

16.1

Đáp án a

16.2

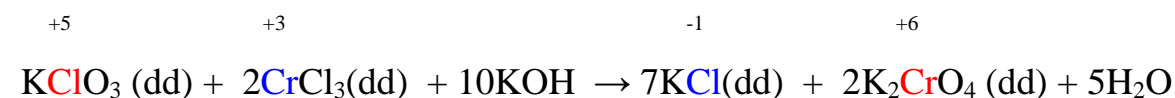
Đáp án c

16.3

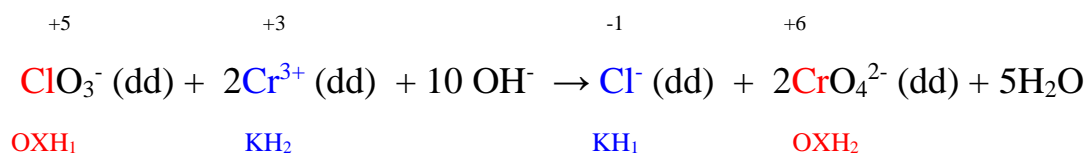
Đáp án d

16.4

Xét phản ứng:



Phương trình ion rút gọn:



- Ý a sai, vì $\text{Cl} (+5)$ là chất oxy hóa hay chất bị khử của phản ứng.
- Ý b sai, vì chỉ có $\text{Cl} (+5)$ trong ion ClO_3^- mới tham gia vào quá trình nhận electron, còn ion Cl^- trong CrCl_3 không tham gia vào quá trình cho- nhận e.
- Ý c sai, vì KOH làm giảm thế oxy hóa khử của cặp $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$
 $\text{ClO}_3^- (\text{dd}) + 6\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- (\text{dd}) + 6\text{OH}^-$
 $\varphi (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = \varphi^0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) + (RT/nF) \cdot \lg([\text{ClO}_3^-] / ([\text{Cl}^-] \cdot [\text{OH}^-]^6))$
 $\rightarrow [\text{OH}^-] \text{ tăng} \rightarrow \varphi \text{ giảm} \rightarrow \text{tính oxy hóa của } \text{ClO}_3^- \text{ giảm.}$
- Ý d đúng, vì $\text{Cr} (+3)$ là chất khử hay chất bị oxy hóa của phản ứng.

Đáp án d

16.5

Đáp án c

16.6

Xét hai điện cực:

Điện cực 1, quá trình khử : $\text{OXH}_1 + \text{ne} \rightleftharpoons \text{KH}_1$; $\Delta G = -nF\varphi_1$

Thế điện cực (thế khử) ở 25⁰ C: $\varphi_1(\text{OXH}_1/\text{KH}_1) = \varphi_1^0 + (0,059/n) \cdot \lg([\text{OXH}_1]/[\text{KH}_1])$

Điện cực 2, quá trình khử: $\text{OXH}_2 + ne \rightleftharpoons \text{KH}_2$; $\Delta G = -nF\varphi_2$

Thế điện cực (thế khử) ở 25⁰ C: $\varphi_2(\text{OXH}_2/\text{KH}_2) = \varphi_2^0 + (0,059/n) \cdot \lg([\text{OXH}_2]/[\text{KH}_2])$

Nếu $\varphi_1 > \varphi_2$ → mật độ electron trên điện cực 2 sẽ lớn hơn điện cực 1. Cho nên, khi nối dây dẫn giữa 2 điện cực thì electron từ điện cực 2 có mật độ điện tử cao chạy về điện cực 1 có mật độ điện tử thấp. Theo qui ước chiều dòng điện sẽ ngược lại chiều electron nên điện cực 1 là cực dương và điện cực 2 là điện cực âm của pin.

NHẬN XÉT: Để tạo 1 pin điện hóa học thì hai điện cực phải có thế điện cực khác nhau, điện cực có thế điện cực lớn hơn sẽ là cực dương và điện cực có thế điện cực nhỏ hơn là cực âm của pin.

(-) Điện cực 2 $\varphi_2 < \varphi_1$ Điện cực 1 (+)

Ký hiệu pin: **A**nod (-) $\text{KH}_2, \text{OXH}_2$ || $\text{OXH}_1, \text{KH}_1$ (+) **C**atod

Quá trình **O**xyhóa: $\text{KH}_2 - ne \rightleftharpoons \text{OXH}_2$ Quá trình **K**hử: $\text{OXH}_1 + ne \rightleftharpoons \text{KH}_1$

- Ý a đúng.
- Ý b đúng.
- Ý c đúng.
- Ý d sai, vì catod là cực dương của pin. **Đáp án d**

16.7 Điện cực hydro, quá trình khử: $2\text{H}^+(\text{dd}) + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{k})$;

Phương trình Nernst: $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^0 + (RT/2F) \ln([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2})$;

Vì $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$; $\varphi^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V} \rightarrow \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = (RT/F) \ln[\text{H}^+]$

Điện cực 1: Pt, H_2 1atm | HCl 1M $\rightarrow \varphi_1 = 0\text{V}$

Điện cực 2: Pt, H_2 1atm | HCl 0,1M $\rightarrow \varphi_2 < 0 \rightarrow \varphi_2 < \varphi_1$

Ta có: (-) **Điện cực 2** $\varphi_2 < \varphi_1$ **Điện cực 1** (+)

ANOD (-) Pt, H_2 1atm | HCl 0,1M || HCl 1M | H_2 1atm, Pt (+) **C**ATOD

Quá trình **O**xyhoá: $\text{H}_2(\text{k}) - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{dd})$; Quá trình **K**hử: $2\text{H}^+(\text{dd}) + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{k})$

a. Ý a sai, vì khi pha loãng dd ở điện cực 2 thì $[\text{H}^+] \downarrow \rightarrow \varphi_2 \downarrow \rightarrow E \uparrow = (\varphi_1 - \varphi_2 \downarrow)$.

b. Ý b đúng, vì $\varphi_2 \downarrow = (RT/F)\ln[H^+] \downarrow$

c. Ý c đúng, vì $\varphi_2 < \varphi_1$.

d. Ý d đúng.

Đáp án a

16.8

Điện cực hydro, quá trình khử : $2H^+(dd) + 2e \rightleftharpoons H_2(k)$;

Phương trình Nernst: $\varphi_{(H^+/H_2)} = \varphi^0 + (RT/2F)\ln([H^+]^2/P_{H_2})$;

Vì $[H^+] = 1M$ nên $\varphi^0_{(H^+/H_2)} = 0V \rightarrow \varphi_{(H^+/H_2)} = (RT/2F)\ln(1/P_{H_2})$

Điện cực 1: Pt, H_2 0,1atm | HCl 1M $\rightarrow \varphi_1 > 0V$

Điện cực 2: Pt, H_2 1atm | HCl 1M $\rightarrow \varphi_2 = 0 \rightarrow \varphi_2 < \varphi_1$

Ta có: (-) **Điện cực 2** $\varphi_2 < \varphi_1$ **Điện cực 1 (+)**

ANOD (-) Pt, H_2 1atm | HCl 1M | H_2 0,1atm, Pt (+) **CATOD**

Quá trình **O**xyhoá: $H_2(k) - 2e \rightleftharpoons 2H^+(dd)$; Quá trình **K**hử: $2H^+(dd) + 2e \rightleftharpoons H_2(k)$

1. Ý 1 đúng, vì $\varphi_1 > \varphi_2$ nên điện cực 1 là catod (+) xảy ra quá trình khử.
2. Ý 2 sai, vì ở mạch ngoài electron di chuyển từ điện cực 2 qua điện cực 1.
3. Ý 3 đúng, vì $\varphi_2 < \varphi_1$ nên điện cực 2 là cực âm của pin.
4. Ý 4 sai, vì ở $25^\circ C$ $\varphi_{(H^+/H_2)} = (RT/2F)\ln(1/P_{H_2}) = (0,059/2)\lg(1/P_{H_2})$

$$\rightarrow E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_1 - \varphi_2 = (0,059/2)\lg(1/P_{H_2})_{dc1} - (0,059/2)\lg(1/P_{H_2})_{dc2}$$

$$\rightarrow E = (0,059/2)\lg((P_{H_2})_{dc2}/(P_{H_2})_{dc1}) = (0,059/2)\lg(1/0,1) = 0,03V$$

5. Ý 5 sai, vì khí H_2 bay lên tại điện cực 1.

Đáp án a

16.9

Điện cực Ag, quá trình khử : $Ag^+(dd) + 1e \rightleftharpoons Ag(rắn)$

Phương trình Nernst: $\varphi_{(Ag^+/Ag)} = \varphi^0 + (RT/F)\ln[Ag^+]$

Trong phản ứng oxyhoá khử, ứng với 1 phân tử $AgNO_3$, Ag^+ trao đổi 1electron nên nồng độ đương lượng gam C_N bằng nồng độ mol C_M ($C_N = n.C_M$)

Điện cực 1: Ag | $AgNO_3$ 0,001M \rightarrow thế điện cực φ_1

Điện cực 2: $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \text{ 0,1M} \rightarrow$ thế điện cực φ_2

Vì $[\text{Ag}^+]$ ở điện cực 2 lớn hơn điện cực 1 nên $\varphi_2 > \varphi_1$

Ta có: **(-) Điện cực 1** $\varphi_1 < \varphi_2$ **Điện cực 2 (+)**



Quá trình **O**xyhoá: $\text{Ag (r)} - e \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{dd})$; Quá trình **K**hử: $\text{Ag}^+(\text{dd}) + e \rightleftharpoons \text{Ag(r)}$

- Ý a sai, vì quá trình khử xảy ra trên điện cực 2.
- Ý b sai, vì điện cực 1 là cực âm.
- Ý c sai, vì điện cực 2 có kết tủa Ag .
- Ý d đúng.

Ở 25°C ta có: $\varphi_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = \varphi^0 + (RT/F)\ln[\text{Ag}^+] = \varphi^0 + 0,059\lg[\text{Ag}^+]$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,059\lg([\text{Ag}^+]_{\text{đc2}}/[\text{Ag}^+]_{\text{đc1}}) = 0,059\lg(0,1/0,001)$$

$$E = 0,118\text{V}$$

Đáp án d

16.10

Xét nguyên tố ganvanic ở 25°C : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{dd}) \text{ 1M} \parallel \text{Pb}^{2+}(\text{dd}) \text{ 0,46M} \mid \text{Pb}$

Tại điện cực Sn: $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn(r)} ; \varphi = \varphi^0 + (0,059/2)\lg[\text{Sn}^{2+}]$

$$\rightarrow \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = \varphi^0 = -0,14\text{V} \text{ do } [\text{Sn}^{2+}] = 1\text{M}$$

Tại điện cực Pb: $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb(r)} ; \varphi = \varphi^0 + (0,059/2)\lg[\text{Pb}^{2+}]$

$$\rightarrow \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + (0,059/2)\lg 0,46 = -0,14\text{V}$$

$$\rightarrow E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0 \text{ V} \rightarrow \text{pin không hoạt động.}$$

- Ý 1 đúng.

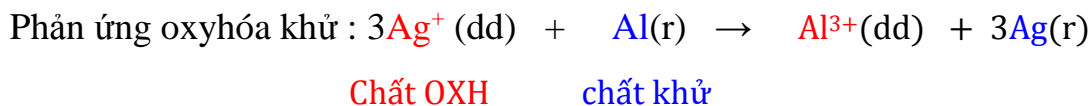
2,3,4. Các ý này đều sai. **Đáp án c**

16.11

Xét nguyên tố ganvanic:

ANOD **(-) Al** $\mid \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ 1M} \parallel \text{AgNO}_3 \text{ 1M} \parallel \text{Ag (+)}$ **CATOD**

Quá trình **O**xyhoá: $\text{Al (r)} - 3e \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{dd})$; Quá trình **K**hử: $\text{Ag}^+(\text{dd}) + e \rightleftharpoons \text{Ag(r)}$



a. Ý a sai. **Đáp án a**

b. Ý b đúng.

c. Ý c đúng.

d. Ý d đúng.

Ở catot (cực dương), do $\text{Ag}^+(\text{dd})$ trong dung dịch đến điện cực nhận electron và kết tủa nên nồng độ $[\text{NO}_3^-]$ dư làm dung dịch tích điện âm. Ngược lại tại anod (cực âm), do Al từ điện cực nhường electron chuyển thành $\text{Al}^{3+}(\text{dd})$ nên dung dịch dư cation $\text{Al}^{3+}(\text{dd})$ làm dd tích điện dương.

- Nếu giữa hai dung dịch muối được phân cách bằng một thành ngăn xốp (chẳng hạn bằng sứ không tráng men). Thành xốp này có tác dụng ngăn cản sự khuếch tán, trộn lẫn hai dung dịch muối với nhau nhưng vẫn cho phép cho phép các ion chuyển qua dưới tác động của điện trường.

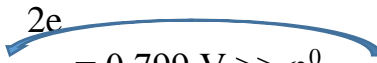
→ Dưới tác động của điện trường thì trong dung dịch , các ion NO_3^- từ ngăn catot sẽ di chuyển qua thành xốp sang ngăn anod, bảo đảm sự trung hòa điện tích ion của cả 2 ngăn.

- Nếu giữa hai dung dịch muối được nối nhau bằng cầu muối là ống chữ U úp ngược chứa dd điện ly mạnh KCl. Trên 2 đầu chữ U có gắn cục sứ có tác dụng ngăn cản sự khuếch tán, trộn lẫn giữa dd KCl trong cầu muối với các dd muối tại catot và anod nhưng vẫn cho phép các ion chuyển qua dưới tác động của điện trường.

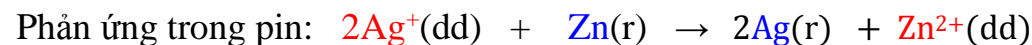
→ Dưới tác động của điện trường thì trong dung dịch, các ion Cl^- từ cầu muối sẽ di chuyển về anod (chứa dd muối tích điện dương), các ion K^+ từ cầu muối sẽ di chuyển về catot (chứa dd muối tích điện âm) để trung hòa điện tích ion.

16.12

Ta có: $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V} \gg \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$



→ Điện cực Ag là cực dương và điện cực Zn là cực âm.



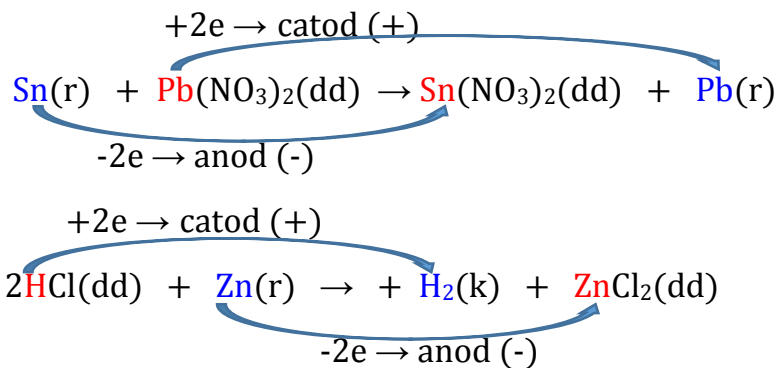
$$E^0 = \varphi^0_+(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^0_-(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,799 - (-0,763) = 1,562 [\text{V}]$$

$$E = E^0 - (RT/2F) \cdot \ln([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2)$$

→ Khi tăng nồng độ $[\text{Zn}^{2+}]$ và $[\text{Ag}^+]$ một số lần như nhau thì suất điện động tăng.

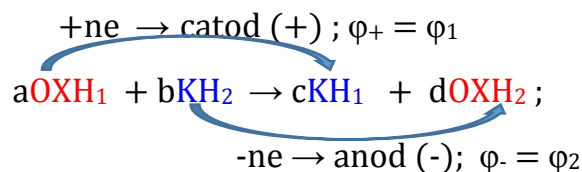
Đáp án c.

16.13



Đáp án c

16.14



Suất điện động của nguyên tố ganvanic:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln([KH_1]^c \cdot [OXH]^d / [OXH]^a \cdot [KH_2]^b)$$

a. Ý a sai, vì E còn phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ...

b. Ý b đúng. **Đáp án b**

c. Ý c sai.

d. Ý d sai, vì $\Delta G = -nEF$, nếu $E < 0$ thì $\Delta G > 0$ nên phản ứng không tự phát.

16.15

Điện cực calomen, quá trình khử: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2e = 2\text{Hg}(\text{lỏng}) + 2\text{Cl}^-(\text{dd})$

Ở 25°C, $[\text{Cl}^-]_{\text{bão hòa}} = \text{const}$, thế điện cực của điện cực calomen:

$$\varphi_{\text{cal}} = \varphi^0 + (0,059/2) \cdot \lg 1/[\text{Cl}^-]^2 = \varphi^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{Cl}^-] = +0,268\text{V} = \text{const}$$

Điện cực hydro, quá trình khử: $2\text{H}^+(\text{dd}) + 2e = \text{H}_2(\text{k})$

Ở 25°C, nếu $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$, thế điện cực của điện cực hydro:

$$\varphi_{\text{hydro}} = (0,059/2) \cdot \lg[\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Trên máy đo, khoảng pH đo được nằm trong khoảng : 0-14, cho nên $[\text{H}^+]$ cao nhất là ứng $\text{pH}=0$ tức $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ tương ứng thế điện cực $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V} < \varphi_{\text{calomen}} = 0,268\text{V}$

→ Điện cực calomen là cực dương và điện cực hydro là cực âm.

Hiệu điện thế đo được : $E = 0,564 = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{cal}} - \varphi_{\text{hydro}} = 0,268 - (-0,059 \cdot \text{pH})$

→ pH = 5 **Đáp án a**

16.16

Ta có: $\text{Pb}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Pb}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (1); $\Delta G_1 = -n_1 F E_1$

$\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + \text{Pb}(\text{r}) = \text{Cu}(\text{r}) + \text{Pb}^{2+}(\text{dd})$ (2); $\Delta G_2 = -n_2 F E_2$

$\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + \text{Zn}(\text{r}) = \text{Cu}(\text{r}) + \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$ (3); $\Delta G_3 = -n_3 F E_3$

Put (3) = (1) + (2) → $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$

→ $E_3 = (n_1 E_1 + n_2 E_2) / n_3 = E_1 + E_2 = 1,1 \text{ [V]}$ ($n_1 = n_2 = n_3 = 2 \text{ mol}$)

Đáp án b

***16.17**

Xét các quá trình khử sau:

$3 \text{Fe}^{3+}(\text{dd}) + 1e + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+(\text{dd})$; $\Delta G^0_1 = -1 \cdot F \cdot 0,353$ (1)

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2e + 8\text{H}^+(\text{dd}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + 4\text{H}_2\text{O}$; $\Delta G^0_2 = -2 \cdot F \cdot 0,980$ (2)

$3\text{Fe}^{3+}(\text{dd}) + 3e \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}(\text{dd})$; $\Delta G^0_3 = -3 \cdot F \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ (3)

Do (3) = (2) + (1)

Ta có: $3 \cdot \varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,353 + 2 \cdot 0,980$

Suy ra : $\varphi^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

Đáp án a

16.19

Đáp án c

16.20

a. Ý a sai, vì thế điện cực được thiết lập theo chiều quá trình khử nên ta có:

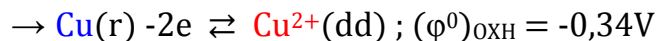
$$(\varphi^0)_{\text{điện cực}} = (\varphi^0)_{\text{khử}} = 0,34 \text{ V}$$

Quá trình khử: $\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{r})$; $(\Delta G^0)_{\text{qt khử}} = -nF(\varphi^0)_{\text{khử}}$

Xét quá trình oxy hóa có thể tương ứng là thế oxy hóa $(\varphi^0)_{\text{OXH}}$

Quá trình oxy hóa : $\text{Cu}(\text{r}) - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{dd})$; $(\Delta G^0)_{\text{qt OXH}} = -nF(\varphi^0)_{\text{OXH}}$

Vì $(\Delta G^0)_{\text{qt OXH}} = -(\Delta G^0)_{\text{qt khử}} \rightarrow (\varphi^0)_{\text{khử}} = -(\varphi^0)_{\text{OXH}}$



b. Ý b đúng. **Đáp án b**

c. Ý c sai, vì Cu chỉ đóng vai trò chất khử.

d. Ý d sai, vì tùy thuộc vào thế điện cực của điện cực ghép với điện cực đồng mà đồng có thể là cực dương ($\varphi_{\text{Cu}} > \varphi_{\text{đc ghép}}$) hay âm ($\varphi_{\text{Cu}} < \varphi_{\text{đc ghép}}$).

16.21 Xét điện cực: KH/OXH

Quá trình khử: $a\text{OXH} + ne = b\text{KH}$; $\Delta G = -nF\varphi$; φ - thế điện cực (thế khử)

Theo phương trình Nernst, thế điện cực : $\varphi = \varphi^0 + (RT/nF)\ln[\text{OXH}]^a/[\text{Kh}]^b$

a. Ý đúng.

b. Ý b sai.

c. Ý c sai, vì giá trị của φ tỉ lệ nghịch với nồng độ dạng khử.

d. Ý d sai.

Đáp án a

16.22

Đáp án a

16.23 Xét điện cực Cu | Cu²⁺(dd)

Quá trình khử : $\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2e = \text{Cu(r)}$

Thế điện cực ở 25°C : $\varphi = \varphi^0 + (0,059/2).\lg[\text{Cu}^{2+}]$

Khi pha loãng dd Cu^{2+} của điện cực 10 lần, thế điện cực :

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/2).\lg([\text{Cu}^{2+}]/10) = \varphi^0 + (0,059/2).\lg[\text{Cu}^{2+}] - 0,059/2$$

Thế điện cực giảm : $0,059/2 = 0,0295 \text{ V} = 29,5\text{mV}$

Đáp án d

16.24 Xét điện cực Cu | Cu²⁺(dd)

Quá trình khử : $\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2e = \text{Cu(r)}$;

Thế điện cực ở 25°C : $\varphi \downarrow = \varphi^0 + (0,059/2).\lg[\text{Cu}^{2+}] \downarrow$

Các trường hợp 1,2,3,4 đều làm giảm $[\text{Cu}^{2+}]$ nên $\varphi \downarrow$

Đáp án c

16.25 Xét điện cực $\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{dd})$

Quá trình khử: $\text{Ag}^+(\text{dd}) + e = \text{Ag}(\text{r})$

Thế điện cực ở 25°C : $\varphi \downarrow = \varphi^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+] \downarrow$

Các trường hợp 1,2,3,4 đều làm $[\text{Ag}^+] \downarrow$ nên $\varphi \downarrow$

Đáp án b

16.26

Quá trình khử: $\text{MnO}_4^-(\text{dd}) + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $\varphi^0 = 1,51\text{V}$

Ở 25°C $\varphi = \varphi^0 + (0,059/5) \cdot \lg([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$

1. Ý 1 đúng.

Ở 25°C $\varphi = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg(1 \cdot (10^{-5})^8 / 1) = 1,04\text{V}$

2. Ý 2 đúng, vì pH tăng tức $[\text{H}^+]$ giảm $\rightarrow \varphi \downarrow \rightarrow$ tính oxyhóa của MnO_4^- giảm, tính khử Mn^{2+} tăng.

3. Ý 3 sai, vì MnO_4^- là chất OXH mạnh trong môi trường axit ($\varphi \uparrow$).

4. Ý 4 sai, vì Mn^{2+} là chất khử mạnh trong môi trường base ($\varphi \downarrow$).

Đáp án b

16.27 Xét điện cực $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}(\text{dd}), \text{Sn}^{4+}(\text{dd})$

Quá trình khử: $\text{Sn}^{4+}(\text{dd}) + 2e = \text{Sn}^{2+}(\text{dd})$; $\varphi^0 = 0,15\text{V}$

Ở 25°C theo phương trình Nernst:

$\varphi(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = \varphi^0 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 0,15 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 0,169\text{V}$

$\rightarrow [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 4,41$

Đáp án b

16.28

Quá trình khử: $\text{OXH} + ne \rightleftharpoons \text{KH}$; $\Delta G^0 = -nF\varphi^0(\text{OXH}/\text{KH})$

Dạng oxyhóa Dạng khử

$\varphi^0(\text{OXH}/\text{KH}) \uparrow$ (càng dương) $\rightarrow \Delta G^0 \downarrow$ (càng âm) \rightarrow Quá trình càng tự phát theo chiều thuận \rightarrow dạng **OXH** là chất oxyhóa càng mạnh.

φ^0 (OXH/KH) \downarrow (càng âm) $\rightarrow \Delta G^0 \uparrow$ (càng dương) \rightarrow Quá trình càng tự phát theo chiều nghịch \rightarrow dạng KH là chất khử càng mạnh.

Bài tập \rightarrow Các dạng OXH được sắp theo thứ tự tính oxy hóa tăng dần có nghĩa là φ^0 của chúng tăng dần. **Đáp án b**

16.29

Chất OXH yếu nhất là chất có φ^0 nhỏ nhất trong các chất trên.

Chất KH yếu nhất là chất có φ^0 lớn nhất trong các chất trên \rightarrow **Đáp án a.**

16.30

Điện cực hydro, quá trình khử : $2H^+(dd) + 2e \rightleftharpoons H_2(k)$; $\Delta G = -nF\varphi$

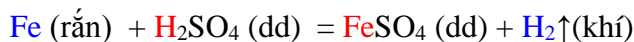
$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/2) \cdot \lg([H^+]^2/P_{H_2}) \quad \text{ở } 25^\circ C$$

- a. Ý a sai, vì giảm nồng độ $[H^+]$ thì φ giảm nên tính oxy hóa của H^+ giảm.
- b. Ý b sai, vì giảm nồng độ $[H^+]$ thì φ giảm nên tính oxy hóa của H^+ giảm.
- c. Ý c đúng, vì giảm nồng độ $[H^+]$ thì φ giảm nên tính khử của H_2 tăng.
- d. Ý d sai.

Đáp án c

16.31


a. Phản ứng dị thể xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa lá Fe và dd H_2SO_4 loãng:



Lúc đầu xuất hiện bọt khí hydro thoát ra từ lá sắt, sắt tan dần. Sau đó, khí hydro thoát ra chậm dần do hydro sinh ra bám trên bề mặt lá sắt ngăn sự tiếp xúc của sắt với dung dịch H_2SO_4 làm tốc độ phản ứng diễn ra rất chậm.

b.c. d. Chỉ có trường hợp d làm tốc độ phản ứng tăng lên nhanh.

Thế khử tiêu chuẩn : $\varphi^0(Ag^+/Ag) > \varphi^0(Fe^{2+}/Fe) > \varphi^0(Al^{3+}/Al) > \varphi^0(Mg^{2+}/Mg)$



Do $\varphi^0(Ag^+/Ag) > \varphi^0(Fe^{2+}/Fe)$ nên ta có phản ứng : $2Ag^+(dd) + Fe = 2Ag(r) + Fe^{2+}(dd)$

Cho nên hệ sẽ hình thành vô số các vi pin có cấu tạo :



→ Tốc độ phản ứng tăng lên. (chú ý: điện cực Ag chỉ đóng vai trò dẫn electron)

Đáp án d

16.32

1. Ý đúng, phản ứng xảy ra vì $\varphi^0(\text{H}^+/\text{H}_2) > \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$
2. Ý 2 sai, phản ứng không xảy ra vì $\varphi^0(\text{H}^+/\text{H}_2) < \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$
3. Ý 3 đúng, phản ứng xảy ra vì $\varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

Đáp án d

16.33 Vì trong sách thiếu dữ kiện nên bài tập này được sửa lại như sau:

Cho hai cặp oxy hóa - khử liên hợp ở 25°C :



1. Phản ứng luôn diễn theo chiều: $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) \rightarrow \text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd})$

→ Ý 1 sai , vì:



$$\Delta G_{298}^0 = -nFE = -2.96500.[-0,4 - (-0,44)] = -7720[\text{J}] = -7,72[\text{kJ}] > -40\text{kJ}$$

→ Phản ứng thuận nghịch trong thực tế ở 25°C.

(Trong đó: $n=2 \text{ mol}$; $F = 96500 \text{ C/mol} = 96500 \text{ J/Vmol}$)

→ Hằng số cân bằng ở 25°C ; $\lg K_c = nE^0/0,059 = 2.0,04/0,059 = 1,35$

$$\rightarrow K_c = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{cb}}/[\text{Cd}^{2+}]_{\text{cb}} = 22$$

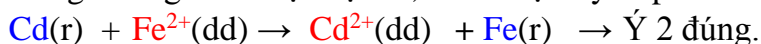
+ Khi $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1\text{M} \rightarrow Q_c = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cd}^{2+}] = 10 < K_c = 22$

→ $\Delta G = RT\ln(Q_c/K_c) < 0 \rightarrow$ phản ứng tự phát theo chiều thuận.

+ Khi $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01\text{M} \rightarrow Q_c = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cd}^{2+}] = 100 > K_c = 22 (*)$

→ $\Delta G = RT\ln(Q_c/K_c) > 0 \rightarrow$ phản ứng tự phát theo chiều nghịch.

2. Trong những điều kiện cụ thể, có thể tự xảy ra phản ứng:



Giải thích: Theo (*) khi $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01\text{M}$.

Phản ứng tự phát theo chiều : $\text{Cd}(\text{r}) + \text{Fe}^{2+}(\text{dd}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r})$

3. $\text{Cd}^{2+}(\text{dd})$ luôn là chất oxy hóa mạnh hơn $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) \rightarrow$ Ý 3 sai.

Quá trình khử: $\text{Cd}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{r})$; $\varphi^0 = -0,40\text{V}$

$$\rightarrow \varphi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Cd}^{2+}] \quad \text{ở } 25^\circ\text{C}$$

Quá trình khử: $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{r})$; $\varphi^0 = -0,44\text{V}$

$$\rightarrow \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}] \quad \text{ở } 25^\circ\text{C}$$

Mặc dù ở điều kiện chuẩn $\varphi^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V} > \varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$ nhưng độ chênh lệch thế khử rất ít : $\Delta\varphi^0 = -0,40 - (-0,44) = 0,04\text{V}$; nên khi tăng nồng độ $[\text{Fe}^{2+}]$ và giảm nồng độ $[\text{Cd}^{2+}]$ thì $\varphi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) < \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ có tính OXH mạnh hơn Cd^{2+} .
 4. **Fe** luôn là chất khử mạnh hơn **Cd** \rightarrow Ý 4 sai, tương tự như ý 3, khi tăng nồng độ $[\text{Fe}^{2+}]$ và giảm nồng độ $[\text{Cd}^{2+}]$ thì $\varphi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) < \varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \rightarrow \text{Fe}$ có tính khử yếu hơn **Cd**.

Đáp án b (chỉ 2 đúng)

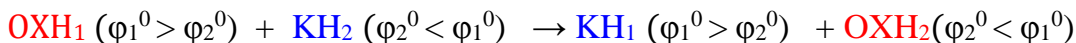
16.34


Ở điều kiện tiêu chuẩn, do thế khử tiêu chuẩn $\varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,07\text{V}$ nên **Br₂** có thể oxy hóa được dạng khử có thế khử $\varphi^0(\text{OXH}/\text{KH}) < 1,07\text{V}$.


Đáp án c


16.35

Ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều:




 $\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V} > \varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,359\text{V} \rightarrow$ pư 1 tự phát chiều nghịch.


 $\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,359\text{V} > \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V} \rightarrow$ pư 2 tự phát chiều nghịch.

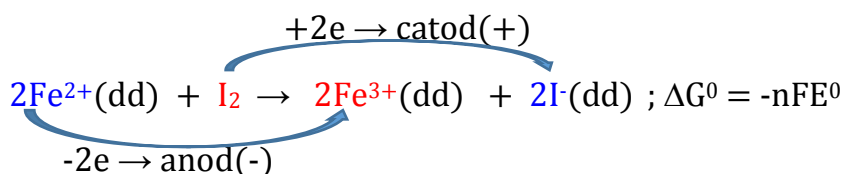

 $\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,359\text{V} > \varphi^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23\text{V} \rightarrow$ pư 3 tự phát chiều nghịch.

\rightarrow Không có phản ứng nào xảy ra theo chiều thuận.

Đáp án d

16.36

Ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng :

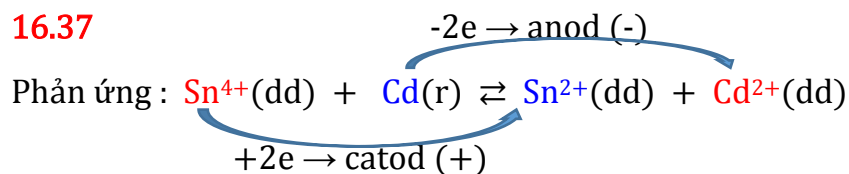


$$E^0 = \varphi^0_{+} - \varphi^0_{-} = 0,54 - 0,77 = -0,23\text{V} < 0$$

→ $\Delta G^0 = -nFE^0 > 0$ pư không tự phát ở đk tiêu chuẩn.

Đáp án d

16.37



$$E^0 = \varphi^0_{+} - \varphi^0_{-} = 0,15 - (-0,40) = 0,55\text{V} > 0$$

→ $\Delta G^0 = -nFE^0 < 0$: pư tự phát theo chiều thuận.

1. Ý 1 sai, vì pư tự phát theo chiều thuận ở điều kiện tiêu chuẩn.
2. Ý 2 sai, vì pin có cấu tạo: $(-) \text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}(\text{dd}) \parallel \text{Sn}^{4+}(\text{dd}), \text{Sn}^{2+}(\text{dd}) \mid \text{Pt}(+)$
3. Ý 3 sai, vì $E^0 = 0,55\text{V}$
4. Ý 4 đúng.

Hằng số cân bằng ở 25°C :

$$\lg K = nE^0/0,059 = 2,0,55/0,059 \rightarrow K = 4.10^{18}$$

Đáp án a

