Chương 9

ĐIỆN HÓA

Điện hóa học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hóa năng và điện năng, nghĩa là nghiên cứu mối liên hệ qua lại giữa phản ứng hóa học và dòng điện.

Việc nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hai dạng năng lượng này cho phép hiểu được sâu sắc những quá trình hóa học xảy ra có kèm theo sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố. Lý thuyết điện hóa học cho phép chúng ta xác định được chiều hướng và mức độ diễn ra của các phản ứng oxy hóa - khử và công có ích mà chúng có thể sản sinh ra được.

Áp dụng điện hóa học vào kỹ thuật cho phép tạo ra các nguồn điện khác nhau (pin, acquy), các kỹ thuật điện phân khác nhau (chế tạo và tinh chế kim loại, mạ điện, đúc điện...), thiết bị nghiên cứu khoa học (máy pH, máy đánh bóng điện phân...)

I. PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ

1. Định nghĩa – bản chất của phản ứng oxyhoá -khử là sự trao đổi electron giữa các chất trong quá trình phản ứng, do đó làm thay đổi số oxyhoá cúa các nguyên tố tham gia phản ứng.

Ví dụ -
$$Cu^{2+}$$
 (dd) + $Zn(r)$ \rightleftarrows $Cu(r)$ + Zn^{2+} (dd) [chất oxyhoá] [chất khử]

- ✓ Chất oxyhoá (chất bị khử) là chất có khả năng nhận electron trong phản ứng.
- ✓ Chất khử (chất bị oxyhoá)- là chất có khả năng cho electron trong phản ứng.
- ✓ *Quá trình khử* là quá trình <u>dạng oxyhoá</u> nhận electron \rightarrow <u>dạng khử</u> liên hợp : $\mathbf{Cu}^{2+} + 2\mathbf{e} \neq \mathbf{Cu}$ hay $\mathbf{ox_1} + 2\mathbf{e} \neq \mathbf{kh_1}$

trong đó – Cu^{2+} / Cu là cặp oxyhoá -khử liên hợp thứ nhất (ox_1/kh_1).

Cu²⁺ là dang oxyhoá và Cu – là dang khử của cặp oxyhoá- khử liên hợp thứ nhất.

Trong một cặp oxyhoá khử liên hợp, dạng oxyhoá bao giờ cũng có số oxyhoá dương hơn dạng khử một giá trị bằng số electron trao đổi.

✓ Quá trình oxyhoá - là quá trình dang khử cho electron → dang oxyhoá liên hợp:

$$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$$
 hay $kh_2 + 2e \rightleftharpoons ox_2$

trong đó – \mathbb{Z}^{2+} / \mathbb{Z}^{n} là <u>cặp oxyhoá -khử liên hợp</u> thứ hai (\mathbb{O}^{2}/kh_2).

Tổng quát: $\mathbf{ox}_1 + kh_2 \rightleftharpoons kh_1 + \mathbf{ox}_2$

2. Các loại phản ứng oxyhoá khử

- * Phản ứng giữa chất oxyhoá khác chất khử
- * Phản ứng oxyhoá khử nội phân tử: AgNO₃ ≠ Ag + NO + O₂
- * Phản ứng tự oxyhoá khử (phản ứng dị phân): Cl₂ + H₂O ≠ HClO + HCl

3.Cân bằng phản ứng oxy hóa - khử

Nguyên tắc chung: trong phản ứng oxy hóa - khử, tổng số electron mà chất khử nhường phải bằng tổng số electron mà chất oxy hóa nhận.

Có hai phương pháp cân bằng phản ứng oxy hóa - khử thường dùng:

- * Phương pháp cân bằng electron.
- * Phương phán ion electron (phương pháp nửa phản ứng).

4. Cách tiến hành phản ứng oxyhoá khử

- a. Trực tiếp cho chất oxyhoá tiếp xúc trực tiếp với chất khử, điện tử chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxyhoá. Hoá năng của phản ứng chuyển thành nhiệt năng.
- **b.** Gián tiếp chất oxyhoá không tiếp xúc trực tiếp với chất khử. Quá trình oxyhoá và quá trình khử tuy xảy ra đồng thời nhưng ở hai nơi khác nhau trong không gian. Điện tử được chuyển từ chất khử sang chất oxyhoá bằng dây dẫn kim loại. Hoá năng phản ứng chuyển thành điện năng.

II. NGUYÊN TỐ GANVANIC VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG

1. Thế điện cực

Điện cực kim loại- là hệ thống gồm một thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó. Trong hệ sẽ đồng thời xảy ra hai quá trình:

Các cation kim loại từ trên thanh kim loại sẽ chuyển vào dung dịch (do chuyển động nhiệt và do sự hydrat hóa của các phân tử nước) để lại các electron trên bề mặt thanh kim loại:

$$M_{dc} - ne_{dc} \rightarrow M_{dd}^{n+}$$

Mức độ diễn ra của quá trình này phụ thuộc vào khả năng nhường electron của kim loại. \succ Các ion kim loại ngoài dung dịch chuyển động, va chạm với bề mặt thanh kim loại, nhận electron trên thanh kim loại và kết tủa trên điện cực : $M_{dd}^{n+} + ne_{dc} \rightarrow M_{dc}$.

Mức độ diễn ra của quá trình này phụ thuộc vào khả năng nhận electron của ion kim loại và nồng độ của ion đó trong dung dịch.

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ của ion M^{n+} trong dung dịch lúc ban đầu mà trên thanh kim loại có thể có điện tích âm hơn hoặc

dương hơn so với lớp dung dịch tiếp xúc nó . Do lực hút tĩnh điện, ion trái dấu với bề mặt thanh kim loại sẽ bị hút, tạo thành một lớp tích điện trái dấu. Như vậy, giữa thanh kim loại và dung dịch (bề mặt phân chia pha) đã xuất hiện một *lớp điện tích kép*.

Hiệu điện tích của lớp điện tích kép đặc trung cho khả năng nhường và nhận electron của kim loại và ion kim loại trong điện cực và được gọi là thế điện cực kim loại .

Ký hiệu φ

Theo qui ước của I.U.P.A.C, thế điện cực là thế của quá trình khử:

Quá trình khử: $M^{n+}(dd) + ne \rightleftharpoons M_{dc}(r)$; $\Delta G = -nF\varphi$

Nhận xét

*Nếu quá trình diễn ra theo chiều thuận nhiều thì thanh kim loại tích điện tích dương càng nhiều, tức φ có giá trị càng dương, có nghĩa là Mⁿ⁺ có tính oxyhoá mạnh và M có tính khử yếu.

*Nếu quá trình càng diễn ra theo chiều nghịch thì thanh kim loại tích điện tích âm càng nhiều, tức φ có giá trị càng âm, có nghĩa là Mⁿ⁺ có tính oxyhoá yếu và M có tính khử manh.

Tổng quát $\mathbf{ox} + \mathbf{ne} \neq \mathbf{kh}$; $\Delta G = -\mathbf{nF} \varphi$ (quá trình khử)

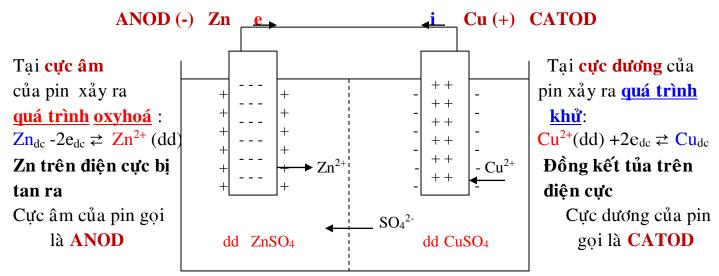
- Thế điện cực (φ)- là đại lượng đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của cặp oxyhoá- khử liên hợp.
- Thế điện cực phụ thuộc vào các yếu tố như: bản chất cặp oxyhoá- khử liên hợp, nồng độ, bản chất dung môi, nhiệt độ, pH môi trường, ảnh hưởng của phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa....
- Thế điện cực có giá trị càng dương thì dạng oxyhoá có tính oxyhoá càng mạnh và dạng khử có tính khử càng yếu hoặc ngược lại.

2. Cấu tạo và hoạt động của Nguyên tố Ganvanic (pin điện hóa học).

Nguyên tố Ganvanic - là dụng cụ cho phép biến hóa năng của phản ứng oxy hóa - khử thành điện năng.

* Cấu tạo của nguyên tố Ganvanic (Cu – Zn) gồm hai điện cực Cu và Zn, trong đó điện cực Cu nhúng vào dd CuSO₄1M, điện cực Zn nhúng vào dd ZnSO₄1M. Hai điện cực này được nối với nhau bởi một dây dẫn kim loại . Ở giữa có màng ngăn không cho hai dung dịch này trộn lẫn nhưng vẫn cho các ion đi qua dưới tác dụng của điện trường.

Vì Zn hoạt động hơn Cu nên trên thanh Zn có chứa nhiều electron hơn trên thanh Cu. Khi đóng mạch ngoài electron sẽ chuyển từ điện cực Zn (có thế âm hơn - điện cực âm) sang điện cực Cu (có thế dương hơn – cực dương). Kết quả làm cân bằng của các lớp điện tích kép trên hai điện cực bị phá vỡ. Để thiết lập lại cân bằng ta có:



Dưới tác dụng của điện trường các ion SO_4^{2-} từ ngăn catod sang anod bảo đảm sự trung hoà điện tích giữa hai ngăn.

Thế trên hai điện cực lại được khôi phục và quá trình chuyển electron lại xảy ra. Như vậy, trong hệ đã sinh ra một dòng điện nhờ phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên hai điện cực.

- Ký hiệu nguyên tố Ganvanic: (-)
$$Zn \mid Zn^{2+}(dd) \mid Cu^{2+}(dd) \mid Cu$$
 (+)
Tổng quát: (-) $M_1 \mid M_1^{n+} \mid M_2^{m+} \mid M_2$ (+)

Khi điện cực hoặc dung dịch chứa nhiều thành phần, thì chúng được ngăn cách nhau bởi dấu phẩy. *Nhân xét*

3.Một số loại điện cực.

a.Điện cực loại 1- hệ gồm kim loại hoặc á kim nhúng vào dung dịch chứa ion của kim loại hoặc á kim đó.

Thực tế điện cực kim loại thông dụng và dễ chế tạo hơn điện cực á kim.

*Sơ đồ điện cực kim loại : $M \mid M^{n+}$

*Phản ứng điện cực tương ứng : $M^{n+}(dd) + ne \neq M(r)$

b.Điện cực loại 2 – hệ gồm kim loại được phủ một hợp chất khó tan (muối, oxyt hay hydroxyt) của kim loại đó và nhúng vào dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan đó.

- * Điện cực loại 2 được biểu diễn như sau: Aⁿ⁻ | MA | M
- * Phản ứng điện cực tương ứng : $MA + ne \neq M + A^{n-}$

^{*}Cực dương của pin tương ứng với điện cực có thế điện cực dương hơn so với cực âm.

^{*}Tại cực dương của pin luôn xảy ra quá trình **k**hử (nhận electron) nên gọi là **c**atod.

^{*} Tại cực âm của pin luôn xảy ra quá trình $\underline{\mathbf{o}}$ xyhoá (cho electron) nên gọi là $\underline{\mathbf{a}}$ nod.

^{*}Chiều dòng điện từ cực dương sang cực âm ngược với chiều chuyển động của electron.

Điện cực loại 2 có điện thế rất ổn định, dễ lập lại nên thường dùng làm điện cực so sánh.

$$Vi d\mu$$
 – điện cực Calomel: $Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg$, Pt ; $Hg_2Cl_2 + 2e \neq 2Hg + 2Cl^-$
Điện cực bạc- clorua bạc: $Cl^-|AgCl|Ag$; $AgCl + e \neq Ag + Cl^-$

c.Điện cực loại 3 - hệ gồm kim loại tiếp xúc với hai muối khó tan có chung anion, được nhúng vào dung dịch chứa cation của muối khó tan thứ hai.

```
*Sơ đồ điện cực: \mathbf{M}'^{n+}| \mathbf{M}'A, \mathbf{M}A | \mathbf{M}

\mathbf{V}i\,d\mu – \mathbf{P}b | \mathbf{P}b\mathbf{CO}_3, \mathbf{C}a\mathbf{CO}_3 | \mathbf{C}a^{2+} ; \mathbf{C}a^{2+} + \mathbf{P}b\mathbf{CO}_3 +2e \rightleftarrows \mathbf{P}b + \mathbf{C}a\mathbf{CO}_3
```

d. Điện cực khí – hệ gồm một kim loại trơ tiếp xúc đồng thời với khí và dung dịch chứa ion của khí này. Kim loại trơ sử dụng tốt nhất là Pt, nó vừa đóng vai trò truyền dẫn điện tử, vừa là chất xúc tác cho phản ứng điện cực.

Điện cực hydro (dùng làm điện cực so sánh): $H^+|H_2$, Pt; $2H^+$ (dd) + $2e \neq H_2(k)$ e. Điện cực oxy hóa - khử - hệ gồm một điện cực trơ (Pt) nhúng vào dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxyhoá và khử. Điện cực trơ không có khả năng tan vào dung dịch, nó chỉ có tác dụng truyền dẫn electron do phản ứng oxyhoá khử trong dung dịch gây ra. Trong hệ cũng xảy ra hai quá trình:

- Dạng khử va chạm với điện cực, nhường electron cho điện cực.
- Dạng oxy hóa sẽ nhận electron từ điện cực.

```
Sơ đồ điện cực: Ox | kh, Pt ox + ne \rightleftarrows kh Vi d\mu – điện cực Fe^{3+}|Fe^{2+}, Pt ; Fe^{3+} (dd) + e \rightleftarrows Fe^{2+} (dd) diện cực MnO_4, H^+ |Mn^{2+}, Pt ; MnO_4 + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O
```

4. Thế điện cực và phương trình Nernst.

a. Thế điện cực

*Thế điện cực tiêu chuẩn- là đại lương đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của cặp oxyhoá- khử liên hợp, trong đó các chất phải ở trạng thái chuẩn

* Trạng thái chuẩn

- ✓ Áp suất 1atm, nhiệt độ thường chọn $25^{\circ}C$
- ✓ Khí (giả định là khí lý tưởng) $P_{khi} = 1$ atm
- ✓ Rắn, lỏng: bền
- ✓ Dung dịch : C = 1 mol/l (a = 1 mol/l)
- \checkmark [H⁺] = 1 mol/l $(a_H+=1mol/l)$
- \checkmark [OH⁻] = 1mol/l (a_{OH} -= 1mol/l)

Do không thể đo được giá trị tuyệt đối thế hiệu đặc trưng của các điện cực bằng thực nghiệm, nên phải xác định thế điện cực bằng cách so sánh với thế điện cực của điện cực Hydro tiêu chuẩn mà được qui ước bằng không.

*Điện cực hydro tiêu chuẩn là điện cực hydro làm việc ở điều kiện: $a_{H^+} = 1 mol/l$, $p_{H_2} = 1 atm$. Quy ước: thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn ở mọi nhiệt độ $\varphi_{H_2}^0 = 0$.

*Thế điện cực của một điện cực bất kỳ là đại lượng bằng thế hiệu của nó so với điện cực hydro tiêu chuẩn. Dấu của nó sẽ trùng với dấu điện tích của điện cực khi so với điện cực Hydro tiêu chuẩn.

Nói cách khác, thế điện cực của một điện cực có giá trị bằng suất điện động của nguyên tố Ganvanic tạo thành từ điện cực đó và điện cực hydro tiêu chuẩn.

*Nếu điện cực làm việc ở điều kiện chuẩn thì thế đo được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn.

Ký hiệu: φ⁰ (tra ở trang 509-511 sách Hoá Đại Cương)

b. Phương trình Nernst.

$$a.ox + ne + x[MT_{OX}] \rightleftharpoons b kh + y[MT_{kh}]$$

Phwong trình Nernst: $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{[ox]^a [MT_{ox}]^x}{[kh]^b [MT_{kh}]^y}$

Khi thay: T=298K; R=8.314J/mol.K; F=96500Culong/mol và ln=2.303lg vào biểu thức trên ta có:

$$\mathring{O} 25^{0}C \qquad \varphi = \varphi^{0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\left[ox \right]^{n} \left[MT_{ox} \right]^{x}}{\left[kh \right]^{n} \left[MT_{bh} \right]^{y}}$$

Nhận xét

- Thế điện cực phụ thuộc vào các yếu tố như: bản chất cặp oxy hoá- khử liên hợp, bản chất dung môi, nồng độ, nhiệt độ, pH môi trường, ảnh hưởng của phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa...
 - ✓ Khi nồng độ dạng oxyhoá càng lớn thì φ tăng, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ tăng, ngược lại dạng khử có tính khử giảm. Khi nồng độ dạng khử càng lớn thì φ giảm, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ giảm, ngược lại dạng khử có tính khử tăng.
 - ✓ Nếu dạng oxyhoá tham gia tạo phức hay tạo kết tủa thì φ giảm , tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ giảm, ngược lại dạng khử có tính khử tăng.
 - ✓ Nếu dạng khử tham gia tạo phức hay tạo kết tủa thì φ tăng, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ tăng, ngược lại dạng khử có tính khử giảm.
- Thế điện cực có giá trị càng dương thì dạng oxyhoá có tính oxyhoá càng mạnh, dạng khử có tính khử càng yếu hoặc ngược lại.
- \blacktriangleright Ý nghĩa của φ^0 khi $C_{ox}=C_{Kh}=1$ mol/l, thì $\varphi=\varphi^0$.
- ightharpoonup Thế điện cực là đại lượng cường độ, sự thay đổi hệ số tỉ lượng không làm thay đổi giá trị của φ .

Chú ý: theo quy ước châu Mỹ dấu của φ phải có ý nghĩa nhiệt động nói lên khả năng xảy ra của quá trình điện cực.

Thế khử $\varphi^0(kh)$ – là thế phát sinh trong quá trình khử.

ox +ne
$$\rightleftharpoons kh$$
 ; $\Delta G^0 = -nF\phi^0(kh) = -nF\phi^0$

Thế oxyhoá $\phi^0(ox)$ – là thế phát sinh trong quá trình oxyhoá

kh + ne
$$\neq$$
 ox ; $\Delta G^{0'} = - nF \phi^0(\mathbf{ox})$

Vì hai phản ứng ngược chiều nhau nên ta có: trong cùng một cặp oxyhoá khử liên hợp, thế oxyhoá có giá trị bằng thế khử nhưng ngược dấu.

$$\varphi^0(\boldsymbol{kh}) = - \varphi^0(\mathbf{ox})$$

Theo qui ước Quốc tế, trong các bảng thế điện cực chuẩn, thế điện cực được ghi ở dạng thế khử ($\mathbf{ox} + \mathbf{ne} \rightleftarrows \mathbf{kh}$). Khi cần chuyển sang dạng oxyhoá ta cần đổi dấu của giá tri ghi trong bảng.

$$Vi du$$
 Quá trình khử : $Zn^{2+} + 2e \neq Zn$ $\varphi^0(kh) = -0.763 \text{V} \text{ (bảng tra)}$

Quá trình oxyhoá :
$$\mathbf{Z}n - 2e \neq \mathbf{Z}n^{2+}$$
 $\varphi^0(\mathbf{ox}) = +0.763$ V

5. Sức điện động của Pin và chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá- khử. a. Sức điện động của Pin.

- **Sức điện động của Pin** (E) là hiệu điện thế cực đại xuất hiện giữa hai điện cực; có được khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch, nghĩa là phản ứng oxy hóa - khử cơ sở của nó diễn ra thuận nghịch nhiệt động.

Giả sử phản ứng xảy ra trong Pin hoạt động thuận nghịch là:

$$akh_1 + bOX_2 \qquad \leftrightarrows \qquad cOX_1 + dkh_2$$

Giữa sức điện động E của pin và biến thiên thế đẳng áp có mối liên hệ:

$$\Delta G = -A_{max}' = E(neN) = -nFE$$

trong đó: n - là số electron trao đổi của phản ứng oxyhoá - khử.

F - hằng số Faraday.

Ở điều kiện tiêu chuẩn, nồng độ tất cả các chất bằng 1 đv thì:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$
 ; $E^0 - sức$ điện động tiêu chuẩn của Pin.

Áp dụng phương trình đẳng nhiệt Vant Hoff vào phản ứng trên ta có:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{OX_1^c k h_2^d}{k h_1^a OX_2^b}$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{OX_1^c k h_2^d}{k h_1^a OX_2^b}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{OX_1^c k h_2^d}{k h_2^a OX_2^b}$$

$$\mathring{O} 25^{0}C; \qquad E = E^{0} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{OX_{1}^{c}kh_{2}^{d}}{kh_{1}^{a}OX_{2}^{b}}$$

b.Chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá-khử.

Giả sử phản ứng xảy ra trong Pin là:

Tại cực âm (ANOD)
$$akh_1$$
 - ne \leftrightarrows cOX_1 $\Delta G_1 = -nF(-\phi_1) = nF\phi_1$
Tại cực dương (CATOD) bOX_2 + ne \leftrightarrows dkh_2 $\Delta G_2 = -nF\phi_2$
Phản ứng tổng hợp $akh_1 + bOX_2$ \leftrightarrows $cOX_1 + dkh_2$ $\Delta G = -nF(\phi_2 - \phi_1)$
Hay $\Delta G = -nF(\phi_2 - \phi_1) = -nF(\phi_+ - \phi_-) = -nFE$
 $E = \phi_+ - \phi_-$; $E^0 = \phi_+^0 - \phi_-^0$

- *Chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá khử
 - Nếu $\phi_2 > \phi_1$ thì E > 0 dẫn đến $\Delta G < 0$: phản ứng tự phát theo chiều thuận.
 - Nếu $\phi_2 < \phi_1$ thì E < 0 dẫn đến $\Delta G > 0$: phản ứng tự phát theo chiều nghịch.
 - Nếu $\phi_2 = \phi_1$ thì E = 0 dẫn đến $\Delta G = 0$: phản ứng đạt trạng thái cân bằng hoá học.

$$\Delta G^{0} = -nE^{0}F = -RTlnK$$

$$LnK = \frac{nE^{0}F}{RT}$$

$$LgK = \frac{nE^{0}}{0.059}$$

* Quy tắc nhận biết chiều diễn ra của các phản ứng oxy hóa - khử:

"Phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều dạng oxy hóa của cặp có thế điện cực lớn hơn sẽ oxy hóa dạng khử của cặp oxy hóa - khử có thế điện cực nhỏ hơn."

$$\mathbf{OX}_{\phi} > + kh_{\phi} < \rightarrow \mathbf{Kh}_{\phi} > + \mathbf{OX}_{\phi} <$$

Chú ý: chỉ có thể sử dụng đại lượng thế điện cực tiêu chuẩn ϕ^0 để xét chiều của phản ứng oxy hóa - khử khi thế điện cực tiêu chuẩn của hai cặp <u>cách xa nhau</u> hoặc khi tiến hành phản ứng <u>gần điều kiện tiêu chuẩn</u>. Trường hợp chúng có giá trị thế điện cực tiêu chuẩn khá gần nhau hoặc điều kiện phản ứng khá khác điều kiện tiêu chuẩn thì phải tính giá trị thế điện cực (ϕ) ứng với điều kiện thực tế để xác định chiều của phản ứng.

6.Pin nồng độ- gồm hai điện cực tạo bởi cùng một kim loại, nhúng vào hai dung dịch của cùng một chất điện ly (có cation là kim loại làm điện cực) nhưng có nồng độ khác nhau.

 Cực dương (CATOD) là điện cực có nồng độ dung dịch lớn hơn (C+) nên có thế khử lớn hơn.

Quá trình khử: $M^{n+} + ne + M_{dc} = xuất hiện kết tủa kim loại$

• Cực âm (ANOD) – là điện cực có *nồng độ dung dịch nhỏ hơn* (*C*.) nên có thế khử nhỏ hơn.

Quá trình oxyhoá: M_{dc} - ne $\leftrightarrows M^{n+}$ điện cực bị tan ra

• Chiều vận chuyển của electron là từ cực âm (có nồng độ nhỏ) sang cực dương (có nồng độ lớn). Chiều dòng điện thì ngược lai.

Sức điện động của Pin nồng độ.

$$\begin{split} \mathbf{E} &= \mathbf{\phi}_{+} - \mathbf{\phi}_{-} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{+}}{C_{-}} \quad ; \quad \mathring{\sigma} \ 25^{0} \text{C} \quad \mathbf{E} \ = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{+}}{C_{-}} \\ \textbf{\textit{Vi du}} - \quad (-) \text{Ag} \mid C_{2} \text{ , Ag}^{+} \parallel \text{Ag}^{+} \text{ , } C_{1} \mid \text{Ag} \ (+) \qquad C_{1} > C_{2} \\ \text{Tại cực dương (catod) có thế } \phi_{1} : \qquad \text{Ag}^{+} \ (\text{dd}) + 1e \ \leftrightarrows \text{Ag}_{\text{dc}} \\ \text{Tại cực âm (anod) có thế } \phi_{2} \quad : \qquad \text{Ag}_{\text{dc}} - 1e \ \leftrightarrows \text{Ag}^{+} \ (\text{dd}) \\ \text{E} &= = \phi_{1} - \phi_{2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{1}}{C_{2}} \quad ; \quad \mathring{\sigma} \ 25^{0} \text{C} \quad \text{E} \ = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{1}}{C_{2}} \end{split}$$