

CHUYÊN ĐỀ 16 LÝ THUYẾT VÀ PP GIẢI BÀI TẬP ĐIỆN PHÂN

I – KHÁI NIỆM

Sự điện phân là quá trình oxi hóa – khử xảy ra ở bề mặt các điện cực khi có dòng điện một chiều đi qua chất điện li nóng chảy hoặc dung dịch chất điện li

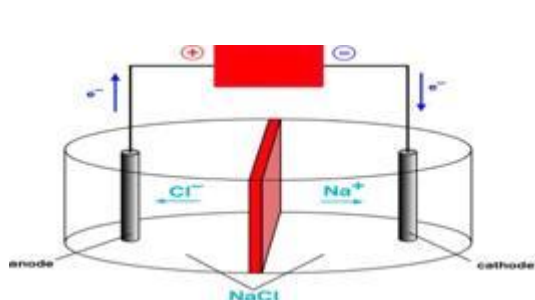
- Sự điện phân là quá trình sử dụng điện năng để tạo ra sự biến đổi hóa học
- Trong quá trình điện phân, dưới tác dụng của điện trường các cation chạy về cực âm (catot) còn các anion chạy về điện cực dương (anot), tại đó xảy ra phản ứng trên các điện cực (sự phóng điện)
- Tại catot xảy ra quá trình khử cation ($M^{n+} + ne \rightarrow M$) còn tại anot xảy ra quá trình oxi hóa anion ($X^{n-} \rightarrow X + ne$)
- Người ta phân biệt: điện phân chất điện li nóng chảy, điện phân dung dịch chất điện li trong nước, điện phân dùng điện cực dương tan

II – SỰ ĐIỆN PHÂN CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Điện phân chất điện li nóng chảy

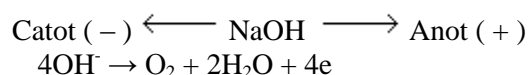
Trong thực tế, người ta thường tiến hành điện phân những hợp chất (muối, bazơ, oxit) nóng chảy của các kim loại có tính khử mạnh như Li, Na, K, Ba, Ca, Mg, Al

Ví dụ 1: Điện phân NaCl nóng chảy có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Phương trình điện phân là: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{đpnc}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$
 Cần có màng ngăn không cho Cl_2 tác dụng trở lại với Na ở trạng thái nóng chảy làm giảm hiệu suất của quá trình điện phân. Một số chất phụ gia như NaF, KCl giúp làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hệ...

Ví dụ 2: Điện phân NaOH nóng chảy có thể biểu diễn bằng sơ đồ:

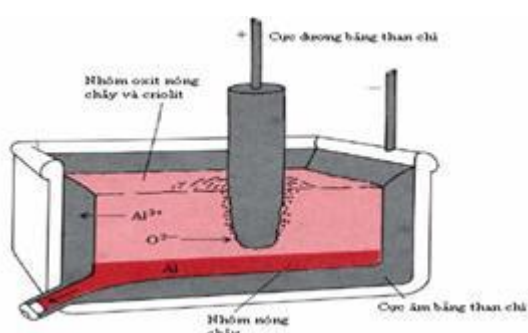


Phương trình điện phân là: $4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{đpnc}} 4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ví dụ 3: Điện phân Al_2O_3 nóng chảy pha thêm criolit (Na_3AlF_6) có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Phương trình điện phân là: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{đpnc}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$



Criolit (Na_3AlF_6) có vai trò quan trọng nhất là làm giảm nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 từ 2050°C xuống khoảng 900°C , ngoài ra nó còn làm tăng độ dẫn điện của hệ và tạo lớp ngăn cách giữa các sản phẩm điện phân và môi trường ngoài. Anot làm bằng than chì thì điện cực bị ăn

mòn dần do chúng cháy trong oxi mới sinh: $C + O_2 \xrightarrow{t^o} CO_2$ và $2C + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CO$

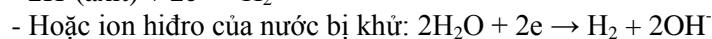
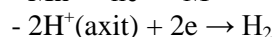
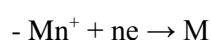
2. Điện phân dung dịch chất điện li trong nước

Trong sự điện phân dung dịch, ngoài các ion do chất điện li phân li ra còn có các ion H^+ và OH^- của nước. Do đó việc xác định sản phẩm của sự điện phân phức tạp hơn. Tùy thuộc vào tính khử và tính oxi hóa của các ion có trong bình điện phân mà ta thu được những sản phẩm khác nhau.

Ví dụ khi điện phân dung dịch NaCl, các ion Na^+ , $H^+(H_2O)$ chạy về catot còn các ion Cl^- , $OH^-(H_2O)$ chạy về anot. Ion nào trong số chúng sẽ phóng điện ở các điện cực.

Cơ sở để giải quyết vấn đề này là dựa vào các giá trị thế oxi hóa – khử của các cặp. Trong quá trình điện phân, trên catot diễn ra sự khử. Vì vậy khi có nhiều dạng oxi hóa thì trước hết dạng oxi hóa của cặp có thế lớn hơn sẽ bị khử trước. Ngược lại trên anot sẽ diễn ra sự oxi hóa dạng khử của cặp có thế oxi hóa – khử nhỏ nhất trước.

a) *Khả năng phóng điện của các cation ở catot:* Ở catot có thể xảy ra các quá trình khử sau đây:



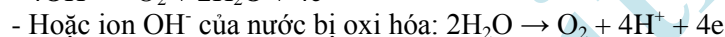
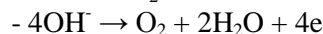
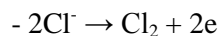
Dạng oxi hóa của những cặp có thế càng lớn càng dễ bị khử. Theo dãy thế oxi hóa – khử thì khả năng bị khử của các ion kim loại như sau:

- Các cation từ Zn^{2+} đến cuối dãy Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ ... dễ bị khử nhất và thứ tự tăng dần

- Từ Al^{3+} đến các ion đầu dãy Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ... không bị khử trong dung dịch

- Các ion H^+ của axit dễ bị khử hơn các ion H_+ của nước

b) *Khả năng phóng điện của các anion ở anot:* Ở anot xảy ra quá trình oxi hóa các anion gốc axit như Cl^- , S^{2-} ... hoặc ion OH^- của bazơ kiềm hoặc nước



Dạng khử của những cặp có thế oxi hóa – khử càng nhỏ càng dễ bị oxi hóa. Theo dãy thế oxi hóa – khử thì khả năng bị oxi hóa của các anion như sau:

- Các anion gốc axit không chứa oxi dễ bị oxi hóa nhất theo thứ tự: $RCOO^- < Cl^- < Br^- < I^- < S^{2-}$...

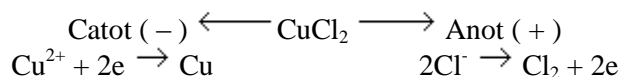
- Các anion gốc axit như NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- ... không bị oxi hóa

- Riêng các ion OH^- của kiềm hoặc của nước khó bị oxi hóa hơn các ion S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- ...

- Nếu khi điện phân không dùng các anot trơ như graphit, platin (Pt) mà dùng các kim loại như Ni, Cu, Ag... thì các kim loại này dễ bị oxi hóa hơn các anion vì thế oxi hóa – khử của chúng thấp hơn, và do đó chúng tan vào dung dịch (anot tan)

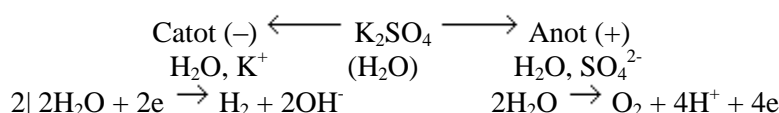
c) *Một số ví dụ:*

- **Điện phân dung dịch $CuCl_2$ với anot trơ có thể biểu diễn bằng sơ đồ:**



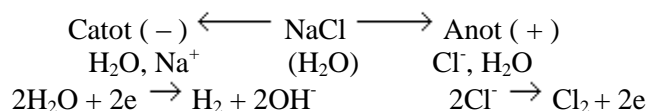
Phương trình điện phân là: $CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$

- **Điện phân dung dịch K_2SO_4 với anot trơ có thể biểu diễn bằng sơ đồ:**



Phương trình điện phân là: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

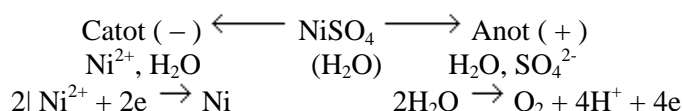
- Điện phân dung dịch NaCl bão hòa với điện cực trơ có màng ngăn có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Phương trình điện phân là: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{có màng}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

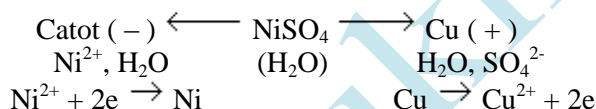
Nếu không có màng ngăn thì: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ nên phương trình điện phân là: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{không màng}} \text{NaClO} + \text{H}_2$

- Điện phân dung dịch NiSO₄ với anot trơ có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Phương trình điện phân là: $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$

- Điện phân dung dịch NiSO₄ với anot bằng Cu có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Phương trình điện phân là: $\text{NiSO}_4 + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Ni}$

- Điện phân dung dịch CuSO₄ với anot bằng Cu (như hình vẽ sau đây):

Ở catot (-): $\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}$ làm giảm nồng độ ion Cu²⁺ ở bên nhánh trái của ống chữ U

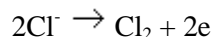
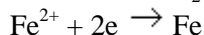
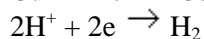
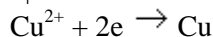
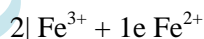
Ở anot (+): $\text{Cu}(\text{r}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e}$ làm tăng nồng độ ion Cu²⁺ ở bên nhánh trái của ống chữ U và anot dần dần bị hòa tan

Phương trình điện phân là: $\text{Cu}(\text{r}) + \text{Cu}^{2+}(\text{dd}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + \text{Cu}(\text{r})$

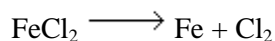
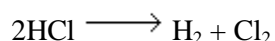
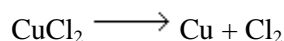
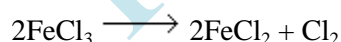
- Điện phân dung dịch hỗn hợp chứa FeCl₃, CuCl₂ và HCl với anot trơ có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Fe³⁺, Cu²⁺, H⁺



Quá trình điện phân lần lượt xảy ra ở các điện cực là:



III – ĐỊNH LUẬT FARADAY

Khối lượng chất giải phóng ở mỗi điện cực tỉ lệ với điện lượng đi qua dung dịch và đương lượng của chất

$$m = \frac{A}{n} \times \frac{It}{F}$$

Trong đó:

- m: khối lượng chất giải phóng ở điện cực (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 (A)
- t: thời gian điện phân (s)
- F: hằng số Faraday là điện tích của 1 mol electron hay điện lượng cần thiết để 1 mol electron chuyển dời trong mạch ở catot hoặc ở anot ($F = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\frac{A}{n}$$

- $\frac{A}{n}$: đương lượng gam hóa học

$$\frac{I \cdot t}{F}$$

Biểu thức liên hệ: $Q = I \cdot t = 96500 \cdot n_e \rightarrow n_e = \frac{I \cdot t}{F}$ (n_e là số mol electron trao đổi ở điện cực)

Ví dụ: Điện phân 100 ml dung dịch NaCl với điện cực trơ có màng ngăn với cường độ dòng điện $I = 1,93 \text{ A}$. Dung dịch thu được sau khi điện phân có $\text{pH} = 12$. Biết thể tích dung dịch không đổi, clo không hòa tan trong nước và hiệu suất điện phân 100%. Thời gian tiến hành điện phân là:

- A. 50 s B. 60 s C. 100 s D. 200 s

Giải:

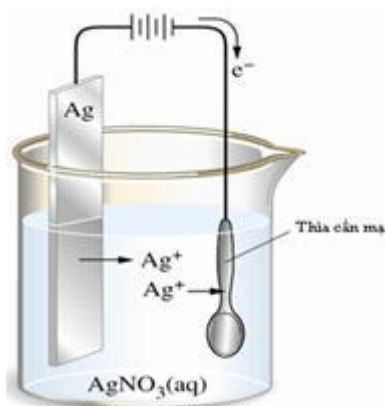
$$\text{pH} = 12 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2} \rightarrow n_{\text{OH}^-} = 10^{-3} \text{ M}$$

Tại catot (-) xảy ra phản ứng: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow n_e = 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow t = \frac{n_e \cdot F}{I} = \frac{10^{-3} \cdot 96500}{1,93} = 50 \text{ s}$

hoặc $\rightarrow m_{\text{H}_2} = 10^{-3} \text{ gam} \rightarrow t = \frac{m \cdot n \cdot F}{A \cdot I} = \frac{10^{-3} \cdot 2 \cdot 96500}{2 \cdot 1,93} = 50 \text{ s} \rightarrow \text{Đáp án A}$

IV - ỨNG DỤNG CỦA ĐIỆN PHÂN

Sự điện phân có nhiều ứng dụng trong công nghiệp



1. Điều chế các kim loại (xem bài điều chế các kim loại)
2. Điều chế một số phi kim như H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2
3. Điều chế một số hợp chất như NaOH , H_2O_2 , nước Gia - ven
4. Tinh chế một số kim loại như Cu , Pb , Zn , Fe , Ag , $\text{Au} \dots$
5. Mạ điện

Điện phân với anot tan cũng được dùng trong mạ điện, nhằm bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn và tạo vẻ đẹp cho vật mạ. Anot là kim loại dùng để mạ (như hình vẽ là vàng) còn catot là vật cần mạ (cái thìa). Lớp mạ thường rất mỏng, có độ dày từ $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

$\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$ (1) → sau (1) còn $0,06 - 0,02 = 0,04$ mol electron

0,02 0,02 0,02

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (2) → sau (2) còn dư 0,02 mol Cu^{2+}

0,02 0,04 0,02

$m(\text{catot tăng}) = m(\text{kim loại bám vào}) = 0,02 \cdot (108 + 64) = 3,44 \text{ gam} \rightarrow \text{đáp án D}$

Ví dụ 7: Hòa tan 50 gam tinh thể $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vào 200 ml dung dịch HCl 0,6 M thu được dung dịch X. Đem điện phân dung dịch X (các điện cực trơ) với cường độ dòng điện 1,34A trong 4 giờ. Khối lượng kim loại thoát ra ở catot và thể tích khí thoát ra ở anot (ở đktc) lần lượt là (Biết hiệu suất điện phân là 100 %):

A. 6,4 gam và 1,792 lít

B. 10,8 gam và 1,344 lít

C. 6,4 gam và 2,016 lít

D. 9,6 gam và 1,792 lít

Hướng dẫn: $n\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = n\text{CuSO}_4 = 0,2 \text{ mol}$; $n\text{HCl} = 0,12 \text{ mol}$

$$\frac{I t}{F} = \frac{1,34 \cdot 4}{26,8} = 0,2$$

- Ta có $n_e = 0,2 \text{ mol}$

- Thứ tự điện phân tại catot và anot là:

Tại catot: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ chưa bị điện phân hết → $m(\text{kim loại ở catot}) = 0,1 \cdot 64 = 6,4 \text{ gam}$

0,1 0,2 0,1

Tại anot:

$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e \rightarrow n_e(\text{do Cl}^- \text{ nhường}) = 0,12 < 0,2 \text{ mol} \rightarrow$ tại anot Cl^- đã bị điện phân hết và đến nước bị điện phân → $n_e(\text{do H}_2\text{O} \text{ nhường}) = 0,2 - 0,12 = 0,08 \text{ mol}$

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$

0,02 0,08

$V(\text{khí thoát ra ở anot}) = (0,06 + 0,02) \cdot 22,4 = 1,792 \text{ lít} \rightarrow \text{đáp án A}$

Ví dụ 8: Có 200 ml dung dịch hỗn hợp $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và AgNO_3 , để điện phân hết ion kim loại trong dung dịch cần dùng cường độ dòng điện 0,402A trong 4 giờ. Sau khi điện phân xong thấy có 3,44 gam kim loại bám ở catot. Nồng độ mol của $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và AgNO_3 trong hỗn hợp đầu lần lượt là:

A. 0,2 M và 0,1 M

B. 0,1 M và 0,2 M

C. 0,2 M và 0,2 M

D. 0,1 M và 0,1 M

Hướng dẫn:

$$\frac{I t}{F} = \frac{0,402 \cdot 4}{26,8} = 0,06$$

- Ta có $n_e = 0,06 \text{ mol}$

- Tại catot: $\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$

Ta có hệ phương trình:

$$\begin{cases} 2x + y = 0,06 \\ 64x + 108y = 3,44 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,02 \\ y = 0,02 \end{cases}$$

x x (mol)

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

→ $C_M \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = C_M \text{AgNO}_3 = 0,1 \text{ M} \rightarrow \text{đáp án D}$

y y (mol)

Ví dụ 9: Hòa tan 4,5 gam tinh thể $\text{MSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vào nước được dung dịch X. Điện phân dung dịch X với điện cực trơ và cường độ dòng điện 1,93A. Nếu thời gian điện phân là t (s) thì thu được kim loại M ở catot và 156,8 ml khí tại anot. Nếu thời gian điện phân là 2t (s) thì thu được 537,6 ml khí. Biết thể tích các khí đo ở đktc. Kim loại M và thời gian t lần lượt là:

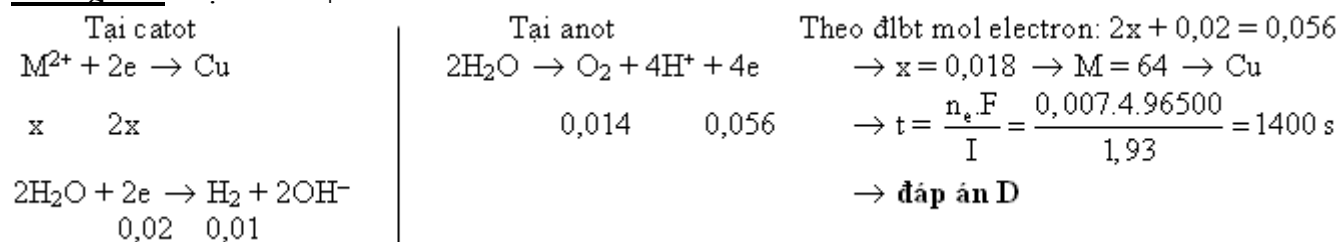
A. Ni và 1400 s

B. Cu và 2800 s

C. Ni và 2800 s

D. Cu và 1400 s

Hướng dẫn: Gọi $n\text{MSO}_4 = n\text{M}^{2+} = x \text{ mol}$



Ví dụ 10: Mắc nối tiếp hai bình điện phân: bình (1) chứa dung dịch MCl_2 và bình (2) chứa dung dịch AgNO_3 . Sau 3 phút 13 giây thì ở catot bình (1) thu được 1,6 gam kim loại còn ở catot bình (2) thu được 5,4 gam kim loại. Cả hai bình đều không thấy khí ở catot thoát ra. Kim loại M là:

- A. Zn B. Cu C. Ni D. Pb

Hướng dẫn: - Do hai bình mắc nối tiếp nên ta có:

$$Q = I.t = \frac{1,6 \cdot 2 \cdot F}{M} = \frac{5,4 \cdot 1 \cdot F}{108} \rightarrow M = 64 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{đáp án B}$$

Ví dụ 11: Điện phân nóng chảy Al_2O_3 với anot than chì (hiệu suất điện phân 100 %) thu được m kg Al ở catot và $67,2 \text{ m}^3$ (ở đktc) hỗn hợp khí X có tỉ khối so với hydro bằng 16. Lấy $2,24 \text{ lít}$ (ở đktc) hỗn hợp khí X sục vào dung dịch nước vôi trong (dư) thu được 2 gam kết tủa. Giá trị của m là:

- A. 54,0 kg B. 75,6 kg C. 67,5 kg D. 108,0 kg

Hướng dẫn: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{đpnc}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$ (1); $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CO}_2$ (2); $2\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CO}$ (3)

- Do $\overline{M} \text{X} = 32 \rightarrow$ hỗn hợp X có CO_2 ; CO (x mol) và O_2 dư (y mol)

- $2,24 \text{ lít X} + \text{Ca(OH)}_2 \text{ dư} \rightarrow 0,02 \text{ mol kết tủa} = n\text{CO}_2 \rightarrow$ trong $67,2 \text{ m}^3 \text{ X}$ có 0,6 CO_2

$$\frac{44 \cdot 0,6 + 28x + 32y}{3} = 32$$

- Ta có hệ phương trình: $\frac{3}{2,14 \cdot 27} = 75,6$ và $0,6 + x + y = 3 \rightarrow x = 1,8$ và $y = 0,6$

Từ (1); (2); (3) $\rightarrow m\text{Al} = \frac{2,14 \cdot 27}{3} = 75,6 \text{ kg} \rightarrow$ **đáp án B**