

1. Tổng quan về Sự điện phân

Sự điện phân là quá trình oxi hóa - khử xảy ra trên bề mặt các điện cực khi có dòng điện một chiều đi qua chất điện li ở trạng thái nóng chảy hoặc dung dịch. Đây là quá trình biến đổi điện năng thành hóa năng.

- **Catot (cực âm):** Xảy ra quá trình khử (nhận electron). Các ion dương (cation) di chuyển về catot.
- **Anot (cực dương):** Xảy ra quá trình oxi hóa (nhường electron). Các ion âm (anion) di chuyển về anot.

2. Các định luật Faraday

Định luật Faraday là cơ sở để giải các bài toán định lượng trong điện phân.

a. Công thức Faraday tổng quát

Công thức này liên hệ khối lượng chất giải phóng ở điện cực (m), cường độ dòng điện (I), thời gian điện phân (t), và số mol electron trao đổi (n_e).

- **Công thức tính khối lượng:** $m = (A * I * t) / (n * F)$
- **Công thức tính số mol electron trao đổi:** $n_e = (I * t) / F$

Trong đó:

- **m:** Khối lượng chất thu được ở điện cực (gam).
- **A:** Khối lượng mol nguyên tử của chất thu được (g/mol).

- **n**: Số electron mà nguyên tử hoặc ion đã cho hoặc nhận.
- **I**: Cường độ dòng điện (Ampe, A).
- **t**: Thời gian điện phân (giây, s).
- **F**: Hằng số Faraday, **F = 96500** C/mol.

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch CuSO_4 với cường độ dòng điện 5A trong 32 phút 10 giây. Tính khối lượng Cu bám vào catot.

Giải:

Đổi thời gian: $t = 32 \cdot 60 + 10 = 1930$ giây.

Tại catot xảy ra quá trình: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$.

Số mol electron trao đổi: $n_e = (5 \cdot 1930) / 96500 = 0.1$ mol.

Theo phương trình, $n_{\text{Cu}} = n_e / 2 = 0.1 / 2 = 0.05$ mol.

Khối lượng Cu: $m_{\text{Cu}} = 0.05 \cdot 64 = 3.2$ gam.

Ví dụ 2: Cần điện phân dung dịch AgNO_3 trong bao lâu với dòng điện 2A để thu được 10.8g bạc ở catot?

Giải:

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

Số mol Ag: $n_{\text{Ag}} = 10.8 / 108 = 0.1$ mol.

Theo phương trình, $n_e = n_{\text{Ag}} = 0.1$ mol.

Áp dụng công thức: $n_e = (I \cdot t) / F \rightarrow t = (n_e \cdot F) / I = (0.1 \cdot 96500) / 2 = 4825$ giây.

3. Thứ tự điện phân trong dung dịch (Điện cực trơ)

Khi điện phân dung dịch chứa nhiều ion, các ion sẽ bị điện phân theo một thứ tự ưu tiên nhất định.

VIDOCU.COM

Điện cực	Thứ tự điện phân	Ghi chú
Catot (-) (Quá trình khử)	Các cation kim loại sau Al^{3+} có tính oxi hóa mạnh hơn sẽ bị điện phân trước: $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ \text{ (axit)} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \dots$ Sau khi các ion này hết, H_2O sẽ bị điện phân: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Các cation kim loại kiềm (Li^+, K^+, Na^+), kiềm thổ (Ca^{2+}, Ba^{2+}) và Al^{3+} không bị khử trong dung dịch. Thay vào đó, nước bị khử.
Anot (+) (Quá trình oxi hóa)	Các anion gốc axit không chứa oxi có tính khử mạnh hơn sẽ bị điện phân trước: $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{RCOO}^- > \text{OH}^- \text{ (bazơ)} > \dots$ Sau khi các ion này hết, H_2O sẽ bị điện phân: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	Các anion gốc axit có chứa oxi (SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}...) và F^- không bị oxi hóa trong dung dịch. Thay vào đó, nước bị oxi hóa.

4. Các trường hợp điện phân với điện cực trơ

a. Điện phân muối của kim loại mạnh và gốc axit có oxi (VD: Na_2SO_4 , KNO_3)

Bản chất: Điện phân nước.

Phương trình:

- Catot (-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- Anot (+): $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
- Phương trình tổng quát: **$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2$ (catot) + O_2 (anot)**

Hiện tượng: Có khí thoát ra ở cả hai điện cực. Nồng độ chất tan không đổi nhưng thể tích dung môi giảm. pH môi trường không đổi (do H^+ và OH^- sinh ra trung hòa lẫn nhau).

b. Điện phân dung dịch muối của kim loại yếu và gốc axit không có oxi (VD: CuCl_2)

Bản chất: Điện phân chính ion của muối.

Phương trình:

- Catot (-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$
- Anot (+): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$
- Phương trình tổng quát: **$\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}$ (catot) + Cl_2 (anot)**

Hiện tượng: Kim loại màu đỏ bám vào catot, khí màu vàng lục, mùi xốc thoát ra ở anot. Nồng độ muối giảm dần. Khi muối điện phân hết, nước bắt đầu bị điện phân.

c. Điện phân dung dịch muối của kim loại yếu và gốc axit có oxi (VD: CuSO_4 , AgNO_3)

Bản chất: Cation kim loại và nước bị điện phân.

Phương trình điện phân CuSO_4 :

- Catot (-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$
- Anot (+): $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
- Phương trình tổng quát: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Hiện tượng: Kim loại bám vào catot, có khí không màu thoát ra ở anot. Dung dịch sau điện phân có môi trường axit (pH 7).

d. Điện phân dung dịch muối của kim loại mạnh và gốc axit không có oxi (VD: NaCl , KBr)

Bản chất: Anion gốc axit và nước bị điện phân.

Phương trình điện phân NaCl (có màng ngăn):

- Catot (-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- Anot (+): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$
- Phương trình tổng quát: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

Hiện tượng: Có khí thoát ra ở cả hai điện cực. Dung dịch sau điện phân có môi trường bazơ (pH > 7). Nếu không có màng ngăn, Cl_2 sẽ tác dụng với NaOH tạo thành nước Javen ($\text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$).

5. Điện phân với Anot tan

Đây là trường hợp anot không trơ mà làm bằng kim loại có khả năng tham gia phản ứng (tan ra).

Nguyên tắc:

- **Anot (+):** Chính kim loại làm anot bị oxi hóa (tan ra). $M \rightarrow M^{n+} + ne$.
- **Catot (-):** Cation trong dung dịch bị khử. $M^{n+} + ne \rightarrow M$.

Ứng dụng:

- **Tinh chế kim loại:** Dùng kim loại impur (lẫn tạp chất) làm anot, kim loại tinh khiết làm catot, và dung dịch muối của kim loại đó làm chất điện li. Kim loại ở anot tan ra, sau đó bám vào catot ở dạng tinh khiết. Tạp chất không tan hoặc rơi xuống đáy bình.
- **Mạ điện:** Vật cần mạ làm catot, kim loại dùng để mạ làm anot, dung dịch điện li là muối của kim loại mạ.

Ví dụ: Tinh chế đồng bằng cách điện phân dung dịch $CuSO_4$ với anot làm bằng đồng thô (lẫn Fe, Zn) và catot là đồng tinh khiết.

- **Anot (+):** Fe, Zn, Cu lần lượt bị oxi hóa theo thứ tự tính khử: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$; $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$.
- **Catot (-):** Chỉ có Cu^{2+} (có tính oxi hóa mạnh nhất trong số các cation kim loại có trong dung dịch) bị khử: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.

Kết quả: Đồng tinh khiết bám vào catot, nồng độ $CuSO_4$ gần như không đổi vì lượng Cu tan ra ở anot bằng lượng Cu bám vào catot.

6. Các dạng bài tập nâng cao

a. Bài toán điện phân hỗn hợp

Phương pháp: Viết thứ tự điện phân ở hai điện cực. Dựa vào số mol electron trao đổi (n_e) để xác định các quá trình xảy ra và sản phẩm tạo thành theo từng giai đoạn.

Ví dụ: Điện phân dung dịch chứa a mol CuSO_4 và b mol NaCl .

- **Catot (-):** Cu^{2+} , H_2O . Thứ tự: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$, sau đó $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.
- **Anot (+):** Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O . Thứ tự: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$, sau đó $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$.

Cần so sánh $2n_{\text{Cu}^{2+}}$ (2a) và n_{Cl^-} (b) để xác định các quá trình xảy ra đồng thời ở hai cực.

b. Bài toán đồ thị điện phân

Phương pháp: Phân tích các điểm gãy (điểm uốn) trên đồ thị. Mỗi đoạn thẳng của đồ thị tương ứng với một giai đoạn điện phân. Độ dốc của đồ thị cho biết tốc độ thay đổi của đại lượng được biểu diễn.

Ví dụ: Đồ thị biểu diễn khối lượng catot (m_{catot}) theo thời gian (t) khi điện phân dd (CuSO_4 , NaCl).

- **Giai đoạn 1:** Đoạn thẳng dốc. Cu^{2+} bị điện phân, khối lượng catot tăng.
- **Giai đoạn 2:** Đoạn nằm ngang (nếu Cu^{2+} hết trước). Không có chất nào bám vào catot (chỉ có khí H_2 thoát ra). Khối lượng catot không đổi.

Tương tự với các đồ thị khác như thể tích khí thoát ra, pH dung dịch...

c. Bài toán về dung dịch sau điện phân

Phương pháp: Xác định thành phần dung dịch sau khi quá trình điện phân dừng lại. Các sản phẩm điện phân (axit, bazơ) có thể phản ứng với các chất được thêm vào hoặc với các ion còn dư trong dung dịch.

Ví dụ: Điện phân dung dịch CuSO_4 đến khi catot bắt đầu có khí thoát ra thì dừng lại. Dung dịch thu được gồm H_2SO_4 và có thể có CuSO_4 dư. Cho thanh sắt vào dung dịch này.

Phản ứng xảy ra:

