

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

- 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 ($X^{n-} \rightarrow X + ne$)

II – SỰ ĐIỆN PHÂN CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Điện phân chất điện li nóng chảy

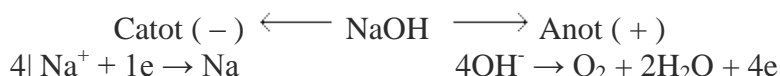
Chỉ dùng điều chế các kim loại nhóm IA, IIA và Al.

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



Phương trình điện phân là: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{đnc}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

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



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

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: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{đnc}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$

2. Điện phân dung dịch chất điện li trong nước

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

- $Mn^{+} + ne \rightarrow M$
- $2H^{+}(axit) + 2e \rightarrow H_2$
- Hoặc ion hiđro của nước bị khử: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$

Dạng oxi hóa của những cặp có thể 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

- $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e$
- $4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$
- Hoặc ion OH^{-} của nước bị oxi hóa: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e$

Dạng khử của những cặp có thể 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:

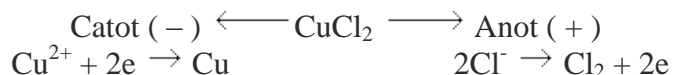
- Các anion gốc axit không chứa oxi dễ bị oxi hóa nhất theo thứ tự: $RCOO^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-} < S^{2-}$

...

- 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 dùng 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)

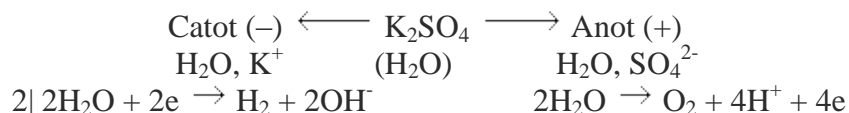
c) *Một số ví dụ:*

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



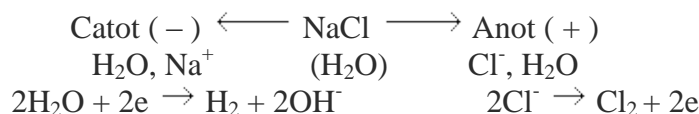
Phương trình điện phân là: $CuCl_2 \xrightarrow{\quad} Cu + Cl_2$

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



Phương trình điện phân là: $2H_2O \xrightarrow{\quad} 2H_2 + O_2$

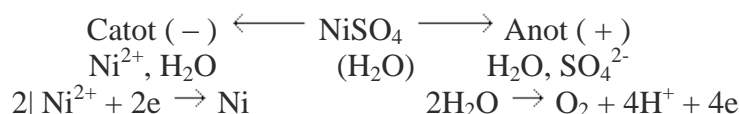
- Điện phân dung dịch $NaCl$ bão hòa với điện cực trơ có màng ngăn có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



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

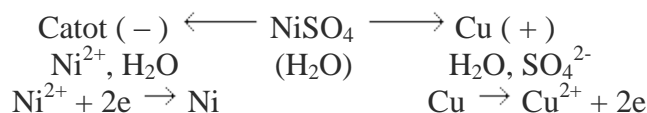
Nếu không có màng ngăn thì: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ nên phương trình điện phân là: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{không màng}} \text{NaClO} + \text{H}_2$

- 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: $\text{NiSO}_4 + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Ni}$

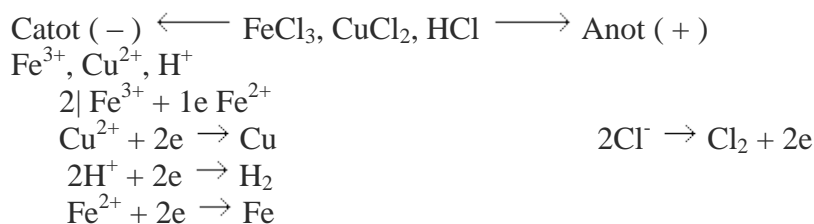
- Điện phân dung dịch CuSO₄ với anot bằng Cu (như hình vẽ sau đây):

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

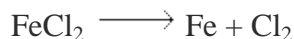
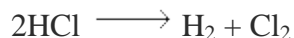
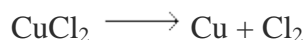
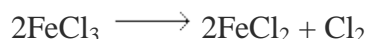
Ở anot (+): $\text{Cu}(\text{r}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e}^-$ làm tăng nồng độ ion Cu²⁺ ở bên nhánh trái của ống chữ U và anot dần dần bị hòa tan

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:



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

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:

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

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

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

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. Tính chất một số kim loại như Cu, Pb, Zn, Fe, Ag, Au...

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 $5.10^{-5} \div 1.10^{-3}$ cm.

Ví dụ minh họa

Ví dụ 1: Điện phân hòa toàn 2,22 gam muối clorua kim loại ở trạng thái nóng chảy thu được 448 ml khí (ở đktc) ở anot. Kim loại trong muối là:

A. Na

B. Ca

C. K

D. Mg

Hướng dẫn: $nCl_2 = 0,02$

Tại catot: $M^{n+} + ne \rightarrow M$ Theo đlbt khối lượng $mM = m(\text{muối}) - m(Cl_2) = 2,22 - 0,02.71 = 0,8$ gam

Tại anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ Theo đlbt mol electron ta có $nM = \frac{0,04}{n} \rightarrow M = 20.n \rightarrow n = 2$ và M là Ca

(hoặc có thể viết phương trình điện phân $MCl_n \xrightarrow{\text{đpnc}} M + n/2Cl_2$ để tính) → **đáp án B**

Ví dụ 2: Tiến hành điện phân (với điện cực Pt) 200 gam dung dịch NaOH 10 % đến khi dung dịch NaOH trong bình có nồng độ 25 % thì ngừng điện phân. Thể tích khí (ở đktc) thoát ra ở anot và catot lần lượt là:

A. 149,3 lít và 74,7 lít

B. 156,8 lít và 78,4 lít

C. 78,4 lít và 156,8 lít

D. 74,7 lít và 149,3 lít

Hướng dẫn: $mNaOH$ (trước điện phân) = 20 gam

Điện phân dung dịch NaOH thực chất là điện phân nước: $H_2O \rightarrow 1/2 O_2$ (anot) + H_2 (catot) → NaOH không đổi → m (dung dịch sau điện phân) = 80 gam → $m(H_2O \text{ bị điện phân}) = 200 - 80 = 120$ gam → $nH_2O = 20/3$ mol → $V_{O_2} = 74,7$ lít và $V_{H_2} = 149,3$ lít → **đáp án D**

Ví dụ 3: Sau một thời gian điện phân 200 ml dung dịch $CuSO_4$ ($d = 1,25$ g/ml) với điện cực graphit (than chì) thấy khối lượng dung dịch giảm 8 gam. Để làm kết tủa hết ion Cu^{2+} còn lại trong dung dịch sau điện phân cần dùng 100 ml dung dịch H_2S 0,5 M. Nồng độ phần trăm của dung dịch $CuSO_4$ ban đầu là:

A. 12,8 %

B. 9,6 %

C. 10,6 %

D. 11,8 %

Hướng dẫn: $nH_2S = 0,05$ mol

- Gọi x là số mol $CuSO_4$ tham gia quá trình điện phân: $CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + 1/2O_2 + H_2SO_4$ (1)
→ m (dung dịch giảm) = m Cu(catot) + m O_2 (anot) = $64x + 16x = 8$ → $x = 0,1$ mol - $CuSO_4$ + $H_2S \rightarrow CuS + H_2SO_4$ (2)

→ $nH_2S = nCuSO_4 = 0,05$ mol

- Từ (1) và (2) $\rightarrow n_{\text{CuSO}_4}$ (ban đầu) = 0,1 + 0,05 = 0,15 (mol) $\rightarrow C\% = \frac{0,15 \cdot 160}{200 \cdot 1,25} = 9,6\%$
 \rightarrow **đáp án B**

Ví dụ 4: Điện phân 100 ml dung dịch CuSO_4 0,2 M với cường độ dòng điện 9,65A. Tính khối lượng Cu bám vào catot khi thời gian điện phân $t_1 = 200$ s và $t_2 = 500$ s. Biết hiệu suất điện phân là 100 %

A. 0,32 gam và 0,64 gam
 C. 0,64 gam và 1,60 gam

B. 0,64 gam và 1,28 gam
 D. 0,64 gam và 1,32 gam

Hướng dẫn: $n_{\text{CuSO}_4} = 0,02 = n_{\text{Cu}^{2+}}$

Thời gian cần thiết để điện phân hết Cu^{2+} là $t = \frac{0,02 \cdot 2 \cdot 96500}{9,65} = 400$ s $\rightarrow t_1 < t < t_2 \rightarrow$ Tại t_1 có 1/2 số mol Cu^{2+} bị điện phân $\rightarrow m_1 = 0,01 \cdot 64 = 0,64$ gam và tại t_2 Cu^{2+} đã bị điện phân hết $\rightarrow m_2 = 1,28$ gam \rightarrow **đáp án B**

Ví dụ 5: Điện phân 200 ml dung dịch CuSO_4 với điện cực trơ và cường độ dòng điện 1A. Khi thấy ở catot bắt đầu có bọt khí thoát ra thì dừng điện phân. Để trung hòa dung dịch thu được sau khi điện phân cần dùng 100 ml dung dịch NaOH 0,1M. Thời gian điện phân và nồng độ mol của dung dịch CuSO_4 ban đầu là:

A. 965 s và 0,025 M
 C. 965 s và 0,05 M

B. 1930 s và 0,05 M
 D. 1930 s và 0,025 M

Hướng dẫn: $n_{\text{NaOH}} = 0,01$ mol

- Khi ở catot bắt đầu có bọt khí (H_2) thoát ra chứng tỏ CuSO_4 đã bị điện phân hết theo phương trình:



- $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{OH}^-} = 0,01$ mol $\rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \cdot n_{\text{H}^+} = 0,5 \cdot n_{\text{OH}^-} = 0,005$ (mol) $\rightarrow n_{\text{Cu}} =$

$n_{\text{CuSO}_4} = 0,005$ (mol) $\rightarrow \frac{1 \cdot t}{2 \cdot 96500} = 0,005 \rightarrow t = 965$ s và $C_{\text{M}(\text{CuSO}_4)} = \frac{0,005}{0,2} = 0,025$ M (hoặc có thể dựa vào các phản ứng thu hoặc nhường electron ở điện cực để tính) \rightarrow **đáp án A**

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Bài 1. Quá trình xảy ra tại các điện cực khi điện phân dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ là :

A. Cực dương : Khử ion NO_3^-

B. Cực âm : Oxi hoá ion NO_3^-

C. Cực âm : Khử ion Cu^{2+}

D. Cực dương : Khử H_2O

Bài 2. Một dung dịch X chứa đồng thời NaNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 . Thứ tự các kim loại thoát ra ở catot khi điện phân dung dịch trên là:

A. Ag, Fe, Cu, Zn, Na

B. Ag, Fe, Cu, Zn

C. Ag, Cu, Fe

D. Ag, Cu, Fe, Zn

Bài 3. Khi điện phân dung dịch CuSO_4 người ta thấy khối lượng catốt tăng đúng bằng khối lượng anốt giảm. Điều nào sau đây đúng

- A. catốt Cu. B. catốt trơ. C. anốt Cu. D. anốt trơ.

Bài 4 Dãy gồm các kim loại được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân hợp chất nóng chảy của chúng là.

- A. Na, Ca, Zn B. Na, Cu, Al C. Na, Ca, Al D. Fe, Ca, Al

Bài 5 Điện phân dung dịch chứa a mol CuSO_4 và b mol KCl (với điện cực trơ , có màng ngăn xốp) . Để dung dịch sau điện phân hoà tan được MgO thì điều kiện của a và b là

- A. $b > 2a$ B. $b = 2a$ C. $b < 2a$ D. $2b = a$

Bài 6 Điện phân dung dịch chứa a mol CuSO_4 và b mol NaCl (với điện cực trơ có màng ngăn xốp). Để dung dịch sau khi điện phân làm phenolphthalein chuyển sang màu hồng thì điều kiện của a và b là

- A. $b > 2a$ B. $b = 2a$ C. $b < 2a$ D. $2b = a$

Bài 7 Khi điện phân hỗn hợp dung dịch b mol NaCl và a mol CuSO_4 , nếu dung dịch sau khi điện phân phản ứng được Al thì sẽ xảy trường hợp nào sau đây

- A. $b > 2a$ B. $b < 2a$
C. $b \neq 2a$ D. $a > 2b$ hoặc $a < 2b$

Bài 8 Khi điện phân có vách ngăn dung dịch gồm NaCl, HCl . Sau một thời gian điện phân xác định xảy ra trường hợp nào sau đây, trường hợp nào đúng :

- A. Dung dịch thu được làm quỳ tím hóa đỏ B. Dung dịch thu được không đổi màu quỳ tím
C. Dung dịch thu được làm xanh quỳ tím D. A hoặc B hoặc C đều đúng

Bài 9 Natri, canxi, magie, nhôm được sản xuất trong công nghiệp bằng phương pháp nào:

- A. Phương pháp thủy luyện. B. Phương pháp nhiệt luyện.
C. Phương pháp điện phân. D. Phương pháp điện phân hợp chất nóng chảy.

Bài 10 Điều nào là không đúng trong các điều sau:

- A. Điện phân dung dịch NaCl thấy pH dung dịch tăng dần
B. Điện phân dung dịch CuSO_4 thấy pH dung dịch giảm dần
C. Điện phân dung dịch $\text{NaCl} + \text{CuSO}_4$ thấy pH dung dịch không đổi
D. Điện phân dung dịch $\text{NaCl} + \text{HCl}$ thấy pH dung dịch tăng dần

(coi thể tích dung dịch khi điện phân là không đổi, khi có mặt NaCl thì dùng thêm màng ngăn)

Bài 11 Trong công nghiệp natri hidroxit được sản xuất bằng phương pháp

- A. điện phân dung dịch NaCl, không có màng ngăn điện cực
B. điện phân dung dịch NaNO_3 , không có màng ngăn điện cực
C. điện phân dung dịch NaCl, có màng ngăn điện cực
D. điện phân NaCl nóng chảy

