

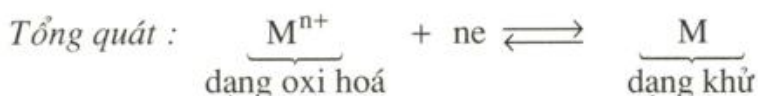
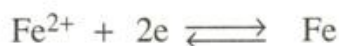
## DẪY ĐIỆN HOÁ CỦA KIM LOẠI

- Biết khái niệm cặp oxi hoá – khử, pin điện hoá, cấu tạo của pin điện hoá, sự di chuyển của các phần tử mang điện trong pin điện hoá.
- Biết dãy thế điện cực chuẩn của kim loại, cách xác định thế điện cực chuẩn và những phản ứng hoá học xảy ra trên các điện cực của pin điện hoá.
- Biết dự đoán chiều của phản ứng oxi hoá – khử, tính thế điện cực chuẩn của cặp oxi hoá – khử trong pin điện hoá, tính suất điện động chuẩn của pin điện hoá.

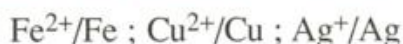
### I – KHÁI NIỆM VỀ CẶP OXI HOÁ – KHỬ CỦA KIM LOẠI

Trong phản ứng hoá học, cation kim loại có thể nhận electron để trở thành nguyên tử kim loại và ngược lại, nguyên tử kim loại có thể nhường electron để trở thành cation kim loại.

Thí dụ :



Dạng oxi hoá và dạng khử của cùng một nguyên tố kim loại tạo nên cặp oxi hoá – khử. Các cặp oxi hoá – khử trên được viết như sau :

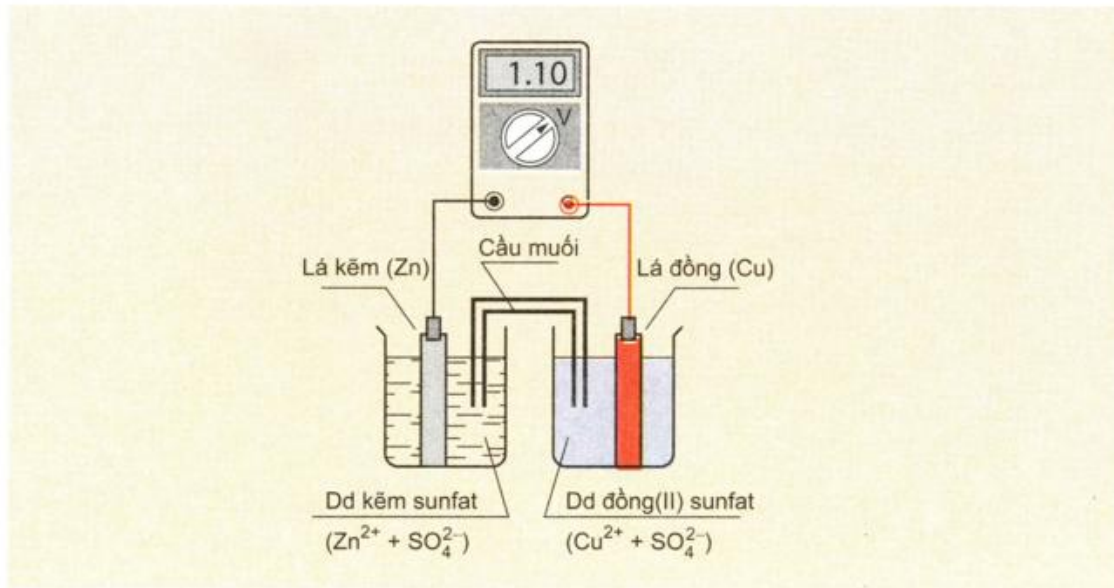


Tổng quát :  $\text{M}^{n+}/\text{M}$

### II – PIN ĐIỆN HOÁ

#### 1. Khái niệm về pin điện hoá, suất điện động và thế điện cực

- Hai cốc thủy tinh, một cốc chứa 50 ml dung dịch  $\text{CuSO}_4$  1M, cốc kia chứa 50 ml dung dịch  $\text{ZnSO}_4$  1M. Nhúng một lá Cu vào dung dịch  $\text{CuSO}_4$ , một lá Zn vào dung dịch  $\text{ZnSO}_4$ . Nối hai dung dịch bằng một ống hình chữ U đựng dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (hoặc  $\text{KNO}_3$ ). Ống này được gọi là cầu muối. Thiết bị nối trên được gọi là **pin điện hoá** (hình 5.3), vì khi nối hai lá kim loại bằng một dây dẫn sẽ đo được một dòng điện đi từ lá Cu (điện cực +) đến lá Zn (điện cực -).



Hình 5.3. Pin điện hoá Zn-Cu

• Sự xuất hiện dòng điện đi từ cực đồng sang cực kẽm chứng tỏ rằng có sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực nói trên, tức là trên mỗi điện cực đã xuất hiện một **thế điện cực** nhất định.

Hiệu điện thế lớn nhất giữa hai điện cực ( $E_{\text{pin}}$ ), tức là hiệu của thế điện cực dương ( $E_{(+)}$ ) với thế điện cực âm ( $E_{(-)}$ ) được gọi là **suất điện động** của pin điện hoá ( $E_{\text{pin}} = E_{(+)} - E_{(-)}$ ).

Suất điện động của pin điện hoá luôn là số dương và phụ thuộc vào bản chất của kim loại làm điện cực, nồng độ dung dịch và nhiệt độ.

Suất điện động của pin điện hoá khi nồng độ ion kim loại đều bằng 1M (ở 25°C) gọi là suất điện động chuẩn và được kí hiệu là  $E_{\text{pin}}^{\circ}$ . Tương tự trên ta có :

$E_{\text{pin}}^{\circ} = E_{(+)}^{\circ} - E_{(-)}^{\circ}$ . Đối với pin điện hoá Zn-Cu như ở hình 5.3 ta có :

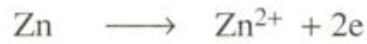
$$E_{\text{pin}}^{\circ} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\circ} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^{\circ}$$

Suất điện động có thể đo<sup>(\*)</sup> được bằng một vôn kế có điện trở lớn. Vôn kế (hình 5.3) cho biết suất điện động của pin điện hoá nói trên :  $(E_{\text{pin}}) = 1,10 \text{ V}$ .

(\*) Suất điện động của pin điện hoá có thể đo chính xác bằng phương pháp bổ chính hoặc bằng vôn kế có điện trở rất lớn với độ chính xác thấp hơn.

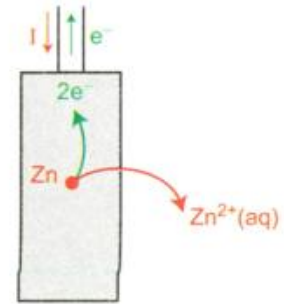
## 2. Cơ chế phát sinh dòng điện trong pin điện hoá

- Ở lá Zn, các nguyên tử kẽm để lại electron trên bề mặt điện cực và tan vào dung dịch dưới dạng ion  $Zn^{2+}$ . Ở đây xảy ra **sự oxi hoá các nguyên tử Zn** thành  $Zn^{2+}$  (hình 5.4) :



**Hình 5.4.**

*Kẽm bị oxi hoá thành  $Zn^{2+}$ .  
Sự mất electron xảy ra trên bề mặt lá kẽm.*

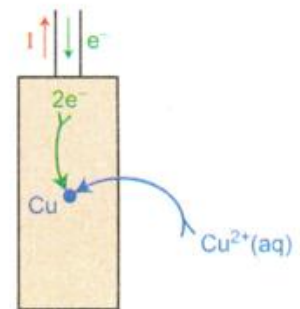


- Lá Zn trở thành nguồn electron nên đóng vai trò cực âm. Các electron theo dây dẫn đến cực Cu. Ở đây, xảy ra **sự khử các ion  $Cu^{2+}$**  trong dung dịch thành Cu bám trên bề mặt lá Cu (hình 5.5) :

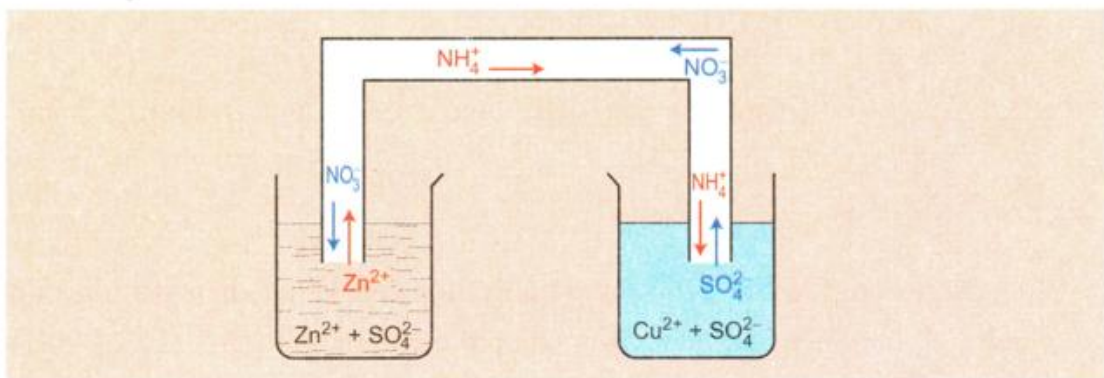


**Hình 5.5.**

*Ion  $Cu^{2+}$  bị khử thành Cu.  
Sự nhận electron xảy ra trên bề mặt lá đồng.*



- Trong cầu muối, các cation  $NH_4^+$  (hoặc  $K^+$ ) di chuyển sang cốc đựng dung dịch  $CuSO_4$ , các anion  $NO_3^-$  di chuyển sang cốc đựng dung dịch  $ZnSO_4$  làm cân bằng điện tích, nên các dung dịch luôn trung hoà điện (hình 5.6).



**Hình 5.6.** *Sự di chuyển của các ion trong cầu muối khi pin hoạt động.*



Ở mạch ngoài (dây dẫn), dòng electron đi từ cực kẽm sang cực đồng, nghĩa là, theo quy ước của điện học, dòng điện đi từ cực đồng sang cực kẽm<sup>(\*)</sup>. Vì thế, điện cực kẽm được gọi là *anot*. Theo cơ chế trên, **anot là nơi xảy ra sự oxi hoá**. Điện cực đồng gọi là *catot*. Về bản chất điện hoá học thì **catot là nơi xảy ra sự khử ion Cu<sup>2+</sup>**.

Trong pin điện hoá, anot là cực âm, còn catot là cực dương.

• Các phản ứng oxi hoá và khử xảy ra trên bề mặt các điện cực của pin điện hoá nói trên có thể được viết tổng hợp lại bằng phương trình ion rút gọn :



Như vậy, trong pin điện hoá Zn – Cu đã xảy ra phản ứng oxi hoá – khử : Cu<sup>2+</sup> (chất oxi hoá mạnh hơn) đã oxi hoá Zn (chất khử mạnh hơn) thành Zn<sup>2+</sup> (chất oxi hoá yếu hơn) và Cu (chất khử yếu hơn) và năng lượng hoá học của phản ứng oxi hoá – khử đã chuyển hoá thành điện năng.

### III – THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN CỦA KIM LOẠI

Như đã nói ở trên, suất điện động chuẩn, tức là hiệu các thế điện cực của các điện cực chuẩn đo được bằng vôn kế. Nhưng không thể đo được giá trị tuyệt đối thế điện cực của các điện cực chuẩn. Để giải quyết khó khăn này, người ta đưa ra một điện cực so sánh và chấp nhận một cách quy ước rằng thế điện cực của nó bằng không. Đó là **điện cực hidro chuẩn**

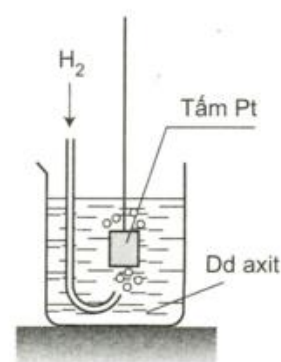
#### 1. Điện cực hidro chuẩn

• Cấu tạo của điện cực hidro chuẩn (hình 5.7) gồm một tấm platin được phủ muối platin, nhúng trong dung dịch axit có nồng độ ion H<sup>+</sup> là 1M. Bề mặt điện cực hấp phụ khí hidro, được thổi liên tục vào dung dịch dưới áp suất 1 atm. Như vậy, trên bề mặt điện cực hidro xảy ra cân bằng oxi hoá – khử của cặp oxi hoá – khử 2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> :



• Người ta chấp nhận một cách quy ước rằng thế điện cực của điện cực hidro chuẩn bằng 0,00V ở mọi nhiệt độ,

tức là :  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00\text{V}$



**Hình 5.7.**  
Sơ đồ của điện cực hidro chuẩn

<sup>(\*)</sup> Trong điện học người ta quy ước rằng chiều dòng điện là chiều chuyển dời của các điện tích dương.

## 2. Thế điện cực chuẩn của kim loại

Điện cực kim loại mà nồng độ ion kim loại trong dung dịch bằng 1M được gọi là **điện cực chuẩn**.

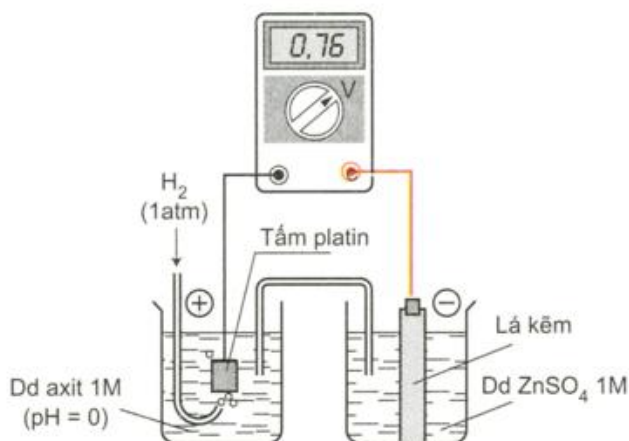
Để xác định thế điện cực chuẩn của kim loại nào đó, ta thiết lập một pin điện hoá gồm : điện cực chuẩn của kim loại cần xác định với điện cực hydro chuẩn, thí dụ như ở hình 5.8. Vì thế điện cực của điện cực hydro chuẩn được quy ước bằng không, nên **thế điện cực chuẩn của kim loại cần đo được chấp nhận bằng suất điện động của pin tạo bởi điện cực hydro chuẩn và điện cực chuẩn của kim loại cần đo.**

Trong pin điện hoá nói trên, nếu kim loại đóng vai trò cực âm, thì thế điện cực chuẩn của kim loại có giá trị âm. Còn nếu kim loại đóng vai trò cực dương, thì thế điện cực chuẩn của kim loại có giá trị dương.

Trong các bảng số liệu thường người ta cho giá trị thế điện cực chuẩn ở 25°C.

*Thí dụ 1 :* Xác định thế điện cực chuẩn của cặp  $Zn^{2+}/Zn$

Cho pin điện hoá Zn – H<sub>2</sub> như ở hình 5.8. Điện kế cho biết dòng điện đi từ điện cực hydro chuẩn sang điện cực kẽm chuẩn và suất điện động của pin bằng 0,76V. Như vậy Zn là cực âm (anot), thế điện cực chuẩn của cặp  $Zn^{2+}/Zn$  là -0,76V (kí hiệu là  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$ ).



**Hình 5.8.** Thí nghiệm xác định thế điện cực chuẩn của cặp  $Zn^{2+}/Zn$

Phản ứng xảy ra trên điện cực âm (anot) :  $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$

Phản ứng xảy ra trên điện cực dương (catot) :  $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra trong pin điện hoá :  $Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$

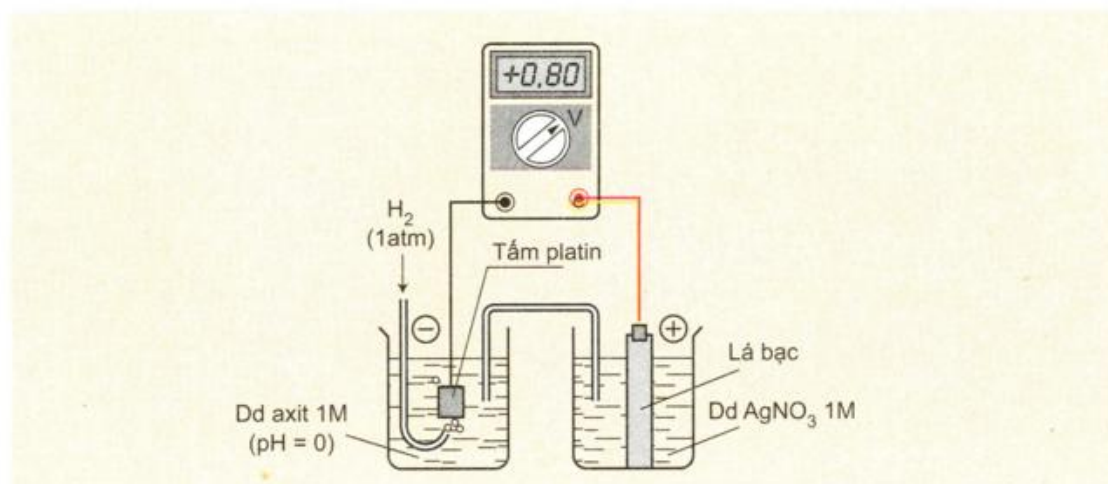
*Thí dụ 2* : Xác định thế điện cực chuẩn của cặp  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

Cho pin điện hoá  $\text{H}_2\text{-Ag}$  như ở hình 5.9. Điện kế cho biết dòng điện ở mạch ngoài đi từ điện cực bạc chuẩn sang điện cực hidro chuẩn và suất điện động của pin bằng 0,80V. Như vậy, thế điện cực chuẩn của cặp  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  là +0,80V (kí hiệu là  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{V}$ ).

Phản ứng xảy ra trên điện cực âm (anot) :  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

Phản ứng xảy ra trên điện cực dương (catot) :  $\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$

Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra trong pin điện hoá :  $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$



**Hình 5.9.** Thí nghiệm xác định thế điện cực chuẩn của cặp  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

#### IV – DÃY THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN CỦA KIM LOẠI

Dãy thế điện cực chuẩn của kim loại là dãy sắp xếp các kim loại theo thứ tự tăng dần thế điện cực chuẩn.

Dưới đây là dãy thế điện cực chuẩn ở  $25^\circ\text{C}$  của một số cặp oxi hoá – khử  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  (M là những kim loại thông dụng) có trị số tính ra vôn (V) :

$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$
-2,93	-2,71	-2,37	-1,66	-0,76	-0,44	-0,26	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+1,50



## V – Ý NGHĨA CỦA DÃY THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN CỦA KIM LOẠI

### 1. So sánh tính oxi hoá – khử

Trong dung môi nước, thế điện cực chuẩn của kim loại  $E_{M^{n+}/M}^0$  càng lớn thì tính oxi hoá của cation  $M^{n+}$  càng mạnh và tính khử của kim loại  $M$  càng yếu. Ngược lại,  $E_{M^{n+}/M}^0$  càng nhỏ thì tính oxi hoá của cation  $M^{n+}$  càng yếu và tính khử của kim loại  $M$  càng mạnh.

### 2. Xác định chiều của phản ứng oxi hoá - khử

- a) Kim loại của cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn nhỏ hơn khử được cation kim loại của cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn lớn hơn (nói cách khác, cation kim loại trong cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn lớn hơn có thể oxi hoá được kim loại trong cặp có thế điện cực chuẩn nhỏ hơn).

Để viết đúng chiều của phản ứng oxi hoá – khử, người ta viết cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn nhỏ ở bên trái, cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn lớn hơn ở bên phải rồi viết phương trình phản ứng oxi hoá – khử theo quy tắc  $\alpha$  (anpha).

Thí dụ :  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34\text{ V}$  và  $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80\text{ V}$ , ta có :



Chữ anpha

Quy tắc  $\alpha$

- b) Kim loại trong cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn âm khử được ion hydro của dung dịch axit (nói cách khác, cation  $H^+$  trong cặp  $2H^+/H_2$  có thể oxi hoá được kim loại trong cặp oxi hoá – khử có thế điện cực chuẩn âm).

Thí dụ :  $E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37\text{ V}$  và  $E_{2H^+/H_2}^0 = 0,00\text{ V}$ , ta có :



Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra theo chiều cation  $H^+$  trong dung dịch axit oxi hoá  $Mg$  thành cation  $Mg^{2+}$  và cation  $H^+$  bị khử thành  $H_2$  :



### 3. Xác định suất điện động chuẩn của pin điện hoá

Suất điện động chuẩn của pin điện hoá ( $E_{\text{pin}}^{\circ}$ ) bằng thế điện cực chuẩn của cực dương trừ đi thế điện cực chuẩn của cực âm. Suất điện động của pin điện hoá luôn là số dương.

*Thí dụ :*

Suất điện động chuẩn của pin điện hoá Zn–Cu :

$$\begin{aligned} E_{\text{pin}}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) \\ &= 1,10\text{V} \end{aligned}$$

Suất điện động chuẩn của pin điện hoá Zn–Pb :

$$\begin{aligned} E_{\text{pin}}^{\circ} &= E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= -0,13\text{V} - (-0,76\text{V}) \\ &= 0,63\text{V} \end{aligned}$$

### 4. Xác định thế điện cực chuẩn của cặp oxi hoá – khử

Ta có thể xác định được thế điện cực chuẩn của cặp oxi hoá – khử khi biết suất điện động chuẩn của pin điện hoá ( $E_{\text{pin}}^{\circ}$ ) và thế điện cực chuẩn của cặp oxi hoá – khử còn lại.

*Thí dụ :*

Hãy xác định thế điện cực chuẩn của cặp oxi hoá – khử  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  ( $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$ ).

Biết  $E_{\text{pin}(\text{Ni}-\text{Cu})}^{\circ} = 0,60\text{V}$  và  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34\text{V}$ . Cực (+) là điện cực đồng.

$$\begin{aligned} E_{\text{pin}}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} \\ E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{pin}}^{\circ} \\ &= +0,34\text{V} - 0,60\text{V} = -0,26\text{V} \end{aligned}$$



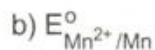
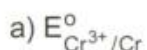
## BÀI TẬP

- Trong pin điện hoá, sự oxi hoá  
A. chỉ xảy ra ở cực âm  
B. chỉ xảy ra ở cực dương  
C. xảy ra ở cực âm và cực dương  
D. không xảy ra ở cực âm và cực dương
- Trong pin điện hoá Zn – Cu cặp chất nào sau đây phản ứng được với nhau ?  
A.  $Zn^{2+} + Cu^{2+}$   
B.  $Zn^{2+} + Cu$   
C.  $Cu^{2+} + Zn$   
D.  $Cu + Zn$ .
- Cho các kim loại : Na, Mg, Al, Cu, Ag. Hãy viết các cặp oxi hoá – khử tạo bởi các kim loại đó và sắp xếp chúng theo thứ tự giảm dần tính oxi hoá.
- Có những pin điện hoá được cấu tạo bởi các cặp oxi hoá – khử sau :  
a)  $Pb^{2+}/Pb$  và  $Fe^{2+}/Fe$   
b)  $Ag^+/Ag$  và  $Fe^{2+}/Fe$   
c)  $Ag^+/Ag$  và  $Pb^{2+}/Pb$   
Hãy cho biết :  
– Dấu và tên của các điện cực trong mỗi pin điện hoá.  
– Những phản ứng xảy ra ở các điện cực và phản ứng oxi hoá – khử trong mỗi pin điện hoá.
- Suất điện động chuẩn của pin điện hoá Sn – Ag là  
A. 0,66V  
B. 0,79V  
C. 0,94V  
D. 1,09V.
- Hãy cho biết chiều của phản ứng hoá học xảy ra giữa các cặp oxi hoá – khử :  $Ag^+/Ag$  ;  $Al^{3+}/Al$  và  $2H^+/H_2$ . Giải thích và viết phương trình hoá học.
- Biết phản ứng oxi hoá – khử xảy ra trong một pin điện hoá là :



- Hãy xác định các điện cực âm và dương của pin điện hoá.
- Viết phương trình của phản ứng oxi hoá và phản ứng khử xảy ra trên mỗi điện cực.
- Tính suất điện động chuẩn của pin điện hoá.

- Tính thế điện cực chuẩn  $E^0$  của những cặp oxi hoá – khử sau :



Biết : – Suất điện động chuẩn của các pin điện hoá :

$$Cr-Ni \text{ là } +0,48 \text{ V và của pin Cd-Mn là } +0,79 \text{ V}$$

$$- \text{ Thế điện cực chuẩn } E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40 \text{ V và } E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,26 \text{ V}$$