**CHUYÊN ĐỀ: PIN ĐIỆN HÓA – ĐIỆN PHÂN**

MỤC LỤC

[A. PIN GALVANI: 1](#_Toc195101185)

[I. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN – PIN GALVANI 1](#_Toc195101186)

[II. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN: 5](#_Toc195101187)

[III. THẾ ĐIỆN CỰC: 7](#_Toc195101188)

[IV. MỘT SỐ ỨNG DỤNG: 9](#_Toc195101189)

[VI. CÁC BÀI TẬP ĐƠN GIẢN VỀ PIN ĐIỆN 13](#_Toc195101190)

[VII. BÀI TẬP TRONG CÁC ĐỀ THI 25](#_Toc195101191)

[VIII. BÀI TẬP TỰ LUYỆN 37](#_Toc195101192)

[B. ĐIỆN PHÂN 72](#_Toc195101193)

[PHẦN I: LÝ THUYẾT VỀ ĐIỆN PHÂN 72](#_Toc195101194)

[**1.** **Định nghĩa điện phân.** 72](#_Toc195101195)

[**3.** **Điện phân chất điện li nóng chảy** 74](#_Toc195101196)

[**4.** **Điện phân dung dịch chất điện li trong nước** 75](#_Toc195101197)

[**5.** **Định luật Faraday** 77](#_Toc195101198)

[**7. Mật độ dòng.** 79](#_Toc195101199)

[**8.Ứng dụng của sự điện phân** 79](#_Toc195101200)

[PHẦN II: CÁC BÀI TẬP ĐƠN GIẢN VỀ ĐIỆN PHÂN 79](#_Toc195101201)

[PHẦN III: CÁC BÀI TẬP NÂNG CAO VỀ ĐIỆN PHÂN 81](#_Toc195101202)

[PHẦN IV: BÀI TẬP TỪ CÁC ĐỀ THI HSG CHÍNH THỨC CỦA TỈNH, OLYMIPIC,… 84](#_Toc195101203)

[PHẦN V: BÀI TẬP CÓ THÔNG TIN ỨNG DỤNG THỰC TẾ 113](#_Toc195101204)

[PHẦN VI: BÀI TẬP TRẮC NGHIỆM 125](#_Toc195101205)

# A. PIN GALVANI:

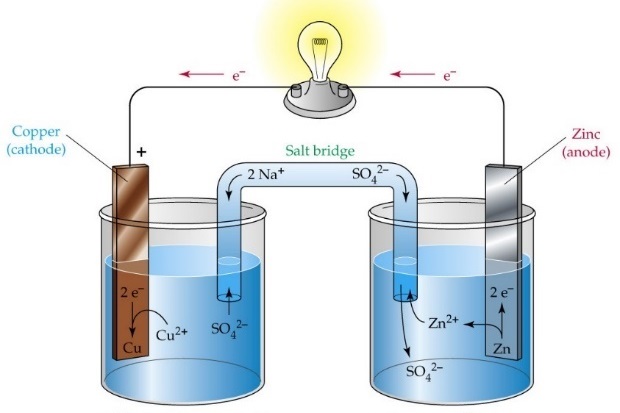
## I. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN – PIN GALVANI

**I.1. Pin Galvani**

Hoá năng của phản ứng oxi hoá khử có thể chuyển thành nhiệt năng hay điện năng tuỳ thuộc vào cách tiến hành phản ứng. Ví dụ, với phản ứng: Zn + cuSO4 → Cu + ZnSO4

nếu thực hiện phản ứng bằng cách nhúng thanh kẽm vào dung dịch CuSO4 (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 (ΔHo = -51,82 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 CuSO4.

Nhưng nếu nhúng thanh Zn vào dung dịch muối kẽm (ví dụ dung dịch ZnSO4 1 M), nhúng thanh đồng vào dung dịch muối đồng (ví dụ dung dịch CuSO4 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, KNO3… 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 Cu2+ mà phải đi qua một dây dẫn điện (mạch ngoài) làm phát sinh dòng điện. Ở đây, hoá năng đã chuyển thành điện năng. Một thiết bị như vậy được gọi là một **pin Galvani**  hay một **nguyên tố Galvani**.

(

***Hình 1. Pin Galvani Cu – Zn***

**\**Giải thích hoạt động của pin:***

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

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

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

Zn – 2e ⇌ Zn2+ hay: Zn ⇌ Zn2+ + 2e (1)

Khi nhúng thanh Zn vào dung dịch, quá trình (1) xảy ra, các nguyên tử ở bề mặt thanh kim loại sẽ chuyển thành Zn2+ 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 Zn2+) 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 Zn2+/Zn.

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

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

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

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

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

- Ở điện cực Cu: do có thêm electron chuyển từ điện cực Zn sang nên cân bằng Cu⇌Cu2++2e (2) sẽ chuyển dịch sang trái, nghĩa là các ion Cu2+ 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 Cu2+: Cu2+ + 2e ⇌ Cu (3)

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

\* Quá trình oxi hoá: Zn – 2e ⇌ Zn2+ (1) xảy ra trên điện cực Zn (điện cực âm)

\* Quá trình khử: Cu2+ + 2e ⇌ Cu (3) xảy ra trên điện cực Cu (điện cực dương)

Phương trình oxi hoá khử xảy ra trong pin:

Zn + Cu2+ ⇌ Zn2+ + Cu ↓

Phản ứng này giống hệt phản ứng xảy ra khi cho Zn tác dụng trực tiếp với dung dịch CuSO4. 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 Zn2+ trong dung dịch ở điện cực kẽm, còn sự chuyển Cu2+ thành kết tủa đồng sẽ làm dư ion âm SO42- 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 cu2+ kết tủa hết.

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

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

(-) Zn ⎪ ZnSO4 ⏐⏐ CuSO4 ⎪ Cu (+)

Hay: (-) Zn ⎪ Zn2+ ⏐⏐ Cu2+ ⎪ Cu (+)

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

(-) M1 ⎪ M1n+ ⏐⏐ M2m+ ⎪ M2 (+)

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 Mn+. Trên bề mặt điện cực có cân bằng

Mn+ + ne ⇔ M0.

Điện cực kim loại được ký hiệu là : M0 ⎮ Mn+, C

Ví dụ : Zn ⎮ Zn2+, C Cu ⎮ Cu2+, C

C : là nồng độ mol/l của Mn+ trong dung dịch , đối với điện cực chuẩn C = 1M

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

Nhúng một thanh platin vào dung dịch có cặp oxh/kh , 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 .

OXH + n e ⇔ KH

Làm cho thanh platin tích điện dương , dung dịch tích điện âm và điện cực có thế 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 .

Kh - ne ⇔ Oxi

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 oxh – kh thường được gọi tắt là thế oxh – kh

Ví dụ : khi nhúng thanh platin vào dung dịch có chứa đồng thời hai muối FeSO4 và Fe2(SO4)3 tức là dung dịch có cặp oxh – kh Fe3+/Fe2+ ta được điện cực oxh – kh có ký hiệu là : ( Pt ) Fe3+/ Fe2+ và phản ứng điện cực là : Fe3+ + e ⇔ Fe2+

**3. Điện cực calomen:** Điện cực gồm thuỷ ngân ( Hg ), calomen ( Hg2Cl2) và dung dịch chứa chất điện ly có ion Cl- ( KCl, NaCl … ).

Phản ứng oxh – 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 day dẫn ra ngoài )

Hg2Cl2 + 2e ⇔ 2Hg + 2Cl-

Điện cực calomen ký hiệu là : Hg ⎮ Hg2Cl2 ⎮ Cl-, 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 oxh – kh . Điện cực gồm một tấm Pt phủ muội platin nhúng vào dung dịch axít 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 :

Pt ⎮ H2, 1 atm ⎮ H+, 1M và phản ứng điện cực là H2 ⇔ 2H+ + 2e

## 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:

**Epin  = 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: Ox + ne ⇌ Kh sẽ chuyển dịch mạnh về phía phải, làm hằng số cân bằng K =  có giá trị lớn nên

**ΔG0 = -RT.lnK** 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.ΔE

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

**ΔG = - nF.E**

Ta thấy: khi **dạng oxi hoá của cặp Ox/Kh càng mạnh**, cân bằng: Ox + ne ⇌ 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: EOx/Kh.

Thế khử tiêu chuẩn EoOx/Kh của các cặp Ox/Kh đựơc tính ở điều kiện:

T = 298oK; P = 1 atm = 101,325 kPa; [Ox] = [Kh] = 1 M

Theo quy ước: **Eo2H+/H2 = 0** (V).

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

Từ hệ thức: ΔG = ΔGo + RTlnK

Ta có: - nF.E = - nF.Eo + RTlnK , với E là thế khử ở điều kiện bất kỳ.

⇒ **E = Eo - lnK** hay: **E = Eo - ln**

Trong biểu thức trên, nếu: R = 1,987 cal/mol.K thì F = 23060 cal

R = 8,314 J/mol.K thì F = 96500 J

Nếu T = 298oK, thay ln = 2,303lg và các giá trị R, F vào biểu thức trên, ta có:

E = Eo - lg

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

- Với các cặp Ox/Kh kiểu: Mn+ + ne = M(r) , phương trình Nernst có dạng: E = Eo - lg

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

MnO4- + 8 H+ + 5e = Mn2+ + 4 H2O

BrO3- + 3 H2O + 6e = Br- + 6 OH-

thì: EMnO4-/Mn2+= EoMnO4-/Mn2+ - lg 

EBrO3-/Br-= EoBrO3-/Br- - lg 

- Nếu có chất khí, ví dụ phản ứng: 2 H3O+ + 2e = H2 (k) + 2 H2O

thì: E H3O+/H2 = EoH3O+/H2 - lg  , với PH2 là áp suất riêng phần của H2 (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 Zn2+ 1 M.

Điện cực chuẩn của cặp Fe3+/Fe2+ là điện cực gồm dây Pt nhúng trong dung dịch có [Fe3+] = [Fe2+] = 1 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: AgCl ↓ + e ⇌ Ag + 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: Hg2Cl2 + 2e ⇌ 2 Hg + 2 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 nữa phản ứng oxh – 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 nữa phản ứng oxh – kh .

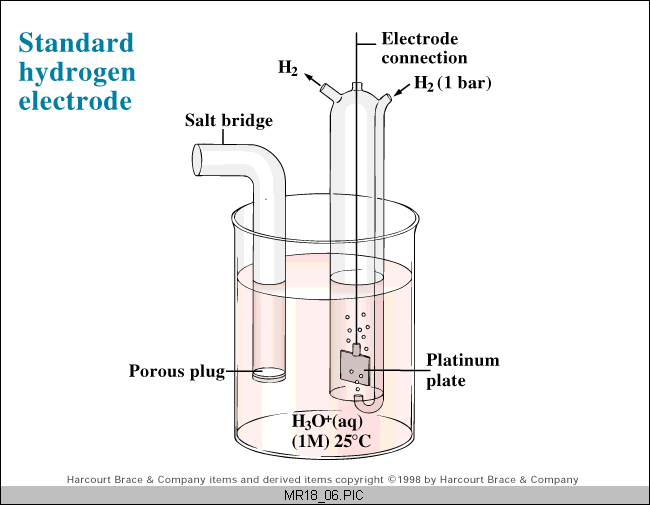
Vì vậy , muốn thành lập một thang thế điện cực , người ta phải chọn một điện cực tham chiếu với một thế điện cực qui ước xác định làm mốc sau đó đo hiệu số điện thế giữa điện cực cần xét và điện cực tham chiếu. Trên cơ sở đó người ta xác định thế điện cực riêng tương đối của các điện cực khác.

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 t0C = 250C ; PH2 = 1atm và [ H+] = 1mol/l. Thế điện cực này được qui ước bằng 0 **EoH+/H2 = 0,0 V.**

Phản ứng ở điện cực hydrogen: 2 H+(dd) + 2e ⇌ H2 (k)



***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 )

Pt , H2 ⎮ H+ ⎮⎮ Mn+ ⎮ M

PH2 = 1atm ; [ H+] = [ Mn+] = 1mol/l

**III.5. Thế điện cực oxh/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 )

Pt , H2 ⎮ H+ ⎮ ⎮ oxh, kh ⎮ Pt PH2 = 1atm [ H+] = [ oxh ] = [ kh ] = 1mol/l

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

Pt , H2 ⎮ H+ ⎮ ⎮ Zn2+ ⎮ Zn PH2 = 1atm ; [ H+] = [ Zn2+] = 1mol/l

Thực nghiệm cho thấy khi pin làm việc , ở mạch ngoài electron chuyễn 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

E0 = E0+ - E0- = E0(H+/H2) - E0(Zn2+/Zn) = 0 – E0(Zn2+/Zn) = 0,763V

Vậy : E0(Zn2+/Zn) = -0,763V

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 Zn – 2e = Zn2+

Ở cực dương( điện cực tiêu chuẩn hydro) ion H+ bi khử 2H+ +2e = H2

Vậy phản ứng xảy ra khi pin làm việc là : Zn + 2H+ = Zn2+ + H2

**Ví dụ :** Đo thế điện cực của cặp Fe3+/Fe2+. Ta lập pin

Pt , H2 ⎮ H+ ⎮ ⎮ Fe3+, Fe2+ ⎮ Pt PH2 = 1atm [ H+] = [ Fe3+ ] = [ Fe2+ ] = 1mol/l

Thực nghiệm cho thấy khi pin làm việc , ở mạch ngoài electron chuyễn 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

E0 = E0+ - E0- = E0(Fe3+/Fe2+) – E0(H+/H2) = E0(Fe3+/Fe2+) – 0 = 0,771V

Vậy E0(Fe3+/Fe2+) = + 0,771V

Ở cực dương ( + ) : xảy ra sự khử ion Fe3+ Fe3+ + 1e = Fe2+

Ở cực âm ( - ) : xảy ra sự oxi hóa H2 - 2e = 2H+

Phản ứng khi pin làm việc : H2 + 2Fe3+ = 2Fe2+ + 2H+

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 trong sau về tính hoạt động của các cặp oxh/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 oxh/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

E0(Oxh1/Kh1) < E0(Oxh2/Kh2) : phản ứng Oxh2 + Kh1 = Kh2 + Oxh1

## IV. MỘT SỐ ỨNG DỤNG:

**IV.1. Chiều của phản ứng oxi hoá khử**

Giả sử có hai cặp Ox/Kh: (1) Ox1 + n1e = Kh1 ; E1

(2) Ox2+ n2e = Kh2 ; E2 < E1

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

(I) n2Ox1 + n1Kh2 = n1Ox2 + n2Kh1

(II) n1Ox2 + n2Kh1 = n2Ox1 + n1Kh2

Ta có:

* (I) = n2.(1) – n1.(2) ⇒ ΔGI = n2.ΔG1 - n1.ΔG2 =

= - n2.n1F.E1 – (- n1.n2F.E2 ) = - n2.n1F (E1 – E2) < 0

(vì E2 < E1), nên phản ứng (I) tự xảy ra.

* (II) = n1.(2) – n2.(1) ⇒ ΔGII = n1.ΔG2 - n2.ΔG1 =

= - n1.n2F.E2 – (- n2.n1F.E1 ) = - n2.n1F (E2 – E1) > 0

(vì E2 < E1), nên phản ứng (II) không xảy ra.

Vậy:

**Nếu có hai cặp Ox1/Kh1, E1 và Ox2/Kh2, E2 với E1 > E2 thì phản ứng oxi hoá khử giữa chúng sẽ xảy ra theo chiều: Ox1 + Kh2 = Ox2 + Kh1**

**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: Cu2+/Cu và Zn2+/Zn với EoCu2+/Cu = 0,35 V; EoZn2+/Zn = - 0,76 V. Hãy viết phản ứng xảy ra giữa hai cặp Ox/Kh đó ở điều kiện tiêu chuẩn.

*Giải:*

EoCu2+/Cu > EoZn2+/Zn nên Zn có tính khử mạnh hơn Cu, Cu2+ có tính oxi hoá mạnh hơn Zn2+, ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra là:

Cu2+ + Zn = Zn2+ + Cu

***Ví dụ 2:*** Nếu trộn lẫn hai dung dịch có chứa các cặp oxi hoá khử: Cl2/2Cl- và I2/2I- ở điều kiện tiêu chuẩn thì sẽ xảy ra phản ứng gì? Biết: EoCl2/2Cl- = 1,36 V; EoI2/2I- = 0,54 V.

***Giải:***

EoCl2/2Cl- > EoI2/2I- nên Cl2 có tính oxi hoá mạnh hơn I2, I- có tính khử mạnh hơn Cl-. Phản ứng xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn là: Cl2 + 2I- = I2 + 2Cl-.

***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 thế 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:

M(r) + n H+ = Mn+ + H2 (\*)

Phản ứng này bao gồm hai bán phản ứng:

(1) 2 H+ + 2e = H2 ; Eo2H+/H2 = 0 (V) = Eo1

(2) Mn+ + ne = M(r) ; Eo Mn+/M = Eo2

Ta có: (\*) = (1) – (2)

Ở điều kiện tiêu chuẩn: ΔGo\* = ΔGo1 - ΔGo2 =

= -.2F.Eo1 – (- nF.Eo2) = nF.Eo2

Để phản ứng (\*) tự xảy ra, ta phải có: ΔGo\* < 0 hay Eo2 < 0.

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

***Ví dụ 4****:* Cho: Fe3+ + e ⇌ Fe2+ ; Eo = 0,77 V

Br2 + 2e ⇌ 2 Br - ; Eo = 1,08 V

Hỏi ở điều kiện tiêu chuẩn Fe3+ có thể oxi hoá Br2 thành Br- không?

*Giải:*

EoBr2/2Br-> EoFe3+/Fe2+ nên ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng giữa hai cặp oxi hoá khử này sẽ tự xảy ra theo chiều: Br2 + 2 Fe2+ = 2 Br - + 2 Fe3+

Nghĩa là Fe3+ không thể oxi hoá Br2 thành Br-.

***Giải cách khác:***

Nếu Fe3+ có thể oxi hoá Br2 thành Br-, ta có phản ứng: 2 Fe3+ + 2 Br - = 2 Fe2+ + Br2

Phản ứng trên có:

ΔGo = 2.ΔGoFe3+/Fe2+ - ΔGoBr2/2Br- = - 2F.EoFe3+/Fe2+ + 2F.EoBr2/2Br- = - 2F(EoFe3+/Fe2+ - EoBr2/2Br-) =

= - 2F(0,77 - 1,08) = -2F(-0,31) > 0 : phản ứng trên không thể xảy ra.

***Ví dụ 5:*** Xác định chiều của phản ứng: 2 Hg + 2 Ag+ ⇌ 2 Ag + Hg22+

Ở các điều kiện sau: a/ [Ag+] = 10-4 M ; [Hg22+] = 0,1 M

b/ [Ag+] = 0,1 M ; [Hg22+] = 10-4 M

Biết: EoHg22+/2Hg = 0,79 V ; EoAg+/Ag = 0,80 V.

***Giải:***

Phản ứng trên gồm hai bán phản ứng: Hg22+ + 2 e⇌ 2 Hg ; EoHg22+/2Hg = 0,79 V = Eo1

Ag+ + e ⇌ Ag ; EoAg+/Ag = 0,80 V = Eo2

a/ [Ag+] = 10-4 M ; [Hg22+] = 0,1 M

EHg22+/2Hg = Eo1 - lg = 0,79 - lg= 0,76 V

EAg+/Ag = Eo2 – 0,059 lg = 0,80 – 0,059 lg = 0,56 V

Như vậy: EHg22+/2Hg > EAg+/Ag nên phản ứng trên xảy ra theo chiều nghịch.

b/ [Ag+] = 0,1 M ; [Hg22+] = 10-4 M

EHg22+/2Hg = Eo1 - lg = 0,79 - lg= 0,67 V

EAg+/Ag = Eo2 – 0,059 lg = 0,80 – 0,059 lg = 0,74 V

Như vậy: EAg+/Ag > EHg22+/2Hg nên phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận.

***Ví dụ 6:***Cho phản ứng: H3AsO4 + 2 H+ + 2 I- ⇌ HAsO2 + 2 H2O + I2

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

Biết: EoH3AsO4+2H+ / HAsO2+2H2O = 0,56 V = Eo1

EoI2/2I- = 0,54 V = Eo2

***Giải:***

Phản ứng: H3AsO4 + 2 H+ + 2 I- ⇌ HAsO2 + 2 H2O + I2

Bao gồm hai bán phản ứng: H3AsO4 + 2 H+ + 2e ⇌ HAsO2 + 2 H2O ; E1

I2 + 2e ⇌ 2 I- ; E2 = Eo2 = 0,54 V

a/ Ở điều kiện tiêu chuẩn khi pH = 0,1: [H+] = 10-0,1 M

E1 = Eo1 - lg  = 0,56 - lg = 0,554 V > Eo2

Nên phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

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

E1 = Eo1 - lg = 0,56 - lg = 0,32 V < Eo2

Nên phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

***Ví dụ 7:*** Xét chiều của phản ứng: 2 Cu2+ + 4 I- ⇌ 2 CuI (r) + I2 (r) ở 298oK, trong dung dịch có [Cu2+] = 1 M; [I-] = 0,1 M. Biết: EoI2/2I- = 0,54 V; EoCu2+/Cu+ = 0,15 V; TCuI = 1.10-12.

***Giải:***

EI2/2I- = EoI2/2I- - lg [I-]2 = 0,54 - lg(0,1)2 = 0,60 V

ECu2+/Cu+ = EoCu2+/Cu+ - 0,059 lg  = 0,15 - 0,059 lg = 0,15 - 0,059 lg = 0,80 V

ECu2+/Cu+ > EI2/2I- 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 H2 – Pu, điện cực Pu3+/Pu là điện cực âm. Do đó:

Eopin =Eo+ - Eo-­ = 0 - EoPu3+/Pu

⇒ EoPu3+/Pu = - Eopin = - 2,03 V

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

Pu3+ + 3 e = Pu EoPu3+/Pu = - 2,03 V

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

Pu – 3e = Pu3+ EoPu/Pu3+ = + 2,03 V

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/Hg2Cl2, 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/Cu2+; Mg/Mg2+, (Pt)Cl2/Cl-

1. 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.
2. Cho EoMg/Mg = -2,363V, EoCl/Cl = 1,36V; Eo= 0,34V.

Hãy xác định lại sơ đồ pin để đúng theo qui ước Eo > 0.

*Hướng dẫn:*

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

**(Pt) H2 (P = 1atm)| H+ (C = 1M) ║ Cu2+ (C = 1)|Cu**  (1)

Anot (-) : qt oxi hoá : H2  2H+ + 2e

Catot (+) : qt khử : Cu2+ + 2e  Cu

→ Phản ứng trong pin: H2 + Cu2+  2H+ + Cu

**(Pt) H2 ( PH= 1atm)│H+ (CH=1M) ║ Mg2+ (C=1M)│Mg**  (2)

Anôt (-) : qt oxi hoá: H2  2H+ + 2e

Catôt (+): qt khử: Mg2+ + 2e  Mg

→ Phản ứng trong pin: H2 + Mg2+  2H+ + Mg

**(Pt) H2 ( PH= 1at)│H+ (CH=1M) ║Cl- (C=1M)│Cl2 (Pt)**  (3)

(-) Anôt: qt OXH: H2  2H+ + 2e

(+) Catôt: qt khử : Cl2 + 2e  2Cl-

→ Phản ứng trong pin: Cl2 + H2  2H+ + 2Cl-

c) Dựa vào thế của EoOXH/Khử

EoOXH/Khử > Eo = 0 ⇒ thì sơ đồ pin không thay đổi và phản ứng trong pin trùng với chiều qui ước.

2H+/H2

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

E0 < 0 → pin (2) được viết lại:

Mg2+/Mg

**Mg│Mg2+ (C=1M) ║ H+ (CH=1M)│ H2 (Pt)**

Phản ứng ở điện cực và trong pin:

(-) Anôt: Mg  Mg2+ + 2e

(+) Catôt: 2H+ + 2e  H2

Phản ứng trong pin: Mg+ 2H+  Mg2+ + H2

**Bài 2**

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

Mn+ + ne M

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| E0  Mn+/M | K | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Ni |
| -2,92 | -2,71 | -2,37 | -1,66 | -0,76 | -0,44 | -0,23 |
| E0  Mn+/M | Sn | Pb | H | Cu | Ag | Pt | Au |
| -0,14 | -0,13 | 0,00 | 0,34 | 0,80 | 1,20 | 1,50 |

Hãy giải thích :

1. Fe, Mg, Al tan được trong HCl
2. Cu, Ag không tan trong HCl
3. Fe khử được Cu2+
4. Ag không khử được ion Cu2+

*Hướng dẫn:*

Eo  < Eo → H+ là chất oxi hoá mạnh, M là chất khử mạnh

2H+/H2

Mn+/M

→ do đó phản ứng: M + nH+ → Mn+ + (n/2) H2

→ E0 ; Eo ; Eo < Eo = 0

2H+/H2

Al3+/Al

Fe2+/Fe

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 Eo  = 0,34V; Eo = 0,80V; Eo  = - 0,44V.

Fe3+/Fe

Ag+/Ag

Cu2+/Cu

1. Viết sơ đồ pin để xác định các thế khử chuẩn và viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.
2. 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 E0pin.

*Hướng dẫn:*

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

Eo  = 0,34V > Eo = 0,00V

2H+/H2

Cu2+/Cu

Eo  = 0,80V > Eo = 0,00V

2H+/H2

Ag+/Ag

→ Sơ đồ pin:

**H2 (Pt)│H+ (C = 1M)││Cu2+ (C = 1M)│Cu**

cực âm (anôt): qt OXH H2 2H+ + 2e

cực dương (catôt): qt khử Cu2+ + 2e  Cu

→ Phản ứng trong pin: H2 + Cu2+  Cu + 2H+

**H2 (Pt)│H+ (C = 1M)││Ag+ (C = 1M)│Ag**

(1/2)H2 + Ag+  Ag + H+

Eo = -0,44V < Eo = 0,00V

2H+/H2

Fe2+/Fe

→ Sơ đồ pin:

**Fe│Fe2+ (C = 1M)││H+ (C = 1M)│H2 (Pt)**

Fe + 2H+  Fe2+ + H2

a. Sơ đồ pin khi ghép điện cực Fe với điện cực Cu

Eo= 0,34 > E0= -0,44V

→ Cu/Cu2+ : cực dương (catôt)

Fe/Fe2+ : cực âm (anôt)

→ Sơ đồ pin:

**Fe│Fe2+ (C = 1M)││Cu2+ (C = 1M)│Cu**

→ Phản ứng trong pin: Fe + Cu2+  Fe2+ + Cu

Eopin = Eof – Eot = Eo- E0

→ Eopin = 0,34 – (- 0,44) = 0,78 (V)

b. Ghép cực Cu với cực Ag

E0 > Eo

→ Ag/Ag+ : cực dương (catôt)

Cu2+/Cu: cực âm (anôt)

→ Sơ đồ pin:

**(-) Cu│Cu2+ (C = 1,0)││Ag+ (C = 1,0)│Ag (+)**

→ Phản ứng trong pin: Cu + 2Ag+   2Ag + Cu2+

Eopin = E0 - Eo = 0,8 – 0,34 = 0,46 (V)

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

a. Fe2+ + Ag+  Fe3+ + Ag

b. 2Fe3+ + 2Ag + CrO42-  Ag2CrO4↓ + 2Fe2+

c. HSO4- + CH3COO-  CH3COOH + SO42-

*Hướng dẫn:*

a . **Pt│Fe2+, Fe3+ ║ Ag+│Ag**

b. **Ag│Ag2Cr2O4; CrO42- ║ Fe3+, Fe2+│Pt**

c. Cực âm (anot): Quá trình OXH: (1/2)H2 – e  H+

CH3COO- + H+  CH3COOH

Cực dương (catôt): Quá trình khử: HSO4-  H+ + SO42-

H+ + e  (1/2)H2

→ pin được thành lập:

**(Pt) H2│CH3COO-; CH3COOH ║ HSO4-, SO42-│H2 (Pt)**

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

1. Zn + Cu2+  Cu + Zn2+

2. Ag+ + Cl-  AgCl

3. Zn + Cl2  ZnCl2

4. Ce4+ + Fe2+  Ce3+ + Fe3+

5. MnO4- + H+ + Cl-  Mn2+ + Cl2 + H2O

6. Ag + Fe3+  Ag+ + Fe2+

7. Cd + CuSO4  CdSO4 + Cu

8. 2Ag+ + H2  2Ag + 2H+

9. Ag+ + I-  AgI

10. H2 + Cl2  2HCl

11. Zn + Hg2SO4 (r)  ZnSO4 + 2Hg

12. Pb + 2HCl  PbCl2 + H2

*Hướng dẫn:*

Thiết lập sơ đồ pin dựa vào phương trình phản ứng

1. Zn + Cu2+  Cu + Zn2+

cực âm (anôt): qt OXH Zn  Zn2+ + 2e

cực d­ương (catôt): qt khử Cu2+ + 2e  Cu

→ Sơ đồ pin:

**Zn│Zn2+ (C1)║Cu2+ (C2)│Cu**

2. Ag + Cl-  AgCl

cực âm (anôt): qt OXH Ag + Cl-  AgCl↓ + e

cực dư­ơng (catôt): qt khử Ag+ + e  Ag

→ Sơ đồ pin:

**Ag,AgCl│Cl-(C1)║Ag+(C2)│Ag**

3. Zn + Cl2  ZnCl2

cực âm (anôt): qt OXH Zn  Zn2+ + 2e

cực d­ương (catôt): qt khử Cl2 + 2e  2Cl-

→ Sơ đồ pin:

**Zn│Zn2+ (C1)║Cl- (C2)│Cl2 (Pt)**

4. Ce4+ + Fe2+  Ce3+ + Fe3+

cực âm (anôt): qt OXH Fe2+  Fe3+ + e

cực d­ương (catôt): qt khử Ce4+ + e  Ce3+

→ Sơ đồ pin:

**Pt│Fe2+, Fe3+║Ce4+, Ce3+│Pt**

5. MnO4- + H+ + Cl-  Mn2+ + Cl2 + H2O

cực âm (anôt): qt OXH 2Cl-  Cl2 + 2e

cực d­ương (catôt): qt khử MnO4- + 8H+ + 5e  Mn2+ + 4H2O

→ Sơ đồ pin:

**(-) Cl2 (Pt)│Cl-║MnO4-, H+, Mn2+│Pt (+)**

6. Ag + Fe2+  Ag+ + Fe2+

cực âm (anôt): qt OXH Ag  Ag+ + e

cực d­ương (catôt): qt khử Fe3+ + e  Fe2+

→ Sơ đồ pin:

**(-) Ag│Ag+ (C1)║Fe3+, Fe2+│Pt (+)**

7. Cd + CuSO4  CdSO4 + Cu

tương tự, sơ đồ pin:

**(-) Cd│CdSO4║CuSO4│Cu (+)**

8. 2Ag+ + H2  2Ag + 2H+

→ Sơ đồ pin:

**(-) H2│H+ (C1)║Ag+│Ag (+)**

9. Ag+ + I-  AgI

→ Sơ đồ pin (tương tự câu 2)

**(-) Ag, AgI│I-║Ag+│Ag (+)**

10. H2 + Cl2  2HCl

→ Sơ đồ pin:

**(-) (Pt) H2│H+║Cl-│Cl2 (Pt) (+)**

11. Zn + Hg2SO4  ZnSO4 + 2Hg

cực âm (anôt): Zn  Zn2+ + 2e

cực d­ương (catôt): Hg2SO4 + 2e  2Hg + SO42-

→ Sơ đồ pin:

**(-) Zn│Zn2+║SO42-│Hg2SO4, Hg (+)**

12. Pb + 2HCl  PbCl2(r) + H2

cực âm (anôt): Pb + 2Cl-  PbCl2(r) + 2e

cực d­ương (catôt): 2H+ + 2e  H2

→ Sơ đồ pin:

**(-) Pb, PbCl2│Cl- ║H+│H2 (Pt) (+)**

**Bài 6.** Nhúng một sợi Ag vào dd Fe2(SO4)3 2,5.10-2M. Xác định nồng độ của Fe3+, Fe2+ và Ag+ khi cân bằng ở 25oC. Tính thế của các cặp oxi hoá - khử khi cân bằng.

*Cho biết: Eo (Fe3+/ Fe2+) = 0,77V, Eo (Ag+/Ag) = 0,80V*

*Hướng dẫn:* Có lgK =  = - 0,51

🡒 K= 0,31

Ag + Fe3+  Ag+ + Fe2+

[ ] 0,05-x x x

Ta có: K = = 0,31  [Ag+]=[ Fe2+] = x = 4,38.10-2

[Fe3+] = 6.10-3

EcbFe/Fe = 0,77 + 0,059 lg = 0,72 v

**Bài 7.** Để nghiên cứu cân bằng sau ở 25oC

Cu(r) + 2Fe3+ (dd) ⇔Cu2+ (dd) + Fe2+ (dd)

Người ta cho Cu vào một dung dịch gồm CuSO4 0,5M ; FeSO4 0,025M ; Fe2(SO4)3 0,125M

1. Cho biết chiều của phản ứng.
2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng
3. Tỉ lệ có giá trị như thế nào để phản ứng đổi chiều

Biết: 

*Hướng dẫn:*

1. Ta có [Cu2+] = 0,5M

[Fe2+] = 0,025M

[Fe3+] = 2.0,125 = 0,25M



=> Phản ứng xảy ra theo chiều thuận

**b.** Ta có



1. Để đổi chiều phản ứng phải có:



**Bài 8:** Điện cực Ag, AgCl KCl(C). Cho Ks = 10-10, EoAg+/Ag = 0,799V. Tính EoAgCl/Ag và EAgCl/Ag khi C = 2M.

***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 EoAgCl/Ag:

+ Tính theo tổ hợp cân bằng:

Ag+ + e ⇌ Ag K1 = 100,799/0,0592

AgCl ⇌ Ag+ + Cl- Ks = 10-10

AgCl + e ⇌ Ag + Cl- K = 10E/0,0592

=> K = K1.Ks

=> EoAgCl/Ag = EoAg+/Ag + 0,0592lgKs = 0,799 + 0,0592lg10-10 = 0,207(V)

+ Hoặc tính theo biểu thức:

EAgCl/Ag = EoAg+/Ag + 0,0592lg[Ag+]

= EoAg+/Ag + 0,0592lgKs/[Cl-]

- Khi thế khử chuẩn lấy [Cl-] = 1M

=> EoAgCl/Ag = EoAg+/Ag + 0,0592lgKs = 0,799 + 0,0592lg10-10 = 0,207(V)

- Khi nồng độ không chuẩn CCl- = 2M, ta có:

EAgCl/Ag = EoAg+/Ag + 0,0592lgKs/CCl- = 0,799 + 0,0592lg10-10/2 = 0,189(V)

Hoặc EAgCl/Ag = EoAgCl/Ag + 0,0592lg1/CCl- = 0,207 + 0,0592lg1/2 = 0,189(V)

**Bài 9:** Viết điện cực calomen, bán phản ứng, biểu thức EoHg2Cl2/Hg và EHg2Cl2/Hg:

Điện cực: Hg, Hg2Cl2 KCl (C); có bán phản ứng:

Hg2Cl2 + 2e ⇌ 2Hg + 2Cl-

Có các biểu thức:

- EHg2Cl2/Hg = EoHg22+/Hg + (0,0592/2)lg[Hg22+]

= EoHg22+/Hg + (0,0592/2)lgKs/(CCl-)2

=> Khi CCl-= 1M, ta có:

EoHg2Cl2/Hg = EoHg22+/Hg + (0,0592/2)lgKs

=> Khi CCl- ≠ 1M, ta có:

EHg2Cl2/Hg = EoHg22+/Hg + (0,0592/2)lgKs/(CCl-)2

= EoHg2Cl2/Hg - 0,0592lgCCl-

**Nhận xét:** Khi cho KCl bão hoà, nồng độ Cl- không đổi, nên thế khử EHg2Cl2/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 Ka, Ks, hằng số tạo phức, đo pH, ...

**Bài 10:** Cho điện cực thuỷ ngân oxit Hg, HgO OH-. Viết bán phản ứng ở điện cực và biểu thức thế khử liên quan tới pH.

***Hướng dẫn:***

Bán phản ứng: HgO + 2e + H2O ⇌ Hg + 2OH-

=> EHgO/Hg = EoHgO/Hg - (0,0592/2)lg[OH-]2

= EoHgO/Hg - 0,0592lgKw/[H+]

= EoHgO/Hg - 0,0592lgKw + 0,0592lg[H+]

= 0,924 - 0,0592lg10-14 - 0,0592pH

= 0,0952 - 0,0592pH

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

Pt Fe2+(C1 mol/l); Fe3+( C2 mol/l).

Pt Mn2+( C1 mol/l); MnO4-( C2 mol/l); H+ (C3 mol/l).

Pt Cr3+( C1 mol/l); Cr2O72-( C2 mol/l) H+ (C3 mol/l).

Pt Br-( C1 mol/l); Br2(C2 mol/l).

(Các giá trị C1, C2, C3 có thể giống nhau hoặc khác nhau)

...

***Hướng dẫn:***

Viết các quá trình dưới dạng tổng quát:

a.ox + ne + bB + .... ⇌ l.kh + mM + ...

Theo phương trình Nec (Nernst):

E = E0ox/kh - (0,0592/n)lg(([kh]l.[M]m. .../[ox]a.[B]b...)

**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 Ka:

***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 thể 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 HaA (biết nồng độ) với một điện cực chuẩn.

***Hướng dẫn:***

+ Axit mạnh (H+):

Pt, H2(x atm) H+(C).

Nửa phản ứng: 2H+ + 2e ⇌ H2

=> E2H+/H2 = Eo2H+/H2 + (0,0592/2)lg[H+]2/PH2

= 0 - 0,0592pH - (0,0592/2)lgPH2

Nếu PH2 = 1 atm; => E2H+/H2 = - 0,0592pH

+ Nếu là axit yếu:

HA ⇌ H+ + A- Ka

=> E2HA/H2 = Eo2H+/H2 + (0,0592/2)lg[H+]2/PH2

= 0 + 0,0592lg[H+] (\*)

Với PH2=1 atm; [H+] = (Ka.[HA])1/2 ≃ (Ka.CHA)1/2 (khi giả thiết HA là axit yếu hay rất yếu) thay vào (\*), ta được:

E2HA/H2 = (0,0592/2)lgKa + (0,0592/2)lgCHA => Khi biết CHA, đo được E2HA/H2 là tính được Ka.

**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, Cl2( x atm) Cl-(C)

Nửa phản ứng: Cl2 + 2e ⇌ 2Cl-

=> ECl2/2Cl- = EoCl2/2Cl- + (0,0592/2)lgPCl2/(CCl-)2

Khi x = 1 ; => ECl2/2Cl- = EoCl2/2Cl- - 0,0592lgCCl-

**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, O2( P), H2O 4OH-(C)

Nửa phản ứng:

O2 + 4e + 2H2O ⇌ 4OH-

E(O2,H2O)/OH- = Eo(O2,H2O)/OH- + (0,0592/4)lg(PO2/[OH-]4

Nếu PO2= x =1 atm, thì E(O2,H2O)/OH- = Eo(O2,H2O)/OH- - 0,0592lg[OH-]

= Eo(O2,H2O)/OH- + 0,0592pOH

= Eo(O2,H2O)/OH- + 0,0592(14 - pH) (\*)

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

1) Ag+ (C1) → Ag+ (C2)

2) HCl (C1) → HCl (C2)

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 thể khử của cặp nào lớn hơn.

**1.** Sơ đồ pin điện có xảy ra quá trình Ag+ (C1) → Ag+ (C2).

(-) Ag Ag+(C2) Ag+(C1) Cu (+)

Nửa phản ứng ở anot: Cu → Cu2+ + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Cu2+ + 2e → Cu

**2.** Sơ đồ pin điện có xảy ra quá trình HCl (C1) → HCl (C2):

(-)Pt, H2 (P) HCl(C1) HCl(C2) H2(P) Pt(+) (Với C2 > C1)

Nửa phản ứng ở anot: H2 → 2H+ + 2e

Nửa phản ứng ở catot: 2H+ + 2e → H2

Hoặc: Sơ đồ pin điện:

(-)Pt, Cl2 (P) HCl(C1) HCl(C2) Cl2(P) Pt(+) (Với C2 < C1)

Nửa phản ứng ở anot: 2Cl- → Cl2 + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Cl2 + 2e → 2Cl-

**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) Zn2+/Zn với Cu2+/Cu.

2) Fe3+/Fe2+ với Cr2O72-(H+)/Cr3+/

3) Br2/2Br- với MnO4-(H+)/Mn2+.

***Hướng dẫn:*** Dây 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 Cu2+ > Zn2+ (hoặc E(Cu2+/Cu) > E(Zn2+/Zn), nên có sơ đồ pin:

(-) Zn ZnSO4C1 CuSO4C2 Cu (+)

Nửa phản ứng ở anot: Zn → Zn2+ + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Cu2+ + 2e → Cu

=> Phản ứng khi pin hoạt động: Zn + Cu2+ → Zn2+ + Cu

2) Do tính oxi hóa của ion Cr2O72- > Fe3+ (hoặc E(Cr2O72-/Cr3+) > E(Fe3+/Fe2+), nên có sơ đồ

pin:

(-) Pt Fe2+; Fe3+ (aq) Cr2O72-; Cr3+(aq) Pt (+)

Nửa phản ứng ở anot: Fe2+ → Fe3+ + e

Nửa phản ứng ở catot: Cr2O72- + 6e + 14H+ → 2Cr3+ + 7H2O

=> Phản ứng khi pin hoạt động: 6Fe2+ + Cr2O72- + 14H+ → 6Fe3+ + 2Cr3+ + 7H2O

3) Do tính oxi hóa của ion MnO4- > Br2 (hoặc E(MnO4-/Mn2+) > E(Br2/2Br-), nên có sơ đồ pin:

(-) Pt Br2(C1)Br-(C2) MnO4-; Mn2+(aq) Pt (+)

Nửa phản ứng ở anot: 2Br- → Br2 + e

Nửa phản ứng ở catot: MnO4- + 5e + 8H+ → Mn2+ + 4H2O

=> Phản ứng khi pin hoạt động: 10Br- + MnO4- + 8H+ → Mn2+ + 5Br2 + 4H2O

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

1) H+ + RCOO- → RCOOH

2) 2Ag+ + SO42- → Ag2SO4

3) Ag2SO4 + 2Cl- → 2AgCl + SO42-

4) Ni2+ + 4CN- → Ni(CN)4 2-

5). [Cu(NH3)4]2+ + 4CN- → [Cu(CN)4]2- + 4NH3

6) AgCl + 2CN- → [Ag(CN)2]- + 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: H+ + RCOO- → RCOOH

(-) Pt, H2(P) RCOO-(C1) H+(C2) H2,(P) Pt (+)

Nửa phản ứng ở anot: H2 + 2RCOO- → 2RCOOH + 2e

Nửa phản ứng ở catot: 2H+ + 2e → H2

2) Sơ đồ pin điện có phản ứng: 2Ag+ + SO42- → Ag2SO4

(-) Ag, Ag2SO4 K2SO4(C1) Ag+(C2) Ag (+)

Nửa phản ứng ở anot: Ag + SO42- → Ag2SO4 + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Ag+ + 1e → Ag

3) Sơ đồ pin điện có phản ứng: Ag2SO4 + 2Cl- → 2AgCl + SO42-

(-) Ag, AgCl KCl(C1) K2SO4(C2) Ag2SO4, Ag (+)

Nửa phản ứng ở anot: Ag + Br- → AgBr + e

Nửa phản ứng ở catot: AgCl + e → Ag + Cl-

4) Sơ đồ pin điện có phản ứng: Ni2+ + 4CN- → Ni(CN)4 2-

(-) Ni Ni(CN)42-, KCN(C1) Ni2+(C2) Ni (+)

Nửa phản ứng ở anot: Ni + 4CN- → Ni(CN)42- + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Ni2+ + 2e → Ni

5) Sơ đồ pin điện có phản ứng: [Cu(NH3)4]2+ + 4CN- → [Cu(CN)4]2- + 4NH3

(-) Cu Cu(CN)42-; KCN(C1) NH3(C2); Cu(NH3)42+ Cu (+)

Nửa phản ứng ở anot: Cu + 4CN- → Cu(CN)42- + 2e

Nửa phản ứng ở catot: Cu(NH3)42+ + 2e → Cu + 4NH3

6) Sơ đồ pin điện có phản ứng: AgCl + 2CN- → [Ag(CN)2]- + Cl-

(-) Ag Ag(CN)2-; KCN(C) KCl(C) AgCl, Ag (+)

Nửa phản ứng ở anot: Ag + 2CN- → Ag(CN)2- + e

Nửa phản ứng ở catot: AgCl + e → Ag + Cl-

## VII. 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 AgNO3 và điện cực kia là một sợi dây platin nhúng vào dung dịch muối Fe2+ và Fe3+.

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

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

c) Nếu [Ag+] = 0,1M và [Fe2+] = [Fe3+] = 1M thì phản ứng trong pin xảy ra như thế nào?

**Giải:**

a) Phương trình phản ứng khi pin hoạt động:

 (1)

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



c) Nếu [Ag+] = 0,1M và [Fe2+] = [Fe3+] = 1M thì sđđ của pin sẽ là:

Epin = 0,03+ lg = - 0,029 V < 0. Phản ứng (1) xảy ra theo chiều ngược lại:

 (2)

**Câu 2 (30/04/2017 lớp 10 – Nông Sơn):** Cho phản ứng sau: Fe2+ + Ag+  Fe3+ + Ag



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 Fe3+ 0,1M; Fe2+ 0,01M và Ag+ 0,001M khi cho bột Ag vào dung dịch trên?

**Giải:**

a) 

 Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.



b) Áp dụng CT: 





 E = 0,829 – 0,623 = 0,206V. Do E > 0 nên phản ứng xảy ra theo chiều:



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

a)  b) 

c)  d) 

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



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

**Giải:**

Sắp xếp các nữa 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 a), b), d)

a) Sn2+ + Br2  Sn4+ + 2Br–  E0 = +1,07 – (+0,15) = +0,92V  b) 2Cu+ + Br2  2Cu2+ + 2Br–  E0 = +1,07 - (+0,34) = +0,73V  d) 2Fe2+ + Br2  2Fe3+ + 2Br–  E0 = +1,07 - 0,77 = +0,3V 

**Câu 4 (30/04/2017 lớp 10 – Cao Bá Quát):** Cho và 

a) Lập sơ đồ pin điện hóa,trong đó xảy ra sự oxi hoá ion Fe2+ thành ion Fe3+ và ion Au3+ 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 │ Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ │ Pt (+) Catot

Phản ứng ở cực âm: Fe2+  Fe3+ + 1e 

Phản ứng ở cực dương: Au3+ + 2e  Au+ K2

Phản ứng trong pin: Au3+ + 2Fe2+  2Fe3+ + Au+ K

b) Fe3+ + 3e  Fe  = -0,037V

Fe2+ + 2e  Fe  = -0,44V

Fe3+ + e  Fe2+  = 3 - 2 = 0,77V

 K = 102(1,26-0,77)/0,059 = 1016,61; 

**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(NO3)2 0,25M và một điện cực Ag nhúng trong dung dịch AgNO3 0,15M (ở 250C).

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 

**Giải:**

a)





Sơ đồ pin: (-) Zn | Zn(NO3)2 (0,25M) || AgNO3 (0,15M) | Ag (+)

Cực âm: Zn  Zn 2+ + 2e

Cực dương: Ag+ + 1e  Ag

Phản ứng trong pin: Zn + 2Ag+  Zn2+ + 2Ag

b) 

c) Hằng số cân bằng: 

**Câu 6 (30/04/2017 lớp 10 – Nguyễn Trãi Quảng Nam):** Trong môi trường axit có O2 hòa tan, Cu kim loại bị oxi hóa tạo ra Cu2+.

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:



**Giải:**

a) Quá trình oxi hóa: Cu  Cu2+ + 2e

Quá trình khử: 4H+ + O2 + 4e  2H2O

Phương trình phản ứng: 2Cu + 4H+ + O2  2Cu2+ + 2H2O

b) Giả sử phản ứng trên xảy ra thuận nghịch: 2Cu + 4H+ + O2  2Cu2+ + 2H2O

Hằng số cân bằng K = 10n.∆E/0,059; ở đktc ∆E0 = 1,23 – 0,34 = 0,89V  K = 104\*0,89/0,059 = 1060,33.

K rất lớn nên Cu tan tốt trong dung dịch axit có hòa tan O2 ở đktc

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

**1.** Cho các giá trị thế điện cực:

Fe2+ + 2e  Fe E0 = -0,44V

Fe3+ + 1e  Fe2+ E0 = -0,77V

a) Xác định E0 của cặp Fe3+/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 Fe2+ chứ không tạo ra Fe3+.

**2.** Để chuẩn độ hàm lượng Cl2 trong nước sinh hoạt người ta dùng dung dịch KI.

a) Tính  và hằng số cân bằng K của phản ứng Cl2(k) và I-(dd) ở 298K. Biết:



b) Khi trong nước có mặt các ion Cu2+, chúng cản trở sự định lượng Cl2. Hãy giải thích, biết:

 TCuI = 10-12. Cho 2,033RT/F = 0,0592.

**Giải:**

**1a.**

Fe2+ + 2e  Fe (1)  = -n1EF = -2.(-0,44).F

Fe3+ + 1e  Fe2+ (2)  = -n2EF = -1.(0,77).F

Fe3+ + 3e  Fe (3)  =  + 

 = -n3EF = -3EF = [-2. (-0,44) - 1.(0,77)].F   = -0,036V

**1b.** Trong dung dịch HCl 0,1M  [H+] = 10-1M; 

 H+ chỉ oxy hóa Fe thành Fe2+.

**2a.**

Cl2 + 2e  2 ; 

3   + 2e ; 

Cl2 + 3 2 +  (1)    =  +  = -2F = - 158260J

 = -RTlnK = - 158260J  K = 

**2b.** Cu2+ cản trở sự định lượng Cl2 vì xảy ra phản ứng giữa Cu2+ và I-. Tổ hợp các cân bằng:

Cu2+ + 1e  Cu+ K1 =  = 102,7

Cu+ + I-  CuI(r) K2 = (Ksp)-1 = 1012

Cu2+ + I- + 1e  CuI(r) (2) K = 1014,7 = 

 nên phản ứng (2) xảy ra cạnh tranh với phản ứng (1) giữa Cl2 và I- dẫn đến việc định lượng Cl2 không chính xác.

**Câu 8 (30/04/2017 lớp 10 – Sào Nam Quảng Nam):** Cho pin Zn | ZnSO4 || Hg2SO4(r),  | Hg(l) . Tại 250C sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn là E0 = 1,42 V.

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

b) Tính  đối với pin. Cho F = 96500 C/mol.

**Giải:**

a) Phản ứng xảy ra tại 2 cực của pin:

Tại cực (+): Hg2SO4 + 2e → 2Hg + 

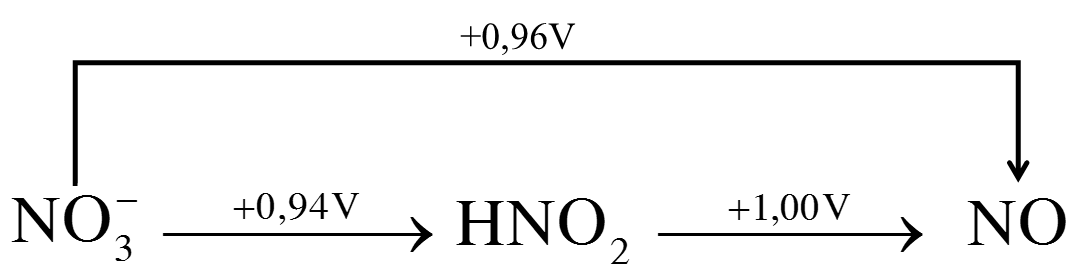
Tại cực (-): Zn → Zn2+ + 2e

Phản ứng xảy ra trong pin: Hg2SO4 + Zn → 2Hg + ZnSO4

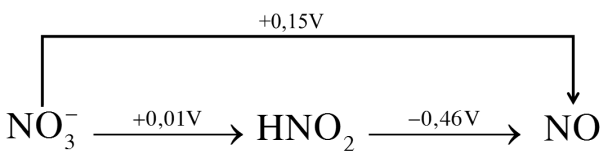
b)  = -n.F.E0 = -2.96500.1,552 = -299536 J/mol = - 299,536 KJ/mol

**Câu 9 (30/04 lớp 11 – Chuyên Kon Tum):** Thế điện cực chuẩn của HNO2 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  bền trong môi trường nào?

**Giải:**

Các phản ứng tự OXH – KH

- Trong môi trường axit:

HNO2 + H+ + 1e → NO + H2O  = +1,0V

HNO2 + H2O →  + 3H+ + 2e - = -0,94V

3HNO2 → HNO3 + 2NO + H2O E0 = 1,06V >0

 ΔG0 = - nE0F < 0  phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

- Trong môi trường kiềm: Tương tự tìm E0’ = -0,97V < 0

 ΔG0 = - nE0F > 0  phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Từ đó biết ion  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: Cu(r) + CuCl2(dd)  2CuCl(r).

a) Ở 250C phản ứng xảy ra theo chiều nào, nếu người ta trộn một dung dịch chứa CuSO4 0,2M; NaCl 0,4M với bột Cu lấy dư?

Cho TCuCl = 10-7 , 

b) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên ở 250C.

**Giải:**

a) Ta có:

Cu2+ + 2e → Cu 

Cu2+ + 1e → Cu+ 

Cu+ + 1e → Cu 



Ta có:





b) Khi cân bằng:

K1 =  = 5,35.10-7; K2 = ( 10-7)-2 = 1014

Vậy: K = K1\*K2 = 5,35.107.

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

H2(Pt), = 1 atm

Biết rằng sđđ của pin ở 25oC là 1,5V.

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

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

- Thêm ít NaHCO3 vào nửa trái của pin?

- Thêm ít FeSO4 vào nửa phải của pin?

- Thêm ít CH3COONa vào nửa phải của pin?

**Giải:**

a) Vì sđđ =  = +1,51V > 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:  + 8H+ + 5e  Mn2+ + 4H2O

Ở Anot xảy ra quá trình oxi hóa: H2  2H+ + 2e

Phản ứng thực tế xảy ra:  + 5H2 + 6H+  2Mn2+ + 8H2O

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

Vậy 

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 NaHCO3 vào nửa trái của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Làm [H+] giảm ⇒  giảm ⇒ sẽ tăng.

- Tương tự, thêm ít FeSO4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

 + 5Fe2+ + 8H+ → Mn2+ + 5Fe3+ + 4H2O;  + H+ → 

Làm cho [] và [H+] giảm; [Mn2+] tăng.

 giảm, do đó sđđ của pin giảm.

- Nếu thêm ít CH3COONa vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

CH3COO- + H+ → CH3COOH

Do đó [H+] giảm,  giảm, do đó sđđ của pin sẽ giảm.

**Câu 12 (30/04 lớp 11 – Chuyên Quảng Bình):** Khi cho Co3+, Co2+ vào nước amoniac có xảy ra hai phản ứng

 + 6 NH3(aq)  [Co(NH3­)6]3+ K1 = 4,5.1033(mol/l)-6

 + 6 NH3(aq)  [Co(NH3­)6]2+ K2 = 2,5.104 (mol/l)-6

Trong một dung dịch, nồng độ cân bằng của amoniac là  = 0,1 mol/l và tổng nồng độ của  và  bằng 1 mol/l.

a) Tính nồng độ của  trong dung dịch này.

b) Trong một dung dịch khác mà nồng độ cân bằng của amoniăc là 0,1 mol/l. Tính tỷ lệ .

c)  phản ứng với nước giải phóng khí nào? Giải thích?

d) Vì sao không giải phóng khí trong dung dịch  có NH3?

Biết:

 + e   E0 = +1,82V

2H2O + 2e  H2(k) +  E0 = -0,42V tại pH = 7

O2(k) +  + 4e  2H2O E0 = +0,82V tại pH = 7

**Giải:**

a)

[Co(NH3)6]3+  Co3+ + 6NH3   = (4,5.1033)-1



Mặt khác: 

b) Ta có: [Co(NH3)6]2+  Co2+ + 6NH3   = 1/2,5.104



c) Do . Nên có xảy ra phản ứng:

4Co3+ + 2H2O → 4Co2+ + O2 + 4H+ Có giải phóng khí O2

d) Do trong dung dịch ở câu trên có [Co3+ ] = 2,2.10-28mol/l, quá nhỏ nên thế của Co3+/Co2+ nhỏ hơn thế của 2H2O/O2 + 4H+ 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 HNO3.

b) Nước cường toan.

(Cho: ; H2S có pK1 = 7,02 và pK2 = 12,92; phức  có = 14,92 và pTHgS = 51,8)

**Giải:**

a) Trong HNO3

3 x⎥ HgS  Hg2+ + S2− T = 10−51,8

HNO3 → H+ + 

3 x⎥ H+ + S2−  HS−  = 1012,92

3 x⎥ H+ + HS−  H2S  = 107,02

3 x⎥ H2S  S + 2H+ + 2e 

2 x⎥  + 4H+ + 3e  NO + 2H2O 

3HgS +  + 8H+  3Hg2+ + 3S + 2NO + 4H2O (1)



 lgK = 3lgT - 3lgK2 - 3lgK1 - 3lgK'2 + 2lgK'1

 lgK = -3.51,8 + 3.12,92 + 3.7 + 6. = -12,25 ⇒ K = 10-12,25, K rất bé ⇒ HgS tan rất ít trong HNO3.

b) Nước cường toan.

Ngoài cân bằng (1) còn có thêm cân bằng tạo phức giữa ion Hg2+ với ion Cl−

3HgS +  + 8H+  3Hg2+ + 3S + 2NO + 4H2O K = 10-12,25

3 x⎥ Hg2+ + 4Cl−    = 1014,92

 3HgS +  + 8H+ + 12Cl−   + 3S + 2NO + 4H2O (2) K’

lgK' = lgK + 3lg4 → lgK' = -12,25 + 3.14,92 = 32,51

 K' = 1032,51; K' 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Pt H2 | HCl 0,02 M | AgCl/Ag |
| P = 1 atm | CH3COONa 0,04 M |  |

Cho 

**2.** Tính độ tan của AgI trong dung dịch Fe2(SO4)3 0,05M trong môi trường H2SO4.

Cho 

**Giải:**

**1.** Phản ứng theo quy ước:



Trong dung dịch:





Ta có cân bằng:





|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| pin Pt H2 | Cl- = 0,02 M |  |
| P = 1 atm | H+ = 0,02 M | AgCl/Ag |
|  | CH3COO- = 0,02M  CH3COOH = 0,02M |  |







2.

 T = 10-16

 K1 = 

 K2 = 





Độ tan S = [Ag+] = 2x = 6,62.10-6

**Câu 15 (30/04 lớp 10):** Cho biết: các cặp oxi-hóa khử Cu2+/Cu, /3và Cu+/Cu có thế khử chuẩn lần lượt là  = 0,34V và  = 0,55V; = 0,52V và tích số hòa tan của CuI là KS= 10

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

2Cu2+ + 5  2CuI↓ + 

b) Tính suất điện động của pin.

**Giải:**

a) Phản ứng xảy ra: 2Cu2+ + 5  2CuI↓ + 

Sự oxi hóa (anot):  (a)

Sự khử: 



Catot: 

Sơ đồ pin: (-) Pt | ,  || CuI, Cu2+,  | Pt (+)

b)

 ⇒ 



**Câu 16 (30/04 lớp 10 – Chuyên Tiền Giang):** Lắp 1 pin bằng cách nối điện cực hidrogen chuẩn với một nửa pin bởi 1 dây đồng nhúng vào 40ml dd CuSO4 0,01M có thêm 10ml dd NH3 0,5M. Chấp nhận rằng chỉ tạo phức  với nồng độ  là không đáng kể so với nồng độ NH3.

a) Xác định .

b) Tính .

Biết 

**Giải:**

a)  

 (1)





(1) 

b)  (2)



 (3)

(1)(2)(3) 

**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 Cu2+ có nồng độ 10-2 M; điện cực thứ 2 gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+ có nồng độ 10-2 M. Sức điện động của pin ở 250C là 38 mV.

a) Tính nồng độ (mol.l-1) của ion Cu2+ trong dung dịch ở điện cực âm.

b) Tính hằng số bền của phức chất. Biết: = 0,34V.

**Giải:**

a) Điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+:



Mà [Cu2+] tự do trong dung dịch này thấp hơn so với điện cực Cu2+/Cu còn lại, nên điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+ có điện thế < điện cực còn lại và đóng vai trò cực âm.

Ta có pin: (-) Cu | [Cu(NH3)4]2+ 10-2M || Cu2+ 10-2M | Cu (+)

Sức điện động của pin:









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

**1.** Ion  oxi hóa được  và  (trong môi trường axit). Tính hằng số cân bằng của các phản ứng đó.

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

Cho: 

**Giải:**

**1.**

\* Trường hợp  oxi hóa :







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

\* Trường hợp  oxi hóa :







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

**2.** 



 (Giả thiết nồng độ các chất bằng 1M và áp suất các khí bằng 1 atm và [H+] ≠ 1M).

Để oxi hóa  mà không oxi hóa  ta phải có điều kiện:



 1,6 < pH < 4,71. Như vậy cần điều chỉnh pH trong khoảng đó ta có thể chỉ oxi hóa mà không oxi hóa .

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

a) FeCl3 + NaCl; b) FeCl3 + NaBr; c) FeCl3 + NaI

Biết: 

**Giải:**

Giả sử xảy ra phản ứng: 

Để phản ứng (1) xảy ra thì: 

Vì chỉ có  nên chỉ xảy ra phản ứng: 

Hay: 



**Câu 20:** Dung dịch **X** gồm K2Cr2O7 0,010 M; KMnO4 0,010 M; Fe2(SO4)3 0,0050 M và H2SO4 (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 Cu2+ với I- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích?

Cho: 

 pKs(CuS) = 12.

**Giải:**

a) Do nên các quá trình xảy ra như sau:







Thành phần của dung dịch **Y**:  0,060M;  0,32M; Mn2+ 0,01 M; Cr3+ 0,02 M; Fe2+ 0,01 M.

b) 



c) Do  nên về nguyên tắc Cu2+ không oxi hóa được I-. Nhưng nếu dư I- thì sẽ tạo kết tủa CuI. Khi đó 

Như vậy  Cu2+ sẽ oxi hóa được I- do tạo thành CuI:

2Cu2+ +   2CuI + 

## VIII. BÀI TẬP TỰ LUYỆN

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

Cu2+/Cu+ 

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  bằng ion Cu2+?

b) Khi đổ KI vào dd Cu2+ thấy có phản ứng:

Cu2+ +   CuI↓ + 1/2I2

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 250C:

Cu(r) + 2Fe3+(dd)  Cu2+(dd) + 2Fe2+(dd)

Người ta chuẩn bị một dd gồm CuSO4 0,5M; FeSO4 0,025M; Fe2(SO4)3 0,125M.

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

b) Tính tỉ lệ  để phản ứng đổi chiều?

Cho: 

**Câu 23 (30/04/2007 lớp 11 – Bình Định):** Cho phản ứng: Fe2+ + Ag+  Fe3+ + Ag

a) Xác định chiều phản ứng trong các điều kiện chuẩn và tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 250C.

b) Xác định chiều phản ứng xảy ra trong dd Fe3+ 0,1M; Fe2+ 0,01M và Ag+ 0,01M khi cho một kim loại Ag vào dd trên.

Biết: 

**Câu 24 (30/04/2007 lớp 11 – Huế):** Xét khả năng phản ứng của Ag với HCl và HI. Biết 

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



Hãy tính E0 của các cặp oxi hóa khử sau trong dd nước ở môi trường axit:

a) 

b) 

Từ (1) và (2) tính  của cặp oxi hóa khử: 

**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 250C). Tính tích số tan của AgCl ở 250C.

Biết: 

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

a) Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dd SnCl2 0,10M và FeCl3 0,10M. Xác định nồng độ các ion khi cân bằng ở 250C. Tính thế của các cặp oxi hóa khử khi cân bằng.

b) Nhúng sợi dây bạc vào dd Fe2(SO4)3 2,5.10-2M. Xác định nồng độ các ion khi cân bằng ở 250C. 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:

Ag | dung dịch AgCl bão hòa, HCl 1M || AgNO3 1M | Ag

****

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

**2.** Cho biết: 

a) Tính  ở pH = 0 và pH = 14.

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau trong dung dịch nước: 

**Câu 29:**

**1.** Cho biết các giá trị thế điện cực: .

a) Xác định E0 của cặp Fe3+/Fe.

b) Từ kết qủa thu được hãy chứng minh rằng khi cho sắt kim loại tácdụng với dung dịch HCl 0,1M chỉ có thể tạo thành Fe2+ chú không thể tạo thành Fe3+.

**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 SnCl2 0,100 M và FeCl3 0,100 M. Xác định nồng độ các ion thiếc và ion sắt khi cân bằng ở 250C. Tính thế của các cặp oxi hóa khử khi cân bằng.

Biết: 

**Câu 31:** Khi nhúng một sợi Ag vào dung dịch Fe2(SO4)3 2,5.10-2 M. Xác định nồng độ của Fe3+, Fe2+ và Ag+ khi cân bằng ở 250C.

Biết: 

**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 MAg = 107,88;  Các hằng số bền của phức [Ag(NH3)i]+ tương ứng là: lgβ1 = 3,32 và lgβ2 = 6,23. Các thế khử (thế oxi hóa – khử) chuẩn ở 250C:  Áp suất riêng phần của oxi trong không khí là 0,2095 atm. Phản ứng thực hiện ở 250C.

**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 250C là 0,1998V. Tính hằng số điện li của acetic acid

Cho: 

**Câu 34:** Cho 

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 25oC, tiến hành thiết lập 1 hệ ghép nối giữa thanh Zn nhúng vào dd ZnCl2 0,01M với thanh Cu nhúng vào dd CuCl2 0,001M thu được một pin điện hoá.

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

- Tính Epin.

**Câu 35:**

a) Chứng minh CuS có thể tan trong dung dịch HCl có hòa tan H2O2. Biết TCuS = 10-35; 

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

 hằng số bền [Ag(NH3)2]+ = 107,2

**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 Cu(NO3)2 0,02M, Co(NO3)2 1M, HNO3 0,1M.

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

b) Khi 10% lượng ion kim loại đầu tiên bị điện phân, người ta ngắt mạch điện và nối đoạn mạch hai cực của bình điện phân. Hãy cho biết hiện tượng xảy ra và viết phương trình phản ứng minh họa.

c) Xác định khoảng thế của nguồn điện ngoài đặt vào catot để có thể điện phân hoàn toàn ion thứ nhất trên catot (coi quá trình điện phân là hoàn toàn khi nồng độ của ion bị điện phân còn lại trong dung dịch là 0,005% so với nồng độ ban đầu).

d) Tính thể tích khí thoát ra (đktc) trên anot sau khi điện phân được 25 phút. Khi đó, giá trị thế catot là bao nhiêu?

Chấp nhận: Áp suất riêng phần của khí hidrogen là 1 atm; khi tính toán không kể đến quá thế; nhiệt độ dung dịch không thay đổi trong quá trình điện phân.

*Cho biết:*  Hằng số Farađay F = 96500 C.mol-1. Ở 298K thì 2,303(RT/F) = 0,0592.

**Câu 37:** A là dung dịch hỗn hợp CuSO4 0,1 M và H2SO4 0,05 M. Tiến hành điện phân dung dịch A với anot trơ và catot bằng Cu. Tăng từ từ hiệu điện thế ở 2 cực của bình điện phân. Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào 2 cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra (giả sử  điện li hoàn toàn, không xét sự tạo thành H2O2 và H2S2O8).

*Cho biết:* 

**Câu 38.** (**CHUYÊN HÀ NỘI – AMSTERDAM – 2022 - 2023**) *Phản ứng oxy hóa – khử. Pin điện.*

**1.** Cho giản đồ Latimer của manganese và iodine trong môi trường acid như sau:

MnO4- MnO42- MnO2 Mn3+ Mn2+ Mn

H4IO6 -  IO3‑  HIO  I3-  I-

*+1,20V*

a) Hãy tính thế chuẩn của các cặp MnO4-/MnO2; MnO2/Mn2+; MnO4-/Mn2+ 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 MnO4- trong môi trường acid.

**2.** Xét 2 pin điện hóa: (1) (Pt) H2 (1 atm)| HCl (C1 M) || NaCl (C2 M) | AgCl, Ag

(2) (Pt) H2 (1 atm)| NaOH (C3 M) || NaCl (C4 M) | AgCl, Ag

a) Ở 250C, với C1 = C2 = 0,001M, pin (1) có E1 = 0,587 V. Tính , từ đó tính tích số tan của AgCl. Biết ở 250C, = 0,80 V.

b) Thiết lập biểu thức tính E2 của pin theo ; tích số ion của nước Kw và C3, C4.

Tính Kw ở 00C và 250C.

Biết với C3 = C4; E2 = 1,071 V ở 00C, E2 = 1,060 V ở 250C; và = 0,258 V ở 00C.

**2.** Xét 2 pin điện hóa: (1) (Pt) H2 (1 atm)| HCl (C1 M) || NaCl (C2 M) | AgCl, Ag

(2) (Pt) H2 (1 atm)| NaOH (C3 M) || NaCl (C4 M) | AgCl, Ag

a) Ở 250C, với C1 = C2 = 0,001M, pin (1) có E1 = 0,587 V. Tính , từ đó tính tích số tan của AgCl. Biết ở 250C, = 0,80 V.

b) Thiết lập biểu thức tính E2 của pin theo ; tích số ion của nước Kw và C3, C4.

Tính Kw ở 00C và 250C.

Biết với C3 = C4; E2 = 1,071 V ở 00C, E2 = 1,060 V ở 250C; và = 0,258 V ở 00C.

**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 K2Cr2O7 0,010 M; KMnO4 0,010 M; Fe2(SO4)3 0,0050 M và H2SO4 (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**).

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

**2**. Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch **Y**.

**3**. Cho biết khả năng phản ứng của Cu2+ với I- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích.

**4**. Viết sơ đồ pin được ghép bởi điện cực platinum nhúng trong dung dịch **Y** và điện cực platinum nhúng trong dung dịch gồm Cu2+, 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*:  

  ở 25 oC:  Cr (z = 24).

**a.**Do nên các quá trình xảy ra như sau:

2  + 16 H+ + 15 I-  2 Mn2+ + 5  + 8 H2O

0,01 0,5

- 0,425 0,01 0,025

 + 14 H+ + 9 I-  2 Cr3+ + 3  + 7 H2O

0,01 0,425 0,025

- 0,335 0,02 0,055

2 Fe3+ + 3 I-  2 Fe2+ + 

0,01 0,335 0,055

- 0,32 0,01 0,06

Thành phần của dung dịch **Y**:  0,060 M; I- 0,32 M; Mn2+ 0,01 M; Cr3+ 0,02 M; Fe2+ 0,01 M.

 + 2 e  3 I-

=  = 0,54 V.

Do  >  nên về nguyên tắc Cu2+ không oxi hóa được I- và phản ứng: 2 Cu2+ + 3 I-  2 Cu+ +  hầu như xảy ra theo chiều nghịch.

Nhưng nếu dư I- thì sẽ tạo kết tủa CuI. Khi đó  0,863 V.

Như vậy = 0,863 V >  Cu2+ sẽ oxi hóa được I- do tạo thành CuI:

2 Cu2+ + 5 I-  2 CuI + 

Vì = 0,863 V > = 0,54 V  điện cực Pt nhúng trong dung dịch **Y** là anot, điện cực Pt nhúng trong dung dịch gồm Cu2+, I- (cùng nồng độ 1 M), có chứa kết tủa CuI là catot. Vậy sơ đồ pin như sau:

(-) Pt│ 0,060 M; I- 0,32 M║CuI; Cu2+ 1 M; I- 1 M │Pt (+)

Trên catot: Cu2+ + I- + e  CuI

Trên anot: 3 I-   + 2e

Phản ứng trong pin: 2 Cu2+ + 5 I-  2 CuI + 

**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 Na2CO3 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 dạngvà Hg2+. Giữa 3 dạng này tồn tại cân bằng (1):

Hg2+ + Hg (1)

Cho biết (Hg2+/Hg) = 0,85V; (/ Hg) = 0,79V

Hãy xác định (Hg2+/). Từ đó tính hằng số cân bằng K1 của phản ứng 1 và cho biết có bền trong dung dịch hay không.

**b.** Để chuyển cân bằng (1) sang phải và thu được Hg2+ dưới dạng HgO, ta thêm kiềm vào dung dịch, khi đó sẽ xảy ra phản ứng (2):

 + 2OH- HgO + Hg + H2O (2)

Biết với phản ứng: HgO↓ + H2O  Hg2+ + 2OH- THgO = 10-25,8

Xác định hằng số cân bằng K2 của phản ứng (2) và thiết lập biểu thức tính nồng độ  theo OH-.

**c.** Nếu dùng dung dịch Na2CO3 0,01M (pKb1 = 3,67; pKb2 = 7,65). Thì nồng độ của  là bao nhiêu? Từ đó giải thích trò của Na2CO3 và bột lưu huỳnh trong quá trình trên.

Xét quá trình

|  |  |
| --- | --- |
|  | Ta có:  Hay  Hay |

Đối với cân bằng: Hg2+ + Hg (1)

ΔE0 =  => K1 = .

Mặt khác: K1 =  => [] = 1,1.104 [Hg2+] ,

Hàm lượng [] >> [Hg2+] hay [] bền trong dung dịch.

Xét cân bằng

Hg2+ + Hg (1) K1

Hg2+ + 2OH-  HgO↓ + H2O (3) = 1025,8

 + 2OH- HgO↓ + Hg + H2O (2) K3

K2 = K1. = 1023,77 = =>  (4)

Quá trình thủy phân:  Kb1 = 10-3,67

  Kb2 = 10-7,65

Vì Kb1 >> Kb2; bỏ qua cân bằng phân li thứ 2. [OH-] = x => =10-2,87

Thay giá trị nồng độ [OH-] vào (4) ta được

=10-18 rất bé.

Vai trò Na2CO3 tạo môi trường kiềm để chuyển và Hg2+ về dạng HgO không tan được thu gom cùng HgS. Tránh sự phân tán các hạt và Hg2+ 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:

**a)** Zn + AgNO3 → Zn(NO3)2 + Ag

**b)** Ag+ + I- → AgI

**c)** H2C2O4 + K2Cr2O7 + H2SO4 → CO2 + K2SO4 + Cr2(SO4)3 + H2O

**d)** Fe3+ + 2CH3COO- → Fe(CH3COO)2+

**2.** Cho một pin điện có sơ đồ sau: (-) Zn│Zn(NO3)2 0,05M║KCl 0,1M│AgCl,Ag (+)

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

**b)** Ở 25oC sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ∆G, ∆H, ∆S và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

**c)** Tính tích số tan của AgCl ?

Cho biết: = - 0,763V; = + 0,799V; = - 0,490 mV.K-1.

**a)** anot (-) Zn/Zn2+//Ag+/Ag (+) catot

**b)** anot (-) Ag/AgI, I-//Ag+/Ag (+) catot

**c)** anot (-) Pt/H2C2O4,CO2,H+//H+, K2Cr2O7,Cr3+/Pt (+) catot

**d)** anot (-) Pt/ Fe2+, Fe(CH3COO)+, CH3COO-//Fe3+, Fe2+/ Pt (+) catot

**a)** Tại anot (-): Zn  Zn2+ + 2e

Tại catot (+): AgCl + e  Ag + Cl-

Phản ứng tổng quát trong pin: Zn + 2AgCl  Zn2+ + 2Cl- + 2Ag

**b)**  Ở 25oC:

∆G = - nEF = - 2.96485.1,082 = - 208793,54 J ≈ - 208,794 kJ

∆S = nF= 2.96485.(-0,490.10-3) = - 94,555 J/K

∆H = ∆G + T∆S = - 208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 J ≈ - 236,97 kJ

∆G = - RTlnK  - 208793,54 = - 8,3145.298,15.lnK  K = 3,972.1036

**c)** Ở 25oC ta có:



  = Epin +  = 1,082 – 0,802 = 0,280 V

Mà: 

  = 1,71.10-10

**Câu 42 (Đề Xuất Lớp 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 (CH3CH=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:

2Ba2+ + 2MnO4- + CN- + 2OH- → 2BaMnO4 + CNO- + H2O

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 thiosunfate 0,1M tốn hết 4,9 ml. Tính lượng crotonic acid đã thêm vào cốc B.

**Hướng dẫn**

1. HCOO- + 2MnO4- + 3OH- → CO32- + 2MnO42- + 2H2O

2. MnO42- + 2H2O + 2e → MnO2 + 4OH-

Hoặc: 3MnO42- + 2H2O → MnO2 + 2MnO4- + 4OH-

3. CH3-CH=CH-COOH + NaOH → CH3-CH=CH-COO- + Na+ + H2O

CH3CH=CHCOO- + 10MnO4- + 14OH- + 12Ba2+ → 10BaMnO4 ↓ + 2BaCO3 ↓

+ CH3COO- + 8H2O

Mỗi phân tử axit cho 10 e ⇒oxi hóa cắt liên kết đôi –C=C- → C+3 + C+4

-COO‑ → CO32-

3b. **.** [Ag(CN)2]- . ***Chú ý:*** chuẩn độ CN- bằng Ag+: phản ứng: Ag+ + 2CN- → [Ag(CN)2]-

Cuối chuẩn độ: Ag+ + [Ag(CN)2]- → Ag[Ag(CN)2]↓

Hoặc: Ag+ + CN- → AgCN ↓

3c. 



Ba2+ + 2MnO4- + CN- + 2OH- → 2BaMnO4 + CNO- + H2O

mol 5,2.10-5 2,6.10-5

Ba2+ + 2MnO4- + CN- + 2OH- → 2BaMnO4 + CNO- + H2O

mol 5,2.10-5 2,6.10-5



max crotonic = 3,48.10-5.86 = 3.10-3 gam

4. Cốc B: 10MnO4- + 1 axit crotonic → 10MnO42- + sp (1)

2MnO4- + 10I- + 16H+ → 2Mn2+ + 5I2 + 8H2O (2)

MnO42- + 4I- + 8H+ → Mn2+ + 2I2 + 4H2O (3)

Chuẩn độ iot: 2S2O32- + I2 → S4O62- + 2I- (4)

Ta có: 





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

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



**a.** Tính và .

**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.(-0,744) =  + 2(-0,912) → = - 0,408 (V)

0,55 +  + 2,10 - 3.0,744 = 6.0,293 → = + 1,34 (V)

2Cr(IV) + 2e → 2Cr3+  (1) = 2,1 V → 

Cr(VI) + 2e → Cr(IV) (2) 

⇒ 

Lấy (1) - (2) được: 3Cr(IV) → 2Cr3+ + Cr(VI) (3) 

⇒ 

⇒ 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:

KNO2 + KMnO4 + KOH → ...

**6.3.** Cho một pin điện có sơ đồ sau: (-) Zn│Zn(NO3)2 0,05M║KCl 0,1M│AgCl,Ag (+)

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

**b.** Ở 25oC sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ∆G, ∆H, ∆S và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

Cho biết: Hằng số Faraday: F 96485 C.mol-1; = - 0,490 mV.K-1.

**Hướng dẫn giải**

KNO2 + KMnO4 + KOH → ...



Dạng phân tử: KNO2 + 2KMnO4 + 2KOH → KNO3 + 2K2MnO4 + H2O

**a**. Tại anot (-): Zn  Zn2+ + 2e

Tại catot (+): AgCl + e  Ag + Cl-

Phản ứng tổng quát trong pin: Zn + 2AgCl  Zn2+ + 2Cl- + 2Ag

**b.**  Ở 25oC:

∆G = - nEF = - 2.96485.1,082 = - 208793,54 J ≈ - 208,794 kJ

∆S = nF= 2.96485.(-0,490.10-3) = - 94,555 J/K

∆H = ∆G + T∆S = - 208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 J ≈ - 236,97 kJ

∆G = - RTlnK  - 208793,54 = - 8,3145.298,15.lnK  K = 3,972.1036

**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 KMnO4 (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 (Ag/AgCl/Cl-) và điện cực calomen (Hg/Hg2Cl2/Cl-). Sức điện động của tế bào điện hóa: (-) Ag,AgCl/KCl/Hg2Cl2/Hg (+) là *E*0= 0,0455 V ở *T* = 298 K. Hệ số nhiệt độ của tế bào này là: d*E*0/d*T* = 3,38.10-4 V K-1.

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

**b.** Tính ΔGo và ΔHo cho quá trình diễn ra trong pin điện ở 298 K.

**c.** Biết rằng thế chuẩn của Ag/Ag+ là *E*0 = 0,799 V và tích số tan của AgCl là *K*sp = 1,73.10-10, tính *E*0(Ag,AgCl/Cl-).

Từ giản đồ Latimer của Iot ⇒ HIO không bền vì

 ⇒ HIO tự oxi hóa khử thành và 

⇒ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



Từ giản đồ của Mn ⇒ và Mn3+ không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái ⇒ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

- Do  ⇒ Mn không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H+. Vì vậy không cần xét quá trình Mn2+ → Mn.

⇒ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



- Vì  và 

Nên  hoặc  đều có thể oxi hóa thành .

Như vậy chỉ bị oxi hóa thành .

- Vì và đều lớn hơn  nên và MnO2đều có thể oxi hóa  thành  nên khi dư thì và MnO2 không thể tồn tại.

Như vậy  bị khử hoàn toàn thành Mn2+.

⇒ Phương trình phản ứng xảy ra: 

Catot (+): 

Anot (-): 

Phản ứng tổng cộng: 

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

Vì Δ*G*o âm, phản ứng tự xảy ra.

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

= (0,0455 – 298.3,38.) = 5,36 )

c. Đối với cặp

*E* = + 0,0592.log[

Đối với cặp AgCl |, [ được xác định bởi: [ =

**Câu 45: (Lớp 10 - Chuyên Nguyễn Chí Thanh – Đac 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 nhiêu 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 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | https://lh6.googleusercontent.com/oibjTwWul3RT5vmemnlSigGao3BUQm672mvwSKf3o9pRJRdw-dIcyNrPZZSXz-h5fO88y6aM_BOUjAvipyiQHZjL8WunsBVFk06aEErxJa93vKaIZFLP9FRYM7bWwxpXnoz93yVqUGLDDTDCbecsLDx_ICdPvyTCgt_foR7JE04UNi35BCmFtWfmvaptdv6pQwqzHbaYuQ (kJ⋅mol-1) | https://lh5.googleusercontent.com/fFKqvq-CttO6hlTo8Hf2dSiNd7G5Kxbldn6WY33SZrbebsKseXKtBcDlUYTKerpPtA5m76cB43ECln-PFmw1gmVDHH3YAB8JJ9aQPFpO5HDneS5y1L1vpVMsfVvMd2lpTxZUyJVFQZ7NZ7yvBSja5C3mWjfafnIb73tJHZDwKlhaPGwFHoh5KjisMw8Mk_3xELWmOykf1g (J⋅K-1⋅mol-1) |
| O2(k) | 0 | 205,14 |
| H2O(l) | –285,83 | 69,91 |
| C2H5OH(l) | –277,69 | 160,70 |
| CO2(k) | –393,51 | 213,74 |

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

Cathode: O2(k)  +   2H2O(l)   +   4e   →   4OH–(dd)

Anode: C2H5OH(l)  +  12OH–(dd)  →   2CO2(k)   +   9H2O(l)   +   12e

+ Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động:

C2H5OH(l)  +    3O2(k)                 →   2CO2(k)   +   3H2O(l)

+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298K:

= (CO2) + (H2O) - (C2H5OH) - (O2) = 2.(-393,51) + 3. (-285,83) – (-277,69) – 3.0,00 = -1366,82 kJ.mol-1

= (CO2) + (H2O) - (C2H5OH) - (O2)

= 2.( 213,74) + 3. 69,91– 160,70 – 3. 205,14= -138,91 kJ.mol-1

= – T. = -1325,42 kJ.mol-1

Mặt khác: = -nF = = 1,145 (V)

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

A = = -1325,42. .0,4 = -230,51 kJ

+ Thời gian đèn sáng là

t = = = 42,69 (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:

**a)** HAsO2 + Ce4+ + H2O →H2AsO4- + Ce3+ + H+

**b)** IO3- + I- + H+ → .......

**2.** Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO4 0,04M, 50 ml H2SO4 2M, 50 ml dung dịch FeBr2 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 ;   
Ka(HSO4-) = 10-2

**a)** Các cặp oxi hoá- khử: Ce4+/Ce3+; HAsO4-/HAsO2.

Các bán phản ứng:

2 . Ce4+ + 1e Ce3+

1 . HAsO2 + 2H2OH2AsO4- + 3H+ + 2e

HAsO2 + 2Ce4+ + 2H2O → H2AsO4- + 2Ce3+ + 3H+

**b)** I2 trong môi trường I- dư thì sản phẩm tạo ra là I3-. Các cặp oxi hoá- khử:

IO3-/I3-; I3-/I-

Các bán phản ứng:

1. 3IO3- + 18H+ +16e I3- + 9H2O

8. 3I- I3- + 2e

3IO3- + 24I- + 18H+ → I3-  + 9H2O

2. **a)** Thành phần cân bằng của hệ

Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

H2SO4 🡪 H+ + HSO4-

0,5

- 0,5 0,5

KMnO4 🡪 K++ MnO4-

0,02

- 0,02 0,02

FeBr2 🡪 Fe2+ + Br-

0,05

- 0,05 0,05

Do E0 Fe3+/Fe2+ < E0 Br2/ 2Br- < E0 MnO4-/ Mn2+ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự

5Fe2+  + MnO4- + 8H+ → 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O K =  = 1062,5>>

Bđ 0,05 0,02 0,5

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

2MnO4- + 10Br- + 16H+ → 2Mn2+ + 5Br2 + 8H2O K/ = = 1071,8>>

Bđ 0,01 0,1 0,42 0,01

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

TPGH của hệ: Fe3+: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+: 0,34M Br2: 0,025M

HSO4-: 0,5M Br- : 0,05M

Xét cân bằng:

HSO4-  H+ + SO42- Ka= 10-2

C 0,5 0,34

[ ] 0,5 –x 0,34+ x x

Ka = 10-2 ⇒ x = 0,0137

Vậy TPCB của hệ: Fe3+¨: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+ : 0,3537M Br2 : 0,025M SO42- : 0,0137 M

HSO4-: 0,4863M Br- : 0,05M

**b)** Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br2/Br-

Từ bán phương trình: Br2 + 2e →2Br-

EBr2/ Br -  = E0 Br2/ Br- + 

= 1,085 + = 1,115 V

**c)** Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > Ecal = 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 bào 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:

Epin = EPt – Ecal = 1,115– 0,244 = 0,871 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 HNO3 0,51M. Sau khi kết thúc phản ứng thu được dung dịch X và 0,06 mol khí N2 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 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 250C. 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.



Áp dụng định luật BTNT với N:



Áp dụng định luật BTKL:

1,4m + 51,456 = m + 0,84.62 + 0,03.80 ⇒ m = 7,56 (g)

Áp dụng ĐLBT e: 

n = 3, M = 27, M là Al

a) Sơ đồ pin: 

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) E0pin = =0,8 + 0,76 = 1,56 (V)

Epin = E0pin - =1,56 - = 1,52 V

c) Khi phóng điện hoàn toàn Epin = 0 và phản ứng trong pin đạt cân bằng

1,56 =  ⇒ K = 5,5.1052 nghĩa là thực tế không còn ion Ag+ trong dung dịch.

Số mol e: ne = 0,1 (mol)

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

Q= ne.F = 0,1.96500 = 9650 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 (dư) 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.

1. Viết sơ đồ pin, các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng.
2. Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của cathode, anode ở 25oC.

*Cho biết:*

+Ở 25 oC cóJ.K-1.mol-1;

J.K-1.mol-1; J.K-1.mol-1

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

**Hướng dẫn giải**

**a.** () Fe | Fe3+ || Fe2+, Fe3+ | Cgraphite (+)

Phản ứng xảy ra tại:

+ Cathode: Fe3+ + e- Fe2+

+ Anode: Fe Fe3+ + 3e-

+ Pin: Fe + 2Fe3+ 3Fe2+

191,5 J.K-1.mol-1.

Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 oC sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng giảm 58 lần =>

=> J/mol.

J/mol = nF

=> = 0,8073 V =

Sức điện động ban đầu của pin:

= + 0,0592. lg

= + . lg

V

Các thế ban đầu của cathode và anode:

0,882

Giải hệ phương trình trên ta được: 0,770 V, 0,037 V.

**6.2.** Việc phủ kim loại bằng chromium có thể được thực hiện bằng cách điện phân dung dịch chromic acid (H2CrO4). Quá trình điện phân có thể được thực hiện với dòng điện 1500 A trong 7,00 giờ. Anode trơ không thay đổi và tạo thành một khí. Ở cathode thì tạo thành sản phẩm phụ là 4,15 m3 hydrogen ở điều kiện chuẩn (25oC; 1,00 bar), làm giảm hiệu suất dòng điện của quá trình mạ chromium.

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

**Hướng dẫn giải**

**a.** Phản ứng xảy ra tại:

+ Cathode:

CrO42-+ 8H+ + 6e- Cr + 4H­2O

2H+ + 2e- 2H2O + H2

+ Anode:

2H2O 4H+ + O2 + 4e-

**b.** Ở cathode xảy ra hai quá trình: mạ Cr và thoát khí H2. Hiệu suất dòng tạo thành H­2 càng lớn thì hiệu suất dòng của quá trình mạ càng bé.

Số mol H2 sinh ra theo lý thuyết (lt): mol.

Thực tế (tt) số mol H2 sinh ra là: mol.

Hiệu suất dòng của quá trình mạ chromium là:

hay 14,5%

**c.** nCr = mol.

Khối lượng Cr được mạ lên: m = 52.9,47 = 492,44 g.

**d.**  = mol.

Thể tích khí được tạo thành ở anode: m3.

**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 KMnO4 0,04M, 50 ml H2SO4 2M, 50 ml dung dịch FeBr2 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:; Ka(HSO4-) = 10-2

Hướng dẫn giải

Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

CKMnO4=0,02M

CFeBr2=0,05M

CH2SO4=0,5M

H2SO4 → H+ + HSO4-

0,5 0,5 0,5

KMnO4 → K++ MnO4-

0,02 0,02 0,02

FeBr2 → Fe2+ + Br-

0,05 0,05 0,05

Do E0 Fe3+/Fe2+ < E0 Br2/ 2Br- < E0 MnO4-/ Mn2+ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự

5Fe2+  + MnO4- + 8H+ → 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O K = 1062,5

Bđ 0,05 0,02 0,5

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

2MnO4- + 10Br- + 16H+ → 2Mn2+ + 5Br2 + 8H2O K/ = 1071,8

Bđ 0,01 0,1 0,42 0,01

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

TPGH của hệ: Fe3+: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+: 0,34M Br2: 0,025M

HSO4-: 0,5M Br- : 0,05M

Xét cân bằng:

HSO4-  H+ + SO42- Ka= 10-2

C 0,5 0,34

[ ] 0,5 –x 0,34+ x x

Ka = 10-2 ⇒ x = 0,0137

Vậy TPCB của hệ: Fe3+¨: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+ : 0,3537M Br2 : 0,025M SO42- : 0,0137 M

HSO4-: 0,4863M Br- : 0,05M

- Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br2/Br-

Br2 + 2e →2Br-

EBr2/ Br - = E0 Br2/ Br- + 

= 1,085 + = 1,115 V

- Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > Ecal = 0,244V nên:

+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

Sơ đồ pin:

(-) Hg ⏐Hg2Cl2⏐dd KCl⏐⏐ 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:

Epin = EPt – Ecal = 1,115– 0,244 = 0,871 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 KMnO4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I−.

Hướng dẫn giải

- Từ giản đồ Latimer của Iot ⇒ HIO không bền vì

 ⇒ HIO tự oxi hóa khử thành và 

⇒ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



- Từ giản đồ của Mn ⇒ và Mn3+ không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái ⇒ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

- Do  ⇒ Mn không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H+. Vì vậy không cần xét quá trình Mn2+ → Mn.

⇒ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



- Vì  và 

Nên  hoặc  đều có thể oxi hóa thành .

Như vậy chỉ bị oxi hóa thành .

- Vì và đều lớn hơn  nên và MnO2đều có thể oxi hóa  thành  nên khi dư thì và MnO2 không thể tồn tại.

- Như vậy  bị khử hoàn toàn thành Mn2+.

⇒ Phương trình phản ứng xảy ra: .

**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:

(1) Fe(r) → Fe2+(aq) + 2e

(2) O2(k) + 2 H2O(l) + 4e → 4 OH-(aq)

Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25oC). Sơ đồ pin được cho như sau:

Fe(r) │ Fe2+(aq) ║OH-(aq), O2(k)│Pt(r)

Cho thế tiêu chuẩn ở 25oC: Fe2+(aq) + 2e → Fe(r) ;Eo = - 0,44V

O2(k) + 2H2O(l) + 4e → 4 OH-(aq) ; Eo = 0,40V

**a)** Hãy tính suất điện động của pin (∆Eopin) tại 25oC.

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

**c)** Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25oC.

**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 Fe2+ sau 24h pin hoạt động. Giả sử H2O và O2 dư trong suốt quá trình.

**Hướng dẫn giải**

a) 

b) 2Fe + O2 + 2H2O  2Fe2+ + 4OH-

c) 

**d)** Q=I.t=0,12A.2460,60s=10368 C

n(e-)= Q/F = 10368C/(96485C.mol-1) = 0,1075 mol

m(Fe) = n(Fe)/M(Fe) = 1/2.0,1075 mol.55,85 g.mol-1 = 3,00 gam.

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

**1.** Pin điện hóa dưới dây dựa trên phản ứng ở pha rắn và hoạt động thuận nghịch ở 1000K dưới dòng khí O2(k). Các ion F ̶  khuếch tán thông qua CaF2(r) ở 1000K:

(-) MgF2(r), MgO(r) | CaF2(r) | MgF2(r) , MgAlO4(r), Al2O3(r) (+)

**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 O2(k) là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F ̶  thông qua CaF2(r).

**c.** Suất điện động chuẩn của pin trong khoảng nhiệt độ từ 900K đến 1250K là:

Eo = 0,1223 + 3,06.10-5T (V)

Giả sử ∆Hovà ∆So không đổi trong khoảng nhiệt độ này. Tính giá trị ∆Hovà ∆So.

**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 ấm) chứa một điện cực sắt (dư) 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), Fe2+(aq), Fe3+(aq) ở 25oC lần lượt là 27,3 J/mol, -137,7 J/mol và -316.0 J/mol và khi tăng nhiệt độ thêm 20oC sẽ làm giảm hằng số cân bằng K đi 85 lần. Tính ΔHo, ΔSo, ΔGo ở 25oC của phản ứng tổng quát. Chấp nhận rằng ΔHo và ΔSo là các hằng số trong khoảng nhiệt độ này, R = 8.314 J/mol.K, F = 96485 C/mol (hằng số Faraday).

**c.** Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của catot, anot ở 25oC.

Biết rằng  -0.447 V.

**Hướng dẫn giải**

**1. a.** Phản ứng xảy ra ở hai điện cực:

+ điện cực âm: MgO(r) + 2F− → MgF2(r) + ½ O2(k) + 2e

+ điện cực dương MgF2(r) + Al2O3(r) + ½ O2(k) + 2e → MgAlO4(r)

Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin:

MgO(r) + Al2O3(r)  → MgAlO4(r)

**b.** Phương trình Nerst cho mỗi nửa điện cực:

+ điện cực âm: 

+ điện cực dương: 

Phương trình Nerst của phản ứng xảy ra trong pin là:



Do áp suất O2(k) là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F ̶  thông qua CaF2(r) nên 

**c.** Ta có: ΔGo = ΔHo - TΔSo = -nF(0,1223 + 3,06.10-5T)

= -nF.0,1223 + -nF.3,06.10-5T

ΔHo = -nF.0,1223 = -2.96500.01223 = 23604 (J/mol)

ΔSo = -nF.3,06.10-5 = -2.96500.3,06.10-5 = 5,906 (J/mol.K)

**2.**

**a.** Sơ đồ pin:

(+) Fe | Fe3+ || Fe2+ , Fe3+| C (−)

Phản ứng xảy ra trong pin:

Tại Anot (-): Fe3+ + 3e → Fe

Tại Catot (-): Fe3+ + e → Fe2+

Phản ứng tổng quát: Fe3+ + Fe → Fe2+

**b.** Xét phản ứng tổng quát: Fe3+ + Fe → Fe2+

ΔSo = 3.(-137,3) – 2.(-316,0) – 27,3 = 191,9 (J/K)

Do 



c.

Fe2+ + 2e → Fe  (1)

Tại Anot (-): Fe3+ + 3e → Fe  (2)

Tại Catot (+): Fe3+ + e → Fe2+  (3)

E+=  (V)

E−=  (V)

Epin =  (V)

Ta có: (\*)

Suất điện động của pin là: Epin = 0,802 + 0,085 = 0,887 (V)

Ta có: pt(1) = pt(2) - pt(3)



Từ (\*) và (\*\*) 

**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(NO3)2 0,2M || AgNO3 0,1 M | Ag     (+)

Các dung dịch Zn(NO3)2 và AgNO3 trong pin đều có thể tích 1,00L và ở 25oC.

**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*:** Eo (Zn2+/Zn) = -0,76V; Eo(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 1,65.10-15 và 3,8.10-38

= - 0,44V; = - 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 H2O?

**Hướng dẫn giải**

**a.**Trong pin: (-)    Zn | Zn(NO3)2 0,2M || AgNO3 0,1 M | Ag     (+)

Xảy ra các phản ứng:

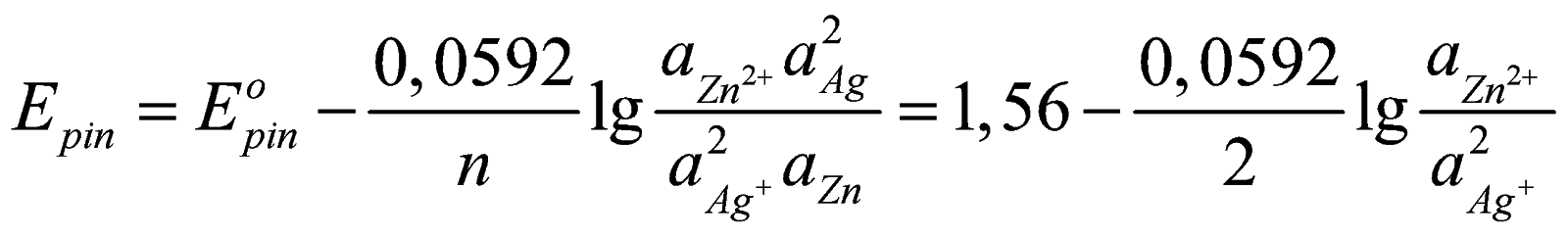
Ở anot (-):         Zn(r) → Zn2+(aq) + 2e

Ở catot (+):       Ag+(aq) → Ag(r) + e

Phản ứng của pin: Zn(r) + 2Ag+(aq) → Zn2+(aq) + 2Ag    (1)

Sức điện động của pin (Epin): Eopin = Eo+ - Eo- = 0,80 – (-0,76) = 1,56V



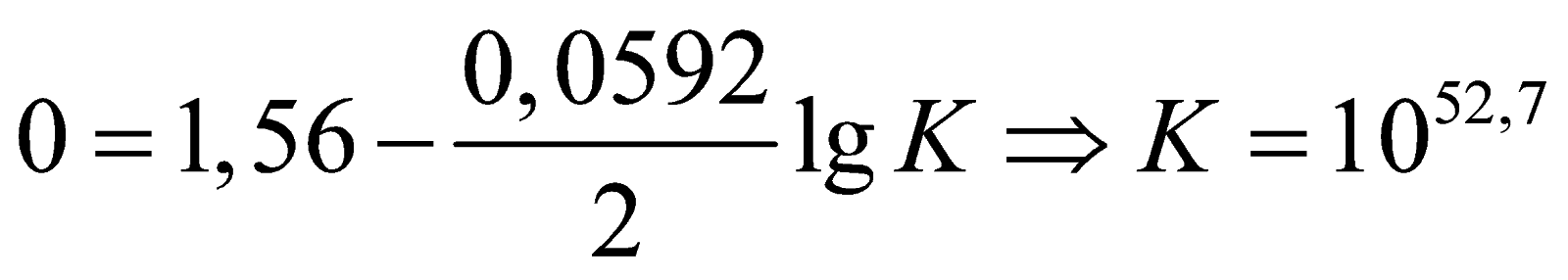


Trong đó a là hoạt độ;  hoạt độ của chất rắn bằng 1; một cách gần đúng hoạt độ được tính theo nồng độ => 

Epin > 0 và ∆G = -nFE < 0; chứng tỏ phản ứng (1) tự xảy ra trong quá trình pin phóng điện.

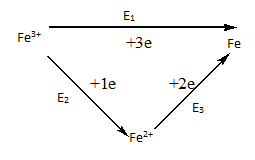
**b.**Tính điện lượng Q và hằng số cân bằng K:

Khi phóng điện hoàn toàn Epin = 0 và phản ứng đạt cân bằng



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 ne = 0,1.1 = 0,1 (mol). Do đó lượng điện giải phóng trong pin   Q = nF = 0,1.96500 = 9650,0 (Culong)



ΔG1 = ΔG2 + ΔG3

⇔ n1E = n2E + n3E

=> E = 

a) Trong môi trường trung tính (H2O, pH = 7)

Fe2+  Fe3+ + 1e - E

lg K =  ⇒ K = 1,314.10-13

b) Trong môi trường kiềm: Fe2+ tồn tại dưới dạng Fe(OH)2

Fe(OH)2 ⮀ Fe2+ + 2OH−  T1 = 1,65.10-15

Fe2+ ⮀ Fe3+ + e K

Fe3+ + 3OH− ⮀ Fe(OH)3 T = (3,8.10-38)-1

Phản ứng chung: Fe(OH)2 + OH−  ⮀ Fe(OH)3 + 1e K’

=> K’ = T1 K.T = 5,7.10-9

Ta thấy K’ > > 1,31.10-13 . Vì vậy tính khử của Fe2+ trong kiềm mạnh hơn trong môi trường trung tính.

Tính khử của Fe2+ trong môi trường bazo được tăng cường là do quá trình tạo kết tủa của Fe3+ với OH- có hằng số cân bằng rất lớn bù đắp được T1 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:

2H2(g) + O2(g) 2H2O(l)

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 1,2.103 kWh trong một tháng cho thiết bị trên. Giả sử hiệu suất của pin là 100%.

Cho biết: Ở 298K: Eo(H2O/H2,OH-) = -0,83 V; Eo(O2/OH-) = 0,40 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 Mg0,75Nb0,25H2. Quá trình đo sự hấp thu hydrogen của magnesium-niobium tìm được enthalpy tạo thành hydride Mg0,75Nb0,25H2 từ Mg0,75Nb0,25 và H2 là -53,0 kJ cho 1 mol H2.

Xác định phần trăm về khối lượng của hydrogen được lưu trữ trong Mg0,75Nb0,25H2

**Hướng dẫn giải**

**Sơ đồ pin :**

(**-**) (Pt)H2 (*g*)màng khuếch tán ionO2(*g*)(Pt) (**+**)

**Phản ứng xảy ra trên điện cực:**

**Anode :**  2H2(*g*) + 4OH-(aq) 4H2O(*l*) +4e-

**Cathode:** O2(g) +2H2O(*l*) + 4e- 4OH- *(aq*)

**b.** *E*oox =*E*oanode =-0,83V;*E*ored =*E*ocathode =0,40V

*Eocell* =0,40V-(-0,83V) = 1,23J.C-1 và n=4

1,2103 kWh = 1,82.104 (mol)

- Mg : 24,0amu x 0,75 = 18,00 amu

Nb : 92,9amu x 0,25 = 23,23 amu

H : 1,00amu x 2 = 2,00amu

Tổng= 43,23 amu

%H (về khối lượng) = (2,00amu/43,23amu)x100% = 4,63%

**Phần trăm khối lượng của H trong** Mg0,75Nb0,25H2 : 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 thế khử chuẩn tại 298K:

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → VO2+(aq) + H2O E0 = + 1,00 V

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → V3+(aq) + H2O E0 = + 0,34 V

V3+(aq) + e → V2+(aq) E0 = - 0,26 V

**1.**Tính E0 cho nửa phản ứng sau ở 298 K:

VO2+(*aq*) + 4 H+(*aq*) + 3 *e* → V2+(*aq*) + 2 H2O(*l*)

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 ∆E0 ​​cho pin ở 298 K?

3. Giá trị ∆E0 ​​của pin vanadi tăng khi nhiệt độ tăng 1,76×10-4 V.K-1. Tính toán ∆H0 và ∆S0 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 V3+ (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? | [VO2+] = 0,50M [V2+] = 0,50M  [VO2+] = 0,10M [V3+] = 0,10M |

1. VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → VO2+(aq) + H2O = + 1,00 V

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → V3+(aq) + H2O = + 0,34 V

V3+(aq) + e → V2+(aq) = - 0,26 V

Từ phương trình ΔG0 = -nFE0; G là hàm trạng thái ⇒ Cộng 3 phương trình trên được

VO2+(*aq*) + 4 H+(*aq*) + 3 *e* → V2+(*aq*) + 2 H2O(*l*)

E0 = = +0,36V

2. VO2+(aq) + 2H+(aq) + V2+(*aq*) → VO2+(aq) + V3+(aq) + H2O

ΔE0 = 1,00 - (-0,26) = 1,26V

3. ΔG0 = -nFE0 = ΔH0 - T. ΔS0 do vậy ΔE0 = -

⇒ = 1,76.10-4 ⇒ ΔS0 = 17,0 J.mol-1.K-1.

Tại 298K: ΔG0 = -nFE0 = -121,6 kJ.mol-1 = ΔH0 - T. ΔS0

⇒ ΔH0 = -117 kJ.mol-1

4. a) Theo phương trình Nernst: ΔE = ΔE0 - .log

1,14V = 1,26 V - 2.(0,0592).pH - 0,0592. log

⇒ log = 0

Từ nồng độ đầu của các chất và thể tích ở hai cực ⇒ khi ΔE = 1,14V thì nồng độ các ion bằng 0,3M. Vậy = 0,3M.

b) Vì [V3+] tăng 0,20 M trong dung dịch 0,100 L, điều này tương ứng với sự đi qua của

(1)×(96500 C.mol-1)×(0,20mol.L-1)×(0,100L) = 1930 C.

Ở cường độ dòng điện 10,0 A ⇒ 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 Fe2+ 0,01 M và Fe3+ 0,01 M tại pH = 0 ở 25 oC. 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 Fe(OH)2 và Fe(OH)3.

b) Tính thế của cặp Fe3+/Fe2+ tại các giá trị pH mà các hiđroxit sắt bắt đầu kết tủa.

c) Tại giá trị pH nào, thế của cặp Fe3+/Fe2+ bằng không?

d) Một dung dịch Sn2+ 0,1 M có thể tích 20 ml được chuẩn độ bởi dung dịch Fe3+ 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 25oC.

Cho: 

Hướng dẫn giải

a)

Để Fe(OH)2 kết tủa:



Để Fe(OH)3 kết tủa:



Vậy, tại pH = **2** thì Fe(OH)3 bắt đầu kết tủa; tại pH = **7,45** thì Fe(OH)2 bắt đầu kết tủa.

b)

Tại pH = 2, nồng độ [Fe2+] = 0,01M; [Fe3+] = 0,01M.



Tại pH = 7,45, nồng độ [Fe2+] = 0,01 M; 



c)

Tại 2 < pH ≤ 7,45; có nồng độ: [Fe2+] = 0,01M; 



Tại pH ≤ 2, nồng độ [Fe2+] = 0,01M; [Fe3+] = 0,01M (loại)

Tại pH > 7,45; có nồng độ: 



Vậy, 0, tại pH = **6,34**.

d)

- Phản ứng chuẩn độ: Sn2+ + 2Fe3+ ⮀ Sn4+ + 2Fe2+

- Hằng số cân bằng: 

**Câu 56 (Chuyên Lê Qúy Đôn – Điện Biên 2022 - 2023): Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)**

Thế E của pin: Hg(l) Hg2Br2(r) KBr 0,1M ‖ KCl 0,1M Hg2Cl2 (r) Hg(l), phụ thuộc tuyến tính theo nhiệt độ: E = a – bT, trong đó a = 0,1318 V và b = 1,58.10-5 V.K-1. Tại nhiệt độ xác định, thế chuẩn  V và thế điện cực calomen trong dung dịch KCl 0,1M .

**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 của phản ứng trong pin và tích số tan của Hg2Br2 tại 250C.

Hướng dẫn giải:

- Các nửa phản ứng trong pin

Catot: Hg2Cl2 + 2e →2Hg + 2Cl-

Anot: 2Hg + 2Br- →Hg2Br2 + 2e

Phản ứng trong pin: Hg2Cl2 + 2Br- →Hg2Br2 + 2Cl-

- Thế của pin được tính:



Năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng:

= -24,525.10-3 J.mol-1

Từ biểu thức:



J.K-1.mol-1

 J.mol-1

Từ biểu thức E = E+- E- → E- = E+ - E







**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  H2O2 trong mỗi phản ứng:

(1) H2O2 + I- + H+ …

(2) H2O2 + Cr2O72- + H+  …

**2.** Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn2+ 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 Na2S2O3.

Cụ thể: Hút 150,00 ml nước sông vào chai cố định oxi. Thêm MnSO4 đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iođua (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 H2SO4 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 Na2S2O3 8,0.10-3 M hết 20,53 ml Na2S2O3.

**a)** Viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.

**b)** Tính E°MnO(OH)2 /Mn2+,OH- ; E°O2/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:*

*Kw(H₂O) = 10-14; ở 25°C:*

*E°MnO2, H+/Mn2+ =1,23V; E°O2,H+/H₂O = 1,23V; E°I3-/I- =0,5355V*

***Hướng dẫn giải***

(1) 

 H2O2 là chất oxi hóa.

(2) 

 H2O2 là chất oxi hóa.

**a)** (1) 2Mn2+ + O2 + 4OH– → 2MnO(OH)2↓

(2) MnO(OH)2↓ + 3I– + 4H+ → Mn2+ + I3– + 3H2O

(3) I3– + 2S2O32– → 3I– + S4O62–

**b)** Ta có:



K2 = K1.(Kw)4  logK2 = log[K1.(Kw)4] 

 = 0,4012 (V) 

K4 = K3.(Kw)4 

 = –0,4276 (V)

**c)** Trong môi trường axit, do  =  = 1,23 (V) nên oxy trong nước sẽ không oxi hóa được Mn2+. Ngược lại, trong môi trường kiềm, do  = 0,4012 (V) >  = –0,4276 (V) nên Mn2+ cố định được oxi dưới dạng MnO(OH)2.

Lại có  = –0,4276 (V) < = 0,5355 (V) <  = 1,23 (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 oxi trong không khí có thể oxi hóa I– trong môi trường axit, gây sai số:

6I– + O2 + 4H+ → 2I3– + 2H2O

**d)** = = 20,53.10–3.8.10–3 = 1,6424.10–4 (mol)

Từ (1), (2) và (3) = = = = 4,106.10–5 (mol)

Hàm lượng oxi trong nước là:

 ≈ 8,76 (mg/l)

**Câu 58. (Lớp 10 – Chuyên Lê Hồng Phong – Nam Định 2022 - 2023)**

Để loại trừ các ion NO3- trong nước (các ion NO3- có mặt trong nước xuất phát từ phân bón) có thể khử nó thành NO2- bằng cách cho đi qua lưới có chứa bột Cd.

**a)** Viết nửa phản ứng của hai cặp NO3-/HNO2 và HNO2/NO trong môi trường acid. Chứng minh rằng HNO2 bị phân hủy trong môi trường pH = 0 đến 6.

**b)** Ở pH = 7, nồng độ NO3- là 10-2M. Viết phản ứng giữa Cd và NO3-. Hỏi NO3- có bị khử hoàn toàn ở 25oC trong điều kiện này không? Tính nồng độ NO3- còn lại trong nước khi cân bằng.

**c)** Tính thế khử (thế oxy hóa - khử) chuẩn của cặp NO3-/NO2- ở pH = 14 và 25oC

Cho biết các số liệu sau ở 25oC:

Eo(NO3-/HNO2) = 0,94V; Eo(HNO2/NO) = 0,98V;

Eo(Cd2+/Cd) = -0,40V; Ka(HNO2) = 5.10-4; Ks(Cd(OH)2) = 1,2.10-14.

**Hướng dẫn giải**

a. NO3- + 3H+ + 2e → HNO2 + H2O; Eo = 0,94V

HNO2 + H+ + e → NO + H2O; Eo = 0,98V

Ở pH = 0 thì Eo(HNO2/NO) > Eo(NO3-/HNO2) nên HNO2 bị phân hủy theo phản ứng:

3HNO2 → NO3- + 2NO + H+ + H2O

Ở pH = 6 thì: Eo(NO3-/HNO2) = 0,94 + 0,059/2(lg10-6)

Eo(HNO2/NO) = 0,98 + 0,059lg10-6

Eo(HNO2/NO) vẫn lớn hơn Eo(NO3-/HNO2) nên HNO2 vẫn không bền

b. Cd + NO3- + H2O ⇌ Cd2++ NO2- + 2OH-

Giả thiết phản ứng là hoàn toàn thì [Cd2+] = [NO3-]bđ = 10-2M

Ở pH = 7 thì [Cd2+] = Ks/[OH-]2 = 1,2M. Nồng độ Cd2+ sau phản ứng nhỏ hơn nhiều so với 1,2M nên không có kết tủa Cd(OH)2.

Để tính [NO3-] khi cân bằng cân tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên:

Cd + NO3- + H2O + 3H+ Cd2+ + NO2- + 2OH- + 3H+

K1

K1

Cd2+ + HNO2 + 2H2O Cd2+ + H+ + NO2- + 2H2O

K = K1.K2.K3.



Hằng số K rẩt lớn nên phản ứng gần như hoàn toàn. Ở pH = 7 ta có:

Cd + NO3- + H2O ⇌ Cd2+ + NO2- + 2OH-

Nđcb: (10-2 – x) = ε x = 10-2 x = 10-2 10-7

Như vậy ta có: 

c. 

***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 CO32-(aq) và HCO3-(aq) lần lượt là -527,81 kJ/mol và -586,77 kJ/mol. Thế điện cực chuẩn của cặp HCO3-/CO32-, H2 là gì?

**b)** Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

**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 HCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq) được tách thành hai bán phản ứng :

Ở catot: HCO3-(aq) + e- → H2(g)+ CO32-(aq)

Ở anot: H2(g) → H+(aq) + e-

Ta có: E0pin = E0catot – E0anot

HCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq)

Ta có:fG0 = fG0(CO32-, aq) - fG0(HCO3-, aq) với fG0(H+, aq) = 0

= -527,81 – (-586,77) = 58,96 kJ/mol

Mà rG0 = -n.F.E0pin nên E0pin = -0,611 (V)

Vậy E0catot = E0pin - E0anot với E0anot = 0 (V)

= - 0,611 (V)

Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

Phản ứng trên có thể được viết gọn thành

CO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)

và được tách thành hai bán ứng:

Ở catot: H2O(l) + e- → H2(g)+ OH-(aq)

Ở anot: H2(g)+ CO32-(aq) → HCO3-(aq) + e-

Ta có: E0pin = E0catot – E0anot

= -0,83 – (-0,611) = 0,22 (V)

Phản ứng trong pin ở câu b, là

CO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)

Vậy phương trình Nernst là:



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 xĩ 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 Epin 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:



Mà pH = 7 nên pOH = 7, vậy ΔEpin = 0,0592.7 = 0,414 V

Vậy thế điện cực của pin tăng từ [OH-] = 1 đến pH = 7.

**Câu 60 (Lớp 10 – Chuyên Lê Qúy 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 FeCl3 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 (EA) của điện cực được tạo bởi dây dẫn Pt với dung dịch (**A**).

*Cho biết*: = 0,770V; = 0,536V;

**6.2.** Dung dịch X chứa Cu(NO3)2 0,10 mol/l, Cd(NO3)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 Cu2+ khi có Cd2+ 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 25oC).

*Cho: *

**

*Hướng dẫn giải*

*-* Khi thêm 1 mL dung dịch KI 2.10-2 M vào 1 mL dung dịch FeCl3 0,2M và HCl 0,2M.

C(Fe3+) = 0,1M; C(I-) = 10-2M; C(H+) = 0,1M

Trong hệ có phản ứng:

2Fe3+ + 2I- ⇌ 2Fe2+ + I2 K1 = 

Fe3+ + e ⇌ Fe2+ = 0,770V

2I- ⇌ I2 + 2e = 0,536V

∆E(1) = 0,77 – 0,536 = 0,234 V

K1 lớn nên có thể coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn:

2Fe3+ + 2I- → 2Fe2+ + I2

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 : Fe2+; Fe3+; I2.

Vậy: Dung dịch (A) có màu xanh (hoặc xanh đen) do tạo hỗn hợp I2 với hồ tinh bột.

*-* Dung dịch (A) có thành phần giới hạn:

Fe2+ : 9.10-2M; Fe3+ : 10-2M; I2 : 5.10-3M.

⇒ EA = E(Fe3+/Fe2+) = + . lg([Fe3+]/[Fe2+])

= 0,77 + . lg(9.10-2/10-2) = **0,8265 (V)**

Dd Z: Cu(NO3)2 0,10 mol/L, Cd(NO3)2 0,10 mol/L và HCl 1,0 M.

Ta có nồng độ các ion trong dung dịch: Cu2+ 0,10 M; Cd2+ 0,10 M; H+ 1,0 M; Cl – 1,0 M.

Các phản ứng điện phân:



Thứ tự điện phân là Cu2+; H+ và cuối cùng là Cd2+.

+ Tại anot:



– Khi điện phân Cu2+: Cu2+ + 2Cl – → Cu + Cl2

Do đó nồng độ H+ không thay đổi.

– Khi bắt đầu điện phân H+ thì nồng độ của Cu2+ còn lại là:



⇒ [Cu2+] = 10 –18,04 M < 10-6 MCu2+ đã bị điện phân hoàn toàn.

Vậy chưa điện phân đến Cd2+ thì Cu2+ đã bị điện phân hoàn toàn.

# B. ĐIỆN PHÂN

## PHẦN I: LÝ THUYẾT VỀ ĐIỆN PHÂN

### **1.** **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 oxihoá.

Nguồn điện 1 chiều (Pin, Acqui)

Chiều dòng điện

Dây dẫn

Catot Anot

e- e-

Bình điện phân

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 Cu2+, Ag+, Fe2+ cùng về catot bình điện phân. Do độ mạnh tính oxi hóa giảm dần như sau: Ag+ > Cu2+ > Fe2+, nên quá trình khử lần lượt xảy ra ở catot là:

Ag+ + 1e- → Ag

Cu2+ + 2e- → Cu

Fe2+ + 2e- → Fe

- 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: I- > Br - > Cl-, nên quá trình oxi hóa lần lượt xảy ra ở anot như sau:

**2. Thế phân hủy (Thế phóng điện). Quá thế**

**1. Thế phân hủy**

- Khi điện phân dung dịch NiCl2 với các điện cực bằng Pt, ở catot, Ni xuất hiện trên điện cực tạo thành cặp oxi hóa-khử Ni2+/Ni; ở anot, clo xuất hiện tạo thành cặp oxi hóa-khử Cl2/2Cl-. Hai cặp oxi hóa – khử này tạo thành một pin Ganvani: Cặp Cl2/2Cl- có thể khử chuẩn cao hơn (1,36V) nên là cực dương, cặp Ni2+/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 E0pin Ni-Cl = 1,61V).

**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 Eph***

**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 E0pin ­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 Eqt). Để đơn giản, ta coi sức điện động của pin hình thành bằng E0pin, ta có:

Eph= E0pin + Eqt (1)

Mà E0pin = E0a – E0c → Eph = E0a – E0c  + Eqt (2)

E0a là thế khử chuẩn của điện cực dương. E0c 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 Mn+ thành kim loại M, hoặc ion H+ thành H2 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 H2, 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 E0c của chúng 1 lượng gọi là quá thế catot, kí hiệu là Eqt,c (qui ước Eqt >0). Gọi điện thế ngoài cần đặt vào catot để khử được cation là thế năng phóng điện của cation và kí hiệu là Ec ta có:

Ec = E0c – Eqt, c (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 O2, Cl2. 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 E0a một lượng gọi là quá thế anot, kí hiệu là Eqt, a (Eqt > 0). Gọi điện thế cần đặt vào anot để khử được anion là thế phóng điện của anion và kí hiệu là Ea, ta có:

Ea = E0a + Eqt, a (4)

Quá thế điện phân chính là tổng của quá thế anot và quá thế catot.

Eqt = Eqt, c + Eqt, a (5)

Thay (5) vào (2) ta có: Eph = E0a – E0c  + Eqt, c + Eqt, a

→ Eph = E0a + Eqt, a + Eqt, c – E0c  = Ea - Ec

Bảng 1 sau dẫn ra quá thế của H2 và O2 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: Eqt = 0,24V và Ni : Eqt = 0,23V)

**Bảng 1**: ***Giá trị gần đúng của quá thế Eqt (V) của hiđro và oxi trên các điện cực khác nhau***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kim loại làm điện cực | Eqt của H2 | Eqt của O2 | Kim loại làm điện cực | Eqt của H2 | Eqt của O2 |
| 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(nhẵn) | 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 | - |

### **3.** **Điện phân chất điện li nóng chảy**

1. **Điện phân muối halogenrua nóng chảy.**

2MXn ** 2M + nX2

Phương pháp này dùng để điều chế các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ.

Thí dụ: 2NaCl ** 2Na + Cl2

MgCl2 ** Mg + Cl2

1. **Điện phân hiđroxit nóng chảy**

4M(OH)n **4M + nO2 + 2nH2O

Phương pháp này dùng để điều chế các kim loại kiềm

Thí dụ: 4NaOH **4Na + O2 + 2H2O

1. **Điện phân oxit nóng chảy.**

2M2On ** 4M + nO2

Phương pháp này dùng để điều chế nhôm

2Al2O3 **4Al +3O2

(Criolit)

### **4.** **Điện phân dung dịch chất điện li trong nước**

**a) 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):

**K+ < Ba2+ <Ca2+ <Na+ <Mg2+ <Al3+ < H2O (H+)< Zn2+ < Fe2+ < Ni2+ <Sn2+ < Pb2+ < H+ (acid) < Cu2+ < Fe3+ < Hg2+ < Ag+ < Au3+**

Vậy:

- Các cation kim loại đứng sau Al3+ trong dãy điện hoá điện phân trước (kể cả ion H+ của dung dịch axit)

- Sau đó đến ion H+  của H2O điện phân.

2H2O + 2e  H2 + 2OH-

- Các cation Al3+ 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 H2O lại điện phân sau các ion từ Zn2+ đến Pb2+ 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:

Mn+ (l/aq) + n e- → M (l/s)

H+(aq) (acid) + 1 e- → ½ H2 (g)

H2O(l)  + 1e- → ½ H2 (g) + OH- (aq)

**b) 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- < H2O (OH- ) < Br- < I-

+ Trong dung dịch đậm đặc: H2O (OH-) < RCOO‑ < Cl- < Br- < I-

* Bán phản ứng xảy ra ở điện cực:

2 X- (Cl-, Br-, I-) → X2 + 2e

4 OH-  → O2 (g) ↑ + 2H2O + 4e-

2 H2O → O2 ↑ + 4H+ + 4e-

2RCOO‑ → R-R + 2CO2 ↑ + 2e-

2O2- → O2 + 4e-

**c) 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 CuSO4 với anot bằng đồng.

ở anot: Cu  Cu2+ + 2e

ở catot: Cu2+ + 2e  Cu

Phương trình điện phân:

Cu + Cu2+  Cu2+ + Cu

(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 đền 1.10-3 cm. Thí dụ: mạ kẽm, thiếc, niken, bạc, vàng,…….

**d) 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:

Muối + H2O ** Hiđroxit kim loại + H2 + phi kim

Thí dụ: Điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn xốp giữa 2 điện cực

2NaCl + 2H2O ** 2NaOH + H2 + Cl2

(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:

Muối ** kim loại + Phi kim

Thí dụ: Điện phân dung dịch CuCl2

CuCl2 ** Cu + Cl2

**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 Na2SO4

2H2O ** 2H2 + O2

(Na2SO4 )

Na2SO4 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:

Muối + H2O ** Kim loại + O2 + Axit tương ứng.

Thí dụ: Điện phân dung dịch CuSO4

2CuSO4 + 2H2O ** 2Cu + O2 + 2H2SO4

### **5.** **Định luật Faraday**

Dựa vào công thức biểu diễn định luật Faraday ta có thể xác định được khối lượng các chất thu được ở các điện cực m = 

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 culong/mol )

F là điện lượng cần thiết để tạo ra  gam chất thoát ra ở điện cực. F chính là điện lượng của 1 mol electron.

Hệ quả: Số mol chất thoát ra ở điện cực = 

→ Số mol chất.n = số mol e trao đổi ở điện cực =  = 

**6.** **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 (mtt) nhỏ hơn lượng chất tính theo định luật Faraday (mlt). Hiệu suất điện phân được tính theo công thức.

H% = × 100%

Hiệu suất điện phân phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất phản ứng điện phân, môi trường (pH), mật độ dòng,…

### **7. Mật độ dòng.**

Mật độ dòng là cường độ dòng điện trên một đơn vị diện tích điện cực d = 

Trong đó: I: có thể tính theo ampe, miliampe

S: có thể tính theo m2, dm2, cm2, mm2

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.

### **8.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 H2, O2, F2, Cl2,…….; điều chế một số hợp chất như KMnO4, NaOH, H2O2, nước Gia-ven,….. mạ điện ( mạ Cu, Ni, Cr, Ag, Au,……).

## PHẦN II: CÁC BÀI TẬP ĐƠN GIẢN VỀ ĐIỆN PHÂN

**1.** a. Trong một dung dịch có chứa các ion Ca2+, Mg2+, , 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 H2S 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 (H2SO4, CuSO4) 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 MCl2 nồng độ a mol/l và HCl nồng độ 4a mol/l; bình Y chứa 800 ml dung dịch AgNO3.

- 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.

1. Giải thích các quá trình điện phân.
2. Tính khối lượng nguyên tử của M.
3. 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.
4. Hãy so sánh thể tích khí thoát ra ở anot của các bình X, Y.

**6.** Điện phân dung dịch gồm: AgNO­3, Fe(NO3)3, Cu(NO3)2 đến khi nước bị điện phân

ở hai điện cực.

a. Viết phản ứng điện cực và phương trình điện phân.

b. Tính tổng số mol electron trao đổi nếu CM các chất đều = 1M.

c. Khi điện phân hết Fe2+ thì anot thoát ra bn lít khí O2 (đktc).

**7.** Điện phân điện cực trơ có màng ngăn dung dịch CuSO4 (a mol) và NaCl (b mol) tới khi H2O­ bị điện phân ở cả 2 điện cực thì dừng.

a. Viết phương trình điện phân có thể xảy ra.

b. Cho biết môi trường dung dịch thu được sau điện phân.

c. Nếu dung dịch sau điện phân hòa tan được Al2O3 thì đó là trường hợp nào?

**8.** Chia 600ml dung dịch A (HCl 0,6M và CuSO4 1M) thành 3 phần bằng nhau:

• Phần 1: Điện phân với I = 1,34A 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 H2O bị điện phân ở cả hai cực?

• Phần 2: Cho 5,4 gam Al vào, sau 1 thời gian thu được 1,344 lit 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 mC.

• 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.

1. Tính pH của dung dịch trước và sau điện phân.
2. Lấy dung dịch sau điện phân đem trung hòa bằng dung dịch HNO3, sau đó thêm lượng dư dung dịch AgNO3 vào. Tính khối lượng kết tủa tạo thành.
3. 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 CuSO4­ và NaCl cho tới khi H2O bắt đầu bị điện phân ở cả 2 điện cực thì dừng lại. Ở anốt 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 Al2O3.

a. Tính khối lượng m

b. Tính khối lượng catốt tăng lên trong quá trình điện phân. (Giả thiết nước không bay hơi).

**11.** Hoà tan 7,82 gam XNO3 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 = 1,93A.

## PHẦN III: CÁC BÀI TẬP NÂNG CAO VỀ ĐIỆN PHÂN

**Bài 1***(đề thi chọn HSGQG – 1995):*

1. Cần 2 lít dung dịch CuSO4 0,01 M có pH = 2,00 để mạ điện:

1. Tại sao dung dịch cần pH thấp như vậy?
2. Trong phòng thí nghiệm có muối CuSO4.5H2O, nước nguyên chất, H2SO498% (D=1,84g/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 10cm2, bề dày 0,17mm; khối lượng riêng của đồng là 8,89g/cm3; hiệu suất sự điện phân này đạt 80%.

*Hướng dẫn*

1/ a) Theo định nghĩa: pH = -lg[H+]

Từ pH = 2 → CH+ = 10-2M. Vậy dd có nồng độ axit lớn để tránh sự thuỷ phân muối CuSO4 + 2H2O ↔ Cu(OH)2↓ + H2SO4

b)CuSO4.5H2O ứng với 0,02 mol là 5 gam (0,02.250)

H2SO4 để đảm bảo 2 lít CuSO4 có pH = 2 là ≈ 0,55 ml 98% (d = 1,84)

Cách pha: + Lấy bình có vạch chuẩn 2 lít, cho vào đó 1 lít H2O cất.

+ Thêm vào bình 55 ml H2SO4 98% (d = 1,84) và lắc đều.

+ Thêm tiếp 0,5 gam CuSO4.5H2O và lắc cho tan hết.

+ Thêm tiếp nước cất cho đều vạch 2 lít và lắc đều.

(+) N (–)

A K C

D

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 Cu - 2e → Cu2+

+ tại catốt: có sự kết tủa Cu2+ + 2e → Cu

b)Thể tích lớp mạ V = s.l = 10.0,017 = 0,17cm3

Khối lượng Cu cần: m = 8,89.0,17 = 1,5113g

Thời gian mạ; theo lý thuyết = 96500m1n/ A.I = 9115,028(s)

Với hiệu suất = 80% thì t = 9115,028/ 0,8 = 11393,785(s)

Hay 3 giờ 9 phút 53,785giây

**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 nickensunfate. 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:

1. Viết phương trình các phản ứng xảy ra trên các điện cực của bể mạ điện.
2. Tính điện năng (theo KWh) phải tiêu thụ.

Cho biết: Niken có khối lượng riêng D = 8,9 g/cm3; khối lượng mol nguyên tử là 58,7(g/mol): hiệu suất dòng bằng 90% ; 1KWh = 3,6.106J.

*Hướng dẫn*

**3**. a) Phương trình các phản ứng xảy ra trên bề mặt các điện cực của bể mạ:

Anot (cực +): 2 H2O − 4 e ⇌ O2 + 4 H+ (sự oxi hoá)

Catot (cực -): 2 Ni2+ + 4 e ⇌ 2 Ni (sự khử)

Phương trình của phản ứng tổng cộng là:

2 Ni2+ + 2 SO42- + 2H2O ⇌ 2 Ni + O2 + 2 H2SO4

b) Thể tích của 1 mẫu vật kim loại hình trụ là

V = ðr2h = 3,14 × (2,5)2 × 20 = 392,5 (cm3).

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 (cm); chiều cao tăng tới 20,0 + (0,04×2) = = 20,08 (cm).

Vậy thể tích của mỗi mẫu vật này tăng thêm một lượng là:

ÄV = V'− V = [ 3,14. (2,54)2. 20,08] - 392,5  ÄV = 14,281(cm3)

Tổng số thể tích tăng thêm cuả cả 10 mẫu vật là:

**­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­­**­­­­­­ V = 10 ÄV = 10 × 14,281cm3 = 142,81 cm3. 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 (gam) hay = 21,6526 (mol)

Từ biểu thức của định luật Farađay:

m =  It = (m/A).96500n (1)

Số điện năng tương ứng là: w = ItU = × 96500n.U (2)

Với Ni ta có n = 2; theo trên đã có  = 21,6526 (mol);

theo đề bài U = 2,5 V.

Thế các trị số này vào (2), ta có w = 21,6526.96500.2.2,5 = 10447379,5 (J)

Vì hiệu suất dòng điện là 90% và 1 kWh = 3,6.106J nên số điện năng thực tế cần dùng là: W = 100 ×  = 100 ×  ⇒ W = 3,2245kWh.

**Bài 3**

Có dung dịch X gồm Fe2(SO4)3 0,100M; FeSO4 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 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 hiđro 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 H2O bay hơi không đáng kể và thể tích của dung dịch không thay đổi trong quá trình điện phân)

Cho: Eo(Fe3+/Fe2+) = 0,771V; Eo(2H+/H2) = 0,00V; \*β[Fe(OH)]2+ = 10-2,17; \*β[Fe(OH)]+ = 10-5,92;

Eo(Cl2/2Cl-) = 1,36V

*Hướng dẫn*

**1/** Bán phản ứng đầu xảy ra ở mỗi điện cực là

+ Điện cực A (+): 2Cl- ⇌ Cl2 + 2e

+ Điện cực K (-): Fe3+ + 1e ⇌ Fe2+

Trong dung dịch X có C(Fe3+) = 0,2M; C(Fe2+) = 0,01M; C(H+) = 1M; C(Cl-) = 2M; Na+; SO42-.

Thế khử của mỗi cặp ở mỗi điện cực là:

Ea = E(Cl2/2Cl-) = 1,36 + (0,0592/2)lgP1/22 = 1,342(V)

Ở pH = 0; không có quá trình proton hóa của ion kim loại, vì vậy ta có

Ec = E(Fe3+/Fe2+) = 0,771 + 0,0592lg0,2/0,01 = 0,848(V)

Vậy thế cần đặt vào để có quá trình oxi hóa ion Cl- và quá trình khử ion Fe3+ 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

ne = It/F = 9,65.100/96500 = 0,01 (mol)

Có các bán phản ứng:

Ở cực (+): 2Cl- → Cl2 + 2e (1)

no 0,2

Ở cực (-): Fe3+ + 1e → Fe2+ (2)

no 0,02 0,001

Theo (1), (2) và giả thiết cho, thấy ion Cl- và Fe3+ đều dư. Vậy khối lượng dung dịch giảm là: m = mCl2 = 71.0,01/2 = **0,355(gam)**

**2/b)** Theo phần (a), cho thấy trong dung dịch Y có C(Fe3+) = (0,02-0,01)/0,1=0,1(M); C(Fe2+) = (0,001+0,01)/0,1=0,11(M); C(Cl-) = (0,2-0,01)/0,1=1,95(M); Na+; SO42-. Có các cân bằng:

Fe3+ + H2O ⇌ Fe(OH)2+ + H+ \*β[Fe(OH)]2+ = 10-2,17 (3)

Fe2+ + H2O ⇌ Fe(OH)+ + H+  \*β[Fe(OH)]+ = 10-5,92 (4)

H2O ⇌ H+ + OH- Kw = 10-14 (5)

Do [Fe(OH)]2+.[H+] ≃ 0,1.10-2,17 >> [Fe(OH)]+.[H+] ≃ 0,11.10-5,92 >> Kw

Vì vậy pH là do cân bằng (3) quyết định. Xét cân bằng:

Fe3+ + H2O ⇌ Fe(OH)2+ + H+ \*β[Fe(OH)]2+ = 10-2,17

Co 0,1

[ ] (0,1-x) x x

=> \*β[Fe(OH)]2+ = x2/(0,1-x) = 10-2,17

Với 0<x<0,1 => x = 0,023

Vậy pH = - lg0,023 = **1,638**

**2/c)** Theo kết quả tính ở phần (b) và cho thấy ion Fe2+ tạo phức hiđroxo không đáng kể, nên ta có:

E(Fe3+/Fe2+) = 0,771 + 0,0592lg(0,1-0,023)/0,11 = 0,762(V)

Vậy E(pin) = E(cao) – E(thấp) = 0,762-0,00 = **0,762 (V)**

Do E(Fe3+/Fe2+) > E(2H+/H2), nên có sơ đồ pin là

A(-) Pt, H2(1atm) ⎪ H+(1M) ⎪⎪ Fe2+(0,11M); Fe3+(0,077M) ⎪Pt (+) K⎪

## PHẦN IV: BÀI TẬP TỪ CÁC ĐỀ THI HSG CHÍNH THỨC CỦA TỈNH, OLYMIPIC,…

**Câu 1:** Trong môi trường acid có O2 hòa tan, Cu kim loại bị oxi hóa tạo ra Cu2+.

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:



**Hướng dẫn giải**

a) Quá trình oxi hóa: Cu  Cu2+ + 2e

Quá trình khử: 4H+ + O2 + 4e  2H2O

Phương trình phản ứng: 2Cu + 4H+ + O2  2Cu2+ + 2H2O

b) Giả sử phản ứng trên xảy ra thuận nghịch: 2Cu + 4H+ + O2  2Cu2+ + 2H2O

Hằng số cân bằng K = 10n.∆E/0,059; ở đktc ∆E0 = 1,23 – 0,34 = 0,89V  K = 104\*0,89/0,059 = 1060,33.

K rất lớn nên Cu tan tốt trong dung dịch acid có hòa tan O2 ở đktc

**Câu 2:**

**1.** Cho các giá trị thế điện cực:

Fe2+ + 2e  Fe E0 = -0,44V

Fe3+ + 1e  Fe2+ E0 = -0,77V

a) Xác định E0 của cặp Fe3+/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 Fe2+ chứ không tạo ra Fe3+.

**2.** Để chuẩn độ hàm lượng Cl2 trong nước sinh hoạt người ta dùng dung dịch KI.

a) Tính  và hằng số cân bằng K của phản ứng Cl2(k) và I-(dd) ở 298K. Biết:



b) Khi trong nước có mặt các ion Cu2+, chúng cản trở sự định lượng Cl2. Hãy giải thích, biết:

 TCuI = 10-12. Cho 2,033RT/F = 0,0592.

**Hướng dẫn giải**

**1a.**

Fe2+ + 2e  Fe (1)  = -n1EF = -2.(-0,44).F

Fe3+ + 1e  Fe2+ (2)  = -n2EF = -1.(0,77).F

Fe3+ + 3e  Fe (3)  =  + 

 = -n3EF = -3EF = [-2. (-0,44) - 1.(0,77)].F   = -0,036V

**1b.** Trong dung dịch HCl 0,1M  [H+] = 10-1M; 

 H+ chỉ oxy hóa Fe thành Fe2+.

**2a.**

Cl2 + 2e  2 ; 

3   + 2e ; 

Cl2 + 3 2 +  (1)    =  +  = -2F = - 158260J

 = -RTlnK = - 158260J  K = 

**2b.** Cu2+ cản trở sự định lượng Cl2 vì xảy ra phản ứng giữa Cu2+ và I-. Tổ hợp các cân bằng:

Cu2+ + 1e  Cu+ K1 =  = 102,7

Cu+ + I-  CuI(r) K2 = (Ksp)-1 = 1012

Cu2+ + I- + 1e  CuI(r) (2) K = 1014,7 = 

 nên phản ứng (2) xảy ra cạnh tranh với phản ứng (1) giữa Cl2 và I- dẫn đến việc định lượng Cl2 không chính xác.

**Câu 3:** Thế điện cực chuẩn của HNO2 trong môi trường acid và môi trường kiềm có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:

- Trong môi trường acid:

A black background with a black square

Description automatically generated with medium confidence

- Trong môi trường kiềm:

A black background with a black square

Description automatically generated with medium confidence

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

**Hướng dẫn giải**

Các phản ứng tự OXH – KH

- Trong môi trường acid:

HNO2 + H+ + 1e → NO + H2O  = +1,0V

HNO2 + H2O →  + 3H+ + 2e - = -0,94V

3HNO2 → HNO3 + 2NO + H2O E0 = 1,06V >0

 ΔG0 = - nE0F < 0  phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

- Trong môi trường kiềm: Tương tự tìm E0’ = -0,97V < 0

 ΔG0 = - nE0F > 0  phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Từ đó biết ion  bền trong môi trường kiềm và kém bền trong môi trường acid.

**Câu 4:** Cho pin:

H2(Pt), = 1 atm

Biết rằng sđđ của pin ở 25oC là 1,5V.

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

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

- Thêm ít NaHCO3 vào nửa trái của pin?

- Thêm ít FeSO4 vào nửa phải của pin?

- Thêm ít CH3COONa vào nửa phải của pin?

**Hướng dẫn giải**

a) Vì sđđ =  = +1,51V > 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:  + 8H+ + 5e  Mn2+ + 4H2O

Ở Anot xảy ra quá trình oxi hóa: H2  2H+ + 2e

Phản ứng thực tế xảy ra:  + 5H2 + 6H+  2Mn2+ + 8H2O

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

Vậy 

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 NaHCO3 vào nửa trái của pin sẽ xảy ra phản ứng:



Làm [H+] giảm ⇒  giảm ⇒ sẽ tăng.

- Tương tự, thêm ít FeSO4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

 + 5Fe2+ + 8H+ → Mn2+ + 5Fe3+ + 4H2O;  + H+ → 

Làm cho [] và [H+] giảm; [Mn2+] tăng.

 giảm, do đó sđđ của pin giảm.

- Nếu thêm ít CH3COONa vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

CH3COO- + H+ → CH3COOH

Do đó [H+] giảm,  giảm, do đó sđđ của pin sẽ giảm.

**Câu 5:**

**1.** Tính sức điện động của pin:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Pt H2 | HCl 0,02 M | AgCl/Ag |
| P = 1 atm | CH3COONa 0,04 M |  |

Cho 

**2.** Tính độ tan của AgI trong dung dịch Fe2(SO4)3 0,05M trong môi trường H2SO4.

Cho 

**Hướng dẫn giải**

**1.** Phản ứng theo quy ước:



Trong dung dịch:





Ta có cân bằng:





|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| pin Pt H2 | Cl- = 0,02 M |  |
| P = 1 atm | H+ = 0,02 M | AgCl/Ag |
|  | CH3COO- = 0,02M  CH3COOH = 0,02M |  |







2.

 T = 10-16

 K1 = 

 K2 = 





Độ tan S = [Ag+] = 2x = 6,62.10-6

**Câu 6:** Cho biết: các cặp oxi-hóa khử Cu2+/Cu, /3và Cu+/Cu có thế khử chuẩn lần lượt là  = 0,34V và  = 0,55V; = 0,52V và tích số hòa tan của CuI là KS= 10

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

2Cu2+ + 5  2CuI↓ + 

b) Tính suất điện động của pin.

**Hướng dẫn giải**

a) Phản ứng xảy ra: 2Cu2+ + 5  2CuI↓ + 

Sự oxi hóa (anot):  (a)

Sự khử: 



Catot: 

Sơ đồ pin: (-) Pt | ,  || CuI, Cu2+,  | Pt (+)

b)

 ⇒ 



**Câu 7:** Lắp 1 pin bằng cách nối điện cực hidro chuẩn với một nửa pin bởi 1 dây đồng nhúng vào 40ml dd CuSO4 0,01M có thêm 10ml dd NH3 0,5M. Chấp nhận rằng chỉ tạo phức  với nồng độ  là không đáng kể so với nồng độ NH3.

a) Xác định .

b) Tính .

Biết 

**Hướng dẫn giải**

a)  

 (1)





(1) 

b)  (2)



 (3)

(1)(2)(3) 

**Câu 8:**

**1.** Ion  oxi hóa được  và  (trong môi trường acid). Tính hằng số cân bằng của các phản ứng đó.

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

Cho: 

**Hướng dẫn giải**

**1.**

\* Trường hợp  oxi hóa :







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

\* Trường hợp  oxi hóa :







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

**2.** 



 (Giả thiết nồng độ các chất bằng 1M và áp suất các khí bằng 1 atm và [H+] ≠ 1M).

Để oxi hóa  mà không oxi hóa  ta phải có điều kiện:



 1,6 < pH < 4,71. Như vậy cần điều chỉnh pH trong khoảng đó ta có thể chỉ oxi hóa mà không oxi hóa .

**Câu 9:** Hãy cho biết phản ứng nào xảy ra trong các trường hợp sau:

a) FeCl3 + NaCl; b) FeCl3 + NaBr; c) FeCl3 + NaI

Biết: 

**Hướng dẫn giải**

Giả sử xảy ra phản ứng: 

Để phản ứng (1) xảy ra thì: 

Vì chỉ có  nên chỉ xảy ra phản ứng: 

Hay: 



**Câu 10:** Dung dịch **X** gồm K2Cr2O7 0,010 M; KMnO4 0,010 M; Fe2(SO4)3 0,0050 M và H2SO4 (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 Cu2+ với I- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích?

Cho: 

 pKs(CuS) = 12.

**Hướng dẫn giải**

a) Do nên các quá trình xảy ra như sau:







Thành phần của dung dịch **Y**:  0,060M;  0,32M; Mn2+ 0,01 M; Cr3+ 0,02 M; Fe2+ 0,01 M.

b) 



c) Do  nên về nguyên tắc Cu2+ không oxi hóa được I-. Nhưng nếu dư I- thì sẽ tạo kết tủa CuI. Khi đó 

Như vậy  Cu2+ sẽ oxi hóa được I- do tạo thành CuI:

2Cu2+ +   2CuI + 

**Câu 11:** Một mô hình pin nhiên liệu hoạt động dựa trên phản ứng oxi hóa CH3OH(l) bởi O2(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 CH3OH(l) và O2 (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:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | CH3OH(l) | O2(k) | H2O(l) | (aq) | OH-(aq) |
| (kJ mol-1) | -238,42 | 0 | -285,83 | -677,14 | -229,99 |
| (J mol-1K-1) | 127,24 | 205,14 | 69,91 | -56,90 | -10,75 |

**Hướng dẫn giải**

a) Sơ đồ pin điện:

(-) Pt | CH3OH | KOH (5,0 M) | O2 (1 bar) | Pt (+)

Khi pin làm việc:

+ Tại Anot (-): 

+ Tại Catot (-): 

Tổng quát:  (\*)

b) Phản ứng (\*) có :

Ta có:



Sức điện động của pin ở 25oC:



c) Ta có công suất: 

⇒ Điện lượng mà pin có thể cung cấp trong 1 giờ:

.

Mặt khác : 





**Câu 12.** Kỹ thuật điện hoá thường được dùng để xác định độ tan của các muối khó tan. Cho pin điện hoá:

(-) Zn | Zn(NO3)2 0,2M | | AgNO3 0,1M | Ag (+)

Các dung dịch Zn(NO3)2 và AgNO3 trong pin điện đều có thể tích 1,00L và ở 25oC.

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 Eo (Zn2+/Zn) = -0,76V; Eo (Ag+/Ag) = + 0,80V.

**Hướng dẫn giải**

a) Trong pin (-) Zn | Zn(NO3)2 0,2M | | AgNO3 0,1M | Ag (+)

Xảy ra các phản ứng sau:

Ở anode (-): Zn(s)  → Zn2+(aq) + 2 e

Ở cathode (+): Ag+(aq) → Ag(s) + e

Phản ứng xảy ra trong pin: Zn(s) + 2Ag+(aq) → Zn2+(aq) + 2Ag(s) (1)

Sức điện động của pin:

Eopin = Eo(+) - Eo(-) = 0,80 – (-0,76) = 1,56 V

Epin = Eopin - ****.lg**** = 1,56 – ****lg****= 1,52V

Epin > 0 **** ∆G = -nFE <0, vậy phản ứng (1) tự xảy ra trong quá trình pin phóng điện.

b) Khi phóng điện hoàn toàn Epin = 0 và phản ứng đạt cân bằng

0 =1,56 - ****lgK **** K = 1052,7

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 ne = 0,1.1 =0,1 (mol)

****Lượng điện giải phóng là: Q = ne.F = 0,1.96500 = 9650,0 (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 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 250C. 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: 

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) E0pin = =0,8 + 0,76 = 1,56 (V)

Epin = E0pin - =1,56 - = 1,52 V

c) Khi phóng điện hoàn toàn Epin = 0 và phản ứng trong pin đạt cân bằng

1,56 =  ⇒ K = 5,5.1052 nghĩa là thực tế không còn ion Ag+ trong dung dịch.

Số mol e: ne = 0,1 (mol)

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

Q= ne.F = 0,1.96500 = 9650 C

**Câu 14:**  Cho pin: H2(Pt), = 1 atm

Biết rằng sđđ của pin ở 25oC là 1,51V.

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

b. Sức điện động của pin thay đổi ra sao (xét ảnh hưởng định tính), nếu thêm ít FeSO4 vào nửa phải của pin?

**Hướng dẫn giải**

a. Vì Sđđ =  = +1,51V > 0, cực Pt (bên phải) là cactot, cực hyđrogen (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:

MnO4- + 8H+ + 5e ⮀ Mn2+ + 4H2O

Ở Anot xảy ra quá trình oxi hóa: H2 ⮀ 2H+ + 2e

Phản ứng thực tế xảy ra:

2MnO4- + 5H2 + 6H+ ⮀ 2Mn2+ + 8H2O

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

.

Vậy (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 FeSO4 vào nửa phải của pin sẽ xảy ra phản ứng:

MnO4- + 5Fe2+ + 8H+ → Mn2+ + 5Fe3+ + 4H2O;

SO42- + H+ → HSO4-

Làm cho [MnO4-] và [H+] giảm ; [Mn2+] tăng.

⇒  giảm

⇒ do đó Sđđ của pin giảm.

**Câu 15:**

**1.** Cho giản đồ Latimer của manganese và iodine trong môi trường acid như sau:

MnO4- MnO42- MnO2 Mn3+ Mn2+ Mn

H4IO6 -  IO3-  HIO  I3-  I-

*+1,20V*

a) Hãy tính thế chuẩn của các cặp MnO4-/MnO2; MnO2/Mn2+; MnO4-/Mn2+ 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 MnO4- trong môi trường acid.

**2.** Xét 2 pin điện hóa: (1) (Pt) H2 (1 atm)| HCl (C1 M) || NaCl (C2 M) | AgCl, Ag

(2) (Pt) H2 (1 atm)| NaOH (C3 M) || NaCl (C4 M) | AgCl, Ag

a) Ở 250C, với C1 = C2 = 0,001M, pin (1) có E1 = 0,587 V. Tính , từ đó tính tích số tan của AgCl. Biết ở 250C, = 0,80 V.

b) Thiết lập biểu thức tính E2 của pin theo ; tích số ion của nước Kw và C3, C4.

Tính Kw ở 00C và 250C.

Biết với C3 = C4; E2 = 1,071 V ở 00C, E2 = 1,060 V ở 250C; và = 0,258 V ở 00C.

**2.** Xét 2 pin điện hóa: (1) (Pt) H2 (1 atm)| HCl (C1 M) || NaCl (C2 M) | AgCl, Ag

(2) (Pt) H2 (1 atm)| NaOH (C3 M) || NaCl (C4 M) | AgCl, Ag

a) Ở 250C, với C1 = C2 = 0,001M, pin (1) có E1 = 0,587 V. Tính , từ đó tính tích số tan của AgCl. Biết ở 250C, = 0,80 V.

b) Thiết lập biểu thức tính E2 của pin theo ; tích số ion của nước Kw và C3, C4.

Tính Kw ở 00C và 250C.

Biết với C3 = C4; E2 = 1,071 V ở 00C, E2 = 1,060 V ở 250C; và = 0,258 V ở 00C.

**Hướng dẫn giải**

**1.** a) =  = 1,693 (V)

=  = 1,230 (V)

=  = 1,508(V)

= = 1,380 (V)

b) Dựa vào giản đồ Latimer, có thể thấy trong môi trường acid, tiểu phân không bền là:

\* MnO42- vì có thế khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là nên MnO42- sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành MnO4- và MnO2

3MnO42- + 4H+ → 2MnO4- + MnO2+ 2H2O

\* Mn3+ vì có thế khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là nên Mn3+ sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành MnO2 và Mn2+

2Mn3+ + 2H2O → MnO2 + Mn2+ + 4H+

\* HIO vì có thế khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái, tức là nên HIO sẽ tự oxy hóa – khử phân hủy thành IO3- và I3-

4HIO → IO3- + I3- + 2H+ + H2O

c) Có thể viết gọn giản đồ Latimer của manganese và iodine trong môi trường acid như sau:

MnO4- MnO2 Mn2+ Mn

H4IO6 -  IO3- I3-  I-

I- dư → trong dung dịch không thể có H4IO6- hoặc IO3- vì  vàđều lớn hơn , sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa – khử giữa H4IO6- hoặc IO3- với I- ⇒ do đó I- chỉ bị MnO4- oxy hóa thành I3-.

Có > ; > ; < → I- khử MnO4- về MnO2, rồi lại khử tiếp MnO2 về Mn2+; nhưng không khử tiếp được Mn2+ về Mn.

⇒ PTPƯ: 2MnO4- + 15I- + 16H+ → 5I3- + 2Mn2+ + 8H2O

**2.** a) E1 = (+ ln[Ag+]) - (+ ln[H+])

= (+ ln) - lnC1

= (+ lnKs) - ln(C1×C2)

=  - ln(0,001×0,001) = 0,587

⇒ = 0,2323 (V) = + lnKs ⇒ Ks = 2,494×10-10 (pKs = 9,6)

b) E2 = (+ ln) - (+ ln[H+])

= (- ln[Cl-]) - (+ ln)

= (- ) - ln

→ E2 =  - ln

mà C3 = C4 → E2 =  - ln

\* Ở 00C → E2 = 1,071 = 0,258 - ln⇒ Kw = 9,734×10-16

\* Ở 250C → E2 = 1,06 = (0,2323 – 0) - ln⇒ Kw = 9,977×10-15 (pKw ≈ 14)

**Câu 16 :**

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

**a)** Zn + AgNO3 → Zn(NO3)2 + Ag

**b)** Ag+ + I- → AgI

**c)** H2C2O4 + K2Cr2O7 + H2SO4 → CO2 + K2SO4 + Cr2(SO4)3 + H2O

**d)** Fe3+ + 2CH3COO- → Fe(CH3COO)2+

**2.** Cho một pin điện có sơ đồ sau: (-) Zn│Zn(NO3)2 0,05M║KCl 0,1M│AgCl,Ag (+)

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

**b)** Ở 25oC sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ∆G, ∆H, ∆S và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

**c)** Tính tích số tan của AgCl ?

Cho biết: = - 0,763V; = + 0,799V; = - 0,490 mV.K-1.

**1a)** anot (-) Zn/Zn2+//Ag+/Ag (+) catot

**b)** anot (-) Ag/AgI, I-//Ag+/Ag (+) catot

**c)** anot (-) Pt/H2C2O4,CO2,H+//H+, K2Cr2O7,Cr3+/Pt (+) catot

**d)** anot (-) Pt/ Fe2+, Fe(CH3COO)+, CH3COO-//Fe3+, Fe2+/ Pt (+) catot

**2a)** Tại anot (-): Zn  Zn2+ + 2e

Tại catot (+): AgCl + e  Ag + Cl-

Phản ứng tổng quát trong pin: Zn + 2AgCl  Zn2+ + 2Cl- + 2Ag

**b)**  Ở 25oC:

∆G = - nEF = - 2.96485.1,082 = - 208793,54 J ≈ - 208,794 kJ

∆S = nF= 2.96485.(-0,490.10-3) = - 94,555 J/K

∆H = ∆G + T∆S = - 208793,54 + 298.(-94,555) = -236970,93 J ≈ - 236,97 kJ

∆G = - RTlnK  - 208793,54 = - 8,3145.298,15.lnK  K = 3,972.1036

**c)** Ở 25oC ta có:



  = Epin +  = 1,082 – 0,802 = 0,280 V

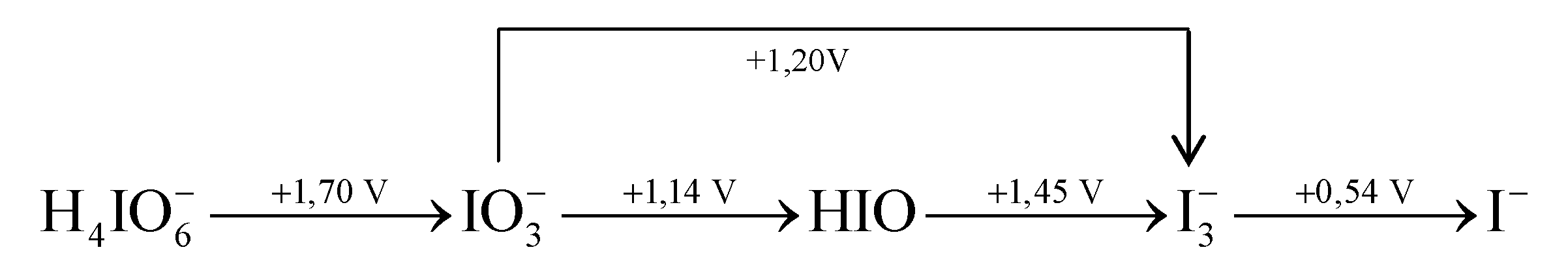
Mà: 

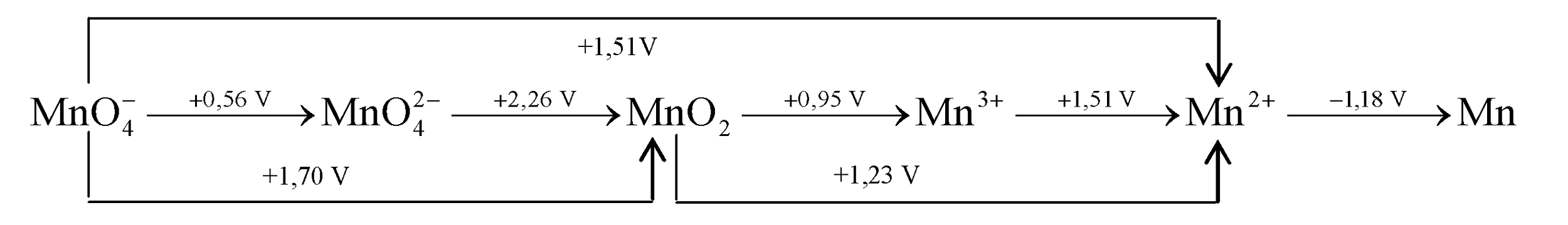
  = 1,71.10-10

**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 KMnO4 (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/silve cloride (Ag/AgCl/Cl-) và điện cực calomen (Hg/Hg2Cl2/Cl-). Sức điện động của tế bào điện hóa: (-) Ag,AgCl/KCl/Hg2Cl2/Hg (+) là *E*0= 0,0455 V ở *T* = 298 K. Hệ số nhiệt độ của tế bào này là: d*E*0/d*T* = 3,38.10-4 V K-1.

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

**b.** Tính ΔGo và ΔHo cho quá trình diễn ra trong pin điện ở 298 K.

**c.** Biết rằng thế chuẩn của Ag/Ag+ là *E*0 = 0,799 V và tích số tan của AgCl là *K*sp = 1,73.10-10, tính *E*0(Ag,AgCl/Cl-).

**Hướng dẫn chấm**

1) Từ giản đồ Latimer của Iot ⇒ HIO không bền vì

 ⇒ HIO tự oxi hóa khử thành và 

⇒ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại:



Từ giản đồ của Mn ⇒ và Mn3+ không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái ⇒ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.

Do  ⇒ Mn không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H+. Vì vậy không cần xét quá trình Mn2+ → Mn.

⇒ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại:



Vì  và 

Nên  hoặc  đều có thể oxi hóa thành .

Như vậy chỉ bị oxi hóa thành .

Vì và đều lớn hơn  nên và MnO2đều có thể oxi hóa  thành  nên khi dư thì và MnO2 không thể tồn tại.

Như vậy  bị khử hoàn toàn thành Mn2+.

⇒ Phương trình phản ứng xảy ra: 

2a) Catot (+): 

Anot (-): 

Phản ứng tổng cộng: 

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

Vì Δ*G*o âm, phản ứng tự xảy ra.

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

= (0,0455 – 298.3,38.) = 5,36 )

c) Đối với cặp

*E* = + 0,0592.log[

Đối với cặp AgCl |, [ được xác định bởi: [ =

**Câu 18:** Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO4 0,04M, 50 ml H2SO4 2M, 50 ml dung dịch FeBr2 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 ;   
Ka(HSO4-) = 10-2

**Hướng dẫn giải**

**a)** Thành phần cân bằng của hệ

Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

H2SO4 🡪 H+ + HSO4-

0,5

- 0,5 0,5

KMnO4 🡪 K++ MnO4-

0,02

- 0,02 0,02

FeBr2 🡪 Fe2+ + Br-

0,05

- 0,05 0,05

Do E0 Fe3+/Fe2+ < E0 Br2/ 2Br- < E0 MnO4-/ Mn2+ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự

5Fe2+  + MnO4- + 8H+ → 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O K =  = 1062,5>>

Bđ 0,05 0,02 0,5

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

2MnO4- + 10Br- + 16H+ → 2Mn2+ + 5Br2 + 8H2O K/ = = 1071,8>>

Bđ 0,01 0,1 0,42 0,01

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

TPGH của hệ: Fe3+: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+: 0,34M Br2: 0,025M

HSO4-: 0,5M Br- : 0,05M

Xét cân bằng:

HSO4-  H+ + SO42- Ka= 10-2

C 0,5 0,34

[ ] 0,5 –x 0,34+ x x

Ka = 10-2 ⇒ x = 0,0137

Vậy TPCB của hệ: Fe3+¨: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+ : 0,3537M Br2 : 0,025M SO42- : 0,0137 M

HSO4-: 0,4863M Br- : 0,05M

**b)** Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br2/Br-

Từ bán phương trình: Br2 + 2e →2Br-

EBr2/ Br -  = E0 Br2/ Br- + 

= 1,085 + = 1,115 V

**c)** Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > Ecal = 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 bào 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:

Epin = EPt – Ecal = 1,115– 0,244 = 0,871 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 250C. 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: 

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) E0pin = =0,8 + 0,76 = 1,56 (V)

Epin = E0pin - =1,56 - = 1,52 V

c) Khi phóng điện hoàn toàn Epin = 0 và phản ứng trong pin đạt cân bằng

1,56 =  ⇒ K = 5,5.1052 nghĩa là thực tế không còn ion Ag+ trong dung dịch.

Số mol e: ne = 0,1 (mol)

Điện lượng phóng thích trong quá trình phóng điện:

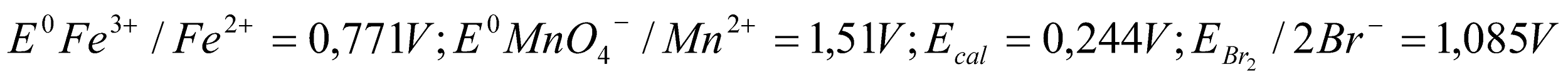
Q= ne.F = 0,1.96500 = 9650 C

**Câu 20:** Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch KMnO4 0,04M, 50 ml H2SO4 2M, 50 ml dung dịch FeBr2 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:; Ka(HSO4-) = 10-2

**Hướng dẫn giải**

**a)** Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :

CKMnO4=0,02M

CFeBr2=0,05M

CH2SO4=0,5M

H2SO4 → H+ + HSO4-

0,5 0,5 0,5

KMnO4 → K++ MnO4-

0,02 0,02 0,02

FeBr2 → Fe2+ + Br-

0,05 0,05 0,05

Do E0 Fe3+/Fe2+ < E0 Br2/ 2Br- < E0 MnO4-/ Mn2+ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự

5Fe2+  + MnO4- + 8H+ → 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O K = 1062,5

Bđ 0,05 0,02 0,5

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

2MnO4- + 10Br- + 16H+ → 2Mn2+ + 5Br2 + 8H2O K/ = 1071,8

Bđ 0,01 0,1 0,42 0,01

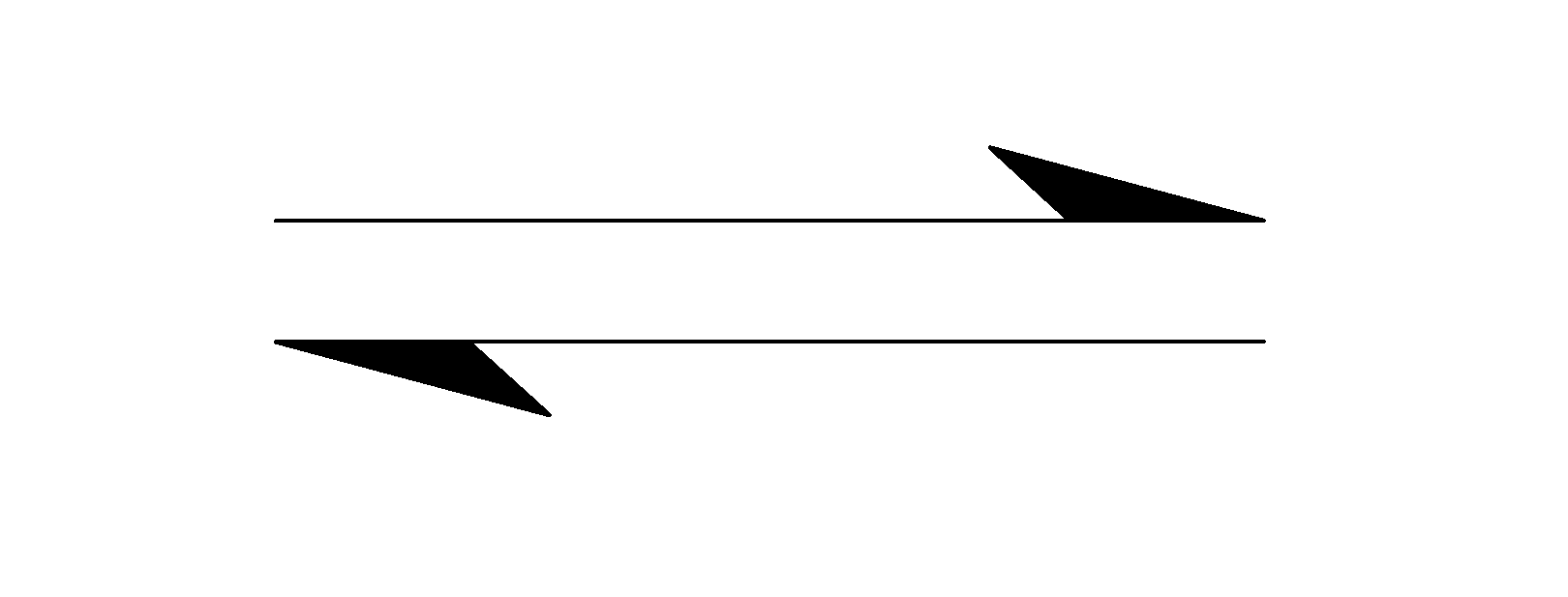
Sau - 0,05 0,34 0,02 0,025

TPGH của hệ: Fe3+: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

H+: 0,34M Br2: 0,025M

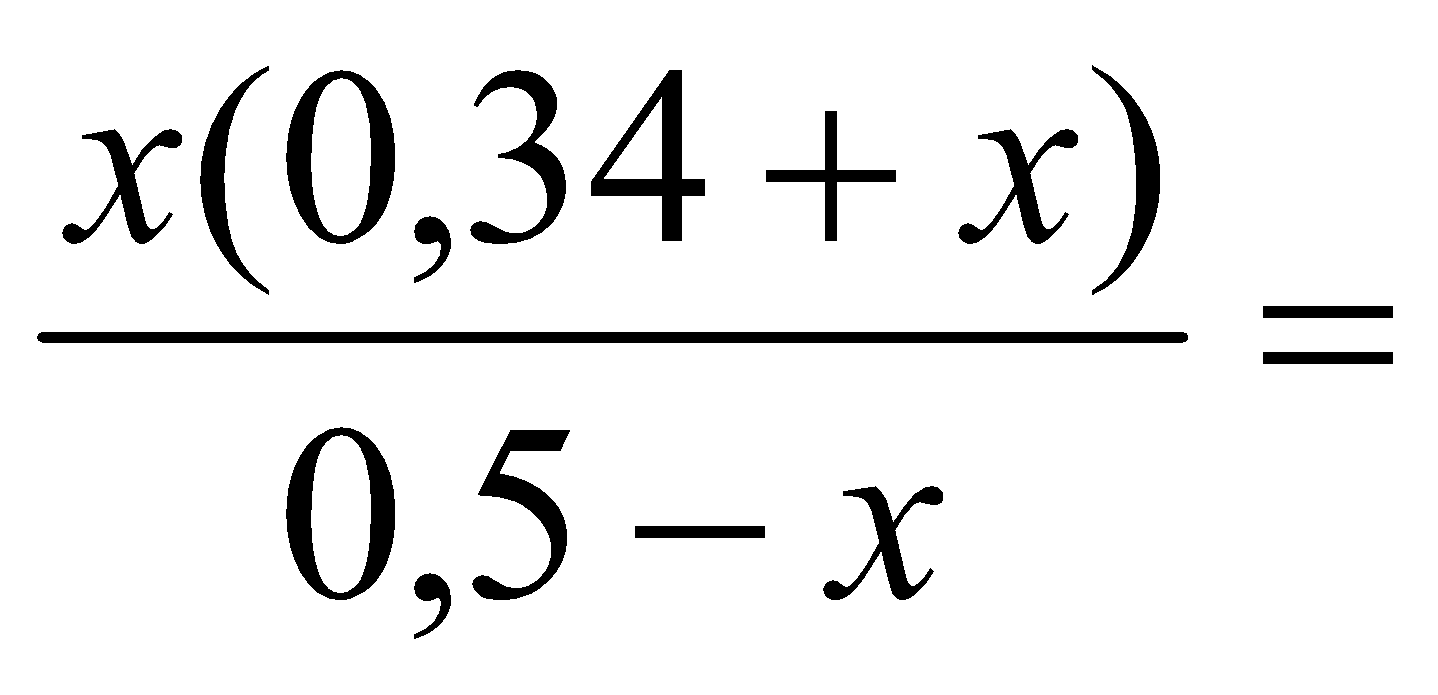
HSO4-: 0,5M Br- : 0,05M

Xét cân bằng:

HSO4-  H+ + SO42- Ka= 10-2

C 0,5 0,34

[ ] 0,5 –x 0,34+ x x

Ka = 10-2 ⇒ x = 0,0137

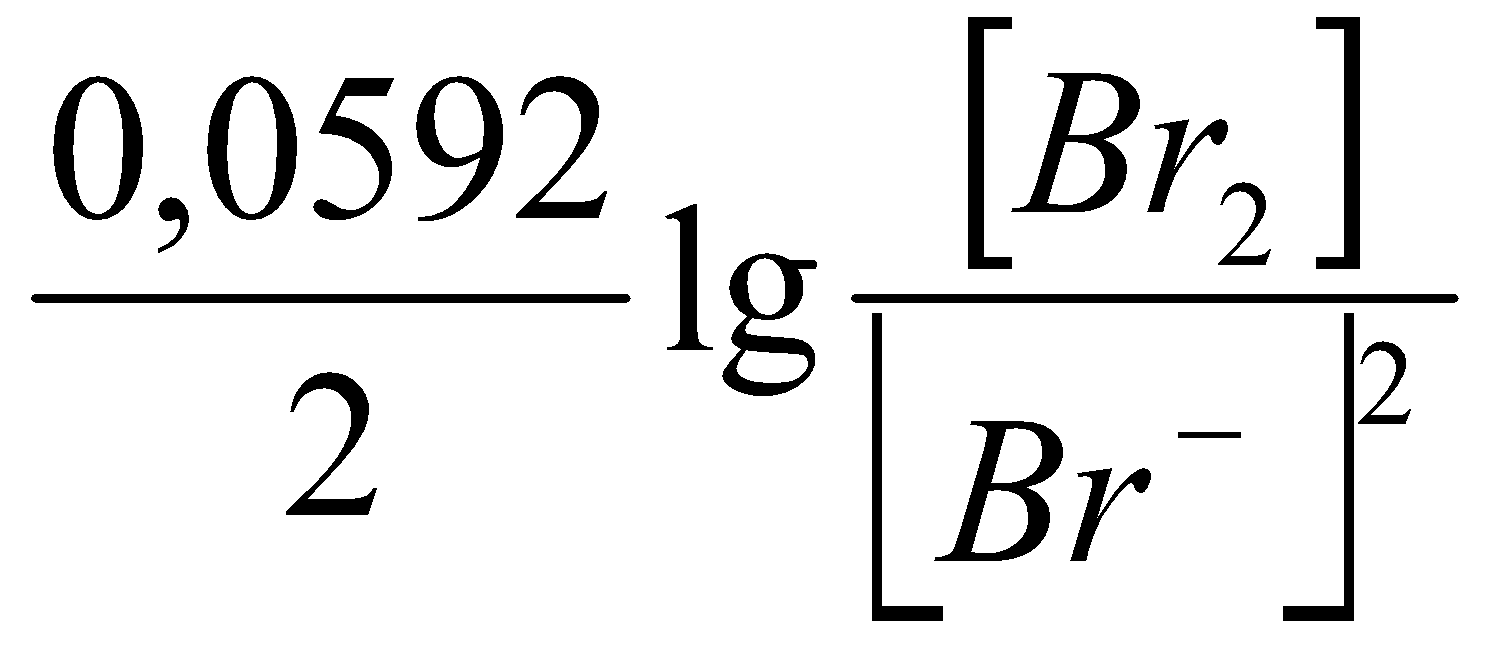
Vậy TPCB của hệ: Fe3+¨: 0,05M Mn2+: 0,01M K+ : 0,02M

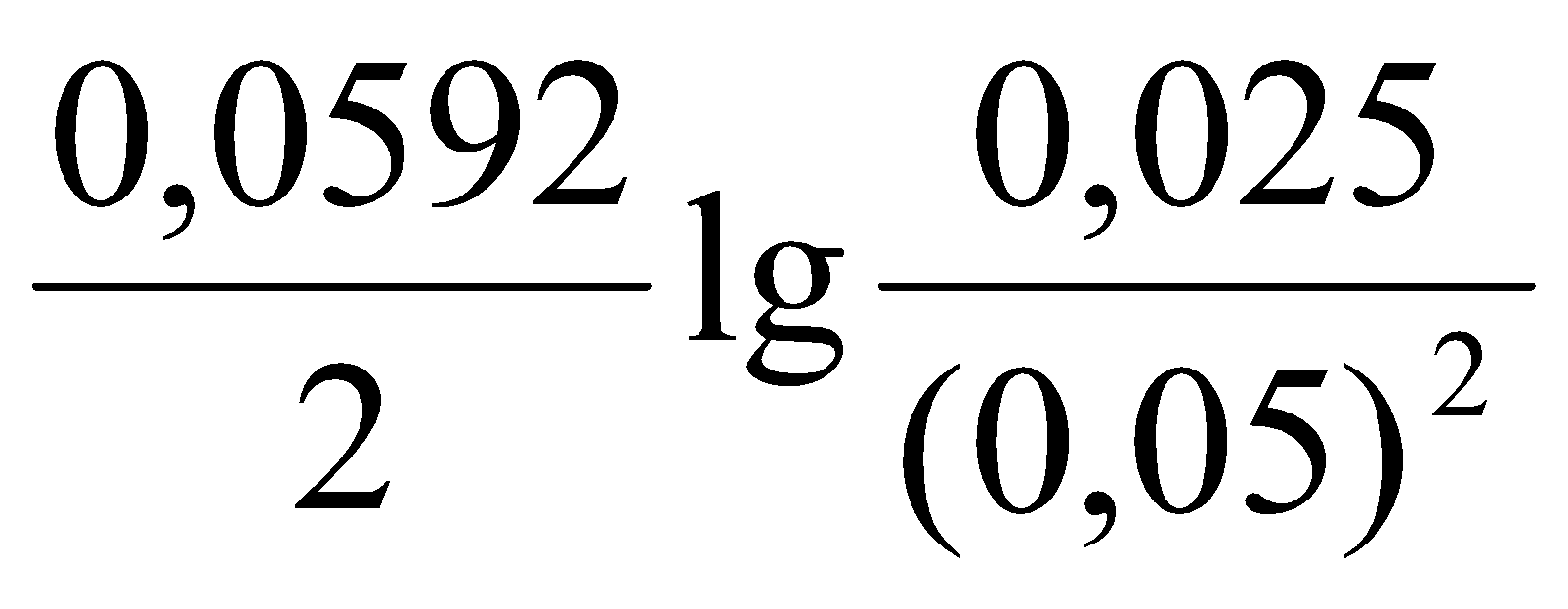
H+ : 0,3537M Br2 : 0,025M SO42- : 0,0137 M

HSO4-: 0,4863M Br- : 0,05M

b) Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br2/Br-

Br2 + 2e →2Br-

EBr2/ Br - = E0 Br2/ Br- + 

= 1,085 + = 1,115 V

c) Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > Ecal = 0,244V nên:

+ điện cực Pt là điện cực dương

+ điện cực Calomen là cực âm

Sơ đồ pin:

(-) Hg ⏐Hg2Cl2⏐dd KCl⏐⏐ 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:

Epin = EPt – Ecal = 1,115– 0,244 = 0,871 V

**Câu 21:**

**1.** Pin điện hóa dưới dây dựa trên phản ứng ở pha rắn và hoạt động thuận nghịch ở 1000K dưới dòng khí O2(k). Các ion F ̶  khuếch tán thông qua CaF2(r) ở 1000K:

(-) MgF2(r), MgO(r) | CaF2(r) | MgF2(r) , MgAlO4(r), Al2O3(r) (+)

**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 O2(k) là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F ̶  thông qua CaF2(r).

**c.** Suất điện động chuẩn của pin trong khoảng nhiệt độ từ 900K đến 1250K là:

Eo = 0,1223 + 3,06.10-5T (V)

Giả sử ∆Hovà ∆So không đổi trong khoảng nhiệt độ này. Tính giá trị ∆Hovà ∆So.

**Hướng dẫn giải**

**a.** Phản ứng xảy ra ở hai điện cực:

+ điện cực âm: MgO(r) + 2F− → MgF2(r) + ½ O2(k) + 2e

+ điện cực dương MgF2(r) + Al2O3(r) + ½ O2(k) + 2e → MgAlO4(r)

Phản ứng tổng quát xảy ra trong pin:

MgO(r) + Al2O3(r)  → MgAlO4(r)

**b.** Phương trình Nerst cho mỗi nửa điện cực:

+ điện cực âm: 

+ điện cực dương: 

Phương trình Nerst của phản ứng xảy ra trong pin là:



Do áp suất O2(k) là như nhau ở cả hai điện cực và được duy trì bởi dòng khuếch tán ion F ̶  thông qua CaF2(r) nên 

**c.** Ta có: ΔGo = ΔHo - TΔSo = -nF(0,1223 + 3,06.10-5T)

= -nF.0,1223 + -nF.3,06.10-5T

ΔHo = -nF.0,1223 = -2.96500.01223 = 23604 (J/mol)

ΔSo = -nF.3,06.10-5 = -2.96500.3,06.10-5 = 5,906 (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 thế khử chuẩn tại 298K:

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → VO2+(aq) + H2O E0 = + 1,00 V

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → V3+(aq) + H2O E0 = + 0,34 V

V3+(aq) + e → V2+(aq) E0 = - 0,26 V

**1.**Tính E0 cho nửa phản ứng sau ở 298 K:

VO2+(*aq*) + 4 H+(*aq*) + 3 *e* → V2+(*aq*) + 2 H2O(*l*)

**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 ∆E0 ​​cho pin ở 298 K?

**3.** Giá trị ∆E0 ​​của pin vanadi tăng khi nhiệt độ tăng 1,76×10-4 V.K-1. Tính toán ∆H0 và ∆S0 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 V3+ (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? | A diagram of a salt bridge  Description automatically generated  [VO2+] = 0,50M [V2+] = 0,50M  [VO2+] = 0,10M [V3+] = 0,10M |

**Hướng dẫn giải**

**1)** VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → VO2+(aq) + H2O = + 1,00 V

VO2+(aq) + 2H+(aq) + e → V3+(aq) + H2O = + 0,34 V

V3+(aq) + e → V2+(aq) = - 0,26 V

Từ phương trình ΔG0 = -nFE0; G là hàm trạng thái ⇒ Cộng 3 phương trình trên được

VO2+(*aq*) + 4 H+(*aq*) + 3 *e* → V2+(*aq*) + 2 H2O(*l*)

E0 = = +0,36V

**2)** VO2+(aq) + 2H+(aq) + V2+(*aq*) → VO2+(aq) + V3+(aq) + H2O

ΔE0 = 1,00 - (-0,26) = 1,26V

**3)** ΔG0 = -nFE0 = ΔH0 - T. ΔS0 do vậy ΔE0 = -

⇒ = 1,76.10-4 ⇒ ΔS0 = 17,0 J.mol-1.K-1.

Tại 298K: ΔG0 = -nFE0 = -121,6 kJ.mol-1 = ΔH0 - T. ΔS0

⇒ ΔH0 = -117 kJ.mol-1

**4)** a) Theo phương trình Nernst: ΔE = ΔE0 - .log

1,14V = 1,26 V - 2.(0,0592).pH - 0,0592. log

⇒ log = 0

Từ nồng độ đầu của các chất và thể tích ở hai cực ⇒ khi ΔE = 1,14V thì nồng độ các ion bằng 0,3M. Vậy = 0,3M.

b) Vì [V3+] tăng 0,20 M trong dung dịch 0,100 L, điều này tương ứng với sự đi qua của

(1)×(96500 C.mol-1)×(0,20mol.L-1)×(0,100L) = 1930 C.

Ở cường độ dòng điện 10,0 A ⇒ t = 193 giây.

**Câu 23 :**

Dung dịch hỗn hợp Fe2+ 0,01 M và Fe3+ 0,01 M tại pH = 0 ở 25 oC. 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 Fe(OH)2 và Fe(OH)3.

b) Tính thế của cặp Fe3+/Fe2+ tại các giá trị pH mà các hydroxide sắt bắt đầu kết tủa.

c) Tại giá trị pH nào, thế của cặp Fe3+/Fe2+ bằng không?

d) Một dung dịch Sn2+ 0,1 M có thể tích 20 ml được chuẩn độ bởi dung dịch Fe3+ 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 25oC.

Cho: 

**Hướng dẫn giải**

a)

Để Fe(OH)2 kết tủa:



Để Fe(OH)3 kết tủa:



Vậy, tại pH = **2** thì Fe(OH)3 bắt đầu kết tủa; tại pH = **7,45** thì Fe(OH)2 bắt đầu kết tủa.

b)

Tại pH = 2, nồng độ [Fe2+] = 0,01M; [Fe3+] = 0,01M.



Tại pH = 7,45, nồng độ [Fe2+] = 0,01 M; 



c)

Tại 2 < pH ≤ 7,45; có nồng độ: [Fe2+] = 0,01M; 



Tại pH ≤ 2, nồng độ [Fe2+] = 0,01M; [Fe3+] = 0,01M (loại)

Tại pH > 7,45; có nồng độ: 



Vậy, 0, tại pH = **6,34**.

d)

- Phản ứng chuẩn độ: Sn2+ + 2Fe3+ ⮀ Sn4+ + 2Fe2+

- Hằng số cân bằng: 

**Câu 24:** Để loại trừ các ion NO3- trong nước (các ion NO3- có mặt trong nước xuất phát từ phân bón) có thể khử nó thành NO2- bằng cách cho đi qua lưới có chứa bột Cd.

**a)** Viết nửa phản ứng của hai cặp NO3-/HNO2 và HNO2/NO trong môi trường acid. Chứng minh rằng HNO2 bị phân hủy trong môi trường pH = 0 đến 6.

**b)** Ở pH = 7, nồng độ NO3- là 10-2M. Viết phản ứng giữa Cd và NO3-. Hỏi NO3- có bị khử hoàn toàn ở 25oC trong điều kiện này không? Tính nồng độ NO3- còn lại trong nước khi cân bằng.

**c)** Tính thế khử (thế oxy hóa - khử) chuẩn của cặp NO3-/NO2- ở pH = 14 và 25oC

Cho biết các số liệu sau ở 25oC:

Eo(NO3-/HNO2) = 0,94V; Eo(HNO2/NO) = 0,98V;

Eo(Cd2+/Cd) = -0,40V; Ka(HNO2) = 5.10-4; Ks(Cd(OH)2) = 1,2.10-14.

**Hướng dẫn giải**

**a)** NO3 - + 3H+ + 2e → HNO2 + H2O; Eo = 0,94V

HNO2 + H+ + e → NO + H2O; Eo = 0,98V

Ở pH = 0 thì Eo(HNO2/NO) > Eo(NO3-/HNO2) nên HNO2 bị phân hủy theo phản ứng:

3HNO2 → NO3- + 2NO + H+ + H2O

Ở pH = 6 thì: Eo(NO3-/HNO2) = 0,94 + 0,059/2(lg10-6)

Eo(HNO2/NO) = 0,98 + 0,059lg10-6

Eo(HNO2/NO) vẫn lớn hơn Eo(NO3-/HNO2) nên HNO2 vẫn không bền

**b)** Cd + NO3- + H2O ⇌ Cd2++ NO2- + 2OH-

Giả thiết phản ứng là hoàn toàn thì [Cd2+] = [NO3-]bđ = 10-2M

Ở pH = 7 thì [Cd2+] = Ks/[OH-]2 = 1,2M. Nồng độ Cd2+ sau phản ứng nhỏ hơn nhiều so với 1,2M nên không có kết tủa Cd(OH)2.

Để tính [NO3-] khi cân bằng cân tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên:

Cd + NO3- + H2O + 3H+ Cd2+ + NO2- + 2OH- + 3H+

K1

K1

Cd2+ + HNO2 + 2H2O Cd2+ + H+ + NO2- + 2H2O

K = K1.K2.K3.



Hằng số K rẩt lớn nên phản ứng gần như hoàn toàn. Ở pH = 7 ta có:

Cd + NO3- + H2O ⇌ Cd2+ + NO2- + 2OH-

Nđcb: (10-2 – x) = ε x = 10-2 x = 10-2 10-7

Như vậy ta có: 

**c)** 

**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 CO32-(aq) và HCO3-(aq) lần lượt là -527,81 kJ/mol và -586,77 kJ/mol. Thế điện cực chuẩn của cặp HCO3-/CO32-, H2 là gì?

**b)** Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

**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 HCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq) được tách thành hai bán phản ứng :

Ở catot: HCO3-(aq) + e- → H2(g)+ CO32-(aq)

Ở anot: H2(g) → H+(aq) + e-

Ta có: E0pin = E0catot – E0anot

HCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq)

Ta có:fG0 = fG0(CO32-, aq) - fG0(HCO3-, aq) với fG0(H+, aq) = 0

= -527,81 – (-586,77) = 58,96 kJ/mol

Mà rG0 = -n.F.E0pin nên E0pin = -0,611 (V)

Vậy E0catot = E0pin - E0anot với E0anot = 0 (V)

= - 0,611 (V)

**b)** Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

Phản ứng trên có thể được viết gọn thành

CO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)

và được tách thành hai bán ứng:

Ở catot: H2O(l) + e- → H2(g)+ OH-(aq)

Ở anot: H2(g)+ CO32-(aq) → HCO3-(aq) + e-

Ta có: E0pin = E0catot – E0anot

= -0,83 – (-0,611) = 0,22 (V)

**c)** Phản ứng trong pin ở câu b, là

CO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)

Vậy phương trình Nernst là:



**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 xĩ 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 Epin 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:



Mà pH = 7 nên pOH = 7, vậy ΔEpin = 0,0592.7 = 0,414 V

Vậy thế điện cực của pin tăng từ [OH-] = 1 đến pH = 7.

**Câu 26.** Cho các giản đồ thế Latimer:

[Au(H2O)6]3+  [Au(H2O)6]+  Au;

[AuCl4]¯  [AuCl2]¯  Au;

[AuBr4]¯  [AuBr2]¯ Au.

1. Có thể oxy hóa bột vàng bằng oxy nguyên chất (р(О2) = 1 atm, = 1,229 V) trong dung dịch nước với sự có mặt của ion clorua không?
2. Ở khoảng pH nào có thể oxy hóa bột vàng bằng hydro peroxide ( = 1,763 V) với sự có mặt của các ion clorua?
3. 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.
4. Điện cực hydro chuẩn Pt | H2(g)(p = 1bar) | H+(aq)(c = 1M) có = 0,00 V. Ngâm một thanh sắt vào cốc chứa 200 mL dung dịch Fe2+ 0,10M rồi thiết lập một pin điện hóa với điện cực so sánh là điện cực hydro chuẩn.
5. Tính sức điện động của pin thu được. Cho 
6. Cho 0,2 mol NaOH khan vào nửa pin Fe|Fe2+(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 × 10−16. Tính sức điện động của pin khi cân bằng kết tủa thiết lập.

**Hướng dẫn giải**

**1a.** Xét các quá trình:

[AuCl2]−  + e− → Au + 2Cl−    = 1,154 V

O2 + 4e−  + 4H+ → 4 H2O  = 1,229 V

----------------------------------------------------------------------

4Au + 8 H+ + 8 Cl− → 4 [AuCl2]− + 4 H2O E0r = 0,075V

Như vậy, có thể oxi hóa được bột Au bằng oxi (p = 1atm) trong điều kiện có mặt ion Cl− ở điều kiện chuẩn.

**b.** Xét quá trình:

Н2O2 + 2H+ + 2e– → 2H2O

Е(Н2O2,H+/H2O) = Е0(Н2O2,H+/H2O) –  log(1/[H+]2)

= 1,763 – 0.059pH.

Thế E([AuCl2]–/Au) không thay đổi giá trị trong môi trường acid ở điều kiện chuẩn:

E([AuCl2]–/Au) = E°([AuCl2]–/Au) = 1,154 V.

Khi đó, phản ứng:

2Au + H2O2 + 4Cl– + 2H+ → 2[AuCl2] – + 2H2O Er

xảy ra nếu Er > 0.

Er = Е(Н2O2,H+/H2O) − E([AuCl2]–/Au)

= 1,763 – 0.059 pH − 1,154 > 0

⇒ pH < 10,3.

Thực tế, trong môi trường kiềm xảy ra phản ứng chuyển đicloroaurat(I) thành Au2O do sự tạo phức hydroxo. Kết quả tính ra cho biết trong môi trường acid, sự oxi hóa Au bằng H2O2 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−:

(1): 3[Au(H2O)6]+ = 2Au + [Au(H2O)6]3+ + 12H2O

(2) 3[AuCl2]– = 2Au + [AuCl4]– + 2Cl–,

(3) 3[AuBr2]– = 2Au + [AuBr4]– + 2Br–

Ta có: E°(1) = 1,692 – 1,401 = 0,291 V ;

E°(2) = 1,154 – 0,926 = 0,228 V;

E°(3) = 0,960 – 0,810 = 0,150 V.

Như vậy, cation Au(I) không bền trong nước hay trong dung dịch có mặt anion Cl− hoặc Br−.

**2a.** Eo(2H+/H2) = 0,00V

E(Fe2+/Fe) = Eo(Fe2+/Fe) +  = -0,42+(0,0592/2)lg(0,1)

= -0,4496V

⇒ Epin = 0,00 – (-0.4496) = +0,4496V

**b.** C(Fe2+).C(OH-)2 = 0,1.(0,2/0,2)2 = 0,1 > Ksp Fe(OH)2 nên có sự kết tủa Fe(OH)2 xảy ra.

Quá trình kết tủa coi như hoàn toàn vì 1/Ksp rất lớn. Nồng độ giới hạn của ion OH-:

c(OH-) = 

Xét cân bằng: Fe(OH)2 **** Fe2+ + 2OH-

[]eq x 0,8 + 2x

Ta có: Ksp = s(0,8+2x) = 8,0 × 10−16 ⇒ x = 1.10-15

⇒ E(Fe2+/Fe) = -0,42+(0,0592/2)lg(1.10-15) = -0,864V

⇒ Epin = 0,00 + 0,864 = +0,864V

**Câu 27:** Cho hai pin điện hóa có sơ đồ:

Pin 1: Pt, H2 (1 atm)│HCl 10-3 M│Hg2Cl2, Hg

Pin 2: Pt, H2 (1 atm)│NaOH 10-3 M, NaCl 10-3 M│Hg2Cl2, Hg

Sức điện động của các pin tương ứng là E1 và E2. Biết = 0,2682 V.

1. Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát khi các pin làm việc.
2. Tính E1 và thiết lập mối liên hệ giữa E2 và ở 25oC.
3. Nối hai điện cực calomen của hai pin với nhau để tạo thành một pin kép. Ở 25oC, sức điện động của pin này là 0,4726 V. Xác định  ở nhiệt độ này.

**Hướng dẫn giải**

**a)** Các phản ứng:

**Pin 1:** Tại anot (-): H2 → 2H+ + 2e

Tại catot (+): Hg2Cl2 + 2e → 2Hg + 2Cl-

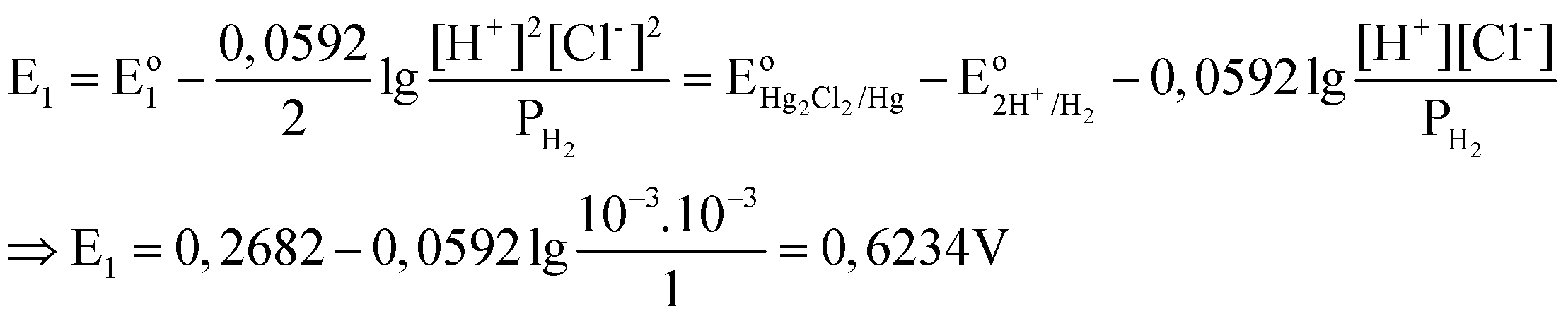
Tổng quát: H2 + Hg2Cl2 → 2H++ 2Cl- + 2Hg

**Pin 2:** Tại anot (-): H2 + 2OH- → 2H2O + 2e

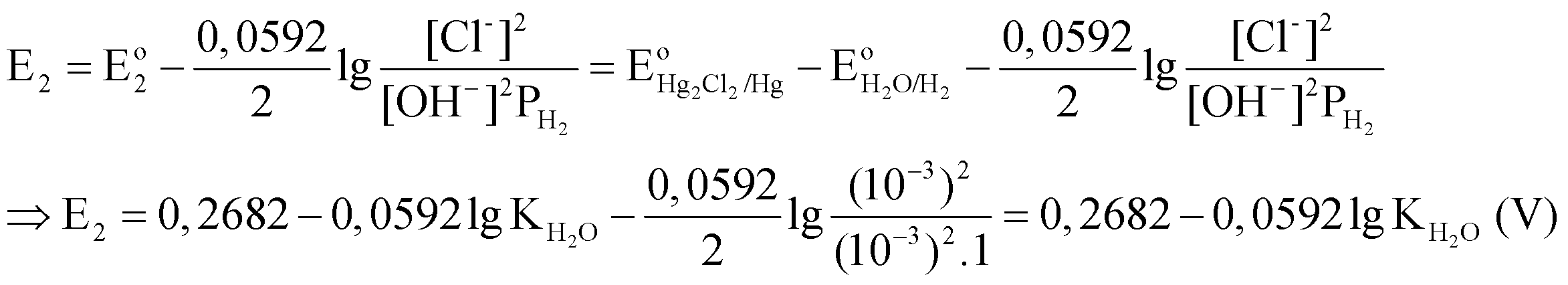
Tại catot (+): Hg2Cl2 + 2e → 2Hg + 2Cl-

Tổng quát: Hg2Cl2 + 2OH- + H2 → 2Hg + 2Cl- + 2H2O

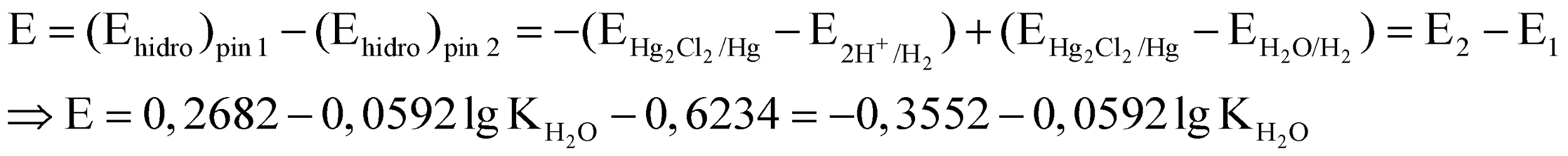
**b)** Sức điện động của pin 1 ở 25oC:

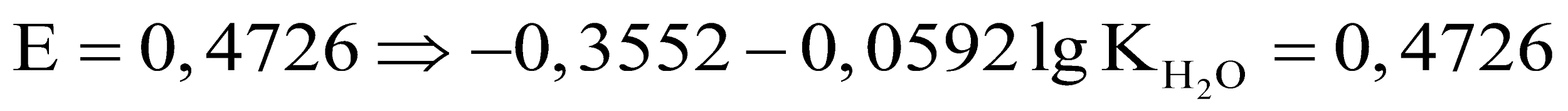
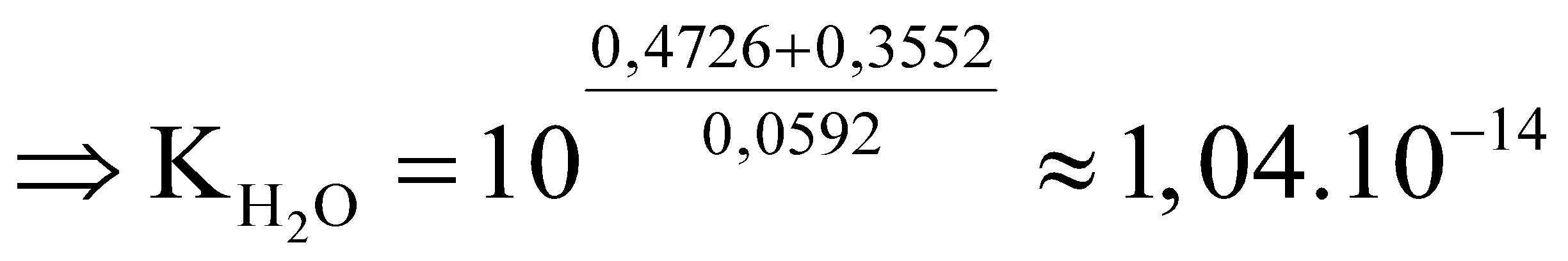


Sức điện động của pin 2 ở 25oC:



**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:



Vì   


**Câu 28:** Ở 25oC, 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:* ; .

**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**

Pb2+ + 2e  Pb (1) 

PbSO4 + 2e  Pb +  (2) 

PbSO4  Pb2+  +  (3) 

(3) = (2) – (1) ≈ 

Suy ra:





⇒ 



E = Ep – ET ⇒ EP = E + ET = 0,0414 – 0,242 = - 0,2006 V

2H+ + 2e → H2



⇒  ⇒ pH ≈ 3,4.

pH = 3,4 ⇒ bỏ qua cân bằng phân li của H2O.

CH3COOH  CH3COO-  + H+ Ka

BĐ 0,01

Phân li x x x

[ ] 0,01 – x x x

⇒ .

**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 và .

**2.** Dựa vào tính toán, cho biết Cr(IV) có thể dị phân thành Cr3+ và Cr(VI) được không?

**3.** Viết quá trình xảy ra với hệ oxi hóa – khử /Cr3+ và tính độ biến thiên thế của hệ ở nhiệt độ 298 K, khi pH tăng 1 đơn vị pH.

**4.** Phản ứng giữa K2Cr2O7 với H2O2 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*: = 1,33 V; Hằng số khí R *=* 8,3145 J.K–1.mol–1

Hằng số Farađay F = 96485 C.mol–1.

**Hướng dẫn chấm**

1)Từ giản đồ ta có: 3.(-0,744) = -0,408 + 2 →  = -0,912 (V)

0,55 + 1,34 +  – 3.0,744 = 6.0,293 →  = +2,1 (V)

2) Cr(IV) có thể dị phân thành Cr3+ và Cr(VI) khi ΔG0 của quá trình < 0.

2Cr(IV) + 2 e → 2Cr3+  (1)  =  = 2,1 V

→ = -nF = - 2.2,1.F

Cr(VI) + 2 e → Cr(IV) (2)  =  = 0,945 (V)

→ = -nF = - 2.0,945.F

Từ (1) và (2) ta có: 3Cr(IV) → 2Cr3+ + Cr(VI) 

 = -= - 2.(2,1 - 0,945).F < 0 → Vậy Cr(IV) có dị phân.

3)  + 14H+ + 6e  2Cr3+ + 7H2O



Độ biến thiên của thế:  (V).

**4)**

+6 -2 +1 -1 +1 +6,-2/-1 +1 -2

 + 4H2O2 + 2H+ → 2CrO5 + 5H2O

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 CrO5, số oxi hóa của chromium là +6 và của oxi là -2, -1 do peoxit CrO5 có cấu trúc:

*.*



**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 Am3+ sẽ chuyển thành oxocation dạng AmO2x+. Hãy tính tỉ lệ PO2/PO3 cực đại ứng với mỗi oxocation. *Biết rằng* EoO3,H+/O2,H2O = 2,07 V.

**Hướng dẫn giải**

a. EH+/H2 = EoH+/H2 + 0,296lg([H+]2/pH2) = –0,0592 V

Ta thấy EoAm4+/Am3+ > EH+/H2 > EoAm2+/Am > EoAm3+/Am2+

Vậy Am sẽ chuyển sang dạng Am3+ khi hòa tan trong HCl.

Am + 3H+ → Am3+ + 1,5H2  Kpư

lgKpư = = 101,73 => Kpư = 10101,73 >> 1

Xét quá trình: Am + 2Am3+ → 3Am2+ với Kpư = 10–11,82

Vì vậy không có quá trình phản ứng ngược lại.

b. Am4+ + 1e → Am3+

AmO2+ + 4H+ + 1e → Am4+ + 2H2O

AmO22+ + 1e → AmO2+

O3 + 2H+ + 2e → O2 + H2O

\* Xét quá trình: Am3+ + O3 + H2O → AmO2+ + O2 + 2H+

Khi tỉ lệ PO2/PO3 đạt cực đạt thì Epư = 0V nên ta có

EoAmO2+/Am3+ = EO3,H+/O2,H2O tại pH = 0 (đktc) thì

EoAmO2+/Am3+ = 1,72 V

EO3,H+/O2,H2O = EoO3,H+/O2,H2O + .lg(.[H+]2) = EoAmO2+/Am3+ = 1,72V

=> PO2/PO3 = 6,673.1011

\* Xét quá trình: Am3+ + O3 + H2O → AmO22+ + O2 + 2H+

Khi tỉ lệ PO2/PO3 đạt cực đạt thì Epư = 0V nên ta có

EoAmO22+/Am3+ = EO3,H+/O2,H2O tại pH = 0 (đktc) thì

EoAmO2+/Am3+ = 1,68 V

EO3,H+/O2,H2O = EoO3,H+/O2,H2O + .lg(.[H+]2) = EoAmO2+/Am3+ = 1,68V

=> PO2/PO3 = 1,499.1013

## PHẦN V: 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.

A group of yellow batteries

Description automatically generated

Một loại pin sạc Ni-Cd hoạt động dựa trên phản ứng:

Cd + Ni2O3 + 3H2O  Cd(OH)2 + 2Ni(OH)2

Pin gồm hai điện cực, một điện cực làm bằng Cd phủ Cd(OH)2, điện cực còn lại làm từ hỗn hợp Ni2O3 và Ni(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 V và cường độ dòng điện I = 0,5A. Xác định:

i) Điện lượng đã tích cho pin và khối lượng Ni2O3 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:

Tại cực (-): Cd + 2OH-  Cd(OH)2 + 2e

Tại cực (+): Ni2O3 + 3H2O + 2e  2Ni(OH)2 + 2OH-

b)Sơ đồ pin khi phóng điện:

(-) Cd,Cd(OH)2⎪KOH⎪Ni2O3,Ni(OH)2,Ni (+)

Anot (-): KOH⎪Cd(OH)2,Cd

Catot (+): KOH⎪Ni2O3, Ni(OH)2,Ni

Sơ đồ pin khi tích điện:

(+) Cd,Cd(OH)2⎪KOH⎪Ni2O3,Ni(OH)2,Ni (-)

Khi tích điện: Anot (+): KOH⎪Cd(OH)2,Cd

Catot (-): KOH⎪Ni2O3, Ni(OH)2,Ni

i) Điện lượng đã tích cho pin: Q = I.t = 0,5.1,0.3600 = 1800 C

Ta có: 

Khối lượng Ni2O3 và khối lượng Cd đã chuyển hóa:





ii) Năng lượng mà pin nhận được: W = Q.U = 1800.1,8 = 3240 J = 3,240 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 graphit. 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**

1. Catot: Ni2+ + 2e  Ni

Anot: 2H2O  4H+ + O2 + 4e

Phương trình chung: 2NiSO4 + 2H2O 2Ni + O2 + 2H2SO4

b) Khối lượng của NiSO4 ban đầu là:

m(NiSO4) = (155.5,4)/281 = 2,98kg.

C%(NiSO4) = [2,98/(5,4+7,2)]100 = 23,65%.

Thể tích của thanh kim loại trước khi mạ là: V1 = π.22.50 = 628 cm3.

Thể tích của thanh kim loại sau khi mạ là: V2 = π(2 + 0,02)2(50 + 2.0,02) = 641,13 cm3.

Thể tích của lớp Ni bám vào là: VNi = V2 – V1 = 13,13 cm3 tương ứng với khối lượng m = 13,13.8,9 = 116,86g.

Số mol NiSO4 đã bị điện phân = số mol Ni sinh ra = 116,86/59 = 1,98 mol.

Khối lượng của NiSO4 còn lại sau điện phân = 2,98.103 – 1,98.155 = 2673,1g.

Số mol oxi thu được = 1,98/2 = 0,99 mol.

Khối lượng dung dịch sau điện phân = (5,4 + 7,2)103 – 1,98.59 – 0,99.32 = 12451,5g.

C%(NiSO4 sau điện phân) = (2673,1/12451,5)100 = 21,47%.

c) Áp dụng phương trình Faraday, tính thời gian điện phân:

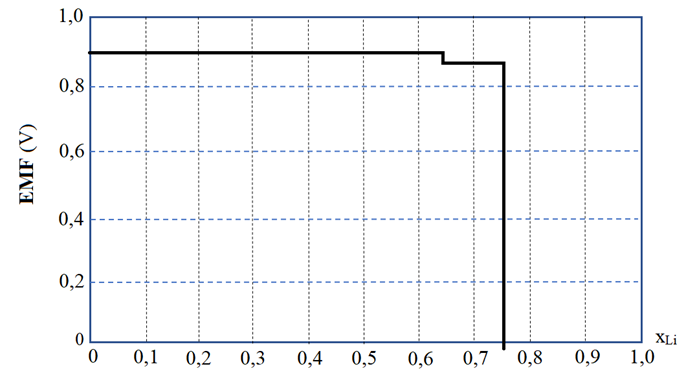


**Câu 3**: Chuyên Nguyễn Trãi\_Hải Dương-DHĐBB 2023

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:

Li ⟶ Li+ + 1e

2Li+ + Sb + 2e ⟶ Li2Sb



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 (xLi) ở 450oC với điện cực antimony rắn như hình bên.

**a)**Giá trị EMF giảm về 0 khi giá trị xLi 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 xLi = 0,65. Viết phương trình của bán phản ứng xảy ra trên điện cực antimony tại giá trị xLinày.

**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 450oC 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)**

Anode (-) - Li: Li ⟶ Li+ + 1e

Cathode (+) – Sb: 2Li+ + Sb + 2e ⟶ Li2Sb

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

2Li + Sb → Li2Sb (\*)

EMF = 0 khixLi = 0,75⟹Li : Sb = 0,75 : 0,25 = 3 : 1

⟹ Công thức: Li3Sb

**b)**

xLi = 0,65⟹ Li : Sb = 0,65 : 0,35 = 13 : 7 ≃ 1,86

Phản ứng ở cathode (+) – Sb: 1,86Li+ + Sb + 1,86e ⟶ Li1,86Sb

**c)**

Giả sử pin có nLi = 2 mol, nSb= 1 mol (tỉ lệ cân bằng).

Năng lượng tích trữ bằng với năng lượng Gibbs của phản ứng (\*):

∆rG = -nEF = - 2.0,89.96485 = - 171743,3 (J.mol-1) = 47,71 (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 (Whkg-1)

**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 Na2CO3 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 dạngvà Hg2+. Giữa 3 dạng này tồn tại cân bằng (1):

Hg2+ + Hg (1)

Cho biết (Hg2+/Hg) = 0,85V; (/ Hg) = 0,79V

Hãy xác định (Hg2+/). Từ đó tính hằng số cân bằng K1 của phản ứng 1 và cho biết có bền trong dung dịch hay không.

**b.** Để chuyển cân bằng (1) sang phải và thu được Hg2+ dưới dạng HgO, ta thêm kiềm vào dung dịch, khi đó sẽ xảy ra phản ứng (2):

 + 2OH- HgO + Hg + H2O (2)

Biết với phản ứng: HgO↓ + H2O  Hg2+ + 2OH- THgO = 10-25,8

Xác định hằng số cân bằng K2 của phản ứng (2) và thiết lập biểu thức tính nồng độ  theo OH-.

**c.** Nếu dùng dung dịch Na2CO3 0,01M (pKb1 = 3,67; pKb2 = 7,65). Thì nồng độ của  là bao nhiêu? Từ đó giải thích trò của Na2CO3 và bột lưu huỳnh trong quá trình trên.

**Hướng dẫn giải**

a) Xét quá trình

A diagram of a chemical reaction

Description automatically generated

Ta có: 

Hay 

Hay 



Đối với cân bằng: Hg2+ + Hg (1)

ΔE0 =  => K1 = .

Mặt khác: K1 =  => [] = 1,1.104 [Hg2+] ,

Hàm lượng [] >> [Hg2+] hay [] bền trong dung dịch.

b) Xét cân bằng

Hg2+ + Hg (1) K1

Hg2+ + 2OH-  HgO↓ + H2O (3) = 1025,8

 + 2OH- HgO↓ + Hg + H2O (2) K3

K2 = K1. = 1023,77 = =>  (4)

c) Quá trình thủy phân:  Kb1 = 10-3,67

  Kb2 = 10-7,65

Vì Kb1 >> Kb2; bỏ qua cân bằng phân li thứ 2. [OH-] = x => =10-2,87

Thay giá trị nồng độ [OH-] vào (4) ta được

=10-18 rất bé.

Vai trò Na2CO3 tạo môi trường kiềm để chuyển và Hg2+ về dạng HgO không tan được thu gom cùng HgS. Tránh sự phân tán các hạt và Hg2+ 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 nhiêu 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 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | https://lh6.googleusercontent.com/oibjTwWul3RT5vmemnlSigGao3BUQm672mvwSKf3o9pRJRdw-dIcyNrPZZSXz-h5fO88y6aM_BOUjAvipyiQHZjL8WunsBVFk06aEErxJa93vKaIZFLP9FRYM7bWwxpXnoz93yVqUGLDDTDCbecsLDx_ICdPvyTCgt_foR7JE04UNi35BCmFtWfmvaptdv6pQwqzHbaYuQ (kJ⋅mol-1) | https://lh5.googleusercontent.com/fFKqvq-CttO6hlTo8Hf2dSiNd7G5Kxbldn6WY33SZrbebsKseXKtBcDlUYTKerpPtA5m76cB43ECln-PFmw1gmVDHH3YAB8JJ9aQPFpO5HDneS5y1L1vpVMsfVvMd2lpTxZUyJVFQZ7NZ7yvBSja5C3mWjfafnIb73tJHZDwKlhaPGwFHoh5KjisMw8Mk_3xELWmOykf1g (J⋅K-1⋅mol-1) |
| O2(k) | 0 | 205,14 |
| H2O(l) | –285,83 | 69,91 |
| C2H5OH(l) | –277,69 | 160,70 |
| CO2(k) | –393,51 | 213,74 |

**Hướng dẫn giải**

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

Cathode: O2(k)  +   2H2O(l)   +   4e   →   4OH–(dd)

Anode: C2H5OH(l)  +  12OH–(dd)  →   2CO2(k)   +   9H2O(l)   +   12e

+ Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động:

C2H5OH(l)  +    3O2(k)                 →   2CO2(k)   +   3H2O(l)

+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298K:

= (CO2) + (H2O) - (C2H5OH) - (O2) = 2.(-393,51) + 3. (-285,83) – (-277,69) – 3.0,00 = -1366,82 kJ.mol-1

= (CO2) + (H2O) - (C2H5OH) - (O2)

= 2.( 213,74) + 3. 69,91– 160,70 – 3. 205,14= -138,91 kJ.mol-1

= – T. = -1325,42 kJ.mol-1

Mặt khác: = -nF = = 1,145 (V)

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

A = = -1325,42. .0,4 = -230,51 kJ

+ Thời gian đèn sáng là

t = = = 42,69 (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 (dư) 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.

1. Viết sơ đồ pin, các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng.
2. Tính suất điện động ban đầu của pin và các thế ban đầu của cathode, anode ở 25oC.

*Cho biết:*

+Ở 25 oC cóJ.K-1.mol-1;

J.K-1.mol-1; J.K-1.mol-1

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

**Hướng dẫn giải**

**a.** () Fe | Fe3+ || Fe2+, Fe3+ | Cgraphite (+)

Phản ứng xảy ra tại:

+ Cathode: Fe3+ + e- Fe2+

+ Anode: Fe Fe3+ + 3e-

+ Pin: Fe + 2Fe3+ 3Fe2+

191,5 J.K-1.mol-1.

Khi tăng nhiệt độ của pin thêm 18 oC sẽ làm hằng số cân bằng K của phản ứng tổng cộng giảm 58 lần =>

=> J/mol.

J/mol = nF

=> = 0,8073 V =

Sức điện động ban đầu của pin:

= + 0,0592. lg

= + . lg

V

Các thế ban đầu của cathode và anode:

0,882

Giải hệ phương trình trên ta được: 0,770 V, 0,037 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:

(1) Fe(r) → Fe2+(aq) + 2e

(2) O2(k) + 2 H2O(l) + 4e → 4 OH-(aq)

Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25oC). Sơ đồ pin được cho như sau:

Fe(r) │ Fe2+(aq) ║OH-(aq), O2(k)│Pt(r)

Cho thế tiêu chuẩn ở 25oC: Fe2+(aq) + 2e → Fe(r) ;Eo = - 0,44V

O2(k) + 2H2O(l) + 4e → 4 OH-(aq) ; Eo = 0,40V

**a)** Hãy tính suất điện động của pin (∆Eopin) tại 25oC.

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

**c)** Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25oC.

**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 Fe2+ sau 24h pin hoạt động. Giả sử H2O và O2 dư trong suốt quá trình.

**Hướng dẫn giải**

a) 

b) 2Fe + O2 + 2H2O  2Fe2+ + 4OH-

c) 

d)Q=I.t=0,12A.2460,60s=10368 C

n(e-)= Q/F = 10368C/(96485C.mol-1) = 0,1075 mol

m(Fe) = n(Fe)/M(Fe) = 1/2.0,1075 mol.55,85 g.mol-1 = 3,00 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:

2H2(g) + O2(g) 2H2O(l)

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 1,2.103 kWh trong một tháng cho thiết bị trên. Giả sử hiệu suất của pin là 100%.

*Cho biết*: Ở 298K: Eo(H2O/H2,OH-) = -0,83 V; Eo(O2/OH-) = 0,40 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 Mg0,75Nb0,25H2. Quá trình đo sự hấp thu hydrogen của magnesium-niobium tìm được enthalpy tạo thành hydride Mg0,75Nb0,25H2 từ Mg0,75Nb0,25 và H2 là -53,0 kJ cho 1 mol H2.

Xác định phần trăm về khối lượng của hydrogen được lưu trữ trong Mg0,75Nb0,25H2

**Hướng dẫn giải**

a) Sơ đồ pin :

(-) (Pt)H2 (*g*)màng khuếch tán ionO2(*g*)(Pt) (+)

Phản ứng xảy ra trên điện cực:

Anode : 2H2(*g*) + 4OH-(aq) 4H2O(*l*) +4e-

Cathode: O2(g) +2H2O(*l*) + 4e- 4OH- *(aq*)

b) *E*oox =*E*oanode =-0,83V;*E*ored =*E*ocathode =0,40V

*Eocell* =0,40V-(-0,83V) = 1,23J.C-1 và n=4

1,2103 kWh = 1,82.104 (mol)

c) Mg : 24,0amu x 0,75 = 18,00 amu

Nb : 92,9amu x 0,25 = 23,23 amu

H : 1,00amu x 2 = 2,00amu

Tổng= 43,23 amu

%H (về khối lượng) = (2,00amu/43,23amu)x100% = 4,63

**Câu 9:** Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

**1.** Cho sơ đồ pin điện sau: (-) Pt | OH-,H2 || NO3-, NO2-, OH- | 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 (LiF – LiCl – LiI). Trong quá trình phóng điện, các phản ứng xảy ra trong pin như sau:

Li ⟶ Li+ + 1e

2Li+ + Sb + 2e ⟶ Li2Sb

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 (xLi) ở 450oC với điện cực antimony rắn như sau:

**A graph of a number of objects

Description automatically generated with medium confidence**

**a.**Giá trị EMF giảm về 0 khi giá trị xLi 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 xLi xác định. Viết phương trình của bán phản ứng xảy ra trên điện cực antimony tại giá trị xLinày.

**c.** Hãy tính mật độ năng lượng (theo Whkg-1) có thể được dự trữ khi pin hoạt động tại 450oC 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:

Anode (-): H2(g) + 2OH-(aq) → 2H2O(l) + 2e

Cathode (+): NO3-(aq) + H2O(l) + 2e → NO2-(aq) + 2OH-(aq)

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

H2(g) + NO3-(aq) → NO2-(aq) + H2O(l)

2) Anode (-) - Li: Li ⟶ Li+ + 1e

Cathode (+) – Sb: 2Li+ + Sb + 2e ⟶ Li2Sb

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:

2Li + Sb → Li2Sb (\*)

**a.**EMF = 0 khixLi = 0,75⟹Li : Sb = 0,75 : 0,25 = 3 : 1⟹ Công thức: Li3Sb

**b.** xLi = 0,65⟹ Li : Sb = 0,65 : 0,35 = 13 : 7 ≃ 1,86

Phản ứng ở cathode (+) – Sb: 1,86Li+ + Sb + 1,86e ⟶ Li1,86Sb

**c.**Giả sử pin có nLi = 2 mol, nSb= 1 mol (tỉ lệ cân bằng).

Năng lượng tích trữ bằng với năng lượng Gibbs của phản ứng (\*):

∆rG = -nEF = - 2.0,89.96485 = - 171743,3 (J.mol-1) = 47,71 (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 (Whkg-1)

**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 (C12H22O11). Hệ này bao gồm hai bình phản ứng. Bình phản ứng bên trái chứa đường mía và các ion VO2+ trong dung dịch acid mạnh. Không khí được đưa bơm vào bình bên tay phải cũng chứa các ion VO2+ 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 VO2+ bị khử thành V3+ và đường mía bị oxi hóa thành CO2 Trong bình bên phải, VO2+ bị oxi hóa thành VO2+. Tế bào nhiên liệu hoạt động theo mô hình bên dưới.

A diagram of a circuit

Description automatically generated

1. Viết các phương trình cân bằng cho tất cả các phản ứng trong (a) bình bên trái và (b) bình phản ứng bên phải

2. Tính thể tích không khí cần bơm vào ở 25oC 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)

3. Tính các giá trị x và y (theo V) từ sơ đồ Latimer sau

x

V

-0,89V

Trong pin, ở trung tâm giữa bình phản ứng, các nữa phản ứng sau xảy ra trong quá trinh xả điện

V3+(*aq*) + H2O → VO2+(*aq*) + 2H+ + e (1)

VO2+(*aq*)+ 2H+(*aq*) + e → VO2+(*aq*) + H2O (2)

Thế khử chuẩn của: = 0,34V, = 1,00V

Giả thiết nồng độ ban đầu của V3+ và VO2+ tương ứng bằng 2 M (thu được từ các phản ứng diễn ra trong bình)

4. Xác định nồng độ của V3+, VO2+ và VO2+ trong khi thế pin là 0,32V. Nhiệt độ của bình phản ứng là 25oC

**Hướng dẫn giải**

1) Bình bên trái

Catot (+): VO2+ + 2H+ + e → V3+ + H2O

Anot (-): C12H22O11 +13H2O →12CO2 + 48H+ +48e

Bình bên phải

Catot (+): O2+ 4H+ + 4e → 2H2O

Anot (-): VO2+ + H2O + e → VO2+ + 2H+ + e

2)



3)

y- 1,2 . 2= -0,89 . 3→ y = -0,27V

1+0,34 -0,27 = x. 3 → x = 0,357V

4) Eo pin = 1-0,34 =0,66 V

V3+(*aq*) + H2O → VO2+(*aq*) + 2H+ + e (1)

VO2+(*aq*)+ 2H+(*aq*) + e → VO2+(*aq*) + H2O (2)

V3+  + VO2+ → 2VO2+

Bđ 2 2

Cb 2-x 2-x 2x

Epin = Eopin + 

**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: 2CH3OH(l) + 3O2(k) → 2CO2(k) + 4H2O(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*° = 1,21V, hãy tính biến thiên năng lượng Gibbs Δ*G*° của phản ứng.

(c) Biết thế điện cực chuẩn của Catot ở pH=0 là 1,23V. Hãy tính giá trị *E*°cở pH=14. Không tính toán hãy so sánh *E*°pinở 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 CH3OH.

**Hướng dẫn giải**

a) Anot: CH3OH + H2O → CO2 + 6H+ + 6e

Catot: O2 + 4H+ + 4e → 2H2O

 phản ứng: 2CH3OH + 3O2  → 4H2O + 2CO2

Sơ đồ pin (-) Pt(CO2)│CH3OH, H+││ H+│Pt(O2) (+)

b) ΔGo = –n*FE*o = –(12 mol)(96485 J/V-1.mol)(1,21 V) = –1,40×103 kJ

c) Sử dụng phương trình Nernst



Trong phản ứng không xuất hiện H+ hay OH- nên Eopin 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 VI: BÀI TẬP TRẮC NGHIỆM

**Câu 1:** Một pin điện gồm điện cực là một sợi dây bạc nhúng vào dung dịch AgNO3 và điện cực kia là một sợi dây platin nhúng vào dung dịch muối Fe2+ và Fe3+.Nếu [Ag+] = 0,1M và [Fe2+] = [Fe3+] = 1M và biết ; 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 (sđđ của pin) ở điều kiện chuẩn:



Nếu [Ag+] = 0,1M và [Fe2+] = [Fe3+] = 1M thì sđđ của pin sẽ là:

Epin = lg -0,03= 0,029 V

**Câu 2:** Cho phản ứng sau: Fe2+ + Ag+  Fe3+ + Ag

. 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**



 Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.



**Câu 3:** Cho các quá trình sau đây:

(1)  (3) 

(2)  (4) 

Biết 

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 nữa 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 và 

Lập sơ đồ pin điện hóa,trong đó xảy ra sự oxi hoá ion Fe2+ thành ion Fe3+ và ion Au3+ bị khử thành ion Au+.

**A**. a) Anode(-) Pt │ Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ │ Pt (+) Catode.

**B**. a) Catode(-) Pt │ Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ │ Pt (+) Anode.

**C**. a) Anode(-) Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ (+) Catode.

**D**. a) Catode (-) Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ │ (+) Catode.

**Hướng dẫn giải**

Fe3+ + 3e  Fe  = -0,037V

Fe2+ + 2e  Fe  = -0,44V

Fe3+ + e  Fe2+  = 3 - 2 = 0,77V

 do đó ta có sơ đồ pin như sau: Anode(-) Pt │ Fe3+;Fe2+ ║ Au3+, Au+ │ Pt (+) Catode

Phản ứng ở anode: Fe2+  Fe3+ + 1e

Phản ứng ở catode: Au3+ + 2e  Au+

Phản ứng trong pin: Au3+ + 2Fe2+  2Fe3+ + Au+

**Câu 5:** Một pin điện hóa được thiết lập bởi một điện cực Zn nhúng trong dung dịch Zn(NO3)2 0,25M và một điện cực Ag nhúng trong dung dịch AgNO3 0,15M (ở 250C). Cho biết , sức điện động của pin là

**A**. -1,56V. **B**. 1,56V. **C**. -1,529V. **D**. 1,529V.

**Hướng dẫn giải**





Sơ đồ pin: (-) Zn | Zn(NO3)2 (0,25M) || AgNO3 (0,15M) | Ag (+)

Cực âm: Zn  Zn 2+ + 2e

Cực dương: Ag+ + 1e  Ag

Phản ứng trong pin: Zn + 2Ag+  Zn2+ + 2Ag



**Câu 6:** Cho pin Zn | ZnSO4 || Hg2SO4(r),  | Hg(l) . Tại 250C sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn là E0 = 1,42 V. Cho biết F = 96500 C/mol, giá trị  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:

Tại cực (+): Hg2SO4 + 2e → 2Hg + 

Tại cực (-): Zn → Zn2+ + 2e

Phản ứng xảy ra trong pin: Hg2SO4 + Zn → 2Hg + ZnSO4

→ = -n.F.E0 = -2.96500.1,552 = -299536 J/mol = - 299,536 KJ/mol

**Câu 7:** Cho phản ứng: Cu(r) + CuCl2(dd)  2CuCl(r).

Nếu trộn một dung dịch chứa CuSO4 0,2M; NaCl 0,4M với bột Cu lấy dư. Cho biết TCuCl = 10-7 , , hằng số cân bằng K của phản ứng trên ở 250C là

**A**. 5,35.10-7. **B**. 5,35.102.

**C**. 5,35.107. **D**. 5,35.10-2.

**Hướng dẫn giải**

Ta có:

Cu2+ + 2e → Cu 

Cu2+ + 1e → Cu+ 

Cu+ + 1e → Cu 



Ta có:





b) Khi cân bằng:

K1 =  = 5,35.10-7; K2 = ( 10-7)-2 = 1014

Vậy: K = K1\*K2 = 5,35.107.

**Câu 8:** Thêm V (mL) dung dịch K2Cr2O7 0,02M vào 100mL dung dịch FeSO4 0,12M (tại pH = 0 và không đổi trong suốt quá tình phản ứng), thu được dung dịch A. Cho biết: Giá trị thế khử của cặp Fe3+/Fe2+ 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,  oxi hóa Fe2+ theo phản ứng sau:

6Fe2+ + + 14H+ 6Fe3+ + 2Cr3+ + H2O  (1)

Vì Kcb rất lớn nên coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn.

**Khi *V* = 50 mL**

Sau khi cho hết 50 mL dung dịch K2Cr2O7, tính lại nồng độ các chất:





Theo (1): 6Fe2+ + + 14H+ → 6Fe3+ + 2Cr3+ + H2O

Trước phản ứng (M): 0,08 

Sau phản ứng (M): 0,04 – 0,04 

Ở thành phần giới hạn:



Vì phản ứng (1) có Kcb 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: 

→ 

**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:

A diagram of a chemical reaction

Description automatically generated

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**



**Câu 10:** Một pin được cấu tạo bởi 2 điện cực: điện cực thứ nhất gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch Cu2+ có nồng độ 10-2 M; điện cực thứ 2 gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+ có nồng độ 10-2 M. Sức điện động của pin ở 250C là 38 mV. Cho biết: = 0,34V, nồng độ (mol.L-1) của ion Cu2+ trong dung dịch ở điện cực âm là

**A**. 1,50.10-4 mol.L-1. **B.** 5,15.10-4 mol.L-1.

**C**. 1,5.10-2 mol.L-1. D. 5,15.10-2 mol.L-1.

**Hướng dẫn giải**

Điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+:



Mà [Cu2+] tự do trong dung dịch này thấp hơn so với điện cực Cu2+/Cu còn lại, nên điện cực Cu nhúng trong dung dịch phức chất [Cu(NH3)4]2+ có điện thế < điện cực còn lại và đóng vai trò cực âm.

Ta có pin: (-) Cu | [Cu(NH3)4]2+ 10-2M || Cu2+ 10-2M | Cu (+)

Sức điện động của pin:





**Câu 11:** Hoà tan 13,68 gam muối MSO4 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**

❖ t(s): ne = 0,14 mol ❖ 2t (s) ⇒ ne = 0,14.2 = 0,28 mol.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |  | **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| M2+ + 2e → M  0,14 → 0,07 | 2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  0,035 → 0,14 |  | M2+ + 2e → M  0,0855 ← 0,171  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  0,109 ← 0,545 | 2H2O → O2↑ + 4H+ + 4e  0,07 ← 0,28 |



**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) ❖ 2t (s) ⇒ ne = 4a.2 = 8a mol.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |  | **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| M2+ + 2e → M  2a ← 4a → 2a | 2H2O → O2↑ + 4H+ + 4e  a → 4a |  | M2+ + 2e → M  3,5a ← 7a  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  a ← 0,5a → a | 2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  2a ← 8a←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- → dư 7a mol H+ nên dung dịch có pH < 7.

**D.** Sai. Khi  ⇒ 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): nkhí = 0,11 mol ❖ 2t (s) ⇒ ne = 0,24.2 = 0,48 mol; nkhí = 0,26 mol

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |  | **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,2 → 0,1 → 0,2  2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  0,01 → 0,04 |  | Cu2+ + 2e → Cu  **0,15** ← 0,3  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  0,18 ← 0,09 | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,2 → 0,1 → 0,2  2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  0,07 ← 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 dung dịch 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**

❖

|  |  |
| --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu  0,06 → 0,12 → 0,06  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  0,08 → 0,04  x – 0,12 → | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,2 → 0,1 → 0,2  x → 0,5x → x |

- Giả sử bên anot Cl- điện phân hết ⇒ mdd giảm = mCu +  + = 0,06.64 + 0,1.71 + 0,04.2 = 11,02 > 9,56 ⇒ Vô lí ⇒ Bên anot Cl- chưa điện phân hết.

⇒ mdd giảm = 

⇒ 

**Câu 15.** Điện phân 200 ml dung dịch gồm CuSO4 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**

❖ ne = It/F = 0,4 mol; 

|  |  |
| --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu  0,25 > 0,4 → 0,2 | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,2 ← 0,4  0,2a → 0,1a → 0,2a  2H2O → O2↑ + 4H+ + 4e  ← 0,4 – 0,2a |

- Giả sử bên anot chỉ có Cl- điện phân ⇒ mdd giảm = mCu + mCl2 = 0,2.64 + 0,2.71 = 27 > 24,25 ⇒ Vô lí

⇒ Bên anot Cl- điện phân hết, nước đã điện phân

⇒ mdd giảm = 

**Câu 16.** Điện phân dung dịch X chứa m gam hỗn hợp Cu(NO3)2 và NaCl với điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không đổi I = 2,5A. Sau 9264 giây, thu được dung dịch Y (vẫn còn màu xanh) và hỗn hợp khí ở anot có tỉ khối so với H2 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**

❖ 9264 (s): ne= 0,24 mol ❖ t (s)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |  | **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,08 ← 0,04 → 0,08  2H2O → O2↑ + 4H++ 4e |  | Cu2+ + 2e → Cu  0,15 ← 0,3  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  0,02 ← 0,01 | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,08 ← 0,04 → 0,08  2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  0,06 → 0,24 |

- Tại 9264 (s): 

- Tại t(s): 



**Câu 17.** Điện phân dung dịch X gồm CuSO4 và KCl (tỉ lệ mol tương ứng là 1: 5) với điện cực trơ, màng ngăn xốp, cường độ dòng điện không đổi I = 2A. Sau 1930 giây, thu được dung dịch Y và hỗn hợp khí gồm H2 và Cl2 (có tỉ khối so với H2 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): ne= 0,04 mol ❖ t (s)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |  | **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu  0,01 ← 0,02  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  0,02 ← 0,01 | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,04 ← 0,02 ← 0,04 |  | Cu2+ + 2e → Cu  0,01 → 0,02 → 0,01  2H2O + 2e → H2↑ + 2OH-  2x ← x | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,05→ 0,025 → 0,05  2H2O → O2↑ + 4H++ 4e  y → 4y |

- Tại 1930 (s):

- Tại t(s): Giả sử Cl- điện phân vừa hết

⇒ mdd giảm = 

⇒ Cl- điện phân hết, H2O đã tham gia điện phân.



**Câu 18.** Điện phân dung dịch X gồm 0,2 mol NaCl và a mol Cu(NO3)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 ⇒ Anot có H2O điện phân tạo H+;

sau phản ứng thu được hỗn hợp kim loại ⇒ Y chứa Cu2+ ⇒ Catot Cu2+ chưa điện phân hết.

|  |  |
| --- | --- |
| **Catot (-)** | **Anot (+)** |
| Cu2+ + 2e → Cu  Pư: x → 2x → x  dư: a - x | 2Cl- → Cl2↑ + 2e  0,2 → 0,1 → 0,2  2H2O → O2↑ + 4H+ + 4e  y → 4y |

Ta có hệ 

m (gam) Fe + ddY 

Vì kim loại dư nên sau phản ứng chỉ thu được muối Fe2+.

PTHH: (1) 3Fedư + 8H+ + 2NO3- → 3Fe2+ + 2NO↑ + 4H2O

0,0375 ← 0,1 2a (a > 0,15 ⇒ NO3- dư)

(2) Fe + Cu2+ → Fe2+ + Cu

a – 0,15 ← a – 0,15 → a – 0,15 (mol)

mkim loại giảm = mFe tan – mCu tạo thành ⇒ 56 (0,0375 + a – 0,15) – 64(a – 0,15) = 0,5 ⇒ a = 0,35 mol

**Dạng 7.4 Bài toán đồ thị, bảng biểu điện phân**

**Câu 19.** Hòa tan hoàn toàn m gam hỗn hợp CuSO4 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 khỉ 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 diagram of a line graph

Description automatically generated

**A.** 2,77. **B.** 7,57. **C.** 5,97. **D.** 9,17.

**Hướng dẫn giải**

Đoạn 1 dốc hơn đoạn 2 ⇒ Tại M: Cl- hết, Cu2+ dư

**-** Tại a (s): ne = nCl- = 2nCl2 = 0,02 mol (a giây)

**-** Tại 6a (s) ⇒ ne = 0,12 mol.

|  |  |
| --- | --- |
| Catot (-) | Anot (+) |
| Cu2+ + 2e → Cu  0,05 ← 0,1  2H2O + 2e → H2 + 2OH-  0,02 ←0,01 | 2Cl- → Cl2 + 2e  0,02 0,01 0,02  H2O → O2 + 4H+ + 4e  0,025 → 0,1 |

m = 0,05.160 + 0,02.58,5 = 9,17 gam.

**Câu 20.** Hòa tan hoàn toàn m gam hỗn hợp CuSO4 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 diagram of a line graph

Description automatically generated

**A.** 17,84. **B.** 11,08. **C.** 13,42. **D.** 15,76.

**Hướng dẫn giải**

Đoạn 2 dốc hơn đoạn 1 ⇒ Cu2+ hết tại a giây.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| a (s); ne = 0,08 | | 3,5a (s): ne = 0,28 mol | |
| Catot (-) | Anot (+) | Catot (-) | Anot (+) |
| Cu2+ + 2e → Cuo 0,04 ← 0,08 | 2Cl- → Cl2 + 2e  0,04 0,08 | Cu2+ + 2e → Cu  0,04 → 0,08  2H2O + 2e → H2 + 2OH-  0,2 → 0,1 | 2Cl- → Cl2 + 2e  2x x 2x  H2O → O2 + 4H+ + 4e  y 4y |



**Dạng 7.3 Bài toán dung dịch sau điện phân tác dụng với chất khử tạo khí NO**