủa $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$

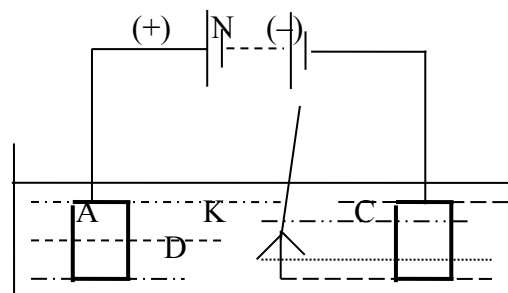
b) Thể tích lớp mạ $V = s \cdot l = 10 \cdot 0,17 = 1,7\text{cm}^3$

Khối lượng Cu cần: $m = 8,89 \cdot 1,7 = 15,113\text{g}$

Thời gian mạ; theo lý thuyết $= 96500m / A \cdot I = 9115,028(\text{s})$

Với hiệu suất $= 80\%$ thì $t = 9115,028 / 0,8 = 11393,785(\text{s})$

Hay 3 giờ 9 phút 53,785 giây



Bài 2 (đề thi chọn HSGQG – 2006)

Người ta mạ nickel lên mẫu vật kim loại bằng phương pháp mạ điện trong bể mạ chứa dung dịch nickensulfate. Điện áp được đặt lên các điện cực của bể mạ là 2,5 V. Cần mạ 10 mẫu vật kim loại

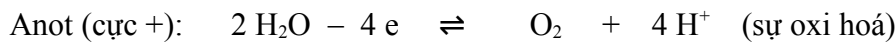
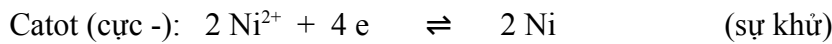
hình trụ; mỗi mẫu có bán kính 2,5cm, cao 20cm. Người ta phủ lên mỗi mẫu một lớp niken dày 0,4mm. Hãy:

- Viết phương trình các phản ứng xảy ra trên các điện cực của bể mạ điện.
- Tính điện năng (theo KWh) phải tiêu thụ.

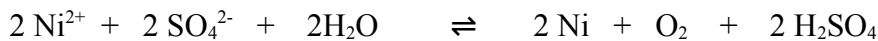
Cho biết: Niken có khối lượng riêng $D = 8,9 \text{ g/cm}^3$; khối lượng mol nguyên tử là $58,7(\text{g/mol})$: hiệu suất dòng bằng 90% ; $1\text{KWh} = 3,6.10^6\text{J}$.

Hướng dẫn

3. a) Phương trình các phản ứng xảy ra trên bề mặt các điện cực của bể mạ:



Phương trình của phản ứng tổng cộng là:



b) Thể tích của 1 mẫu vật kim loại hình trụ là

$$V = \pi r^2 h = 3,14 \times (2,5)^2 \times 20 = 392,5 (\text{cm}^3).$$

Lớp phủ niken ở mỗi mẫu vật có bề dày 0,4 mm nên ở mỗi mẫu vật này bán kính tăng tới $2,5 + 0,04 = 2,54 (\text{cm})$; chiều cao tăng tới $20,0 + (0,04 \times 2) = 20,08 (\text{cm})$.

Vậy thể tích của mỗi mẫu vật này tăng thêm một lượng là:

$$\Delta V = V' - V = [3,14. (2,54)^2. 20,08] - 392,5 \longrightarrow \Delta V = 14,281(\text{cm}^3)$$

Tổng số thể tích tăng thêm của cả 10 mẫu vật là:

$V = 10 \Delta V = 10 \times 14,281 \text{cm}^3 = 142,81 \text{cm}^3$. Đây cũng chính là thể tích nickel phải phủ lên 10 mẫu vật cần mạ; khối lượng tương ứng là:

$$M = V.D = 142,81.8,9 = 1271,01 (\text{gam}) \text{ hay } \frac{1271,01}{58,7} = 21,6526 (\text{mol})$$

Từ biểu thức của định luật Faraday:

$$m = \frac{A \cdot t}{96500n} \longrightarrow It = (m/A).96500n \quad (1)$$

$$\text{Số điện năng tương ứng là: } w = ItU = \frac{m}{A} \times 96500n.U \quad (2)$$

Với Ni ta có $n = 2$; theo trên đã có $\frac{m}{A} = 21,6526 (\text{mol})$;
theo đề bài $U = 2,5 \text{ V}$.

Thế các trị số này vào (2), ta có $w = 21,6526.96500.2.2,5 = 10447379,5 (\text{J})$

Vì hiệu suất dòng điện là 90% và $1 \text{ kWh} = 3,6.10^6 \text{ J}$ nên số điện năng thực tế cần dùng là: $W = \frac{w}{90} \times$

$$100 \times \frac{1}{3,6 \times 10^6} = \frac{W}{90} \times \frac{1}{3,6 \times 10^6} \Rightarrow W = 3,2245 \text{ kWh}.$$

Bài 3

Có dung dịch X gồm $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,100M; FeSO_4 0,010M và NaCl 2M.

1/ Cần đặt điện thế tối thiểu là bao nhiêu để có quá trình oxi hóa và quá trình khử xảy ra đầu tiên ở mỗi điện cực khi điện phân dung dịch X ở $\text{pH} = 0$.

2/ Điện phân 100 ml dung dịch X với cường độ dòng điện một chiều không đổi có $I = 9,650A$ và trong thời gian 100 giây, thu được dung dịch Y.

a) Tính khối lượng dung dịch giảm trong quá trình điện phân.

b) Tính pH của dung dịch Y.

c) Lắp một pin điện gồm một điện cực hidro tiêu chuẩn với một điện Pt nhúng vào dung dịch Y. Tính sức điện động của pin khi pin bắt đầu phóng điện và viết sơ đồ pin.

(Giả thiết rằng H_2O bay hơi không đáng kể và thể tích của dung dịch không thay đổi trong quá trình điện phân)

Cho: $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771V$; $E^\circ(2H^+/H_2) = 0,00V$; $^*\beta[Fe(OH)]^{2+} = 10^{-2,17}$; $^*\beta[Fe(OH)]^+ = 10^{-5,92}$;

$E^\circ(Cl_2/2Cl^-) = 1,36V$

Hướng dẫn

1/ Bán phản ứng đầu xảy ra ở mỗi điện cực là

+ Điện cực A (+): $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$

+ Điện cực K (-): $Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Trong dung dịch X có $C(Fe^{3+}) = 0,2M$; $C(Fe^{2+}) = 0,01M$; $C(H^+) = 1M$; $C(Cl^-) = 2M$; Na^+ ; SO_4^{2-} .

Thế khử của mỗi cặp ở mỗi điện cực là:

$$E_a = E(Cl_2/2Cl^-) = 1,36 + (0,0592/2)\lg P_{1/2} = 1,342(V)$$

Ở pH = 0; không có quá trình proton hóa của ion kim loại, vì vậy ta có

$$E_c = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 + 0,0592\lg 0,2/0,01 = 0,848(V)$$

Vậy thế cần đặt vào để có quá trình oxi hóa ion Cl^- và quá trình khử ion Fe^{3+} là: $V = 1,342 - 0,848 =$

0,494(V)

2/ a) Số mol e phóng ra hay thu vào trong quá trình điện phân là

$$n_e = It/F = 9,65 \cdot 100 / 96500 = 0,01 \text{ (mol)}$$

Có các bán phản ứng:

Ở cực (+): $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ (1)

$n^\circ \quad 0,2$

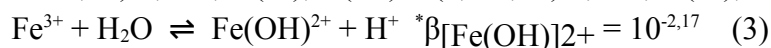
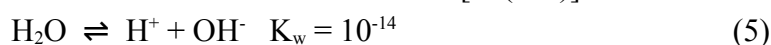
Ở cực (-): $Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$ (2)

$n^\circ \quad 0,02 \quad \quad 0,001$

Theo (1), (2) và giả thiết cho, thấy ion Cl^- và Fe^{3+} đều dư. Vậy khối lượng dung dịch giảm là: $m =$

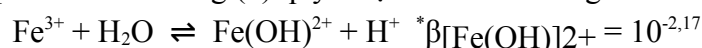
$$m_{Cl_2} = 71 \cdot 0,01/2 = \mathbf{0,355(gam)}$$

2/b) Theo phần (a), cho thấy trong dung dịch Y có $C(Fe^{3+}) = (0,02 - 0,01)/0,1 = 0,1(M)$; $C(Fe^{2+}) = (0,001 + 0,01)/0,1 = 0,11(M)$; $C(Cl^-) = (0,2 - 0,01)/0,1 = 1,95(M)$; Na^+ ; SO_4^{2-} . Có các cân bằng:



Do $[Fe(OH)]^{2+} \cdot [H^+] \approx 0,1 \cdot 10^{-2,17} \gg [Fe(OH)]^+ \cdot [H^+] \approx 0,11 \cdot 10^{-5,92} \gg K_w$

Vì vậy pH là do cân bằng (3) quyết định. Xét cân bằng:



$C^\circ \quad 0,1$

$[] \quad (0,1-x) \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$

$$\Rightarrow ^*\beta[Fe(OH)]^{2+} = x^2/(0,1-x) = 10^{-2,17}$$

Với $0 < x < 0,1 \Rightarrow x = 0,023$

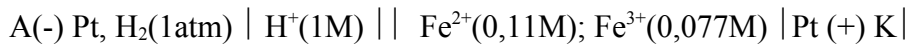
Vậy pH = $-\lg 0,023 = \mathbf{1,638}$

2/c) Theo kết quả tính ở phần (b) và cho thấy ion Fe^{2+} tạo phức hidroxo không đáng kể, nên ta có:

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 + 0,0592\lg(0,1 - 0,023)/0,11 = 0,762(V)$$

$$\text{Vậy } E(\text{pin}) = E_{(\text{cao})} - E_{(\text{thấp})} = 0,762 - 0,00 = \mathbf{0,762 \text{ (V)}}$$

Do $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(2\text{H}^+/\text{H}_2)$, nên có sơ đồ pin là



Phần III: HỆ THỐNG BÀI TẬP TỪ CÁC ĐỀ THI HSG CHÍNH THỨC CỦA TỈNH, OLYMPIC,...

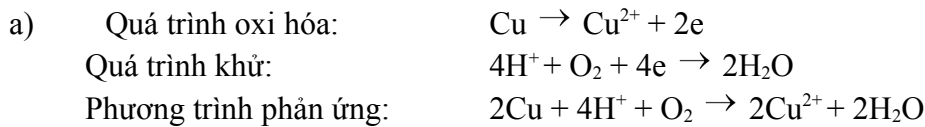
Câu 1: Trong môi trường acid có O_2 hòa tan, Cu kim loại bị oxi hóa tạo ra Cu^{2+} .

a) Viết quá trình oxi hóa và quá trình khử, phương trình phản ứng hóa học xảy ra.

b) Hãy đánh giá khả năng hòa tan này ở điều kiện chuẩn. Biết:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{V}; E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{V}$$

Hướng dẫn giải



b) Giả sử phản ứng trên xảy ra thuận nghịch: $2\text{Cu} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Hằng số cân bằng } K = 10n \cdot \Delta E^0 / 0,059; \text{ ở đktc } \Delta E^0 = 1,23 - 0,34 = 0,89\text{V} \Rightarrow K = 10^{4 \cdot 0,89 / 0,059} = 10^{60,33}$$

K rất lớn nên Cu tan tốt trong dung dịch acid có hòa tan O_2 ở đktc

Câu 2:

1. Cho các giá trị thế điện cực:



a) Xác định E^0 của cặp Fe^{3+}/Fe .

b) Từ kết quả thu được hãy chứng minh rằng khi cho Iron kim loại tác dụng với dung dịch HCl 0,1M chỉ có thể tạo ra Fe^{2+} chứ không tạo ra Fe^{3+} .

2. Để chuẩn độ hàm lượng Cl_2 trong nước sinh hoạt người ta dùng dung dịch KI.

a) Tính ΔG^0 và hằng số cân bằng K của phản ứng $\text{Cl}_{2(\text{k})}$ và $\text{I}_{(\text{dd})}^-$ ở 298K. Biết:

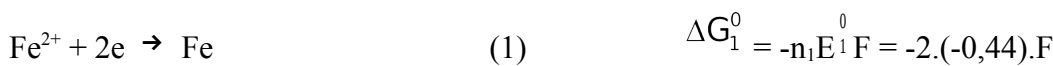
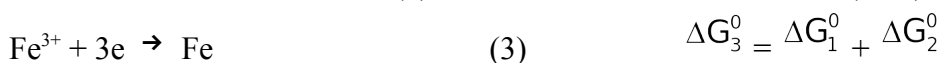
$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36\text{V}; E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0 = 0,54\text{V}$$

b) Khi trong nước có mặt các ion Cu^{2+} , chúng cản trở sự định lượng Cl_2 . Hãy giải thích, biết:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,16\text{V}; T_{\text{CuI}} = 10^{-12}. \text{ Cho } 2,033\text{RT}/F = 0,0592.$$

Hướng dẫn giải

1a.



$$\Delta G_3^0 = -n_3 E_3^0 F = -3 E_3^0 F = [-2 \cdot (-0,44) - 1 \cdot (0,77)] \cdot F \Rightarrow E_3^0 = -0,036\text{V}$$

1b. Trong dung dịch HCl 0,1M $\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1}\text{M}$; $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059\text{V}$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 \quad (-0,44 < -0,059 < -0,036) \Rightarrow \text{H}^+ \text{ chỉ oxy hóa Fe thành Fe}^{2+}.$$

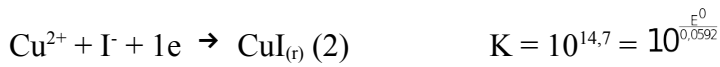
2a.





$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -158260\text{J} \rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-158260)}{8,314 \times 298}} = 5,5 \cdot 10^{27}$$

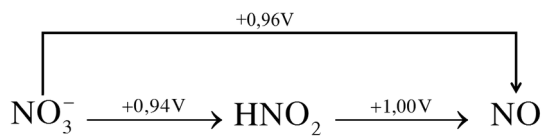
2b. Cu^{2+} cản trở sự định lượng Cl_2 vì xảy ra phản ứng giữa Cu^{2+} và I^- . Tổ hợp các cân bằng:



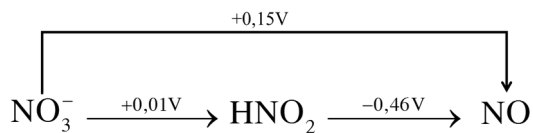
$\Rightarrow E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 14,7 \cdot 0,0592 = 0,87\text{V}$; $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} > E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$ nên phản ứng (2) xảy ra cạnh tranh với phản ứng (1) giữa Cl_2 và I^- dẫn đến việc định lượng Cl_2 không chính xác.

Câu 3: Thế điện cực chuẩn của HNO_2 trong môi trường acid và môi trường kiềm có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:

- Trong môi trường acid:



- Trong môi trường kiềm:

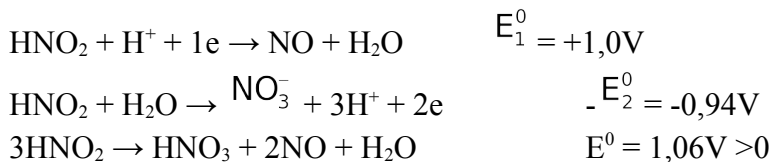


Từ đó hãy cho biết ion NO_2^- bền trong môi trường nào?

Hướng dẫn giải

Các phản ứng tự OXH – KH

- Trong môi trường acid:



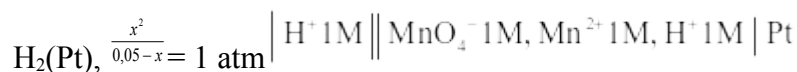
$\Rightarrow \Delta G^0 = -nE^0F < 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

- Trong môi trường kiềm: Tương tự tìm $E^0 = -0,97\text{V} < 0$

$\Rightarrow \Delta G^0 = -nE^0F > 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Từ đó biết ion NO_2^- bền trong môi trường kiềm và kém bền trong môi trường acid.

Câu 4: Cho pin:



Biết rằng sđđ của pin ở 25°C là $1,5\text{V}$.

- a) Hãy cho biết phản ứng quy ước, phản ứng thực tế xảy ra trong pin và xác định $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$.
- b) Sức điện động của pin thay đổi ra sao (xét ảnh hưởng định tính), nếu:
- Thêm ít NaHCO_3 vào nửa trái của pin?
 - Thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin?
 - Thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin?

Hướng dẫn giải

a) Vì $sđđ = {}^{2+} = +1,51\text{V} > 0$, cực Pt (bên phải) là catot, cực hiđro (bên trái) là anot, do đó phản ứng thực tế xảy ra trong pin sẽ trùng với phản ứng quy ước.

Ở Catot xảy ra quá trình khử: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ở Anot xảy ra quá trình oxi hóa: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

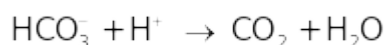
Phản ứng thực tế xảy ra: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

Vì đây là pin tiêu chuẩn, nên theo quy ước: $E^0_{\text{pin}} = E^0_+ - E^0_- = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$

Vậy $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{pin}} = 1,51\text{V}$

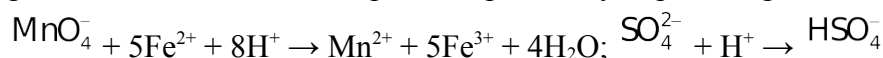
b) Khi thêm các chất vào nửa phải hoặc nửa trái của pin thì lúc đó pin không còn là pin tiêu chuẩn nữa.

- Nếu thêm ít NaHCO_3 vào nửa trái của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Làm $[\text{H}^+]$ giảm $\Rightarrow E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$ giảm $\Rightarrow E_{\text{pin}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ sẽ tăng.

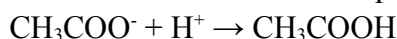
- Tương tự, thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Làm cho $[\text{MnO}_4^-]$ và $[\text{H}^+]$ giảm; $[\text{Mn}^{2+}]$ tăng.

$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$ giảm, do đó $sđđ$ của pin giảm.

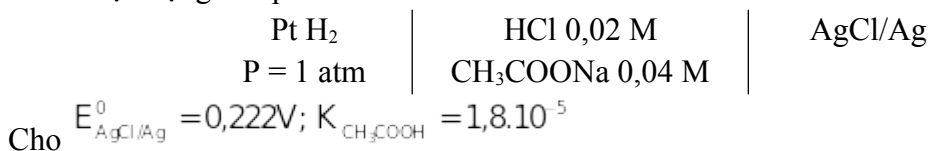
- Nếu thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Do đó $[\text{H}^+]$ giảm, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ giảm, do đó $sđđ$ của pin sẽ giảm.

Câu 5:

1. Tính sức điện động của pin:

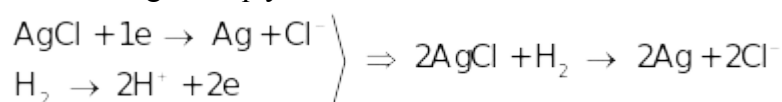


2. Tính độ tan của AgI trong dung dịch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,05M trong môi trường H_2SO_4 .

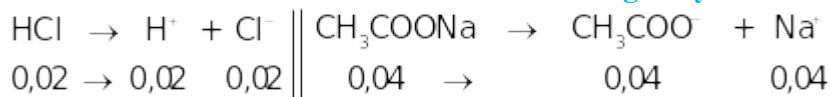
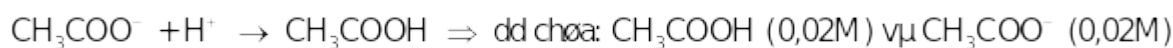
Cho $E^0_{\text{I}^-/\text{I}_2} = 0,54\text{V}$; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$; $T_{\text{Ag}} = 10^{-16}$

Hướng dẫn giải

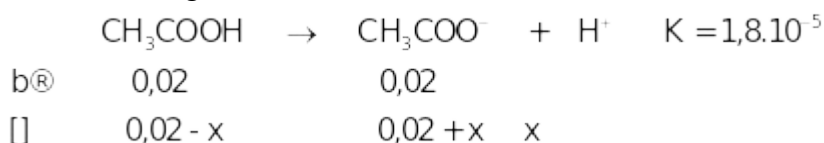
1. Phản ứng theo quy ước:



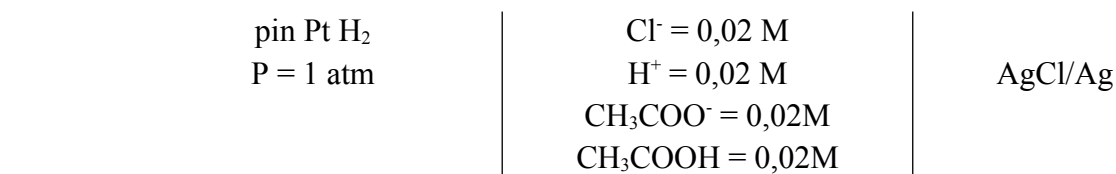
Trong dung dịch:



Ta có cân bằng:



$$\frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ vì } x \ll 0,02 \rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

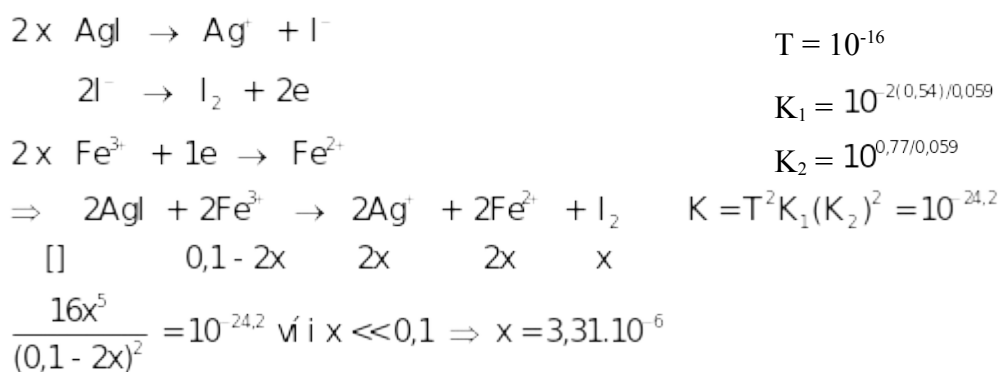


$$E_p = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,059 \lg(1/[\text{Cl}^-]) = 0,222 + 0,059 \lg(1/0,02) = 0,322\text{V}$$

$$E_t = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{0,059}{2} \lg(1,8 \cdot 10^{-5})^2 = -0,28\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}} = E_p - E_t = 0,602\text{V}$$

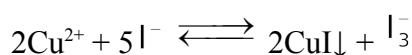
2.



$$\text{Độ tan } S = [\text{Ag}^+] = 2x = 6,62 \cdot 10^{-6}$$

Câu 6: Cho biết: các cặp oxi-hóa khử Cu²⁺/Cu, I₃⁻/I⁻ và Cu⁺/Cu có thế khử chuẩn lần lượt là E₁⁰ = 0,34V và E₂⁰ = 0,55V; E₃⁰ = 0,52V và tích số hòa tan của CuI là K_s = 10⁻¹²

a) Thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động xảy ra phản ứng:



b) Tính suất điện động của pin.

Hướng dẫn giải

a) Phản ứng xảy ra: $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_3^-$

Sự oxi hóa (anot): $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2e$ (a)

Sự khử:

$$\begin{cases} \text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} & E_1^0 (K_1) \\ \text{Cu}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Cu} & E_2^0 (K_2) \end{cases}$$


Catot: $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + 1e \rightleftharpoons \text{CuI} \quad K_c$

Sơ đồ pin: $(-) \text{Pt} | \text{I}_3^-, \text{I}^- || \text{CuI}, \text{Cu}^{2+}, \text{I}^- | \text{Pt} (+)$

b)

$$K_C = K_1 \cdot K_2 \cdot K_5^{-1} \Leftrightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{(2E_1^0)/0,059} \cdot 10^{(-E_2^0)/0,059} \cdot K_5^{-1} \Rightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{(2 \cdot 0,034)/0,059} \cdot 10^{(-0,52)/0,059} \cdot 10^{12}$$

$$\Leftrightarrow 10^{E_C^0/0,059} = 10^{14,72} \Rightarrow E_C^0 = 0,868\text{V} \Rightarrow E_{\text{pin}} = E_C^0 - E_A^0 = 0,868 - 0,550 = 0,318\text{V}$$

Câu 7: Lắp 1 pin bằng cách nối điện cực hidro chuẩn với một nửa pin bởi 1 dây đồng nhúng vào 40ml dd CuSO_4 0,01M có thêm 10ml dd NH_3 0,5M. Chấp nhận rằng chỉ tạo phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ với nồng độ NH_4^+ là không đáng kể so với nồng độ NH_3 .

a) Xác định $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

b) Tính $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$.

Biết $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$; $\lg \beta_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 13,2$ và $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$

Hướng dẫn giải

a) $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu} \quad E^0 = 0,34\text{V}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \quad (1)$$

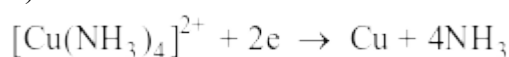


$$\text{b) } \begin{array}{ccc} 0,8 \cdot 10^{-2} & 0,1 & 0 \\ \text{[]} & 6,8 \cdot 10^{-2} & 0,8 \cdot 10^{-2} \end{array}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4 \cdot \beta} = \frac{0,8 \cdot 10^{-2}}{(0,068)^4 \cdot 10^{13,2}} = 2,4 \cdot 10^{-11}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(2,4 \cdot 10^{-11}) = 0,02\text{V} \quad (1)$$

b) $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} \quad (2)$



$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} \quad (3)$$

$$(1)(2)(3) \Rightarrow E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,06\text{V}$$

Câu 8:

1. Ion MnO_4^- oxi hóa được Cl^- và Br^- (trong môi trường acid). Tính hằng số cân bằng của các phản ứng đó.

2. Có thể điều chỉnh pH để MnO_4^- chỉ oxi hóa một trong hai ion. Giải thích tại sao?

Cho: $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{V}$; $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{V}$; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,065\text{V}$.

Hướng dẫn giải

1.

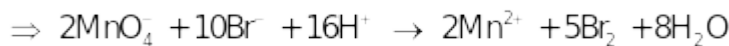
* Trường hợp MnO_4^- oxi hóa Cl^- :



$$\Rightarrow \text{số cân bằng: } E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{ph}}^0 - E_{\text{tr,i}}^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15\text{V} \Leftrightarrow K = 10^{(10 \cdot 0,15)/0,059} = 10^{25,42}$$

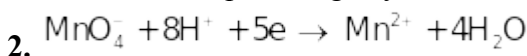
K rất lớn phản ứng xảy ra hoàn toàn ở điều kiện chuẩn.

* Trường hợp MnO_4^- oxi hóa Br^- :



$$\Rightarrow \text{số cân bằng: } E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{ph}}^0 - E_{\text{tr,i}}^0 = 1,51 - 1,065 = 0,445\text{V} \Leftrightarrow K = 10^{(10 \cdot 0,445)/0,059} = 10^{75,42}$$

K rất lớn phản ứng xảy ra hoàn toàn ở điều kiện chuẩn.



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

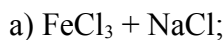
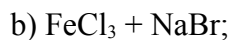
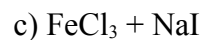
$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH} \quad (\text{Giả thiết nồng độ các chất bằng 1M và áp suất các khí bằng 1 atm và } [\text{H}^+] \neq 1\text{M}).$$

Để oxi hóa Br^- mà không oxi hóa Cl^- ta phải có điều kiện:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 < E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH} < E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 \Leftrightarrow 1,065 < E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0944\text{pH} < 1,36$$

$\Rightarrow 1,6 < \text{pH} < 4,71$. Như vậy cần điều chỉnh pH trong khoảng đó ta có thể chỉ oxi hóa Br^- mà không oxi hóa Cl^- .

Câu 9: Hãy cho biết phản ứng nào xảy ra trong các trường hợp sau:



Biết: $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,359\text{V}$; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,065\text{V}$; $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,536\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$

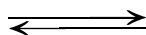
Hướng dẫn giải

Giả sử xảy ra phản ứng: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{X}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{X}_2$ (1), (X^- : Cl^- ; Br^- ; I^-).

Để phản ứng (1) xảy ra thì: $E_{\text{ox}}^0 = E_{\text{OXH}}^0 - E_{\text{K}}^0 > 0 \Leftrightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{X}_2/2\text{X}^-}^0 > 0$

Vì chỉ có $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ nên chỉ xảy ra phản ứng: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Hay: $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NaI} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{NaCl}$.



Câu 10: Dung dịch X gồm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,010 M; KMnO_4 0,010 M; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,0050 M và H_2SO_4 (pH của dung dịch bằng 0). Thêm dung dịch KI vào dung dịch X cho đến nồng độ của KI là 0,50 M, được dung dịch Y (coi thể tích không thay đổi khi thêm KI vào dung dịch X).

a) Hãy mô tả các quá trình xảy ra và cho biết thành phần của dung dịch Y.

b) Tính thế của điện cực platinum nhúng trong dung dịch Y.

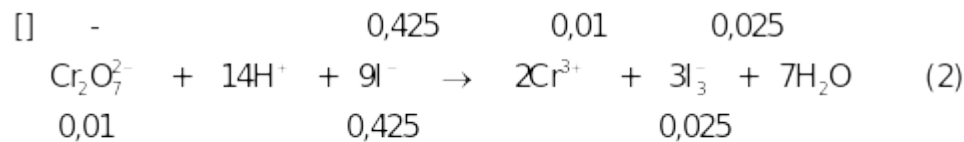
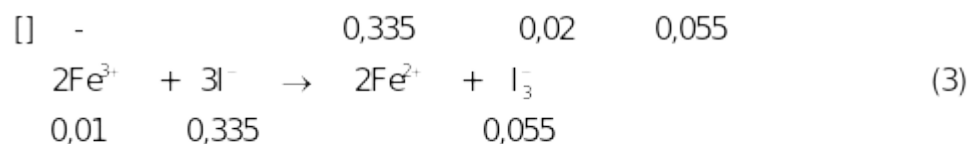
c) Cho biết khả năng phản ứng của Cu^{2+} với I^- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích?

Cho: $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,330\text{V}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,510\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}$; $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355\text{V}$

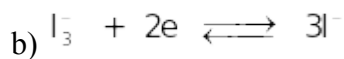
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ V}; \quad pK_s(\text{CuS}) = 12.$$

Hướng dẫn giải

a) Do $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V} > E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ V} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V}$, nên các quá trình xảy ra như sau:



Thành phần của dung dịch Y: I_3^- 0,060M; I^- 0,32M; Mn^{2+} 0,01 M; Cr^{3+} 0,02 M; Fe^{2+} 0,01 M.

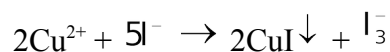


$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,5355 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,06}{(0,32)^3} = 0,54 \text{ V}$$

c) Do $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ V}$ nên về nguyên tắc Cu^{2+} không oxi hóa được I^- . Nhưng

nếu dư I^- thì sẽ tạo kết tủa CuI . Khi đó $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0592 \cdot \log(1/K_{\text{S}(\text{CuI})}) \approx 0,863 \text{ V}$

Như vậy $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = 0,863 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V} \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ sẽ oxi hóa được I^- do tạo thành CuI :



Câu 11: Một mô hình pin nhiên liệu hoạt động dựa trên phản ứng oxi hóa $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ bởi $\text{O}_2(\text{k})$, sử dụng các điện cực Pt và chất điện li là dung dịch KOH 5,0 M. Biết rằng các phân tử và ion (trừ chất điện li) đều ở trạng thái chuẩn (về nhiệt độ và áp suất).

a. Viết sơ đồ pin điện và viết phương trình các bán phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát khi pin làm việc.

b. Tính sức điện động của pin ở 298 K.

c. Tính điện lượng mà pin có thể cung cấp trong 1,0 giờ nếu pin có công suất 10 W. Từ đó suy ra lượng tiêu thụ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ và O_2 (theo đơn vị g/h).

Cho biết:

- Các chất khí được coi là khí lí tưởng

- Entanpi hình thành và entropi chuẩn của các chất và ion ở 298 K:

	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{k})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-238,42	0	-285,83	-677,14	-229,99
S_{298}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	127,24	205,14	69,91	-56,90	-10,75

Hướng dẫn giải

a) Sơ đồ pin điện:

(-) Pt | CH_3OH | KOH (5,0 M) | O_2 (1 bar) | Pt (+)

Khi pin làm việc:

+ Tại Anot (-): $\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$

+ Tại Catot (+): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Tổng quát: $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (*)

b) Phản ứng (*) có :

$$\Delta H_*^\circ = (\Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})} + 3(\Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})} - 2(\Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{OH}^-(\text{aq})} = -836,23 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_*^\circ = (S_{298}^\circ)_{\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})} + 3(S_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (S_{298}^\circ)_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})} - \frac{3}{2}(S_{298}^\circ)_{\text{O}_2(\text{k})} - 2(S_{298}^\circ)_{\text{OH}^-(\text{aq})} = -260,62 \text{ J/mol.K}$$

Ta có:

$$\Delta G_*^\circ = \Delta H_*^\circ - T \Delta S_*^\circ = -6FE^\circ \Rightarrow E^\circ = \frac{T \Delta S_*^\circ - \Delta H_*^\circ}{6F} = 1,310 \text{ V}$$

Sức điện động của pin ở 25°C:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{6} \lg \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1,5}} \right) = 1,310 - \frac{0,0592}{6} \lg \left(\frac{1}{5^2 \cdot 1^{1,5}} \right) \approx 1,3238 \text{ V}$$

$$P = U \cdot I = E \cdot I \Rightarrow I = \frac{P}{E}$$

c) Ta có công suất:

$\Rightarrow$ Điện lượng mà pin có thể cung cấp trong 1 giờ:

$$Q = It = \frac{P \cdot t}{E} = \frac{10 \cdot 3600}{1,3238} \approx 27194,44 \text{ C}$$

$$Q = n_e \cdot F \Rightarrow n_e = \frac{Q}{F} \approx 0,2818 \text{ mol}$$

Mặt khác :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_e}{4} \Rightarrow m_{\text{O}_2} = 32 \cdot \frac{n_e}{4} = 2,2544 \text{ g/h}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_e}{6} \Rightarrow m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32 \cdot \frac{n_e}{6} \approx 1,5029 \text{ g/h}$$

Câu 12. Kỹ thuật điện hoá thường được dùng để xác định độ tan của các muối khó tan. Cho pin điện hoá:

(-) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,2\text{M} || \text{AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M} | \text{Ag} \text{ } (+)$

Các dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ và AgNO_3 trong pin điện đều có thể tích 1,00L và ở 25°C .

a) Viết phương trình phản ứng ở mỗi điện cực và phương trình phản ứng xảy ra trong pin khi pin phóng điện. Tính sức điện động của pin và cho biết phản ứng trong pin có tự xảy ra hay không?

b) Tính tổng lượng điện có thể giải phóng tới khi pin phóng điện hoàn toàn và hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong pin.

Cho $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$.

Hướng dẫn giải

a) Trong pin (-) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,2\text{M} || \text{AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M} | \text{Ag} \text{ } (+)$

Xảy ra các phản ứng sau:

Ở anode (-): $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e$

Ở cathode (+): $\text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + e$

Phản ứng xảy ra trong pin: $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)} \text{ (1)}$

Sức điện động của pin:

$$E^\circ_{\text{pin}} = E^\circ_{(+)} - E^\circ_{(-)} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

$$E_{\text{pin}} = E^\circ_{\text{pin}} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1,56 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,200}{0,100^2} = 1,52 \text{ V}$$

$E_{\text{pin}} > 0 \Rightarrow \Delta G = -nFE < 0$, vậy phản ứng (1) tự xảy ra trong quá trình pin phóng điện.

b) Khi phóng điện hoàn toàn $E_{\text{pin}} = 0$ và phản ứng đạt cân bằng

$$0 = 1,56 - \frac{0,0592}{2} \lg K \Rightarrow K = 10^{52,7}$$

K rất lớn nên cân bằng của phản ứng (1) chuyển hẳn về bên phải, do đó thực tế ion Ag^+ không còn trong dung dịch.

Số mol electron giải phóng $n_e = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ (mol)}$

$\Rightarrow$ Lượng điện giải phóng là: $Q = n_e \cdot F = 0,1 \cdot 96500 = 9650,0 \text{ (Culong)}$

Câu 13. Một pin điện hóa gồm hai phần được nối với nhau bằng cầu muối. Phần bên trái của sơ đồ pin là một thanh Zn (g) nhúng trong dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ (aq) } 0,200\text{M}$; còn phần bên phải là một thanh Ag (s) nhúng trong dung dịch $\text{AgNO}_3 \text{ (aq) } 0,100\text{M}$. Mỗi dung dịch có thể tích 1,00 lít tại 25°C . Biết thế điện cực chuẩn của Zn^{2+}/Zn và Ag^+/Ag lần lượt là $-0,76 \text{ (V)}$ và $0,8 \text{ (V)}$

a) Viết sơ đồ pin và phương trình phản ứng tương ứng của pin.

b) Hãy tính sức điện động của pin và viết phương trình hóa học khi pin phóng điện (giả sử pin phóng điện hoàn toàn và lượng Zn có dư).

c) Hãy tính điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện.

Hướng dẫn giải

a) Sơ đồ pin: $\text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+} (aq) || \text{Ag}^+ (aq) | \text{Ag}(s)$

Anot: $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e$

Catot: $\text{Ag}^+(aq) + 1e \rightarrow \text{Ag}(s)$

Phản ứng xảy ra trong pin: $\text{Zn}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s)$

$$b) E^\circ_{\text{pin}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,8 + 0,76 = 1,56 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{pin}} = E^\circ_{\text{pin}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1,56 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2}{(0,1)^2} = 1,52 \text{ V}$$

c) Khi phóng điện hoàn toàn $E_{\text{pin}} = 0$ và phản ứng trong pin đạt cân bằng

$$1,56 = \frac{0,059}{2} \lg K \Rightarrow K = 5,5 \cdot 10^{52} \text{ nghĩa là thực tế không còn ion } \text{Ag}^+ \text{ trong dung dịch.}$$

Số mol e: $n_e = 0,1 \text{ (mol)}$

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

$$Q = n_e \cdot F = 0,1.96500 = 9650 \text{ C}$$

Câu 14: Cho pin: $\text{H}_2(\text{Pt}), p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} \mid \text{H}^+ 1\text{M} \parallel \text{MnO}_4^- 1\text{M}, \text{Mn}^{2+} 1\text{M}, \text{H}^+ 1\text{M} \mid \text{Pt}$

Biết rằng Sđđ của pin ở 25°C là 1,51V.

a. Hãy cho biết phản ứng quy ước, phản ứng thực tế xảy ra trong pin và xác định

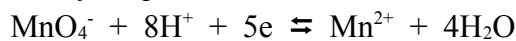
$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$$

b. Sức điện động của pin thay đổi ra sao (xét ảnh hưởng định tính), nếu thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin?

Hướng dẫn giải

a. Vì Sđđ = $E_{\text{pin}} = +1,51\text{V} > 0$, cực Pt (bên phải) là catot, cực hydrogenn (bên trái) là anot, do đó phản ứng thực tế xảy ra trong pin sẽ trùng với phản ứng quy ước.

Ở Catot xảy ra quá trình khử:



Ở Anot xảy ra quá trình oxi hóa: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

Phản ứng thực tế xảy ra:



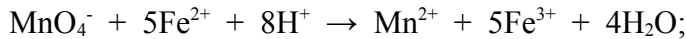
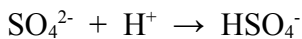
Vì đây là pin tiêu chuẩn, nên theo quy ước:

$$E_{\text{pin}}^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ \quad \text{đ} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$$

$$\text{Vậy } E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ \quad \text{đ} \quad E_{\text{pin}}^\circ \quad \text{đ} \quad 1,51 \quad (\text{V})$$

b. Khi thêm các chất vào nửa phải hoặc nửa trái của pin thì lúc đó pin không còn là pin tiêu chuẩn nữa.

-Thêm ít FeSO_4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:



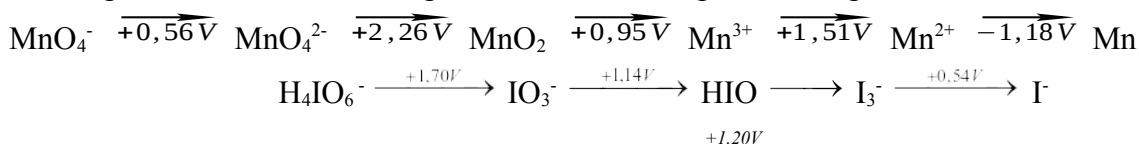
Làm cho $[\text{MnO}_4^-]$ và $[\text{H}^+]$ giảm; $[\text{Mn}^{2+}]$ tăng.

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \text{giảm}$$

$\Rightarrow$ do đó Sđđ của pin giảm.

Câu 15:

1. Cho giản đồ Latimer của manganese và iodine trong môi trường acid như sau:



a) Hãy tính thế chuẩn của các cặp $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$; $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ và HIO/I^-

b) Cho biết dạng nào của manganese và iodine không bền, tự phân hủy trong môi trường acid? Giải thích? Viết phương trình phản ứng tự phân hủy của các dạng đó.

c) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho dung dịch I^- dư tác dụng với dung dịch MnO_4^- trong môi trường acid.

2. Xét 2 pin điện hóa:

- (1) $(\text{Pt}) \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{HCl} (C_1 \text{ M}) \parallel \text{NaCl} (C_2 \text{ M}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$
- (2) $(\text{Pt}) \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{NaOH} (C_3 \text{ M}) \parallel \text{NaCl} (C_4 \text{ M}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$

a) Ở 25°C, với $C_1 = C_2 = 0,001\text{M}$, pin (1) có $E_1 = 0,587 \text{ V}$. Tính $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ$, từ đó tính tích số tan của AgCl . Biết ở 25°C, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$.

b) Thiết lập biểu thức tính E_2 của pin theo $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}$; tích số ion của nước K_w và C_3, C_4 .
 Tính K_w ở 0°C và 25°C .

Biết với $C_3 = C_4$; $E_2 = 1,071 \text{ V}$ ở 0°C , $E_2 = 1,060 \text{ V}$ ở 25°C ; và $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = 0,258 \text{ V}$ ở 0°C .

2. Xét 2 pin điện hóa:
 (1) (Pt) H_2 (1 atm) | HCl ($C_1 \text{ M}$) || NaCl ($C_2 \text{ M}$) | AgCl , Ag
 (2) (Pt) H_2 (1 atm) | NaOH ($C_3 \text{ M}$) || NaCl ($C_4 \text{ M}$) | AgCl , Ag

a) Ở 25°C , với $C_1 = C_2 = 0,001 \text{ M}$, pin (1) có $E_1 = 0,587 \text{ V}$. Tính $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}$, từ đó tính tích số tan của AgCl . Biết ở 25°C , $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$.

b) Thiết lập biểu thức tính E_2 của pin theo $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}$; tích số ion của nước K_w và C_3, C_4 .
 Tính K_w ở 0°C và 25°C .

Biết với $C_3 = C_4$; $E_2 = 1,071 \text{ V}$ ở 0°C , $E_2 = 1,060 \text{ V}$ ở 25°C ; và $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = 0,258 \text{ V}$ ở 0°C .

Hướng dẫn giải

$$1. a) E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = \frac{E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} \times 1 + E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} \times 2}{3} = 1,693 \text{ (V)}$$

$$E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = \frac{E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} \times 1 + E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} \times 1}{2} = 1,230 \text{ (V)}$$

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \frac{E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} \times 1 + E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} \times 2 + E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} \times 1 + E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} \times 1}{5} = 1,508 \text{ (V)}$$

$$E^0_{\text{HIO}/\text{I}_3^-} = \frac{E^0_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-} \times \frac{16}{3} - E^0_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}} \times 4}{\frac{4}{3}} = 1,380 \text{ (V)}$$

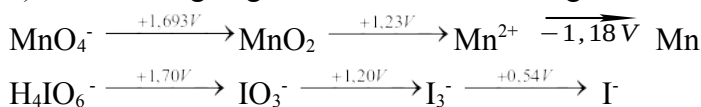
b) Dựa vào giản đồ Latimer, có thể thấy trong môi trường acid, tiểu phân không bền là:

* MnO_4^{2-} vì có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} < E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}$ nên MnO_4^{2-} sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành MnO_4^- và MnO_2
 $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

* Mn^{3+} vì có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là $E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} < E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}$ nên Mn^{3+} sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành MnO_2 và Mn^{2+}
 $2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$

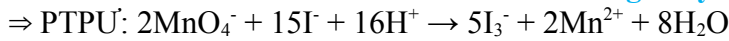
* HIO vì có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là $E^0_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}} < E^0_{\text{HIO}/\text{I}_3^-}$ nên HIO sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành IO_3^- và I_3^-
 $4\text{HIO} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

c) Có thể viết gọn giản đồ Latimer của manganese và iodine trong môi trường acid như sau:



I^- dư $\rightarrow$ trong dung dịch không thể có H_4IO_6^- hoặc IO_3^- vì $E^0_{\text{H}_4\text{IO}_6^-/\text{IO}_3^-}$ và $E^0_{\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-}$ đều lớn hơn $E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$, sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa – khử giữa H_4IO_6^- hoặc IO_3^- với $\text{I}^- \Rightarrow$ do đó I^- chỉ bị MnO_4^- oxy hóa thành I_3^- .

Có $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} > E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$; $E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} > E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$; $E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} < E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} \rightarrow \text{I}^-$ khử MnO_4^- về MnO_2 , rồi lại khử tiếp MnO_2 về Mn^{2+} ; nhưng không khử tiếp được Mn^{2+} về Mn .



$$2. a) E_1 = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] \right) - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \right)$$

$$= \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{C_2} \right) - \frac{RT}{F} \ln C_1$$

$$= \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s \right) - \frac{RT}{F} \ln(C_1 \times C_2)$$

$$= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln(0,001 \times 0,001) = 0,587$$

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = 0,2323 \text{ (V)} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s \Rightarrow K_s = 2,494 \times 10^{-10} \text{ (p}K_s = 9,6)$$

$$b) E_2 = \left(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \right)$$

$$= \left(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \right) - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w}{C_3} \right)$$

$$= \left(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \right) - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w \times C_4}{C_3}$$

$$\rightarrow E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w \times C_4}{C_3}$$

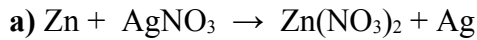
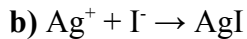
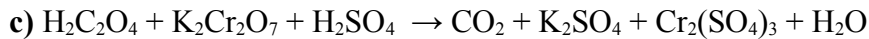
$$\text{mà } C_3 = C_4 \rightarrow E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w$$

$$* \text{ Ở } 0^\circ\text{C} \rightarrow E_2 = 1,071 = 0,258 - \frac{RT}{F} \ln K_w \Rightarrow K_w = 9,734 \times 10^{-16}$$

$$* \text{ Ở } 25^\circ\text{C} \rightarrow E_2 = 1,06 = (0,2323 - 0) - \frac{RT}{F} \ln K_w \Rightarrow K_w = 9,977 \times 10^{-15} \text{ (p}K_w \approx 14)$$

Câu 16 :

1. Thiết lập sơ đồ pin khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng theo sơ đồ sau đây:



2. Cho một pin điện có sơ đồ sau: $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn(NO}_3)_2 \text{ 0,05M} \parallel \text{KCl 0,1M} \mid \text{AgCl, Ag (+)}$

a) Viết các phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng quát trong pin điện ở 25°C.

b) Ở 25°C sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ΔG , ΔH , ΔS và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

c) Tính tích số tan của AgCl ?

Cho biết: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o = -0,763\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o = +0,799\text{V}$; $\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = -0,490 \text{ mV.K}^{-1}$.

1a) anot (-) Zn/Zn^{2+} // Ag^+/Ag (+) catot

b) anot (-) Ag/AgI, I^- // Ag^+/Ag (+) catot

c) anot (-) $\text{Pt/H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CO}_2, \text{H}^+/\text{H}^+$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Cr}^{3+}/\text{Pt}$ (+) catot

d) anot (-) $\text{Pt/Fe}^{2+}, \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^+, \text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$ (+) catot

2a) Tại anot (-): $\text{Zn} \square \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

Tại catot (+): $\text{AgCl} + \text{e} \square \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Phản ứng tổng quát trong pin: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \square \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$

b) Ở 25°C:

$$\Delta G = -nEF = -2.96485.1,082 = -208793,54 \text{ J} \approx -208,794 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P = 2.96485.(-0,490.10^{-3}) = -94,555 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 \text{ J} \approx -236,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \Leftrightarrow -208793,54 = -8,3145.298,15. \ln K \Rightarrow K = 3,972.10^{36}$$

c) Ở 25°C ta có:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o + \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,05 = -0,802\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{pin}} + E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,082 - 0,802 = 0,280 \text{ V}$$

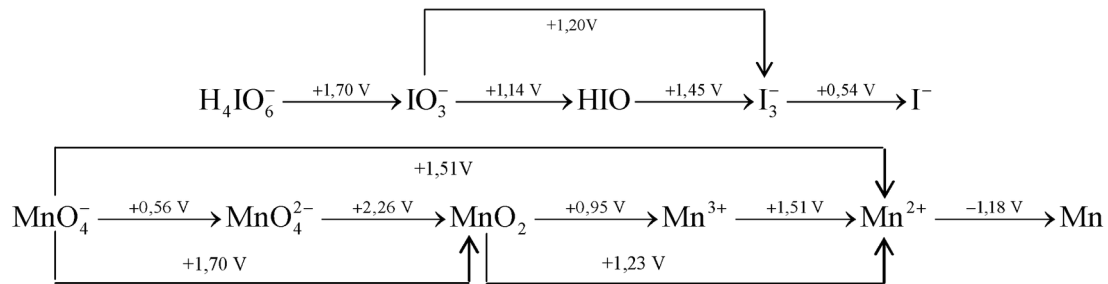
Mà: $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^o - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + 0,0592 \lg T_{\text{AgCl}} - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-]$

$$\Leftrightarrow 0,280 = 0,799 + 0,0592 \lg T_{\text{AgCl}} - 0,0592 \lg 0,1 \Rightarrow T_{\text{AgCl}} = 1,71.10^{-10}$$

Hướng dẫn giải

Câu 17:

1. Cho biết giản đồ Latimer của iot và manganese trong môi trường acid như sau:



Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO_4 (trong môi trường acid) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I^- .

2. Điện cực loại II là điện cực tạo bởi kim loại được bao phủ bởi muối ít tan của kim loại đó, nhúng vào dung dịch muối tan chứa anion của muối ít tan. Ví dụ như điện cực silver/silver chloride ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) và điện cực calomen ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$). Sức điện động của tế bào điện hóa: (-) $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (+) là $E^0 = 0,0455\text{ V}$ ở $T = 298\text{ K}$. Hệ số nhiệt độ của tế bào này là: $dE^0/dT = 3,38 \cdot 10^{-4}\text{ V K}^{-1}$.

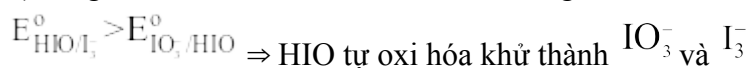
a. Cho biết phương trình phản ứng xảy ra ở cả hai điện cực và phản ứng tổng cộng.

b. Tính ΔG^0 và ΔH^0 cho quá trình diễn ra trong pin điện ở 298 K.

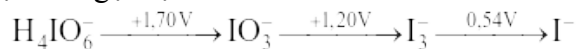
c. Biết rằng thế chuẩn của Ag/Ag^+ là $E^0 = 0,799\text{ V}$ và tích số tan của AgCl là $K_{\text{sp}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$, tính $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$.

Hướng dẫn chấm

1) Từ giản đồ Latimer của Iot $\Rightarrow$ HIO không bền vì



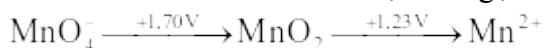
$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



Từ giản đồ của Mn $\Rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ và Mn^{3+} không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái $\Rightarrow$ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

Do $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{ V} \Rightarrow \text{Mn}$ không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H^+ . Vì vậy không cần xét quá trình $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$.

$\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



Vì $E_{\text{H}_4\text{IO}_6^-/\text{IO}_3^-}^0 = 1,70\text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54\text{ V}$ và $E_{\text{IO}_3^-}^0 = 1,20\text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54\text{ V}$

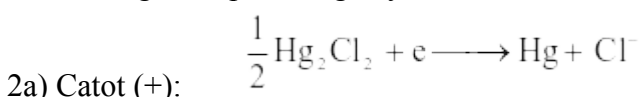
Nên H_4IO_6^- hoặc IO_3^- đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- .

Như vậy I^- chỉ bị oxi hóa thành I_3^- .

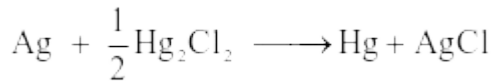
Vì $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0$ và $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0$ đều lớn hơn $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$ nên MnO_4^- và MnO_2 đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^- nên khi I^- dư thì MnO_4^- và MnO_2 không thể tồn tại.

Như vậy MnO_4^- bị khử hoàn toàn thành Mn^{2+} .

$\Rightarrow$ Phương trình phản ứng xảy ra: $2\text{MnO}_4^- + 15\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{I}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$



Anot (-): $\text{Ag} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} + \text{e}$



Phản ứng tổng cộng:

b) Năng lượng tự do Gibbs cho phản ứng xảy ra ở trên:

$$\Delta G^0 = -nF E^0 = -96497.0,0455 = -4,39 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Vì ΔG^0 âm, phản ứng tự xảy ra.

Sự thay đổi của entanpy có liên hệ với phương trình Gibbs-Helmholtz:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T \Delta S = nFE = TnF \left(\frac{\Delta E^0}{\Delta t} \right) = -nF \left(E - T \left(\frac{\Delta E^0}{\Delta t} \right) \right) \\ &= -96497. (0,0455 - 298.3,38.10^{-4}) = 5,36 \text{ J} \end{aligned}$$

c) Đối với cặp $\text{Ag}^{+} \vee \text{Ag}$

$$E = E^0 + 0,0592. \log [\text{Ag}^{+}]$$

Đối với cặp $\text{AgCl} | \text{Ag}, \text{Cl}^{-}$, $[\text{Ag}^{+}]$ được xác định bởi: $[\text{Ag}^{+}] = \frac{K_{ap}}{[\text{Cl}^{-}]}$

$$E^0$$

Câu 18: Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO_4 0,04M, 50 ml H_2SO_4 2M, 50 ml dung dịch FeBr_2 0,2M

a) Tính thành phần cân bằng của hệ

b) Tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X

c) Thiết lập sơ đồ pin, tính sức điện động của pin được ghép bởi điện cực Pt nhúng vào dung dịch X và điện cực calomen bão hoà. Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

$$\text{Cho } E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ V}; E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}; E_{cal} = 0,244 \text{ V}; E_{\text{Br}_2}/2\text{Br}^- = 1,085 \text{ V};$$

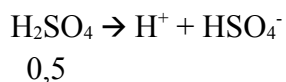
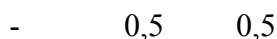
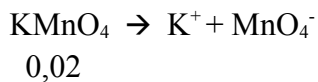
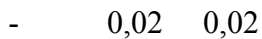
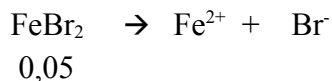
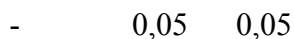
$$K_a(\text{HSO}_4^-) = 10^{-2}$$

Hướng dẫn giải

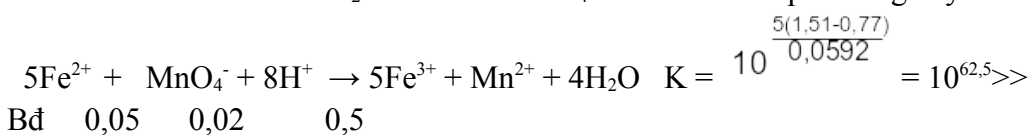
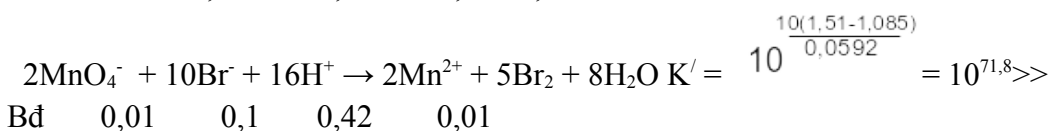
a) Thành phần cân bằng của hệ

Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{100.0,04}{200} = 0,02\text{M} \quad C_{\text{FeBr}_2} = \frac{50.0,2}{200} = 0,05\text{M} \quad C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{50.2}{200} = 0,5\text{M}$$



Do $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < E^0 \text{Br}_2/2\text{Br}^- < E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự



Sau	-	0,05	0,34	0,02	0,025
TPGH của hệ:		Fe ³⁺ : 0,05M	Mn ²⁺ : 0,01M	K ⁺ : 0,02M	
		H ⁺ : 0,34M	Br ₂ : 0,025M		
		HSO ₄ ⁻ : 0,5M	Br ⁻ : 0,05M		

Xét cân bằng:

$$\begin{array}{c}
 \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K_a = 10^{-2} \\
 \text{C} \quad 0,5 \quad 0,34 \\
 [\text{ }] \quad 0,5 - x \quad 0,34 + x \quad x \\
 K_a = \frac{x(0,34+x)}{0,5-x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,0137 \\
 \text{Vậy TPCB của hệ: Fe}^{3+}: 0,05\text{M} \quad \text{Mn}^{2+}: 0,01\text{M} \quad \text{K}^+: 0,02\text{M} \\
 \text{H}^+: 0,3537\text{M} \quad \text{Br}_2: 0,025\text{M} \quad \text{SO}_4^{2-}: 0,0137\text{M} \\
 \text{HSO}_4^-: 0,4863\text{M} \quad \text{Br}^-: 0,05\text{M}
 \end{array}$$

b) Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br₂/Br⁻

Từ bán phương trình: Br₂ + 2e → 2Br⁻

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} &= E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \\
 &= 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1,115 \text{ V}
 \end{aligned}$$

c) Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > E_{cal} = 0,244V nên:

+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

Sơ đồ pin như sau:

(-) Hg | Hg₂Cl₂ | dd KCl bão hoà || dd X | Pt (+)

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

Tại cực (-): 2Hg + 2Cl⁻ → Hg₂Cl₂ + 2e

Tại cực (+): Br₂ + 2e → 2Br⁻

2Hg + 2Cl⁻ + Br₂ → Hg₂Cl₂ + 2Br⁻

Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{cal}} = 1,115 - 0,244 = 0,871 \text{ V}$$

Câu 19: Một pin điện hóa gồm hai phần được nối với nhau bằng cầu muối. Phần bên trái của sơ đồ pin là một thanh Zn (g) nhúng trong dung dịch Zn(NO₃)₂ (aq) 0,200M; còn phần bên phải là một thanh Ag (s) nhúng trong dung dịch AgNO₃ (aq) 0,100M. Mỗi dung dịch có thể tích 1,00 lít tại 25°C. Biết thế điện cực chuẩn của Zn²⁺/Zn và Ag⁺/Ag lần lượt là -0,76 (V) và 0,8 (V)

a) Viết sơ đồ pin và phương trình phản ứng tương ứng của pin.

b) Hãy tính sức điện động của pin và viết phương trình hóa học khi pin phóng điện (giả sử pin phóng điện hoàn toàn và lượng Zn có dư).

c) Hãy tính điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện.

Hướng dẫn giải

a) Sơ đồ pin: Zn(s) | Zn²⁺ (aq) || Ag⁺ (aq) | Ag(s)

Anot: Zn(s) → Zn²⁺(aq) + 2e

Catot: Ag⁺(aq) + 1e → Ag(s)

Phản ứng xảy ra trong pin: Zn(s) + 2Ag⁺(aq) → Zn²⁺(aq) + 2Ag(s)

$$b) E^0_{\text{pin}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,8 + 0,76 = 1,56 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{pin}} = E^0_{\text{pin}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1,56 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2}{(0,1)^2} = 1,52 \text{ V}$$

c) Khi phóng điện hoàn toàn $E_{\text{pin}} = 0$ và phản ứng trong pin đạt cân bằng

$$1,56 = \frac{0,059}{2} \cdot \lg K \Rightarrow K = 5,5 \cdot 10^{52} \text{ nghĩa là thực tế không còn ion } Ag^+ \text{ trong dung dịch.}$$

Số mol e: $n_e = 0,1$ (mol)

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

$$Q = n_e \cdot F = 0,1 \cdot 96500 = 9650 \text{ C}$$

Câu 20: Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,04M, 50 ml H_2SO_4 2M, 50 ml dung dịch $FeBr_2$ 0,2M

a) Tính thành phần cân bằng của hệ.

b) Tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X.

c) Thiết lập sơ đồ pin, tính sức điện động của pin được ghép bởi điện cực Pt nhúng vào dung dịch X và điện cực calomen bão hoà. Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Cho biết: $E^0 Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0,771V$; $E^0 MnO_4^- / Mn^{2+} = 1,51V$; $E_{cal} = 0,244V$; $E_{Br_2} / 2Br^- = 1,085V$;

$$K_a(HSO_4^-) = 10^{-2}$$

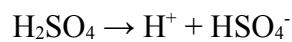
Hướng dẫn giải

a) Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

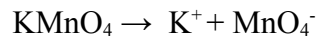
$$C_{KMnO_4} = 0,02M$$

$$C_{FeBr_2} = 0,05M$$

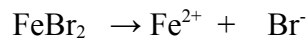
$$C_{H_2SO_4} = 0,5M$$



$$0,5 \quad 0,5 \quad 0,5$$

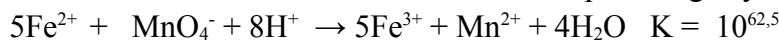


$$0,02 \quad 0,02 \quad 0,02$$



$$0,05 \quad 0,05 \quad 0,1$$

Do $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^0_{Br_2/2Br^-} < E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự



$$\text{Bđ} \quad 0,05 \quad 0,02 \quad 0,5$$

$$\text{Sau} \quad - \quad 0,01 \quad 0,42 \quad 0,05 \quad 0,01$$



$$\text{Bđ} \quad 0,01 \quad 0,1 \quad 0,42 \quad 0,01$$

$$\text{Sau} \quad - \quad 0,05 \quad 0,34 \quad 0,02 \quad 0,025$$

$$\text{TPGH của hệ:} \quad Fe^{3+}: 0,05M \quad Mn^{2+}: 0,01M \quad K^+: 0,02M$$

$$H^+: 0,34M \quad Br_2: 0,025M$$

$$HSO_4^-: 0,5M \quad Br^-: 0,05M$$

Xét cân bằng:



$$C \quad 0,5 \quad 0,34$$

$$[] \quad 0,5 - x \quad 0,34 + x \quad x$$

$$\frac{x(0,34 + x)}{0,5 - x} =$$

$$K_a = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,0137$$

$$\text{Vậy TPCB của hệ:} \quad Fe^{3+}: 0,05M \quad Mn^{2+}: 0,01M \quad K^+: 0,02M$$

$$H^+: 0,3537M \quad Br_2: 0,025M \quad SO_4^{2-}: 0,0137M$$

$$HSO_4^-: 0,4863M \quad Br^-: 0,05M$$

b) Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br_2/Br^-



$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

$$= 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1,115 \text{ V}$$

c) Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch $X = 1,115\text{V} > E_{\text{cal}} = 0,244\text{V}$ nên:

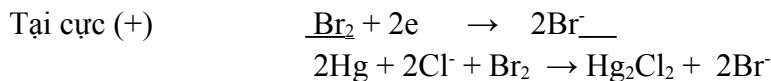
+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

Sơ đồ pin:



Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{cal}} = 1,115 - 0,244 = 0,871 \text{ V}$$

Câu 21:

1. Pin điện hóa dưới đây dựa trên phản ứng ở pha rắn và hoạt động thuận nghịch ở 1000K dưới dòng khí $\text{O}_{2(\text{k})}$. Các ion F^- khuếch tán thông qua $\text{CaF}_{2(\text{r})}$ ở 1000K:



a. Viết các phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng quát xảy ra trong pin điện hóa trên.

b. Viết phương trình Nernst cho mỗi nửa phản ứng trên hai điện cực, cho phản ứng tổng quát xảy ra trong pin và tính suất điện động của pin. Coi rằng áp suất $\text{O}_{2(\text{k})}$ là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F^- thông qua $\text{CaF}_{2(\text{r})}$.

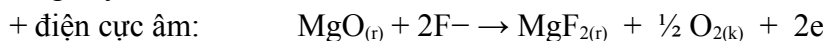
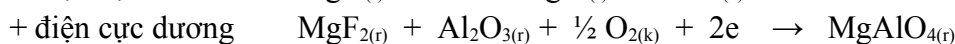
c. Suất điện động chuẩn của pin trong khoảng nhiệt độ từ 900K đến 1250K là:

$$E^0 = 0,1223 + 3,06 \cdot 10^{-5} T \text{ (V)}$$

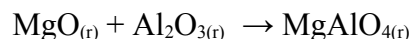
Giả sử ΔH^0 và ΔS^0 không đổi trong khoảng nhiệt độ này. Tính giá trị ΔH^0 và ΔS^0 .

Hướng dẫn giải

a. Phản ứng xảy ra ở hai điện cực:



Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin:



b. Phương trình Nerst cho mỗi nửa điện cực:

$$E_- = E_-^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} (-)}{[\text{F}^-]^2 (-)}$$

+ điện cực âm:

$$E_+ = E_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} (+)}{[\text{F}^-]^2 (+)}$$

+ điện cực dương:

Phương trình Nerst của phản ứng xảy ra trong pin là:

$$E_{pm} = E_+ - E_- = E_-^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2}}{[F^-]_{(-)}^2} - E_+^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2(+)}^{1/2}}{[F^-]_{(+)}^2}$$

$$E_{pm} = (E_-^o - E_+^o) + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2}}{[F^-]_{(-)}^2} - \ln \frac{P_{O_2(+)}^{1/2}}{[F^-]_{(+)}^2} \right)$$

$$E_{pm} = (E_-^o - E_+^o) + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{P_{O_2(-)}^{1/2} [F^-]_{(+)}^2}{[F^-]_{(-)}^2 \cdot P_{O_2(+)}^{1/2}} \right)$$

Do áp suất $O_{2(k)}$ là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F^- thông qua

$CaF_{2(r)}$ nên $E_{pm} = E_-^o - E_+^o$

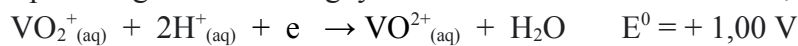
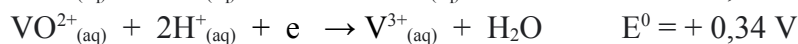
c. Ta có: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -nF(0,1223 + 3,06 \cdot 10^{-5}T)$
 $= -nF \cdot 0,1223 + -nF \cdot 3,06 \cdot 10^{-5}T$

$$\Delta H^o = -nF \cdot 0,1223 = -2.96500 \cdot 0,1223 = 23604 \text{ (J/mol)}$$

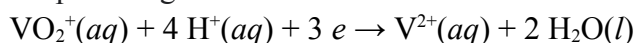
$$\Delta S^o = -nF \cdot 3,06 \cdot 10^{-5} = -2.96500 \cdot 3,06 \cdot 10^{-5} = 5,906 \text{ (J/mol.K)}$$

Câu 22: Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

Cho các nửa phản ứng của các ion nguyên tố Vanadi và thể khử chuẩn tại 298K:



1. Tính E^o cho nửa phản ứng sau ở 298 K:



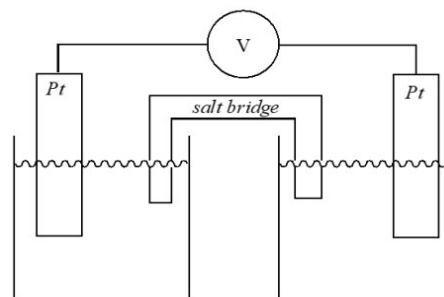
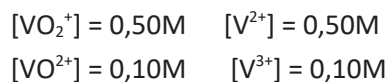
2. Pin vanadi có thể được chế tạo bằng cách khử vanadi (V) bằng vanadi (II). Viết phương trình phản ứng khi pin hoạt động. Tính ΔE^o cho pin ở 298 K?

3. Giá trị ΔE^o của pin vanadi tăng khi nhiệt độ tăng $1,76 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$. Tính toán ΔH^o và ΔS^o đối với pin vanadi.

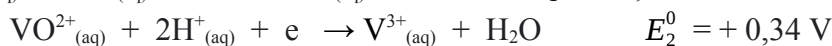
4. Pin vanadi được thiết lập như hình bên, sử dụng các dung dịch được đệm ở pH = 1,00. Sau đó cho pin phóng điện với dòng điện không đổi 10,0 A đến khi điện thế của tế bào đạt 1,14V. Nhiệt độ được duy trì ở 298 K và thể tích dung dịch trong mỗi cốc là 100,0 mL.

a. Nồng độ $V^{3+}(aq)$ trong tế bào anot là bao nhiêu khi điện áp của tế bào đạt 1,14V?

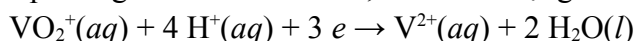
b. Cần bao nhiêu thời gian để đạt được hiệu điện thế này?



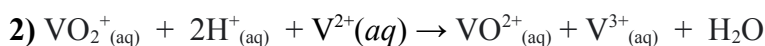
Hướng dẫn giải



Từ phương trình $\Delta G^o = -nFE^o$; G là hàm trạng thái $\Rightarrow$ Cộng 3 phương trình trên được



$$E_0 = \frac{1 \cdot E_1^o + 1 \cdot E_2^o + 1 \cdot E_3^o}{3} = +0,36V$$



$$\Delta E_0 = 1,00 - (-0,26) = 1,26V$$

3) $\Delta G^o = -nFE^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$ do vậy $\Delta E^o = -\frac{\Delta H^o}{nF} + T \cdot \frac{\Delta S^o}{nF}$

$$\Rightarrow \frac{\Delta S^0}{nF} = \frac{\partial(\Delta E^0)}{dT} \approx \frac{\Delta(\Delta E^0)}{\Delta T} = 1,76 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \Delta S^0 = 17,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Tại 298K: $\Delta G^0 = -nFE^0 = -121,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$
 $\Rightarrow \Delta H^0 = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4) a) Theo phương trình Nernst: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \log i$

$$1,14\text{V} = 1,26 \text{ V} - 2 \cdot (0,0592) \cdot \text{pH} - 0,0592 \cdot \log i$$

$$\Rightarrow \log i = 0$$

Từ nồng độ đầu của các chất và thể tích ở hai cực $\Rightarrow$ khi $\Delta E = 1,14\text{V}$ thì nồng độ các ion bằng 0,3M.
 Vậy $i = 0,3\text{M}$.

b) Vì $[\text{V}^{3+}]$ tăng 0,20 M trong dung dịch 0,100 L, điều này tương ứng với sự đi qua của
 $(1) \times (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times (0,100 \text{ L}) = 1930 \text{ C}$.

Ở cường độ dòng điện 10,0 A $\Rightarrow t = 193$ giây.

Câu 23 :

Dung dịch hỗn hợp Fe^{2+} 0,01 M và Fe^{3+} 0,01 M tại pH = 0 ở 25 °C. Thêm dần NaOH (rắn) vào để nâng pH của hệ lên (coi như thể tích dung dịch không đổi).

a) Tính các giá trị pH mà tại đó bắt đầu kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

b) Tính thế của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tại các giá trị pH mà các hydroxide sắt bắt đầu kết tủa.

c) Tại giá trị pH nào, thế của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bằng không?

d) Một dung dịch Sn^{2+} 0,1 M có thể tích 20 ml được chuẩn độ bởi dung dịch Fe^{3+} 0,2 M.

- Viết phản ứng chuẩn độ với hệ số nguyên và tối giản.

- Tính hằng số cân bằng cho phương trình chuẩn độ tại 25°C.

Cho: $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{V}$; $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154\text{V}$; $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2} = 7,94 \cdot 10^{-16}$ và $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-38}$.

Hướng dẫn giải

a)

Để $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kết tủa:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \geq K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2} \rightarrow [\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,94 \cdot 10^{-16}}{0,01}} = 2,82 \cdot 10^{-7}$$

$$\rightarrow \text{pH}_2 \geq 7,45.$$

Để $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa:

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \geq K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3} \rightarrow [\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-38}}{0,01}} = 10^{-12}$$

$$\rightarrow \text{pH}_3 \geq 2.$$

Vậy, tại pH = 2 thì $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bắt đầu kết tủa; tại pH = 7,45 thì $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bắt đầu kết tủa.

b)

Tại pH = 2, nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01\text{M}$.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{0,01}{0,01} = 0,771 \text{ V}.$$

Tại pH = 7,45, nồng độ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{10^{-38}}{(2,82 \cdot 10^{-7})^3} = 4,47 \cdot 10^{-19} \text{ M}.$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{4,47 \cdot 10^{-19}}{0,01} = -0,197 \text{ V}.$$

c)

Tại $2 < \text{pH} \leq 7,45$; có nồng độ: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}^-]^3}.$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{10^{-38}}{0,01[\text{OH}^-]^3} = 0$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = 2,19 \cdot 10^{-8} \rightarrow \text{pH} = 6,34$$

Tại pH ≤ 2, nồng độ $[Fe^{2+}] = 0,01M$; $[Fe^{3+}] = 0,01M \rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$ (loại)

Tại pH > 7,45; có nồng độ: $[Fe^{2+}] = \frac{K_{sp, Fe(OH)_2}}{[OH^-]^2}$ và $[Fe^{3+}] = \frac{K_{sp, Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3}$.

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{K_{sp, Fe(OH)_3} [OH^-]^3}{K_{sp, Fe(OH)_2} [OH^-]^2} = 0,771 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{10^{-38}}{7,94 \cdot 10^{-16} [OH^-]} = 0$$

$$\rightarrow [OH^-] = 1,33 \cdot 10^{-10} \rightarrow pH = 4,12 \text{ (loại)}$$

Vậy, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0$, tại pH = 6,34.

d)

- Phản ứng chuẩn độ: $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

- Hằng số cân bằng: $K = e^{\frac{nFE_{cell}^0}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 (0,771 - 0,154)}{8,314 \cdot 298}} = 7,42 \cdot 10^{20}$.

Câu 24: Để loại trừ các ion NO_3^- trong nước (các ion NO_3^- có mặt trong nước xuất phát từ phân bón) có thể khử nó thành NO_2^- bằng cách cho đi qua lưới có chứa bột Cd.

a) Viết nửa phản ứng của hai cặp NO_3^-/HNO_2 và HNO_2/NO trong môi trường acid. Chứng minh rằng HNO_2 bị phân hủy trong môi trường pH = 0 đến 6.

b) Ở pH = 7, nồng độ NO_3^- là $10^{-2}M$. Viết phản ứng giữa Cd và NO_3^- . Hỏi NO_3^- có bị khử hoàn toàn ở 25°C trong điều kiện này không? Tính nồng độ NO_3^- còn lại trong nước khi cân bằng.

c) Tính thế khử (thế oxy hóa - khử) chuẩn của cặp NO_3^-/NO_2^- ở pH = 14 và 25°C

Cho biết các số liệu sau ở 25°C:

$$E^0(NO_3^-/HNO_2) = 0,94V; E^0(HNO_2/NO) = 0,98V;$$

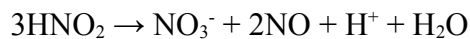
$$E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0,40V; K_a(HNO_2) = 5 \cdot 10^{-4}; K_s(Cd(OH)_2) = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

Hướng dẫn giải

a) $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O; E^0 = 0,94V$

$HNO_2 + H^+ + e \rightarrow NO + H_2O; E^0 = 0,98V$

Ở pH = 0 thì $E^0(HNO_2/NO) > E^0(NO_3^-/HNO_2)$ nên HNO_2 bị phân hủy theo phản ứng:



Ở pH = 6 thì: $E^0(NO_3^-/HNO_2) = 0,94 + 0,059/2(\lg 10^{-6})$

$$E^0(HNO_2/NO) = 0,98 + 0,059 \lg 10^{-6}$$

$E^0(HNO_2/NO)$ vẫn lớn hơn $E^0(NO_3^-/HNO_2)$ nên HNO_2 vẫn không bền

b) $Cd + NO_3^- + H_2O \rightleftharpoons Cd^{2+} + NO_2^- + 2OH^-$

Giả thiết phản ứng là hoàn toàn thì $[Cd^{2+}] = [NO_3^-]_{bd} = 10^{-2}M$

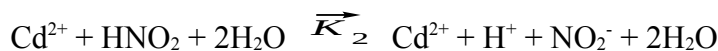
Ở pH = 7 thì $[Cd^{2+}] = K_s/[OH^-]^2 = 1,2M$. Nồng độ Cd^{2+} sau phản ứng nhỏ hơn nhiều so với 1,2M nên không có kết tủa $Cd(OH)_2$.

Để tính $[NO_3^-]$ khi cân bằng cần tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên:



K_1

K_1



$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3.$$

$$\lg K_1 = \frac{2(0,94 + 0,40)}{0,059} = 45,42 \Rightarrow K_1 = 2,65 \cdot 10^{45}$$

$$K = 2,65 \cdot 10^{45} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot (10^{-14})^2 = 1,325 \cdot 10^{14}$$

Hằng số K rất lớn nên phản ứng gần như hoàn toàn. Ở pH = 7 ta có:



$$\text{Nđcb:} \quad (10^{-2} - x) = \varepsilon \quad x = 10^{-2} \quad x = 10^{-2} \quad 10^{-7}$$

$$1,325 \cdot 10^{14} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-7})^2}{\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = [NO_3^-] = 7,55 \cdot 10^{-33} M$$

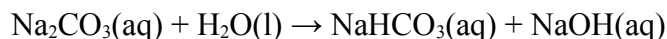
Như vậy ta có:

$$c) \lg K_1 = \frac{2(E_{NO_3^-/NO_2^-}^0 + 0,40)}{0,059} \Rightarrow E_{NO_3^-/NO_2^-}^0 = 0,017 V$$

Câu 25: Một cân bằng sinh học quan trọng giữa ion cacbonat và ion hydrocacbonat trong nước tự nhiên.

a) Cho năng lượng Gibbs chuẩn của sự hình thành $CO_3^{2-}(aq)$ và $HCO_3^-(aq)$ lần lượt là $-527,81 \text{ kJ/mol}$ và $-586,77 \text{ kJ/mol}$. Thế điện cực chuẩn của cặp HCO_3^-/CO_3^{2-} , H_2 là gì?

b) Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

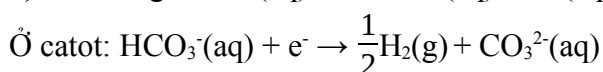
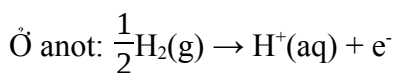


c) Viết phương trình Nernst cho pin.

d) Dự đoán và tính sự thay đổi thế điện cực của pin khi pH được thay đổi đến 7.0 ở 298K.

Hướng dẫn giải

a) Cân bằng $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq)$ được tách thành hai bán phản ứng :



Ta có: $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catot}}^0 - E_{\text{anot}}^0$



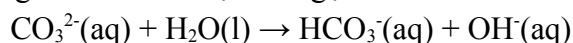
Ta có: $\Delta_f G^0 = \Delta_f G^0(CO_3^{2-}, aq) - \Delta_f G^0(HCO_3^-, aq)$ với $\Delta_f G^0(H^+, aq) = 0$
 $= -527,81 - (-586,77) = 58,96 \text{ kJ/mol}$

Mà $\Delta_r G^0 = -n.F.E_{\text{pin}}^0$ nên $E_{\text{pin}}^0 = -0,611 \text{ (V)}$

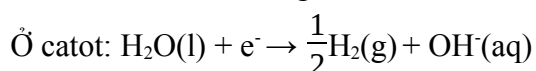
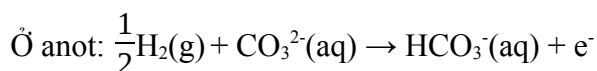
Vậy $E_{\text{catot}}^0 = E_{\text{pin}}^0 - E_{\text{anot}}^0$ với $E_{\text{anot}}^0 = 0 \text{ (V)}$
 $= -0,611 \text{ (V)}$

b) $Na_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NaHCO_3(aq) + NaOH(aq)$

Phản ứng trên có thể được viết gọn thành

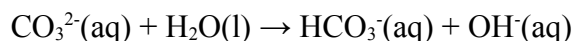


và được tách thành hai bán ứng:



Ta có: $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catot}}^0 - E_{\text{anot}}^0$
 $= -0,83 - (-0,611) = 0,22 \text{ (V)}$

c) Phản ứng trong pin ở câu b, là



Vậy phương trình Nernst là:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

d) Hiệu điện thế chuẩn của pin tương ứng với các chất tham gia vào phản ứng trong pin, bao gồm OH^- . Điều này có nghĩa là độ pH sẽ cần xấp xỉ 14, để cho $[OH^-] = 1$. Ở độ pH = 7.0, nồng độ OH^- sẽ thấp hơn ở độ pH = 14, điều đó có nghĩa là phản ứng trong pin được viết ở trên sẽ có xu hướng chuyển dịch về phía trước tốt hơn. Do đó E_{pin} sẽ được dự đoán lớn hơn ở pH = 7.0 so với khi $[OH^-] = 1$.

Giả sử nồng độ của các chất khác vẫn như cũ, sự thay đổi của hiệu điện thế của pin khi chuyển từ $[OH^-] = 1$ sang pH = 7.0 là:

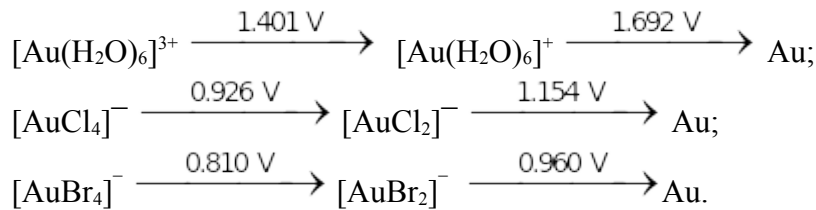
$$\Delta E_{pm} = \left(E_{pm}^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \right) - \left(E_{pm}^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{[HCO_3^-].1}{[CO_3^{2-}]} \right)$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln[OH^-] = -2,303 \frac{RT}{F} \lg[OH^-] = 2,303 \frac{RT}{F} pOH$$

Mà pH = 7 nên pOH = 7, vậy $\Delta E_{pin} = 0,0592.7 = 0,414 \text{ V}$

Vậy thế điện cực của pin tăng từ $[OH^-] = 1$ đến pH = 7.

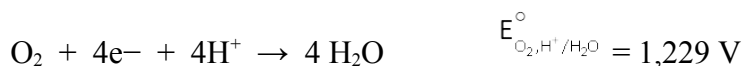
Câu 26. Cho các giản đồ thế Latimer:



- Có thể oxy hóa bột vàng bằng oxy nguyên chất ($p(O_2) = 1 \text{ atm}$, $E_{O_2, H^+/H_2O}^o = 1,229 \text{ V}$) trong dung dịch nước với sự có mặt của ion clorua không?
 - Ở khoảng pH nào có thể oxy hóa bột vàng bằng hydro peroxide ($E_{H_2O_2, H^+/H_2O}^o = 1,763 \text{ V}$) với sự có mặt của các ion clorua?
 - Au(I) có bị tự oxi hóa – khử trong dung dịch nước khi không có và có mặt các ion clorua và bromua? Hỗ trợ câu trả lời của bạn bằng các tính toán.
- Điện cực hydro chuẩn $Pt | H_{2(g)}(p = 1 \text{ bar}) | H^+_{(aq)}(c = 1 \text{ M})$ có $E_{2H^+/H_2}^o = 0,00 \text{ V}$. Ngâm một thanh sắt vào cốc chứa 200 mL dung dịch $Fe^{2+} 0,10 \text{ M}$ rồi thiết lập một pin điện hóa với điện cực so sánh là điện cực hydro chuẩn.
 - Tính sức điện động của pin thu được. Cho $E_{Fe^{2+}/Fe}^o = -0,42 \text{ V}$.
 - Cho 0,2 mol NaOH khan vào nửa pin $Fe|Fe^{2+}_{(aq)}$ ở trên. Chứng tỏ rằng sự kết tủa của $Fe(OH)_2$ xảy ra biết tích số tan của $Fe(OH)_{2(s)}$ là $8,0 \times 10^{-16}$. Tính sức điện động của pin khi cân bằng kết tủa thiết lập.

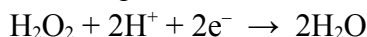
Hướng dẫn giải

1a. Xét các quá trình:



Như vậy, có thể oxy hóa được bột Au bằng oxy ($p = 1 \text{ atm}$) trong điều kiện có mặt ion Cl^- ở điều kiện chuẩn.

b. Xét quá trình:



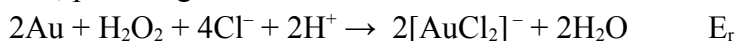
$$E(H_2O_2, H^+/H_2O) = E^o(H_2O_2, H^+/H_2O) - \frac{0,059}{2} \log(1/[H^+]^2)$$

$$= 1,763 - 0,059 \text{ pH}.$$

Thế $E([AuCl_2]^-/Au)$ không thay đổi giá trị trong môi trường acid ở điều kiện chuẩn:

$$E([AuCl_2]^-/Au) = E^o([AuCl_2]^-/Au) = 1,154 \text{ V}.$$

Khi đó, phản ứng:



xảy ra nếu $E_r > 0$.

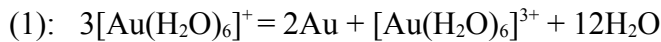
$$E_r = E(H_2O_2, H^+/H_2O) - E([AuCl_2]^-/Au)$$

$$= 1,763 - 0,059 \text{ pH} - 1,154 > 0$$

$$\Rightarrow \text{pH} < 10,3.$$

Thực tế, trong môi trường kiềm xảy ra phản ứng chuyển đicloroaurat(I) thành Au_2O do sự tạo phức hydroxo. Kết quả tính ra cho biết trong môi trường acid, sự oxi hóa Au bằng H_2O_2 tự xảy ra.

c. Xét quá trình dị phân của Au(I) trong nước, trong dung dịch có mặt anion Cl^- , và trong dung dịch có mặt anion Br^- :



Ta có: $E^\circ_{(1)} = 1,692 - 1,401 = 0,291 \text{ V}$;

$$E^\circ_{(2)} = 1,154 - 0,926 = 0,228 \text{ V};$$

$$E^\circ_{(3)} = 0,960 - 0,810 = 0,150 \text{ V}.$$

Như vậy, cation Au(I) không bền trong nước hay trong dung dịch có mặt anion Cl^- hoặc Br^- .

$$2a. E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$$

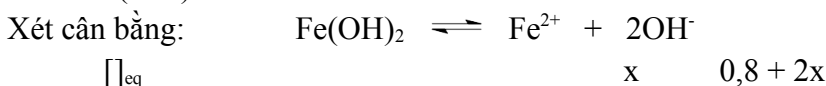
$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,0592}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}] = -0,42 + (0,0592/2) \lg(0,1) \\ = -0,4496\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}} = 0,00 - (-0,4496) = +0,4496\text{V}$$

b. $C_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot C_{(\text{OH}^-)^2} = 0,1 \cdot (0,2/0,2)^2 = 0,1 > K_{\text{sp}} \text{Fe}(\text{OH})_2$ nên có sự kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ xảy ra.

Quá trình kết tủa coi như hoàn toàn vì $1/K_{\text{sp}}$ rất lớn. Nồng độ giới hạn của ion OH^- :

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0,2 - 0,02 \cdot 2}{0,2} = 0,8\text{M}$$

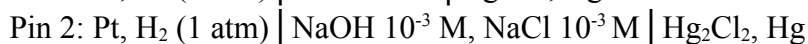


Ta có: $K_{\text{sp}} = s(0,8+2x) = 8,0 \times 10^{-16} \Rightarrow x = 1 \cdot 10^{-15}$

$$\Rightarrow E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,42 + (0,0592/2) \lg(1 \cdot 10^{-15}) = -0,864\text{V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}} = 0,00 + 0,864 = +0,864\text{V}$$

Câu 27: Cho hai pin điện hóa có sơ đồ:



Sức điện động của các pin tương ứng là E_1 và E_2 . Biết $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,2682 \text{ V}$.

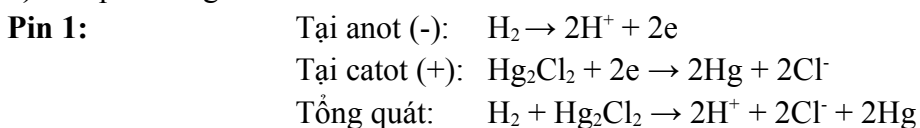
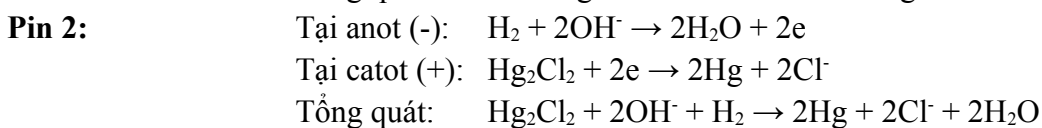
a) Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát khi các pin làm việc.

b) Tính E_1 và thiết lập mối liên hệ giữa E_2 và $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ở 25°C .

c) Nối hai điện cực calomen của hai pin với nhau để tạo thành một pin kép. Ở 25°C , sức điện động của pin này là $0,4726 \text{ V}$. Xác định $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ở nhiệt độ này.

Hướng dẫn giải

a) Các phản ứng:



b) Sức điện động của pin 1 ở 25°C :

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[H^+]^2 [Cl^-]^2}{P_{H_2}} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ - E_{2H^+/H_2}^\circ - 0,0592 \lg \frac{[H^+] [Cl^-]}{P_{H_2}}$$

$$\Rightarrow E_1 = 0,2682 - 0,0592 \lg \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1} = 0,6234V$$

Sức điện động của pin 2 ở 25°C:

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Cl^-]^2}{[OH^-]^2 P_{H_2}} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ - E_{H_2O/H_2}^\circ - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Cl^-]^2}{[OH^-]^2 P_{H_2}}$$

$$\Rightarrow E_2 = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{H_2O} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{(10^{-3})^2}{(10^{-3})^2 \cdot 1} = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{H_2O} (V)$$

c) Khi nối hai điện cực calomen của hai pin ta sẽ thu được pin kép là pin nồng độ, khi đó điện cực hidro của pin 1 sẽ trở thành điện cực dương, điện cực hidro của pin 2 là điện cực âm (vì nồng độ H^+ trong pin 1 lớn hơn pin 2).

Sức điện động của pin kép:

$$E = (E_{\text{hidro}})_{\text{pin 1}} - (E_{\text{hidro}})_{\text{pin 2}} = -(E_{Hg_2Cl_2/Hg} - E_{2H^+/H_2}) + (E_{Hg_2Cl_2/Hg} - E_{H_2O/H_2}) = E_2 - E_1$$

$$\Rightarrow E = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{H_2O} - 0,6234 = -0,3552 - 0,0592 \lg K_{H_2O}$$

$$V_1 \quad E = 0,4726 \Rightarrow -0,3552 - 0,0592 \lg K_{H_2O} = 0,4726$$

$$\Rightarrow K_{H_2O} = 10^{\frac{0,4726+0,3552}{0,0592}} \approx 1,04 \cdot 10^{-14}$$

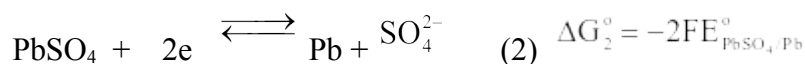
Câu 28: Ở 25°C, xét pin có sơ đồ: Pb/PbSO₄// CH₃COOH (0,01 M) /H₂ (P = 1,0 atm), Pt. Trong đó điện cực trái gồm một dây Pb nhúng vào dung dịch bão hòa PbSO₄.

Cho biết: $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,359 \text{ V}$.

a) Tính thế của điện cực bên trái sơ đồ pin.

b) Sức điện động của pin bằng 0,0414 V. Tính pH của dung dịch acid (ở điện cực bên phải sơ đồ pin) và hằng số acid của CH₃COOH.

Hướng dẫn chấm



$$(3) = (2) - (1) \approx \Delta G_3^\circ = \Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ$$

Suy ra:

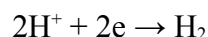
$$T_{\text{PbSO}_4} = \exp\left(\frac{2F}{RT}(E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}})\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96500}{8,314 \cdot 298}(-0,359 - (-0,126))\right) = 1,31 \cdot 10^{-8}$$

$$T_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]^2 = [\text{SO}_4^{2-}]^2 = 1,31 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,145 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$E_T = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Pb}^{2+}] = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg(1,145 \cdot 10^{-4}) \approx -0,242 \text{ V}$$

$$E = E_p - E_T \Rightarrow E_p = E + E_T = 0,0414 - 0,242 = -0,2006 \text{ V}$$



$$E_p = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = -0,059 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow -0,059 \text{ pH} = -0,2006 \Rightarrow \text{pH} \approx 3,4.$$

pH = 3,4 $\Rightarrow$ bỏ qua cân bằng phân li của H₂O.



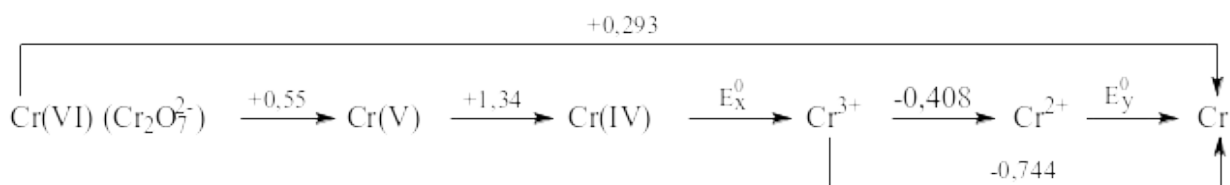
BD 0,01

Phân li x x x

[] 0,01 - x x x

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} = \frac{(10^{-3,4})^2}{0,01 - 10^{-3,4}} \approx 1,585 \cdot 10^{-5}$$

Câu 29: Cho giản đồ quá trình khử - thế khử: quá trình khử diễn ra theo chiều mũi tên, thế khử chuẩn được ghi trên các mũi tên và đo ở pH = 0.



1. Tính E_x^0 và E_y^0 .

2. Dựa vào tính toán, cho biết Cr(IV) có thể bị phân thành Cr^{3+} và Cr(VI) được không?

3. Viết quá trình xảy ra với hệ oxi hóa – khử $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ và tính độ biến thiên thế của hệ ở nhiệt độ 298 K, khi pH tăng 1 đơn vị pH.

4. Phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với H_2O_2 trong môi trường acid (loãng) được dùng để nhận biết chromium vì sản phẩm tạo thành có màu xanh. Viết phương trình ion của phản ứng xảy ra và cho biết phản ứng này có thuộc loại phản ứng oxi hóa – khử hay không? Vì sao? Ghi số oxi hóa tương ứng trên mỗi nguyên tố.

Cho: $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ V}$; Hằng số khí $R = 8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

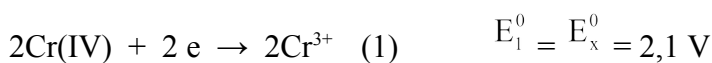
Hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.

Hướng dẫn chấm

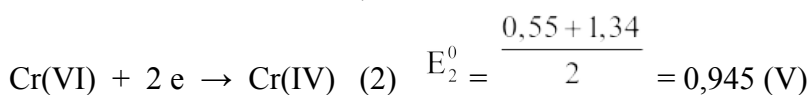
1) Từ giản đồ ta có: $3.(-0,744) = -0,408 + 2 E_y^0 \rightarrow E_y^0 = -0,912 \text{ (V)}$

$$0,55 + 1,34 + E_x^0 - 3.0,744 = 6.0,293 \rightarrow E_x^0 = +2,1 \text{ (V)}$$

2) Cr(IV) có thể bị phân thành Cr^{3+} và Cr(VI) khi ΔG^0 của quá trình < 0 .



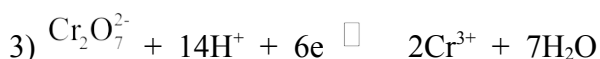
$$\rightarrow \Delta G_1^0 = -n E_1^0 F = -2.2,1.F$$



$$\rightarrow \Delta G_2^0 = -n E_2^0 F = -2.0,945.F$$

Từ (1) và (2) ta có: $3\text{Cr(IV)} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Cr(VI)} \quad \Delta G_3^0$

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -2.(2,1 - 0,945).F < 0 \rightarrow \text{Vậy Cr(IV) có bị phân.}$$

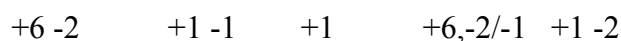


$$E_1 = 1,33 + \frac{RT}{6.F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].(10^{-\text{pH}})^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

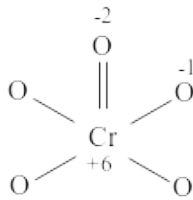
$$E_2 = 1,33 + \frac{RT}{6.F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].(10^{-(\text{pH} + 1)})^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\text{Độ biến thiên của thế: } E_2 - E_1 = \frac{8,3145 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \cdot 14 \ln 10^{-1} = -0,138 \quad (\text{V}).$$

4)



Phản ứng trên không phải là phản ứng oxi hóa-khử vì số oxi hóa của các nguyên tố không thay đổi trong quá trình phản ứng. Trong CrO_5 , số oxi hóa



Câu 30: Cho giản đồ Latimer của Americium (Am) như sau (pH = 0, T = 298,15K)



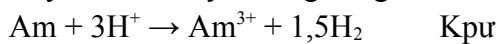
- a. Tính toán và cho biết sản phẩm tạo thành khi hòa tan Am kim loại trong dung dịch HCl 0,1M.
 b. Trong môi trường acid, khi có mặt ozon thì Am^{3+} sẽ chuyển thành oxocation dạng AmO_2^{x+} . Hãy tính tỉ lệ $\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{O}_3}$ cực đại ứng với mỗi oxocation. *Biết rằng* $E^\circ_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = 2,07 \text{ V}$.

Hướng dẫn giải

a. $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,296 \lg([\text{H}^+]^2/p_{\text{H}_2}) = -0,0592 \text{ V}$

Ta thấy $E^\circ_{\text{Am}^{4+}/\text{Am}^{3+}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Am}^{2+}/\text{Am}} > E^\circ_{\text{Am}^{3+}/\text{Am}^{2+}}$

Vậy Am sẽ chuyển sang dạng Am^{3+} khi hòa tan trong HCl.

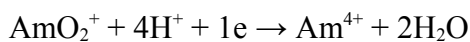
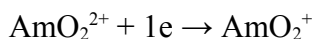
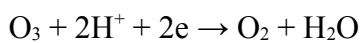
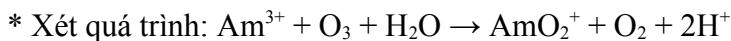


$$\lg K_{\text{pr}} = \frac{-(-2,3) - (-1,95) \cdot 2 - 0,0592 \cdot 3}{0,0592} = 101,73 \Rightarrow K_{\text{pr}} = 10^{101,73} \gg 1$$

Xét quá trình: $\text{Am} + 2\text{Am}^{3+} \rightarrow 3\text{Am}^{2+}$ với $K_{\text{pr}} = 10^{-11,82}$

Vì vậy không có quá trình phản ứng ngược lại.

b. $\text{Am}^{4+} + 1e \rightarrow \text{Am}^{3+}$



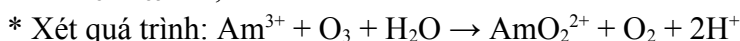
Khi tỉ lệ $\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{O}_3}$ đạt cực đại thì $E_{\text{pr}} = 0\text{V}$ nên ta có

$E^\circ_{\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{3+}} = E_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ tại pH = 0 (đktc) thì

$$E^\circ_{\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{3+}} = 1,72 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg\left(\frac{p_{\text{O}_3}}{p_{\text{O}_2}} \cdot [\text{H}^+]^2\right) = E^\circ_{\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{3+}} = 1,72\text{V}$$

$$\Rightarrow \text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{O}_3} = 6,673 \cdot 10^{11}$$



Khi tỉ lệ $\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{O}_3}$ đạt cực đại thì $E_{\text{pr}} = 0\text{V}$ nên ta có

$E^\circ_{\text{AmO}_2^{2+}/\text{Am}^{3+}} = E_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ tại pH = 0 (đktc) thì

$$E^\circ_{\text{AmO}_2^{2+}/\text{Am}^{3+}} = 1,68 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_3, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg\left(\frac{p_{\text{O}_3}}{p_{\text{O}_2}} \cdot [\text{H}^+]^2\right) = E^\circ_{\text{AmO}_2^{2+}/\text{Am}^{3+}} = 1,68\text{V}$$

$$\Rightarrow \text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}_{\text{O}_3} = 1,499 \cdot 10^{13}$$

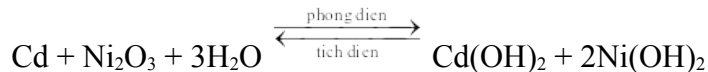
Phần IV: BÀI TẬP CÓ THÔNG TIN ỨNG DỤNG THỰC TẾ

Câu 1:

Pin nickel cadmium (Ni-Cd hay “nicad”) được phát minh từ năm 1899 bởi một người Thụy Điển tên là Waldemar Jungner. Vào thời điểm đó, các điện cực xốp chứa nickel, được chế tạo thành các túi để hỗn hợp nickel cadmium nằm trong và dẫn điện qua. Sau nhiều thập kỷ nghiên cứu và thử nghiệm, đã phát hiện ra rằng càng có nhiều diện tích bề mặt bên trong pin thì càng tốt cho dòng điện mạnh hơn.



Một loại pin sạc Ni-Cd hoạt động dựa trên phản ứng:



Pin gồm hai điện cực, một điện cực làm bằng Cd phủ $\text{Cd}(\text{OH})_2$, điện cực còn lại làm từ hỗn hợp Ni_2O_3 và $\text{Ni}(\text{OH})_2$ phủ trên Ni. Pin sử dụng chất điện li là dung dịch KOH 30%.

a. Viết phương trình hóa học cho các bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực trong quá trình tích điện cho pin và trong quá trình pin phóng điện.

b. Viết sơ đồ pin điện và chỉ ra anot, catot trong quá trình tích điện cho pin và trong quá trình pin phóng điện.

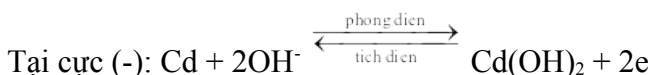
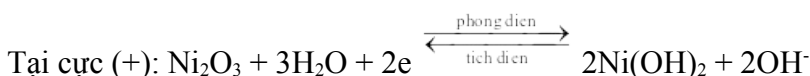
c. Ở trạng thái ban đầu, pin không tích điện, người ta tích điện cho pin trong 1,0 h với hiệu điện thế $U = 1,8 \text{ V}$ và cường độ dòng điện $I = 0,5 \text{ A}$. Xác định:

i) Điện lượng đã tích cho pin và khối lượng Ni_2O_3 và Cd đã chuyển hóa trong quá trình này.

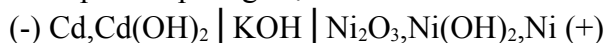
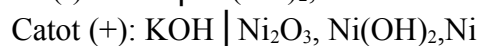
ii) Năng lượng mà pin đã nhận được. Năng lượng này được tích trữ dưới dạng điện năng hay hóa năng?

Hướng dẫn giải

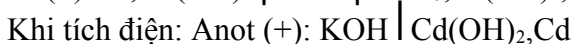
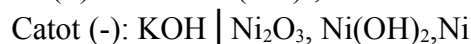
a) Các bán phản ứng:



b) Sơ đồ pin khi phóng điện:



Sơ đồ pin khi tích điện:



i) Điện lượng đã tích cho pin: $Q = I.t = 0,5.1.0.3600 = 1800 \text{ C}$

$$\text{Ta có: } n_{\text{Ni}_2\text{O}_3} = n_{\text{Cd}} = \frac{1}{2}n_e = \frac{Q}{2F} \text{ mol}$$

Khối lượng Ni_2O_3 và khối lượng Cd đã chuyển hóa:

$$m_{\text{Ni}_2\text{O}_3} = 165,4 \cdot \frac{Q}{2F} = 165,4 \cdot \frac{1800}{2.96500} \approx 1,543 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cd}} = 112,4 \cdot \frac{Q}{2F} = 112,4 \cdot \frac{1800}{2.96500} \approx 1,048 \text{ g}$$

ii) Năng lượng mà pin nhận được: $W = Q.U = 1800.1,8 = 3240 \text{ J} = 3,240 \text{ kJ}$. Năng lượng được tích trữ dưới dạng hóa năng.

Câu 2: Một trong các phương pháp thông dụng để bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn đó là phủ lên kim loại cần bảo vệ một lớp kim loại khác bền hơn. Phương pháp này còn gọi là phương pháp mạ kim loại.

Giả sử, một thanh kim loại hình trụ có bán kính 20mm và chiều cao 0,5m cần được phủ lên bề mặt một lớp kim loại niken có bề dày 200μm bằng phương pháp điện phân. Bình điện phân được thiết kế cho thí nghiệm này chứa 5,4kg NiSO₄·7H₂O và 7,2 lít nước với catot là kim loại cần mạ và anot là điện cực graphite. Cường độ dòng điện là 2,2A.

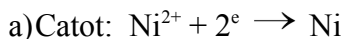
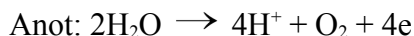
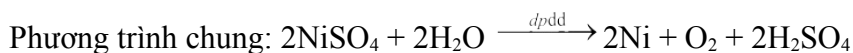
a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực.

b) Xác định nồng độ % của NiSO₄ tại thời điểm ban đầu và sau khi kết thúc điện phân.

c) Tính thời gian cần thiết để kết thúc quá trình điện phân, giả sử hiệu suất của quá trình điện phân là 90%.

Cho biết khối lượng riêng của Ni là 8,9g/cm³, của nước là 1,0g/cm³.

Hướng dẫn giải



b) Khối lượng của NiSO₄ ban đầu là:

$$m(\text{NiSO}_4) = (155,5/281) = 2,98\text{kg}.$$

$$\rightarrow C\%(\text{NiSO}_4) = [2,98/(5,4+7,2)]100 = 23,65\%.$$

Thể tích của thanh kim loại trước khi mạ là: $V_1 = \pi \cdot 2^2 \cdot 50 = 628 \text{ cm}^3$.

Thể tích của thanh kim loại sau khi mạ là: $V_2 = \pi(2 + 0,02)^2(50 + 2 \cdot 0,02) = 641,13 \text{ cm}^3$.

Thể tích của lớp Ni bám vào là: $V_{\text{Ni}} = V_2 - V_1 = 13,13 \text{ cm}^3$ tương ứng với khối lượng $m = 13,13 \cdot 8,9 = 116,86\text{g}$.

Số mol NiSO₄ đã bị điện phân = số mol Ni sinh ra = $116,86/59 = 1,98 \text{ mol}$.

Khối lượng của NiSO₄ còn lại sau điện phân = $2,98 \cdot 10^3 - 1,98 \cdot 155 = 2673,1\text{g}$.

Số mol oxi thu được = $1,98/2 = 0,99 \text{ mol}$.

Khối lượng dung dịch sau điện phân = $(5,4 + 7,2)10^3 - 1,98 \cdot 59 - 0,99 \cdot 32 = 12451,5\text{g}$.

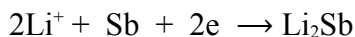
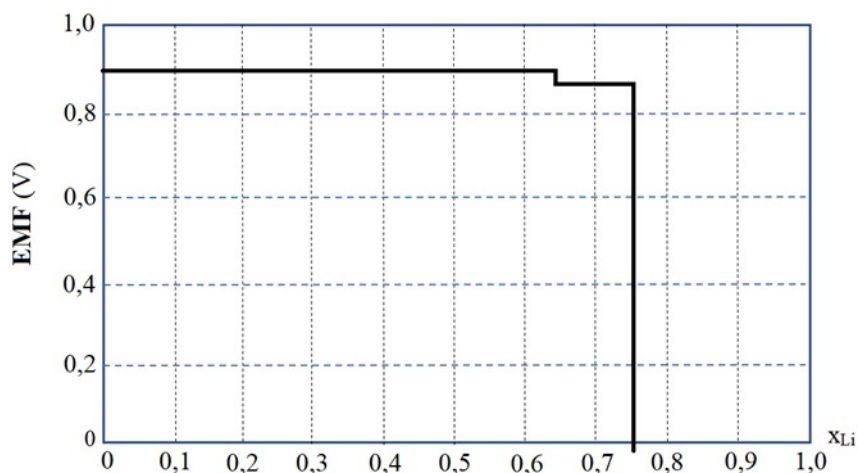
$\rightarrow C\%(\text{NiSO}_4 \text{ sau điện phân}) = (2673,1/12451,5)100 = 21,47\%$.

c) Áp dụng phương trình Faraday, tính thời gian điện phân:

$$t = \frac{116,86 \cdot 2 \cdot 96500}{59 \cdot 2 \cdot 2,2} = 1,93 \cdot 10^5 \text{ s}$$

Câu 3: Chuyên Nguyễn Trãi_Hải Dương-DHĐBB 2023

Hướng nghiên cứu mới cho nguồn năng lượng dự trữ ổn định và lâu dài là pin điện hóa với các điện cực được làm từ lithium lỏng và antimony (lỏng hoặc rắn), dung dịch chất điện ly là hỗn hợp nóng chảy các muối lithium (LiF – LiCl – LiI). Trong quá trình phóng điện, các phản ứng xảy ra trong pin như sau:



Sức điện động của pin (EMF) giảm khi phần mol của lithium tăng trong vật liệu làm điện cực antimony. Đồ thị biểu diễn giá trị EMF theo phần mol của lithium (x_{Li}) ở 450°C với điện cực antimony rắn như hình bên.

a) Giá trị EMF giảm về 0 khi giá trị x_{Li} vượt quá giới hạn. Xác định công thức hóa học ứng với tỉ lệ Li : Sb giới hạn.

b) Từ đồ thị ta thấy giá trị EMF giảm từ 0,90V về 0,86V tại giá trị $x_{Li} = 0,65$. Viết phương trình của bán phản ứng xảy ra trên điện cực antimony tại giá trị x_{Li} này.

c) Mật độ năng lượng được xác định bởi tỉ số giữa năng lượng pin dự trữ/khối lượng pin. Hãy tính mật độ năng lượng (theo Whkg⁻¹) có thể được dự trữ khi pin hoạt động tại 450°C với điện áp tối thiểu của pin là 0,89V. Giả sử vật liệu làm anode và cathode đều nằm ở tỉ lệ cân bằng. *Biết:* khối lượng điện ly bằng 10% tổng khối lượng của các điện cực; nguyên tử khối: Li = 7, Sb = 122.

Hướng dẫn giải

a)



Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

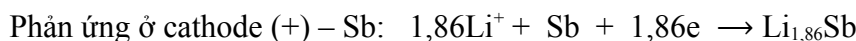


EMF = 0 khi $x_{Li} = 0,75 \Rightarrow Li : Sb = 0,75 : 0,25 = 3 : 1$

$\Rightarrow$ Công thức: Li_3Sb

b)

$x_{Li} = 0,65 \Rightarrow Li : Sb = 0,65 : 0,35 = 13 : 7 \approx 1,86$



c)

Giả sử pin có $n_{Li} = 2$ mol, $n_{Sb} = 1$ mol (tỉ lệ cân bằng).

Năng lượng tích trữ bằng với năng lượng Gibbs của phản ứng (*):

$$\Delta_r G = -nEF = -2.0,89.96485 = -171743,3 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} = 47,71 \text{ (W.h)}$$

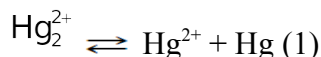
Khối lượng pin: $m = 1,1.(2.7+122) = 149,6$ gam.

Mật độ năng lượng của pin: $47,71/0,1496 = 318,92 \text{ (Whkg}^{-1}\text{)}$

Câu 4: Trong vụ cháy tại Công ty cổ phần bóng đèn phích nước Rạng Đông – Hà Nội năm 2019, một lượng thủy ngân đã bị phát tán vào môi trường. Nhằm giảm thiểu sự ô nhiễm; phương pháp xử lý là phun bột lưu huỳnh và dung dịch soda Na_2CO_3 vào vùng bị ô nhiễm; Sau đó thu gom thủy ngân dưới dạng HgS và HgO .

Để hiểu rõ hơn về quá trình xử lý, thu gom thủy ngân ta xét các quá trình sau:

a. Thủy ngân ngoài dạng Hg còn tồn tại ở dạng Hg_2^{2+} và Hg^{2+} . Giữa 3 dạng này tồn tại cân bằng (1):



Cho biết $E_1^0(Hg^{2+}/Hg) = 0,85V$; $E_2^0(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,79V$

Hãy xác định $E_3^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+})$. Từ đó tính hằng số cân bằng K_1 của phản ứng 1 và cho biết Hg_2^{2+} có bền trong dung dịch hay không.

b. Để chuyển cân bằng (1) sang phải và thu được Hg^{2+} dưới dạng HgO , ta thêm kiềm vào dung dịch, khi đó sẽ xảy ra phản ứng (2):

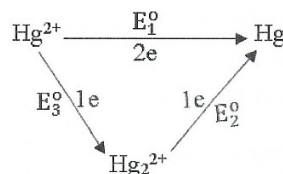


Biết với phản ứng: $HgO \downarrow + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$ $T_{HgO} = 10^{-25,8}$

Xác định hằng số cân bằng K_2 của phản ứng (2) và thiết lập biểu thức tính nồng độ Hg_2^{2+} theo OH^- .

c. Nếu dùng dung dịch Na_2CO_3 0,01M ($pK_{b1} = 3,67$; $pK_{b2} = 7,65$). Thì nồng độ của Hg_2^{2+} là bao nhiêu? Từ đó giải thích trò của Na_2CO_3 và bột lưu huỳnh trong quá trình trên.

a) Xét quá trình



Ta có: $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$

Hay $-2E_1^0 \cdot F = -E_2^0 \cdot F - E_3^0 \cdot F$

Hay $2E_1^0 = E_2^0 + E_3^0$

$$E_3^0 = 2E_1^0 - E_2^0 = 2.0,85 - 0,79 = 0,91\text{V}$$

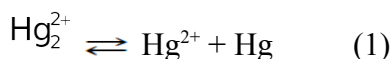
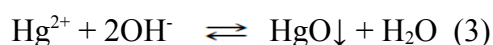
Đối với cân bằng: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \quad (1)$

$$\Delta E^0 = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{Kh}}^0 = E_2^0 - E_3^0 = 0,79 - 0,91 = -0,15\text{V} \Rightarrow K_1 = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,059}} = 9,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Mặt khác: } K_1 = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2} = 9,25 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-4} [\text{Hg}^{2+}]^2$$

Hàm lượng $[\text{Hg}_2^{2+}] \gg [\text{Hg}^{2+}]$ hay $[\text{Hg}_2^{2+}]$ bền trong dung dịch.

b) Xét cân bằng



$$K_2 = K_1 \cdot T_{\text{HgO}}^{-1} = 10^{23,77} = \frac{1}{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2} \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{10^{23,77} \cdot [\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$

c) Quá trình thủy phân: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_{b1} = 10^{-3,67}$



$$\text{Vì } K_{b1} \gg K_{b2}; \text{ bỏ qua cân bằng phân li thứ 2. } [\text{OH}^-] = x \Rightarrow \frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-3,67} \Rightarrow x = 1,36 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,87}$$

Thay giá trị nồng độ $[\text{OH}^-]$ vào (4) ta được

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{10^{23,77} \cdot [10^{-2,87}]^2} = 10^{-18} \text{ rất bé.}$$

Vai trò Na_2CO_3 tạo môi trường kiềm để chuyển Hg_2^{2+} và Hg^{2+} về dạng HgO không tan được thu gom cùng HgS . Tránh sự phân tán các hạt Hg_2^{2+} và Hg^{2+} ra môi trường bên ngoài.

Câu 5: Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hydrogen, carbon monoxit, methanol, ethanol, ...) bằng oxi không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như methanol, ethanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiên liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin ethanol-oxi như sau:

(-) Hợp kim Pt/Ru| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, $\text{KOH}(\text{dd})$ | màng khuếch tán ion| $\text{KOH}(\text{dd})$, $\text{O}_2(\text{k})$ | Hợp kim Pt/Ru (+)

Trong đó $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O .

a. Viết bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

Cho hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

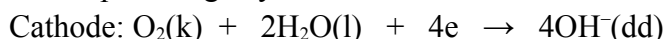
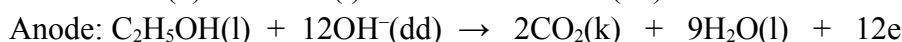
b. Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu ethanol-oxi. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam ethanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa ethanol ở anot là 40,0%.

Cho biết:

	$\Delta_f H_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_{298}^0 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{O}_2(\text{k})$	0	205,14
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83	69,91
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,69	160,70
$\text{CO}_2(\text{k})$	-393,51	213,74

Hướng dẫn giải

a. Bán phản ứng xảy ra ở các điện cực:



+ Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động:



+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298K:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = 2.(-393,51) + 3.(-285,83) - (-277,69) - 3.0,00 = -1366,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298}^0(\text{CO}_2) + 3S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3S_{298}^0(\text{O}_2) = 2.(213,74) + 3.69,91 - 160,70 - 3.205,14 = -138,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T. \Delta_r S_{298}^0 = -1325,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Mặt khác: } \Delta_r G_{298}^0 = -nFE_{pin}^0 \rightarrow E_{pin}^0 = \frac{-1325,42}{-12.96485} = 1,145 \text{ (V)}$$

b. Khi oxi hóa 20,0 gam ethanol với hiệu suất 40% thì năng lượng để thắp sáng bóng đèn (công có ích) là:

$$A = \Delta G = -1325,42. \frac{20}{46}.0,4 = -230,51 \text{ kJ}$$

+ Thời gian đèn sáng là

$$t = \frac{A}{P} = \frac{230,51}{1,5.3600} = 42,69 \text{ (giờ)}$$

Câu 6: Pin Galvanic đầu tiên được A. Volta chế tạo vào năm 1800, dựa vào những thí nghiệm của L. Galvani. Sau này, các pin Galvanic đã được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và cuộc sống thường ngày.

Xét một pin Galvanic có nửa bên trái chứa một điện cực sắt (đur) bị oxy hoá trong quá trình hoạt động và dung dịch sắt (III) nitrate có nồng độ 0,010 M. Nửa bên phải của pin chứa điện cực than chì và hỗn hợp sắt (II), sắt (III) nitrate với nồng độ lần lượt là 0,050 M và 0,300 M.

- Viết sơ đồ pin, các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng.
- Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của cathode, anode ở 25°C.

Cho biết:

$$+ \text{ Ở } 25^\circ\text{C có } E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,441 \text{ V}; S_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = 27,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

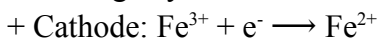
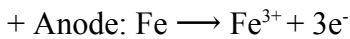
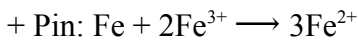
$$S_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = -137,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; S_{Fe^{3+}/Fe}^{\circ} = -316,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

+ Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 °C sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng giảm 58 lần.

Hướng dẫn giải

$$\text{a. } (-) \text{ Fe} | \text{Fe}^{3+} || \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{C}_{\text{graphite}} (+)$$

Phản ứng xảy ra tại:



$$\text{b. } \Delta_r S^{\circ} = 3 \cdot (-137,7) - 27,4 - 2 \cdot (-316) = 191,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 °C sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng giảm 58 lần

$$\Rightarrow \ln 58 = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298+18} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = -176609,590 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta_r G_{298 \text{ K}}^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \cdot \Delta_r S^{\circ} = -233676,590 \text{ J/mol} = -nFE_{pin}^{\circ}$$

$$\Rightarrow E_{pin}^{\circ} = 0,8073 \text{ V} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe}^{\circ}$$

Sức điện động ban đầu của pin:

$$E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{pin} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{0,0592}{3} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{pin} = 0,8073 \text{ V}$$

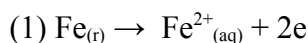
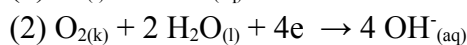
Các thế ban đầu của cathode và anode:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,8073 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe}^{\circ} = 0,882 \text{ V}$$

Giải hệ phương trình trên ta được: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,770 \text{ V}$, $E_{Fe^{3+}/Fe}^{\circ} = 0,037 \text{ V}$.

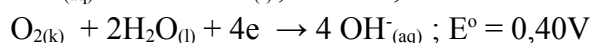
Câu 7: Ở các cây cầu bê tông, cốt thép (thành phần chính là Fe) có thể bị ăn mòn. Quá trình ăn mòn này bắt đầu như sau:



Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25°C). Sơ đồ pin được cho như sau:



Cho thế tiêu chuẩn ở 25°C: $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}_{(s)}$; $E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$



a) Hãy tính suất điện động của pin (ΔE°_{pin}) tại 25°C.

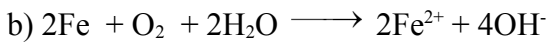
b) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25°C.

d) Cho pin hoạt động trong 24h tại điều kiện chuẩn, tạo ra dòng điện không đổi 0,12A. Hãy tính khối lượng Fe bị oxi hóa thành Fe^{2+} sau 24h pin hoạt động. Giả sử H_2O và O_2 dư trong suốt quá trình.

Hướng dẫn giải

$$\text{a) } \Delta E = E^0(\text{phản ứng}) - E^0(\text{trị}) = 0,40\text{V} - (-0,44\text{V}) = 0,84\text{V}$$



$$\Delta G^0 = -nF\Delta E = -4.96485.0,84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3,24.10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{c) } \Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = 130,7 \Rightarrow K = 5,78.10^{56}$$

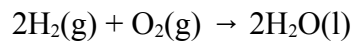
$$\text{d) } Q = I \cdot t = 0,12\text{A} \cdot 2460,60\text{s} = 10368 \text{ C}$$

$$n(e^-) = Q/F = 10368\text{C} / (96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,1075 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe})/M(\text{Fe}) = 1/2 \cdot 0,1075 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,00 \text{ gam.}$$

Câu 8: Pin nhiên liệu là thiết bị tạo ra dòng điện từ phản ứng oxi hóa khử giữa các chất phản ứng được đưa liên tục từ nguồn bên ngoài.

Một trong những loại pin nhiên liệu có hiệu suất cao nhất hiện nay là pin hydrogen với chất oxi hóa là oxygen trong môi trường kiềm. Phương trình tổng mô tả phản ứng xảy ra trong pin như sau:



Loại pin này được sử dụng trong ngành hàng không vũ trụ vì ngoài điện năng còn thu được nước, dùng để uống và sinh hoạt trên tàu.

a. Hãy viết sơ đồ của pin và phản ứng xảy ra trên các điện cực.

b. Một pin nhiên liệu hydrogen-oxygen (hoạt động ở điều kiện chuẩn) được sử dụng để cung cấp điện cho một thiết bị.

Xác định số mol hydrogen cần dùng để đáp ứng yêu cầu sử dụng $1,2 \cdot 10^3 \text{ kWh}$ trong một tháng cho thiết bị trên. Giả sử hiệu suất của pin là 100%.

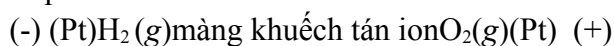
Cho biết: Ở 298K: $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0,83 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}$.

Một thách thức trong việc sử dụng pin hydrogen-oxygen là việc lưu trữ khí hydrogen để sử dụng cho pin. Nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc tìm ra các vật liệu rắn có khả năng lưu trữ thuận nghịch hydrogen. Một số kim loại có khả năng hấp thu khí hydrogen tạo hydride kim loại, nhờ đó một lượng lớn hydrogen có thể được lưu trữ trong một thể tích nhỏ. Một nhóm nghiên cứu đã tổng hợp được magnesium-niobium có khả năng hấp thu hydrogen tạo hydride $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$. Quá trình đo sự hấp thu hydrogen của magnesium-niobium tìm được enthalpy tạo thành hydride $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$ từ $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}$ và H_2 là $-53,0 \text{ kJ}$ cho 1 mol H_2 .

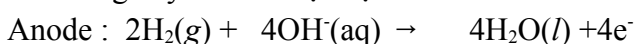
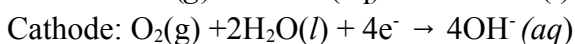
Xác định phần trăm về khối lượng của hydrogen được lưu trữ trong $\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{H}_2$

Hướng dẫn giải

a) Sơ đồ pin :



Phản ứng xảy ra trên điện cực:



$$\text{b) } E^0_{\text{ox}} = E^0_{\text{anode}} = -0,83\text{V}; E^0_{\text{red}} = E^0_{\text{cathode}} = 0,40\text{V}$$

$$E^0_{\text{cell}} = 0,40\text{V} - (-0,83\text{V}) = 1,23\text{V} \cdot \text{C}^{-1} \text{ và } n=4$$

$$1,2 \times 10^3 \text{ kWh} \times \frac{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}}{1 \text{ kWh}} \times \frac{1 \text{ C}}{1,23 \text{ J}} \times \frac{1 \text{ mole}}{96485 \text{ C}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2}{4 \text{ mole}} = 1,82 \cdot 10^4 \text{ (mol)}$$

$$\text{c) Mg : } 24,0 \text{ amu} \times 0,75 = 18,00 \text{ amu}$$

$$\text{Nb : } 92,9 \text{ amu} \times 0,25 = 23,23 \text{ amu}$$

$$\text{H : } 1,00 \text{ amu} \times 2 = 2,00 \text{ amu}$$

$$\text{Tổng} = 43,23 \text{ amu}$$

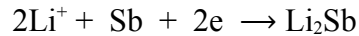
$$\% \text{H (về khối lượng)} = (2,00 \text{ amu} / 43,23 \text{ amu}) \times 100\% = 4,63$$

Câu 9: Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

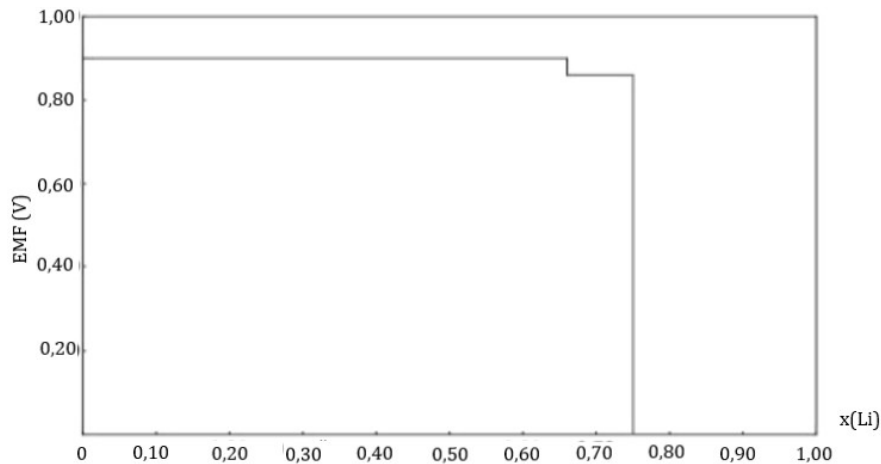
1. Cho sơ đồ pin điện sau: $(-) \text{Pt} | \text{OH}^-, \text{H}_2 || \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- | \text{Pt} (+)$

Viết các quá trình ở các điện cực và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

2. Hướng nghiên cứu mới cho nguồn năng lượng dự trữ ổn định và lâu dài là pin hiện hóa với các điện cực được làm từ lithium lỏng và antimony (lỏng hoặc rắn), dung dịch chất điện ly là hỗn hợp nóng chảy các muối lithium ($\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiI}$). Trong quá trình phóng điện, các phản ứng xảy ra trong pin như sau:



Sức điện động của pin (EMF) giảm khi phân mol của lithium tăng trong vật liệu làm điện cực antimony. Đồ thị biểu diễn giá trị EMF theo phân mol của lithium (x_{Li}) ở 450°C với điện cực antimony rắn như sau:



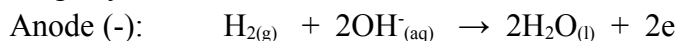
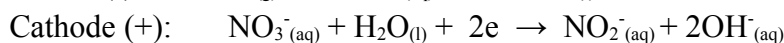
a. Giá trị EMF giảm về 0 khi giá trị x_{Li} vượt quá giới hạn. Hãy xác định công thức hóa học ứng với tỉ lệ Li : Sb giới hạn.

b. Từ đồ thị ta thấy giá trị EMF giảm từ 0,90V về 0,86V tại giá trị x_{Li} xác định. Viết phương trình của bán phản ứng xảy ra trên điện cực antimony tại giá trị x_{Li} này.

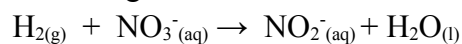
c. Hãy tính mật độ năng lượng (theo Whkg^{-1}) có thể được dự trữ khi pin hoạt động tại 450°C với điện áp tối thiểu của pin là 0,89V. Giả sử vật liệu làm anode và cathode đều nằm ở tỉ lệ cân bằng. *Biết:* khối lượng điện ly bằng 10% tổng khối lượng của các điện cực; nguyên tử khối: Li = 7, Sb = 122.

Hướng dẫn giải

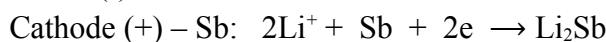
1) Phản ứng xảy ra ở điện cực:



Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



2) Anode (-) - Li: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1e$

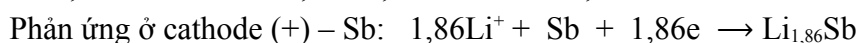


Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



a. $\text{EMF} = 0$ khi $x_{\text{Li}} = 0,75 \Rightarrow \text{Li} : \text{Sb} = 0,75 : 0,25 = 3 : 1 \Rightarrow$ Công thức: Li_3Sb

b. $x_{\text{Li}} = 0,65 \Rightarrow \text{Li} : \text{Sb} = 0,65 : 0,35 = 13 : 7 \approx 1,86$



c. Giả sử pin có $n_{\text{Li}} = 2 \text{ mol}$, $n_{\text{Sb}} = 1 \text{ mol}$ (tỉ lệ cân bằng).

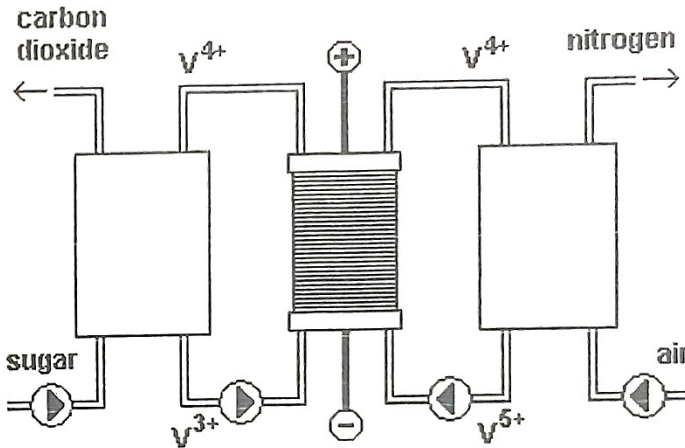
Năng lượng tích trữ bằng với năng lượng Gibbs của phản ứng (*):

$$\Delta_r G = -nEF = -2.0,89.96485 = -171743,3 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} = 47,71 \text{ (W.h)}$$

Khối lượng pin: $m = 1,1.(2.7+122) = 149,6 \text{ gam}$.

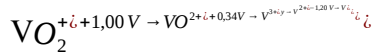
Mật độ năng lượng của pin: $47,71/0,1496 = 318,92 \text{ (Whkg}^{-1}\text{)}$

Câu 10: Các tế bào nhiên liệu chuyển hóa năng lượng hóa học đốt cháy trong một tế bào nhiên liệu thành năng lượng điện. Một nhóm các nhà nghiên cứu đã phát minh ra tế bào nhiên liệu sử dụng đường mía ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Hệ này bao gồm hai bình phản ứng. Bình phản ứng bên trái chứa đường mía và các ion VO^{2+} trong dung dịch acid mạnh. Không khí được đưa bơm vào bình bên tay phải cũng chứa các ion VO^{2+} trong dung dịch chứa acid mạnh. Hệ có chứa một pin ở trung tâm chịu trách nhiệm sản sinh dòng điện. Trong bình bên trái VO^{2+} bị khử thành V^{3+} và đường mía bị oxi hóa thành CO_2 . Trong bình bên phải, VO^{2+} bị oxi hóa thành VO_2^+ . Tế bào nhiên liệu hoạt động theo mô hình bên dưới.



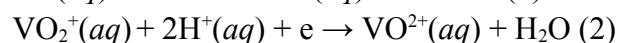
- Viết các phương trình cân bằng cho tất cả các phản ứng trong (a) bình bên trái và (b) bình phản ứng bên phải
- Tính thể tích không khí cần bơm vào ở 25°C và 101 kPa vào bình bên phải, đối với sự tiêu thụ 10 g đường mía ở bình còn lại (không khí chứa 21% thể tích Oxi)
- Tính các giá trị x và y (theo V) từ sơ đồ Latimer sau

X



-

Trong pin, ở trung tâm giữa bình phản ứng, các nửa phản ứng sau xảy ra trong quá trình xả điện



Thế khử chuẩn của: $E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = 0,34 \text{ V}$, $E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = 1,00 \text{ V}$

Giả thiết nồng độ ban đầu của V^{3+} và VO_2^+ tương ứng bằng 2 M (thu được từ các phản ứng diễn ra trong bình)

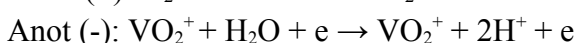
- Xác định nồng độ của V^{3+} , VO_2^+ và VO^{2+} trong khi thế pin là $0,32 \text{ V}$. Nhiệt độ của bình phản ứng là 25°C

Hướng dẫn giải

1) Bình bên trái



Bình bên phải



2)

$$n_{O_2} = \frac{48}{4} n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{48}{4} \frac{10}{342} = 0,351 \text{ mol}$$

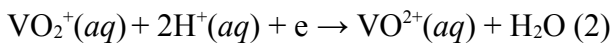
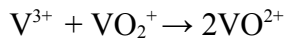
$$V_{kk} = \frac{0,351 \cdot 8,314 \cdot 298}{101,10^3} \cdot \frac{100}{21} = 0,041 \text{ m}^3$$

3)

$$y - 1,2 \cdot 2 = -0,89 \cdot 3 \rightarrow y = -0,27V$$

$$1 + 0,34 - 0,27 = x \cdot 3 \rightarrow x = 0,357V$$

$$4) E^{\circ} \text{ pin} = 1 - 0,34 = 0,66 \text{ V}$$



$$E_{\text{pin}} = E^{\circ}_{\text{pin}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[VO^{2+}]^2}{[V^{3+}][VO_2^+]} = 0,66 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{(2x)^2}{(2-x)^2} = 0,32$$

Câu 11: Pin nhiên liệu hiện nay đang được các nhà khoa học hết sức quan tâm. Pin này hoạt động dựa trên phản ứng: $2CH_3OH(l) + 3O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 4H_2O(l)$

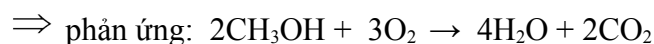
(a) Viết sơ đồ pin và các phản ứng xảy ra tại các điện cực sao cho khi pin hoạt động xảy ra phản ứng trên.

(b) Cho thế chuẩn của pin $E^{\circ} = 1,21V$, hãy tính biến thiên năng lượng Gibbs ΔG° của phản ứng.

(c) Biết thế điện cực chuẩn của Catot ở pH=0 là 1,23V. Hãy tính giá trị E°_c ở pH=14. Không tính toán hãy so sánh E°_{pin} ở pH=0 và pH=14.

(d) Nêu những ưu điểm của việc sử dụng phản ứng này trong pin nhiên liệu so với việc đốt cháy CH_3OH .

Hướng dẫn giải



$$\text{b) } \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -(12 \text{ mol})(96485 \text{ J/V}^{-1} \cdot \text{mol})(1,21 \text{ V}) = -1,40 \times 10^3 \text{ kJ}$$

c) Sử dụng phương trình Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln [H^+]^4 = 1,23 + 0,0592 \lg [10^{-14}] = 0,40(V)$$

Trong phản ứng không xuất hiện H^+ hay OH^- nên E°_{pin} không phụ thuộc pH.

d) Không mất nhiệt ra môi trường và không mất NL trong suốt quá trình biến đổi nên công có ích thực hiện nhiều hơn.

Phần V: BÀI TẬP TRẮC NGHIỆM (ÍT NHẤT 20 CÂU)

Câu 1: Một pin điện gồm điện cực là một sợi dây bạc nhúng vào dung dịch AgNO_3 và điện cực kia là một sợi dây platin nhúng vào dung dịch muối Fe^{2+} và Fe^{3+} . Nếu $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{M}$ và $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$

và biết $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8\text{V}$; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{V}$ thì sức điện động của pin là

- A. 0,030V. **B. 0,029V** C. 0,015V D. 0,020V.

Hướng dẫn giải

Thế của phản ứng (sdd của pin) ở điều kiện chuẩn:

$$E^0_{\text{pin}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,8 - (+0,77) = 0,03\text{V}$$

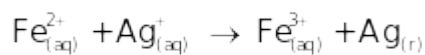
Nếu $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{M}$ và $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ thì sdd của pin sẽ là:

$$E_{\text{pin}} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1} - 0,03 = 0,029\text{V}$$

Câu 2: Cho phản ứng sau: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$

$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8\text{V}$; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$. Hằng số cân bằng của phản ứng ở 298K là

- A. 10,398. **B. 3,225** C. 0,933. D. 1,225.

Hướng dẫn giải

$$E^0_{\text{pin}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,8 - (+0,77) = 0,03\text{V} \Rightarrow \text{Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.}$$

$$\Rightarrow K = 10^{(nE^0_{\text{pin}}/0,059)} = 10^{(0,03/0,059)} = 3,225$$

Câu 3: Cho các quá trình sau đây:

- (1) $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ (3) $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
(2) $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ (4) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Biết

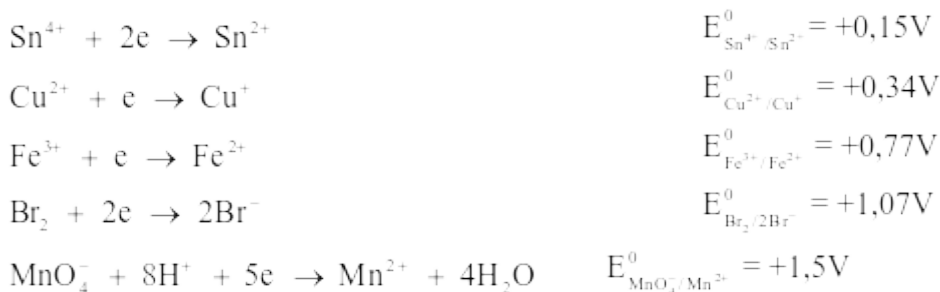
$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{V}; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,34\text{V}; E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{V}; E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15\text{V}; E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,07\text{V}$$

Quá trình nào có thể thực hiện được bằng nước Bromine ?

- A. (1), (2), (3). B. (2), (3), (4).
C. (1), (2), (4). D. (1), (3), (4).

Hướng dẫn giải

Sắp xếp các nửa phản ứng theo chiều tăng dần của thế điện cực chuẩn, ta có:



Theo qui tắc α ta thấy có thể thực hiện các quá trình (1), (2), (4)

Câu 4: Cho $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,037\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440\text{V}$ và $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,26\text{V}$

Lập sơ đồ pin điện hóa, trong đó xảy ra sự oxi hoá ion Fe^{2+} thành ion Fe^{3+} và ion Au^{3+} bị khử thành ion Au^+ .

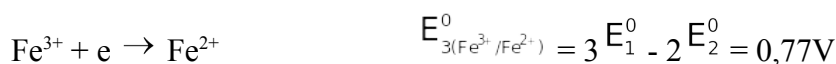
A. a) Anode(-) Pt | $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ || $\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+$ | Pt (+) Catode.

B. a) Catode(-) Pt | $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ || $\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+$ | Pt (+) Anode.

C. a) Anode(-) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ || $\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+$ (+) Catode.

D. a) Catode (-) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ || $\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+$ | (+) Catode.

Hướng dẫn giải



p $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 < E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0$ do đó ta có sơ đồ pin như sau: Anode(-) Pt | $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ || $\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+$ | Pt (+) Catode

Phản ứng ở anode: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}$

Phản ứng ở catode: $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Au}^+$

Phản ứng trong pin: $\text{Au}^{3+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}^+$

Câu 5: Một pin điện hóa được thiết lập bởi một điện cực Zn nhúng trong dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M và một điện cực Ag nhúng trong dung dịch AgNO_3 0,15M (ở 25°C). Cho biết

$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{V}$, sức điện động của pin là

A. -1,56V.

B. 1,56V.

C. -1,529V.

D. 1,529V.

Hướng dẫn giải

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,25 = -0,778\text{V}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \lg 0,15 = 0,751\text{V}$$

$\Rightarrow$ Sơ đồ pin: (-) Zn | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,25M) || AgNO_3 (0,15M) | Ag (+)

Cực âm: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

Cực dương: $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$

$\Rightarrow$ Phản ứng trong pin: $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,751 - (-0,778) = 1,529\text{V}$$

Câu 6: Cho pin $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{r})}, \text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_{(\text{l})}$. Tại 25°C sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn là $E^0 = 1,42\text{V}$. Cho biết $F = 96500\text{C/mol}$, giá trị ΔG^0 đối với pin là

A. -299,536 KJ/mol.

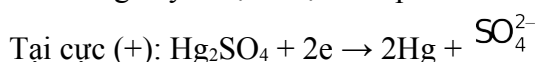
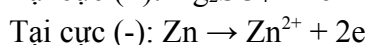
B. 299,536 KJ/mol.

C. -149,768 KJ/mol.

D. 149,768 KJ/mol.

Hướng dẫn giải

Phản ứng xảy ra tại 2 cực của pin:



$$\rightarrow \Delta G^0 = -n.F.E^0 = -2.96500.1,552 = -299536\text{ J/mol} = -299,536\text{ KJ/mol}$$

Câu 7: Cho phản ứng: $\text{Cu}_{(\text{r})} + \text{CuCl}_{2(\text{dd})} \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_{(\text{r})}$.

Nếu trộn một dung dịch chứa CuSO_4 0,2M; NaCl 0,4M với bột Cu lấy dư. Cho biết $T_{\text{CuCl}} = 10^{-7}$,

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,15\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,335\text{V}$, hằng số cân bằng K của phản ứng trên ở 25°C là

A. $5,35 \cdot 10^{-7}$.

B. $5,35 \cdot 10^2$.

C. $5,35 \cdot 10^7$.

D. $5,35 \cdot 10^{-2}$.

Hướng dẫn giải

Ta có:



$$\Rightarrow \Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 \Leftrightarrow -1FE_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 1FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 2 \cdot 0,335 - 0,15 = 0,52\text{V}$$

Ta có:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,15 + 0,059 \lg \frac{0,2}{(10^{-7}/0,4)} = 0,498\text{V} \quad ([\text{Cu}^+] = T_{\text{CuCl}} / [\text{Cl}^-])$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + 0,059 \lg [\text{Cu}^+] = 0,52 + 0,059 \lg (10^{-7}/0,4) = 0,13\text{V} \quad ([\text{Cu}^+] = T_{\text{CuCl}} / [\text{Cl}^-])$$

b) Khi cân bằng:

$$K_1 = 10^{n \Delta E^0 / 0,059} = 5,35 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = (10^{-7})^{-2} = 10^{14}$$

$$\text{Vậy: } K = K_1 \cdot K_2 = 5,35 \cdot 10^7.$$

Câu 8: Thêm V (mL) dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02M vào 100mL dung dịch FeSO_4 0,12M (tại pH = 0 và không đổi trong suốt quá trình phản ứng), thu được dung dịch A. Cho biết:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}; \quad E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,330\text{V}.$$

Giá trị thế khử của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ trong dung dịch A khi V = 50 mL là

A. 0,386V.

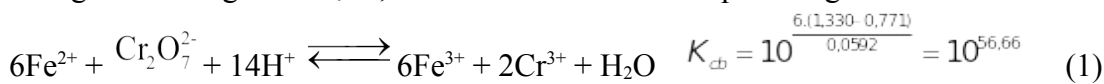
B. 0,771V.

C. 0,170V

D. 0,560V.

Hướng dẫn giải

Trong môi trường acid mạnh, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxi hóa Fe^{2+} theo phản ứng sau:



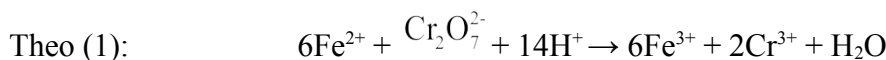
Vì K_{cb} rất lớn nên coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn.

Khi V = 50 mL

Sau khi cho hết 50 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,12 \cdot 100}{100 + 50} = 0,08 \text{ (M)}$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02 \cdot 50}{100 + 50} = \frac{0,02}{3} \text{ (M)}$$



Trước phản ứng (M): 0,08 $\frac{0,02}{3}$

Sau phản ứng (M): 0,04 – 0,04 $\frac{0,04}{3}$

Ở thành phần giới hạn:

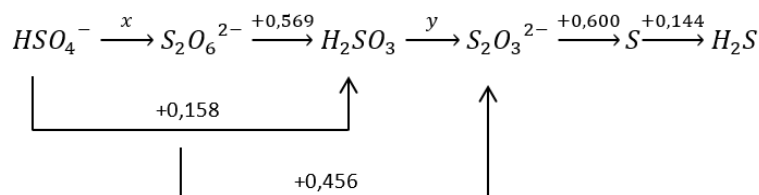
$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,04 \text{ M}; \quad C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,04 \text{ M}; \quad C_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{0,04}{3} \text{ M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,04 \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,04 \text{ M}$

$$\rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 \text{ (V)}$$

Câu 9. Dưới đây là giản đồ Latimer của một chuỗi tiểu phân chứa lưu huỳnh ở pH = 0. Các giá trị thế tính theo Volt:



Giá trị x và y là

A. -0,253V và 0,400V.

B. 0,253V và -0,400V.

C. 0,253V và 0,400V.

D. -0,253V và -0,400V.

Hướng dẫn giải

$$x = \frac{2,0,158 - 0,569}{1} = -0,253 \text{ V}$$

$$y = \frac{3,0,456 - 0,569}{2} = 0,400 \text{ V}$$

Câu 10: Một pin được cấu tạo bởi 2 điện cực: điện cực thứ nhất gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch Cu^{2+} có nồng độ 10^{-2} M ; điện cực thứ 2 gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ có nồng độ 10^{-2} M . Sức điện động của pin ở 25°C là 38 mV. Cho biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$, nồng độ (mol.L^{-1}) của ion Cu^{2+} trong dung dịch ở điện cực âm là

A. $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

B. $5,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

C. $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

D. $5,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Hướng dẫn giải

Điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (0,059/2) \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Mà $[\text{Cu}^{2+}]$ tự do trong dung dịch này thấp hơn so với điện cực Cu^{2+}/Cu còn lại, nên điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ có điện thế < điện cực còn lại và đóng vai trò cực âm.

Ta có pin: (-) Cu | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} 10^{-2} \text{ M}$ || $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$ | Cu (+)

Sức điện động của pin:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(+)} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(-)} = 0,038 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-2}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(-)}} \Rightarrow \lg [\text{Cu}^{2+}]_{(-)} = -3,288$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{(-)} = 5,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Câu 11: Hoà tan 13,68 gam muối MSO_4 vào nước được dung dịch X. Điện phân X (với điện cực trơ, cường độ dòng điện không đổi) trong thời gian t giây, được y gam kim loại M duy nhất ở catot và 0,035 mol khí ở anot. Còn nếu thời gian điện phân là 2t giây thì tổng số mol khí thu được ở cả hai điện cực là 0,1245 mol. Giá trị của y là

A. 4,788.

B. 4,480.

C. 1,680.

D. 3,920.

Hướng dẫn giải

$$\diamond t(\text{s}): n_e = 0,14 \text{ mol}$$

$$\diamond 2t(\text{s}) \Rightarrow n_e = 0,14 \cdot 2 = 0,28 \text{ mol.}$$

Catot (-)	Anot (+)
$\text{M}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{M}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
0,14 $\rightarrow$	0,035 $\rightarrow$
0,07	0,14

Catot (-)	Anot (+)
$\text{M}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{M}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
0,0855 $\leftarrow$ 0,171	
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	0,07 $\leftarrow$
0,109 $\leftarrow$ 0,545	0,28

$$M_{\text{MSO}_4} = \frac{13,68}{0,0855} = 160 \Rightarrow M_M = 64 \Rightarrow y = m_{\text{Cu}} = 64,0,07 = 4,48 \text{ gam}$$

Câu 12. Điện phân dung dịch muối MSO₄ (M là kim loại) với điện cực trơ, cường độ dòng điện không đổi. Sau thời gian t giây, thu được a mol khí ở anot. Nếu thời gian điện phân là 2t giây thì tổng số mol khí thu được ở cả hai điện cực là 2,5a mol. Giả sử hiệu suất điện phân là 100%, khí sinh ra không tan trong nước. Phát biểu nào sau đây **sai**?

- A. Tại thời điểm 2t giây, có bọt khí ở catot.
 B. Tại thời điểm t giây, ion M²⁺ chưa bị điện phân hết.
 C. Dung dịch sau điện phân có pH < 7.
 D. Khi thu được 1,8a mol khí ở anot thì vẫn chưa xuất hiện bọt khí ở catot.

Hướng dẫn giải

❖ t(s)

Catot (-)	Anot (+)
$M^{2+} + 2e \rightarrow M$ $2a \leftarrow 4a \rightarrow 2a$	$2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e$ $a \rightarrow 4a$

❖ 2t (s) $\Rightarrow n_e = 4a.2 = 8a$ mol.

Catot (-)	Anot (+)
$M^{2+} + 2e \rightarrow M$ $3,5a \leftarrow 7a$ $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ $a \leftarrow 0,5a \rightarrow a$	$2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e$ $2a \leftarrow 8a \leftarrow 8a$

- A. Đúng. 2t (s) có 0,5a mol khí H₂ ở catot.
 B. Đúng. Theo 2t (s) thì có 3,5a mol M²⁺; ở t (s) mới có 2a mol M²⁺ bị điện phân nên vẫn còn dư.
 C. Đúng. Sau điện phân có 8a mol H⁺ và a mol OH⁻ $\rightarrow$ dư 7a mol H⁺ nên dung dịch có pH < 7.
 D. Sai. Khi $n_{O_2} = 1,8a(\text{mol}) \Rightarrow n_e = 7,2a(\text{mol}) \Rightarrow n_{H_2} = 7,2a - 7a = 0,2a \text{ mol} \Rightarrow$ Catot đã có bọt khí.

Câu 13. Điện phân dung dịch X chứa a mol CuSO₄ và 0,2 mol KCl (điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không đổi) trong thời gian t giây, thu được 2,464 lít khí ở anot (đktc). Nếu thời gian điện phân là 2t giây thì tổng thể tích khí thu được ở cả hai điện cực là 5,824 lít (đktc). Biết hiệu suất điện phân 100%, các khí sinh ra không tan trong dung dịch. Giá trị của a là

- A. 0,15. B. 0,24. C. 0,26. D. 0,18.

Hướng dẫn giải

❖ t(s): $n_{\text{khí}} = 0,11$ mol

Catot (-)	Anot (+)
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e$ $0,2 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$ $2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e$ $0,01 \rightarrow 0,04$

❖ 2t (s) $\Rightarrow n_e = 0,24.2 = 0,48$ mol; $n_{\text{khí}} = 0,26$ mol

Catot (-)	Anot (+)
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ <u>0,15</u> $\leftarrow 0,3$ $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ $0,18 \leftarrow 0,09$	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e$ $0,2 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$ $2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e$ $0,07 \leftarrow$ 0,28

Câu 14. Điện phân 200 ml dung dịch hỗn hợp gồm CuSO₄ 0,3M và NaCl 1M (điện cực trơ, màng ngăn xốp, hiệu suất điện phân 100%, bỏ qua sự hòa tan của khí trong nước và sự bay hơi của nước) với cường độ dòng điện không đổi 0,5A trong thời gian t giây. Dung dịch sau điện phân có khối lượng giảm 9,56 gam so với dung dịch ban đầu. Giá trị của t là

- A. 27020. B. 30880. C. 34740. D. 28950.

Hướng dẫn giải

❖ $n_{\text{CuSO}_4} = 0,2.0,3 = 0,06 \text{ mol}; n_{\text{NaCl}} = 0,2.1 = 0,2(\text{mol}).$

Catot (-)	Anot (+)
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ $0,06 \rightarrow 0,12 \rightarrow 0,06$ $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ $0,08 \rightarrow 0,04$ $\frac{x - 0,12}{2}$ $x - 0,12 \rightarrow$	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e$ $0,2 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$ $x \rightarrow 0,5x \rightarrow x$

- Giả sử bên anot Cl⁻ điện phân hết $\Rightarrow m_{\text{dd giảm}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{H}_2} = 0,06.64 + 0,1.71 + 0,04.2 = 11,02 > 9,56 \Rightarrow$ Vô lí $\Rightarrow$ Bên anot Cl⁻ chưa điện phân hết.

$$\Rightarrow m_{\text{dd giảm}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{H}_2} = 64.0,06 + 71.0,5x + 2. \frac{x-0,12}{2} = 9,56 \Rightarrow x = 0,16 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_e = x = 0,16 = \frac{0,5t}{96500} \Rightarrow t = 30880(\text{s})$$

Câu 15. Điện phân 200 ml dung dịch gồm CuSO_4 1,25M và NaCl a mol/l (điện cực trơ, màng ngăn xốp, hiệu suất điện phân 100%, bỏ qua sự hòa tan của khí trong nước và sự bay hơi của nước) với cường độ dòng điện không đổi 2A trong thời gian 19300 giây. Dung dịch thu được có khối lượng giảm 24,25 gam so với dung dịch ban đầu. Giá trị của a là

A. 0,75.

B. 0,50.

C. 1,00.

D. 1,50.

Hướng dẫn giải

$$\diamond n_e = It/F = 0,4 \text{ mol}; n_{\text{CuSO}_4} = 0,2.1,25 = 0,25 \text{ mol}; n_{\text{NaCl}} = 0,2a (\text{mol}).$$

Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $0,25 > 0,4 \rightarrow 0,2$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,2 \leftarrow 0,4$ $0,2a \rightarrow 0,1a \rightarrow 0,2a$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$ $0,4 - 0,2a$ $\underline{\quad\quad\quad}$ $4 \leftarrow 0,4 - 0,2a$

- Giả sử bên anot chỉ có Cl^- điện phân $\Rightarrow m_{\text{dd giảm}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Cl}_2} = 0,2.64 + 0,2.71 = 27 > 24,25 \Rightarrow$ Vô lí

$\Rightarrow$ Bên anot Cl^- điện phân hết, nước đã điện phân

$$\Rightarrow m_{\text{dd giảm}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{O}_2} = 64.0,2 + 71.0,1a + 32. \frac{0,4-0,2a}{4} = 24,25 \Rightarrow a = 1,5$$

Câu 16. Điện phân dung dịch X chứa m gam hỗn hợp $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và NaCl với điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không đổi $I = 2,5\text{A}$. Sau 9264 giây, thu được dung dịch Y (vẫn còn màu xanh) và hỗn hợp khí ở anot có tỉ khối so với H_2 bằng 25,75. Mặt khác, nếu điện phân X trong thời gian t giây thì thu được tổng số mol khí ở hai điện cực là 0,11 mol (số mol khí thoát ra ở điện cực này gấp 10 lần số mol khí thoát ra ở điện cực kia). Giả thiết hiệu suất điện phân là 100%, các khí sinh ra không tan trong nước và nước không bay hơi trong quá trình điện phân. Giá trị của m là

A. 30,54.

B. 27,24.

C. 29,12.

D. 32,88.

Hướng dẫn giải

$$\diamond 9264 (\text{s}): n_e = 0,24 \text{ mol}$$

$$\diamond t (\text{s})$$

Catot (-)	Anot (+)	Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,08 \leftarrow 0,04 \rightarrow 0,08$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $0,15 \leftarrow 0,3$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ $0,02 \leftarrow 0,01$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,08 \leftarrow 0,04 \rightarrow 0,08$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$ $0,06 \rightarrow$ $0,24$

$$\begin{cases} n_{\text{Cl}_2} = x \text{ mol} \\ n_{\text{O}_2} = y \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{BTe: } 2x + 4y = 0,24 \\ \overline{M}_{\text{khY}} = 51,5 \xrightarrow{\text{đề cho}} x = y \end{cases} \Rightarrow x = y = 0,04 \text{ mol}.$$

- Tại 9264 (s):

$$\begin{cases} n_{\text{khYanot}} + n_{\text{khYcatot}} = 0,11 \\ \frac{n_{\text{khYanot}}}{n_{\text{khYcatot}}} = 10 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{khYanot}} = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{O}_2} = 0,06 \text{ mol} \\ n_{\text{khYcatot}} = n_{\text{H}_2} = 0,01 \text{ mol} \end{cases}$$

- Tại t(s):

$$n_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,15 \text{ mol}; n_{\text{NaCl}} = n_{\text{Cl}^-} = 0,08 \text{ mol} \Rightarrow m = 32,88 \text{ gam}$$

Câu 17. Điện phân dung dịch X gồm CuSO_4 và KCl (tỉ lệ mol tương ứng là 1: 5) với điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không đổi $I = 2\text{A}$. Sau 1930 giây, thu được dung dịch Y và hỗn hợp khí gồm H_2 và Cl_2 (có tỉ khối so với H_2 là 24). Mặt khác, nếu điện phân X trong thời gian t giây thì khối lượng dung dịch giảm 2,715 gam. Giả thiết hiệu suất điện phân là 100%, các khí sinh ra không tan trong nước và nước không bay hơi trong quá trình điện phân. Giá trị của t là

A. 3860.

B. 5790.

C. 4825.

D. 2895.

Hướng dẫn giải

❖ 1930 (s): $n_e = 0,04 \text{ mol}$

❖ t (s)

Catot (-)	Anot (+)	Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $0,01 \leftarrow 0,02$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ $0,02 \leftarrow 0,01$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,04 \leftarrow 0,02 \leftarrow$ $0,04$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $0,01 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,01$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow +$ 2OH^- $2x \leftarrow x$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,05 \rightarrow 0,025 \rightarrow 0,05$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$ $y \rightarrow$ $4y$

- Tại 1930 (s): $n_{\text{Cl}_2} = 0,02 \text{ (mol)} \xrightarrow{\text{Tiêu hao}} n_{\text{H}_2} = 0,01 \text{ (mol)} \xrightarrow{n_e} n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{Cl}^-} = 0,05 \text{ mol}$.

- Tại t(s): Giả sử Cl^- điện phân vừa hết

$$\Rightarrow m_{\text{dd giảm}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{H}_2} = 0,01.64 + 0,025.71 + 0,015.2 = 2,445 < 2,715$$

$\Rightarrow \text{Cl}^-$ điện phân hết, H_2O đã tham gia điện phân.

$$\begin{cases} n_{\text{H}_2} = x \text{ mol} \\ n_{\text{O}_2} = y \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{Bte: } 0,02 + 2x = 0,05 + 4y \\ m_{\text{dd giảm}} = 0,01.64 + 0,025.71 + 2x + 32y = 2,715 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,03 \\ y = 0,0075 \end{cases} \Rightarrow n_e = 0,08 \Rightarrow t = 3860 \text{ s}$$

Câu 18. Điện phân dung dịch X gồm 0,2 mol NaCl và a mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (với các điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không thay đổi), thu được dung dịch Y có khối lượng giảm 17,5 gam so với khối lượng của X. Cho m gam Fe vào Y đến khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được dung dịch Z, khí NO (sản phẩm khử duy nhất của N^{+5}) và (m - 0,5) gam hỗn hợp kim loại. Giả thiết hiệu suất điện phân là 100%, nước bay hơi không đáng kể. Giá trị của a là

A. 0,20.

B. 0,15.

C. 0,25.

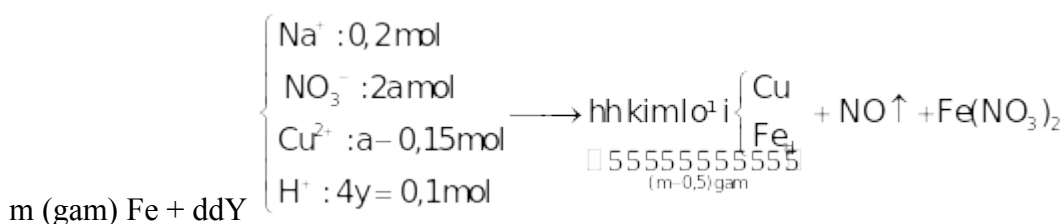
D. 0,35.

Hướng dẫn

Vì dung dịch Y sau điện phân tác dụng với Fe thu được khí NO $\Rightarrow$ Anot có H_2O điện phân tạo H^+ ; sau phản ứng thu được hỗn hợp kim loại $\Rightarrow$ Y chứa $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow$ Catot Cu^{2+} chưa điện phân hết.

Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ Pư: $x \rightarrow 2x \rightarrow x$ dư: $a - x$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$ $0,2 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e$ $y \rightarrow 4y$

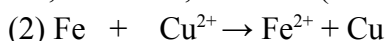
Ta có hệ
$$\begin{cases} m_{\text{dd giảm}} = 64x + 0,1.71 + 32y = 17,5 \\ \text{Bte: } 2x = 4y + 0,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \text{ mol} \\ y = 0,025 \text{ mol} \end{cases}$$



Vì kim loại dư nên sau phản ứng chỉ thu được muối Fe^{2+} .

PTHH: (1) $3\text{Fe}_{\text{dư}} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$$0,0375 \leftarrow 0,1 \quad 2a \text{ (} a > 0,15 \Rightarrow \text{NO}_3^- \text{ dư)}$$



$$a - 0,15 \leftarrow a - 0,15 \rightarrow a - 0,15 \text{ (mol)}$$

$$m_{\text{kim loại giảm}} = m_{\text{Fe tan}} - m_{\text{Cu tạo thành}} \Rightarrow 56(0,0375 + a - 0,15) - 64(a - 0,15) = 0,5 \Rightarrow a = 0,35 \text{ mol}$$

Câu 19. Hòa tan hoàn toàn m gam hỗn hợp CuSO_4 và n (mol) NaCl vào nước, thu được dung dịch X. Tiến hành điện phân X với các điện cực trơ, màng ngăn xốp, dòng điện có cường độ không đổi. Tổng số mol khí thu được trên cả hai điện cực (n) phụ thuộc vào thời gian điện phân (t) được mô tả như đồ

thị bên (đồ thị gấp khúc tại các điểm M, N). Giả thiết hiệu suất điện phân là 100%, bỏ qua sự bay hơi của nước. Giá trị của m là

A. 2,77.

B. 7,57.

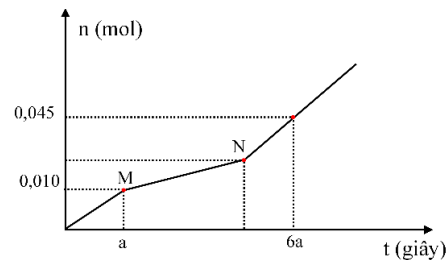
C. 5,97.

Hướng dẫn giải

Đoạn 1 dốc hơn đoạn 2 $\Rightarrow$ Tại M: Cl^- hết, Cu^{2+} dư

- Tại a (s): $n_e = n_{\text{Cl}^-} = 2n_{\text{Cl}_2} = 0,02 \text{ mol}$ (a giây)

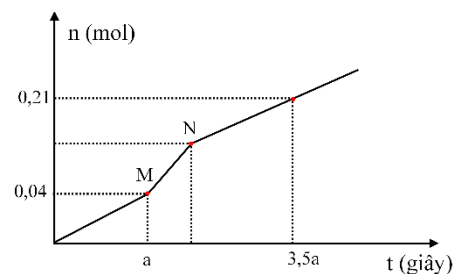
- Tại 6a (s) $\Rightarrow n_e = 0,12 \text{ mol}$.



Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$
$0,05 \leftarrow 0,1$	$0,02 \quad 0,01 \quad 0,02$
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$
$0,02 \leftarrow 0,01$	$0,025 \rightarrow 0,1$

$$m = 0,05.160 + 0,02.58,5 = 9,17 \text{ gam.}$$

Câu 20. Hòa tan hoàn toàn m gam hỗn hợp CuSO_4 và NaCl vào nước, thu được dung dịch X. Tiến hành điện phân X với các điện cực trơ, màng ngăn xốp, dòng điện có cường độ không đổi. Tổng số mol khí thu được trên cả hai điện cực (n) phụ thuộc vào thời gian điện phân (t) được mô tả như đồ thị bên (đồ thị gấp khúc tại các điểm M, N). Giả sử hiệu suất điện phân là 100% bỏ qua sự bay hơi của nước. Giá trị của m là:



A. 17,84.

B. 11,08.

C. 13,42.

D. 15,76.

Hướng dẫn giải

Đoạn 2 dốc hơn đoạn 1 $\Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ hết tại a giây.

a (s); $n_e = 0,08$		3,5a (s): $n_e = 0,28 \text{ mol}$	
Catot (-)	Anot (+)	Catot (-)	Anot (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ 0,04 ← 0,08	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ 0,04 0,08	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ 0,04 → 0,08 $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 0,2 → 0,1	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ 2x x 2x $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$ y 4y

$$\begin{cases} x + y = 0,21 - 0,1 \\ 2x + 4y = 0,28 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,08 \\ y = 0,03 \end{cases} \Rightarrow m = 160.0,04 + 58,5.0,16 = 15,76 \text{ gam}$$