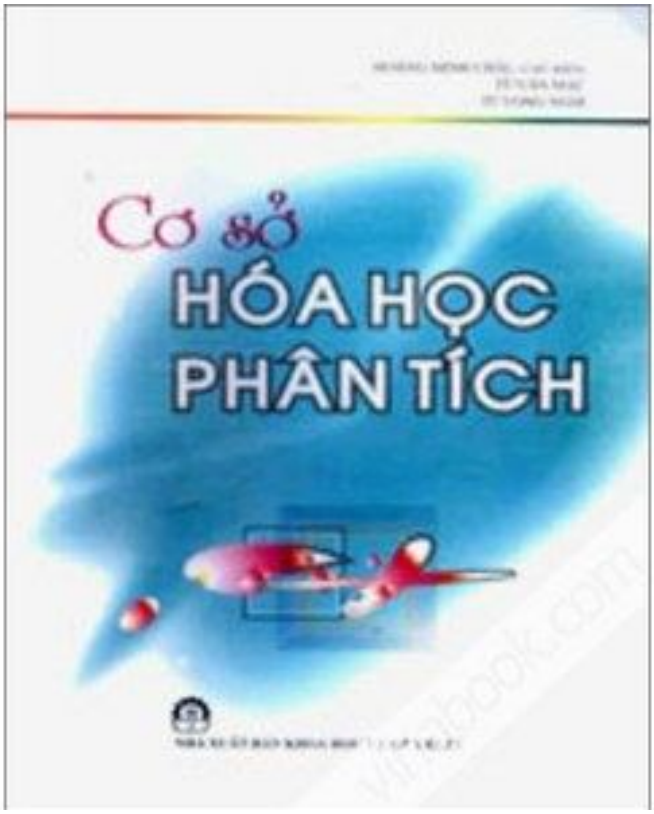
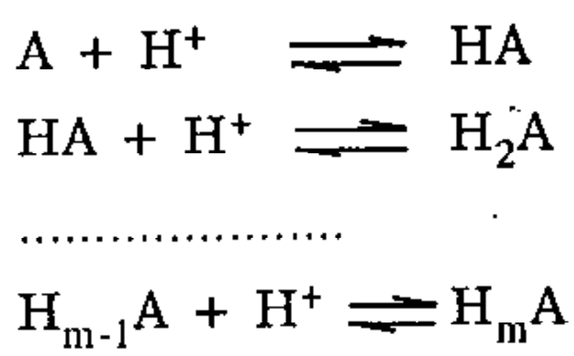
Cơ sở hóa học phân tích



a) Anion A của kết tủa M_mA_n là anion của một axit yếu

Trong dung dịch bão hòa kết tủa, anion A của nó tham gia vào các cân bằng sau:



$$A + H^+ \rightleftharpoons HA$$
$$HA + H^+ \rightleftharpoons H_2A$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$H_{m-1}A + H^+ \rightleftharpoons H_mA$$

Nếu kí hiệu tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của A trong dung dịch bằng A' thì:

$$[A'] = [A] + [HA] + \dots + [H_mA]$$
$$= [A] + \frac{[H^+][A]}{K_1} + \frac{[H^+]^2[A]}{K_1K_2} + \dots + \frac{[H^+]^m[A]}{K_1K_2\dots K_m}$$
$$= [A]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_1K_2\dots K_m}\right)$$
$$[A'] = [A]\alpha_{(H)}$$

Nếu A là anion của đơn axit thì:

$$\alpha_{A(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \qquad (7.7)$$

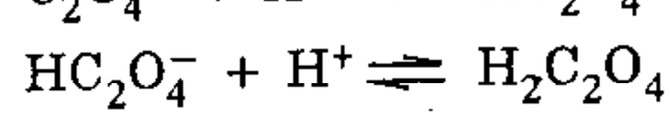
Muốn tính độ tan của kết tủa, cần tính tích số tan điều kiện tức là phải tính $\alpha_{A(H)}$. Việc tính đại lượng đó sẽ rất đơn giản nếu biết pH của dung dịch. Nhưng nếu không biết trước pH, với trường hợp mà tích số tan của kết tủa rất nhỏ, độ tan của nó không làm thay đổi pH của nước, thì pH của nước có thể coi bằng 7 (ở 20°C). Nếu tích số tan của kết tủa khá lớn, thì trước hết phải tính độ tan của kết tủa với giả thiết là anion của kết tủa không tham gia vào phản ứng phụ, theo công thức:

$$S = \sqrt[(m+n)]{\frac{T_{M_mA_n}}{m^m.n^n}}$$

Từ nồng độ của A bằng nS và các hằng số axit ta tính pH của dung dịch rồi tính $\alpha_{A(H)}$, cuối cùng tính tích số tan điều kiện T' và tính S theo (7.5). Từ độ tan này lại tính pH của dung dịch và từ giá trị pH mới lại tính độ tan lần nữa. Nếu độ tan này khác nhiều độ tan lần trước thì phải tiến hành lặp lại việc tính độ tan như trên cho đến khi độ tan tính được lần cuối không khác đáng kể so với độ tan tính ngay lần trước đó. Sau đây là một số thí dụ cụ thể.

Thí dụ 1. Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH bằng 4. Biết $T_{CaC_2O_4} = 2,3.10^{-9}$ và $H_2C_2O_4$ có $pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,27$.

Trong dung dịch có các cân bằng sau:



$$H_2C_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^-$$
$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4$$

Đặt T' là tích số tan điều kiện và S là độ tan của CaC_2O_4, thì:

$$T' = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2$$

Trong đó $[C_2O'_4] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{2-}] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}]\alpha_{C_2O_4(H)}$

$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1}$$

Khi pH bằng 4 tức là $[H^+] = 10^{-4}$, thì:

$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \frac{10^{-4}}{10^{-4,27}} + \frac{10^{-8}}{10^{-4,27}.10^{1,25}} = 100,46$$

$$T'_{CaC_2O_4} = T_{CaC_2O_4} \cdot \alpha_{C_2O_4(H)} = 2,3.19^{-9}.10^{0,46} = 10^{-8,18}$$

Độ tan của CaC_2O_4 bằng: $S = \sqrt{T'} = \sqrt{10^{-8,18}} = 8,1.10^{-5}$ mol/l

Thí dụ 2. Tính độ tan của Ag_2S trong nước. Biết $T_{Ag_2S} = 6,3.10^{-50}$

H_2S có $pK_1 = 7,0$; $pK_2 = 15$

Đặt T' là tích số tan điều kiện của Ag_2S và S là độ tan của nó thì:

$$T' = [Ag^+]^2[S^{-2}] = T\alpha_{S(H)} = 4S^3$$

Vì tích số tan của Ag_2S rất nhỏ, nên có thể coi pH của dung dịch bằng pH của nước, tức là bằng 7,0. Do đó:

$$\alpha_{S(H)} = 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-15}} + \frac{10^{-14}}{10^{-22}} = 1 + 10^8 + 10^8 = 10^{8,3}$$

$$T'_{Ag_2S} = 6,3.10^{-50}.10^{8,3} = 6,3.10^{-41,7}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{T'}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,3.10^{-41,7}}{4}} = 10^{-13,5} = 3,16.10^{-14}$$

b) Trường hợp cation M của kết tủa M_mA_n tạo phức với ion OH–. Phản ứng giữa M và OH– có thể xảy ra theo nhiều nấc:

$$M + OH^- \rightleftharpoons MOH$$

$$MOH + OH^- \rightleftharpoons M(OH)_2$$

.....

$$M(OH)_{p-1} + OH^- \rightleftharpoons M(OH)_p$$

Đặt [M'] là tổng nồng độ các dạng tồn tại của M trong dung dịch thì:

$$[M'] = [M] + [MOH] + ... + [M(OH)_p]$$

Gọi $\beta_1, \beta_2, ..., \beta_p$ là hằng số bền từng nấc của các phức giữa M và OH–, ta có:

$$[M'] = [M](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_1\beta_2[OH^-]^2 + ... + \beta_1...\beta_n[OH^-]^p)$$

$$= [M]\alpha_{M(OH)}$$

Việc tiến hành tính $\alpha_{M(OH)}$ cũng tương tự như tính $\alpha_{A(H)}$ và $\alpha_{M(H)}$.

Nếu cả M và A đều tham gia vào các phản ứng phụ thì khi tính tích số tan điều kiện phải tính cả $\alpha_{A(H)}$ và $\alpha_{M(H)}$.

Thí dụ 3. Tính độ tan của CuS trong nước. Biết $T_{CuS} = 6,3.10^{-36}$. Hằng số bền tổng cộng của các phức giữa Cu^{2+} và OH^- lần lượt là:

$$\beta_1 = 10^7, \beta_{1,2} = 10^{13,68}, \beta_{1,3} = 10^{17}, \beta_{1,4} = 10^{18,5}.$$

Đặt T' và S là tích số tan điều kiện và độ tan của CuS, thì:

$$T'_{CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}] = T_{CuS}.\alpha_{Cu(OH)}.\alpha_{S(H)} = S^2$$

Vì T của CuS rất nhỏ, nên nồng độ của Cu^{2+} và S^{2-} trong dung dịch không đủ lớn để làm thay đổi pH của nước, và ta có thể coi pH của dung dịch bằng 7,0, tức là $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

$$\alpha_{Cu(OH)} = 1 + 10^7.10^{-7} + 10^{13,68}.10^{-14} + 10^{17}.10^{-21} + 10^{18,5}.10^{-28} = 10^{0,39}$$

Trong thí dụ trên đã tính $\alpha_{S(H)}$ bằng $10^{8,3}$, nên ta có:

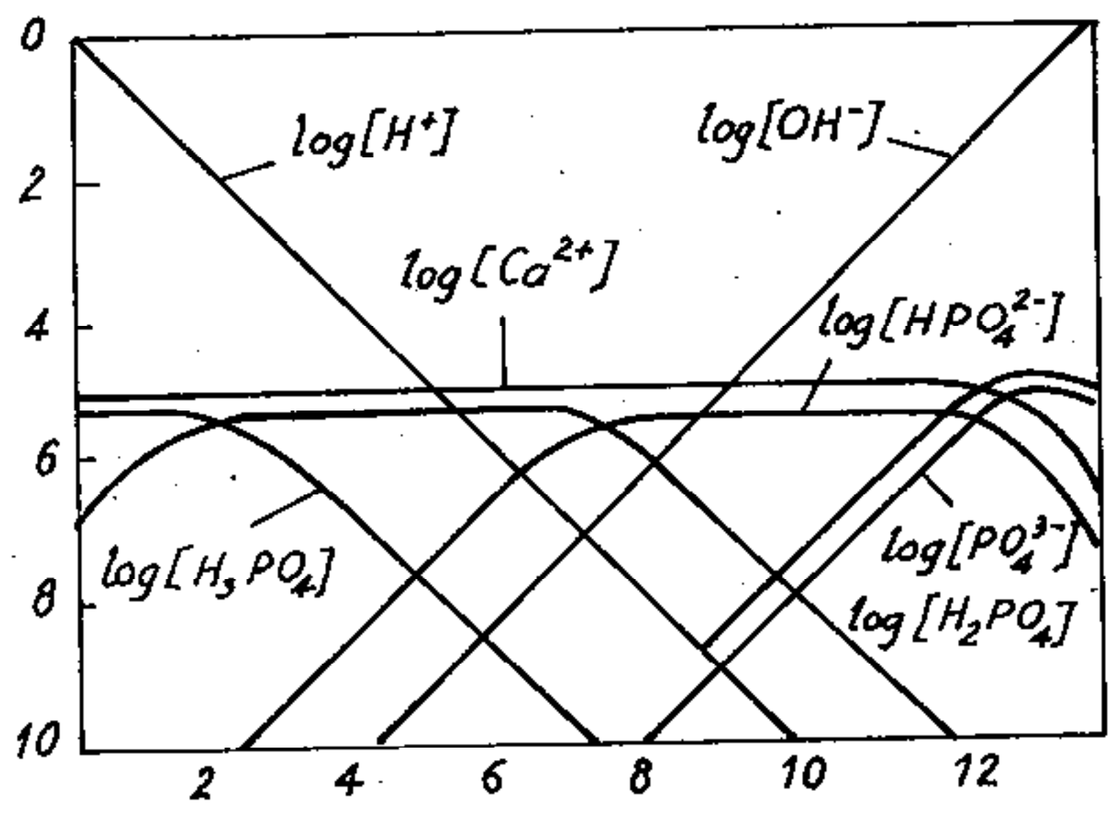
$$T'_{CuS} = 6,3.10^{-36}.10^{0,39}.10^{8,3}.10^{-26,5} = 3,16.10^{-27}$$

$$S_{CuS} = \sqrt{T} = 5,6.10^{-14} \text{ mol}/l$$

Độ tan tính được lớn hơn 1000 lần so với độ tan không tính đến phản ứng phụ của các ion Cu^{2+} và S^{2-} (bằng căn bậc hai của $T = 10^{-17,6}$)

Thí dụ 4. Tính độ tan của canxi photphat $Ca_3(PO_4)_2$, biết T của nó $= 10^{-26}$, H_3PO_4 có $pk_1 = 7,26$, $pk_3 = 12,36$. Phức $CaOH^+$ có $\beta = 10^{1,46}$.

Vì T của $Ca_3(PO_4)_2$ không quá nhỏ, nên phải kể đến phản ứng phụ của các ion của kết tủa, đặc biệt của $[PO_4^{3-}]$ vì nó là bazơ khá mạnh.



Hình 7.1. **Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch $Ca_3(PO_4)_2$.**

Trước hết tính độ tan S^* của kết tủa khi không kể đến phản ứng phụ các ion của nó.

$$S^* = \sqrt[5]{\frac{T_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^2.2^2}} = 10^{-5,61}$$

Dựa vào phương trình bảo toàn khối lượng:

$$[Ca^{2+}] + [Ca(OH)^+] = 3S^* = 3.10^{-5,61}$$

$$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = 2S^* = 2.10^{-5,61}$$

và các hằng số K_1, K_2, K_3 và β ta sẽ thu được đồ thị logarit nồng độ của dung dịch (xem hình 7.1).

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch:

$$[H^+] + 3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = [OH^-] + [Ca(OH)^+]$$

Theo đồ thị logarit nồng độ của dung dịch, thì tại giao điểm của hai đường $\log[HPO_4^{2-}]$ và $\log[OH^-]$ ta có thể bỏ qua được $[H^+]$, $3[H_3PO_4]$, $2[H_2PO_4^-]$ cạnh $[HPO_4^{2-}]$ và $[Ca(OH)^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ trong phương trình bảo toàn proton và phương trình đó chỉ còn là:

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$$

Cũng do bỏ qua được các đại lượng nhỏ bên cạnh các đại lượng lớn, nên:

$$[Ca^{2+}] = 3S$$

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-] = 2S$$

Vì:

$$2S = [HPO_4^{2-}] = \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{K_3}$$

$$2S = \frac{k_{H_2O}[PO_4^{3-}]}{[OH^-]\,K_3} = \frac{k_{H_2O}[PO_4^{3-}]}{2S.K_3}$$

Từ đó suy ra: $[PO_4^{3-}] = \dfrac{4K_3S^2}{k_{H_2O}} = \dfrac{4.10^{-12,36}S^2}{10^{-14}} = 4.10^{1,64}S^2$

Thay giá trị của $[PO_4^{3-}]$ và $[Ca^{2+}]$ bằng giá trị của chúng theo S vào biểu thức tính tích số tan, ta sẽ tính được S:

$$T_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

$$10^{26} = (3S^3)(4.10^{1,64}S^2)^2$$

Giải phương trình đó tính được $S = 10^{-4,56} = 3,63.10^{-5}$ mol/l

Từ đồ thị mới này ta vẽ đồ thị logarit nồng độ của dung dịch và từ đó ta kiểm tra lại thấy tại pH ứng với giao điểm của 2 đường $\log[OH^-]$ và $\log[HPO_4^{2-}]$ ta có thể bỏ qua được các nồng độ nhỏ như trên đã làm. Từ đó ta thấy dùng đồ thị có thể đơn giản hóa được việc giải các vấn đề khá phức tạp mà vẫn bảo đảm độ chính xác.

Thí dụ 4. Tính độ tan của $MgNH_4PO_4$ trong dung dịch có pH bằng 10 chứa hỗn hợp $NH_4^+ + NH_3$ có tổng nồng độ bằng 10^{-2}M. Biết NH_3 có $pk_b = 4,74$; H_3PO_4 có $pk_1 = 2,12$; $pk_2 = 7,21$; $pk_3 = 12,36$, phức $Mg(OH)^+$ có $\beta = 10^{2,58}$, tích số tan $T_{MgNH_4PO_4} = 10^{-12,6}$; tổng nồng độ photphat là 10^{-2}.

Đặt T' là tích số tan điều kiện của $MgNH_4PO_4$ và S là độ tan của nó.

$$T'_{MgNH_4PO_4} = [Mg'][NH_4'][PO_4']$$

$$T'_{MgNH_4PO_4} = \alpha_{Mg}.\alpha_{NH_4}.\alpha_{PO_4}.T_{MgNH_4PO_4} \qquad \text{(a)}$$

$$\alpha_{Mg(OH)} = 1 + \beta_{Mg(OH)^+}[OH^-] = 1 + 10^{-1,41} \approx 1$$

$$\alpha_{NH_4} = 1 + \frac{K_{NH_4^+}}{[H^+]} = 1 + 10^{0,75} = 10^{0,82}$$

$$\alpha_{PO_4} = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3}$$

$$= 1 + 10^{2,36} + 10^{-0,43} + 10^{-8,3} = 10^{2,36}$$

Tích số tan điều kiện: $T'_{MgNH_4PO_4} = 10^{-12,6}.10^{0,82}.\ 10^{2,36} = 10^{-9,82}$

Tổng nồng độ $NH_4^+ + NH_3 = 0,2$ M và tổng nồng độ photphat là 10^{-2} M. Vậy:

$$[NH_4^+] = 0,2 + S$$

$$[PO_4^{3-}] = 0,01 + S$$

$$[Mg^{2+}] = S$$

Theo định nghĩa, ta có:

$$T' = 10^{-9,82} = (0,2 + S).S.(0,01 + S)$$

Giả thiết S không đáng kể so với 0,01, nên:

$$10^{-9,82} = 0,2.S.0,01$$

$$S = 2,6.10^{-7}\ mol/l$$

Ảnh hưởng của chất tạo phức đến độ tan của kết tủa

Cation M của kết tủa có thể tạo phức với phối tử có trong dung dịch hoặc với chính anion A của kết tủa.

Sự tạo phức với anion lạ

Giả sử cation M của kết tủa M_mA_n tạo phức với phối tử L. Nếu A không tham gia vào phản ứng phụ nào khác thì tích số tan điều kiện là:

$$T' = [M]^m\ \alpha^m_{M(L)}\ [A]^n = T\ \alpha^m_{M(L)} \qquad (7.7)$$

Hệ số $\alpha_{M(L)}$ phản ánh ảnh hưởng của sự tạo phức. Nếu A cũng tham gia vào phản ứng phụ, ví dụ với ion H^+ thì

$$T' = [M']^m\ [A']^n = T\ \alpha^m_{M(L)}.\alpha^n_{A(H)} \qquad (7.8)$$

Đặt S là độ tan của kết tủa, thì: $S = \frac{[M']}{m} = \frac{[A']}{n}$

Suy ra: $[M'] = mS$ và $[A'] = nS$

Thay các biểu thức đó vào biểu thức tích số tan (7.8), ta có:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T'}{m^m.n^n}} \qquad (7.9)$$

Các hệ số $\alpha_{M(L)}$ và $\alpha_{M(H)}$ được tính tương tự như các cách tính ở các thí dụ đã nêu trong các phần trên.

Thí dụ. Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch muối đinatri của EDTA nồng độ 10^{-2} M có pH = 10. Tích số tan của $BaSO_4 = 1,1.10^{-10}$, hằng số bền của phức $BaY^{2-} = 10^{7,87}$. Sự tạo phức của Ba^{2+} với OH^- và phản ứng của SO_4^- với H^+ có thể bỏ qua không đáng kể.

Trong dung dịch $BaSO_4$ phân li:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (a)$$

ion Ba^{2+} tham gia phản ứng với anion Y^{4-} của EDTA:

$$Ba^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons BaY^{2-} \qquad (b)$$

$$[Ba'] = [Ba^{2+}] + [BaY^{2-}]$$

$$= [Ba^{2+}]\,(1 + \alpha_{Ba(Y)})$$

$$T'_{BaSO_4} = T_{BaSO_4}\,[Ba'][SO_4^{2-}] = S^2$$

$$S^2 = T'_{BaSO_4}\,\alpha_{Ba(Y)}$$

$$\alpha_{Ba(Y)} = \beta_{BaY}\,[Y^{4-}], \quad [Y^{4-}] = C_{EDTA}\,\alpha_{Y(H)},$$

trong đó C_{EDTA} là nồng độ EDTA tự do không tạo phức, tức là

$$C_{EDTA} = 0{,}01 - [BaY^{2-}] = 0{,}01 - S$$

khi pH bằng 10 , tức là $[H^+] = 10^{-10}$

$$\alpha_{Y(H)} = 9{,}9$$

vậy:

$$[Y^{4-}] = \frac{0{,}01 - S}{9{,}9}$$

$$S^2 = 1{,}1.10^{-10}.10^{7{,}78}\,\frac{0{,}01 - S}{9{,}9}$$

Sau khi giải phương trình, ta được $S = 2{,}27.10^{-3}$ mol/l

Sự tạo phức với ion kết tủa

Có nhiều trường hợp anion A vừa tạo với cation M kết tủa MA vừa tạo với M các phức tan MA^*, MA_2 khi trong dung dịch có dư A. Trong trường hợp đó, nếu ta thêm dần dung dịch của A vào dung dịch của M thì khi dư A độ tan của kết tủa bắt đầu giảm xuống (do ảnh hưởng của ion chung), nhưng khi đạt đến một giá trị cực tiểu, thì độ tan lại tăng lên khi tiếp tục thêm A vào và các kết tủa có thể tan hoàn toàn. Thí dụ, ion Ag^+ vừa tạo với ion Cl- kết tủa AgCl vừa tạo với nó các phức $AgCl^*$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ và $AgCl_4^{3-}$.

Ta có thể biểu diễn các quá trình tạo phức và kết tủa như sau:

Phản ứng kết tủa $\quad M + A \rightleftharpoons MA\downarrow \qquad (a)$

Phản ứng tạo phức $\quad M + A \rightleftharpoons MA^* \qquad (b)$

$$MA^* + A \rightleftharpoons MA_2$$

.....

$$MA_{p-1} + A \rightleftharpoons MA_p \qquad (c)$$

Độ tan của kết tủa phụ thuộc vào nồng độ của A. Ta hãy tìm biểu thức liên hệ giữa độ tan S của kết tủa và nồng độ của A. Đặt [M'] là nồng độ tổng cộng của các dạng của cation M, [M'] chính là độ tan S:

$$[M'] = S = [M] + [MA^*] + [MA_2] + \ldots + [MA_p]$$

Có thể biểu diễn các nồng độ cân bằng trên từ các cân bằng (a), b...

Theo (a) thì: $\quad [M] = \dfrac{T}{[A]}$

Theo (b) thì: $[MA^*] = \beta_1 [M] [A] = \beta_1.T_{MA}$

Theo (c) thì: $[MA_2] = \beta_2[MA^*] [A] = \beta_1.\beta_2.T_{MA}.[A]$

Tương tự, suy ra:

$$[MA_p] = \beta_{1,p}.T_{MA}.[A]^{P-1}$$

Độ tan của kết tủa

$$S = [M] = \frac{T}{A} + \beta_{1,1}.T + \beta_{1,2}.T[A] + \beta_{1,3}.T.[A]^2 + ... + ... + \beta_{1,p}.T.[A]^{P-1}$$

$$= T\{\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] + ... + \beta_{1,p}[A]^{P-1}\} \quad (7.10)$$

Đối với kết tủa có thành phần là MA_n, một cách tương tự, ta có thể dễ dàng thiết lập biểu thức tính độ tan S của nó là:

$$S = [M'] = T_{MA_n}\{\frac{1}{[A]^n} + [A]^{(1-n)} + ... + \beta_{1-P}[A]^{(P-1)}\} \quad (7.11)$$

Qua các biểu thức trên ta thấy muốn tính độ tan của kết tủa ML hoặc ML_n ta phải biết các hằng số bền tổng cộng của các phức và nồng độ cân bằng của anion A. Khi tính độ tan của kết tủa trong nước nguyên chất ta có thể giả thiết là trong dung dịch chỉ tồn tại chủ yếu các phức MA^* và MA_2, vì nồng độ của A do kết tủa phân li ra thường không lớn. Từ biểu thức độ tan:

$$S = [M] + [AM^*] + [MA_2] = [A] + [MA^*] + 2[MA_2]$$

ta suy ra:

$$[A] = [M] - [MA_2]$$

Mặt khác, ta biết:

$$[M] = \frac{T_{MA}}{[A]} \quad \text{và } [MA_2] = \beta_{1,2}T_{MA}[A]$$

nên: $$[A] = \frac{T_{MA}}{[A]} - \beta_{1,2} - T_{MA}.[A]$$

hoặc $$[A]^2 = T_{MA} - \beta_{1,2}.T_{MA}.[A]^2$$

Do đó $$[A] = \sqrt{\frac{T_{MA}}{1 + \beta_{1,2}T_{MA}}} \quad (7.12)$$

Từ biểu thức (7.12) ta thấy rằng khi kết tủa có tích số tan nhỏ và phức ML_2 không bền tức là $\beta_{1,2}.T_{MA} << 1$, thì sự tạo phức không ảnh hưởng đến độ tan. Ngược lại, nếu $\beta_{1,2}.T_{MA}$ lớn hơn nhiều thì độ tan của kết tủa chịu ảnh hưởng của sự tạo phức.

Tương tự, đối với kết tủa MA_n trong nước nguyên chất, ta có thể tính được nồng độ cân bằng của anion A là:

$$[A] = \sqrt{\frac{T_{MA_n}.\beta_{1,P-1}}{1 + T_{MA_n}.\beta_{1,(n+1)}}} \quad (7.13)$$

Thí dụ 1

Tính độ tan của AgCl trong nước. Biết tích số tan của nó bằng $1,78.10^{-10}$, hằng số bền tổng cộng của phức bạc clorua là $\beta_{1,1} = 10^{3,04}$; $\beta_{1,2} = 10^{5,04}$. Sự tạo phức của Ag^+ và OH^- không đáng kể.

Áp dụng công thức (7.12), ta có:

$$[Cl^-] = \frac{1,78.10^{-10}}{1 + 1,78.10^{-10}.10^{5,04}} = 1,33.10^{-5}$$

Độ tan S của AgCl:

$$S = T_{AgCl}\left\{\frac{1}{[Cl^-]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[Cl^-]\right\}$$

$$= 1,78.10^{-10}\left\{\frac{1}{1,33.10^{-5}} + 10^{3,04} + 10^{5,04}.1,33.10^{-5}\right\} = 1,33.10^{-5}\ mol/l$$

Trong trường hợp này sự tạo phức ảnh hưởng rất ít đến độ tan của kết tủa. Nếu trong dung dịch có dư anion A thì việc tính nồng độ cân bằng của A khá phức tạp vì trong dung dịch tồn tại nhiều dạng phức của A. Trong những trường hợp như vậy cần dựa vào các điều kiện cụ thể để tính gần đúng.

Thí dụ 2

Tính độ tan của bạc clorua trong dung dịch clorua 1M. Giả thiết trong dung dịch có dư axit để bỏ qua sự tạo phức của ion Ag^+ và OH–. Hằng số bền tổng cộng của các phức bạc clorua là $\beta_{1,1} = 10^{3,04}$; $\beta_{1,2} = 10^{5,04}$; $\beta_{1,3} = 10^{5,05}$; $\beta_{1,4} = 10^{5,3}$.

Trong dung dịch bão hòa bạc clorua có các cân bằng sau:

$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl^*$$

$$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$$

$$AgCl_3^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-}$$

Phương trình bảo toàn khối lượng với ion Cl– là:

$$C_{Cl^-} = 1 = [Cl^-] + [AgCl^*] + 2[AgCl_2^-] + 3[AgCl_3^{2-}] + 4[AgCl_4^{3-}]$$

$$= [Cl^-] + \beta_{1,1}T_{AgCl} + \beta_{1,2}T_{AgCl}[Cl^-] + \beta_{1,3}T_{AgCl}[Cl^-]^2 + \beta_{1,4}T_{AgCl}[Cl^-]^3$$

$$1 - \beta_{1,1}T_{AgCl} = (1 + 1,78.10^{-4,96})\,[Cl^-] + 1,78.10^{-4,96}\,[Cl^-]^2 + 1,78.10^{-4,96}\,[Cl^-]^3.$$

Vì $1,78.10^{-6,96}$ và $1,78.10^{-4,96}$ đều nhỏ hơn 1 nhiều, nên ta có phương trình đơn giản hơn:

$$1 = [Cl^-] + 1,78.10^{-4,96}[Cl^-]^2 + 1,78.10^{-4,7}[Cl^-]^3.$$

Nếu giải gần đúng phương trình trên ta có thể chấp nhận ngay nghiệm $[Cl^-] = 1$. Do đó độ tan S của bạc clorua là:

$$S = T_{AgCl}\left(\frac{1}{[Cl^-]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[Cl^-] + \beta_{1,3}[Cl^-]^2 + \beta_{1,4}[Cl^-]^3\right)$$

$$= 1,78.10^{-10}\,(1 + 10^{3,04} + 10^{5,04} + 10^{5,04}.1^2 + 10^{5,3}.1^3) = 5,52.10^{-4}\ mol/l$$

Từ biểu thức của độ tan có thể tìm được giá trị $[A]_{ct}$ ứng với giá trị đó độ tan của kết tủa là nhỏ nhất. Thí dụ đối với kết tủa AM.

$$S = T_{MA}\left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] + \beta_{1,3}[A]^2 + ... + \beta_{1,P}[A]^{P-1}\right)$$

ta lấy đạo hàm của S theo A và cho đạo hàm đó bằng không, sẽ tìm được giá trị $[A]_{ct}$. Để cho độ tan là nhỏ nhất thì nồng độ của A phải đủ nhỏ, do đó ta có thể giả thiết là thực tế trong dung dịch chỉ có hai dạng phức MA^* và MA_2. Khi đó:

$$S = T_{MA}\left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A]\right)$$

Sau khi tính đạo hàm của S theo [A] và giải phương trình đạo hàm đó bằng không, ta tìm được:

$$[A]_{ct} = \beta_{1,2}^{-0,5}$$

Thay biểu thức đó vào biểu thức độ tan, ta tìm được độ tan tối thiểu S_{ct}.

$$S = T_{MA}\left(\frac{1}{\beta_{1,2}^{-0,5}} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2} + \beta_{1,2}^{-0,5}\right)$$

$$= T_{MA}\, 2(\beta_{1,2}^{-0,5} + \beta_{1,1})$$

Thí dụ, đối với bạc clorua thì:

$$[Cl^-]_{ct} = (10^{5,04})^{-0,5} = 10^{-2,52}$$

$$S_{ct} = 1,78.10^{-10}\,(2.10^{5,04/2} + 10^{3,04}) = 3,19.10^{-7}\ \text{mol}/l$$

7.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan

Tích số tan chỉ bằng hằng số ở nhiệt độ xác định. Nhiệt độ thay đổi thì độ tan cũng thay đổi. Sự thay đổi của độ tan theo nhiệt độ có liên quan đến hiệu ứng nhiệt khi hòa tan. Đối với những chất thu nhiệt khi hòa tan, tức là nhiệt giảm khi hòa tan thì độ tan sẽ tăng theo nhiệt độ. Thí dụ, PbI_2 tan rất nhiều khi đun nóng.

Khi làm nguội dung dịch mới đun nóng thì PbI_2 kết tinh lại dưới dạng những tinh thể dạng vẩy nhỏ màu vàng rất đặc trưng. Độ tan của AgCl ở 100°C lớn gấp 25 lần độ tan của nó ở 10°C. Đối với những chất tỏa nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ giảm khi tăng nhiệt độ. Thí dụ, $CaSO_4.2H_2O$ có độ tan thay đổi rất ít khi nhiệt độ biến thiên trong khoảng 0 ÷ 60°C. Ở 60°C phân tử kết tinh đó mất bớt nước kết tinh thành $CaSO_4.1/2H_2O$ nên có độ tan giảm rõ rệt khi tăng nhiệt độ. Độ tan của nó ở 60°C lớn gấp 3 lần độ tan ở 100°C.

7.3.4. Ảnh hưởng của kích thước hạt kết tủa tới độ tan

Đối với cùng một lượng kết tủa, nó sẽ tan nhiều hơn nếu tồn tại ở dạng hạt nhỏ vì kết tủa hạt lớn và hoàn chỉnh có tích số tan nhỏ hơn tinh thể kết tủa dạng hạt nhỏ có nhiều góc và cạnh hơn vì ion ở góc và cạnh dễ tan hơn những ion ở chỗ khác. Đối với một lượng kết tủa là 0,1 gam khi đường kính các hạt giảm từ 0,1 mm xuống đến 0,01 mm thì chiều dài tổng cộng của cạnh tăng 100 lần và số góc tăng 1000 lần. Do đó, trong một đơn vị thời gian từ một đơn vị diện tích tinh thể bé tan nhiều hơn tinh thể lớn. Tinh thể nhỏ có khối lượng nhỏ hơn nên nó giữ các ion không chặt bằng tinh thể lớn

có khối lượng lớn hơn. Do đó, trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị thể tích lượng ion kết tủa trên tinh thể bé nhỏ hơn lượng ion kết tủa trên tinh thể lớn. Kết quả là kết tủa có kích thước hạt nhỏ có tích số tan lớn hơn kết tủa có kích thước hạt lớn.

Ngoài ra, còn những quá trình khác, chẳng hạn quá trình chuyển tinh thể kết tủa từ dạng này sang dạng khác bền hơn có cấu tạo vững chắc hơn cũng ảnh hưởng đến tính tan của kết tủa. Thí dụ, ZnS mới hình thành ZnS_B có tích số tan bằng $T_B = 2,5.10^{-22}$, nhưng sau một thời gian nó có cấu trúc hoàn chỉnh hơn và được chuyển thành dạng anpha có tích số tan nhỏ hơn $T = 1,6.10^{-24}$, nên có độ tan nhỏ hơn. Các sunfua của Co và Ni cũng vậy, chúng không được tạo thành từ dung dịch muối Ni và Co khi có axit HCl loãng (pH = 1 ÷ 2), nhưng khi nâng pH cao hơn để chúng kết tủa thì sau khi kết tủa, chúng sẽ được chuyển sang dạng tinh thể hoàn chỉnh, thay đổi cấu tạo, trở nên rất khó tan, chỉ tan trong HNO_3 đun nóng, chứ không tan trong cả HCl đặc, đun nóng.

7.4. Cộng kết và kết tủa theo

Trong hóa phân tích người ta thường dùng các phản ứng kết tủa để tách một ion nào đó cần phân tích hoặc cần tách khỏi hỗn hợp của nó với các ion khác. Trong thực tế kết tủa cần tách đó thường thu được dưới dạng không hoàn toàn tinh khiết vì có kèm theo tạp chất. Khi tạp chất cùng đồng thời kết tủa với kết tủa chính thì ta gọi hiện tượng đó là *sự công kết*. Khi tạp chất chỉ kết tủa sau khi kết tủa chính đã kết tủa, thì gọi đó là hiện tượng *kết tủa theo*.

Công kết bề mặt. Đó là sự hấp phụ các tạp chất trên bề mặt của kết tủa. Nguyên nhân của sự hấp phụ là những ion và phân tử ở trên bề mặt kết tủa còn có khả năng hút thêm những ion hoặc phân tử "tự do" trong dung dịch vì các ion và phân tử ở trên bề mặt kết tủa còn những lực liên kết tự do. Hấp phụ là hiện tượng thuận nghịch, vì những phần tử đã bị hấp phụ có thể tan trở lại dung dịch, nói cách khác có thể được giải hấp. Khi tốc độ hấp phụ và giải hấp bằng nhau thì cân bằng hấp phụ được thiết lập, lượng chất hấp phụ không thay đổi nữa.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hấp phụ:

- Ảnh hưởng của diện tích bề mặt.

Lượng chất bị hấp phụ tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt của kết tủa. Vì vậy, tinh thể của kết tủa càng lớn thì lượng chất bị hấp phụ càng ít.

- Ảnh hưởng của nồng độ.

Nồng độ càng lớn thì hấp phụ càng nhiều tuy nhiên tốc độ hấp phụ chậm hơn sự tăng nồng độ.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt, nên nhiệt độ càng thấp thì kết tủa hấp phụ tạp chất càng nhiều.

- Ảnh hưởng của bản chất chất bị hấp phụ.

Trong cùng điều kiện, đối với một kết tủa, các ion khác nhau bị hấp phụ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của chúng. Các ion tạo được với ion của kết tủa hợp chất càng ít tan thì bị hấp phụ càng nhiều, do đó chính ion của kết tủa bị hấp phụ nhiều nhất.

Điều kiện kết tủa cũng ảnh hưởng đến sự hấp phụ. Đối với kết tủa vô định hình như $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ thì được kết tủa từ dung dịch loãng và nguội. Nhưng đối với các

kết tủa tinh thể kiểu $BaSO_4$, $PbSO_4$, CaC_2O_4 v.v... nếu được làm kết tủa chậm từ dung dịch loãng và nóng thì tinh thể thu được sẽ lớn hơn khi ta kết tủa nhanh từ dung dịch nguội và đặc. Khi để lâu các kết tủa tinh thể trong các điều kiện thích hợp thì kết tủa sẽ có kích thước lớn hơn, hoàn chỉnh hơn, lượng tạp chất bị hấp phụ ít hơn.

Cộng kết trong. Có hai loại cộng kết trong là cộng kết do phản ứng giữa kết tủa với thuốc thử dư và cộng kết đồng hình.

Thuộc loại cộng kết thứ nhất là trường hợp kết tủa ion Zn^{2+} bằng dung dịch $K_4Fe(CN)_6$. Trong trường hợp này ion K^+ dư sẽ cùng với các ion Zn^{2+} tạo thành kết tủa $K_2Zn_3\ Fe(CN)_6$. Khả năng cùng kết tủa như thế của ion kim loại kiềm phụ thuộc vào kích thước và độ bị hiđrat hóa của nó. Ion càng nhỏ và bị hiđrat hóa càng yếu thì càng dễ nhập vào mạng lưới tinh thể của kết tủa. Mức độ dễ bị hiđrat hóa của các ion kim loại kiềm tăng theo chiều:

$$Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$$

vì vậy ion Cs^+ dễ bị cộng kết hơn cả.

Nguyên nhân của cộng kết đồng hình là do kết tủa và tạp chất là những chất đồng hình với nhau, nghĩa là chúng thuộc những chất có khả năng kết tinh cùng trong một mạng lưới tinh thể. Ví dụ, phèn nhôm không màu $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ đồng hình với phèn crom $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ có màu tím, khi cho chúng cùng kết tinh thì thu được những tinh thể có màu tím đậm nhạt tùy theo nồng độ tương đối của chúng.

Thông thường thì những ion kim loại có số phối trí và bán kính gần bằng nhau dễ thay thế nhau trong mạng lưới và không làm giảm độ bền của mạng lưới. Thí dụ Ra^{2+} (1,25Å) có bán kính gần bằng bán kính của Ba^{2+} (1,43Å) vì thế trong dung dịch Ba^{2+} tuy chỉ có chứa một lượng rất nhỏ Ra^{2+} nhưng khi làm kết tủa $BaSO_4$ bằng dung dịch axit sunfuric loãng thì kết tủa $RaSO_4$ sẽ cùng kết tủa với $BaSO_4$. Ion Ca^{2+} (1,05Å) có bán kính nhỏ hơn nên không thể cùng kết tinh trong một mạng lưới.

Cộng kết cơ học

Những tinh thể của kết tủa mới hình thành thường chưa có mạng tinh thể hoàn chỉnh, nên thường có các khe hở hoặc chỗ trống chứa đầy nước có nhiều tạp chất. Ngoài ra, những tinh thể nhỏ khi kết hợp với nhau cũng chứa những tạp chất ở giữa. Các hiện tượng đó gọi là cộng kết cơ học.

Nội hấp

Trong quá trình tinh thể lớn lên các tạp chất do chúng mới hấp phụ khi mới hình thành có thể đi vào bên trong những tinh thể lớn. Hiện tượng đó gọi là nội hấp. Trong trường hợp này thứ tự trộn lẫn thuốc thử ảnh hưởng đến sự hấp phụ của kết tủa. Thí dụ khi thêm dần dung dịch H_2SO_4 vào dung dịch $BaCl_2$ thì trong quá trình tinh thể $BaSO_4$ lớn lên, các ion Ba^{2+} còn trong dung dịch sẽ bị hấp phụ và kéo theo chúng các ion Cl–. Ion SO_4^{2-} của thuốc thử sẽ đẩy các ion Cl– đã bị hấp phụ, nhưng một lượng nào đó của Cl– vẫn còn bị hấp phụ. Ngược lại, nếu thêm dần dung dịch $BaCl_2$ vào dung dịch H_2SO_4 thì tinh thể $BaSO_4$ trong quá trình lớn lên sẽ hấp phụ các ion SO_4^{2-} còn dư và kéo theo cation có trong dung dịch.

Kết tủa theo

Có những ion chỉ có thể kết tủa trên bề mặt kết tủa của ion khác khi để lâu kết tủa đó trong dung dịch. Thí dụ, nếu đem lọc ngay CuS được kết tủa bằng H_2S từ dung

dịch muối Cu(II) có lẫn ion Zn^{2+} thì được CuS tinh khiết. Nhưng nếu để lâu kết tủa CuS trong dung dịch thì kết tủa đó sẽ lẫn ZnS, vì nồng độ của ion S^{2-} bị hấp phụ trên bề mặt kết tủa tăng dần lên có thể làm kết tủa ZnS.

Cách làm giảm cộng kết

Như trên đã thấy, cộng kết và kết tủa theo là những nguyên nhân làm bẩn kết tủa. Do đó, khi tiến hành kết tủa phải tìm cách ngăn ngừa hoặc hạn chế các nguyên nhân đó.

Để làm giảm cộng kết ngoài, cần làm giảm diện tích bề mặt kết tủa, tức là tìm điều kiện kết tủa để tạo nên các tinh thể lớn. Quá trình kết tủa gồm hai giai đoạn: giai đoạn tạo mầm tinh thể và giai đoạn mầm tinh thể lớn dần lên. Muốn thu được kết tủa có tinh thể lớn phải tạo điều kiện giảm số mầm tinh thể. Như vậy, trong quá trình kết tủa phải làm sao giữ dung dịch ở trạng thái ít quá bão hòa để dung dịch không thể có nhiều tinh thể được tạo thành trong cùng một lúc. Để cho dung dịch ít quá bão hòa thì:

- Dung dịch chất định kết tủa và dung dịch thuốc thử phải khá loãng.

- Cần thêm từ từ từng giọt thuốc thử vào dung dịch chứa ion cần kết tủa, đặc biệt khi bắt đầu tiến hành kết tủa.

- Cần khuấy đều dung dịch trong quá trình kết tủa để tránh hiện tượng quá bão hòa từng chỗ.

- Làm tăng độ tan của kết tủa, vì độ tan càng lớn thì mức độ quá bão hòa càng nhỏ.

Thí dụ, để kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng kết tủa tinh thể CaC_2O_4, thì người ta thường thêm axit HNO_3 vào dung dịch phân tích để làm tăng độ tan của kết tủa trước khi thêm thuốc thử là dung dịch axit oxalic $H_2C_2O_4$. Sau khi thêm thuốc thử vào dung dịch phân tích đã được đun nóng trước, người ta thêm dần từng giọt dung dịch NH_3 vào đồng thời khuấy đều hỗn hợp đến khi pH của dung dịch là 5,5; làm như vậy thì kết tủa CaC_2O_4 sẽ kết tủa hoàn toàn và tạo nên những tinh thể đủ lớn. Nhưng dù sao vẫn còn một ít tinh thể có kích thước rất nhỏ có thể lọt qua giấy lọc, vì vậy người ta thường để yên kết tủa trong dung dịch qua một đêm, làm cho tinh thể nhỏ tan ra lại kết tủa vào tinh thể lớn làm chúng có kích thước tăng lên nữa. Quá trình này được gọi là quá trình làm muồi kết tủa.

Sự cộng kết phụ thuộc vào bản chất của ion bị cộng kết, do đó, có thể làm giảm sự cộng kết bằng cách thay đổi bản chất của ion. Chẳng hạn khử ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} để nó ít cộng kết với $BaSO_4$, hoặc dùng chất tạo phức để tạo phức nhằm che ion bị cộng kết.

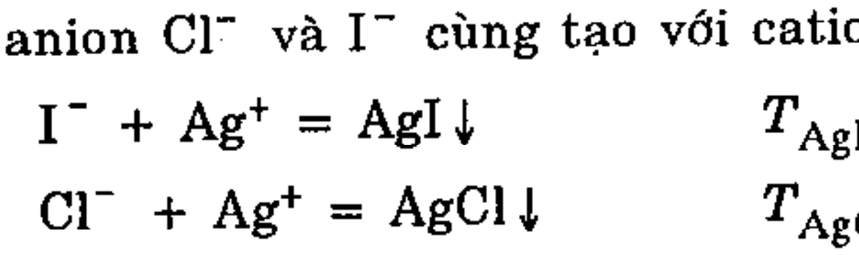
Cộng kết là quá trình thuận nghịch, nên có thể rửa kết tủa nhiều lần bằng dung dịch thích hợp để loại bớt chất bị cộng kết.

Đối với trường hợp cộng kết trong, tạp chất nằm trong lòng kết tủa, nên không loại được bằng cách rửa. Trong trường hợp này ta nên kết tủa lại nhiều lần, vì mỗi lần kết tủa lại lượng tạp chất sẽ giảm đi. Thí dụ, để loại bớt ion Mg^{2+} cộng kết trong kết tủa CaC_2O_4, người ta hòa tan kết tủa đó trong dung dịch HCl, sau đó trung hòa axit để kết tủa lại CaC_2O_4. Sau mỗi lần kết tủa lại nồng độ ion Mg^{2+} sẽ giảm đi đáng kể. Nếu kết tủa lại vài lần thì thường thu được kết tủa tinh khiết.

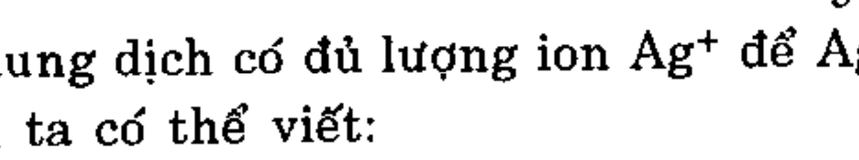
7.5. Kết tủa phân đoạn

Nếu hai ion X_1 và X_2 cùng tạo với ion M hai hợp chất ít tan có tích số tan khác nhau nhiều thì ta có thể tiến hành kết tủa lần lượt từng ion một.

Thí dụ, các anion Cl^- và I^- cùng tạo với cation Ag^+ hai kết tủa ít tan:

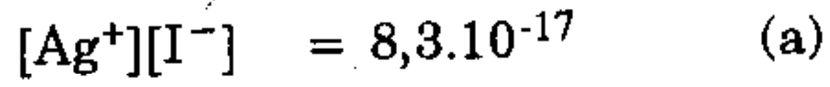


$$I^- + Ag^+ = AgI\downarrow \qquad T_{AgI} = 8{,}3.10^{-17}$$

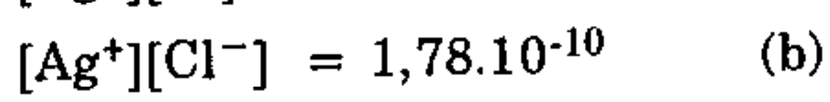


$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow \qquad T_{AgCl} = 1{,}78.10^{-10}$$

Nếu trong dung dịch có đủ lượng ion Ag^+ để AgI và AgCl cùng kết tủa, thì theo quy luật tích số tan, ta có thể viết:



$$[Ag^+][I^-] = 8{,}3.10^{-17} \qquad (a)$$



$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}78.10^{-10} \qquad (b)$$

Chia (a) cho (b) sẽ được:

$[I^-]/[Cl^-] = 4{,}66.10^{-7}$ tức là, khi trong dung dịch có cả hai kết tủa AgI và AgCl thì tỷ số $[I^-]/[Cl^-]$ luôn luôn bằng $4{,}6.10^{-7}$.

Nếu nồng độ Ag^+ trong dung dịch chỉ đủ để kết tủa AgI thì khi $[I^-]$ chưa giảm xuống đến giá trị $4{,}66.10^{-7}$ $[Cl^-]$ thì AgCl chưa kết tủa. Hay nói cách khác, khi AgCl kết tủa thì AgI đã kết tủa thực tế hoàn toàn. Giả thiết nồng độ ban đầu của Cl^- lớn gấp 100 lần nồng độ của I^-. Khi Cl^- bắt đầu kết tủa, nồng độ I^- đã giảm xuống còn:

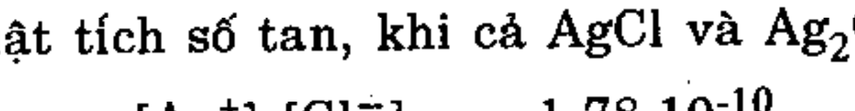
$4{,}66.10^{-7}\,C_{Cl}$ vì $C_{Cl} = 10^2\,C_I$, nên khi AgCl bắt đầu kết tủa thì nồng độ I^- đã giảm xuống chỉ còn:

$$\frac{4{,}66.10^{-7}C_{Cl}}{10^{-2}C_{Cl}}.100 = 0{,}0047\ \%C_{I^-}$$

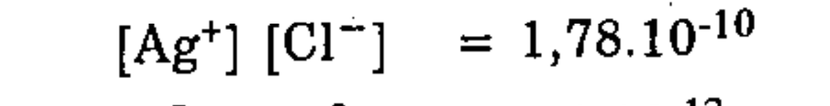
tức là có thể coi như ion I^- đã kết tủa hoàn toàn. Như vậy, là có thể lần lượt kết tủa các ion I^- và Cl^- từ hỗn hợp của chúng bằng ion Ag^+. Sự làm kết tủa hai ion bằng một ion thứ ba gọi là sự kết tủa phân đoạn.

Thí dụ: cho dung dịch hỗn hợp ion Cl^- nồng độ 0,1M và CrO_4^{2-} nồng độ 0,01M. Tính nồng độ của ion Cl^- còn lại trong dung dịch khi thêm dung dịch Ag^+ vào hỗn hợp đó đến khi Ag_2CrO_4 (màu đỏ nâu) bắt đầu kết tủa. Biết các tích số tan $T_{AgCl} = 1{,}78.10^{-10}$ và $T_{Ag_2CrO_4} = 1{,}1.10^{-12}$.

Theo quy luật tích số tan, khi cả AgCl và Ag_2CrO_4 cùng kết tủa thì:

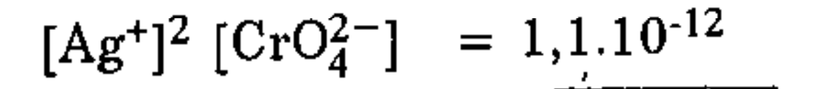


$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}78.10^{-10} \qquad (a)$$



$$[Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = 1{,}1.10^{-12} \qquad (b)$$

hoặc



$$[Ag^+]\sqrt{[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{1{,}1.10^{-12}} = 10^{-6} \qquad (c)$$

Chia (a) cho (c), ta có: $\dfrac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \dfrac{1{,}78.10^{-10}}{\sqrt{1{,}1.10^{-12}}} = 1{,}8.10^{-4}$

Khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa, $[CrO_4^{2-}] = 0{,}01$, nên $[Cl^-] = 1{,}8.10^{-4}.10^{-2} = 1{,}8.10^{-5}$ mol/*l* tức là bằng 0,018% nồng độ ban đầu của Cl^-. Như vậy có thể kết tủa phân đoạn Cl^- và CrO_4^{2-} hay là dùng ion CrO_4^{2-} làm chất chỉ thị cho sự kết tủa hoàn toàn ion Cl^- bằng ion Ag^+.

7.6. Kết tủa keo

Có những trường hợp khi tích số nồng độ của các ion tạo kết tủa đã vượt quá giá trị của tích số tan nhưng kết tủa không được tạo thành và lắng xuống mà tạo thành một dung dịch những hạt nhỏ lơ lửng trong dung môi gọi là *dung dịch keo*.

Khác với các dung dịch thực, dung dịch keo bị đục dưới ánh sáng phản chiếu, đặc biệt khi quan sát các dung dịch keo trên một nền màu sẫm. Sở dĩ như vậy, vì các hạt keo có kích thước lớn hơn kích thước các phần tử dung môi rất nhiều và các hạt keo đó có khả năng phân tán các tia sáng. Tuy vậy, kích thước các hạt keo vẫn còn nhỏ, nên khi lọc chúng có thể lọt qua giấy lọc. Nguyên nhân chất kết tủa tạo thành các dung dịch keo mà không tạo thành kết tủa là do các hạt keo tích điện. Thí dụ trong quá trình kết tủa AgCl, nếu thêm lượng dư dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch NaCl thì các hạt AgCl sẽ hấp phụ ion Ag^+: $(AgCl)_xAg_yy^+$, các cation này cùng mang điện tích dương nên đẩy nhau, kết tủa vì thế không lớn lên được. Muốn kết tủa AgCl vốn lại lắng xuống, thì phải trung hòa bớt điện tích dương, bằng cách thêm vào chất điện ly thích hợp (thí dụ: thêm dung dịch HNO_3 loãng và đun nóng dung dịch để các anion NO_3^- trung hòa các điện tích dương của các hạt keo). Khi thêm chất điện ly thích hợp vào, các hạt keo sẽ kết hợp lại và kết tủa lắng xuống, hiện tượng đó gọi là sự đông tụ keo. Khi keo đông tụ, dung dịch trở nên trong suốt.

Những chất ưa nước như silic oxit (SiO_2) thường có khuynh hướng tạo nên các dung dịch keo vì các hạt keo không những bền do mang điện tích cùng dấu mà còn bị bao bọc bởi một lớp vỏ dung môi. Do đó, dung dịch keo SiO_2 sau khi đã được axit hóa bằng dung dịch HCl, phải được đun đến cạn khô thậm chí trong một số trường hợp phải nung ở nhiệt độ cao trên 100°C thì lớp vỏ hiđrat bọc keo mới bị phá vỡ.

Cũng có thể làm đông tụ keo bằng cách thêm vào dung dịch đó một dung dịch keo khác tích điện trái dấu, chẳng hạn để làm đông tụ keo H_2SiO_3 là keo âm, người ta thêm gielatin vào vì nó là keo dương.

Khi rửa kết tủa keo, chất điện li dùng làm chất đông tụ keo bị loại bớt một phần, kết tủa có thể trở lại trạng thái keo, hiện tượng này được gọi là sự *tái keo* hoặc sự *pepti hóa*. Để tránh hiện tượng này khi rửa các kết tủa keo người ta thường chọn chất điện li thích hợp để rửa kết tủa.

CHƯƠNG 8

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

8.1. Nguyên tắc chung của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên việc sử dụng các phản ứng tạo thành các hợp chất khó tan (kết tủa). Các phản ứng kết tủa được sử dụng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Kết tủa được tạo thành trong phản ứng chuẩn độ phải thực tế không tan, tức là phản ứng phải hoàn toàn và theo một tỉ lượng xác định.

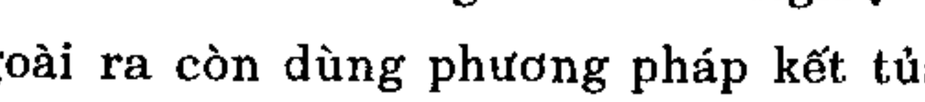
- Tốc độ tạo thành kết tủa phải đủ lớn, tức là không tạo thành dung dịch quá bão hòa.

- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là ảnh hưởng của các quá trình cộng kết, hấp phụ, kết tủa theo phải không đáng kể.

- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương.

Tuy số lượng các phản ứng kết tủa rất nhiều nhưng chúng thường không thỏa mãn các yêu cầu trên, nên đa số các phản ứng đó chỉ được áp dụng trong phân tích định tính còn rất ít được áp dụng trong phân tích định lượng. Trong thực tế phân tích, người ta thường chỉ sử dụng các phương pháp chuẩn độ kết tủa sau:

- Phương pháp bạc, trong đó dùng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ để chuẩn độ các ion halogenua Cl^-, Br^-, I^- và thioxianat SCN^-.



$$Ag^+ + X^- = AgX\downarrow$$

Ngoài ra còn dùng phương pháp kết tủa tạo thành các muối ít tan của Hg(I) như Hg_2Cl_2, Hg_2I_2 và phản ứng tạo thành kết tủa $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Nhưng ở đây chúng ta

chỉ xét đến phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa có nhiều ứng dụng thực tiễn nhất.

8.2 Phương trình đường chuẩn độ các halogenua

Giả sử chuẩn độ V_o ml dung dịch chứa anion halogenua X^- nồng độ C_o (mol/l) bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ nồng độ C(mol/l).

Phương trình phản ứng chuẩn độ:

$$Ag^+ + X^- = AgX\downarrow \qquad (a)$$

Khi thêm vào dung dịch phân tích V ml dung dịch chuẩn để (a) xảy ra thì các ion Ag^+ và X^- có nồng độ cân bằng liên hệ với nhau bằng các phương trình sau:

$$[Ag^+][X^-] = T_{AgX} \qquad (1)$$

$$[X] + U = \frac{C_oV_o}{V_o + V} \qquad (2)$$

$$[Ag^+] + U = \frac{C.V}{V_o + V} \qquad (3)$$

trong đó, U là số mol kết tủa ứng với 1 lít dung dịch.

Đặt $F = \frac{C.V}{V_o + V}$ tức là phần lượng anion X^- đã được chuẩn độ rồi lấy (3) trừ đi (2) và nhân hai vế của phương trình nhận được với $\frac{C_oV_o}{V_o + V}$, ta được:

$$\frac{C.V - C_oV_o}{C_oV_o} = F - 1 = ([Ag^+] - [X^-])\frac{V_o + V}{C_oV_o} \qquad (8.1)$$

hoặc

$$F - 1 = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]}\right)\frac{V_o + V}{C_oV_o} \qquad (8.1')$$

Các phương trình (8.1) và (8.1') trên dùng để vẽ đường định phân tức là đường biểu diễn sự phụ thuộc của pAg (tức là $-\log[Ag^+]$ hoặc pX tức là $-\log[X^-]$) theo V hoặc theo F. Các phương trình đó là phương trình bậc 2 của $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$, nhưng chúng sẽ được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Trước và xa điểm tương đương, do kết tủa khó tan, $[Ag^+]$ rất nhỏ so với $[X^-]$ có thể coi như không đáng kể, nên (8.1) được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = -[X^-] \cdot \frac{V_o + V}{C_oV_o}$$

hoặc

$$F - 1 = -\frac{T_{AgX}}{[Ag^+]}\frac{V_o + V}{C_oV_o}$$

$$[Ag^+] = \frac{T_{AgX}}{1 - F}\frac{V_o + V}{C_oV_o} \qquad (8.2)$$

Tại điểm tương đương, tức là khi $CV = C_oV_o$, $F = 1$, ta có:

$$[Ag^+] = [X^-] = \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \quad (8.3)$$

Sau và tương đối xa điểm tương đương khi lượng dư Ag^+, X^- rất nhỏ, coi như không đáng kể, ta có:

$$F - 1 = [Ag^+]\frac{V_o + V}{C_oV_o}$$

$$[Ag^+] = (F - 1)\frac{C_oV_o}{V_o + V} \quad (8.4)$$

Rất sát điểm tương đương ta không bỏ qua được $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$, nên phải giải phương trình (8.1) hoặc (8.1').

Thí dụ. Vẽ đường định phân chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl 0,1 M bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1M.

Để vẽ đường định phân trong thí dụ này ta tính pAg hoặc pCl theo F.

Khi $F = 0,999$ ta áp dụng công thức (8.2) để tính pAg và từ pAg tính pCl.

Khi $F = 0,01$ ta dùng công thức (8.4). Ở rất sát điểm tương đương nếu muốn tính ta dùng các công thức (8.1) và (8.1').

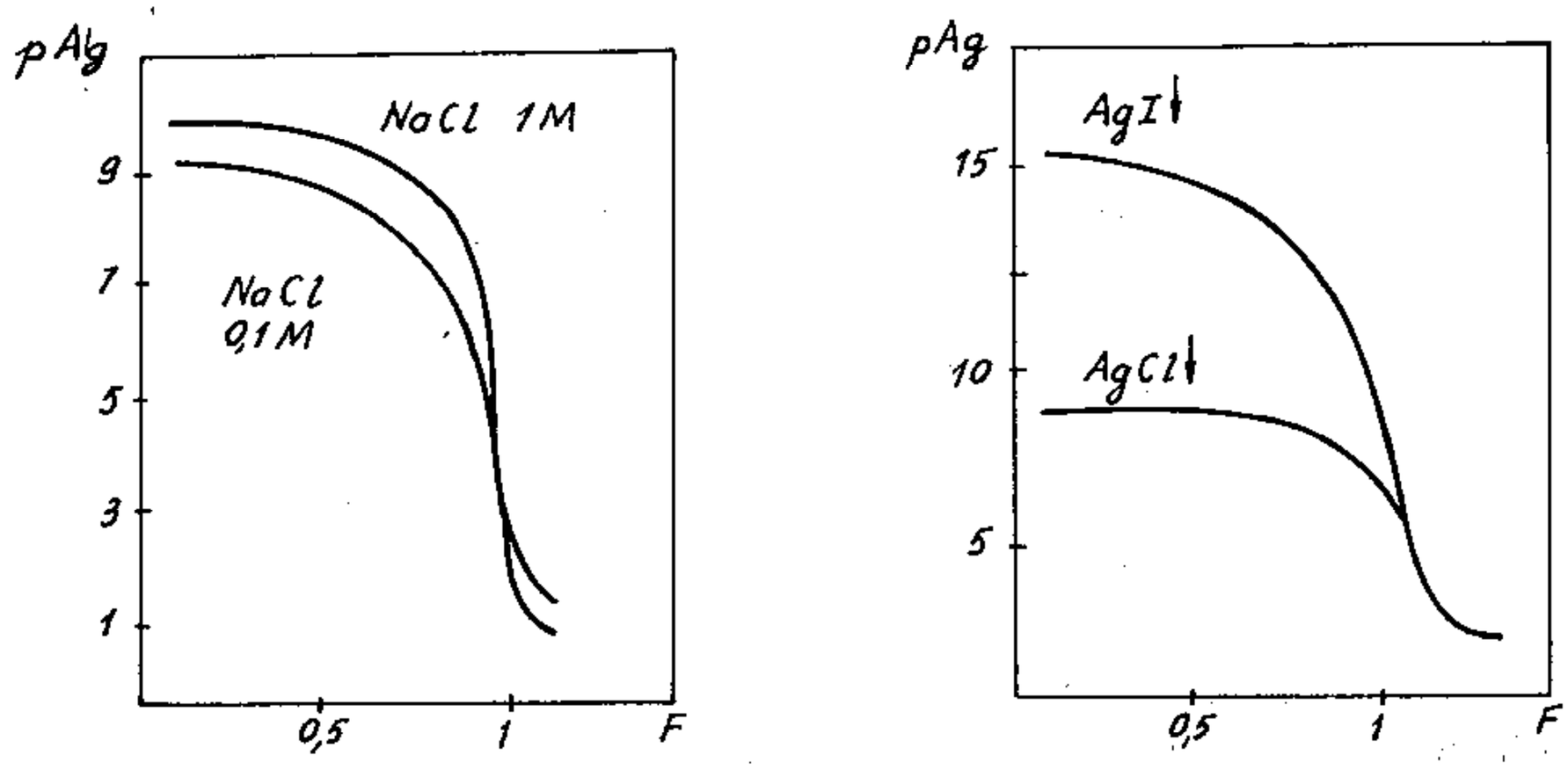
Trên bảng 8.1 là các giá trị đã tính được của pAg, pCl và pI khi chuẩn độ các dung dịch Cl^-, I^- bằng các dung dịch $AgNO_3$ cùng nồng độ.

Bảng 8.1. **Chuẩn độ dung dịch Cl^- và I^- bằng các dung dịch $AgNO_3$ cùng nồng độ**

F	Cl^- 0,1 M		Cl^- 1,0 M		I^- 0,1 M	
	pCl	pAg	pCl	pAg	pI	pAg
0,50	1,48	8,52	0,48	9,52	1,48	14,52
0,9	2,28	7,72	1,28	8,72	2,28	13,72
0,99	3,30	6,70	2,30	7,70	3,30	12,70
0,999	4,30	5,70	3,30	6,70	4,30	11,70
1,000	5,00	5,00	5,00	5,00	8,00	8,00
1,01	6,70	3,30	7,70	2,30	12,70	3,30
1,10	7,70	2,30	8,70	1,30	13,70	2,30
1,50	7,79	0,03	7,67	0,33	15,67	0,33

8.3. Đường định phân (xem hình 8.1)

Ta thấy các đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ cùng nồng độ là các đường có bước nhảy (theo pAg) tại vùng sát điểm tương đương và đường định phân đối xứng qua điểm tương đương. Tại điểm tương đương nồng độ của các ion tạo nên kết tủa bằng nhau. Nồng độ dung dịch càng lớn, tích số tan của kết tủa càng bé thì bước nhảy pAg tại điểm tương đương càng lớn.



Hình 8.1. **Đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng các dung dịch chuẩn $AgNO_3$ cùng nồng độ.**

8.4. Sai số chuẩn độ

Cũng như trong phương pháp trung hòa, để tính sai số chỉ thị ta sử dụng phương trình đường định phân là tiện lợi nhất.

Phương trình tổng quát để tính sai số chỉ thị là:

$$S = F_c - 1 = ([Ag^+]_c - [X^-]_c)\frac{V_o + V}{C_o V_o} \qquad (8.5)$$

Phương trình đó có thể được đơn giản hóa. Nếu dùng chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = -[X^-]_c\frac{V_o + V}{C_o V_o} = -\frac{T_{AgX}}{[Ag^+]_c}\frac{V_o + V}{C_o V_o} \qquad (8.6)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = [Ag^+]_c\frac{V_o + V}{C_o V_o} \qquad (8.7)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ ở sát điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]_c}\right)\frac{C_o + C}{C_o C} \qquad (8.8)$$

Thí dụ 1

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Cl^- 0,1 M bằng dung dịch chuẩn Ag^+ cùng nồng độ nếu kết thúc chuẩn độ khi pAg = 4,3. Lấy tích số tan của AgCl là 10^{-10}.

Kết thúc chuẩn độ khi pAg = 4,3 tức là khi $[Ag^+] = 5.10^{-5}$. Áp dụng phương trình (8.8), ta có:

$$S = \left(5.10^{-5} - \frac{10^{-10}}{5.10^{-5}}\right)\frac{0,1 + 0,1}{0,1.0,1} = 9,6.10^{-4}$$

tức là +0,1%

Thí dụ 2

Chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1M. Muốn sai số chuẩn độ không vượt quá 0,2% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pAg nào? Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

Ta phải tính pAg khi $F - 1 = \pm 0{,}002$.

Khi $F - 1 = -0{,}002$.

$$-0{,}002 = \left([Ag^+]_c - \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_c}\frac{0{,}1 + 0{,}1}{0{,}1.0{,}1}\right)$$

Giải ra, ta được $[Ag^+]_c = 1{,}0.10^{-6}$, tức pAg = 6,0.

Khi $F - 1 = +0{,}002$

$$+0{,}002 = \left([Ag^+]_c - \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_c}\frac{0{,}1 + 0{,}1}{0{,}1.0{,}1}\right)$$

Giải ra, ta được $[Ag^+]_c = 10^{-4}$, tức pAg = 4.

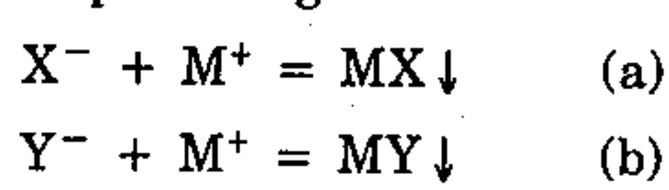
Vậy, phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pAg từ 4,0 đến 6,0 thì sai số không vượt quá 0,2%.

8.5. Chuẩn độ hỗn hợp

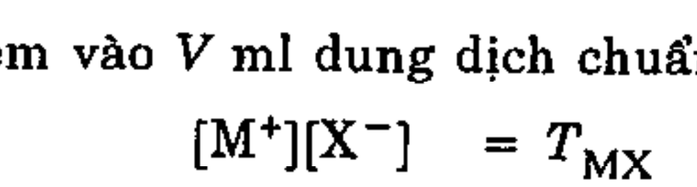
Trong một số trường hợp khi một ion, thí dụ Ag^+, tạo được kết tủa với 2 hoặc 3 ion khác mà hợp chất khó tan được tạo thành có tích số tan khác nhau nhiều thì các kết tủa đó sẽ xuất hiện lần lượt hoặc ta nói chúng kết tủa phân đoạn và ta có thể tiến hành chuẩn độ phân đoạn, thí dụ chuẩn độ hỗn hợp $Cl^- + Br^-$ hoặc $Cl^- + Br^- + I^-$ bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$.

Phương trình đường định phân

Ta hãy lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ V_o ml dung dịch hỗn hợp 2 anion X^- có nồng độ mol C_o và Y^- có nồng độ mol là C'_o bằng dung dịch chuẩn M^+ nồng độ C theo các phản ứng:



$$X^- + M^+ = MX\downarrow \qquad (a)$$



$$Y^- + M^+ = MY\downarrow \qquad (b)$$

Sau khi thêm vào V ml dung dịch chuẩn, ta có các phương trình sau:

$$[M^+][X^-] = T_{MX} \qquad (1)$$

$$[M^+][Y^-] = T_{MY} \qquad (2)$$

$$[X^-] + U_X = \frac{C_oV_o}{V_o + V} \qquad (3)$$

$$[Y^-] + U_Y = \frac{C'_oV_o}{V_o + V} \qquad (4)$$

$$[M^+] + U_X + U_Y = \frac{CV}{V_o + V} \qquad (5)$$

trong đó U_X và U_Y là số mol của các kết tủa MX và MY ứng với 1 lit dung dịch. Lấy phương trình (5) trừ đi các phương trình (4) và (3), ta có:

$$[M^+] - [X^-] - [Y^-] = \frac{CV - C_oV_o - C'_oV_o}{V_o + V} \quad (6)$$

Đưa $F = \frac{CV}{C_oV_o}$ vào bằng cách nhân cả hai vế với $\frac{V_o + V}{C_oV_o}$ ta có phương trình đường định phân:

$$F - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + ([M^+] - [X^-] - [Y^-]) \frac{V_o + V}{C_oV_o} \quad (8.9)$$

hoặc

$$F - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + \left([M^+] - \frac{T_{MX}}{[M^-]_c} - \frac{T_{MY}}{[M^+]}\right) \frac{V_o + V}{C_oV_o} \quad (8.10)$$

Phương trình (8.10) được dùng để tính sai số chuẩn độ:

$$S = F_c - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + \left([M^+]_c - \frac{T_{MX}}{[M^+]_c} - \frac{T_{MY}}{[M^+]}\right) \frac{V_o + V}{C_oV_o} \quad (8.11)$$

Thí dụ

Chuẩn độ 100 ml dung dịch hỗn hợp KBr 0,1 M + KCl 0,1 M bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1 M. Biết $T_{AgCl} = 10^{-10}$ và $T_{AgBr} = 10^{-12} \div 10^{-12,4}$.

a) Nếu kết thúc chuẩn độ khi pAg = 8,4 thì bao nhiêu % lượng AgBr đã được chuẩn độ?

b) Nếu kết thúc chuẩn độ khi pAg = 8,7 thì sai số chuẩn độ là bao nhiêu?

Vì $T_{AgBr} << T_{AgCl}$ nên khi thêm $AgNO_3$ vào thì AgBr sẽ kết tủa trước với Br^- ứng với X^- và Cl^- ứng với Y^- trong các phương trình mới thiết lập ở trên đây.

a) Kết thúc chuẩn độ khi pAg = 8,4 tức là $[Ag^+] = 10^{-8,4}$. Áp dụng phương trình (8.10) ta có:

$$F - 1 = \frac{0,1}{0,1} + \left(10^{-8,4} - \frac{10^{-12,4}}{10^{-8,4}} - \frac{10^{-10}}{10^{-8,4}}\right) \frac{0,1 + 0,1}{0,1.0,1} = 1,45$$

tức là 145% lượng KBr được chuẩn độ, nghĩa là lượng KBr thực tế đã được chuẩn độ hoàn toàn và 45% lượng Cl^- đã được chuẩn độ.

b) Áp dụng công thức (8.11), ta có:

$$S = \frac{0,1}{0,1} + \left(10^{-8,4} - \frac{10^{-12,4}}{10^{-8,7}} - \frac{10^{-10}}{10^{-8,7}}\right) \frac{0,1 + 0,1}{0,1.0,1} = -0,0004$$

tức 0,04%

8.6. Các chất chỉ thị dùng trong phương pháp bạc

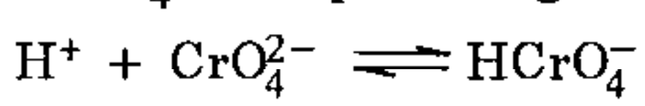
Phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa được sử dụng rộng rãi nhất trong các phương pháp kết tủa. Trong phương pháp này người ta dùng dung dịch $AgNO_3$ làm dung dịch chuẩn để định phân các anion Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-. Trong phương pháp bạc có thể dùng một số cách để xác định điểm cuối.

Phương pháp Mohr

Nhà hóa học Mohr đề nghị sử dụng dung dịch CrO_4^{2-} làm chất chỉ thị để xác định các anion Br^-, Cl^- bằng dung dịch chuẩn nitrat bạc vì ion Ag^+ tạo với anion CrO_4^{2-} một kết tủa màu đỏ nâu. Kết tủa này có độ tan lớn hơn độ tan của AgCl và AgBr. Nếu thêm vào dung dịch phân tích một ít dung dịch chứa ion CrO_4^{2-} với nồng độ thích hợp và chuẩn Cl^- hoặc Br^- bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ thì AgCl hoặc AgBr sẽ kết tủa trước và đến khi Ag_2CrO_4 màu đỏ nâu (đỏ gạch) bắt đầu kết tủa thì AgCl và/hoặc AgBr đã kết tủa hoàn toàn. Ta hãy tính nồng độ ion CrO_4^{2-} trong dung dịch phải bằng bao nhiêu để Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa tại điểm tương đương khi chuẩn độ Cl^- bằng dung dịch chuẩn Ag^+. Vì $T_{AgCl} = 10^{-10}$, nên tại điểm tương đương $[Ag^+] = 10^{-5}$. Nồng độ CrO_4^{2-} phải bằng:

$$\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = 0{,}02 \text{ M}$$

Nhưng với nồng độ này màu của cromat quá đậm, vì vậy người ta thường dùng nồng độ cromat là 0,005 M để sự xuất hiện màu đỏ gạch được rõ ràng. Phương pháp Mohr được dùng để định phân Cl^- và Br^- chứ không dùng để định phân I^- và SCN^- vì với các anion này sự hấp thụ xảy ra khá mạnh. Phương pháp Mohr được dùng để chuẩn độ ở những pH trong khoảng 6,5 ÷ 8,5 vì ở những pH thấp hơn nồng độ ion cromat sẽ giảm do tạo thành ion $HCrO_4^-$ theo phản ứng:



$$H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

còn ở những pH cao thì sẽ kết tủa Ag_2O khó tan màu đen.

Phương pháp FaJans

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp chất chỉ thị hấp phụ do nhà hóa học người Ba Lan đề nghị năm 1926. Theo FaJans một số chất màu hữu cơ như fluorexein hoặc eosin khi bị hấp phụ ở dạng anion trên bề mặt kết tủa tích điện dương sẽ bị biến dạng và thay đổi màu. Nếu thêm một lượng nhỏ chất chỉ thị fluorexein vào dung dịch clorua cần chuẩn độ, thì trước điểm tương đương do AgCl hấp phụ ion Cl^- tích điện âm, nên các hạt kết tủa không hấp phụ anion $Find^-$ của chất chỉ thị. Nhưng ngay sau điểm tương đương các hạt kết tủa AgCl sẽ hấp thụ cation Ag^+ tích điện dương, do đó sẽ hấp phụ anion của chất chỉ thị, nó bị biến dạng và đổi màu lục sang màu hồng. Chất chỉ thị này là một axit hữu cơ yếu có $pK_a = 8$, nên pH của dung dịch phân tích phải lớn hơn hay bằng 6,5 để anion $Find^-$ phân li ra đủ làm chất chỉ thị đổi màu rõ rệt. Nhưng pH của dung dịch phân tích không được vượt quá 10 vì kết tủa Ag_2O màu đen hình thành sẽ ngăn cản việc nhận ra điểm cuối. Nếu thay fluorexein bằng eosin (tetrabromo- fluorexein) là axit mạnh hơn fluorexein thì có thể dùng chất chỉ thị này (eosin) để chuẩn độ bromua, iođua và thioxianat tại những pH thấp hơn (4÷2). Tuy vậy, ta không thể dùng eosin làm chất chỉ thị để chuẩn độ clorua vì anion của chất chỉ thị này có thể đẩy Cl^- bị hấp thụ yếu hơn ra khỏi kết tủa ngay khi còn nhiều clorua trong dung dịch.

Khi dùng các chất chỉ thị hấp phụ nồng độ các halogenua phải nằm trong khoảng 0,005 ÷ 0,025 M vì nếu dung dịch phân tích loãng quá thì sự chuyển màu của chất chỉ thị không rõ ràng, còn nếu dung dịch khá đặc thì kết tủa bạc halogenua dễ vón cục ở

gần điểm tương đương làm giảm hiệu ứng hấp phụ gây khó khăn cho việc chuyển màu của chất chỉ thị.

Phương pháp Volhard

Nhà hóa học người Đức Jacob Volhard đề nghị dùng dung dịch chứa ion Fe(III) làm chất chỉ thị để chuẩn độ ion Ag^+ bằng dung dịch thioxianat SCN^-. Khi chuẩn độ hết bạc, ngay sau điểm tương đương lượng dư rất nhỏ ion SCN^- của dung dịch chuẩn tạo với ion Fe^{3+} một phức màu đỏ máu $FeSCN^{2+}$ làm dung dịch có màu hồng da cam trên nền kết tủa trắng AgSCN. Ưu điểm của phương pháp là tiến hành chuẩn độ được trong môi trường axit mạnh. Cần môi trường axit để chống sự thủy phân của ion Fe^{3+}. Phương pháp được áp dụng để chuẩn độ ngược 2 anion Cl^- và Br^-. Để xác định Cl^-, thêm vào dung dịch phân tích lượng dư dung dịch chuẩn $AgNO_3$ đã biết trước nồng độ. Lọc bỏ kết tủa AgCl rồi chuẩn độ lượng Ag^+ còn lại bằng dung dịch chuẩn thioxianat với chỉ thị là phèn sắt (III). Để định phân Br^-, sau khi thêm vào lượng dư dung dịch chuẩn $AgNO_3$ ta không cần lọc bỏ kết tủa AgBr vì độ tan của AgBr nhỏ hơn của AgSCN nên cứ để AgBr kết tủa ngay trong dung dịch phân tích rồi chuẩn độ lượng ion Ag^+ bằng dung dịch chuẩn SCN^- với chất chỉ thị sắt (III).

CHƯƠNG 9

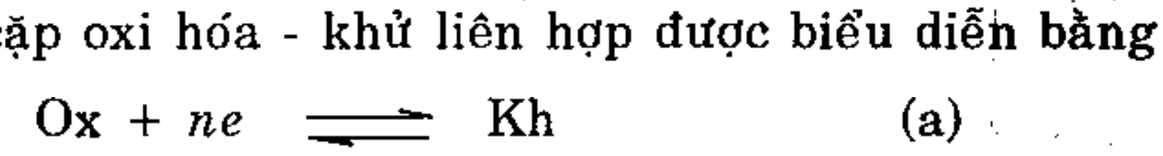
CHẤT OXI HÓA - KHỬ - PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ELECTRON

9.1. Định nghĩa

Chất oxi hóa là chất có khả năng nhận electron.

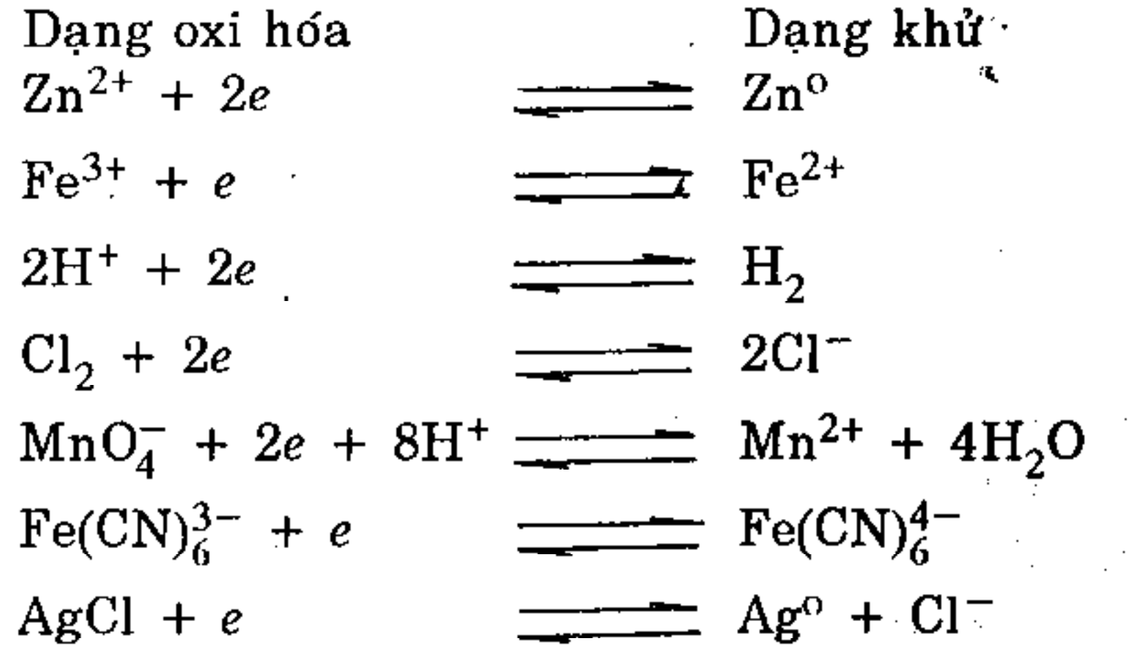
Chất khử là chất có khả năng cho electron.

Một chất oxi hóa sau khi đã nhận electron sẽ trở thành chất khử gọi là chất khử liên hợp với nó. Mối cặp oxi hóa - khử liên hợp được biểu diễn bằng phương trình:



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh \qquad (a)$$

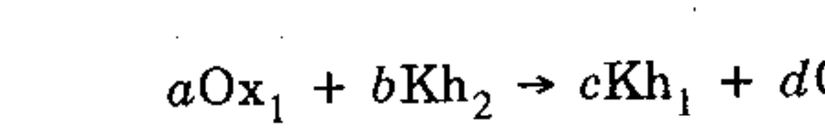
trong đó, Ox là chất oxi hóa; Kh là chất khử liên hợp với chất oxi hóa đó và n là số electron mà Ox nhận để trở thành Kh. Sau đây là một số thí dụ về cặp oxi hóa – khử liên hợp:



Dạng oxi hóa		Dạng khử
$Zn^{2+} + 2e$	$\rightleftharpoons$	Zn^{o}
$Fe^{3+} + e$	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}
$2H^{+} + 2e$	$\rightleftharpoons$	H_2
$Cl_2 + 2e$	$\rightleftharpoons$	$2Cl^{-}$
$MnO_4^{-} + 2e + 8H^{+}$	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 4H_2O$
$Fe(CN)_6^{3-} + e$	$\rightleftharpoons$	$Fe(CN)_6^{4-}$
$AgCl + e$	$\rightleftharpoons$	$Ag^{o} + Cl^{-}$

Electron không tồn tại ở trạng thái tự do trong dung dịch, do đó một chất chỉ thể hiện tính oxi hóa (hay khử) khi có một chất khử (hay oxi hóa) cho (hay nhận) electron của nó.

Phản ứng trao đổi electron giữa các chất tham gia phản ứng gọi là phản ứng oxi hóa - khử.



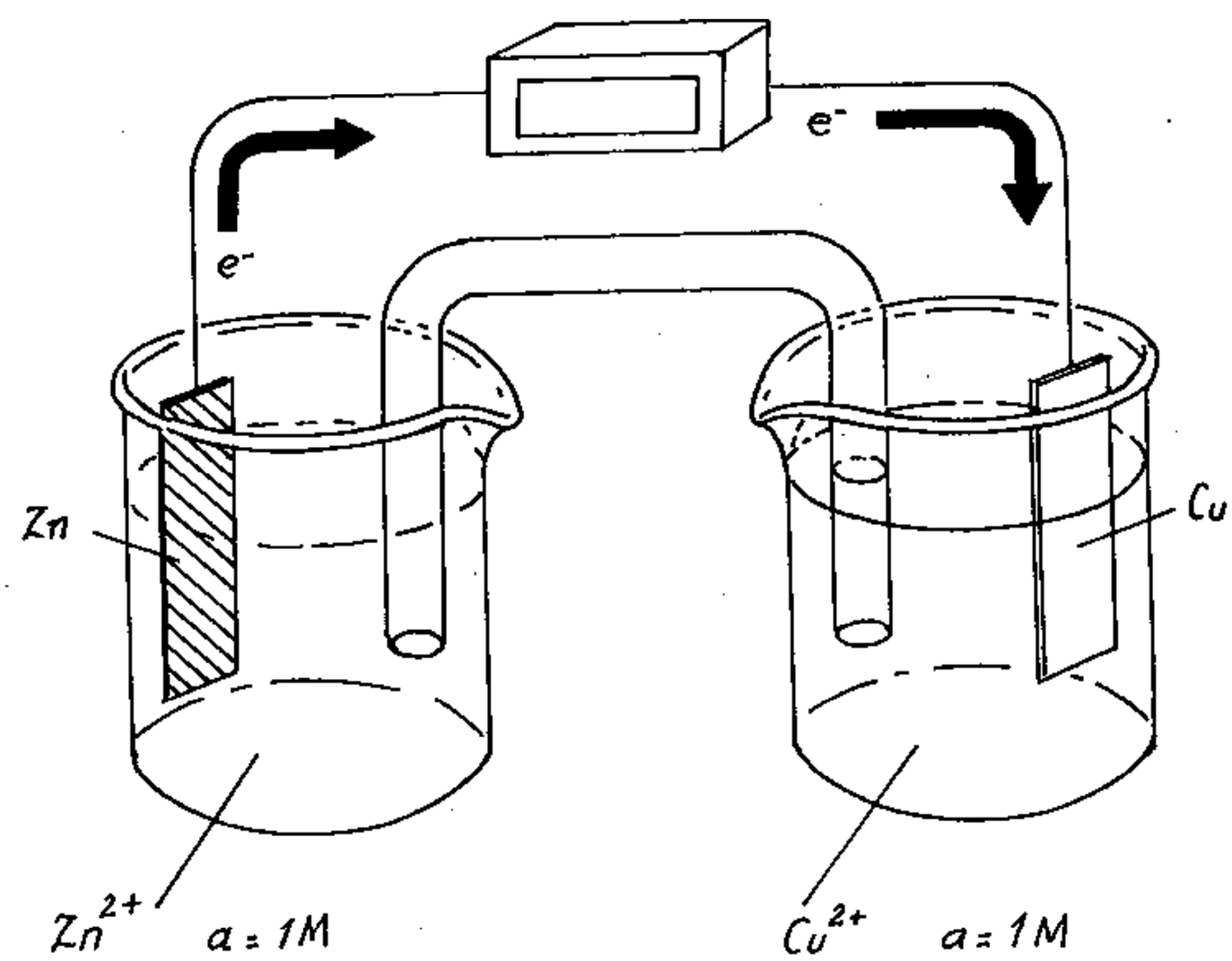
$$aOx_1 + bKh_2 \rightarrow cKh_1 + dOx_2 \qquad (b)$$

Thí dụ, khi nhúng một thanh kẽm kim loại Zn vào dung dịch đồng sunfat $CuSO_4$ sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa – khử giữa các ion Cu^{2+} và các nguyên tử Zn:

$$Zn^o + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Trong phản ứng đó, các ion Cu^{2+} nhận 2 electron của các nguyên tử Zn, ta nói nguyên tử Zn bị oxi hóa thành ion Zn^{2+} còn ion Cu^{2+} bị khử thành nguyên tử đồng Cu. Phản ứng oxi hóa – khử đó có tính chất hóa học.

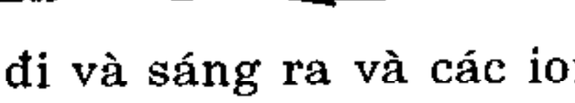
• Chúng ta có thể tiến hành một thí nghiệm điện hóa để chứng tỏ rằng trong phản ứng trên có sự chuyển electron từ chất khử là kẽm kim loại sang chất oxi hóa là ion Cu^{2+} để cách xa kẽm, hay nói một cách khác là có một dòng điện một chiều từ chất oxi hóa là ion Cu^{2+} sang chất khử là nguyên tử kẽm.



Hình 9.1. **Hệ điện hóa oxi hóa - khử Cu^{2+}- Zn^o.**

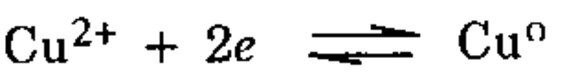
Đổ vào một bình có hai ngăn cách nhau bằng một màng xốp (hình 9.1) dung dịch $ZnSO_4$ vào một ngăn và dung dịch $CuSO_4$ vào ngăn kia. Nồng độ của hai dung dịch bằng nhau. Nhúng vào dung dịch $ZnSO_4$ một điện cực là kẽm kim loại và vào dung dịch $CuSO_4$ một điện cực là bản đồng kim loại. Nối hai cực đó bằng một dây dẫn qua một điện kế.

Chiều quay của kim điện kế chứng tỏ rằng có một dòng điện đi từ cực đồng sang cực kẽm. Điều đó có nghĩa là thế bên cực đồng lớn hơn thế bên cực kẽm và có một số dòng electron chuyển từ cực kẽm sang cực đồng. Sau một thời gian, kim điện kế trở về vị trí không, trong hệ không còn dòng điện. Đem các dung dịch ra phân tích, thì thấy nồng độ dung dịch $ZnSO_4$ tăng lên, nồng độ dung dịch $CuSO_4$ giảm đi và cực kẽm sáng ra còn cực đồng được phủ bởi một lớp đồng kim loại. Điều đó chứng tỏ rằng nguyên tử Zn ở cực bị oxi hóa thành cation Zn^{2+}, tan vào dung dịch:



$$Zn^o - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$$

do đó, cực kẽm bị mòn đi và sáng ra và các ion Cu^{2+} trong dung dịch bị khử thành Cu nguyên tử bám vào cực đó:



$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^o$$

Chiều của dòng điện trong thí nghiệm trên chứng tỏ rằng Cu^{2+} là chất oxi hóa trong hệ oxi hóa – khử liên hợp Cu^{2+}/Cu^o có thế cao hơn nên đã oxi hóa kẽm kim loại là chất khử của hệ Zn^{2+}/Zn^o có thế thấp hơn.

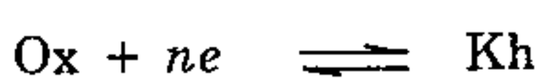
9.2. Cường độ chất oxi hóa và chất khử

Một chất càng dễ nhận electron thì có tính oxi hóa càng mạnh, ngược lại một chất nhường electron càng dễ thì có tính khử càng mạnh. Trong một cặp oxi hóa – khử liên hợp nếu chất oxi hóa càng mạnh thì chất khử liên hợp là chất khử càng yếu và ngược lại.

Để so sánh cường độ các chất oxi hóa và khử có thể làm thí nghiệm điện hóa như trên, vì khi thế của cặp này lớn hơn thế của cặp kia, thì chất oxi hóa của cặp đầu mạnh hơn chất oxi hóa của cặp sau và ngược lại, chất khử của cặp sau mạnh hơn chất khử của cặp đầu. Thí dụ, trong thí nghiệm trên, vì thế của cực đồng lớn hơn thế của cực kẽm, do đó ion Cu^{2+} là chất oxi hóa mạnh hơn ion Zn^{2+}, còn Zn là chất khử mạnh hơn Cu.

Như vậy, thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp có thể dùng làm đại lượng đo cường độ của cặp đó. Để tiện so sánh thế của các cặp oxi hóa – khử liên hợp khác nhau ta phải đo thế của chúng trong những điều kiện như nhau.

Thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp được xác định bằng phương pháp Nernst. Đối với hệ liên hợp đơn giản:



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

phương trình Nernst là:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}} \qquad (9.1)$$

trong đó: E là thế ozi hóa – khử (đo bằng von, V);

R là hằng số khí (8,331 jun);

T là nhiệt độ tuyệt đối;

F là điện tích Faraday (96500 C);

n là số electron trao đổi;

E^o là giá trị của E khi biểu thức sau logarit bằng 1;

a_{Ox} và a_{Kh} là hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử của hệ liên hợp.

Nếu thay R, F bằng giá trị của chúng, đổi logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì phương trình Nernst ở 25°C có dạng:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}} \qquad (9.2)$$

Trong trường hợp tổng quát, nếu một hệ oxi hóa – khử liên hợp được biểu diễn bằng phương trình:

$$aA + bB\downarrow + cC + ... + ne \rightleftharpoons mM + nN + ... \qquad (c)$$

thì phương trình Nernst có dạng sau:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_A^a\, a_C^c ...}{a_M^m\, a_N^n ...}$$

hoặc

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_A^a\, a_C^c ...}{a_M^m\, a_N^n ...} \quad (\text{ở } 25^oC) \qquad (9.3)$$

trong đó (phương trình (c)), B là chất rắn, hoạt độ của nó được coi bằng 1, nên không có mặt trong phương trình Nernst.

Sau đây là những thí dụ về một số hệ oxi hóa – khử liên hợp đối với một số hệ:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^o\downarrow$$

$$E = E^o_{Cu^2/Cu} + \frac{0,059}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^o_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn}^{2+}}$$

Trong phương trình của hệ MnO_4^-, H^+/Mn^{2+} không có hoạt độ của nước vì nước là dung môi, hoạt độ của nó là hằng số, nên được đưa vào đại lượng E^o.

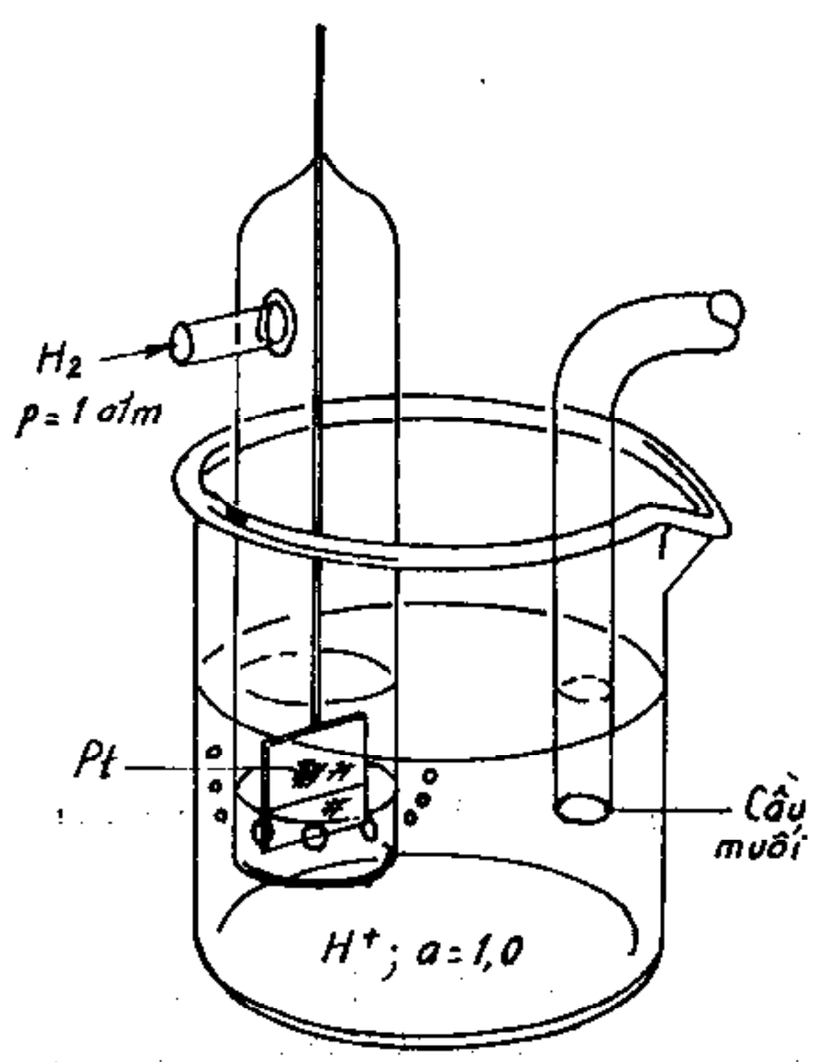
Trong phương trình Nernst, đại lượng E^o là hằng số và được gọi là thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn, E^o chỉ phụ thuộc vào bản chất của hệ oxi hóa – khử liên hợp chứ không phụ thuộc vào hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử của cặp. Vì vậy, có thể dựa vào đại lượng thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn E^o của các cặp để so sánh cường độ của chất oxi hóa và chất khử của các cặp.

Trong thực tế ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp mà chỉ xác định được giá trị tương đối của nó so với cặp khác. Vì vậy để so sánh thế của các cặp oxi hóa – khử liên hợp với nhau thì cần phải xác định giá

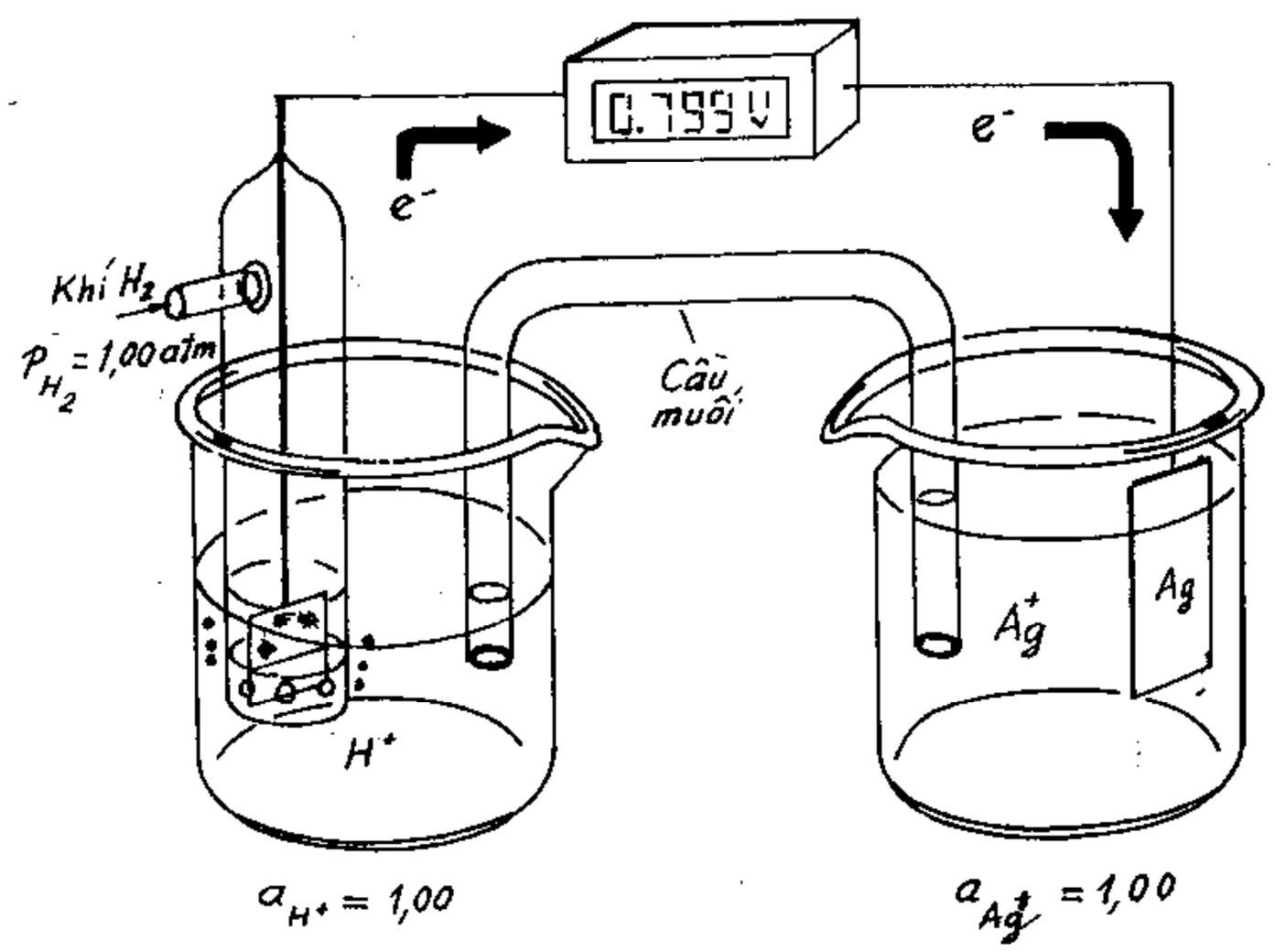
trị tương đối thế của các cặp đó so với thế của một cặp oxi hóa - khử liên hợp được quy ước dùng làm chuẩn có giá trị thế bằng không.

Người ta quy ước thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của cặp $2H^+/H_2$ bằng không, và để đo thế oxi hóa khử tiêu chuẩn của các cặp khác người ta đã chế ra cực hiđro tiêu chuẩn.

Cực hiđro tiêu chuẩn là hệ gồm có một bản Pt phủ một lớp muội Pt tinh khiết (để có thể hấp phụ lên lớp đó khí H_2 đến bão hòa) nhúng vào dung dịch axit HCl có hoạt độ ion H^+ = 1 bão hòa khí hiđro và áp suất riêng phần của khí hiđro là 1 atm. Trên hình 9.2 là một cực hiđro tiêu chuẩn thường được sử dụng trong các phòng thí nghiệm để xác định thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử liên hợp.

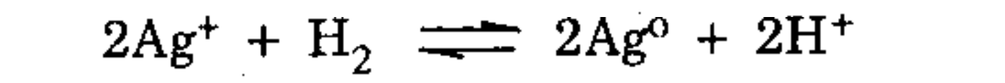


Hình 9.2. Cực hiđro tiêu chuẩn.



Hình 9.3. Hệ điện hóa gồm cực Ag^+/Ag^o và cực hiđro tiêu chuẩn.

Để xác định thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của cặp Ag^+/Ag^o, người ta thiết lập một hệ điện hóa gồm cực hiđro tiêu chuẩn và cực bạc là một hệ điện cực bạc kim loại nhúng vào dung dịch muối bạc có hoạt độ a_{Ag^+} = 1 mol/*l*. Nối hai cực bằng một cầu muối là dung dịch aga-aga bão hòa chất điện li là KNO_3 để dẫn điện (hình 9.3). Đo thế hiệu của hai cực đó được giá trị 0,799 V. Vì thế của cực hiđro tiêu chuẩn bằng 0, nên thế của cực bạc là +0,799 V. Dấu "+" chỉ rằng thế của cặp Ag^+/Ag^o lớn hơn thế của cặp $2H^+/H_2$, vì trong phản ứng ion Ag^+ oxi hóa H_2 theo phương trình:

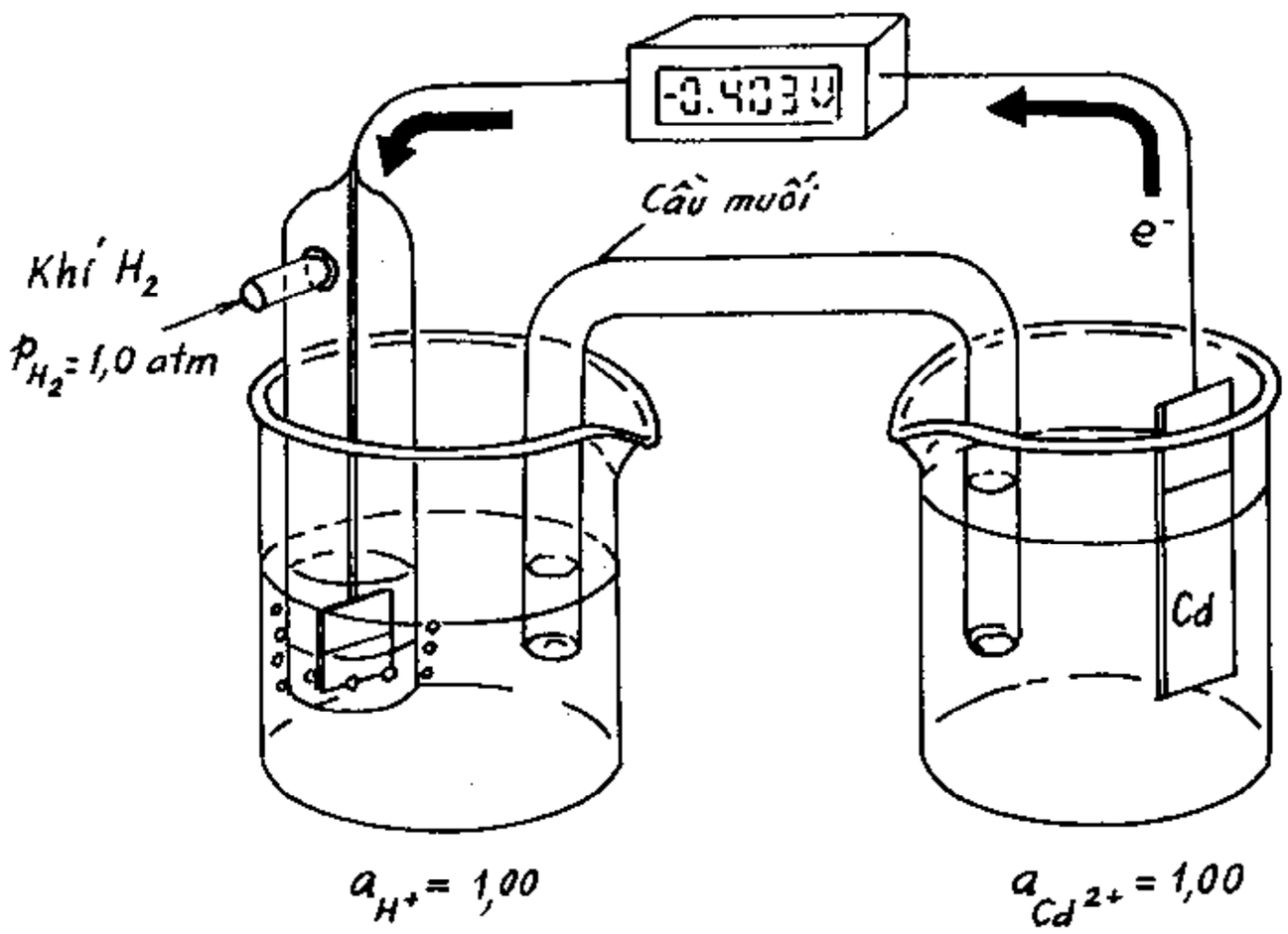


$$2Ag^+ + H_2 \rightleftharpoons 2Ag^o + 2H^+$$

Thế của cặp Cd^{2+}/Cd^o = -0,403 V. Dấu trừ chỉ thế của cặp này thấp hơn thế của cực hiđro tiêu chuẩn, hay nói cách khác trong thí nghiệm điện hóa (hình 9.4) electron di chuyển từ bên phía cực cadimi sang phía cực hiđro tiêu chuẩn, nghĩa là phản ứng xảy

ra như sau:

$$2H^+ + Cd^o = Cd^{2+} + H_2$$



Hình 9.4. **Hệ điện hóa gồm cực hiđro tiêu chuẩn và cực Cd^{2+}/Cd^o .**

9.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi – khử. Thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện

Trong thực tế chất oxi hóa và chất khử của một cặp liên hợp thường tham gia vào những phản ứng khác, như phản ứng axit - bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa. Do đó, đối với các chất oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện để đặc trưng cho cường độ của chúng nằm trong những điều kiện cụ thể.

9.3.1. Ảnh hưởng của độ axit

Khi ion H^+ tham gia vào quá trình oxi hóa – khử và qui ước thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn là thế xác định trong điều kiện tỉ số hoạt độ dạng oxi hóa và dạng khử bằng 1, thì thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Thế tiêu chuẩn E^o ghi trong các tài liệu chuyên khảo thường là thế được xác định khi hoạt độ H^+ bằng 1 mol/*l* tức là khi pH = 0. Từ E^o đó có thể suy ra thế tiêu chuẩn ở các pH khác, gọi là *thế tiêu chuẩn điều kiện* E'_o.

Thí dụ. Tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} trong môi trường hiđro cacbonat, nghĩa là trong dung dịch có pH = 8,0, biết thế tiêu chuẩn của cặp đó E^o trong dung dịch có pH = 0 là +0,57 V.

Đối với cặp oxi hóa – khử này, có thể xảy ra phản ứng:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

Thế oxi hóa – khử của cặp tuân theo phương trình:

$$E = E^o + \frac{0,059}{2}\log a^2_{H^+} + \frac{0,059}{2}\log\frac{a_{AsO_4}}{a_{AsO_3}}$$

Để đơn giản hóa từ nay trong phương trình Nernst ta thay hoạt độ bằng nồng độ, vậy:

$$E = E^o + \frac{0,059}{2}\log [H^+]^2 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]}$$

Thế tiêu chuẩn điều kiện, khi pH = 8 là thế khi:

$$AsO_4^{3-} = AsO_3^{3-} \quad \text{và} \quad [H^+] = 10^{-8}$$

$$E'_o = E^o + \frac{0,059}{2}\log(10^{-8})^2 = 0,57 + \frac{0,059}{2}(-8 \times 2) = +0,10\ V$$

Như vậy, khi pH càng tăng thì thế tiêu chuẩn càng giảm, nghĩa là khả năng oxi hóa của AsO_4^{3-} giảm khi pH tăng, còn khả năng khử của AsO_3^{3-} lại tăng cùng với pH của dung dịch. Chính vì thế, nên khi pH = 0, thì E_o = + 0,57V, do đó ion AsO_4^{3-} có thể oxi hóa được I^- lên I_2, vì thế tiêu chuẩn của cặp I_2/I^- nhỏ hơn, bằng +0,54 V.

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

Nhưng trong dung dịch $NaHCO_3$ pH = 8, thì I_2 lại oxi hóa được AsO_3^{3-} lên AsO_4^{3-}, vì, như trên đã tính, tại pH đó thế tiêu chuẩn điều kiện của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} giảm đi chỉ còn bằng 0,11 V:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

9.3.2. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức

Khi dạng oxi hóa hoặc dạng khử của một cặp liên hợp tham gia vào phản ứng tạo phức, thì cường độ oxi hóa – khử của chúng cũng thay đổi. Chúng ta hãy xét các thí dụ sau.

Thí dụ 1.

Tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Fe(III)/Fe(II) trong điều kiện khi dung dịch có dư florua F^- để tạo phức FeF_6^{3-} có hằng số bền tổng cộng $\beta_{1,6} = 10^{16}$. Thế tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} khi không có sự tạo phức bằng E^o = +0,77V.

Đối với hệ này, có khả năng xảy ra hai phản ứng:

$$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+} \qquad (a)$$

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons FeF_6^{3-} \qquad (b)$$

Cộng (a) và (b) với nhau:

$$Fe^{2+} + 6F^- - e \rightleftharpoons FeF_6^{3-} \qquad (c)$$

Trong thực tế Fe^{3+} tạo phức với F^- theo nhiều nấc, nhưng nếu trong dung dịch có lượng dư ion florua F^-, thì sắt chủ yếu tồn tại dưới dạng phức có số phối trí cao nhất FeF_5^{2-}, FeF_4^-, v.v...

Thế oxi hóa – khử của cặp Fe(III)/Fe(II) khi có mặt lượng dư ion F^- là:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{1}\log\frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{2+}]\,[F^{-6}} = 1$$

trong đó, E'_o là thế oxy hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện.

Theo phương trình trên thì $E'_o = E$ khi $\frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{2+}][F^-]^6} = 1$

Tức là khi: $\frac{\beta_{1,6}[Fe^{3+}][F^-]^6}{[Fe^{2+}][F^-]^6} = 1$ vì $\frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][F^-]^6} = \beta_{1,6}$

Tức là $E'_o = E$ khi: $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{\beta_{1,6}}$

Do đó: $E'_o = E_o + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

$$E'_o = E_o + 0,059 \log \frac{1}{\beta_{1,6}}$$

$$E'_o = 0,77 + 0,059 \log \frac{1}{10^{16}} = -0,16 \text{ V}$$

Như vậy, trong điều kiện khi môi trường có dư florua để tạo phức khá bền với ion Fe^{3+} thì khả năng oxi hóa của Fe(III) giảm đi, còn khả năng khử của Fe^{2+} lại tăng lên.

Thí dụ 2

Tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Co(III)/Co(II) trong dung dịch có dư lượng amoniac để tạo phức $Co(NH_3)_6^{3+}$ có $\beta_{1,6}^{III} = 10^{35,2}$ và $Co(NH_3)_6^{2+}$ có $\beta_{1,6}^{II} = 10^{4,4}$. Thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của cặp Co^{3+}/Co^{2+} khi không có sự tạo phức là $E^o = +1,84$ V.

Nếu không có sự tạo phức, thế của cặp $Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$ được xác định bằng phương trình: $E = E^o_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059 \log \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$ với $E^o_{Co^{3+}/Co^{2+}} = +1,84V$

Nhưng trong dung dịch có dư NH_3 để tạo phức với hai dạng của cặp:

$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$$

thì thế của cặp này được xác định bằng phương trình:

$$E = E'_o + 0,059 \log \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

Với E'_o là thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện là thế khi tỉ số $\frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = 1$

Phối hợp biểu thức đó với các biểu thức của các hằng số bền của hai dạng phức:

$$\beta_{1,6}^{III} = \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co^{3+}][NH_3]^6} = 10^{35,2}$$

$$\beta_{1,6}^{II} = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}]\,[NH_3]^6} = 10^{4,4}$$

ta suy ra: $$\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} = \frac{\beta^{II}_{1,6}}{\beta^{III}_{1,6}} = \frac{10^{4,4}}{10^{35,2}}$$

Vậy $$E'_o = E^o + 0,059 \log \frac{\beta^{II}_{1,6}}{\beta^{III}_{1,6}}$$

$$= +1,84 + 0,059 \log 10^{-30,8} = +0,05 \text{ V}$$

Trong môi trường có dư NH_3 để tạo phức rất bền với ion Co^{3+} và phức kém bền với ion Co^{2+}, thì khả năng oxi hóa của Co(III) giảm đi trong khi đó khả năng khử của Co(II) tăng lên.

9.3.3. Ảnh hưởng của phản ứng kết tủa

Cũng giống như trường hợp trên, phản ứng kết tủa cũng làm thay đổi khả năng oxi hóa – khử của các chất.

Thí dụ: Tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Cu(II)/Cu(I) khi có dư anion I^- để tạo kết tủa CuI với ion Cu^+, CuI có tích số tan $T_{CuI} = 10^{-12}$. Thế tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu^+ khi không tạo kết tủa CuI là +0,17 V.

Khi không có kết tủa CuI thì thế oxi hóa - khử của hệ:

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$$

được xác định bằng phương trình: $E = E^o + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$ với $E^o = +0,17$ V.

Khi có dư I^- để tạo kết tủa CuI với ion Cu^+, thì thế của hệ:

$$Cu^{2+} + e + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$$

được xác định theo phương trình $E = E'_o + 0,059 \log [Cu^{2+}][I^-]$ trong đó E'_o là thế E khi

$[Cu^{2+}][I^- = 1$, tức là khi $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \frac{1}{T_{CuI}}$, do đó:

$$E'_o = E^o + 0,059 \log (1/T_{CuI}) = 0,17 - 0,059\log 10^{-12} = +0,86\text{V}$$

Như vậy, khi có mặt iođua thì khả năng oxi hóa của ion Cu^{2+} tăng lên nhiều.

9.4. Bảng oxi hóa - khử tiêu chuẩn và thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện của một số cặp oxi hóa - khử liên hợp

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^o hoặc E'_o (V)
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	+ 0,071
$Ag(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^-$	– 0,29
$Ag_2CO_3 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{2-}$	+ 0,46
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+ 0,224

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^o hoặc E'_o (V)
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	+ 0,447
$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$	+ 0,373
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al^o$	– 1,66
$AlO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	– 2,35
$AlF_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons Al + 6F^-$	– 2,07
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au^o$	+ 1,50
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	+ 0,99
$Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-$	– 0,61
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba^o$	– 2,90
$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be^o$	– 1,85
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi^o + H_2O$	+ 0,32
$BiCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Bi^o + 4Cl^-$	+ 0,16
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,087
$2BrO^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 4OH^-$	+ 0,45
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons HBrO + 2H_2O$	+ 1,45
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	+ 1,52
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+ 1,45
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCOOH$	– 0,20
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	– 0,49
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca^o$	– 2,87
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	– 0,402
$Cd(NH_3)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4NH_3$	– 0,61
$CdS + 2e \rightleftharpoons Cd + S^{2-}$	– 1,17
$Ce^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ce^o$	– 2,33
$Ce(SO_4)_3^{2-} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	+ 1,44
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
$ClO^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+ 0,88
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+ 1,45
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	+ 1,19
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	+ 1,38

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E_o hoặc E'_o (V)
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 1,84
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co^{o}$	– 0,28
$Co(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Co + 2OH^-$	– 0,73
$Co(OH)_3 + e \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	+ 0,17
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	– 0,41
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons C^{o}$	– 0,74
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr^{o}$	– 0,91
$CrO_2^{2-} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr^{o} + 4OH^-$	– 1,2
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs^{o}$	– 2,914
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^{o}$	+ 0,337
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+ 0,153
$CuI + e \rightleftharpoons Cu^{o} + I^-$	– 0,185
$Cu(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Cu^{o} + 2CN^-$	–0,43
$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^{o} + 4NH_3$	–0,07
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,87
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe^{o}$	– 0,036
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{o}$	– 0,440
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,356
$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2OH^-$	– 0,56
$FeS + 2e \rightleftharpoons Fe + S^{2-}$	– 0,95
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	– 0,828
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,77
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+ 0,85
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+ 0,792
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,268
$Hg_2I_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$	– 0,04
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,536

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^o hoặc E'_o (V)
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,545
$2ICl + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2Cl^-$	+ 1,19
$2ICl_2^- + 2e \rightleftharpoons 2I_2 + 4Cl^-$	+ 1,06
$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$	+ 1,45
$IO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons HIO + 2H_2O$	+ 1,14
$IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+ 1,19
$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+ 1,08
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	– 2,925
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	– 3,03
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	– 2,37
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+ 1,51
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	– 1,19
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,26
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 2,26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+ 0,99
$2HNO_2 + 6H^+ + e \rightleftharpoons N_2 + 4H_2O$	+ 1,44
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+ 0,80
$2NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+ 0,96
$NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightleftharpoons NH_3 + 9OH^-$	– 0,12
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	– 0,23
$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni + 6NH_3$	– 0,49
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229
$O_2 + 4H^+(10^{-7}) + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 0,815
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0,401
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,77
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+ 2,07
$O_3 + H_2O + 2e \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+ 1,24

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^o hoặc E'_o (V)
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	– 0,126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1,68
$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+ 1,2
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+ 0,72
$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$	– 2,93
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	– 0,48
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+ 0,14
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,09
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	+ 0,17
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons S + 4H_2O$	+ 0,36
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2,0
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	– 0,14
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,15
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	– 0,93
$HSnO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	– 0,91
$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	2,89
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	– 0,7628
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	– 2,216

9.5. Thế oxi hóa – khử của dung dịch chất oxi hóa và chất khử liên hợp

Thế oxi hóa – khử của hỗn hợp một cặp oxi hóa – khử liên hợp, chẳng hạn Fe^{3+}/Fe^{2+}, Ce^{4+}/Ce^{3+} thay đổi rất ít khi thêm vào hỗn hợp đó lượng nhỏ chất oxi hóa hoặc chất khử khác. Vì vậy, dung dịch loại này thường được gọi là *dung dịch đệm thế*, tương tự như gọi dung dịch của cặp axit bazơ liên hợp là dung dịch đệm pH.

Thí dụ

Tính thế oxi hóa – khử của dung dịch hỗn hợp Fe^{3+} 1M + Fe^{2+} 1M.

$$E = E^o + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77V \ (=E^o)$$

Nếu thêm vào 1 lit dung dịch hỗn hợp đó 0,1 mol Ce^{4+} và axit sunfuric để xảy ra phản ứng:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

thì nồng độ Fe^{2+} giảm đi còn nồng độ Fe^{3+} tăng lên:

$$Fe^{3+} = 1 + 0,1 = 1,1 \text{ mol}/l$$

$$Fe^{2+} = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol}/l$$

và thế của dung dịch sẽ là:

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{1,10}{0,90} = +0,785$$

Như vậy, thế của dung dịch chỉ tăng 0,015 V khi nồng độ của Fe^{3+} và Fe^{2+} thay đổi khá nhiều.

9.6. Thế oxi hóa - khử của dung dịch chất oxi hóa và chất khử không liên hợp

Giả sử có hỗn hợp gồm chất oxi hóa Ox_1 của cặp liên hợp Ox_1/Kh_1 và chất khử Kh_2 của một cặp liên hợp khác Ox_2/Kh_2 ta có:

$$Ox_1 + be \rightleftharpoons Kh_1 \quad (1)$$

$$Kh_2 + ae \rightleftharpoons Ox_2 \quad (2)$$

Nhân (1) với a và (2) với b, rồi cộng lại thì ta được phương trình phản ứng giữa Ox_1 và Kh_2:

$$aOx_1 + bKh_2 = aKh_1 + bOx_2 \quad (3)$$

Nếu biết nồng độ ban đầu của các chất đó và giả thiết phản ứng xảy ra hoàn toàn, thì ta có thể tính được thế oxi hóa – khử của dung dịch.

Phương trình Nernst đối với hệ thứ nhất:

$$E = E_1^o + \frac{0,059}{b} \log \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \quad (4)$$

Phương trình Nernst của hệ thứ hai:

$$E = E_2^o + \frac{0,059}{a} \log \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} \quad (5)$$

Sau khi phản ứng xảy ra, trong dung dịch có mặt cả bốn chất Kh_1, Ox_2, Ox_1 và Kh_2 nên thế oxi hóa – khử của dung dịch thỏa mãn cả hai phương trình (4) và (5) và ta có thể tính được thế của dung dịch bằng một trong hai phương trình đó. Ta dùng phương trình nào là tùy thuộc vào việc ta tính được nồng độ cân bằng của dạng Ox và Kh của cặp nào trong hai cặp đó. Điều này tùy thuộc vào nồng độ ban đầu của các chất đã cho. Ta xét vài thí dụ.

Thí dụ 1

Trường hợp chất Ox_1 dư so với chất khử Kh_2 (hoặc nồng độ đương lượng của Ox_1 lớn hơn nồng độ đương lượng của Kh_2)

Tính thế oxi hóa – khử của dung dịch hỗn hợp $[Ce^{4+}] = 1,1.10^{-1}M$ và $[Fe^{2+}] = 10^{-1}M$.

Biết các thế tiêu chuẩn của hai cặp $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,55$ V và $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77V$.

Ta biết Ce^{4+} oxi hóa Fe^{2+} hoàn toàn theo phương trình phản ứng:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Theo phương trình phản ứng, ta luôn có:

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \qquad (a)$$

Phương trình đó là phương trình biểu diễn sự bảo toàn electron. Đặt N là số Avogađro, thì $N[Ce^{3+}]$ chính là số electron mà Ce^{4+} nhận khi tham gia phản ứng và $N[Fe^{3+}]$ là số electron mà Fe^{2+} nhường khi tham gia phản ứng, số electron trao đổi đó bằng nhau:

$$N[Ce^{3+}] = N[Fe^{3+}], \text{ nên } [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

Ta luôn có: $[Ce^{4+}] + [Ce^{3+}] = 1{,}1.10^{-1}$ (b)

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 10^{-1} \qquad (c)$$

Vì phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn và nồng độ đương lượng của Ce^{4+} lớn hơn Fe^{2+}, nên trong phản ứng thực tế toàn bộ Fe^{2+} đã bị oxi hóa lên Fe^{3+}, tức là có thể coi $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 10^{-1}$.

Thay giá trị nồng độ Ce^{3+} vào (b), ta tính được:

$$[Ce^{4+}] = 1{,}1.10^{-1} - 10^{-1} = 0{,}1.10^{-1} = 10^{-2}$$

Từ đó ta tính được thế của dung dịch dựa vào phương trình Nernst của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+}:

$$E = 1{,}55 + 0{,}059 \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1{,}56 \text{ V}$$

Thí dụ 2

Trường hợp chất Ox_1 thiếu so với chất Kh_2 tức là nồng độ đương lượng của $Ox_1 < Kh_2$. Tính thế oxi hóa - khử của dung dịch hỗn hợp Ce^{4+} 9.10^{-2} M + Fe^{2+} 10^{-1} M.

Ta có: $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 0{,}1$

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ (bảo toàn electron)

$[Ce^{4+}] + [Ce^{3+}] = 0{,}09$

Vì Ce^{4+} có nồng độ mol nhỏ hơn của Fe^{2+} (tức là thiếu Ce^{4+}) mà phản ứng xảy ra hoàn toàn nên có thể coi thực tế toàn bộ Ce^{4+} bị khử thành Ce^{3+}, tức là có thể coi $[Ce^{3+}] = 0{,}09 = [Fe^{3+}]$. Do đó:

$$[Fe^{2+}] = 0{,}1 - 0{,}09 = 0{,}01.$$

Thế của dung dịch bằng:

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \log \frac{0{,}09}{0{,}01} = 0{,}8\text{V}$$

Thí dụ 3

Trường hợp nồng độ đương lượng của hai chất bằng nhau. Tính thế oxi hóa – khử của dung dịch hỗn hợp Fe^{2+} 0,1M + Ce^{4+} 0,1M.

Trường hợp này khi phản ứng hoàn toàn thì $[Fe^{2+}]$ và $[Ce^{4+}]$ rất nhỏ, nên khó xác định. Ta tính theo phương trình Nernst của cả hai hệ:

$$[Ce^{4+}] + [Fe^{2+}] = [Ce^{3+}] + [Fe^{3+}]$$

Đối với trường hợp này, ta luôn có:

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ (Phương trình bảo toàn electron)

$$[Ce^{3+}] + [Ce^{4+}] = 0,1$$

$$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = 0,1$$

$$[Ce^{4+}] = 0,1 - [Ce^{3+}] = 0,1 - [Fe^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = 0,1 - [Fe^{3+}]$$

Do đó: $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$

Phương trình tính thế của dung dịch:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 1,55 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$2E = 0,77 + 1,55 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}$$

Như trên ta đã tính là: $[Ce^{3+}] + [Fe^{3+}]$ và $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ nên thương số sau logarit bằng 1 và vì log1 = 0, nên:

$$E = \frac{1}{2}(0,77 + 1,55) = 1,16V$$

Do đó, ta thấy khi nồng độ đương lượng của chất oxi hóa và chất khử bằng nhau thì thế oxi hóa – khử của dung dịch không phụ thuộc vào nồng độ và được xác định bằng thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của hai cặp liên hợp.

Điều đó đúng cho mọi trường hợp khi hệ số của các chất trong các bán phản ứng của cặp liên hợp đều bằng nhau.

Thí dụ, đối với phản ứng:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (a)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (b)$$

Khi nồng độ đương lượng của MnO_4^- và của Fe^{2+} bằng nhau, thì lúc kết thúc phản ứng ta có:

$Fe^{3+} = 5[Mn^{2+}]$ (bảo toàn electron)

$Fe^{2+} = 5[MnO_4^-]$ (suy ra từ các phương trình bảo toàn khối lượng)

nên tỉ số sau logarit: $\frac{[MnO_4^-]\,[Fe^{3+}]^5}{[Mn^{2+}]\,[Fe^{2+}]^5} = 1$ và thế E chỉ còn phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi pH = 0, tức là $[H^+] = 1$, thì biểu thức sau logarit bằng 1, ta có công thức tính E trong trường hợp tổng quát:

$$aOx_1 + bKh_2 = aKh_1 + bOx_2$$

khi nồng độ đương lượng của Ox_1 và Kh_2 bằng nhau, là:

$$E = \frac{aE^o_{kh} + bE^o_{ox}}{a + b}$$

Thí dụ: với hỗn hợp MnO_4^- 0,02M + Fe^{2+} 0,1M (cùng có nồng độ đương lượng là 0,1N) thì thế của dung dịch hỗn hợp khi có pH = 0 là:

$$\frac{0,77 + 5 \times 1,51}{6} = 1,387V$$

Nếu trong phương trình của nửa phản ứng hệ số của chất oxi hóa và khử liên hợp khác nhau thì thế oxi hóa – khử của hỗn hợp sẽ phụ thuộc vào nồng độ.

Thí dụ: Tính thế oxi hóa – khử của hỗn hợp $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+} có nồng độ đương lượng bằng nhau và pH của dung dịch bằng 0.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Các phương trình bảo toàn khối lượng của crom và sắt là:

$$6[Cr_2O_7^{2-}] + 3[Cr^{3+}] = n \quad (1)$$

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = n \quad (2)$$

trong đó n là nồng độ đương lượng của $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+}

Phương trình bảo toàn electron của phản ứng:

$$[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] \quad (3)$$

Gọi E là thế oxi hóa – khử của dung dịch, thì E chung cho cả hai cặp:

$$E = 1,36 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad (4)$$

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (5)$$

Nhân (4) với 6 rồi cộng với phương trình (5), ta có:

$$7E = 1,36 \times 6 + 0,77 + 0,059 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[Fe^{3+}]}{[Cr^{3+}]^2\,[Fe^{2+}]} \quad (6)$$

Từ (1), (2) và (3), suy ra: $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$ (7)

Từ (3) và (7), thay: $[Cr^{3+}] = 1/3[Fe^{3+}]$

$[Cr_2O_7^{2-}] = 1/6[Fe^{2+}]$

vào biểu thức sau logarit của phương trình (6), ta có:

$$\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}[Fe^{3+}]}{[Cr^{3+}]^2\,[Fe^{2+}]} = \frac{[Fe^{2+}][Fe^{3+}][H^+]^{14}}{\frac{6}{3^2}\,[Fe^{3+}]^2[Fe^{2+}]} = \frac{3[H^+]^{14}}{2[Fe^{3+}]}$$

Vì phản ứng giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+} xảy ra hoàn toàn, nên khi cân bằng thì $Fe^{3+} = n$.

Do đó:

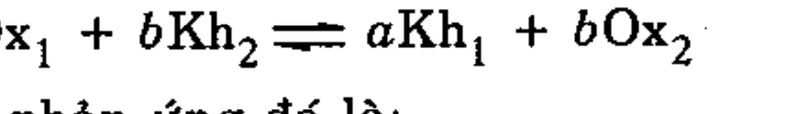
$$E = \frac{1,36.6 + 0,77}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{3[H^+]^{14}}{2[Fe^{3+}]}$$

$$= 1,276 + 0,118 \log [H^+] + \frac{0,059}{7} \log (1,5.n)$$

Những công thức trên đây chỉ áp dụng cho những trường hợp phản ứng giữa chất oxi hóa và chất khử xảy ra hoàn toàn, tức là hằng số cân bằng của phản ứng phải đủ lớn.

9.7. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử

Giả sử có phản ứng giữa chất Ox_1 và Kh_2 theo phương trình sau:

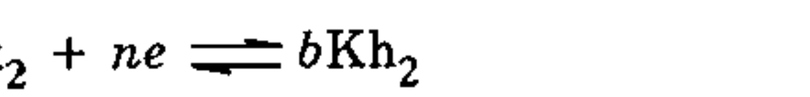


$$aOx_1 + bKh_2 \rightleftharpoons aKh_1 + bOx_2$$

Hằng số cân bằng của phản ứng đó là:

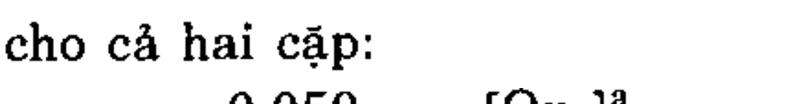
$$K = \frac{[Kh_1]^a\,[Ox_2]^b}{[Ox_1]^a\,[Kh_2]^b} \qquad (9.4)$$

Chất oxi hóa Ox_1 thuộc cặp oxi hóa - khử liên hợp:



$$aOx_1 + ne \rightleftharpoons aKh_1$$

và chất Kh_2 thuộc cặp oxi hóa - khử liên hợp:



$$bOx_2 + ne \rightleftharpoons bKh_2$$

Thế cân bằng E chung cho cả hai cặp:

$$E_{ox} = E^o_{ox} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a}$$

$$E_{Kh} = E^o_{Kh} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$$

Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì $E_{ox} = E_{Kh}$

$$E_{ox} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a} = E^o_{Kh} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$$

hoặc:

$$E^o_{ox} - E^o_{Kh} = \frac{0,059}{n}\log\frac{[Kh_1]^a\,[Ox_2]^b}{[Ox_1]^a\,[Kh_2]^b}$$

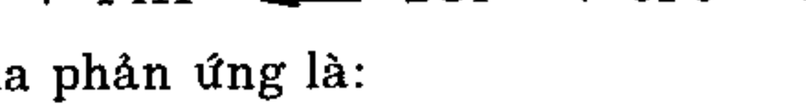
Biểu thức sau logarit của phương trình trên chính là biểu thức của hằng số cân bằng K của phản ứng. Do đó:

$$\log K = \frac{n(E^o_{ox} - E^o_{Kh})}{0,059} \qquad (9.5)$$

Qua đó ta thấy hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa – khử không phụ thuộc vào nồng độ các chất mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của chất oxi hóa và chất khử, thể hiện bằng các đại lượng thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn E^o. Các đại lượng E^o đó của hai cặp càng khác nhau nhiều thì hằng số cân bằng càng lớn.

Thí dụ

Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+} trong môi trường axit.



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Hằng số cân bằng K của phản ứng là:

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^6}{[Cr_2O_7^{2-}][Fe^{2+}]^6[H^+]^{14}}$$

$$\log K = \frac{6(1,36 - 0,77)}{0,059} = 60$$

$$K = 10^{60}.$$

Giả sử nồng độ ban đầu của Fe^{2+} là 0,12 mol/*l* và của $Cr_2O_7^{2-}$ là 0,02 mol/l, tức là hai chất có nồng độ đương lượng bằng nhau và khi kết thúc phản ứng tức là cân bằng được thiết lập thì nồng độ ion H^+ = 1mol/*l*. Ta hãy tính tỉ số nồng độ $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ khi cân bằng để thấy được phản ứng trên xảy ra hoàn toàn đến mức nào?

$$[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}] \quad \text{và} \quad [Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$$

Thay vào biểu thức của *K*, ta sẽ được:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^6 \dfrac{[Fe^{3+}]^2}{3^2}}{[Fe^{2+}]^6 \dfrac{[Fe^{2+}]}{6}} = \frac{3}{2}[Fe^{3+}]\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7$$

Nếu nồng độ ban đầu của $[Fe^{2+}]$ = 0,12M thì khi cân bằng có thể coi $[Fe^{3+}]$ = 0,12M, nên:

$$K = \frac{3}{2}.0,12\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7 = 10^{60}$$

$$= 0,18\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7 = 10^{60}$$

$$\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7 = 10^{58,9}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{8,41}$$

Như vậy, khi cân bằng được thiết lập thì lượng ion Fe^{2+} còn lại chỉ còn khoảng một phần nghìn triệu lượng ion Fe^{2+} ban đầu, tức là phản ứng đã xảy ra hoàn toàn.

9.8. Chất oxi hóa và chất khử đa bậc

Chất oxi hóa đa bậc là chất có thể bị khử theo nhiều nấc. Thí dụ, vanađi hóa trị VI (VO_2^{2+}) là chất oxi hóa đa bậc, nó có thể bị khử lần lượt xuống hóa trị IV (VO^{2+}), hóa trị (III) (V^{3+}) và hóa trị II (V^{2+}):

$$VO_2^{2+} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \qquad E^o_{VI/IV} = +1,0V$$

$$VO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O \qquad E^o_{IV/III} = +0,337V$$

$$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+} \qquad E^o_{III/II} = -0,255V$$

Sắt hóa trị (III) cũng là chất oxi hóa đa bậc:

$$Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o_1 = +0,77V$$

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{o} \qquad E_2^o = -0,44V$$

Ngược lại V^{2+} và Fe^o là các chất khử đa bậc.

Các chất như V^{3+} hoặc Fe^{2+} là chất lưỡng oxi hóa – khử vì chúng là chất oxi hóa trong hệ này (V^{3+}/V^{2+} hoặc Fe^{2+}/Fe^o) và là chất khử trong hệ khác (VO^{3+}/V^{3+} hoặc Fe^{3+}/Fe^{2+}). Đối với những chất oxi hóa và chất khử đa bậc, nếu biết thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn ứng với hai nấc thì có thể tính được thế oxi hóa – khử của nấc thứ ba từ hai nấc trên.

Thí dụ: Biết thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của hai nửa phản ứng:

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{o} \qquad E^o = -\ 0,440\ V \qquad (a)$$

$$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe^{o} \qquad E^o = -\ 0,036\ V \qquad (b)$$

Hãy tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của cặp:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (c)$$

Các phương trình Nernst với (a) và (b) là:

$$E = E^o_{Fe^{2+}/Fe^o} + \frac{0,059}{2}\log[Fe^{2+}] \qquad (d)$$

$$E = E_{Fe^{2+}/Fe^o} + \frac{0,059}{3}\log[Fe^{3+}] \qquad (e)$$

Nhân (d) với 2 và nhân (e) với 3, ta được:

$$2E = 2.(-0,440) + 0,059\log[Fe^{2+}] \qquad (g)$$

$$3E = 3.(-0,036) + 0,059\log[Fe^{3+}] \qquad (h)$$

Lấy (h) trừ đi (g), ta có:

$$E = 3.(-0,036) - 2.(-0,440) + 0,059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 3.(-0,036) - 2.(-0,440) = +0,772V.$$

Cách tính trên đây được tổng quát hóa bằng quy tắc Luther như sau:

Nếu m, n và p là những bậc oxi hóa nguyên tố của chất oxi hóa hoặc chất khử đa bậc là $m > n > p$, thì:

$$(m - p)E^o_{(m,p)} = (m - n)\ E^o_{(m,n)} + (n - p)\ E^o_{(n,p)} \qquad (9.6)$$

9.9. Tốc độ của phản ứng oxi hóa - khử

Có trường hợp trong đó có chất oxi hóa và chất khử thuộc hai hệ liên hợp tuy có thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn khác nhau nhưng không phản ứng với nhau hoặc phản ứng với nhau rất chậm. Thí dụ, ở nhiệt độ thường thực tế H_2 không phản ứng với oxi O_2, mặc dù các thế tiêu chuẩn của các hệ liên hợp $2H^+/H_2$ và O_2+4H^+/H_2O khác nhau 1,23 V. Nhưng ngay ở nhiệt độ thường ion Fe^{2+} dễ dàng bị oxi hóa bởi oxi, tuy thế tiêu chuẩn của hai hệ $O_2 + 4H^+/H_2O$ và Fe^{3+}/Fe^{2+} chỉ khác nhau 0,46 V. Vì vậy, hiệu thế

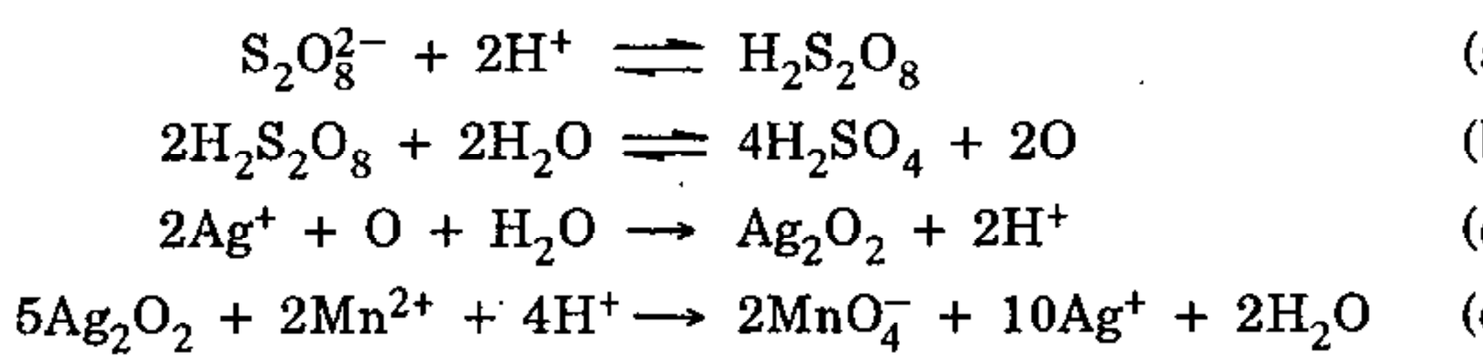
chuẩn của hai cặp liên hợp chỉ cho biết khả năng xảy ra phản ứng, còn phản ứng xảy ra nhanh đến mức nào còn tùy thuộc vào tốc độ của nó.

Tốc độ của các phản ứng oxi hóa – khử phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, nồng độ các chất tham gia phản ứng, chất xúc tác, sự cảm ứng v.v... Trong phần này chúng ta xét đến hai yếu tố quan trọng có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ của phản ứng oxi hóa – khử là chất xúc tác và sự cảm ứng.

Chất xúc tác

Chất xúc tác là những chất làm thay đổi tốc độ của phản ứng nhưng không bị tiêu hao trong phản ứng vì có lẽ nó tham gia vào các giai đoạn trung gian và lại được tái sinh trong những giai đoạn cuối.

Thí dụ, mặc dù thế tiêu chuẩn của cặp $S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$ = +2,0V, lớn hơn thế tiêu chuẩn của cặp $MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+}$ (+1,51V) khá nhiều, song nếu trong dung dịch chỉ có các ion $S_2O_8^{2-}$ và Mn^{2+} thì phản ứng giữa chúng rất chậm, thực tế gần như không xảy ra. Nếu thêm vào dung dịch đó một lượng nhỏ muối bạc làm chất xúc tác thì phản ứng sẽ xảy ra rất nhanh. Phản ứng đó xảy ra theo các giai đoạn sau:



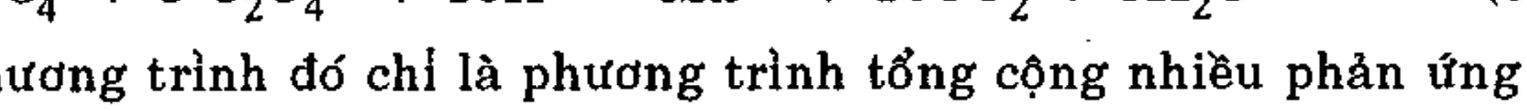
$$S_2O_8^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S_2O_8 \quad (a)$$

$$2H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2SO_4 + 2O \quad (b)$$

$$2Ag^+ + O + H_2O \longrightarrow Ag_2O_2 + 2H^+ \quad (c)$$

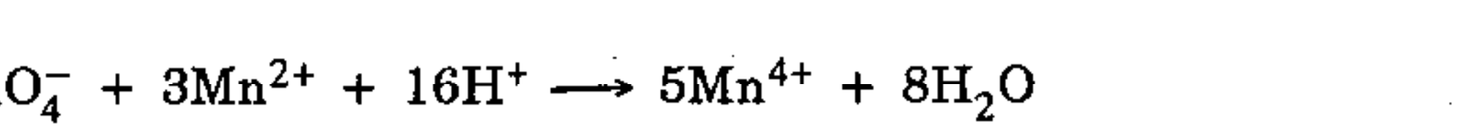
$$5Ag_2O_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 10Ag^+ + 2H_2O \quad (d)$$

Phản ứng giữa oxalat $C_2O_4^{2-}$ và MnO_4^- trong môi trường axit thường được biểu diễn bằng phương trình:



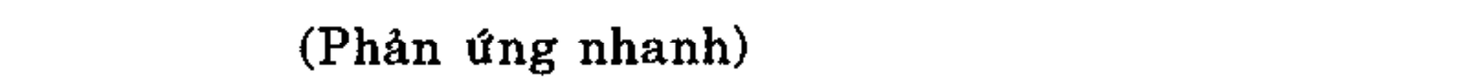
$$2MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16H^+ = Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \quad (e)$$

Nhưng thực ra phương trình đó chỉ là phương trình tổng cộng nhiều phản ứng chứ hoàn toàn không nói lên được cơ chế của phản ứng đó. Nếu trong dung dịch ban đầu chỉ có các ion MnO_4^-, $C_2O_4^{2-}$ và H^+ thì phản ứng giữa chúng xảy ra rất chậm. Nếu thêm vào dung dịch đó một lượng nhỏ muối Mn^{2+} ($MnSO_4$) thì phản ứng xảy ra rất nhanh vì ion Mn^{2+} đã xúc tác làm tăng tốc độ của phản ứng đó. Phản ứng này xảy ra theo những giai đoạn sau:



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 16H^+ \longrightarrow 5Mn^{4+} + 8H_2O \quad (a)$$

(Phản ứng nhanh)



$$Mn^{4+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons 2Mn^{3+} \quad (b)$$

(Phản ứng nhanh, thuận nghịch)

Tiếp theo có lẽ các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} phản ứng với các ion $C_2O_4^{2-}$ theo các giai đoạn sau:

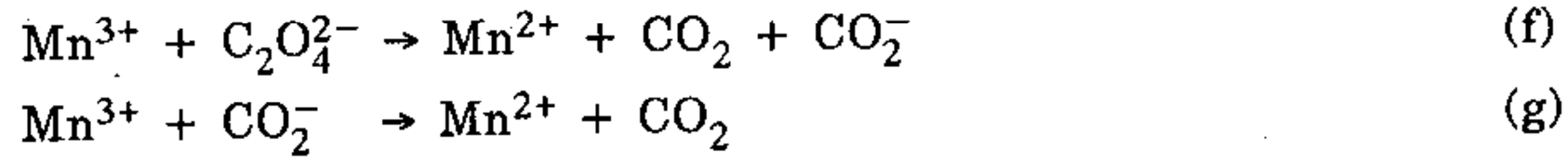
$$Mn^{4+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{3+} + CO_2 + CO_2^- \quad (c)$$

$$Mn^{4+} + CO_2^- \longrightarrow Mn^{3+} + CO_2 \quad (d)$$

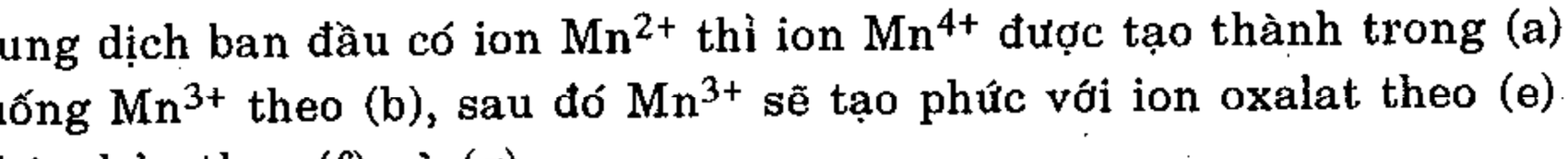
(Phản ứng nhanh)

$$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Mn(C_2O_4)^+ \quad (e)$$

(Phản ứng nhanh, thuận nghịch)



$$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + CO_2^- \quad (f)$$



$$Mn^{3+} + CO_2^- \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 \quad (g)$$

Nếu trong dung dịch ban đầu có ion Mn^{2+} thì ion Mn^{4+} được tạo thành trong (a) sẽ bị khử nhanh xuống Mn^{3+} theo (b), sau đó Mn^{3+} sẽ tạo phức với ion oxalat theo (e) và rồi phức đó bị phân hủy theo (f) và (g).

Trong thực tế các chất xúc tác thường được chọn bằng con đường thực nghiệm theo quy tắc sau:

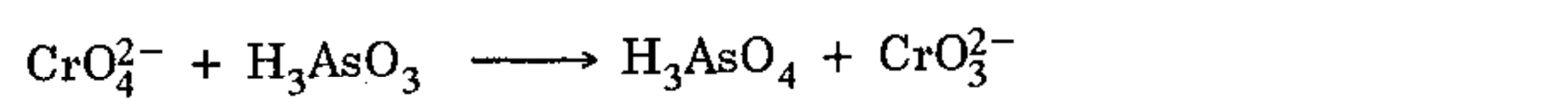
Thế tiêu chuẩn của chất xúc tác phải ở khoảng giữa thế tiêu chuẩn của chất oxi hóa và chất khử, tuy nhiên đó cũng chỉ là điều kiện cần chứ không phải là điều kiện đủ mà ta phải dùng thực nghiệm để nghiên cứu chọn chất xúc tác thích hợp từ những chất thỏa mãn điều kiện cần đó.

Phản ứng cảm ứng

Phản ứng cảm ứng là phản ứng một mình thì xảy ra rất chậm, nhưng tốc độ của nó được tăng lên khi đồng thời có một phản ứng nhanh khác xảy ra.

Nguyên nhân, cơ chế của hiện tượng này chưa được giải thích một cách thống nhất. Tuy vậy, người ta thường cho rằng trong quá trình phản ứng có tạo nên những chất trung gian có tính oxi hóa hoặc khử mạnh hơn các chất ban đầu.

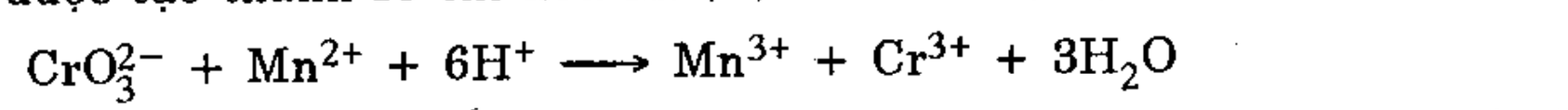
Thí dụ: Cromat CrO_4^{2-} oxi hóa Mn(II) rất chậm, nhưng nếu có đồng thời H_3AsO_3 thì phản ứng giữa CrO_4^{2-} và Mn^{2+} xảy ra khá nhanh, vì phản ứng oxi hóa H_3AsO_3 bằng cromat làm tăng tốc độ phản ứng giữa cromat và Mn^{2+}. Hiện tượng đó được giải thích như sau:



$$CrO_4^{2-} + H_3AsO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + CrO_3^{2-}$$

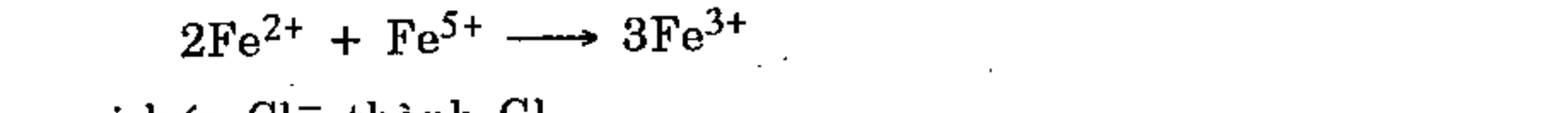
(phản ứng nhanh)

tiếp theo CrO_3^{2-} được tạo thành sẽ oxi hóa Mn(II) thành Mn(III).



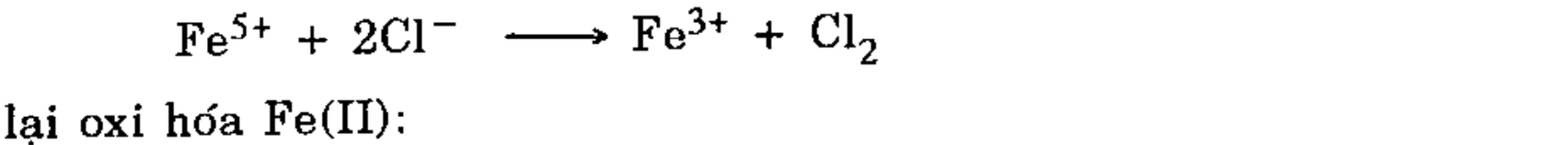
$$CrO_3^{2-} + Mn^{2+} + 6H^+ \longrightarrow Mn^{3+} + Cr^{3+} + 3H_2O$$

Một trường hợp rất thường gặp trong thực tiễn phân tích là khi định phân sắt (III) bằng pemanganat MnO_4^-, trong môi trường axit HCl thì lượng pemanganat dùng thường lớn hơn so với lượng tương đương với lượng sắt (III). Nguyên nhân của sai số này là tuy axit HCl là loãng và khi có một mình thực tế nó rất khó bị pemanganat oxi hóa, nhưng nếu trong dung dịch đồng thời có cả sắt (III) thì HCl bị oxi hóa bởi pemanganat dưới dạng phản ứng cảm ứng. Nguyên nhân có lẽ là đầu tiên Fe(II) bị pemanganat oxi hóa thành Fe(V), rồi Fe(V) oxi hóa Fe(II) thành Fe(III):



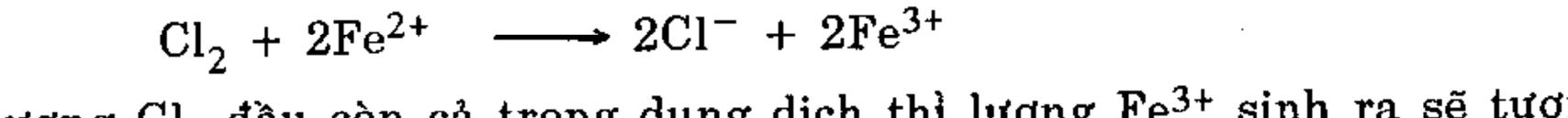
$$2Fe^{2+} + Fe^{5+} \longrightarrow 3Fe^{3+}$$

và đồng thời cũng oxi hóa Cl^- thành Cl_2



$$Fe^{5+} + 2Cl^- \longrightarrow Fe^{3+} + Cl_2$$

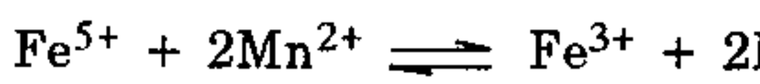
Cl_2 sinh ra lại oxi hóa Fe(II):



$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

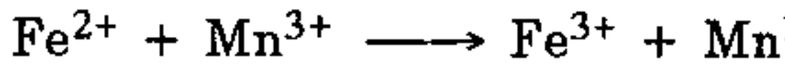
Nếu tất cả lượng Cl_2 đầu còn cả trong dung dịch thì lượng Fe^{3+} sinh ra sẽ tương đương với lượng pemanganat đã tác dụng với Cl^- để tạo nên Cl_2 và như vậy không gây nên sai số. Nhưng vì có một lượng khí clo nào đó đã bay khỏi dung dịch nên đã phải

dùng dư pemanganat. Kinh nghiệm cho thấy là nếu thêm vào dung dịch một lượng nhỏ muối mangan (II) thì sẽ không gây sai số vì Mn(II) sẽ dễ bị Fe(V) oxi hóa hơn:



$$Fe^{5+} + 2Mn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2Mn^{3+}$$

Mn^{3+} sinh ra sẽ oxi hóa Fe^{2+}:

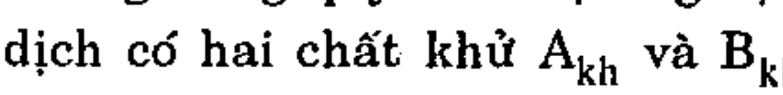


$$Fe^{2+} + Mn^{3+} \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

Mn^{3+} không bị mất đi như Cl_2 do đó không mắc sai số.

Nhưng khi định phân H_2O_2 bằng pemanganat hoặc định phân sắt (II) bằng Ce(IV) thì có thể dùng HCl làm môi trường axit mà không gây sai số như trên. Do đó, chưa có quy luật chắc chắn để dự đoán các phản ứng cảm ứng nào sẽ xảy ra. Thường có thể dự đoán các phản ứng cảm ứng bằng quy tắc thực nghiệm sau:

- Nếu trong dung dịch có hai chất khử A_{kh} và B_{kh} có thế oxi hóa khác nhau nhiều thì thường B_{kh} bị oxi hóa một phần do hiện tượng cảm ứng. Nhưng nếu phản ứng:



$$B_{ox} + A_{kh} \longrightarrow B_{kh} + A_{ox}$$

xảy ra nhanh thì sự cảm ứng không gây sai số, vì B_{kh} sẽ được tái sinh lại hoàn toàn. Nếu phản ứng trên chậm hoặc một phần B_{ox} bị thoát ra khỏi dung dịch thì sẽ mắc sai số.

- Nếu một chất oxi hóa bị khử chậm bởi một thuốc thử thì tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi xảy ra đồng thời phản ứng giữa thuốc thử và một chất khác.

Thí dụ ion PO_3^{3-} không làm mất màu dung dịch kali pemanganat trong môi trường axit, nhưng nếu có ion Fe^{2+} trong dung dịch thì PO_3^{3-} sẽ khử MnO_4^-.

Oxi có trong không khí có khả năng tham gia vào một số phản ứng cảm ứng và đây là nguyên nhân gây ra sai số khi tiến hành phân tích các chất bằng phản ứng oxi hóa – khử. Thí dụ khi định phân Sn^{2+} bằng dung dịch chuẩn kali pemanganat hoặc kali bicromat thì Sn^{2+} bị oxi hóa một phần bởi oxi không khí trong phản ứng cảm ứng. Khi tiến hành phản ứng trung hòa ion HSO_3^- bằng dung dịch chuẩn kiềm thì nó rất dễ bị oxi của không khí oxi hóa thành sunfat trong phản ứng cảm ứng.

CHƯƠNG 10

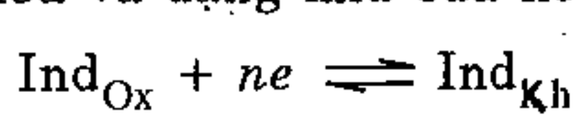
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HÓA - KHỬ

Trong các phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử người ta thường tiến hành phản ứng chuẩn độ là phản ứng trao đổi electron giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxi hóa (hoặc khử) với dung dịch phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxi hóa). Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, người ta cũng dùng các chất chỉ thị.

10.1. Chất chỉ thị oxi hóa - khử

Đối với các phương pháp oxi hóa - khử trong một số trường hợp có thể nhận ra điểm cuối của phản ứng chuẩn độ bằng sự thay đổi màu của dung dịch khi dư một giọt dung dịch chuẩn. Thí dụ, khi chuẩn độ dung dịch các chất khử không màu bằng dung dịch chuẩn pemanganat, thì một giọt dung dịch chuẩn dư ra cũng đủ làm dung dịch có màu hồng. Một trường hợp khác nữa là một trong hai dạng oxi hóa hoặc khử tạo chất màu với một chất khác chẳng hạn iot tạo màu xanh với hồ tinh bột, thì cũng dùng chất đó (hồ tinh bột) làm chất chỉ thị cho phản ứng chuẩn độ iot hoặc dung dịch chất khử bằng dung dịch chuẩn iot. Trong trường hợp này hồ tinh bột không tham gia phản ứng oxi hóa - khử.

Trong đại đa số các trường hợp chất chỉ thị trong phương pháp oxi hóa - khử là những chất oxi hóa hoặc khử mà dạng oxi hóa và dạng khử của nó có màu khác nhau, vì vậy, màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào thế oxi hóa - khử của dung dịch. Mỗi chất chỉ thị oxi hóa - khử cũng có một khoảng đổi màu. Ta hãy xét một chất chỉ thị oxi hóa - khử. Giữa dạng oxi hóa và dạng khử của nó có cân bằng trao đổi electron:



$$Ind_{Ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{Kh} \qquad (a)$$

Phương trình Nernst đối với hệ này là:

$$E = E^o_{Ind} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Kh}]} \quad (10.1)$$

Giả sử rằng ta phân biệt được màu của một dạng khi nồng độ cân bằng của nó lớn hơn của dạng kia khoảng 10 lần. Do đó khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị oxi hóa - khử sẽ là:

$$E = E^o_{Ind} + \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{10} = E^o_{Ind} - \frac{0,059}{n} V$$

đến

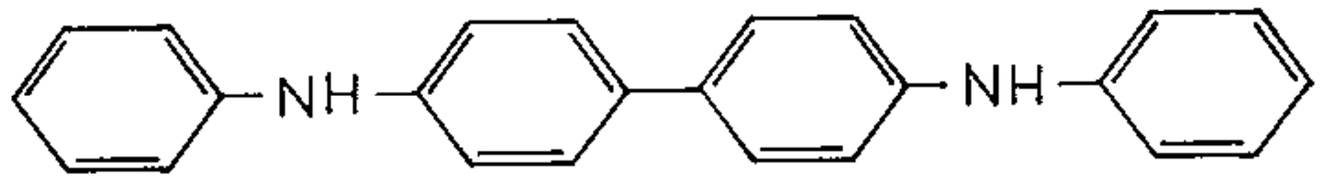
$$E = E^o_{Ind} + \frac{0,059}{n} \log 10 = E^o_{Ind} + \frac{0,059}{n} V \quad (10\text{-}2)$$

Sau đây là một số chất chỉ thị oxi hóa - khử thường được sử dụng.

Điphenylamin: $C_6H_5-NH-C_6H_5$

Được sử dụng dưới dạng dung dịch 1% trong axit sunfuric đặc. Chất này có thế tiêu chuẩn E^o = +760mV (+0,76 V). Dạng oxi hóa có màu tím, dạng khử không màu.

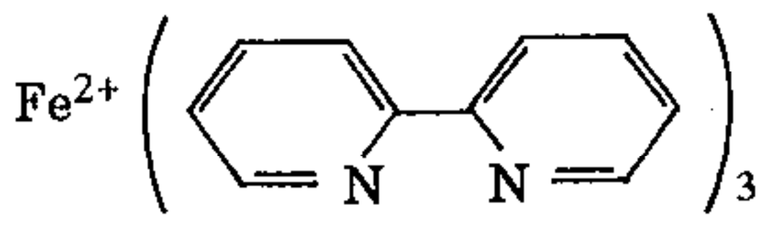
Điphenylbenzidin: Chất chỉ thị có công thức cấu tạo là:



Nó được sử dụng dưới dạng dung dịch 1% trong axit sunfuric đặc. Chất chỉ thị có thế tiêu chuẩn = +0,76 V. Dạng oxi hóa có màu tím. Dạng khử không màu.

Natri diphenylsunfonat: $C_6H_5-NH-C_6H_4 - SO_3^-$. Được sử dụng dưới dạng dung dịch 0,05% trong nước. Thế tiêu chuẩn là +0,84 V. Dạng oxi hóa có màu tím đỏ, dạng khử không có màu.

Phức của Fe^{2+} với 2.2' - đipiriđin: Công thức cấu tạo là:



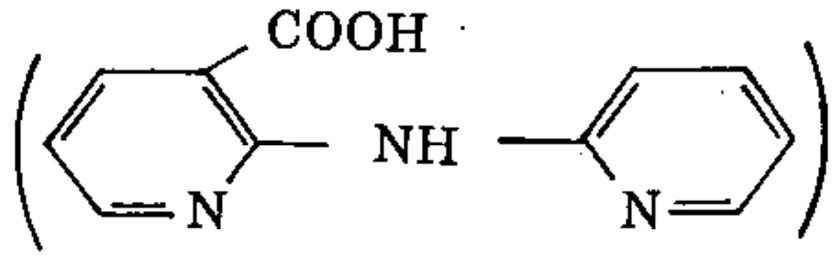
Được sử dụng dưới dạng dung dịch HCl loãng. Chất chỉ thị này có thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn là +0,97V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử có màu đỏ.

Feroin: Phức của Fe^{2+} với 1,10-phenantrolin:

Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:

Dung dịch chất chỉ thị được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,624 gam phenantrolin clohiđrat và 0,695 gam $FeSO_4$ trong 100ml nước. Chất chỉ thị này có E^o là +1,06 V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử màu đỏ.

Axit phenylantranilic. Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:



Nó thường được sử dụng dưới dạng dung dịch 0,2% trong nước hoặc 0,1% trong dung dịch Na_2CO_3 0,2%. Thế tiêu chuẩn E^o là +1,08 V. Dạng oxi hóa có màu tím. Dạng khử không màu.

Để chọn chất chỉ thị cho một phép chuẩn độ người ta thường dùng phương pháp vẽ đường định phân và phương pháp tính sai số chỉ thị tương tự như các phương pháp chọn chất chỉ thị trong chuẩn độ trung hòa, chuẩn độ ccmplexon.

10.2. Đường định phân

Để dễ hiểu, ta hãy lấy một thí dụ cụ thể:

Thiết lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ V_o ml dung dịch Fe^{2+} nồng độ đương lượng N_o bằng dung dịch chuẩn Ce^{4+} nồng độ đương lượng N. Cho biết các thế tiêu chuẩn của các hệ là:

$$E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44 \text{ V}; \quad E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,68 \text{ V}$$

Phản ứng trao đổi electron của từng chất trong cặp của nó:

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^o_{Ox} = +1,44 \text{ V}$$

$$Fe^{2+} + e \rightleftharpoons Fe^{3+} \qquad E^o_{Kh} = 0,68 \text{ V}$$

Do đó nồng độ đương lượng của các dung dịch Ce^{4+} và Fe^{2+} đều bằng nồng độ mol của chúng. Phản ứng chuẩn độ là:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (1)$$

Phương trình bảo toàn electron của dung dịch xuất phát từ sản phẩm phản ứng (Ce^{3+}, Fe^{3+}), khi thêm V ml dung dịch Ce^{4+} vào V_o ml dung dịch Fe^{2+}:

$$[Ce^{4+}] - \frac{VN}{V_o + V} = [Fe^{2+}] - \frac{V_oN_o}{V_o + V} \qquad (2)$$

$$\frac{VN - N_oV_o}{V_o + V} = [Ce^{4+}] - [Fe^{2+}] \qquad (2')$$

Gọi F là phần Fe^{2+} bị chuẩn độ, tức là $F = \frac{VN}{N_oV_o}$. Đưa F vào (2') bằng cách nhân hai vế của (2') với , $\frac{V_o + V}{N_oV_o}$ ta có:

$$F - 1 = ([Ce^{4+}] - [Fe^{2+}]) \frac{V_o + V}{N_oV_o} \qquad (3)$$

Các nồng độ cân bằng trong phương trình (3) là nồng độ mol sẽ được tính từ các phương trình bảo toàn khối lượng của Fe^{2+} và Ce^{4+}. Từ (3) ta tính được các tỉ số nồng độ của Fe^{3+}/Fe^{2+} và Ce^{4+}/Ce^{3+} theo F và thiết lập được phương trình chuẩn độ là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của thế oxi hóa - khử của dung dịch vào F.

a) Trước điểm tương đương, tức là khi $F < 1$, trong dung dịch còn dư Fe^{2+}, ngoài ra vì phản ứng xảy ra khá hoàn toàn ($K = 10^{12,8}$), nên $[Ce^{4+}]$ khi đó rất nhỏ, không đáng kể so với $[Fe^{2+}]$, và phương trình (3) trở thành:

$$F - 1 = -[Fe^{2+}]\frac{V_o + V}{N_oV_o} \quad (4)$$

Ta biết rằng $[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = \dfrac{N_oV_o}{V_o + V}$

suy ra: $\dfrac{V_o + V}{N_oV_o} = \dfrac{1}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$

và (4) trở thành: $F - 1 = -[Fe^{2+}]\dfrac{1}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$ (4')

Chia tử và mẫu số của vế phải phương trình (4') cho $[Fe^{2+}]$, ta có:

$$F - 1 = -\frac{1}{\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 1}$$

Từ đó suy ra: $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \dfrac{F}{1 - F}$

Phương trình đường định phân là:

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \log\frac{F}{1 - F} \quad (10.3)$$

$$E = +0,68 + 0,059 \log\frac{F}{1 - F} \quad (10.3')$$

b) Tại điểm tương đương, khi lượng dung dịch Ce^{4+} thêm vào tương đương với lượng Fe^{2+}, hai chất tác dụng vừa đủ với nhau, tức là $F = 1$ và $F - 1 = 0$, ta có:

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

Ngoài ra, ta luôn có: $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$

Do đó, ta suy ra: $\dfrac{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]} = 1$

Từ hai phương trình Nernst của hai hệ:

$$E = E^o_{Ox} + 0,059 \log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E = E^o_{Kh} + 0,059 \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Ta suy ra E tại điểm tương đương:

$$2E_{td} = (E^o_{Ox} + E^o_{Kh}) + 0,059 \log 1$$
$$E_{td} = 1/2\ (1,44 + 0,68) = 1,06\ V.$$

c) Sau điểm tương đương, tức là khi $F > 1$, ta đã thêm vào những lượng dư dung dịch chuẩn Ce^{4+}, nên ta bỏ qua được $[Fe^{2+}]$ trong (3) và phương trình đó trở thành:

$$F - 1 = [Ce^{4+}]\ \frac{V_o + V}{N_o V_o} \qquad (5)$$

Thay $\frac{V_o + V}{N_o V_o} = \frac{1}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$ và $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ vào (5), rồi bỏ qua $[Fe^{2+}]$ vì quá nhỏ, ta được:

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = F - 1 \qquad (6)$$

Do đó phương trình định phân sẽ là:

$$E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \log (F - 1) \qquad (10.5)$$
$$= 1,44 + 0,059 \log (F - 1) \qquad (10.5')$$

Như vậy, trước điểm tương đương ta tính thế oxi hóa - khử của dung dịch bằng phương trình Nernst của cặp liên hợp chứa chất khử, (cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}). Sau điểm tương đương ta tính thế cân bằng theo phương trình Nernst của cặp chứa chất oxi hóa (Ce^{4+}/Ce^{3+}). Tại điểm tương đương thế của dung dịch được xác định bằng phương trình Nernst của cả hai cặp và thế đó là hằng số, chỉ phụ thuộc vào E^o của hai cặp. Bảng 10.1 cho ta thấy các dữ kiện tính theo các phương trình trên để vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng Ce^{4+} 0,1 M.

Bảng 10.1 **Thế oxi hóa - khử *E* trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} cùng nồng độ**

F	0,1	0,5	0,9	0,99	0,999	1,000	1,001	1,01	1,10	1,50
E(V)	0,622	0,68	0,74	0,78	0,86	1,04	1,26	1,32	1,35	1,42

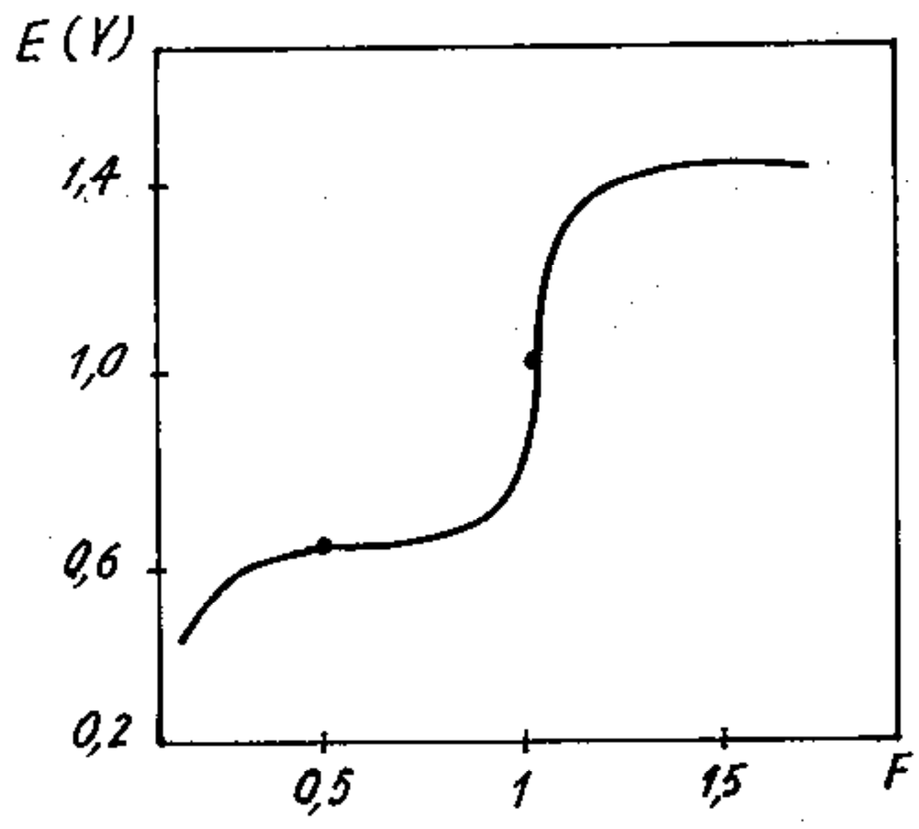
Từ các công thức trên và thí dụ vẽ đường định phân ta có những nhận xét sau:

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chuẩn cũng như chất cần xác định.

- Khi mới bắt đầu chuẩn độ và đặc biệt ở vùng điểm tương đương độ dốc của đường cong rất cao và tại điểm tương đương có bước nhảy thế. Tại vùng xung quanh $F = 0,5$ thế biến thiên rất ít ta có thể dùng dung dịch đệm thế.

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào pH. Tuy nhiên, độ axit làm thay đổi dạng của các chất (Fe(III) và Ce(IV)) do làm mất khả năng thủy phân hoặc khả năng tạo phức làm thay đổi thế tiêu chuẩn của các hệ.

Cần chú ý là đối với cả hai hệ vừa xét hệ số của chất oxi hóa và chất khử liên hợp trong phương trình trao đổi electron là bằng nhau, nên các phương trình thiết lập để tính thế không phụ thuộc vào nồng độ của các chất, tuy nhiên đối với trường hợp các



Hình 10.1 **Đường định phân dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1M.**

hệ bất đối xứng thì kết quả sẽ khác đi. Ta hãy tính thế trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn $Cr_2O_7^{2-}$ trọng môi trường axit.

Giả sử ta cần vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,2M trong môi trường axit có $[H^+] = 1M$. Biết các thế tiêu chuẩn:

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,68V, \quad E^o_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1,33V$$

Phương trình chuẩn độ:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Phương trình bảo toàn electron được viết xuất phát từ các sản phẩm phản ứng là Cr^{3+} và Fe^{3+} khi thêm V ml dung dịch chuẩn $Cr_2O_7^{2-}$ vào V_o ml dung dịch Fe^{2+}:

$$[Fe^{2+}] - \frac{N_oV_o}{V_o + V} = [Cr_2O_7^{2-}] - \frac{NV}{6(V_o + V)}$$

$$[Fe^{2+}] - \frac{N_oV_o}{V_o + V} = 6[Cr_2O_7^{2-}] - [Fe^{2+}]$$

$$F - 1 = (6[Cr_2O_7^{2-}] - [Fe^{2+}])\frac{V_o + V}{N_oV_o} \qquad (10.6)$$

Phản ứng giữa Fe^{2+} và $Cr_2O_7^{2-}$ xảy ra rất hoàn toàn vì thế tiêu chuẩn của hai cặp khác nhau nhiều ($K = 10^{66,1}$). Do đó, trước điểm tương đương ta bỏ qua được $[Cr_2O_7^{2-}]$ bên cạnh $[Fe^{2+}]$ trong phương trình (10.6), phương trình đó còn:

$$F - 1 = -[Fe^{2+}]\left(\frac{V_o + V}{N_oV_o}\right) \qquad (10.6')$$

Kết hợp phương trình đó với phương trình:

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = \frac{N_oV_o}{V_o + V}$$

Ta đi đến phương trình đường định phân:

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \log \frac{F}{1 - F} \quad (10.7)$$

Tại điểm tương đương, khi $N_oV_o = NV$, ta có:

$$[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] \quad \text{và} \quad [Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$E_{td} = \frac{1}{7}(E^o_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0,059 \log [Cr^{3+}]$$

trong đó $$[Cr^{3+}] = \frac{1}{3}\frac{N_oV_o}{V_o + V} = 1/3\ [Fe^{3+}] \quad (10.8)$$

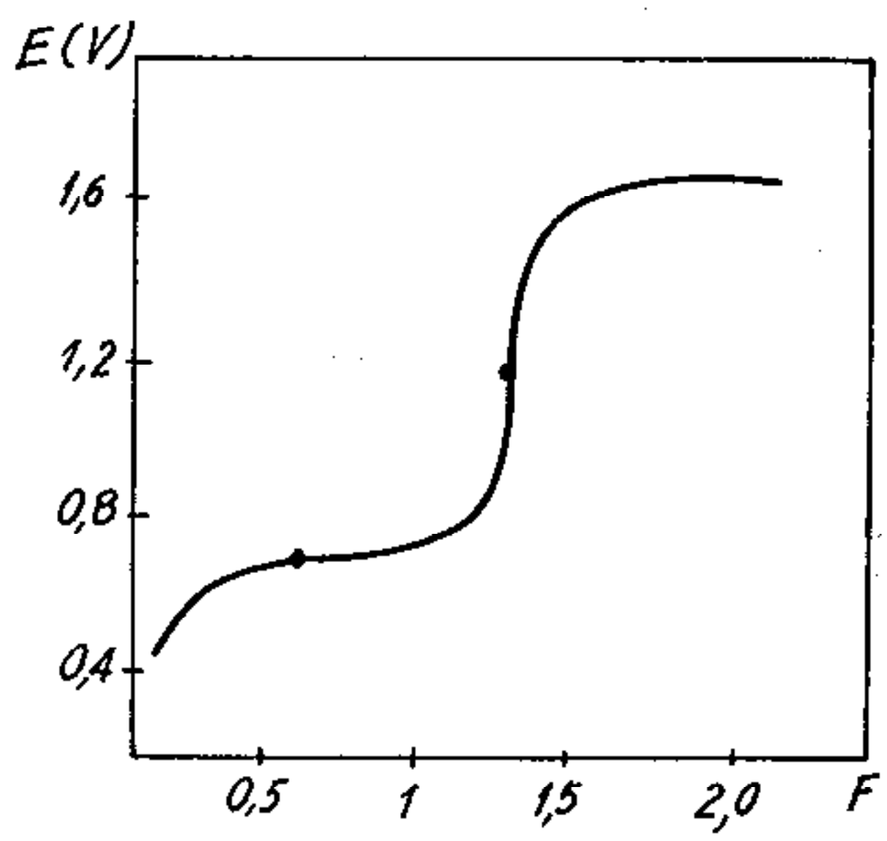
Sau điểm tương đương, khi $F > 1$, ta bỏ qua nồng độ $[Fe^{2+}]$ trong phương trình (10.6) và tính thế theo phương trình Nernst của hệ $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$:

$$E = E^o_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6}\log(F - 1) + \frac{0,059}{6}\log\frac{1}{[Cr^{3+}]}$$

trong đó $$[Cr^{3+}] = \frac{1}{3}\frac{N_oV_o}{V_o + V} \quad (10.9)$$

Nếu qui ước bước nhảy tại điểm tương đương là hiệu thế ứng với $F - 1 = \pm 0,002$ thì ta tính được hiệu thế đó là 0,522 V.

Như vậy, trong trường hợp khi có ion H^+ tham gia vào phản ứng chuẩn độ và khi hệ số của các chất oxi hóa và khử liên hợp trong phương trình phản ứng chuẩn độ không bằng nhau thì thế oxi hóa - khử của dung dịch tại điểm tương đương và sau điểm tương đương phụ thuộc vào độ axit cũng như vào nồng độ của chất oxi hóa hoặc chất khử.



Hình 10.2. **Đường định phân dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,2N ở pH=0.**

10.3. Sai số chỉ thị

Cũng như trong phương pháp trung hòa để chọn chất chỉ thị trong chuẩn độ oxi hóa - khử người ta còn dùng phương pháp tính sai số chỉ thị và để tính tốt nhất là nên dựa vào phương trình đường định phân vì, như ta đã biết, theo định nghĩa thì sai số tương đối là:

$$S = \frac{CV - C_oV_o}{C_oV_o} = F_c - 1$$

trong đó F_c là F tại điểm cuối, tức là F ứng với thời điểm ta kết thúc chuẩn độ.

Phương pháp chung để tính sai số là: Trước hết tính thế ở điểm tương đương E_{td}. Từ đó so sánh thế điểm cuối với E_{td} xem kết thúc chuẩn độ trước hoặc sau điểm tương đương để chọn phương trình tính F.

Sau đây là thí dụ minh họa:

Thí dụ 1

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1N trong môi trường axit sunfuric có nồng độ ion H^+ không đổi bằng 1mol/lit và kết thúc chuẩn độ ở thế +0,87V.

Tại điểm tương đương:

$$E_{td} = \frac{5.1,51 + 0,68}{6} = 1,372 \text{ V}$$

Kết thúc chuẩn độ tại thế +0,871 V tức là kết thúc trước điểm tương đương. Ta dùng phương trình Nernst của hệ sắt để tính, tức là áp dụng công thức (10.7):

$$E_c = 0,871 = 0,68 + 0,059 \log \frac{F}{1 - F_c}$$

$$\lg \frac{F_c}{1 - F_c} = 3,237 = \log 1726$$

$$\frac{F_c}{1 - F_c} = 1726; \quad F_c = 0,9994$$

$$S = F_c - 1 = -0,0006 \text{ hoặc } -0,06\%$$

Thí dụ 2

Tính sai số chuẩn độ khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 01M bằng dung dịch Ce^{4+} cùng nồng độ kết thúc ở thế 1,257 V.

$$E_{td} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = 1,06 \text{ V}$$

Kết thúc chuẩn độ ở thế +1,257 V tức là kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Vì vậy, dùng công thức (10.5) để tính sai số:

$$E_c = 1,257 = 1,44 + 0,059 \log (F_c - 1)$$

$$\log(F_c - 1) = -3,102 = \log 0,0008$$

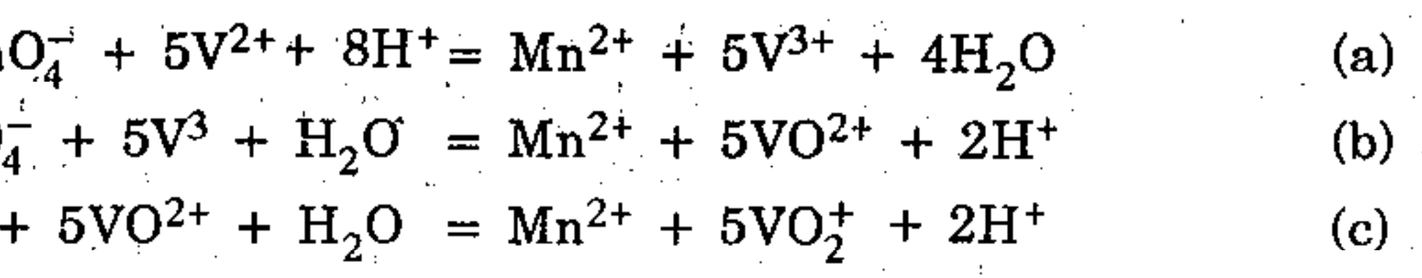
$$S = F_c - 1 = +0,0008 \text{ hay } +0,08\%$$

10.4. Chuẩn độ chất đa oxi hóa - khử

Chúng ta hãy xét một thí dụ điển hình về chuẩn độ chất đa oxi hóa - khử: Chuẩn độ dung dịch V^{2+} bằng dung dịch chuẩn pemanganat.

Vì $E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} >> E^o_{VO^{2+}/V^{3+}} >> E^o_{V^{3+}/V^{2+}}$

và $E^o_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} >> E^o_{VO_2^+/VO^{2-}}$, nên dung dịch V^{2+} sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ trong môi trường axit lần lượt theo ba nấc:



$$MnO_4^- + 5V^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5V^{3+} + 4H_2O \quad (a)$$

$$MnO_4^- + 5V^3 + H_2O = Mn^{2+} + 5VO^{2+} + 2H^+ \quad (b)$$

$$MnO_4^- + 5VO^{2+} + H_2O = Mn^{2+} + 5VO_2^+ + 2H^+ \quad (c)$$

Nồng độ đương lượng của vanađi trong từng nấc chuẩn độ bằng nồng độ mol của nó, nồng độ đương lượng của pemanganat bằng 5 lần nồng độ mol của nó. Đặt F là phần lượng ion V^{2+} được chuẩn độ, tức là:

$$F = \frac{5CV}{C_oV_o}$$

Trong đó CV, C_oV_o lần lượt là nồng độ mol thể tích của các dung dịch pemanganat và vanađi.

Để thiết lập phương trình đường định phân ta sử dụng:

- Các phương trình bảo toàn electron xuất phát từ các sản phẩm của từng nấc chuẩn độ trong sự có mặt các chất tham gia phản ứng.
- Các phương trình Nernst của hai hệ liên hợp.
- Các phương trình bảo toàn khối lượng của vanađi và pemanganat.

Đối với nấc thứ nhất (chuẩn độ dung dịch V^{2+} theo phương trình (a)), ta dùng phương trình bảo toàn electron xuất phát từ Mn^{2+}, V^{3+}.

$$5\,[MnO_4^-)] - \frac{5CV}{V_o + V} = [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] + [V^{2+}] - \frac{C_oV_o}{V_o + V} \quad (1)$$

Từ (1), suy ra:

$$\frac{5CV - C_o - V_o}{V_o + V} = 5\,[MnO_4^-] + [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] - [V^{2+}] \quad (2)$$

Nhân hai vế của (2) với $\frac{V_o + V}{C_oV_o}$ ta được :

$$F - 1 = \frac{V_o + V}{C_oV_o}(5\,[MnO_4^-] + [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] - [V^{2+}]) \quad (3)$$

Trước điểm tương đương thứ nhất ($F < 1$) trong dung dịch thực tế chỉ xảy ra phản ứng (a), phản ứng đó rất hoàn toàn, nên có thể bỏ qua các giá trị nồng độ $[MnO_4^-]$, $[VO^{2+}]$, $[VO_2^+]$ trong phương trình (3). Thay biểu thức $\frac{V_o + V}{C_o V_o}$ bằng phương trình bảo toàn

khối lượng của V^{2+} đã được giản hóa:

$$\frac{V_o + V}{C_o V_o} = \frac{1}{[V^{2+}]\,[V^{3+}]}$$

ta sẽ thiết lập được phương trình định phân trước điểm tương đương thứ nhất:

$$E = E^o_{V^{3+}/V^{2+}} + 0{,}059\lg\frac{F}{1 - F} \qquad (10.10)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, $F = 1$, trong dung dịch bắt đầu xảy ra phản ứng (b) đồng thời với phản ứng (a), nên trong phương trình (3) ta chỉ bỏ qua được $[MnO_4^-]$ và $[V^{2+}]$. Từ điều kiện đó, kết hợp với hai phương trình Nernst của hai hệ V^{3+}/V^{2+}; VO^{2+}/V^{3+}, ta tính được thế ở điểm tương đương thứ nhất:

$$E_{td1} = 0{,}5\,(E^o_{V^{3+}/V^{2+}} + E^o_{VO^{2+}/VO_2^+}) = 0{,}5(-0{,}255 + 0{,}337) = 0{,}041 \qquad (10.11)$$

Sau điểm tương đương thứ nhất, trước điểm tương đương thứ hai, tức là $1 < F < 2$, ta viết phương trình bảo toàn electron xuất phát từ Mn^{2+} và VO^{2+}, vì lúc này trong dung dịch thực tế chỉ xảy ra phản ứng (b). Việc thiết lập phương trình đường định phân cũng theo kiểu tương tự như trên:

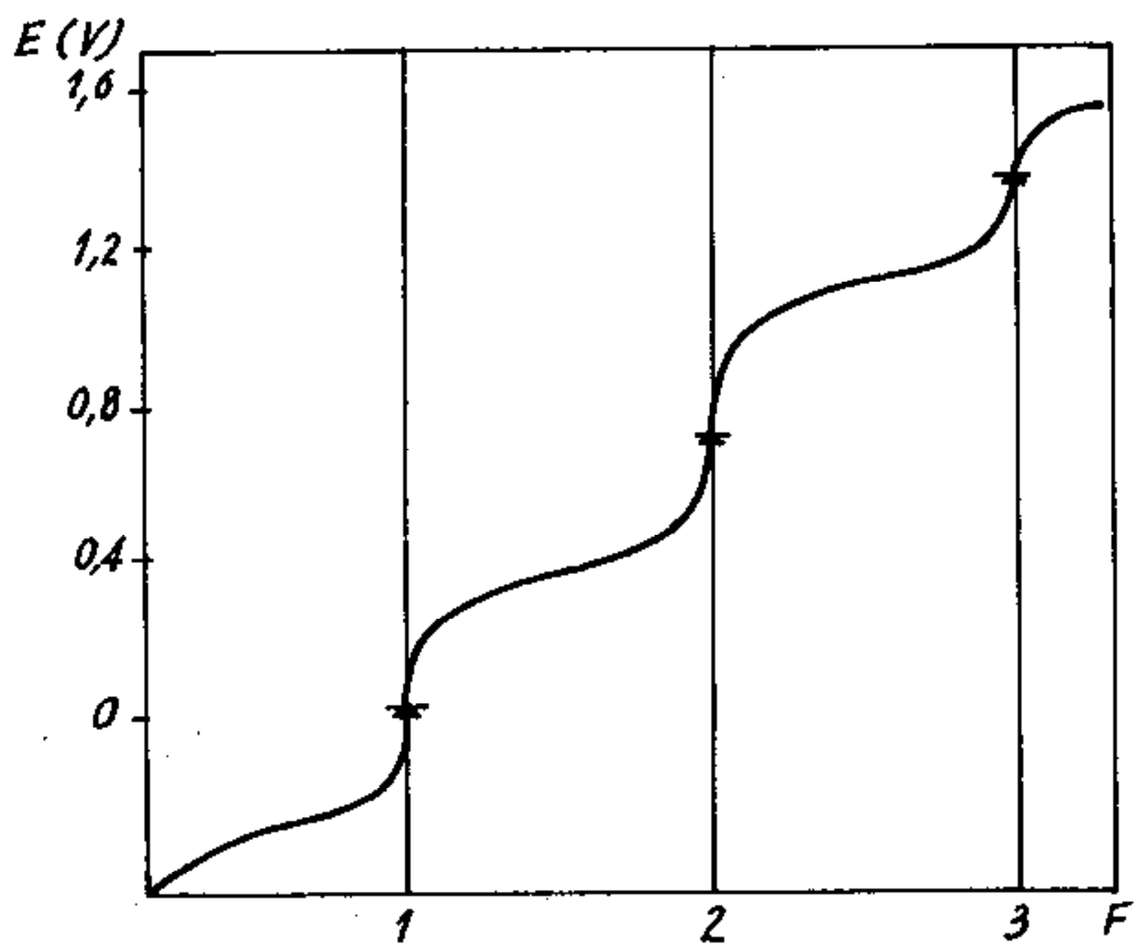
$$E = E^o_{VO^{2+}/V^{3+}} + 0{,}059\log\frac{F - 1}{2 - F} \qquad (10.12)$$

Tại điểm tương đương thứ hai, tức là khi $F = 2$:

$$E_{td2} = 0{,}5(E^o_{VO^{2+}/V^{3+}} + E^o_{VO_2^+/VO^{2+}}) = 0{,}668 \qquad (10.13)$$

Sau điểm tương đương thứ hai, khi $2 < F < 3$:

$$E = E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} + 0{,}059\log\frac{F - 2}{3 - F} \qquad (10.14)$$



Hình 10.3 **Đường định phân dung dịch V^{2+} bằng dung dịch chuẩn MnO_4^- cùng nồng độ.**

Tại điểm tương đương thứ ba, tức là khi $F = 3$:

$$E_{td3} = 5E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + E^o_{VO_2^+/V^{2+}} + 0{,}059\lg(1/3) = 1{,}42\ V \qquad (10.15)$$

Sau điểm tương đương thứ ba:

$$E = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{F-3}{3} \qquad (10.16)$$

Trên hình 10.3 là đường định phân chuẩn độ dung dịch V^{2+} 0,033M bằng dung dịch chuẩn pemaganat 0,02M.

10.5. Một số ứng dụng phổ biến và điển hình của phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử

Khi tiến hành xác định một chất nào đó trong các phương pháp oxi hóa - khử thì chất phân tích phải ở dưới dạng một trạng thái oxi hóa hoặc khử xác định có khả năng phản ứng định lượng với một dung dịch chuẩn của chất oxi hóa hoặc chất khử. Thí dụ, để định lượng sắt trong một đối tượng nào đó, khi phân hủy mẫu để chuyển nó thành dung dịch thì nó có thể tồn tại ở trạng thái Fe(II) và Fe(III).

Để định lượng sắt, người ta phải chuyển toàn bộ lượng sắt có trong dung dịch thành sắt (II) và chuẩn độ sắt (II) đó bằng dung dịch chuẩn chất oxi hóa thích hợp trong những điều kiện thích hợp.

Trong phần này, trước hết chúng ta hãy xét đến các chất oxi hóa và các chất khử hỗ trợ mà người ta thường dùng để điều chế các chất oxi hóa và các chất khử nhằm chuẩn độ chúng. Sau đó xét đến các chất oxi hóa và khử thường được dùng để điều chế các dung dịch chuẩn và các ứng dụng phân tích của chúng.

10.5.1. Các chất oxi hóa hỗ trợ

Để oxi hóa một số ion từ trạng thái có số oxi hóa thấp (thí dụ Cr^{3+}, Mn^{2+}) tới trạng thái có số oxi hóa cao ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-), rồi chuẩn độ chúng bằng các dung dịch chuẩn chất khử, người ta thường dùng một số chất oxi hóa mạnh làm thuốc thử hỗ trợ. Sau đây là một số chất được dùng.

Natri bitmutat

Natri bitmutat là chất oxi hóa rất mạnh:

$$NaBiO_3\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O \quad E^o = +1{,}8V$$

Nó được dùng để oxi hóa Mn(II) lên Mn(VII), Cr(III) lên Cr(VI) trong môi trường axit khi đun nóng. Thuốc thử dư được tách khỏi dung dịch phân tích bằng cách lọc.

Amoni pesunfat

Amoni pesunfat cũng là một chất oxi hóa rất mạnh:

$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\ SO_4^{2-} \qquad E^o = 2{,}01\ V$$

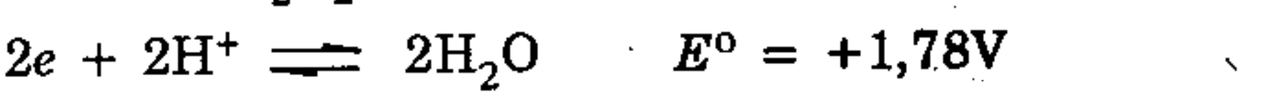
Nó được sử dụng để oxi hóa Ce(III) lên Ce(IV), Cr(III) → Cr(VI) và Mn^{2+} → MnO_4^- (dùng xúc tác là ion Ag^+). Lượng thuốc pesunfat dư được phân hủy bằng cách đun sôi dung dịch trong thời gian ngắn.

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2\uparrow + 4H^+$$

Hiđro peoxit

Hiđro peoxit cũng là chất oxi hóa mạnh cả trong môi trường axit lẫn trong môi trường kiềm.

Trong môi trường axit nó được sử dụng để hòa tan nhiều chất khử thí dụ hòa tan một số kim loại trong HCl có mặt H_2O_2



$$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^o = +1,78V$$

Trong môi trường kiềm dư, nó được sử dụng để oxi hóa Mn(II) thành MnO_2, Cr(III) thành CrO_4^{2-}. Thuốc thử H_2O_2 dư sau khi oxi hóa được phân hủy hoàn toàn bằng cách đun sôi dung dịch trong thời gian ngắn:

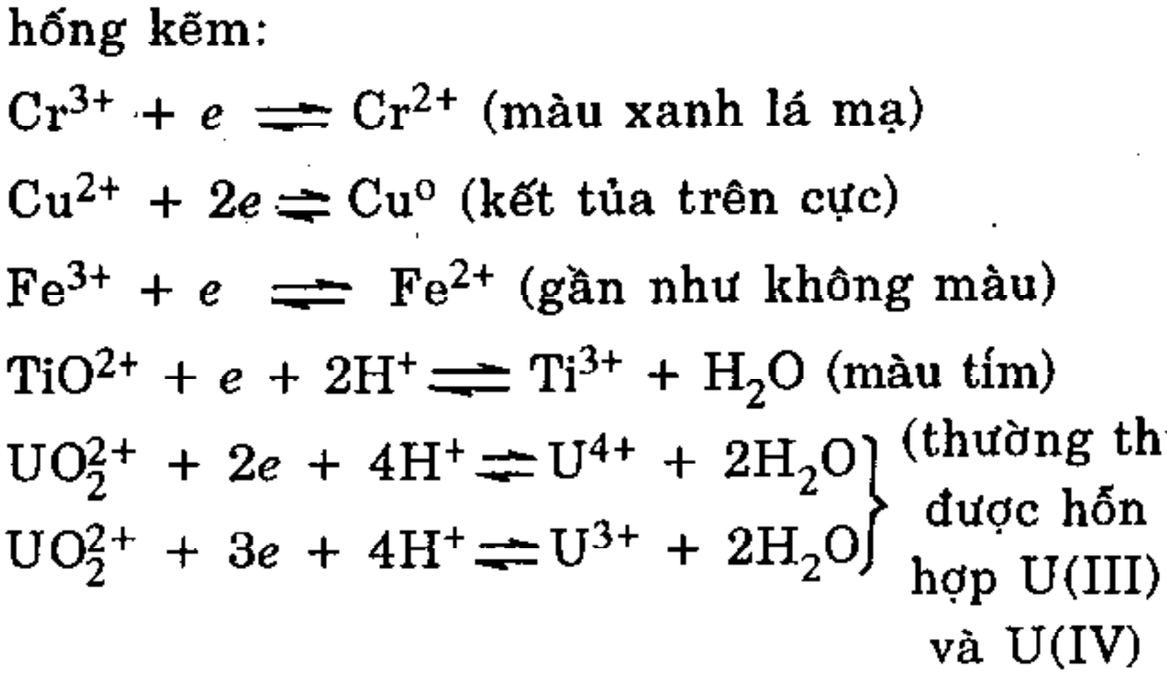
$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O = O_2\downarrow$$

10.5.2. Các chất khử phù trợ - Các loại cột khử

Đa số các dung dịch chuẩn sử dụng trong chuẩn độ oxi hóa - khử là các chất oxi hóa. Vì vậy, để tiến hành phân tích người ta thường điều chỉnh trạng thái oxi hóa của chất cần định phân bằng phản ứng khử. Biện pháp rất hữu hiệu là dùng các cột khử nạp kim loại. Loại cột khử thông dụng nhất là cột khử Jones dùng hỗn hống kẽm và cột khử Walden dùng chất khử là bạc kim loại.

Thế tiêu chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn^o khá âm (−0,76V), nên Zn kim loại dưới dạng hạt nhỏ khử được nhiều chất oxi hóa khác nhau. Trên hình 10.4 là dạng phổ biến của các loại cột khử kẽm hoặc bạc. Khi đưa dung dịch phân tích lên đầu cột và cho nó chảy qua với tốc độ thích hợp bằng cách điều chỉnh khóa ở phía cuối cột thì phản ứng sẽ xảy ra trên toàn cột và ta hứng được dung dịch phân tích ở bình đặt phía dưới. Để tránh ảnh hưởng của oxi không khí, người ta nối bình với hệ thống hút chân không. Nếu dung dịch phân tích chứa lượng đáng kể axit thì Zn sẽ khử ion H^+. Để tránh phản ứng đó, người ta dùng hỗn hống kẽm.

Sau đây là các phản ứng khử một số chất oxi hóa bằng cột khử Jones dùng hỗn hống kẽm:



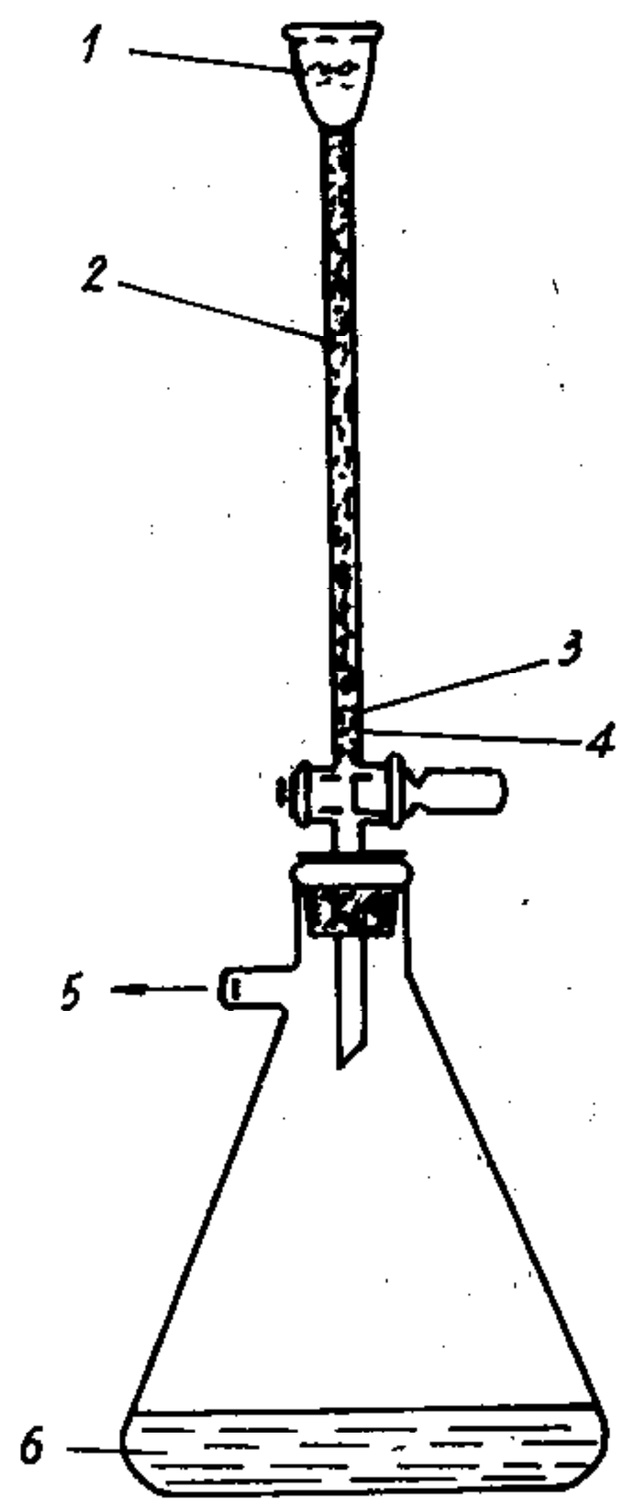
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$ (màu xanh lá mạ)

$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^o$ (kết tủa trên cực)

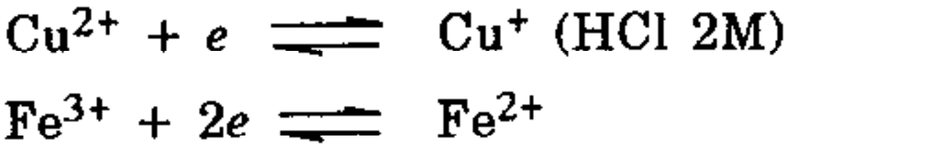
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (gần như không màu)

$TiO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ (màu tím)

$UO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
$UO_2^{2+} + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$ } (thường thu được hỗn hợp U(III) và U(IV)



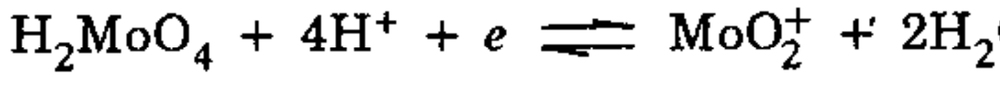
Hình 10.4. **Cột khử kim loại:**
1- dung dịch phân tích; 2- hạt kim loại hoặc hỗn hống; 3- đĩa chắn có lỗ nhỏ để dung dịch chảy qua được; 4- bông thủy tinh; 5- vòi nước về phía bơm hoặc phễu lọc chân không; 6- dung dịch chất khử thu được.



$$VO_2^+ + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons V^{2+} + 2H_2O$$

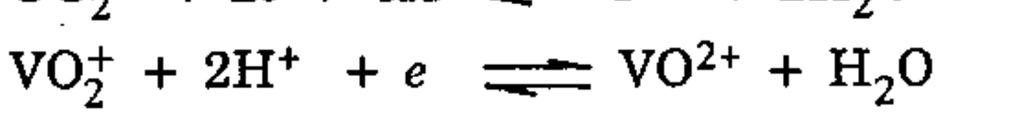
và các phản ứng khử một số chất trên cột thử Walden dùng các hạt bạc kim loại trong môi trường axit HCl:

Cr^{3+}: không bị khử



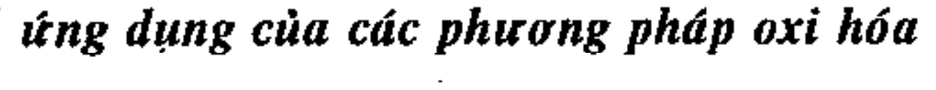
$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+ \text{ (HCl 2M)}$$

$$Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

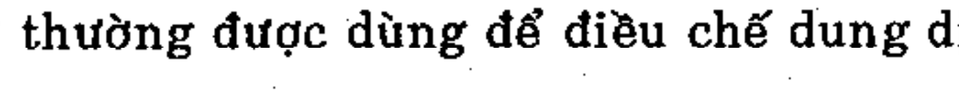


$$H_2MoO_4 + 4H^+ + e \rightleftharpoons MoO_2^+ + 2H_2O$$

TiO^{2+}: không bị khử



$$UO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$$



$$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$$

10.5.3. Một số ứng dụng của các phương pháp oxi hóa - khử

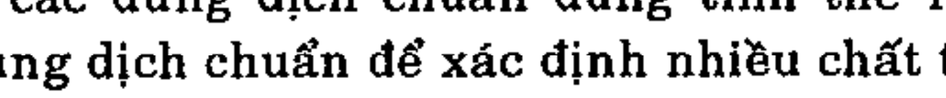
Các chất khử thường được dùng để điều chế dung dịch chuẩn khi xác định các chất oxi hóa.

Dung dịch muối sắt (II)

Để chuẩn bị các dung dịch muối Fe(II), người ta thường dùng muối Mo (Mohr) $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$. Để chống sự thủy phân khi hòa tan ta thêm vào axit sunfuric để nồng độ của nó trong dung dịch chuẩn Fe(II) là 0,5M. Muối Mo không phải là chất gốc, nên khi pha dung dịch cần xác định lại nồng độ của nó trước khi dùng.

Natri thiosunfat

Để chuẩn bị các dung dịch chuẩn dùng tinh thể $Na_2S_2O_3.2H_2O$. Đây là chất khử được dùng làm dung dịch chuẩn để xác định nhiều chất theo phương pháp iot-thiosunfat. Nó bị iot oxi hóa định lượng theo phản ứng:



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Nguyên tắc của ứng dụng là cho chất oxi hóa cần định phân tác dụng với lượng dư ion I^- rồi chuẩn độ lượng I_3^- vừa tạo thành bằng dung dịch chuẩn thiosunfat với chất chỉ thị là hồ tinh bột.

Sau đây là thí dụ điển hình về ứng dụng của phép chuẩn độ theo phương pháp iot-thiosunfat:

Chất định phân	Nửa phản ứng	Điều kiện đặc biệt
IO_4^-	$IO_4^- + 7e + 8H^+ \rightleftharpoons 0,5I_2 + 4H_2O$ $IO_4^- + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons IO_3^- + 2H_2O$	môi trường axit dung dịch trung hòa
IO_3^-	$IO_3^- + 5e + 6H^+ \rightleftharpoons 0,5I_2 + 3H_2O$	axit mạnh
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	axit mạnh
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2e \rightleftharpoons 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO\uparrow + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI\downarrow$	

O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3\downarrow$ $Mn(OH)_3 + 3H^+ + e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	môi trường bazơ môi trường axit
O_3	$O_3 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons O_2\uparrow + H_2O$	
Peoxit hữu cơ	$ROOH + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	

Các chất oxi hóa thường được dùng để điều chế dung dịch chuẩn khi xác định các chất khử.

Kali pemanganat

Không phải là chất gốc. Là chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit. Thường dùng axit sunfuric làm chất tạo môi trường. Cần được bảo quản cẩn thận và xác định lại độ chuẩn ngay trước khi dùng.

Xeri (IV) sunfat

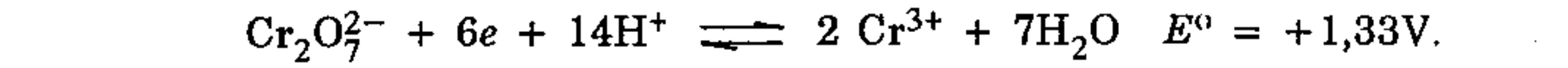
Thường dùng $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4.2H_2O$ để pha các dung dịch chuẩn trong môi trường axit sunfuric (khoảng 1M). Khác với dung dịch chuẩn $KMnO_4$ là dung dịch có màu thường không cần chỉ thị, vì sau điểm tương đương khi dư 1 giọt dung dịch chuẩn $KMnO_4$ 0,02M có màu hồng rất dễ nhận thấy trong thể tích khoảng 100 ml, còn dung dịch Ce(IV) tuy có màu vàng da cam nhưng không thể dùng màu đó thay chất chỉ thị được vì cường độ màu của 1 giọt dung dịch chuẩn dư rất yếu. Vì vậy, trong phép chuẩn độ dùng Ce(IV) phải dùng chất chỉ thị. Trong đa số các trường hợp người ta thường dùng phức Fe(II) với 1,10-phenantrolin.

Sau đây là một số ví dụ điển hình của phương pháp chuẩn độ dùng pemanganat và xeri(IV):

Chất cần định phân	Nửa phương trình	Điều kiện đặc biệt
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{4+}$	khử Sn(IV) bằng Zn
H_2O_2	$H_2O_2 - 2e \rightleftharpoons O_2 + 2H^+$	
Fe	$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$	khử Fe^{3+} bằng Zn hoặc $SnCl_2$ hoặc cột khử Ag
V	$VO^{2+} - e + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+$	khử bằng hỗn hống Bi hoặc bằng SO_2
Mo	$Mo^{3+} - 3e + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+$	cột khử Zn
W	$W^{3+} - 3e + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+$	cột khử Zn hoặc Ce
U	$U^{4+} - 2e + 4H_2O \rightleftharpoons UO_4^{2+} + 8H^+$	cột khử Zn
Ti	$Ti^{3+} - e + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+$	cột khử Zn
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 - 2e \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb và Ag	-nt-	kết tủa các ion dưới dạng MC_2O_4. Lọc rửa kết tủa, hòa tan bằng dung dịch H_2SO_4 loãng.
HNO_2	$HNO_2 - 2e + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+$	chuẩn độ ngược lượng dư MnO_4^-

Kali dicromat:

Kali đicromat $K_2Cr_2O_7$ là chất gốc. Có thể cân những lượng chính xác nó để pha các dung dịch chuẩn có nồng độ mong muốn. Đicromat là chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit:

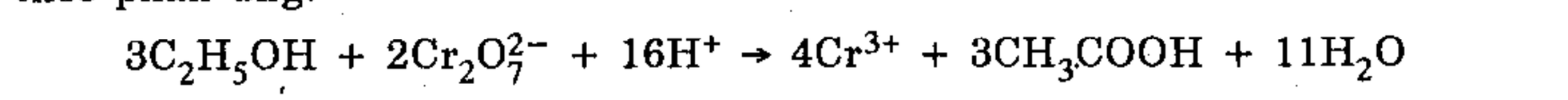


$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^o = +1{,}33V.$$

Tuy dung dịch đicromat kali có màu đỏ da cam, nhưng một giọt dung dịch chuẩn sau điểm tương đương không đủ để nhận ra sự thay đổi màu vì cường độ màu rất yếu, ngoài ra vì sản phẩm là Cr^{3+} có màu xanh tím càng làm cho sự thay đổi màu không rõ rệt. Vì vậy, khi chuẩn độ bằng dung dịch đicromat ta phải dùng chất chỉ thị. Chất chỉ thị điphenylamin là thích hợp: khi chuẩn độ trực tiếp các chất khử bằng dung dịch đicromat dung dịch sẽ thay đổi màu từ màu xanh lá cây của crom(III) sang màu tím. Khi chuẩn độ sắt (II), ta thường thêm vào dung dịch phân tích một lượng axit photphoric để tạo phức khá bền với ion Fe(III) (phức không màu), nhằm kéo dài bước nhảy thế ở điểm tương đương, nhằm tăng độ chính xác của phép chuẩn độ.

Khi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn đicromat có thể dùng axit HCl làm môi trường mà không sợ gây sai số, vì nồng độ HCl không quá cao thì đicromat không oxi hóa được clorua như ion pemanganat. Phương pháp dùng đicromat cũng có nhiều ứng dụng để chuẩn độ các chất khử như trong phương pháp pemanganat hoặc xeri (IV).

Một ứng dụng đáng nói của phương pháp đicromat là dùng nó để định lượng rượu etylic theo phản ứng:



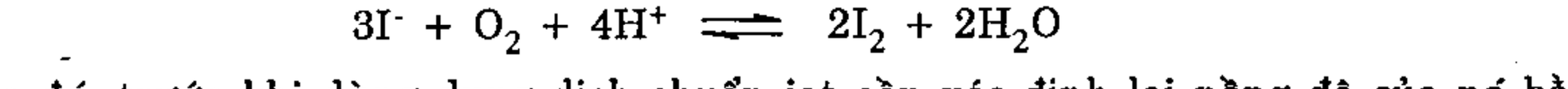
$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Phương pháp được tiến hành bằng cách cho lượng dung dịch chuẩn đicromat tác dụng với dung dịch phân tích khi đun nóng sau đó chuẩn độ ngược lượng đicromat dư bằng dung dịch chuẩn Fe^{2+} dùng axit điphenylamin sunforic làm chất chỉ thị.

Iot I_3^-: Để chuẩn độ bằng dung dịch iot, người ta điều chế dung dịch chuẩn bằng cách pha dung dịch I_2 trong lượng dư KI, vì độ tan của I_2 trong nước khá nhỏ. Vì thế tiêu chuẩn của hệ:

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \text{ bằng } E^o = +\,0{,}536\ V$$

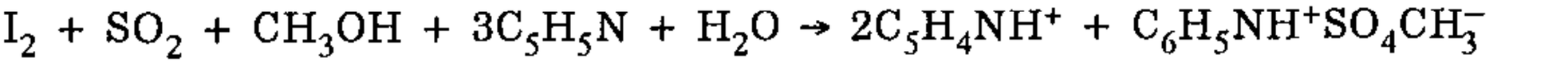
là tương đối thấp nên I_3^- chỉ dùng để xác định các chất khử mạnh. Iot không phải là chất gốc. Ngoài ra, dung dịch I_3^- cũng không có nồng độ ổn định theo thời gian. Một trong các lý do là iot có thể bị thăng hoa và thường dễ bị khử bởi các chất hữu cơ, bởi bụi. Ngoài ra, iođua trong dung dịch chuẩn cũng dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí:



$$3I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

Do đó, trước khi dùng dung dịch chuẩn iot cần xác định lại nồng độ của nó bằng một dung dịch chuẩn thiosunfat đã biết chính xác nồng độ.

Một trong những ứng dụng quan trọng của phương pháp iot là xác định hàm lượng của nước. Phương pháp sử dụng thuốc thử gọi là thuốc thử Phisơ (Carl Fischer). Thuốc thử này là hỗn hợp gồm iot, pyriđin, lưu huỳnh đioxit với tỷ lệ số mol là 1:3:10 được hòa tan trong metanol khan. Thuốc thử này tác dụng với nước theo phương trình:



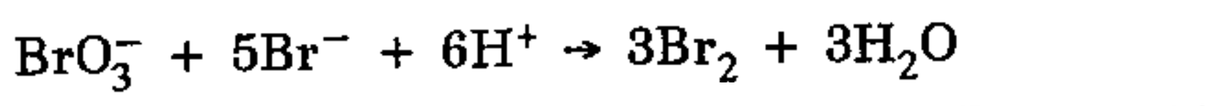
$$I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_4NH^+ + C_6H_5NH^+SO_4CH_3^-$$

Trong phản ứng đó iot bị khử xuống iođua còn lưu huỳnh đioxit bị oxi hóa tới phức

của ion sunfat và là một trong những chất tham gia phản ứng đó. Trước kia người ta thường nhận ra điểm cuối bằng mắt dựa trên màu nâu của một giọt thuốc thử dư. Nhưng ngày nay người ta thường dùng phản ứng trên trong chuẩn độ điện thế.

Kali bromat

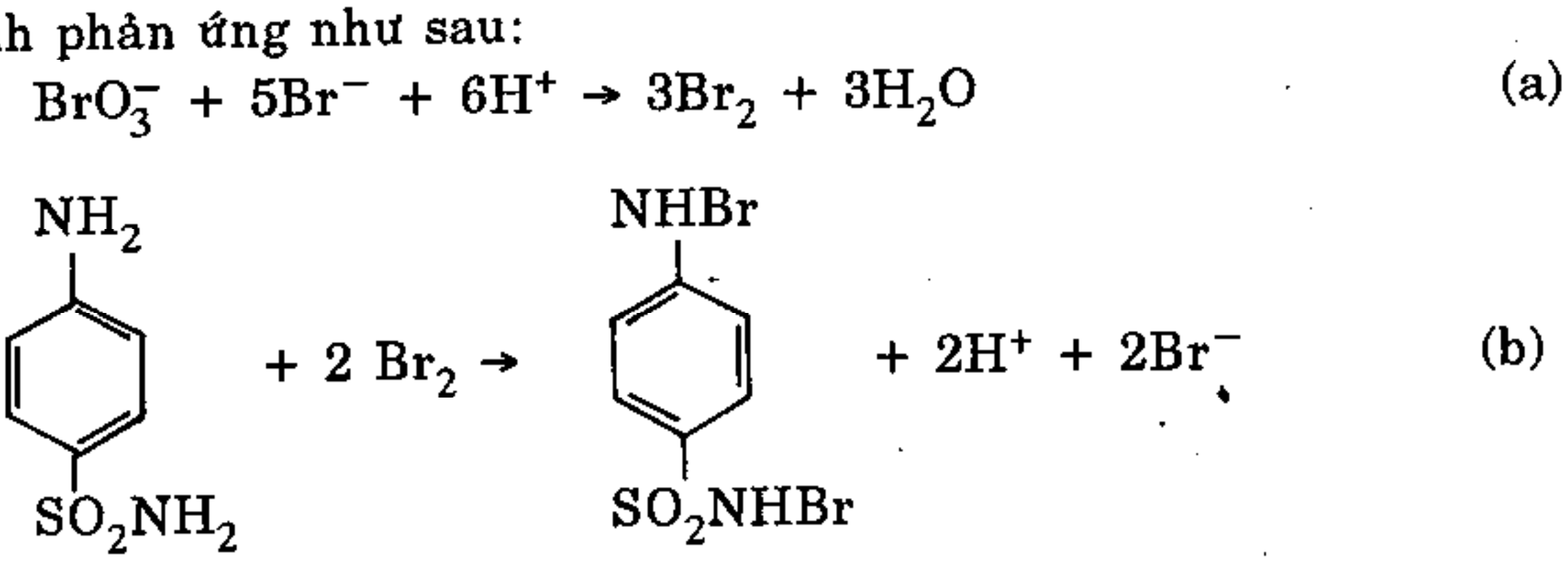
Kali bromat là chất gốc, nên được dùng điều chế Br_2, để xác định một số chất khử đặc biệt các chất hữu cơ.



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

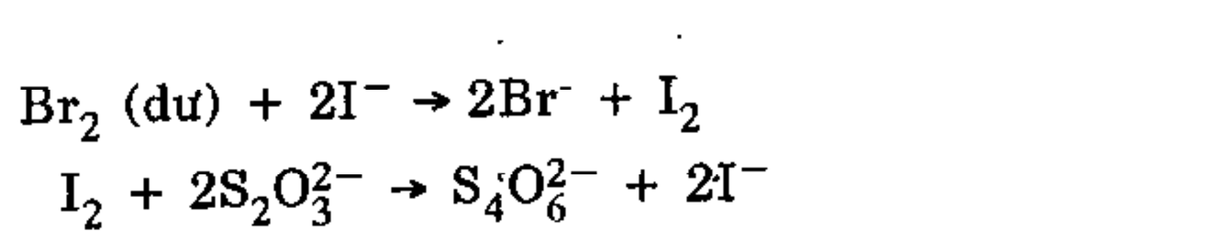
Vì dung dịch chuẩn Br_2 không bền, nên để điều chế Br_2, người ta thường thêm dung dịch chuẩn bromat vào dung dịch phân tích chứa lượng dư bromua (KBr) trong môi trường axit.

Thí dụ: Dùng phương pháp chuẩn độ bromua-bromat để xác định thuốc kháng sinh chứa sunfanylamit ($NH_2SO_2-C_6H_5-NH_2$). Để xác định sunfanylamit người ta cho nó tác dụng với lượng dư Br_2 rồi chuẩn độ lượng brom dư bằng phương pháp iot-thiosunfat. Các phương trình phản ứng như sau:



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (a)$$

(b)

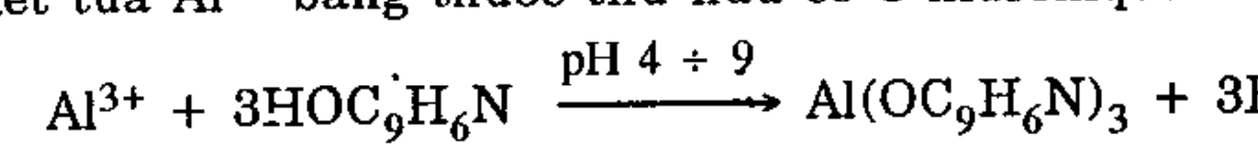


$$Br_2 \text{ (dư)} + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2 \qquad (c)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (d)$$

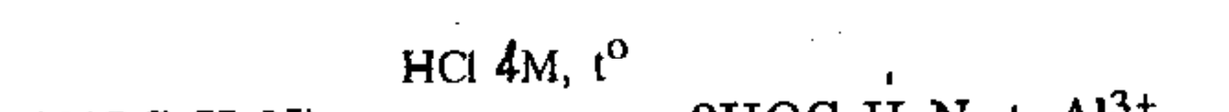
Một ứng dụng nữa của phương pháp bromat-bromua là người ta sử dụng phương pháp này để xác định gián tiếp Al^{3+}. Nguyên tắc của phương pháp là như sau:

Trước hết kết tủa Al^{3+} bằng thuốc thử hữu cơ 8 hiđroxiquinolin:



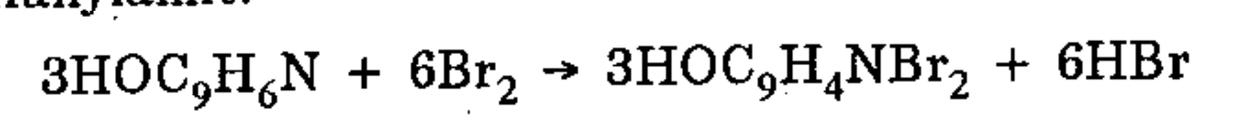
$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{pH\ 4 \div 9} Al(OC_9H_6N)_3 + 3H^+ \qquad (a)$$

Tiếp theo lọc rửa kết tủa nhôm oxiquinolat đó rồi hòa tan nó bằng dung dịch axit HCl đun nóng:



$$Al(OC_9H_6N)_3 \xrightarrow{HCl\ 4M,\ t^o} 3HOC_9H_6N + Al^{3+} \qquad (b)$$

Cuối cùng chuẩn độ lượng 8 hiđroxiquinolin bằng phương pháp bromat-bromua như đã xác định sunfanylamit:



$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \rightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr \qquad (c)$$

Như vậy, 1 mol Al^{3+} tương đương với 3 mol HOC_9H_6N và 3 mol đó lại tương đương với 6 mol Br_2, 6 mol Br_2 lại tương đương với 2 mol $KBrO_3$

1 mol $Al^{3+} \approx$ 3 mol $HOC_6H_6N \approx$ 6 mol $Br_2 \approx$ 2 mol $KBrO_3$.

CHƯƠNG 11

SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM THEO THỐNG KÊ TOÁN HỌC

11.1. Định nghĩa các khái niệm

Trong phân tích việc đánh giá các kết quả là một trong những bước không thể thiếu được của các quá trình phân tích. Trong bước này việc tính sai số là quan trọng nhất vì nó cho ta biết kết quả phân tích thu được đúng và chính xác tới mức độ nào.

Có thể nói rằng không bao giờ chúng ta có thể tiến hành một phép phân tích mà kết quả thu được lại hoàn toàn không mắc sai số. Điều đó có nghĩa là chúng ta không thể biết được giá trị thực của đại lượng cần xác định. Chúng ta chỉ có thể cố gắng thực hiện phân tích sao cho sai số nhỏ nhất, kết quả thu được cho ta một giá trị chấp nhận được tốt nhất. Bằng phương pháp thống kê toán học ta có thể xác định được giới hạn trong đó chứa giá trị thực của đại lượng cần xác định với mức độ xác suất cho trước.

Giả sử chúng ta tiến hành xác định một đại lượng nào đó n lần bằng một qui trình phân tích duy nhất (ta nói phép xác định được lặp lại n lần), cho ta các kết quả tương ứng $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$. Giá trị trung bình số học x:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + ... + x_n.}{n} \qquad (11.1)$$

thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định.

Hiệu số giữa giá trị trung bình x và giá trị thực μ (hoặc giá trị được chấp nhận đáng tin cậy nhất, vì không bao giờ biết được giá trị thực) *được gọi là sai số tuyệt đối*, kí hiệu là ε:

$$\varepsilon = \bar{x} - \mu \tag{11.2}$$

Sai số tuyệt đối không cho ta thấy mức độ gần nhau của giá trị xác định được và giá trị thực, tức là không cho ta thấy đúng được độ đúng của phép phân tích. Để biết được độ đúng của phép xác định người ta thường dùng sai số tương đối.

Sai số tương đối S là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực μ hoặc giá trị trung bình $\bar{x}$:

$$S = \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \tag{11.3}$$

Thông thường sai số tương đối được biểu thị theo phần trăm:

$$S = \frac{\varepsilon.100}{\mu} = \frac{\varepsilon.100}{\bar{x}}$$

Thí dụ. Khối lượng của chất A chứa trong một mẫu là 45,2 mg của chất B chứa trong một mẫu tương tự là 215,4 mg. Giá trị xác định được theo cùng một phương pháp hàm lượng của A là 45,8 mg và B là 216,0 mg. Như vậy, sai số tuyệt đối khi xác định A và B đều như nhau bằng +0,6 mg. Nhưng ta thấy ngay là phép xác định B đúng hơn, vì xác định 216 mg mới chỉ sai 0,6 mg trong khi đó khi xác định A thì chỉ với 45,8 mg đã sai số 0,6 mg.

Sai số tương đối sẽ chỉ ra việc xác định B chính xác hơn xác định A.

Với A $S\% = (+0,6/45,2).100 = 1,3\%$

Với B $S\% = (+0,6/216,4).100 = 0,3\%$

Tùy thuộc vào nguyên nhân gây ra sai số, người ta dùng khái niệm sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

Sai số hệ thống hoặc *sai số xác định* là những sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, vì vậy nó luôn có dấu dương hoặc âm. Sai số hệ thống có thể do chính phương pháp không đúng (do các dụng cụ đo khối lượng như cân, các dụng cụ đo thể tích như buret, pipet hoặc bình định mức không đúng thể tích trên vạch chia, do hóa chất không tinh khiết, do xác định nồng độ dung dịch chuẩn sai, do người tiến hành phân tích không có kĩ năng nghề nghiệp, thiếu kinh nghiệm phân tích).

Sai số ngẫu nhiên là những sai số gây nên bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước, thay đổi không theo quy luật, khi dương, khi âm. Thí dụ, do người phân tích một lúc nào đó thiếu tập trung hoặc tiến hành thao tác đôi khi thiếu cẩn thận, sự thay đổi về nhiệt độ, khí quyển nơi làm phân tích...

Ta có thể tìm được sai số hệ thống, từ đó loại trừ được nguyên nhân gây ra sai số đó bằng những biện pháp thích hợp như sửa chữa hiệu chỉnh dụng cụ máy móc, pha lại và kiểm tra lại các dụng cụ chuẩn, điều chế lại hóa chất dùng làm thuốc thử v.v...

Đối với các sai số ngẫu nhiên ta không thể biết trước để loại trừ các nguyên nhân gây ra nó mà chỉ cố gắng để giảm sai số đó tới mức tối thiểu bằng cách phân tích cẩn thận và tăng số lần phân tích rồi cuối cùng xử lí các số liệu bằng phương pháp thống

kê toán học.

Sai số hệ thống phản ánh *độ đúng* của phương pháp phân tích, sai số ngẫu nhiên phản ánh độ phân tán của các kết quả phân tích tức là độ lệch giữa các giá trị riêng lẻ và giá trị trung bình, tức là phản ánh *độ lặp lại*.

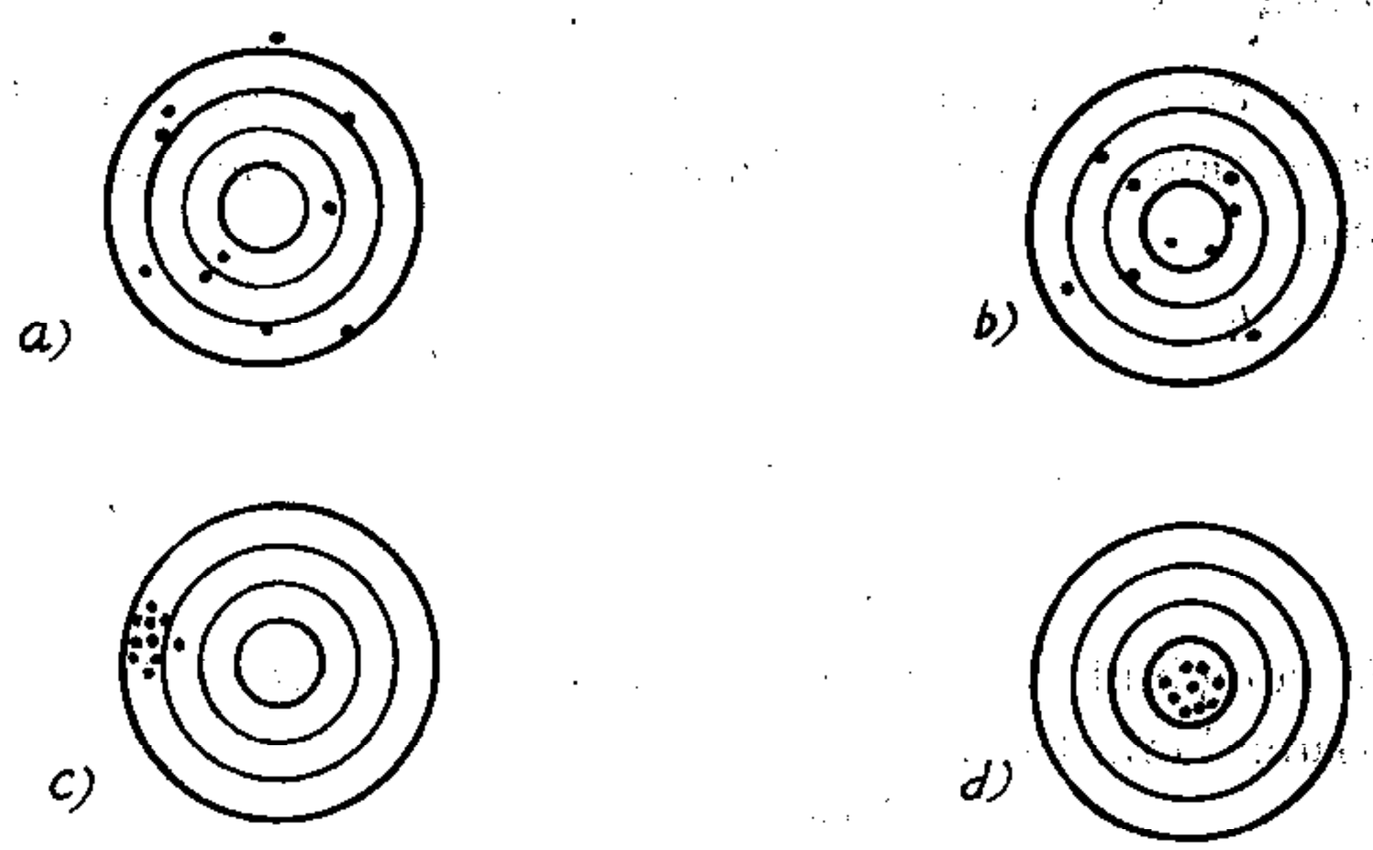
Hình 11.1 cho ta hình dung về độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích:

a) độ lặp lại và độ đúng đều thấp;

b) độ đúng cao, nhưng độ lặp lại thấp;

c) độ lặp lại cao nhưng độ đúng thấp;

d) độ đúng cao và độ lặp lại cũng cao.



Hình 11.1. **Độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích.**

Sau đây chúng ta nêu ra những khái niệm toán học có liên quan trực tiếp đến việc xử lí các dữ kiện thực nghiệm theo phương pháp thống kê toán học.

11.2. Các đại lượng trung bình

Trung bình số học

Giả sử tiến hành n lần phân tích được các giá trị của một đại lượng nào đó (có thể dương, âm) $x_1, x_2, x_3,...,x_n$. Giá trị trung bình số học $\bar{x}$, được xác định bằng hệ thức:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ... + x_n}{n} \qquad (11.4)$$

Trung bình bình phương

Giả sử tiến hành n lần phân tích lặp, được các giá trị $x_1, x_2, x_3,...,x_n$. Trung bình bình phương là căn bậc 2 tổng bình phương các giá trị đó chia cho n, tức là:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + ... + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{x_i^2}{n}} \qquad (11.5)$$

Trung bình nhân

Giả sử sau n lần phân tích ta được các giá trị $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$. Trung bình nhân là giá trị dương căn bậc n của tích số các giá trị đó, tức là:

$$\bar{x}_{nh} = \sqrt{x_1 . x_2 ... x_n} \tag{11.6}$$

Thông thường trung bình nhân được biểu thị dưới dạng logarit thập phân để tiện cho việc tính toán:

$$\log\bar{x}_{nh} = \frac{\log x_1 + \log x_2 + ... + \log x_n}{n} \tag{11.7}$$

11.3. Các đại lượng đặc trưng cho độ phân tán

Khi tiến hành nhiều phép phân tích, tức là tiến hành lặp lại thí nghiệm, ta thu được một dãy các dữ kiện thực nghiệm. Các khái niệm sau đây đặc trưng cho độ phân tán của các dữ kiện đó.

Độ lệch trung bình

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \tag{11.8}$$

Phương sai

Phương sai là trung bình cộng của các bình phương những hiệu giữa các giá trị riêng lẻ và các giá trị trung bình, tức là:

$$S^2 = \frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n - 1} \tag{11.9}$$

trong đó, n là số lần thí nghiệm và n có giá trị nhỏ, nhỏ hơn 20. $n - 1$ được gọi là *bậc tự do*. Nếu n lớn hơn 10 thì có thể bỏ qua 1 cạnh n và (11.9) trở thành:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \tag{11.10}$$

Trong đó S^2 và σ^2 đều được gọi là *phương sai* là những đại lượng rất quan trọng đặc trưng cho độ phân tán dùng để tính sai số ngẫu nhiên.

Độ lệch chuẩn hay sai số bình phương trung bình

Độ lệch tiêu chuẩn hay sai số bình phương trung bình bằng căn bậc 2 của phương sai:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{11.11}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Đây là đại lượng đặc trưng cho độ phân tán và được dùng để chỉ mức độ sai số ngẫu nhiên.

Tổng số $(x_i - \bar{x})^2$ trong các công thức (11.9) và (11.11) thường được tính theo các biểu thức toán học tương đương sau đây:

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (11.12)$$

Độ lệch của giá trị trung bình

Phương sai của giá trị trung bình bằng phương sai chia cho số thí nghiệm:

$$S_1^2 = \frac{S^2}{n} \quad (11.13)$$

Do đó độ lệch của giá trị trung bình:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (11.14)$$

Hệ số biến động

Giả sử tiến hành phân tích lặp lại n lần, ta được các giá trị kết quả $x_1, x_2, ...x_n$. Từ các biểu thức toán học được trình bày ở trên ta tính được x và S. Hệ số biến động v của phương pháp phân tích được xác định bằng hệ thức:

$$v = \frac{S.100}{\bar{x}} \% \quad (11.15)$$

Như vậy, chúng ta có thể tính hệ số biến động theo độ lệch chuẩn và ngược lại.

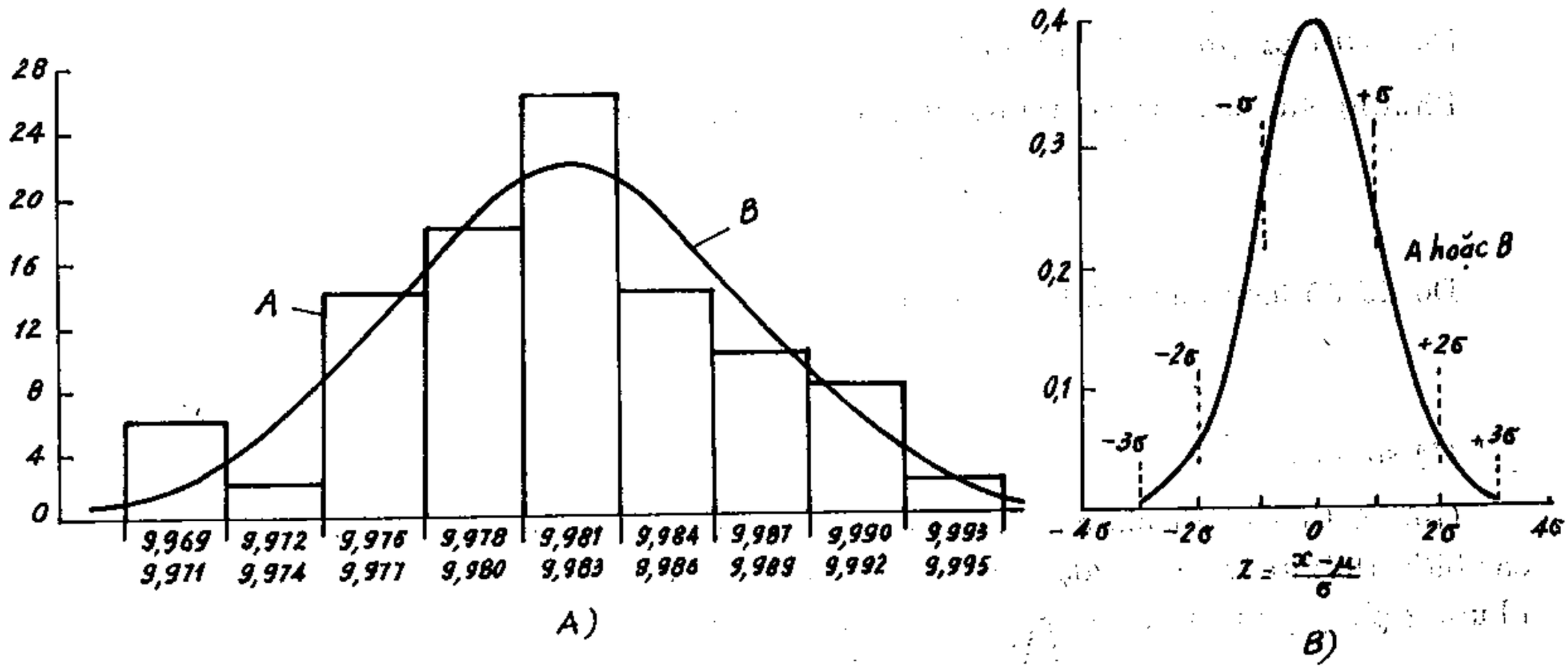
11.4. Các loại phân bố

Phân bố thực nghiệm

Giả sử để kiểm tra thể tích của pipet thể tích 10ml ta tiến hành cân thể tích của pipet. Chúng ta tiến hành 50 lần cân ghi các kết quả vào một bảng. Để thấy được quy luật phân bố các kết quả thực nghiệm đó ta dùng phương pháp đồ thị. Trên trục hoành ta biểu thị giá trị thể tích pipet (bằng cách chia các giá trị khối lượng nước cân được cho khối lượng riêng của nước) còn trên trục tung ghi tần số tức là số phần trăm xuất hiện từng kết quả so với tổng số lần xác định thể tích, ta sẽ được đồ thị biểu thị sự phân bố thực nghiệm. Trên bảng 11.1. ghi tần suất phân bố các kết quả tính được từ các kết quả thu được của 50 lần xác định dung tích pipet. Hình 11.2 là đường phân bố thực nghiệm.

Bảng 11.1. **Tần suất phân bố các kết quả thực nghiệm**

Khoảng thể tích, ml	Số lần xuất hiện	% xuất hiện
9,969 tới 9,971	3	6
9,962 tới 9,974	1	2
9,975 tới 9,977	7	14
9,978 tới 9,980	9	18
9,981 tới 9,983	13	26
9,984 tới 9,986	7	14
9,987 tới 9,989	5	10
9,990 tới 9,992	4	8
9,993 tới 9,995	1	2



Hình 11.2. **Đường phân bố thực nghiệm (A) và đường phân bố chuẩn Gauss (B) .**

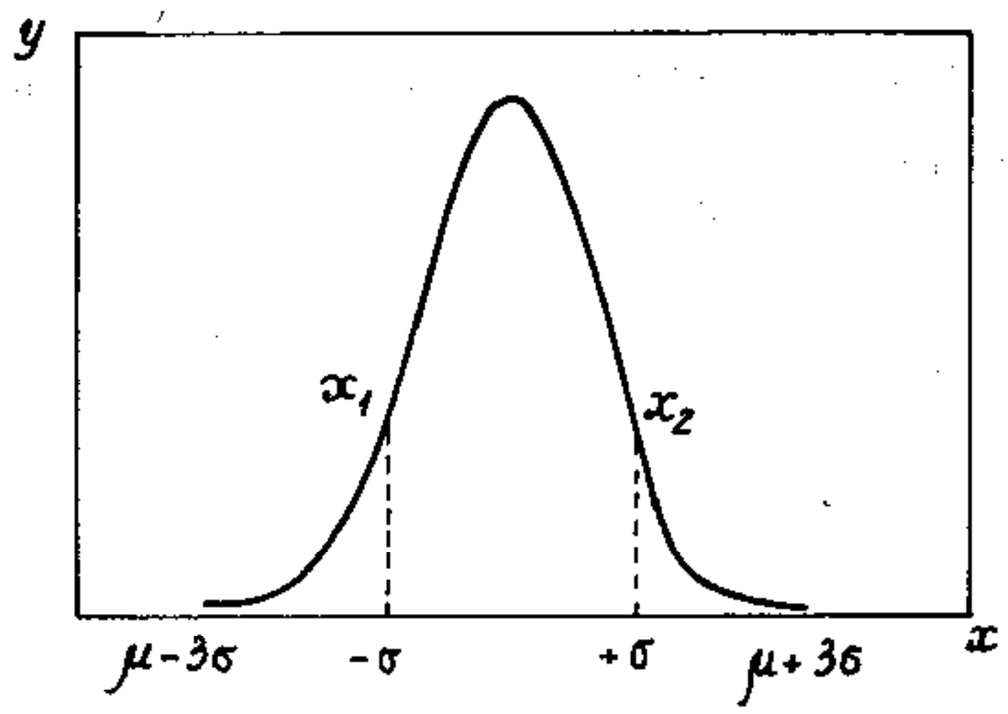
Phân bố chuẩn hay phân bố Gauxơ (Gauss)

Thông thường nếu sai số của phép phân tích là sai số ngẫu nhiên thì đồ thị biểu diễn sự phân bố các kết quả thu được như thí dụ trên đây sẽ có dạng đối xứng.

Theo lí thuyết toán học về xác suất thống kê thì trong các loại phân bố quan trọng và phổ biến nhất là phân bố chuẩn hay phân bố Gauss. Các đại lượng ngẫu nhiên trong hóa phân tích thường tuân theo phân bố này.

Cũng theo lí thuyết toán học, n số lần thực nghiệm vô cùng lớn, tức là n tiến tới vô cùng thì hàm phân bố chuẩn sẽ có dạng như sau:

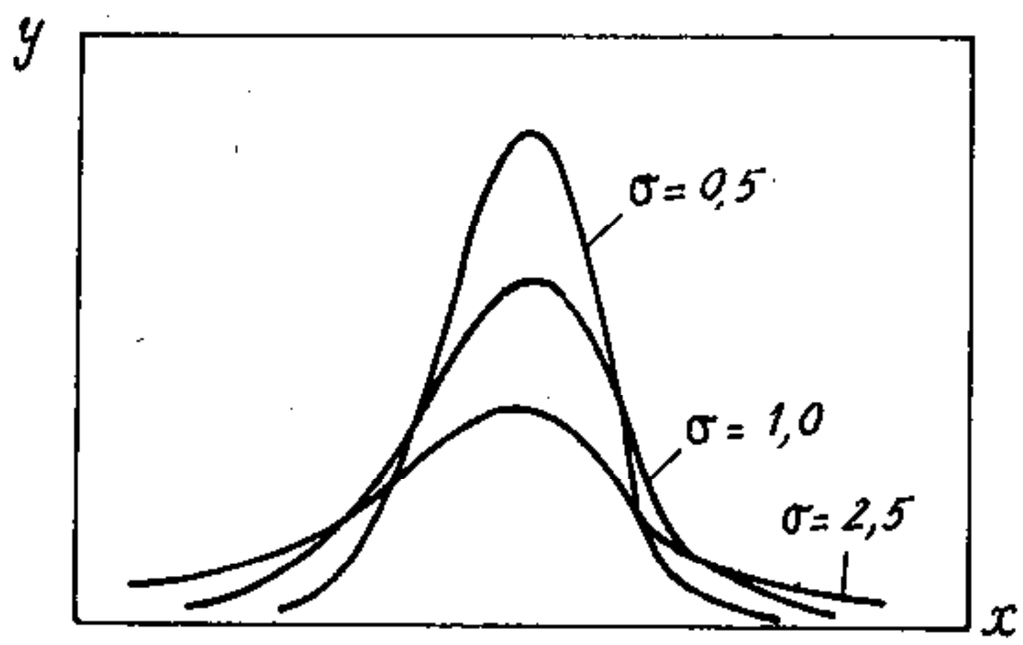
$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{0,5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \qquad (11.16)$$



Hình 11.3. **Phân bố chuẩn hay phân bố Gauxơ.**

trong đó, μ là giá trị thực, x là giá trị thực nghiệm, σ là độ lệch chuẩn, μ và σ là những số thực, được gọi là tham số phân bố, y là hàm số của x chính là tần số của giá trị x hoặc xác suất của x. Hàm phân bố có cực đại ở $x = \mu$ và các điểm uốn ở $x_1 = \mu - \sigma$ và $x_2 = \mu + \sigma$.

Theo phương trình (11.16), giá trị cực đại của y bằng $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, giá trị đó càng lớn, nếu σ càng nhỏ (hình 11.4), hay nói cách khác, độ lặp lại càng cao, nghĩa là số các giá trị thu được gần giá trị thực càng nhiều. Diện tích của hình tạo bởi đường cong phân bố và trục hoành bằng 1 gồm các giá trị x từ $-\infty$ đến $+\infty$.



Hình 11.4. **Dạng của đường phân bố chuẩn phụ thuộc vào độ lệch chuẩn.**

Diện tích giới hạn trong khoảng $\pm 2\sigma$ là 0,9546, trong khoảng $\pm 3\sigma$ là 0,9974 nghĩa là chỉ có 0,3% tổng số các giá trị nằm ngoài giới hạn $\pm 3\sigma$. Vì vậy, người ta thường dùng qui tắc 3σ để phân biệt đại lượng ngẫu nhiên (sai số ngẫu nhiên) với các đại lượng hệ thống (sai số hệ thống) hoặc để phát hiện sai số thô.

11.5. Biên giới tin cậy

Nếu sai số ngẫu nhiên tuân theo phân bố chuẩn, thì có thể xác định được biên giới tin cậy, tức là khoảng trong đó chứa giá trị thực μ

$$\mu = \bar{x} \pm 0{,}67 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất 50\%}$$

$$\mu = \bar{x} \pm 1{,}96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất 95\%}$$

$$\mu = \bar{x} \pm 2{,}58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất 99\%}$$

Tuy nhiên, trong thực tiễn phân tích, số thí nghiệm thường nhỏ, độ lệch chuẩn thường được tính theo công thức (11.11), nên phải dùng các chuẩn khác. Đó là chuẩn student t để tìm biên giới tin cậy

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S}\sqrt{n} \qquad (11.17)$$

Giá trị t phụ thuộc vào số bậc tự do $k = n - 1$ và vào xác suất tin cậy P. Số thí nghiệm càng nhỏ, xác suất P càng lớn thì giá trị t càng lớn (xem phụ lục 11.1).

Phụ lục 11.1. **Giá trị ứng với độ tin cậy P và số bậc tự do $k = n - 1$**

K	P		
	0,09	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,3	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2,13	2,95
20	1,73	2,06	2,79

Từ biểu thức (11.17), ta có:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \qquad (11.18)$$

hoặc $$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$$

trong đó $\varepsilon = \pm\, t.\, S\frac{1}{\sqrt{n}}$ là *biên giới tin cậy* như vậy giá trị thực μ nằm trong khoảng $\bar{x} - \varepsilon < \mu < \bar{x} + \varepsilon$ với xác suất tin cậy nào đó; ε được biểu thị theo đơn vị tuyệt đối như $\bar{x}$, μ. Nếu biểu thị ε theo đơn vị tương đối (phần trăm) thì ta có:

$$\varepsilon = \pm \frac{t.S.100}{x\sqrt{n}} \qquad (11.18')$$

và (11.18) có dạng: $\mu = x \pm \dfrac{t.S.100}{\bar{X}\sqrt{n}}$ (11.19)

11.6. Kiểm tra thống kê các dữ kiện thực nghiệm

Công việc này thường gồm những giai đoạn sau:

Dùng chuẩn Q hoặc chuẩn Đisơn để kiểm tra các dữ kiện nghi ngờ, loại bỏ các giá trị mắc sai số thô khi số thí nghiệm n nhỏ hơn 10.

Chuẩn Q được tính theo công thức:

$$Q = \frac{|x - x_{n+1}|}{x_{max} - x_{min}} \qquad (11.20)$$

trong đó x_n là giá trị nghi ngờ, x_{n+1} là giá trị lân cận cạnh x_n và x_{min}, x_{max} tương ứng với giá trị nhỏ nhất, lớn nhất.

Phụ lục 11.2. **Giá trị *Q* ứng với độ tin cậy *P* và số lần đo *n***

n	0,9	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Trước hết tính giá trị Q thực nghiệm (Q_{tn}) sau đó so sánh với giá trị Q lí thuyết (Q_{lt}) (xem phụ lục 11.2). Nếu Q_{tn} lớn hơn Q_{lt} cần loại bỏ giá trị x_n và ngược lại. Sau khi kiểm tra các giá trị lớn nhất và bé nhất cần kiểm tra tiếp các giá trị tiếp theo.

Thí dụ

Những kết quả xác định hàm lượng % Fe_2O_3 trong một loại mẫu là: 2,25; 2,19; 2,11; 3,21; 2,38; 2,32. Có nên loại bỏ giá trị nào không?

Trước hết sắp xếp các giá trị theo thứ tự tăng dần, ta thấy giá trị bé nhất là 2,11 và giá trị lớn nhất là 3,21. Kiểm tra giá trị 3,21.

$$Q_{tn} = \frac{3,21 - 2,38}{3,21 - 2,11} = 0,75$$

Tra phụ lục 11.2 thấy ứng với n bằng 6 và $P = 0,95$ thì $Q_{tn} = 0,56$. Vì Q_{tn} lớn hơn Q_{lt}, nên cần bỏ giá trị 3,21. Sau đó kiểm tra các giá trị 2,11 và 2,38, ta thấy các Q_{tn} đều nhỏ hơn Q_{lt} nên chúng đều là các giá trị đáng tin cậy. Vì đã bỏ đi một giá trị 2,11 hoặc 2,38 thì $n = 5$ và $x_{max} = 2,38$.

Chuẩn F (chuẩn Fisơ)

Chuẩn này dùng để so sánh độ lặp lại của hai dãy thí nghiệm bằng cách so sánh tỉ số của hai phương sai.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad (11.21)$$

trong đó: S_1^2 là phương sai lớn hơn ứng với số bậc tự do $k_1 = n_1 - 1$.

S_2^2 là phương sai bé hơn ứng với bậc tự do $k_2 = n_2 - 1$. Do đó, F luôn bé hơn 1. Trong phụ lục 11.3 là các giá trị F lí thuyết ứng với xác suất tin cậy $P = 95\%$.

Thí dụ

Theo kết quả của 6 lần phân tích hàm lượng $CaCO_3$ bằng phương pháp A, ta tính được độ lệch chuẩn của phương pháp này là 4,3 mg. Theo 5 lần phân tích theo phương pháp B ta tính được độ lệch chuẩn là 2,1 mg. Hỏi độ lặp lại của các phương pháp có đồng nhất không?

$$F_{tn} = \frac{4,3^2}{2,1^2} = 4,19$$

Theo phụ lục 11.3, ứng với k_1 bằng 5, k_2 bằng 4 thì F_{lt} = 6,26. Với độ lặp lại của hai phương pháp là đồng nhất.

Phụ lục 11.3. **Giá trị F ứng với độ tin cậy P = 0,95 và các số bậc tự do $k_1 = n_1 - 1$ và $k_2 = n_2 - 1$.**

k_2 \ k_1	1	2	3	4	5	6	8	10	12
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,29	19,11
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,73	8,74
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,23
9	5,12	4,26	3,36	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07
10	4,96	4,10	5,71	3,48	3,23	3,22	3,07	2,97	2,31
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,79
12	4,75	2,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,69
15	4,54	3,08	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,48
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,28

Tìm sai số hệ thống

Để tìm sai số hệ thống trước hết ta tìm giá trị thực nghiệm, sau đó so sánh với giá trị t_{lt} (phụ lục 11.1) ứng với xác suất 0,85. Nếu t_{tn}, tức là $\bar{x}$ và μ khác nhau khá nhiều thì đó là sai số hệ thống gây ra.

Thí dụ. Những kết quả phân tích khối lượng của nguyên tố X là 53,2, 53,6, 54,9 52,3 53,6 và 53,1 mg. Hỏi phương pháp phân tích có mắc sai số hệ thống không nếu giá trị thực của X được coi là 56,5 mg.

Trước hết ta kiểm tra theo chuẩn Q, ta thấy không cần bỏ đi giá trị nào. Sau đó ta tính:

1 - Giá trị trung bình số học: $x = \dfrac{\sum x_i}{n} = 53,45$

2- Độ lệch chuẩn: $$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 1,25$$

3 - $$t_{tn} = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} = 4,7$$

Theo bảng P = 0,95, k bằng 5 thì t bằng 2,57. Vậy phương pháp mắc sai số hệ thống.

11.7. Đánh giá kết quả phân tích theo thống kê

Có hai trường hợp. Trường hợp chưa biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn của phương pháp.

Thí dụ

Theo 5 lần phân tích hàm lượng Al_2O_3 ta thu được các kết quả phần trăm Al_2O_3: 2,25, 2,19, 2,11, 2,38, 2,32. Vậy hàm lượng thực của Al_2O_3 nằm trong giới hạn nào với xác suất 0,95?

Ta thực hiện các bước sau:

1- Kiểm tra theo chuẩn Q : Không bỏ đi giá trị nào

2- Tính x: $\bar{x} = 2,25$

3- Tính S: $S = \sqrt{\dfrac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,11$

4- Tra t_{lt} ứng với $P = 0,95$ và $n = 5$ thì $t_{lt} = 2,78$

5- Tìm biên giới tin cậy: $\varepsilon = \dfrac{t.S}{\sqrt{n}} = \pm 1,14$

6- Kết luận: Hàm lượng % Al_2O_3 nằm trong khoảng: **2,25 ± 0,14 tức là μ nằm trong** khoảng 2,11 ÷ 2,39%.

Trường hợp biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn.

***Thí dụ*. Kết quả phân tích 4 lần hàm lượng Mn theo một phương pháp là 0,33; 0,32;** 0,33 và 0,34%. **Độ biến động của phương pháp là 5%. Xác định hàm lượng mangan với** độ tin cậy 0,95.

1- Kiểm tra theo Q: Không bỏ giá trị nào

2- Tính độ lệch chuẩn: $S = \dfrac{v.x}{100} = 0,02$

3- Tính biên giới tin cậy: $\varepsilon = \pm \dfrac{t.S}{\sqrt{n}} = \pm 0,02\%$

4- Hàm lượng thực của Mn:

$$\mu = (0,33 \pm 0,02)\%$$

PHẦN THỨ HAI

CÁC PHƯƠNG PHÁP CÔNG CỤ

Cho đến hiện nay nhóm các phương pháp công cụ ngày càng được cải tiến và phát triển vì những đặc tính ưu việt của chúng như nhanh, nhạy, chọn lọc... Cơ sở của loại phương pháp này là những tính chất vật lý có thể sử dụng trong phân tích định tính hoặc định lượng và được gọi chung là những tín hiệu phân tích.

Các tín hiệu này rất phong phú và đa dạng. Ta có thể kể:

- các tín hiệu về phát xạ (dùng trong các phương pháp phổ phát xạ, phát quang...)
- các tín hiệu về hấp thụ bức xạ (dùng trong các phương pháp so màu, đo quang, quang âm, cộng hưởng từ hạt nhân và cộng hưởng spin electron)
- các tín hiệu về tán xạ (dùng trong các phương pháp đo độ đục, quang phổ Raman)
- các tín hiệu về khúc xạ (dùng trong các phương pháp đo khúc xạ, giao thoa)
- các tín hiệu về nhiễu xạ (dùng trong các phương pháp nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ electron)
- các tín hiệu về điện thế, điện tích, dòng điện, điện trở (dùng trong các phương pháp đo điện thế, đo thời điện thế, đo culong, phương pháp phổ cực, ampe, đo độ dẫn...)
- các tín hiệu về tỉ lệ khối lượng/điện tích (dùng trong phương pháp khối phổ)
- các tín hiệu về vận tốc phản ứng, về nhiệt, về phóng xạ (dùng trong các phương pháp động học, đo độ dẫn nhiệt, entalpy, phương pháp hoạt hóa và pha loãng đồng vị...).

Do qũy thời gian hạn chế của chương trình hiện đang được áp dụng cho các trường đại học và cao đẳng, do cơ sở vật chất hiện hữu ở các phòng thí nghiệm tương ứng còn chưa cập nhật, và do khối lượng hạn chế của cuốn sách này, chúng tôi chỉ xin phép được giới thiệu ở đây một số phương pháp quan trọng trong số đã nêu trên với nội dung tóm lược về nguyên tắc của phương pháp, công cụ và một số ứng dụng thực tế.

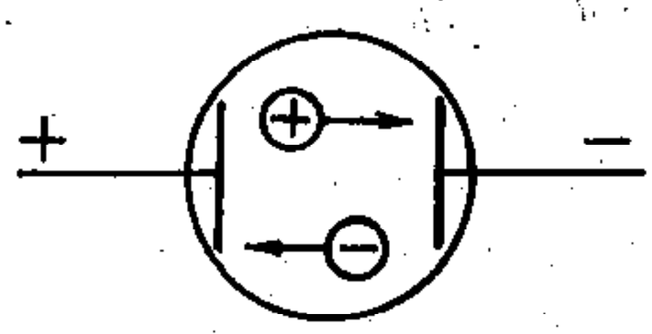
Cụ thể là phần này sẽ gồm 12 chương giới thiệu các phương pháp phân tích quan trọng phổ biến dựa trên các tín hiệu về điện, về quang đối với phân tử, nguyên tử và một số vấn đề cơ bản về chiết và sắc ký.

CHƯƠNG 12

PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN

12.1. Đặc điểm của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp phân tích đo độ dẫn điện là phương pháp phân tích dựa vào việc đo độ dẫn điện của các dung dịch điện li. Độ dẫn điện của dung dịch điện li gây bởi sự chuyển động của các ion. Khi ta lắp hai điện cực vào dung dịch điện li rồi nối hai điện cực với nguồn điện một chiều, ion dương sẽ chuyển động về phía cực âm của nguồn điện còn ion âm sẽ chuyển động theo chiều ngược lại, về phía cực dương của nguồn điện. Nhờ sự chuyển động này của các ion mà dung dịch điện li dẫn điện. Người ta gọi đó là hiện tượng dẫn điện bằng ion. Để đo khả năng cho dòng điện chạy qua dưới tác dụng của điện trường ngoài, người ta dùng khái niệm độ dẫn điện. Khả năng của một dung dịch điện li cho dòng điện chạy qua rõ ràng là phụ thuộc độ linh động của các ion trong dung dịch, mà độ linh động của các ion lại phụ thuộc kích thước, điện tích, khối lượng khả năng tạo solvat của ion với dung môi. Các yếu tố vừa nêu trên lại phụ thuộc bản chất các ion, hay nói cách khác độ dẫn điện của ion phụ thuộc thành phần các ion có trong dung dịch, đó chính là nguyên tắc chung của phương pháp phân tích đo độ dẫn điện.



Hình 12.1. **Sơ đồ dịch chuyển ion và dẫn điện bằng ion.**

Đơn vị đo độ dẫn điện là simen, kí hiệu là S:1S = 1A/V. Simen chính là nghịch đảo của điện trở Ω : 1S = Ω^{-1}. Độ dẫn điện thường được sử dụng trong phương pháp đo trực tiếp cũng như đo gián tiếp trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện.

Độ dẫn điện của dung dịch điện li thường được biểu diễn thành độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng.

12.2. Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

12.2.1. Độ dẫn điện riêng

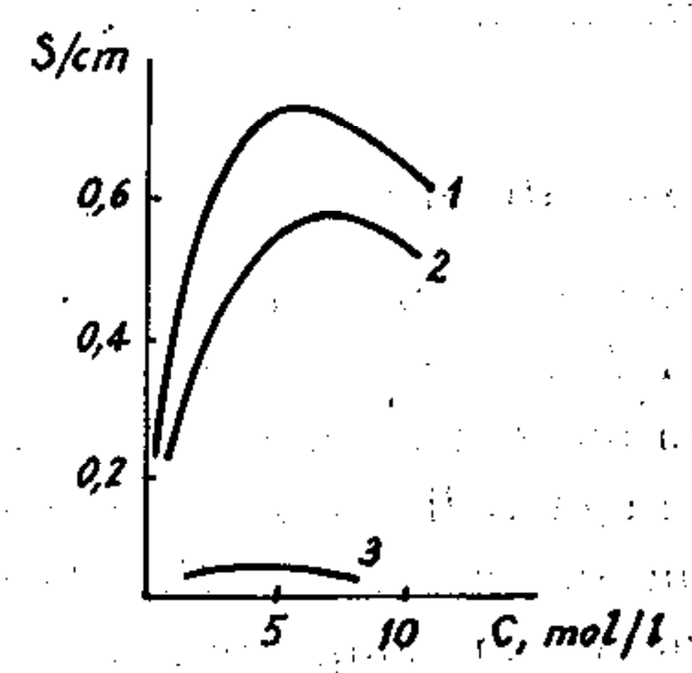
Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một lớp dung dịch chất điện li giữa hai mặt đối nhau của một khối lập phương mỗi cạnh 1cm. Độ dẫn điện riêng χ của dung dịch bằng nghịch đảo của điện trở riêng (hay còn gọi là điện trở suất) của dung dịch

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ S/cm} \qquad (12.1)$$

Độ dẫn điện riêng được đo bằng đơn vị simen/cm (S/cm).

Trong các dung dịch loãng, độ dẫn điện riêng tăng khi tăng nồng độ chất hòa tan. Khi nồng độ C của dung dịch tăng đến mức độ đủ cao thì độ dẫn điện riêng đạt đến giá trị cực đại sau đó lại giảm. Trên hình 12.2 nêu lên vài thí dụ đặc trưng về sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ của vài chất điện li.

Từ hình 12.2 ta thấy với các chất điện li yếu thì độ dẫn điện thấp hơn các chất điện li mạnh ở trong cùng khoảng nồng độ. Sở dĩ khi tăng nồng độ chất điện li thì độ dẫn điện tăng vì nồng độ các ion trong dung dịch tăng. Nhưng với các dung dịch có nồng độ quá lớn sẽ xuất hiện các hiệu ứng khác làm giảm độ dẫn điện. Trong các dung dịch có nồng độ lớn, khi tăng nồng độ sẽ tăng lực tương tác giữa các ion và sẽ tạo thành các tập hợp ion, các cặp ion. Ở dung dịch có nồng độ lớn khi tăng nồng độ thì độ nhớt của dung dịch cũng tăng. Tất cả các hiệu ứng vừa nêu trên đưa đến hệ quả là độ dẫn điện của dung dịch bị giảm và là nguyên nhân việc xuất hiện cực đại trên đường cong ρ - C.



Hình 12.2. **Độ dẫn điện các chất:** 1- HCl; 2- KOH; 3- HCH_3COO.

12.2.2. Độ dẫn điện đương lượng

Theo định nghĩa độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của lớp dung dịch chất điện li có bề dày 1 cm, ở giữa hai cực có cùng diện tích đặt song song thế nào cho lớp dung dịch giữa hai điện cực phải chứa 1 mol đương lượng chất điện li hòa tan. Người ta thường ký hiệu độ dẫn điện đương lượng là λ. Giữa λ và độ dẫn điện riêng χ có mối quan hệ:

$$\lambda = \frac{1000\,\chi}{C} \text{ hay } \lambda = \chi V, \qquad (12.2)$$

trong đó: C- nồng độ chất hòa tan, mol.l^{-1};

V- thể tích dung dịch chất điện li tính bằng mililit. *V* ml dung dịch này phải chứa đúng 1 mol chất hòa tan. Trong phạm vi dung dịch có nồng độ không quá lớn, độ dẫn điện đương lượng λ tăng khi nồng độ giảm và tăng nhiệt độ.

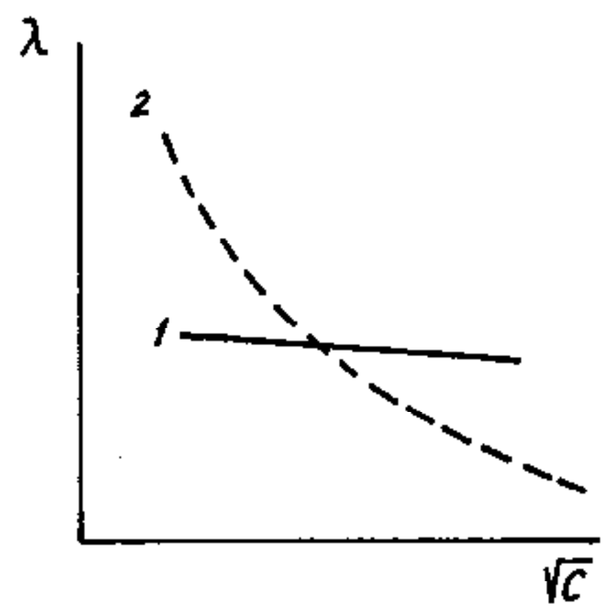
Với các chất điện li mạnh (phân li hoàn toàn) và với dung dịch loãng (nồng độ 10^{-3}M hoặc bé hơn) người ta tìm thấy mối liên quan giữa λ và nồng độ được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\lambda = \lambda_o - a\sqrt{C}, \qquad (12.3)$$

λ_o- độ dẫn điện đương lượng giới hạn ứng với độ dẫn điện của dung dịch pha loãng vô hạn;

a- là một hằng số.

Mối liên hệ này được biểu diễn trên đồ thị ở hình 12.3. Từ hình vẽ cho thấy với sự giảm nồng độ chất điện li tăng lên và đến độ pha loãng vô hạn sẽ tiến đến giá trị giới hạn λ_o.



Hình 12.3. **Sự phụ thuộc λ với nồng độ:** 1- chất điện li mạnh; 2- chất điện li yếu.

Với các dung dịch loãng vô hạn, ta có thể biểu diễn độ dẫn điện đương lượng giới hạn λ_o bằng tổng độ linh động giới hạn của các ion

$$\lambda_o = \lambda_{o(+)} + \lambda_{o(-)} \qquad (12.4)$$

Phương trình (12.4) được gọi là định luật chuyển động độc lập của các ion. Phương trình (12.4) cũng được gọi là định luật cộng tính của độ dẫn điện pha loãng vô hạn được Konraosơ (Kohnrausch) phát minh năm 1879.

Ở nhiệt độ trong phòng (25°C), các ion trong dung dịch nước có độ linh động trong giới hạn 30÷70 S.cm^2.mol^{-1}. Chỉ có các ion H^+ và OH^- mới có độ linh động lớn hơn giới hạn này. (λ_{H^+} = 350, λ_{OH^-} = 199 S.cm^2/mol)

Bảng 12.1. **Độ dẫn điện đương lượng của một số ion trong dung dịch loãng vô hạn (25°C)**

Cation	Độ dẫn điện đương lượng λ, S.cm^2/mol	Anion	Độ dẫn điện đương lượng λ, S.cm^2/mol
H^+	349, 8	OH^-	198,6
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
NH_4^+	73	I^-	77
Ca^{2+}	60	NO_3^-	71
Zn^{2+}	53	CH_3COO^-	41

Độ dẫn điện của dung dịch tăng theo nhiệt độ. Với dung dịch nước, độ dẫn điện dung dịch tăng 2÷35% khi nhiệt độ tăng 1^0. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ linh động của các ion có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$\lambda_o(t) = \lambda_{o(25^o)}\,[1 + \alpha(t - 25)]. \qquad (12.5)$$

α là hệ số phụ thuộc bản chất ion và dung môi.

12.2.3. Chất điện li trong trường dòng cao tần

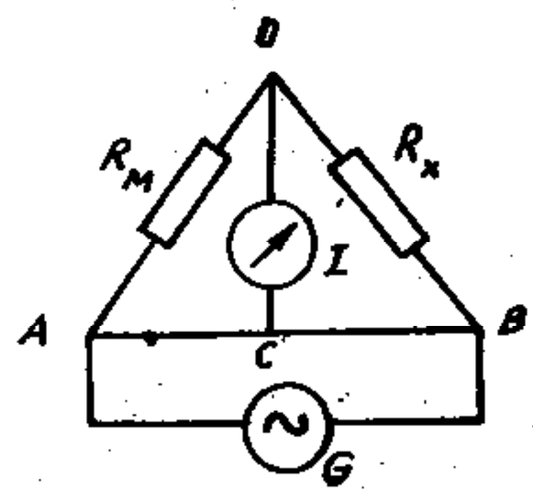
Các dòng điện có tần số cỡ vài megahec hay hàng chục megahec được gọi là dòng cao tần. Dưới tác dụng của dòng cao tần, trong dung dịch xuất hiện hiệu ứng phân cực phân tử hay hiệu ứng phân cực biến dạng và phân cực định hướng. Trong điện trường, các phân tử có cực có xu hướng hướng các lưỡng cực điện phân tử theo chiều của điện trường, người ta gọi đó là sự phân cực định hướng. Sự phân cực này sẽ tạo một dòng điện trong thời gian ngắn (dòng dịch chuyển). Sự phân cực phân tử (phân cực biến dạng) dẫn đến sự thay đổi thực sự về hằng số điện môi và độ từ thẩm của dung dịch, điều đó mở ra khả năng mới về việc nghiên cứu tính chất của dung dịch khi định phân.

12.3. Các thiết bị của phương pháp đo độ dẫn điện

Trong phương pháp phân tích đo độ dẫn điện, về nguyên tắc người ta dùng loại cầu đo điện trở, thí dụ cầu Wheatstone. Điều khác biệt ở đây là người ta không dùng nguồn điện một chiều mà dùng nguồn xoay chiều để cấp năng lượng cho cầu làm việc (để tránh hiệu ứng phân cực làm sai lệch kết quả đo). Theo sơ đồ này điện trở cần đo R_x có thể được tính theo công thức:

$$R_X = R_M \cdot \frac{R_2}{R_1} = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1}, \qquad (12.6)$$

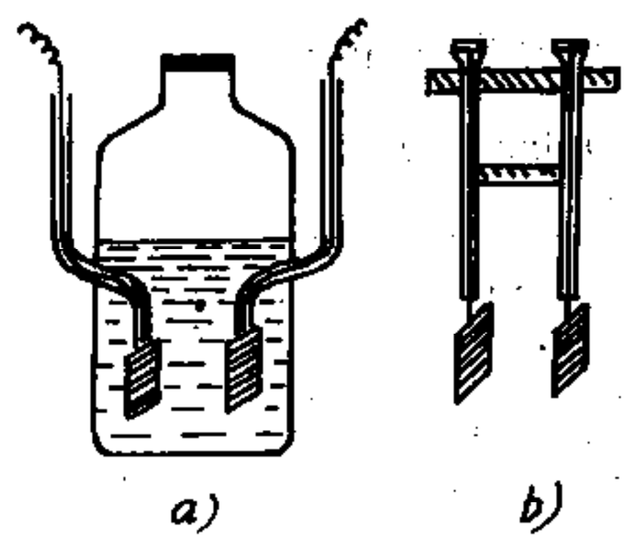
trong đó: l_1, l_2 là chiều dài của hai cánh con chạy trên biến trở dây căng, các điện trở R_1 và R_2 trên hai phần biến trở dây tỉ lệ với các độ dài l_1 và l_2 tương ứng; R_M- là điện trở đã biết theo hộp điện trở (hình 12.4).



Hình 12.4. **Cầu Wheatstone.**

Ngày nay đã có các loại máy đo điện trở làm việc theo sơ đồ cầu cân bằng điện tử với các máy chỉ thị đếm số.

Các dung dịch chất điện li cần đo độ dẫn điện thường được chứa trong các bình đo khác nhau: Trong phương pháp đo độ dẫn điện trực tiếp người ta dùng loại bình đo có cấu tạo riêng (hình 12.5a), các điện cực được gắn chặt vào bình đo. Trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện, người ta thường dùng loại điện cực nhúng cho phép tiến hành định phân với một loại bình bất kỳ (hình 12.5b).



Hình 12.5. **a- bình đo có điện cực cố định; b- điện cực nhúng.**

12.4. Các phương pháp phân tích đo độ dẫn điện

12.4.1. Phương pháp đo trực tiếp

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện được sử dụng cho các dung dịch loãng, trong

miền mà độ dẫn điện riêng của dung dịch còn tăng theo nồng độ. Trong thực tế người ta thường xác định nồng độ chung của các ion có trong dung dịch mà không thể phân định nồng độ của từng loại ion. Nồng độ ion trong dung dịch, thường được tính theo đồ thị chuẩn $\chi - C$, độ dẫn điện riêng χ được đo theo nồng độ của một ion nào đó đã chọn. Vì độ linh động của các ion trong thực tế có giá trị gần bằng nhau nên việc đo độ dẫn điện chỉ cho các thông tin về nồng độ chung của ion trong dung dịch. Tính chọn lọc thấp của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có hạn chế việc sử dụng phương pháp này các mục đích thực tiễn.

12.4.2. Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện

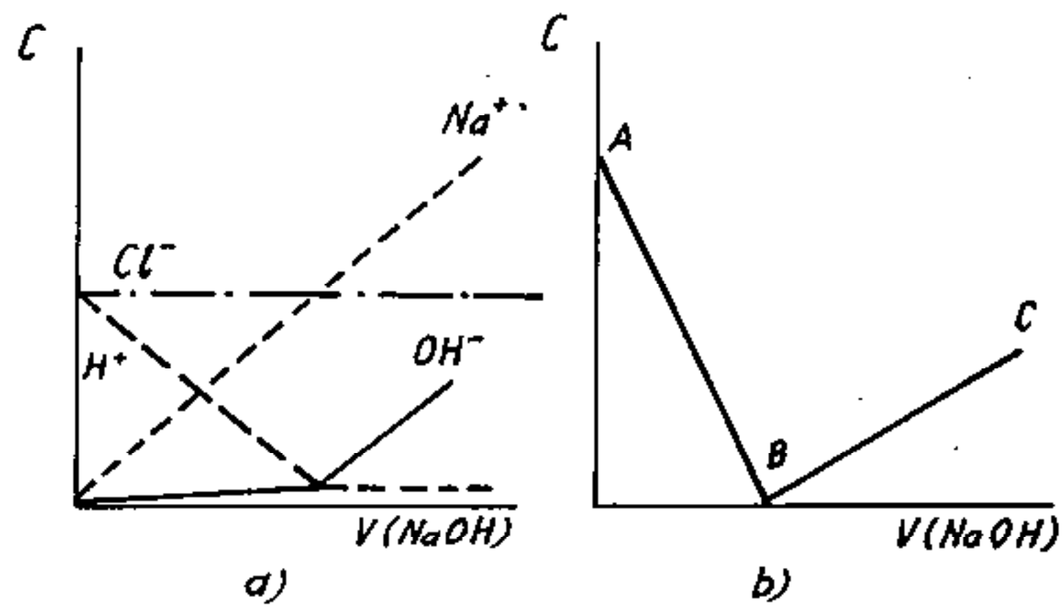
Trái với phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện, phương pháp đo độ dẫn điện được dùng khá phổ biến để xác định điểm tương đương của các quá trình định phân, người ta gọi đó là phương pháp chuẩn (hay định phân) đo độ dẫn điện. Trong phương pháp này, người ta tiến hành đo độ dẫn điện của dung dịch phân tích sau mỗi lần thêm từng phần dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích. Việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện nhờ xây dựng đồ thị hệ tọa độ $\chi - V$ (V- thể tích dung dịch chuẩn thêm vào dung dịch phân tích, χ - độ dẫn điện riêng của dung dịch phân tích đo được sau mỗi lần thêm dung dịch chuẩn).

Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện thường được dùng cho các phản ứng phân tích mà trong quá trình xảy ra phản ứng có làm thay đổi đáng kể độ dẫn điện của dung dịch, hay có sự thay đổi đột ngột độ dẫn điện (thường là làm tăng đột ngột độ dẫn điện) sau điểm tương đương.

Trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện theo thời gian, người ta cho dung dịch chuẩn liên tục hay từng phần nhỏ vào dung dịch phân tích với việc kiểm soát chặt chẽ thời gian. Đồng thời trên đồ thị của băng giấy trên máy tự ghi liên tục hoặc ghi từng điểm theo hệ tọa độ ta được các chỉ số đo của máy - thời gian. Các chỉ số của máy tỉ lệ với độ dẫn điện. Trong trường hợp này nồng độ chất phân tích tính theo thời gian tiêu tốn cho việc định phân. Bởi vì ở đây tốc độ nhỏ dung dịch định phân là không thay đổi và được biết chính xác, thời gian dùng cho việc định phân tỉ lệ với lượng dung dịch chuẩn tiêu tốn cho quá trình định phân. Ý đồ chuẩn đo độ dẫn điện theo thời gian được ứng dụng để chế tạo các loại máy chuẩn độ tự động và đã được sản xuất hàng loạt. Sau đây là vài trường hợp định phân theo phương pháp đo độ dẫn điện.

1- Phản ứng axit - bazơ

Khi định phân một axit mạnh (thí dụ HCl), bằng bazơ mạnh (thí dụ NaOH) tại một thời điểm bất kì của quá trình định phân trong dung dịch có các ion H^+, Cl^- Na^+, OH^-, còn độ dẫn điện của dung dịch phân tích được xác định bởi nồng độ và độ



Hình 12.6. **a- sự thay đổi nồng độ khi định phân; b- sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân.**

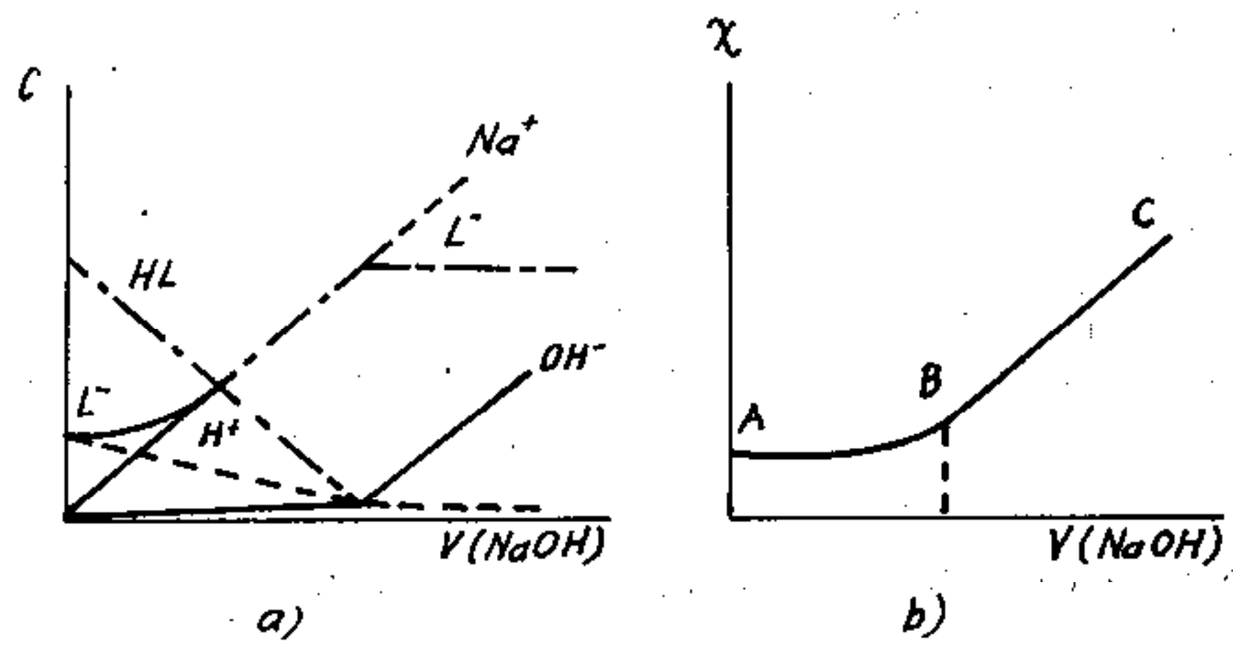
linh động của các ion. Hình 12.6a phản ánh sự thay đổi nồng độ các ion khi định phân. Giá trị C_{Cl^-} thực tế không thay đổi trong suốt quá trình định phân, còn nồng độ Na^+ tăng liên tục. Nồng độ H^+ giảm liên tục đến thực tế bằng không tại điểm tương đương, còn nồng độ ion OH^- thực tế bằng không tại điểm tương đương, sau điểm tương đương lại tăng dần. Vậy độ dẫn điện ở trước điểm tương đương chịu ảnh hưởng của hai khuynh hướng ngược nhau: sự giảm độ dẫn điện do sự giảm $[H^+]$ và sự tăng độ dẫn điện do sự tăng $[Na^+]$. Hiệu quả chung của hai khuynh hướng này được biểu diễn bằng sự giảm độ dẫn điện của dung dịch ứng với nhánh AB (trên hình 12.6b) ở trước điểm tương đương. Sự giảm độ dẫn điện ở trước điểm tương đương do sự giảm $[H^+]$ (ở 25°C có độ linh động 350 $S.cm^2.mol^{-1}$) vượt quá độ linh động của ion Na^+ (50 $S.cm^2.mol^{-1}$). Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch tăng (hình 12.6b nhánh BC), vì trong dung dịch cả nồng độ $[Na^+]$ và $[OH^-]$ (có độ linh động 199.$S.cm^2.mol^{-1}$) đều tăng. Tuy nhiên sự tăng độ dẫn điện ở phần BC chậm hơn sự giảm độ dẫn điện ở phần AB do độ linh động ion Na^+ là gần hai lần nhỏ hơn ion H^+. Điểm tương đương được xác định bằng điểm gãy trên đồ thị χ - V (hình 12-6b).

Khi định phân axit yếu HL bằng bazơ mạnh (thí dụ NaOH) tình hình sẽ khác hơn trường hợp trên. Hình 12.7 trình bày sự thay đổi nồng độ các ion trong dung dịch cũng như độ dẫn điện riêng của dung dịch trong quá trình định phân.

Quá trình định phân xảy ra theo phản ứng.

$$HL + NaOH = NaL + H_2O$$

Trong quá trình định phân nồng độ của phân tử axit không phân li giảm dần đến thực tế gần bằng không tại điểm tương đương. Lúc bắt đầu quá trình định phân nồng độ L^- thực tế bằng nồng độ H^+. Trong quá trình định phân nồng độ $[L^-]$ tăng lên, sau điểm tương đương, nồng độ $[L^-]$ thực tế không thay đổi. Trong suốt quá trình định phân $[H^+]$ giảm còn $[Na^+]$ tăng (hình 12.7a).



Hình 12.7. **Định phân axit bằng bazơ mạnh: a- sự thay đổi nồng độ khi định phân; b- sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân.**

Độ dẫn điện riêng của dung dịch hơi tăng ở trước điểm tương đương (hình 12.7b, nhánh AB) vì khi định phân nồng độ các ion Na^+ và L^- đều tăng, còn nồng độ ion H^+ trong dung dịch axit yếu và muối của nó (hỗn hợp đệm) không lớn, nên việc giảm $[H^+]$ trong quá trình định phân không gây sự giảm đột ngột độ dẫn điện của dung dịch như khi định phân axit mạnh bằng kiềm mạnh.

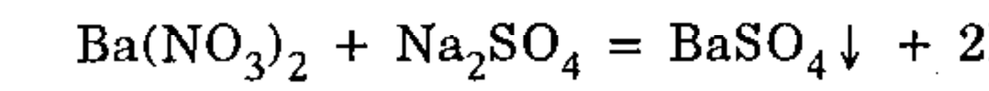
2. Phản ứng tạo kết tủa

Dạng đường định phân của phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện dùng phản ứng tạo

kết tủa phụ thuộc nồng độ, độ linh động và tính tan của kết tủa tạo thành. Tích số tan T_{ht} của sản phẩm phản ứng càng bé, điểm uốn của đường định phân tại điểm tương đương càng rõ. Với dung dịch có nồng độ 0,1M kết quả phân tích sẽ hoàn toàn phù hợp khi tích số tan của các chất có hai ion (hợp chất khó tan có một cation và một anion) nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-5}. Với các chất có độ hòa tan lớn hơn, việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân sẽ rất khó khăn vì đường định phân không có điểm uốn. Điểm uốn trên đường định phân cũng sẽ không rõ nếu nồng độ chất phân tích bé. Thí dụ khi phân tích dung dịch có nồng độ 10^{-3}M thì điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên không rõ khi hợp chất tạo thành có tích số tan lớn hơn 10^{-9}. Khi đưa vào dung dịch phân tích một dung môi hữu cơ, tính tan của hợp chất khó tan thường giảm đi nên điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên rõ hơn.

Ảnh hưởng độ linh động của các ion được thể hiện ở độ nghiêng của đường định phân trước điểm tương đương. Nếu độ linh động của các ion trong kết tủa lớn hơn độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa, độ dẫn điện của dung dịch phân tích trước điểm tương đương sẽ giảm dần. Còn nếu độ linh động của các ion bằng nhau (các ion của hợp chất kết tủa và các ion của thuốc kết tủa) thì độ dẫn điện của dung dịch sẽ không thay đổi khi định phân. Còn nếu độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa lớn hơn các ion trong kết tủa thì độ dẫn điện ở trước điểm tương đương sẽ tăng dần. Sau điểm tương đương độ dẫn điện sẽ tăng trong tất cả các trường hợp vì nồng độ các ion trong dung dịch tăng dần tại sau điểm tương đương.

Thí dụ việc định phân dung dịch muối tan của bari bằng dung dịch muối sunfat theo phương trình



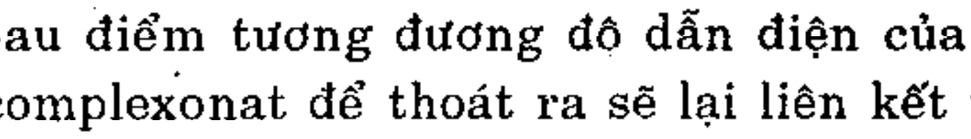
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3.$$

Trước điểm tương đương, độ dẫn điện của dung dịch sẽ hơi giảm xuống vì thay cho $Ba(NO_3)_2$ ($\lambda_{oBa^{2+}} = 63,6$), trong dung dịch xuất hiện một lượng tương đương $NaNO_3$($\lambda_{oNa^+} = 50,1$) nghĩa là trong dung dịch xuất hiện cation có độ linh động bé hơn (Na^+ thay cho Ba^{2+}). Giọt Na_2SO_4 đầu tiên dư sau điểm tương đương sẽ làm tăng mạnh độ dẫn điện của dung dịch vì sự tăng nồng độ của chất điện li trong dung dịch. Đương nhiên là phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện không hề loại bỏ được nguyên nhân gây sai số vốn có trong phương pháp phân tích dùng phản ứng kết tủa: sai số do hiện tượng hấp phụ của kết tủa tạo thành, hiện tượng chậm kết tủa v.v... là những nguyên nhân gây sự sai lệch điểm tương đương với điểm kết thúc định phân.

3- Phản ứng tạo phức chất và tạo complexonat

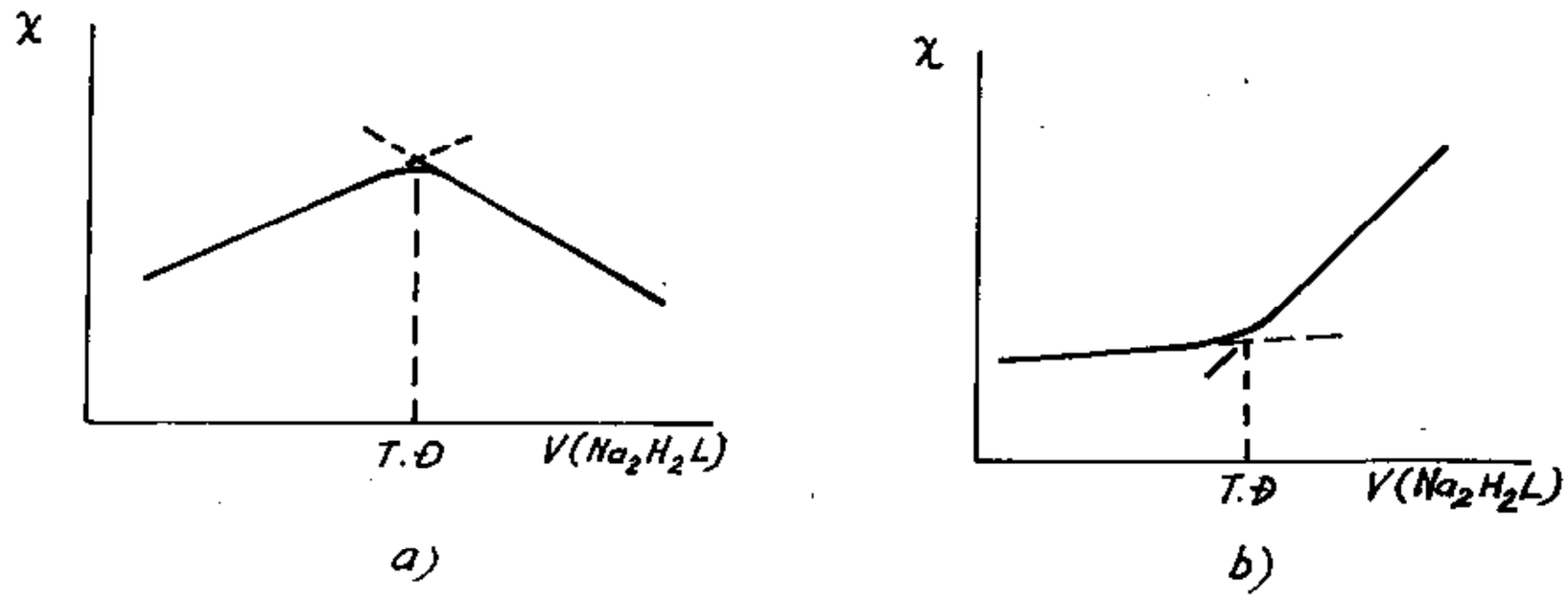
Để phân tích nồng độ các kim loại theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện dùng các phản ứng tạo phức chất và complexonat, người ta thường dùng dung dịch các axit, oxiaxit khác nhau (axit oxalic, axit tactric, axit xitric v.v...), các complexon và các ligan khác. Trong trường hợp này, đặc biệt quan trọng có các muối của axit etylenđiamin tetraaxetic (EDTA).

Thí dụ khi định phân Fe^{3+} bằng dung dịch EDTA (Y^{2-}) sẽ xảy ra phản ứng



$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} = FeY^- + 2H^+.$$

Do kết quả phản ứng tạo complexonat sắt, làm thoát ra ion H^+ nên độ dẫn điện của dung dịch tăng lên. Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ giảm, vì ion H^+ do phản ứng tạo complexonat để thoát ra sẽ lại liên kết với H_2Y^{2-}.



Hình 12.8. **a- đường định phân Fe^{3+} bằng EDTA; b- đường định phân Ca^{2+} bằng EDTA khi có dung dịch đệm.**

$$H^+ + H_2Y^{2-} = H_3Y^-.$$

Đường định phân sẽ có dạng như ở hình 12.8a.

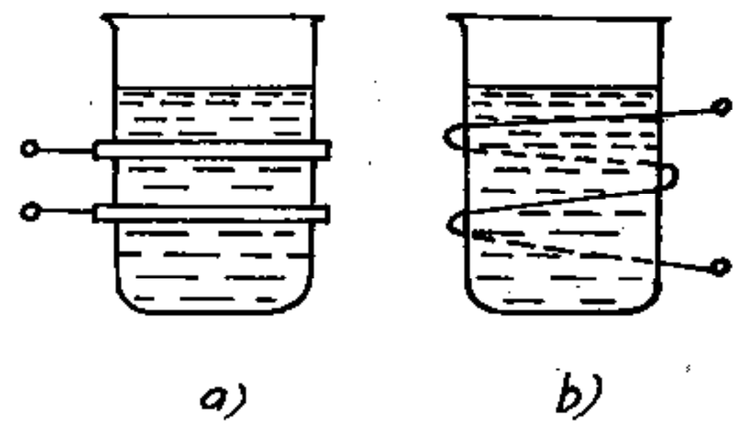
Một dạng khác của đường định phân khi chuẩn các ion kim loại bằng phản ứng tạo complexonat là trường hợp định phân khi có mặt các dung dịch đệm. Trong trường hợp này ion H^+ thoát ra sẽ tác dụng với cấu tử nhận proton trong dung dịch đệm và hầu như không ảnh hưởng đến độ dẫn điện của dung dịch phân tích. Trước điểm tương đương độ dẫn điện chỉ hơi tăng nhẹ chủ yếu do tăng nồng độ Na^+, còn sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ tăng nhanh do sự dư dung dịch định phân (hình 12.8.b).

4- Phản ứng oxi hóa - khử

Phản ứng oxi hóa - khử ít được sử dụng trong phương pháp đo độ dẫn điện vì trong phản ứng oxi hóa - khử thường đòi hỏi sự có mặt của nhiều chất điện li. Trong quá trình xảy ra phản ứng oxi hóa - khử, nhiều chất điện li tham gia phản ứng không hợp thức và vì vậy rất khó có sự phụ thuộc độ dẫn điện theo quá trình định phân một cách rõ rệt. Nói chung để có thể áp dụng các phản ứng oxi hóa - khử vào chuẩn đo độ dẫn điện đòi hỏi phải khống chế điều kiện hết sức chặt chẽ, đó chính là lí do tại sao phản ứng oxi hóa - khử ít được sử dụng trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện.

12.4.3. Định phân với dòng cao tần

Thiết bị để định phân với dòng cho tần có khác với các thiết bị định phân theo phương pháp đo với dòng có tần số thấp. Bình định phân với dòng cao tần được đặt giữa các bản của tụ điện hoặc đặt trong lòng cuộn cảm (hình 12.9). Trường hợp đầu người ta gọi là bình điện phân với tụ điện hay điện dung, cũng còn gọi là bình điện phân kiểu C. Còn trường hợp hai ta gọi là bình cảm ứng hay bình kiểu L. Trong bình điện phân với dòng cao tần, các điện cực không tiếp xúc với dung dịch định phân và đó là một



Hình 12.9. **Bình điện phân với dòng cao tần:** a- kiểu điện dung (kiểu C); b- kiểu điện cảm (kiểu L).

trong các ưu điểm nổi bật của phương pháp. Sự thay đổi trong bình do kết quả của phản ứng định phân sẽ gây ra sự thay đổi trong chế độ hoạt động của máy phát cao tần. Bình định phân cảm ứng kiểu L cùng được mắc vào mạch dao động (đặt vào trong lòng cuộn cảm). Sự thay đổi thành phần dung dịch khi định phân sẽ gây ra sự thay đổi độ cảm ứng của dung dịch và sự thay đổi này có thể được phát hiện nhờ các bộ chỉ thị thích hợp (chỉ số ghi của điện kế, qua bộ vi xử lý và qua các máy đo hiện số). Trong loại bình điện phân kiểu C, khi định phân sẽ làm thay đổi độ điện môi và làm thay đổi tần số của máy phát cao tần. Đường định phân theo phương pháp định phân với dòng cao tần được xây dựng theo hệ tọa độ chỉ số máy đo - thể tích dung dịch chuẩn. Nhờ đường định phân này mà người ta xác định được điểm tương đương của quá trình định phân.

12.5. Ứng dụng của phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện rất có hiệu quả khi kiểm tra chất lượng nước cất trong phòng thí nghiệm, nước trong công nghiệp sản xuất dược phẩm, hóa học. Phương pháp cũng được dùng để kiểm tra nước trong quá trình làm sạch nước, đánh giá độ nhiễm bẩn nước thiên nhiên, nước trong kỹ thuật lò hơi. Điều đặc biệt là với các đầu dò và bộ chỉ thị đơn giản, người ta có thể lắp thẳng máy đo vào đường dẫn nước để kiểm tra trực tiếp, kịp thời.

Người ta cũng đã xây dựng các phương pháp xác định lượng nhỏ cacbon trong thép theo phương pháp đo độ dẫn điện. Nội dung phương pháp là đốt cháy mẫu thép trong dòng oxi, hấp thụ khí CO_2 được tạo ra bằng dung dịch $Ba(OH)_2$ và đo độ dẫn điện của dung dịch. Với phương pháp này người ta có thể xác định hàm lượng cacbon đến $10^{-2} \div 10^{-3}\%$. Hàm lượng cacbon được xác định theo đường chuẩn.

Phương pháp đo độ dẫn điện cũng được áp dụng để kiểm tra chất lượng các loại nước uống và các sản phẩm trong công nghiệp thực phẩm.

Ưu điểm của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện là có độ chính xác khá cao, thiết bị đơn giản, dễ lắp ghép vào các hệ điều khiển tự động trong các ngành sản xuất thích hợp. Nhưng phương pháp đo trực tiếp có một nhược điểm quan trọng là độ chọn lọc kém, điều đó ảnh hưởng đến phạm vi ứng dụng của phương pháp.

Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện có phạm vi ứng dụng rộng rãi hơn. Với phương pháp này người ta có thể xác định các dung dịch axit, bazơ mạnh đến nồng độ nhỏ (10^{-4}mol.l^{-1}). Người ta cũng dễ dàng định phân axit fomic, axit axetic và các axit trung bình khác bằng bazơ mạnh theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện. Đường định phân các axit hữu cơ (axit succinic, axit adipic...) khi định phân theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện lại có độ uốn rõ hơn khi định phân bằng bazơ mạnh. Có thể định phân các bazơ yếu bằng axit mạnh hoặc axit yếu theo phương pháp đo độ dẫn điện. Thí dụ có thể định phân dung dịch etanolamin bằng axit axetic.

Điều đặc biệt là với phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện người ta có thể phân tích hỗn hợp nhiều cấu tử khi định phân trong môi trường dung môi hữu cơ. Các hỗn hợp dung môi thường dùng là hỗn hợp nước - đioxan; nước - axeton; nước - rượu v.v... Trong các hỗn hợp dung môi này người ta có thể xác định hỗn hợp có 3, 4, 5 cấu tử (thí dụ hỗn hợp $HCl + HCH_3COO + NH_4Cl + C_6H_5OH$; $NaOH + NaBO_2 + C_6H_5NH_2 + NaCH_3COO$...).

Các loại phản ứng khác như phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat cũng

được ứng dụng rộng rãi trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện để xác định các kim loại và một số anion. Thí dụ, định phân Cl^- bằng $AgNO_3$ trong dung dịch rượu 90% có thể xác định đến 10 microgam Cl^-.

Việc dùng phản ứng tạo complexonat bằng dung dịch EDTA có thể xác định được nhiều ion kim loại như Fe^{3+}, Cu^{++}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{++}, Cd^{2+}, Ca^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} và nhiều cation kim loại khác. Các cation tạo các complexonat rất bền như Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}... có thể được định phân từ môi trường trung tính hoặc axit yếu. Người ta có thể phân tích bằng cách chuẩn trực tiếp theo phương pháp đo độ dẫn điện một số ion trong hỗn hợp nhiều cấu tử mà không cần tách khi dùng phản ứng tạo complexonat: Như có thể định phân ion Fe^{3+} với sự có mặt các ion Zn^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} và nhiều ion khác.

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có sai số phân tích khoảng $1 \div 2\%$, trong điều kiện đặc biệt sai số phân tích có thể giảm đến $\pm$ 0,2%.

Sai số chuẩn đo độ dẫn điện thường khoảng $\pm 2 \div 3\%$ khi không ổn nhiệt. Khi có ổn nhiệt có thể giảm được sai số phân tích.

Trong phương pháp chuẩn với nguồn cao tần người ta cũng dùng các phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat làm phản ứng định phân. Phương pháp định phân với nguồn cao tần cũng được thực hiện trong môi trường dung dịch nước lẫn dung dịch không nước. Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ với nguồn dòng cao tần cũng giống như các trường hợp tương ứng khi định phân với nguồn có tần số thấp. Một ưu điểm đặc biệt của phương pháp chuẩn với dòng cao tần là có thể phân tích các dung dịch có tính ăn mòn mạnh vì ở đây điện cực không cần phải tiếp xúc với dung dịch đo mà có thể đặt ở ngoài đường ống có chất lỏng chảy qua và có thể thu nhận thông tin về dòng chất lỏng chảy qua ống dẫn tại thời điểm bất kì. Dùng phương pháp chuẩn với dòng cao tần người ta có thể xác định các loại dung dịch đục, các nhũ tương, dung dịch các chất màu mà không gặp khó khăn gì.

CHƯƠNG 13

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO ĐIỆN THẾ

13.1. Đặc điểm chung của phương pháp phân tích đo điện thế

Phương pháp phân tích đo điện thế là phương pháp xác định nồng độ các ion dựa vào sự thay đổi thế điện cực khi nhúng vào dung dịch phân tích. Phương pháp ra đời vào cuối thế kỷ 19 sau khi Nernst đưa ra phương trình Nernst mô tả mối liên hệ giữa thế điện cực với hoạt độ các cấu tử (hay nồng độ các cấu tử) của một hệ oxi hóa - khử thuận nghịch:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{Kh}} = E_o + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_{ox}[Ox]}{\gamma_{Kh}[Kh]} \quad (13\text{-}1)$$

trong đó: E_o - điện thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của hệ;

R - hằng số khí lý tưởng;

T - nhiệt độ tuyệt đối;

F - số Faraday;

n - số điện tử tham gia trong phản ứng điện cực;

a_{ox}, a_{kh} - hoạt độ các dạng oxi hóa và dạng khử;

γ_{ox}, γ_{kh} - hệ số hoạt độ cho dạng oxi hóa và dạng khử;

[Ox], [Kh] - nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử.

Với giả thiết các dung dịch loãng có hệ số hoạt độ của các dạng gần bằng 1 và hoạt độ của các dạng là gần bằng nồng độ, ta có thể viết phương trình Nernst ở dạng nồng

độ:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (13\text{-}2)$$

Thay các giá trị R, F, và chọn T = 298,15 K, đổi logarit Neper thành logarit thập phân, ta có thể viết

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (13\text{-}3)$$

Đối với các hệ oxi hóa - khử là thanh kim loại (như Ag, Zn, Cd, Hg, Zn, Pb...) nhúng vào dung dịch muối có nồng độ C_{Me} thì

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{n} \log C_{Me} \quad (13\text{-}4)$$

Nhưng nếu phép đo tiến hành với các dung dịch chứa các ion của cùng một kim loại nhưng ở các mức độ oxi hóa - khử khác nhau thí dụ Me^{+m} và Me^{+n} và $m > n$ ta có thể viết phương trình Nernst dưới dạng

$$E_x = E_o + \frac{0,059}{m - n} \log \frac{[Me^{+m}]}{[Me^{+n}]} \quad (13\text{-}5)$$

Trong trường hợp đầu, người ta dùng điện cực là các thanh kim loại cùng tên với các ion kim loại trong dung dịch; còn trong trường hợp sau người ta dùng điện cực trơ, thường là một kim loại quý như platin (hoặc vàng) nhúng vào dung dịch các ion kim loại. Điện thế của điện cực platin sẽ phụ thuộc tỉ lệ nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử trong dung dịch.

Các phương trình (13.4) (13.5) là cơ sở cho các phương pháp phân tích đo điện thế. Có hai cách ứng dụng các phương trình này trong hóa phân tích.

Cách thứ nhất là đo điện thế điện cực nhúng vào dung dịch nghiên cứu. Thế điện cực này phải thay đổi phụ thuộc thành phần của chất phân tích trong dung dịch. Từ điện thế đo được, người ta sẽ tính nồng độ chất nghiên cứu theo các phương trình thích hợp đã dẫn.

Cách thứ hai là phương pháp chuẩn đo điện thế. Nội dung của phương pháp là nhúng một điện cực có thế điện cực thay đổi theo thành phần dùng dịch nghiên cứu, rồi tiến hành định phân chất nghiên cứu trong dung dịch bằng một dung dịch chuẩn nào đó. Trong quá trình định phân nồng độ ion nghiên cứu sẽ thay đổi, đưa đến sự thay đổi điện thế dung dịch theo một trong các phương trình (13.4) hoặc (13.5). Lúc đầu, sự thay đổi điện thế không lớn, chỉ tại gần điểm tương đương, điện thế đo được E_x mới thay đổi đột ngột. Sự thay đổi của E_x trong quá trình định phân được biểu diễn ở dạng đồ thị E - V gọi là đường định phân theo phương pháp đo điện thế (xem hình 13.4).

13.2. Thế điện cực

Việc đo thế điện cực trong quá trình phân tích đo điện thế được thực hiện bằng cách đo sức điện động của một pin galvanic có hai điện cực:

1- điện cực chỉ thị là điện cực mà điện thế của nó trực tiếp hoặc gián tiếp phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu;

2- điện cực so sánh là điện cực thứ hai có điện thế ổn định thường là đã biết giá trị điện thế. Đây là điện cực dùng so sánh để đo thế điện cực của điện cực chỉ thị.

13.2.1. Điện cực chỉ thị

Điện thế điện cực chỉ thị phụ thuộc nồng độ nghiên cứu theo phương trình (13.1). Điện cực chỉ thị phải đáp ứng một số yêu cầu sau đây: Thế điện cực chỉ thị phải lặp lại và thiết lập đủ nhanh. Đối với điện cực chỉ thị là thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó thì phải thuận nghịch. Điện cực phải có độ bền hóa học để điện cực không tác dụng với các cấu tử khác trong dung dịch nghiên cứu. Trong phương pháp đo điện thế người ta dùng điện cực kim loại và điện cực màng làm điện cực chỉ thị.

1- *Điện cực kim loại loại một* là điện cực được chế tạo từ bản hoặc dây kim loại, nhúng vào dung dịch muối tan của kim loại đó. Các điện cực kim loại chế tạo từ bạc, thủy ngân, cađimi... là thuận nghịch và có kết quả lặp lại. Tuy nhiên, nhiều kim loại như crom, coban, v.v... không cho kết quả lặp lại, điện cực nhôm không thuận nghịch do có lớp oxyt mỏng trên bề mặt điện cực, các loại điện cực như vừa nêu không thích hợp cho phương pháp đo điện thế. Với nhiều điện cực, độ lặp lại sẽ tốt hơn khi dùng hỗn hống kim loại thay cho kim loại tinh khiết. Đó là điện cực hỗn hống. Trong các loại điện cực chỉ thị thì loại điện cực để đo điện thế oxi hóa - khử có vị trí đặc biệt. Người ta thường dùng các kim loại quý như Pt, Au, Ir hay graphit làm điện cực chỉ thị để đo điện thế oxi hóa khử. Thế điện cực của loại điện cực này phụ thuộc tỉ lệ nồng độ dạng oxi hóa và dạng khử của cặp oxi hóa - khử.

2- *Điện cực kim loại loại hai*: được chế tạo từ các bản hoặc dây kim loại có phủ bên ngoài một lớp muối ít tan của kim loại đó và được nhúng vào muối chứa anion cùng tên trong lớp phủ. Các điện cực calomel, điện cực bạc clorua là điện cực kim loại loại hai. Điện cực kim loại loại hai cũng thường được dùng làm điện cực so sánh.

3- *Điện cực màng chọn lọc ion.* Điện cực màng chọn lọc ion là một bán pin điện hóa. Trong loại điện cực này, hiệu số điện thế trên mặt ngăn cách của các pha của vật liệu chế tạo điện cực - chất điện li phụ thuộc nồng độ (hay chính xác hơn là hoạt độ) các ion xác định trong dung dịch. Vật liệu chế tạo điện cực là màng chất rắn hoặc là màng chất lỏng có chứa các ion xác định. Khi vật liệu màng tiếp xúc với dung dịch nước các ion có thể chuyển vào dung dịch, hoặc các ion cần xác định có thể chuyển từ dung dịch nước vào màng. Do đó trên bề mặt của màng có điện tích trái dấu với điện tích các ion có trong dung dịch và trên mặt ngăn cách các pha sẽ xuất hiện một hiệu điện thế mà giá trị của hiệu điện thế phụ thuộc hoạt độ các ion trong dung dịch. Như vậy, điện cực màng làm việc không phải do phản ứng điện hóa có sự chuyển vận ion mà là do hiệu số điện thế xuất hiện trên bề mặt ngăn cách các pha và sự trao đổi cân bằng giữa màng và dung dịch. Trong loại điện cực màng thông thường, lớp màng ngăn cách dung dịch nghiên cứu với dung dịch phụ ở bên trong màng. Điện cực thủy tinh để đo pH các dung dịch là điển hình của loại điện cực này. Trong những năm gần đây đã xuất hiện nhiều loại điện cực màng chọn lọc ion để xác định hoạt độ (hoặc nồng độ) các ion hoặc để chuẩn độ điện thế. Thí dụ có các loại điện cực để xác định các ion natri, kali, canxi, magie, kẽm, chì, lantan, clo, brơm, iot, florua, nitrat, sunfua v.v...

13.2.2. Điện cực so sánh

Yêu cầu của loại điện cực so sánh là phải bền theo thời gian, điện thế phải lặp lại

và không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua. Các loại điện cực bạc clorua, điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh.

1- *Điện cực bạc clorua*

Điện cực bạc clorua được chế tạo bằng dây bạc hoặc một bản bạc kim loại có phủ lớp bạc clorua nhúng vào dung dịch KCl. Hoạt độ của ion Ag^+ trong dung dịch này sẽ bằng:

$$a_{Ag^+} = \frac{T_{AgCl}}{a_{Cl^-}},$$

trong đó: T_{AgCl} là tích số hòa tan của hợp chất khó tan AgCl;

a_{Cl^-} là hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch KCl.

Thay giá trị a_{Ag^+} vào phương trình Nernst áp dụng cho điện cực bạc clorua ta có:

$$E_{Ag^+/AgCl} = E^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF}\ln a_{Ag^+} = E^o_{Ag^+/AgCl} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{T_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E^o_{Ag^+/AgCl} + \frac{RT}{nF}\ln T_{AgCl^-} - \frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-} \qquad (13.6)$$

Hai số hạng đầu của (13.6) chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Đặt $$E^o_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF}\ln T_{AgCl} = E^o_{Ag^+/AgCl} \qquad (13.7)$$

Thay (13.7) vào (13.6) ta có:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^o_{Ag^+/AgCl} - \frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-} \qquad (13.8)$$

Từ (13.8) ta thấy thế điện cực bạc clorua phụ thuộc hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch. Thường người ta hay dùng dung dịch KCl bão hòa làm dung dịch phụ bên trong. Vậy điện thế điện cực loại hai phụ thuộc hoạt độ của anion của hợp chất khó tan phủ lên bề mặt điện cực.

2- *Điện cực calomel*

Điện cực calomel được chế tạo từ Hg kim loại, calomel (Hg_2Cl_2) và KCl. Điện thế của điện cực này cũng phụ thuộc hoạt độ ion clorua

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg_2Cl_2} = E^o_{Hg^{2+}/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-} \qquad (13.9)$$

với $$E^o_{Hg^{2+}/Hg_2Cl_2} = E^o_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{nF}\ln T_{AgCl} \qquad (13.10)$$

Từ các phương trình (13.8) và (13.10) ta thấy thế điện cực của điện cực bạc clorua và calomel chỉ phụ thuộc hoạt độ của ion Cl^- (a_{Cl^-}) và nhiệt độ.

Sự phụ thuộc thế điện cực của các điện cực vào nhiệt độ thường thông qua sự phụ thuộc các điện thế $E^o_{Ag^+/AgCl}$ và $E^o_{Hg^{2+}/Hg_2Cl_2}$ với nhiệt độ. Thí dụ sự phụ thuộc của $E^o_{Ag^+/Ag}$ theo nhiệt độ được mô tả bằng phương trình:

$$E^{o}_{Ag^+/AgCl} = 0,2224 - 6,4.10^{-4}(t - 25) - 3,2.10^{-6}(t - 25)^2$$

Còn sự phụ thuộc của $E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg_2Cl_2}$ theo nhiệt độ được biểu diễn bằng phương trình.

$$E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg_2Cl_2} = 0,2415 - 7,6.10^{-4}(t - 25)$$

Trong phương pháp phân tích đo điện thế thường người ta không cần biết giá trị của điện thế điện cực so sánh mà điều quan trọng là điện thế của chúng phải không thay đổi. Khi cần biết giá trị chính xác thế điện cực của điện cực so sánh, người ta có thể đo chúng khi so sánh với điện cực hiđro tiêu chuẩn ($E^{o}_{2H^+/H_2} = 0$). Thông thường để giữ thế điện cực của điện cực bạc clorua và calomel không thay đổi người ta thường chuẩn bị các điện cực này ở điều kiện trong dung dịch KCl bão hòa hay dung dịch KCl 3 mol.l^{-1}.

13.3. Phương pháp đo thế điện cực

13.3.1. Nguyên tắc

Trong thực tế để đo thế điện cực một điện cực chỉ thị nào đó, người ta ghép nó với một điện cực so sánh chọn trước thành một pin galvanic và đo sức điện động của pin galvanic tạo thành.

$$E_x = E_{ss} - E_{ct} + E_{kt} \quad (13.11)$$

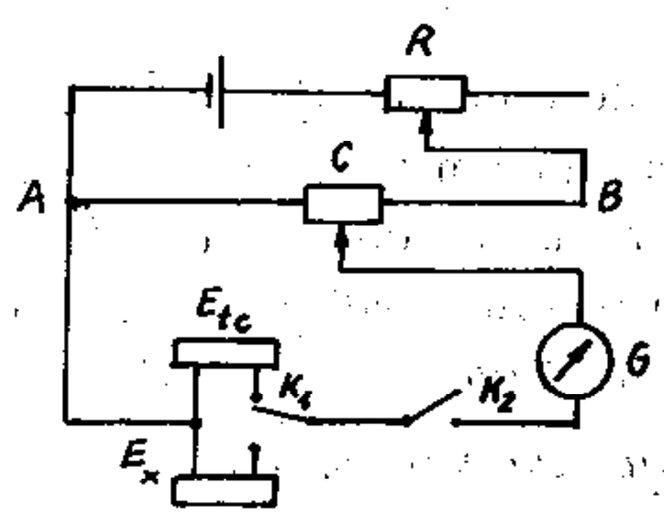
trong đó: E_x là sức điện động của pin cần đo;

E_{ss} là điện thế điện cực so sánh;

E_{kt} là điện thế khuếch tán hay còn gọi là điện thế của hợp chất lỏng.

13.3.2. Thiết bị đo sức điện động của pin galvanic

Về nguyên tắc, việc đo sức điện động của pin galvanic được đo theo nguyên lý cầu dòng một chiều. Sơ đồ cầu dòng một chiều được cho trên hình 13.1. Theo hình 13.1, nhờ biến trở R, người ta có thể cung cấp cho điện trở dây (chia áp tuyến tính) một điện áp cần thiết. Nhờ con chạy C, ta có thể giáng một điện áp cần thiết để bù với sức điện động của điện thế tiêu chuẩn E_{tc} hoặc sức điện động cần đo E_x. Việc đóng E_{tc} hoặc E_x vào mạch đo được thực hiện nhờ bộ chuyển mạch K_1, còn việc đóng từng thời gian ngắn (bấm nút) được thực hiện nhờ nút bấm K_2. Khi sức điện động cần đo được bù thì sẽ không có dòng điện chạy qua điện kế G.



Hình 13.1. Sơ đồ thiết bị đo điện thế

Điện áp giáng trên hai đầu dây điện trở dây AB (E_{AB}) theo định luật Ohm sẽ bằng:

$$E_{AB} = IR_{AB} \quad (13.12)$$

trong đó: I là cường độ dòng điện chạy qua mạch;

R_{AB} là điện trở của đoạn dây AB.

Giữa các điểm AC sẽ có điện áp giáng bằng:

$$E_{AC} = IR_{AC} \tag{13.13}$$

Vì điện trở dây AB phụ thuộc tuyến tính theo độ dài nên các điện trở của từng đoạn AB, AC sẽ tỉ lệ với độ dài:

$$R_{AB} = Kl_{AB};\ R_{AC} = Kl_{AC}. \qquad K \text{ là hệ số tỉ lệ}$$

Theo (13.12) và (13.13) ta có:

$$E_{AB} = KIl_{AB} \tag{13.14}$$

$$E_{AC} = KIl_{AC} \tag{13.15}$$

Từ các phương trình (13.14), (13.15) ta có:

$$E_{AC} = E_{AB}\frac{l_{AC}}{l_{AB}} \tag{13.16}$$

Để đo điện thế E_x theo sơ đồ trên thì E_x và E_{tc} phải lắp xung đối so với nguồn ngoài. Theo đó khi chuyển mạch K_1 đóng cho E_x thì theo (13.16) ta có:

$$E_x = E_{AB}\frac{l_{AC_x}}{l_{AB}} \tag{13.17}$$

Còn khi K_1 đóng cho E_{tc} thì:

$$E_{tc} = E_{AB}\frac{l_{AC_{tc}}}{l_{AB}} \tag{13.18}$$

Khi không có dòng điện chạy qua điện kế G thì từ (13.17) và (13.18) ta tìm thấy:

$$E_x = E_{tc}\frac{l_{AC_x}}{l_{AC_{tc}}}$$

Thiết bị đo điện thế làm việc theo nguyên lí trên đây được gọi là các điện thế kế làm việc theo nguyên lí đo bù trừ. Nhờ các điện thế kế này người ta có thể đo sức điện động có độ chính xác đến 0,1mV. ngày nay đã có các điện thế kế điện tử làm việc theo cùng nguyên lí nhưng với cầu cân bằng điện tử và bộ chỉ thị hiện số cho kết quả chính xác và phép đo được tiến hành tiện lợi hơn nhiều.

13.3.3. Điện thế khuếch tán

Điện thế khuếch tán E_{Kt} là điện thế xuất hiện ở mặt ranh giới của hai dung dịch chất điện li khác nhau hoặc hai dung dịch của cùng một chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Điện thế khuếch tán xuất hiện do sự phân bố không đều nồng độ cation và anion dọc theo bề mặt ngăn cách của hai dung dịch, do vận tốc khuếch tán của các ion qua mặt ngăn cách khác nhau, hay do gradien nồng độ. Ta thử xét trường hợp các dung dịch của cùng chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Trong trường hợp đơn giản này, người ta có thể tính gần đúng E_{Kt} khi biết độ linh động và nồng độ của các ion. Tuy nhiên trong trường hợp phân tích vật chất thì nồng độ của các ion chưa biết nên không thể tính E_{Kt} theo lí thuyết.

Tùy thuộc điện tích của ion, độ linh động của chúng, nồng độ của dung dịch, bản chất của dung môi v.v... điện thế khuếch tán có thể thay đổi trong giới hạn rộng, từ

một phần milivon đến hàng chục milivon hay hơn nữa. Trong thực tế, người ta có thể loại trừ ảnh hưởng của điện thế khuếch tán đến phép đo sức điện động bằng biện pháp dùng cầu muối. Trong biện pháp này việc "tiếp xúc điện" giữa điện cực so sánh và điện cực chỉ thị trong pin galvanic không thực hiện trực tiếp mà qua trung gian, nhờ một dung dịch có nồng độ lớn của một chất điện li có độ linh động gần bằng độ linh động các anion, cation có trong hệ đó, được gọi là cầu muối. Cầu muối hay được dùng là dung dịch KCl bão hòa; đôi khi người ta cũng dùng dung dịch muối NH_4NO_3 hoặc KNO_3 làm cầu muối. Khi làm việc với dung môi không nước người ta dùng cầu muối là dung dịch NaI hay KSCN trong rượu.

13.4. Phương pháp đo điện thế trực tiếp

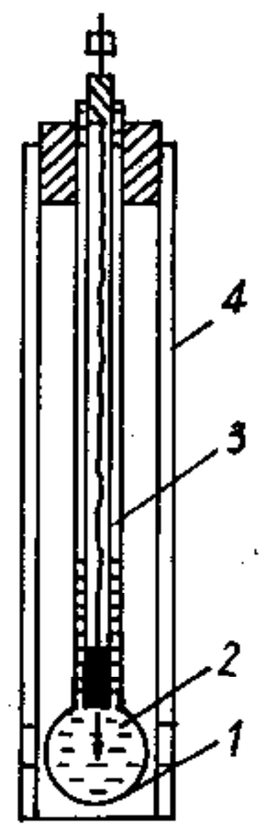
Phương pháp đo điện thế trực tiếp dựa vào việc ứng dụng trực tiếp phương trình Nernst để tính hoạt độ hay nồng độ của ion tham gia phản ứng theo sức điện động của pin galvanic của mạch đo (hay thế điện cực). Trước kia phương pháp được dùng để đo pH dung dịch. Ngày nay với việc xuất hiện các điện cực chọn lọc ion, phương pháp đo điện thế trực tiếp đã trở nên phổ biến hơn với tên gọi: phương pháp đo ion hay còn gọi là phương pháp ionometric.

13.4.1. Đo pH

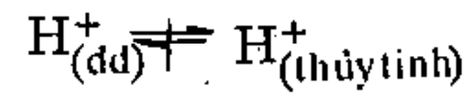
Một số loại điện cực như điện cực hiđro, điện cực quinhiđron, điện cực antimoin, điện cực thủy tinh... có thế điện cực thay đổi theo nồng độ ion H^+. Điện cực hiđro có cấu trúc cồng kềnh, điều kiện để điện cực làm việc ổn định lại khá phức tạp nên ít có ý nghĩa trong thực tiễn phân tích. Điện cực quinhiđron, do nhiều lý do chỉ được sử dụng trong phương pháp chuẩn điện thế các axit bằng bazơ. Để đo pH của các dung dịch, người ta thường dùng điện cực thủy tinh.

Điện cực thủy tinh thường có dạng một bình cầu nhỏ có thành mỏng *1*. Trong bình cầu chứa dung dịch HCl (hoặc một dung dịch đệm nào đó) *2*. Bên trong bình cầu có đặt điện cực bạc clorua *3*. Toàn bộ được đặt trong ống bảo vệ *4*.

Trước khi làm việc, người ta phải ngâm rửa điện cực bằng dung dịch HCl 0,1M. Khi đó ion H^+ của dung dịch HCl sẽ trao đổi với ion Na^+ của màng thủy tinh của điện cực và thiết lập một cân bằng nào đó. Với công việc chuẩn bị này, các proton trên mặt điện cực đã thiết lập một cân bằng xác định với dung dịch và có thể dùng điện cực này làm điện cực chỉ thị để đo pH của các dung dịch. Vậy phản ứng điện cực trên điện cực thủy tinh chính là sự trao đổi các ion H^+ giữa bề mặt điện cực và dung dịch.



Hình 13.2. **Điện cực thủy tinh.**



$$H^+_{(dd)} \rightleftharpoons H^+_{(thủytinh)}$$

nghĩa là ở đây không có sự dịch chuyển điện tử mà là sự dịch chuyển ion.

Các ion H^+ trên mặt ngoài của màng sẽ cân bằng với ion H^+ của dung dịch nghiên cứu và trên mặt ngăn cách sẽ xuất hiện điện thế:

$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)}}{a'_{H^+(1)}}$$

trong đó: $a_{H^+(x)}$ là hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch nghiên cứu; $a_{H^+(1)}$ là hoạt độ ion H^+ ở mặt ngoài của màng.

Tương tự, ở mặt ngăn cách phía trong cũng xuất hiện điện thế E_2:

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(2)}}{a'_{H^+(2)}}$$

$a_{H^+(2)}$, $a'_{H^+(2)}$ là hoạt độ ion H^+ ở dung dịch bên trong và bề mặt bên trong của màng thủy tinh.

Vậy điện thế tổng cộng trên bề mặt điện cực thủy tinh sẽ bằng:

$$E_M = E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)} \cdot a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)} \cdot a_{H^+(2)}} \quad (13.19)$$

Vì các giá trị $a'_{H^+(1)}$, $a'_{H^+(2)}$ và $a'_{H^+(2)}$ không đổi nên (13.19) sẽ có dạng:

$$E_M = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \quad (13.20)$$

Vậy điện thế của màng thủy tinh E_M đặc trưng cho pH của dung dịch nghiên cứu.

Việc đo pH dung dịch khi dùng điện cực thủy tinh có thể được thực hiện với việc đo sức điện động của hệ:

$$Hg.Hg_2Cl_2 \ / \ KCl / \ C_{H^+(x)} \ / \text{ thủy tinh } / \ HCl \ / \ AgCl.Ag.$$

tức là đo sức điện động của pin galvanic gồm điện cực calomel và điện cực thủy tinh. Sức điện động của pin này bằng

$$E = E_1 - E_2 \quad (13.21)$$

Với $$E_1 = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(1)} \quad (13.22)$$

$$E_2 = E^o_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(2)} - \ln a_{H^+(tt)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \quad (12.23)$$

Thay (13.22) và (13.23) vào (13.21) ta sẽ có:

$$E = [E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - E^o_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-(2)}}{a_{Cl^-(1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(tt)}] - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)}$$

$$= E_{tt} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)}$$

hay $$E = E^o_{tt} + 2{,}302 \frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (13.24)$$

Với $$E^o_{tt} = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - E^o_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-(2)}}{a_{Cl^-(1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(tt)}$$

$a_{H^+(tt)}$ là hoạt độ của ion H^+ trong thủy tinh.

Giá trị E^o_{tt} được gọi là điện thế không đối xứng (điện thế bất đối), chính là hiệu số điện thế giữa hai màng thủy tinh, E^o_{tt} xuất hiện do tính chất của hai mặt của màng thủy tinh không giống nhau. Người ta có thể đo được E^o_{tt} bằng thực nghiệm nếu cả hai phía màng đều tiếp xúc với cùng một loại dung dịch. Giá trị E^o_{tt} cũng phụ thuộc hằng số cân bằng $H^+_{(dd)} \rightleftharpoons H^+_{(tt)}$ đặc trưng cho loại thủy tinh. Thường người ta không cần xác định giá trị E^o_{tt}. Thông thường khi sử dụng một máy pH-met (máy đo pH) được sản xuất ở nhà máy, việc loại trừ E^o_{tt} được thực hiện nhờ chuẩn máy với dung dịch đệm vì thang pH - met được chia độ trực tiếp theo đơn vị pH.

Một ưu điểm của điện cực thủy tinh là có thể dùng để đo pH trong một phạm vi rộng, cân bằng thiết lập nhanh, có thể xác định pH của các hệ thống có tính oxi - hóa khử. Nhược điểm cơ bản của điện cực thủy tinh là dễ bị vỡ.

Vì cân bằng của điện cực thủy tinh thiết lập nhanh, nên điện cực có tốc độ phản hồi đủ lớn. Vì vậy, ngoài việc dùng để đo pH của các dung dịch, người ta có thể dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị cho quá trình định phân theo phương pháp đo điện thế các dung dịch axit-bazơ.

13.4.2. Điện cực chọn lọc ion và phương pháp đo trực tiếp nồng độ ion

Ưu điểm lớn của loại điện cực thủy tinh là xác định nhanh và chọn lọc hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch đã kích thích việc nghiên cứu chế tạo các loại điện cực màng khác có độ nhạy, độ chọn lọc tốt với các ion khác trong dung dịch. Đó là các điện cực chọn lọc ion.

Thế hệ điện cực đầu tiên thuộc loại này cũng là loại điện cực màng thủy tinh có thành phần đặc biệt, loại màng được chế tạo từ các loại thủy tinh chỉ trao đổi với một số ion xác định như Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+... trong đó chủ yếu người ta dùng loại điện cực nhạy với các ion Na^+, Li^+ và Ag^+. Trong loại thủy tinh này có các cation có liên kết không bền và có thể thay thế bằng các ion có trong dung dịch. Thí dụ người ta đưa Al_2O_3 vào thủy tinh với hàm lượng thích hợp, thủy tinh sẽ trao đổi chọn lọc với một số ion kim loại mà không trao đổi ion H^+.

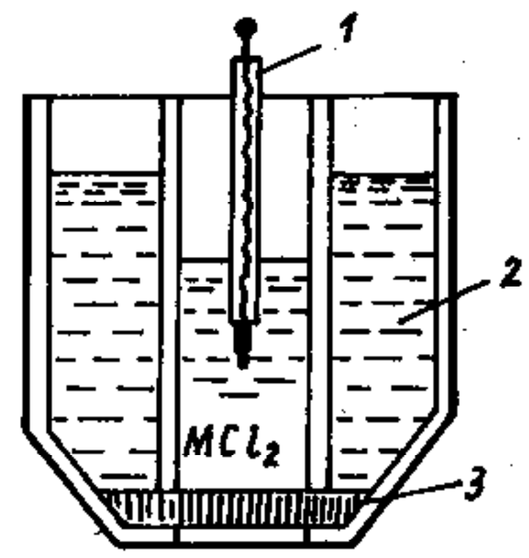
Thí dụ với loại điện cực nhạy với ion Na^+, ion kim loại Na^+ trong dung dịch sẽ cân bằng với ion natri trong thủy tinh:

$$Na^+_{(dd)} \rightleftharpoons Na^+_{(tt)}.$$

Bên cạnh loại điện cực màng chọn lọc vừa nêu trên, người ta còn dùng loại màng chế tạo từ các đa tinh thể của các muối xác định (thí dụ LaL_3) hay từ dạng bột nén của các muối (thí dụ Ag_2S). Các loại màng này có độ chọn lọc cao do các nút của mạng lưới chỉ được sắp xếp các ion có điện tích và kích thước xác định. Các loại màng vừa nêu có độ chọn lọc cao với ion F^- và S^{2-}.

Ngày nay người ta còn chế tạo các loại màng là các cấu tử có khả năng trao đổi ion được gắn vào một nền trơ là các polime như cao su silicon, polietilen, polistyrol, colodiông v.v... Nền polime tạo cho màng có độ bền cơ thích hợp. Tính chọn lọc của màng dựa vào các nhựa trao đổi ion gắn vào nền trơ tương ứng. Loại màng chế tạo theo kiểu này có độ chọn lọc với nhiều loại ion khác nhau tùy thuộc các yếu tố có hoạt tính trao đổi trong màng. Người ta cũng dùng biện pháp khuếch tán các bột mịn của muối ít tan, các selat (các hợp chất nội phức) vào nền trơ để làm yếu tố hoạt tính trong màng chọn lọc ion. Thí dụ người ta có thể cho khuếch tán AgCl, AgBr vào nền trơ để chế tạo các màng trao đổi ion chọn lọc cho các ion Cl^-, Br^-...

Ngoài loại màng rắn, trong thực tế người ta còn dùng loại màng lỏng là một lớp chất hữu cơ lỏng không hòa lẫn với nước. Trong các loại điện cực này dung dịch so sánh phân cách với dung dịch phân tích bằng một lớp ionit lỏng không hòa lẫn với nước nhưng có phản ứng trao đổi chọn lọc với một ion xác định. Ionit lỏng cũng có thể được tẩm vào một màng xốp chế tạo bằng một loại chất dẻo ưa dung môi. Trên hình 14.3 là sơ đồ một điện cực chọn lọc ion dạng màng lỏng. Ở bên trong người ta đặt một điện cực AgCl *1* nhúng vào dung dịch MCl_2, M là cation cần xác định. Màng xốp *3* một phía tiếp xúc với dung dịch so sánh của điện cực AgCl, phía kia tiếp xúc với dung dịch phân tích. Chất lỏng chứa trong bình *2* gồm có ionit lỏng hữu cơ có nhóm chức axit, bazơ hoặc tạo phức hòa tan trong dung môi không trộn lẫn với nước. Loại điện cực kiểu này thường được dùng để xác định ion Ca^{++} trong các đối tượng sinh vật (thử chức năng canxi). Trong điện cực này, ionit lỏng là muối canxi của axit ankylphotphoric hòa tan trong điankylphotphat. Dung dịch so sánh ở bên trong tiếp xúc với điện cực *1* là $CaCl_2$. Ở một phía của màng trao đổi ion chọn lọc có cân bằng:



Hình 13.3. **Điện cực chọn lọc ion có màng lỏng.**

$$CaR_2 \text{ (hữu cơ)} \rightleftharpoons 2R^- \text{ (hữu cơ)} + Ca^{2+} \text{ (nước)}$$

Vì nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch so sánh không đổi nên thế điện cực sẽ chỉ phụ thuộc nồng độ ion Ca^{++} trong dung dịch nghiên cứu. Sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng phương trình:

$$E = E^{o}_{\text{màng}} - 0{,}029 \log a_{Ca^{++}} \qquad (13.25)$$

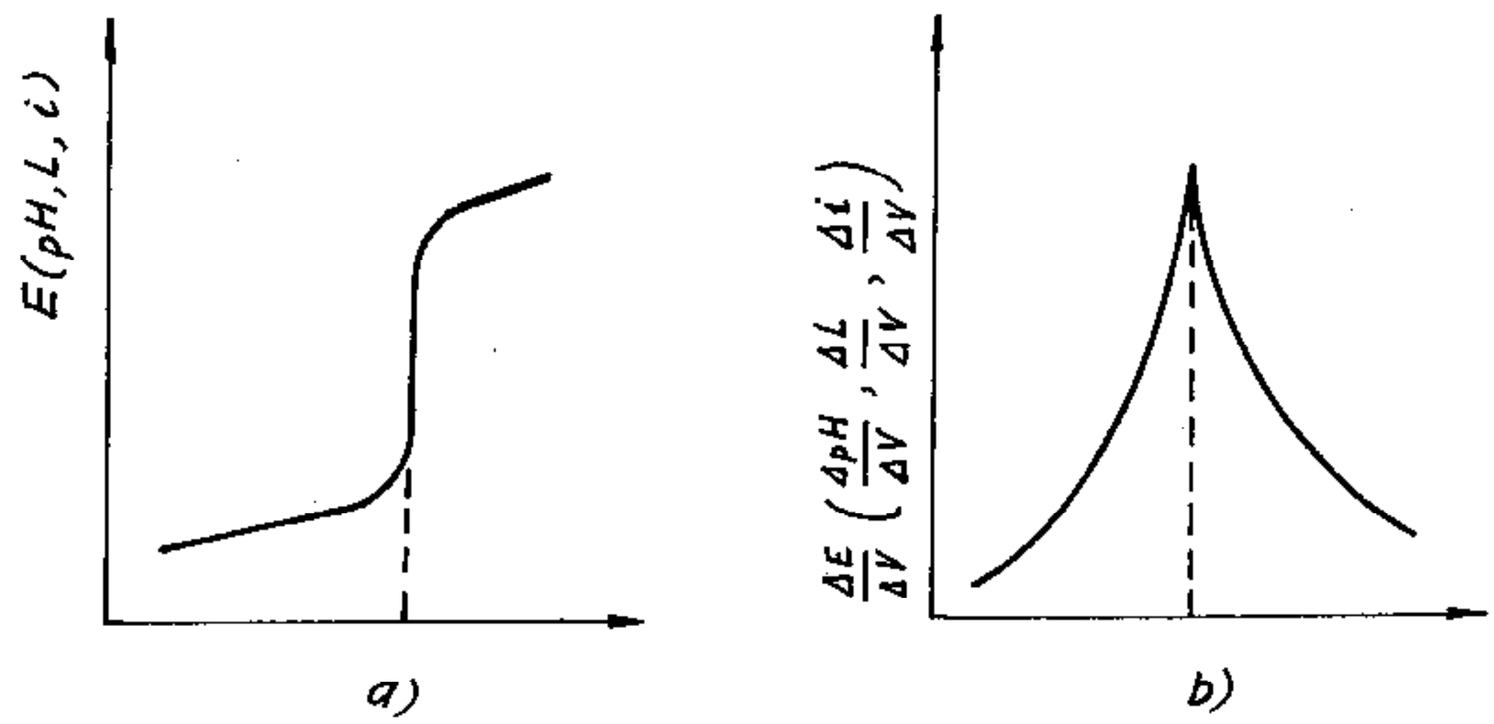
Dựa vào điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo được các loại máy đo trực tiếp ion (ionometer) như kiểu pH - met để đo pH. Điện cực chọn lọc ion thường có vận tốc phản hồi đủ nhanh nên có thể dùng vào mục đích chuẩn đo điện thế.

13.5. Phương pháp chuẩn độ điện thế

Chuẩn độ điện thế là một phương pháp phân tích mà việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện bằng cách đo điện thế của dung dịch phân tích trong quá trình điện phân. Tại gần điểm tương đương xảy ra sự thay đổi đột ngột của thế điện cực chỉ thị nhờ đó xác định được điểm tương đương. Đương nhiên việc xác định điểm tương đương theo phương pháp chuẩn đo điện thế chỉ được thực hiện khi có ít nhất một cấu tử tham gia phản ứng định phân có tham gia quá trình điện cực. Thí dụ để xác định điểm tương đương của quá trình định phân theo phương pháp axit - bazơ ta dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị. Để xác định các halogenua ta dùng điện cực bạc clorua. Các phản ứng dùng cho phương pháp chuẩn điện thế phải có vận tốc đủ lớn, xảy ra cho đến cùng, v.v...

Để tiến hành phương pháp chuẩn điện thế người ta lắp một mạch đo gồm điện cực chỉ thị, dung dịch phân tích - điện cực so sánh. Điện cực so sánh thường dùng là điện cực calomel, điện cực bạc clorua. Để xác định điểm tương đương trong phương pháp

chuẩn đo điện thế, người ta thường dựa vào các số liệu thực nghiệm đo điện thế của dung dịch trong quá trình định phân rồi xây dựng nên đồ thị theo hệ trục tọa độ $E - V$ hoặc $\Delta E/\Delta V - V$. Trường hợp đầu người ta gọi là đường tích phân, còn trong trường hợp hai người ta gọi là đường vi phân. V là thể tích dung dịch định phân.



Hình 13.4. **a- đường định phân dạng tích phân; b- đường định phân dạng vi phân.**

Trên hình 13.4 trình bày các kiểu đường định phân trong phương pháp chuẩn đo điện thế. Trong phương pháp chuẩn đo điện thế người ta cũng dùng các phản ứng phân tích thông thường là: phản ứng axit-bazơ, phản ứng oxi hóa - khử, phản ứng tạo phức và complexonat, phản ứng tạo kết tủa.

13.5.1. Trường hợp định phân theo phương pháp axit - bazơ

Trong phương pháp chuẩn đo điện thế dùng phản ứng axit-bazơ, điện cực chỉ thị thường dùng là điện cực thủy tinh. (Về bản chất điện cực thủy tinh xin xem ở mục 13.4.1).

Khi định phân các axit bằng dung dịch NaOH người ta có thể dùng điện cực quinhiđron làm điện cực chỉ thị. Điện cực quinhiđron là điện cực bản platin nhúng vào dung dịch quinhiđron là hợp chất gồm hai hợp chất quinon và hiđroquinon $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. Trong dung dịch quinhiđron phân hủy thành cặp oxi hóa - khử theo phương trình tạo thành điện cực có điện thế:

$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \log(a_Q.a_{H^+}^2/a_{QH_2}) \qquad (13.26)$$

a_Q và a_{QH_2} là hoạt độ của dạng quinon và hiđroquinon tương ứng.

Vì quinhiđron có lượng quinon và hiđroquinon tương đương nên có thể xem $a_Q = a_{QH_2}$, và phương trình có dạng:

$$E = E_o + 0,059 \log a_{H^+}$$

hay

$$E = E_o - 0,059 \text{ pH}. \qquad (13.27)$$

Vì vậy thế điện cực quinhiđron là hàm tuyến tính theo pH. Thế điện cực của điện cực quinhiđron không ổn định khi pH > 8 vì khi pH > 8 hiđroquinon dễ bị oxi không khí oxi hóa thành quinon gây sự sai lệch cho chỉ số điện thế điện cực. Vì vậy điện cực

quinhiđron chỉ được sử dụng khi chuẩn axit bằng NaOH mà không được dùng trong trường hợp ngược lại.

Trong quá trình định phân theo phản ứng axit-bazơ điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Với phương pháp chuẩn đo điện thế, người ta có thể xác định các axit trong một hỗn hợp khi hằng số phân li của chúng khác nhau không ít hơn ba bậc. Thí dụ khi định phân hỗn hợp HCl + HCH_3COO. Đường định phân hỗn hợp axit này có hai bước nhảy: bước nhảy thứ nhất ứng với quá trình định phân HCl; bước nhảy thứ hai ứng với quá trình định phân axit axetic. Tương tự người ta có thể định phân các axit phân li nhiều nấc khi chúng có các hằng số phân li khác nhau đủ lớn (thí dụ axit cromic, axit photphoric...). Đặc biệt phương pháp cũng được sử dụng để xác định các hỗn hợp nhiều cấu tử khi dùng dung môi không nước. Thí dụ hỗn hợp axit clohiđric và axit monocloaxetic. Với hỗn hợp hai axit này ta khó thực hiện việc phân tích chúng trong môi trường nước, nhưng khi định phân trong môi trường axeton thì đường định phân của chúng có bước nhảy khác nhau đủ rõ cho phép tính được hàm lượng của mỗi axit trong hỗn hợp.

13.5.2. Trường hợp định phân bằng phản ứng oxi hóa - khử

Quá trình định phân có thể được thực hiện với điện cực chỉ thị là kim loại quý nhúng vào dung dịch oxi hóa - khử. Thí dụ điện cực dây Pt. Điện cực chỉ thị cũng có thể là điện cực kim loại loại một thuận nghịch, bền và có tốc độ phản hồi đủ lớn. Điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Đường định phân được xây dựng theo hệ tọa độ $E - V$, $\Delta E/\Delta V - V$ hoặc pM $- V$. V là thể tích dung dịch định phân, E điện thế đo được, pM = log[M] ([M] nồng độ ion kim loại nghiên cứu).

13.5.3. Trường hợp định phân dùng phản ứng tạo kết tủa

Trong phương pháp này người ta dùng điện cực kim loại, điện cực chọn lọc ion làm điện cực chỉ thị. Điện cực so sánh là điện cực calomel hoặc điện cực bạc clorua. Các điện cực này phải nhạy với ion cần xác định hoặc với thuốc kết tủa. Dùng phản ứng kết tủa người ta có thể xác định các cation Ag^+, Hg_2^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{++},... các anion clorua, bromua, iođua, và vài ion khác, có thể xác định các halogenua trong hỗn hợp không cần tách chúng ra khỏi nhau.

13.5.4. Trường hợp định phân theo phản ứng tạo complexon

Trong phương pháp chuẩn điện thế dùng phản ứng complexon với complexon III, người ta có thể dùng các điện cực kim loại tương ứng làm điện cực chỉ thị. Như khi định phân dung dịch muối đồng người ta dùng điện cực kim loại Cu, khi định phân muối kẽm, người ta dùng điện cực kẽm làm điện cực chỉ thị. Người ta cũng có thể dùng các điện cực chọn lọc làm điện cực chỉ thị.

Để định phân theo phương pháp complexon người ta có thể dùng loại điện cực chỉ thị vạn năng Hg/HgY^{2-} hay $Au(Hg)/HgY^{2-}$, trong đó Au(Hg) là hỗn hống vàng. HgY^{2-} là ion thủy ngân complexon. Thí dụ khi định phân ion Ca^{++} ta có thể lắp mạch đo kiểu:

$$Hg/Hg_2Cl_2, \qquad KCl/Ca^{++}, \quad HgY^{2-}\ (10^{-4})/Hg.$$

Ion phức bền thủy ngân complexon HgY^{2-} có $\log \beta_{HgY^{2-}} = 21{,}8$; ($\beta$ là hằng số bền của ion phức HgY^{2-}):

$$HgY^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Y^{4-}$$

Thế điện cực Hg được xác định theo:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^{o}_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \log[Hg^{2+}] \quad (13.28)$$

hay tính phụ thuộc vào hằng số bền của ion thủy ngân complexon ta có:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^{o}_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \log\frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}].\beta_{HgY^{2-}}} \quad (13.29)$$

$\beta_{HgY^{2-}}$ là hằng số bền của ion HgY^{2-}.

Khi định phân ion Ca^{++} theo phương pháp chuẩn complexon sẽ tạo thành ion complexonat CaY^{2-} với hằng số bền

$$\beta_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}[Y^{4-}]} \quad (13.30)$$

Từ (13.29) ta tính $[Y^{4-}]$ và thay vào phương trình (13.28) ta có:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^{o}_{Hg^{2+}/Hg} + 0,029 \log\frac{[HgY^{2-}\beta_{CaY^{2-}}]}{[Y^{4-}].\beta_{HgY^{2-}}} + 0,029 \log [Ca^{2+}] \quad (13.31)$$

Nồng độ các ion HgY^{2-} và CaY^{2-} tại gần điểm tương đương thay đổi không đáng kể do đó tổng số hai số hạng đầu có thể xem như không thay đổi và ta có thể viết:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = const + 0,029 \log[Ca^{++}] \quad (13.32)$$

Từ phương trình (13.32) ta thấy thế điện cực HgY^{2-}/Hg phụ thuộc nồng độ ion Ca^{++} nghĩa là điện cực nhạy với ion Ca^{++}. Tại gần điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột nồng độ ion Ca^{++} do đó đưa đến sự thay đổi đột ngột của điện thế và sẽ có bước nhảy trên đường định phân $E - V$. Nhờ loại điện cực này, người ta có thể xác định bất kỳ ion kim loại nào có thể tạo complexonat bền với ion Y^{4-} có hằng số bền bé hơn $\beta_{HgY^{2-}}$. Thí dụ các ion Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} v.v... có $\beta_{MeY^{2-}}$ bé hơn $10^{21,8}$ nên có thể xác định bằng điện cực này theo phương pháp chuẩn đo điện thế.

13.6. Ứng dụng của phương pháp đo điện thế

Cả hai phương pháp đo điện thế trực tiếp và chuẩn đo điện thế đều có ứng dụng rộng rãi trong thực tế phân tích.

Phương pháp đo điện thế trực tiếp quan trọng nhất trong thực tế là việc xác định pH của các dung dịch bằng điện cực thủy tinh cũng như việc xác định một số ion khác nhờ điện cực chọn lọc ion. Dựa vào các điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo các máy đo nồng độ ion (ionometer) để đo nồng độ các ion trong dung dịch với độ chọn lọc cao. Người ta đã chế tạo được các loại điện cực chọn lọc ion để xác định các ion Cu^{2+}, Ag^{2+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, F^{-}, F^{2-}, S^{2-}, O_3^{-}... và đã ứng dụng thành công các điện cực này trong các đối tượng công nghiệp và sản phẩm môi trường. Người ta cũng đã thiết kế nhiều bộ cảm biến thích hợp cho việc theo dõi, kiểm tra, điều khiển một số quá trình sản xuất công nghiệp.

Một loại điện cực chọn lọc ion có ý nghĩa thực tiễn quan trọng là điện cực chọn lọc ion canxi, vì ion canxi là ion đóng vai trò quan trọng trong các nghiên cứu về y-sinh lí học, y học điều trị, giúp cho việc bảo vệ sức khỏe, đấu tranh chống lại tật bệnh. Ion canxi có ảnh hưởng đến nhiều hoạt động sống và các quá trình sinh lí (hoạt động của

hệ thần kinh, chức năng của men trong cơ thể v.v...) nên việc xác định nhanh và chính xác hàm lượng ion canxi trong các sản phẩm sinh học là hết sức quan trọng và cần thiết.

Việc ứng dụng đo điện thế của dung dịch phân tích để xác định điểm tương đương trong phân tích thể tích (chuẩn đo điện thế) được ứng dụng hết sức rộng rãi trong các quá trình định phân các axit, bazơ, các muối theo các phương pháp trung hòa, oxi hóa - khử, tạo kết tủa, chuẩn độ phức chất. Phương pháp chuẩn đo điện thế sử dụng các điện cực màng chọn lọc ion: từ điện cực thủy tinh cho đến các loại màng chọn lọc ion đặc thù đã làm tăng độ nhạy, độ chính xác của các phương pháp phân tích thể tích. Đặc biệt, dùng phương pháp chuẩn đo điện thế người ta có thể xác định điểm tương đương của các quá trình định phân các dung dịch đục, dung dịch có màu thẫm. Dùng phương pháp chuẩn đo điện thế người ta còn có thể xác định điểm tương đương các quá trình định phân trong dung môi không nước, là công việc nói chung không thể thực hiện được bằng mắt thường.

Một thành tựu quan trọng của phương pháp chuẩn đo điện thế là nhờ có độ nhạy, độ chọn lọc cao nên có thể định phân được các dung dịch loãng, có thể xác định được các hỗn hợp phức tạp. Cũng nhờ phương pháp chuẩn đo điện thế, người ta có thể tự động hóa được quá trình phân tích.

CHƯƠNG 14

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VON-AMPE

14.1. Cơ sở của phương pháp

14.1.1. Đặc điểm chung

Phương pháp von-ampe là nhóm các phương pháp phân tích dựa vào việc nghiên cứu đường cong von-ampe hay còn gọi là đường cong phân cực, là đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện vào điện thế khi tiến hành điện phân dung dịch phân tích. Quá trình điện phân được thực hiện trong một bình điện phân đặc biệt, trong đó có một điện cực có diện tích bề mặt bé hơn diện tích bề mặt của điện cực kia nhiều lần. Điện cực có diện tích bề mặt bé được gọi là vi điện cực. Quá trình khử (hay oxi hóa) các ion chủ yếu xảy ra trên vi điện cực. Để vẽ nên đường cong phân cực, người ta liên tục theo dõi và đo cường độ dòng điện chạy qua mạch khi tăng dần điện thế đặt vào hai cực của bình điện phân và xây dựng đồ thị theo hệ tọa độ $I - E$, I là cường độ dòng điện chạy qua mạch, E là điện thế đặt vào hai cực của bình điện phân. Đường cong mang tên đường cong von-ampe.

Việc ứng dụng đường cong điện phân cực vào mục đích phân tích đã được nhà bác học người Tiệp Khắc Hevrosky tìm ra vào năm 1922. Do phát minh về phương pháp phân tích dựa vào đường cong điện phân cực, năm 1959 Hevrosky được tặng giải thưởng Nobel về hóa học. Phương pháp von-ampe dựa trên quá trình điện phân với điện cực giọt Hg ngày nay thường được gọi là phương pháp cực phổ.

Dùng phương pháp von-ampe người ta có thể xác định được nhiều ion vô cơ, hữu cơ. Quá trình phân tích có thể được thực hiện trong môi trường nước và cả trong môi

trường không nước. Phép phân tích có thể được thực hiện với độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao.

14.1.2. Quá trình xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân

Ta nghiên cứu quá trình điện phân trên catot là điện cực giọt Hg, còn anot là điện cực có diện tích bề mặt lớn thí dụ điện cực calomel. Vì điện cực calomel có diện tích bề mặt lớn hơn diện tích điện cực giọt Hg rất nhiều nên quá trình điện cực chủ yếu xảy ra trên điện cực giọt Hg. Vì điện cực giọt Hg là catot nên người ta gọi đây là phân cực catot. Nếu trong dung dịch không có các chất có khả năng bị khử dưới tác dụng của dòng điện, cường độ dòng điện I sẽ tỉ lệ với điện thế E đặt vào hai cực (định luật Ohm)

$$I = \frac{E}{R} \tag{14.1}$$

trong đó: I là cường độ dòng chạy qua bình điện phân;

E là điện thế giáng vào hai cực;

R là điện trở của bình điện phân.

Từ (14.1) ta thấy cường độ I phụ thuộc tuyến tính với điện thế đặt vào hai cực bình điện phân.

Khi có các chất tham gia phản ứng khử trên điện cực catôt Hg trong miền điện thế nghiên cứu, dạng đường cong $I - E$ sẽ thay đổi. Khi điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân đạt đến giá trị của ion nghiên cứu trên điện cực giọt Hg, trên điện cực giọt Hg có thể tạo thành hỗn hống:

$$M^{n+} + ne + Hg \rightleftharpoons M(Hg) \tag{14.2}$$

Điện thế của điện cực giọt Hg khi xảy ra quá trình thuận nghịch (14.2) được tính theo phương trình Nernst:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}.C_M.\gamma_M}{c_a.\gamma_a} \tag{14.3}$$

trong đó: C_a - nồng độ của hỗn hống;

γ_a - hệ số hoạt độ của hỗn hống;

C_M - nồng độ của ion kim loại bị khử tại lớp dung dịch ở sát bề mặt của điện cực (ở đây không ghi điện tích của ion kim loại để cách viết đơn giản);

γ_M - hệ số hoạt độ của ion M trong dung dịch;

a_{Hg} - hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hống;

E_o - thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực (14.2).

Do kết quả của phản ứng (14.2) mà khi cường độ dòng điện bắt đầu tăng thì nồng độ ion kim loại ở lớp dung dịch sát lớp bề mặt điện cực giảm. Tuy nhiên, do hiện tượng khuếch tán, các ion kim loại ở sâu bên trong dung dịch sẽ tiến đến lớp dung dịch ở sát bề mặt điện cực. Vì vậy cường độ dòng điện sẽ phụ thuộc tốc độ khuếch tán, mà tốc độ khuếch tán ion lại phụ thuộc hiệu số nồng độ C_M^o ở sâu bên trong dung dịch và nồng độ C_M ở lớp sát bề mặt điện cực.

$$I = K_M(C_N^o - C_N) \quad (14.4)$$

...g thành phần dòng điện chạy qua bình điện phân ngoài dòng điện sinh ra do sự khuếch tán ion kim loại đến sát bề mặt điện cực và gây phản ứng điện cực – người ta gọi đó là dòng khuếch tán – còn có thành phần dòng điện sinh ra do sự dịch chuyển các ion đến các điện cực do tác dụng của điện trường dù các ion này không hề tham gia phản ứng điện cực – Người ta gọi dòng điện sinh ra đơn thuần do sự dịch chuyển các ion không tham gia quá trình điện cực là dòng dịch chuyển. Dòng dịch chuyển cản trở việc đo thành phần dòng khuếch tán (đặc trưng cho ion nghiên cứu) nên người ta phải tìm cách loại bỏ dòng dịch chuyển khi phân tích theo phương pháp von-ampe. Để làm giảm và đi đến loại bỏ dòng dịch chuyển, người ta có thể đưa vào dung dịch phân tích một lượng chất điện li trơ (không tham gia phản ứng điện cực) có nồng độ lớn hơn nồng độ ion nghiên cứu nhiều lần. Người ta gọi đây là chất điện li nền. Cation của chất điện li nền sẽ chắn tác dụng của điện trường đối với các ion sẽ làm giảm sự dịch chuyển các ion do điện trường và dòng dịch chuyển thực tế bằng không.

Điện thế để bắt đầu xảy ra quá trình điện phân trước hết phụ thuộc bản chất ion bị khử cũng như thành phần dung dịch nghiên cứu như: nồng độ các ion có mặt trong dung dịch, nồng độ ion H^+, sự có mặt các chất tạo phức v.v...

Điện thế phân hủy của chất điện li thực tế bằng hiệu đại số của điện thế anot và catot.

$$E = E_a - E_K \quad (14.5)$$

Khi dùng điện cực calomel làm anot thì thế anot E_a thực tế không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua bình điện phân. Thực vậy quá trình anôt trên cực calomel chính là sự oxy hóa thủy ngân kim loại thành ion Hg^{2+} và chuyển ion Hg^{++} vào dung dịch:

$$2Hg \rightleftharpoons 2Hg^+ + 2e \quad (14.6)$$

Nhưng dung dịch của điện cực calomel lại có ion Cl^- với nồng độ không thay đổi (thường là dung dịch KCl bão hòa hoặc dung dịch KCl 3M) nên lập tức sẽ xuất hiện kết tủa calomel.

$$2Hg^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \quad (14.7)$$

Nồng độ ion Cl^- trong dung dịch kali clorua bão hòa luôn không thay đổi và do đó nồng độ Hg^+ không đổi và thế điện cực E_a trong suốt quá trình điện phân không đổi, E_a = const. Nếu trong những trường hợp này ta chấp nhận $E_a = 0$ (vì diện tích bề mặt của anot quá lớn so với diện tích catot nên phân cực anot không đáng kể) thì điện thế để bắt đầu sự điện phân là:

$$E = -E_K \text{ hay } E_K = -E.$$

Điện thế này gọi là điện thế thoát kim loại (hay điện thế khử) của ion kim loại trong điều kiện đang xét. Điện thế thoát kim loại phụ thuộc nồng độ ion kim loại bị khử. Nồng độ ion kim loại càng bé thì ion kim loại càng khó bị khử, và điện áp đặt vào bình điện phân để có thể bắt đầu quá trình điện phân phải càng lớn.

Khi tăng điện thế đặt vào catot (điện thế đặt vào bình điện phân) thì nồng độ C_M (phương trình (14.4)) sẽ giảm dần, dù rằng trong quá trình điện phân luôn có các ion kim loại mới ở lớp sâu bên trong dung dịch bổ sung đến lớp sát bề mặt điện cực do hiện tượng khuếch tán. Nhưng sẽ đến lúc ứng với điện thế E nào đó, vận tốc khử ion kim

loại sẽ bằng vận tốc khuếch tán và nồng độ C_M ở lớp dung dịch sát bề mặt điện cực bằng không, $C_M = 0$.

Quá trình điện phân ở đây thường xảy ra với cường độ dòng bé (thường bé hơn 10^{-5}A), nên nồng độ dung dịch ở sâu bên trong của khối dung dịch thực tế không đổi và bằng C_M^o. Và cường độ dòng chạy qua bình điện phân lúc bấy giờ đạt giá trị không đổi I_d cho dù có tiếp tục tăng điện thế đặt vào bình điện phân. Ứng dụng (14-4) với $C_M = 0$ ta có:

$$I_d = K_M.C_M^o \tag{14.8}$$

Dòng I_d tính theo (14.8) được gọi là dòng giới hạn.

Dòng điện này được gọi là dòng khuếch tán. Thay I_d vào (14.4) ta có:

$$I = I_d - K_M C_M.$$

và

$$C_M = \frac{I_d - I}{K_M} \tag{14.9}$$

Tương tự, nồng độ kim loại trong hỗn hống được tạo thành theo quá trình (14.2) cũng tỉ lệ với cường độ dòng:

$$C_a = K'_a I = \frac{I}{K_a} \tag{14.10}$$

Thay (14.9), (14.10) vào (14.3) ta có:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg} \frac{(I_d - I)\gamma_M K}{K_M I \gamma_a} \tag{14.11}$$

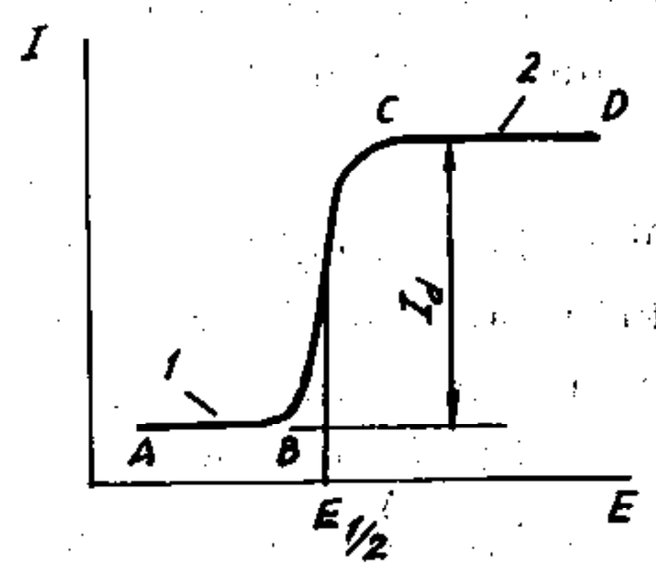
Trong quá trình điện phân xảy ra trong bình phân tích cực phổ, ngoài thành phần I_d (dòng khuếch tán) liên quan đến quá trình khử ion kim loại, còn có các thành phần khác không liên quan đến quá trình điện cực gọi là dòng không Faraday.

Việc tạo thành dòng không Faraday có thể có mấy nguyên nhân:

Khi nhúng điện cực vào dung dịch, trên bề mặt điện cực sẽ xuất hiện lớp điện kép. Lớp điện kép có thể xem như một tụ điện, khi tụ này phóng điện, sẽ tiêu thụ một lượng điện nào đó. Khi tăng điện thế đặt vào hai điện cực, điện dung của tụ này sẽ tăng lên. Dòng phóng điện của tụ tạo nên một thành phần của dòng không Faraday gọi là dòng tụ điện. Ngoài dòng tụ điện, dòng dịch chuyển như đã nêu trên kia cũng là thành phần dòng không Faraday. Trong thực tế phân tích cực phổ, dòng dịch chuyển có thể được loại bỏ nhờ tác dụng của nền cực phổ là dung dịch các chất điện li mạnh, trơ, có nồng độ đủ lớn.

Tất cả các vấn đề vừa mô tả trên đây, giải thích dạng đặc biệt của đường cong $I - E$ (hình 14.1).

Trên hình 14.1, phần AB là phần đầu của đường cong, cường độ dòng ứng với phần này tuy không bằng không nhưng cũng rất bé. Đó là do tác dụng của dòng không Faraday. Người ta gọi đó là dòng dư. Thông thường dòng dư vào cỡ



Hình 14.1. **Sóng cực phổ:**
1- dòng dư: 2- dòng khuếch tán.

10^{-7}A. Trong thành phần của dòng dư cũng còn có nguyên nhân là do dung dịch không đủ sạch, tạo nên quá trình khử tạp chất. Tuy nhiên trong thực tế phân tích người ta phải tìm mọi cách giảm bớt ảnh hưởng tạp chất bằng các quá trình làm sạch thích hợp, bằng các biện pháp che với các chất tạo phức v.v...

Phần *BC* của đường cong dâng lên đột ngột ứng với quá trình xảy ra trên điện cực (khử ion kim loại trên catot) và cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Phần *CD* của đường cong gần như nằm ngang ứng với lúc đạt dòng giới hạn I_d.

Đường cong $I - E$ có dạng sóng nên người ta gọi đó là sóng cực phổ.

14.1.3. Điện thế nửa sóng và phương trình sóng cực phổ

Từ phương trình (14.11)

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}(I_d - I)\gamma_M K_a}{K_M I \gamma_a},$$

ta thấy có một số đại lượng không phụ thuộc các điều kiện thí nghiệm khác trừ nhiệt độ.

Bởi vì hỗn hống tạo thành khi điện phân trên điện cực giọt Hg có nồng độ rất bé nên hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hống a_{Hg} thực tế bằng hoạt độ của thủy ngân tinh khiết và là một giá trị không đổi. Hệ số hoạt độ γ_M trong dung dịch có lực ion không đổi (lực ion của nền cực phổ) cũng không thay đổi. Các đại lượng như hệ số hoạt độ γ_a, các hệ số K_M, K_a cũng không thay đổi với cùng lí do tương tự. Vậy (14.11) có thể viết dưới dạng:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \cdot \gamma_M \cdot K_a}{K_M \gamma_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \qquad (14.12)$$

hay

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \qquad (14.13)$$

Với

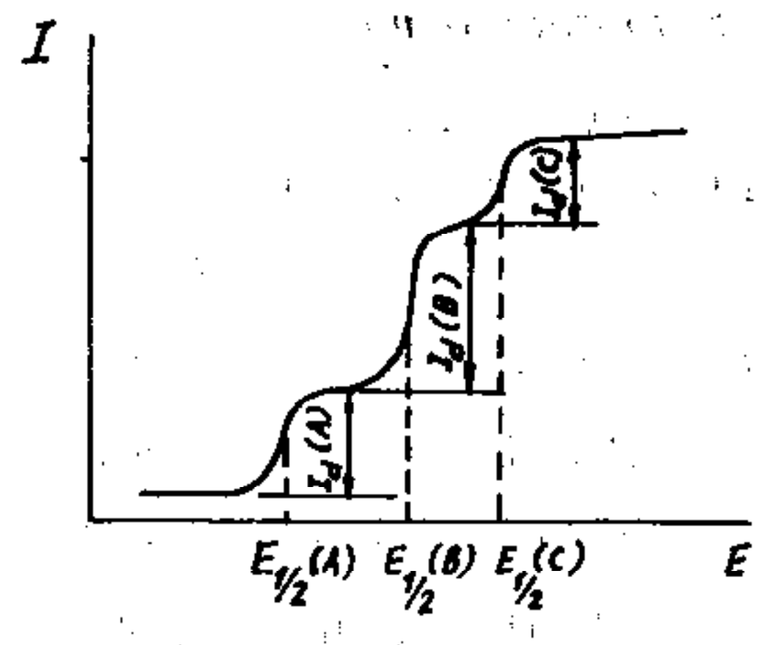
$$E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \cdot \gamma_M \cdot K_a}{K_M \cdot \gamma_a} \qquad (14.14)$$

Phương trình (14.13) mô tả mối quan hệ giữa điện thế đặt vào hai cực bình điện phân và cường độ dòng điện chạy qua bình điện phân, người ta gọi đó là phương trình sóng cực phổ. Đại lượng $E_{1/2}$ được gọi là điện thế nửa sóng vì nó là điện thế ứng với lúc cường độ dòng đo được bằng một nửa dòng giới hạn.

Thí dụ $I = I_d$ thì phương trình (14.13) sẽ cho ta:

$$E = E_{1/2}.$$

Theo (14.4) rõ ràng $E_{1/2}$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ và không phụ thuộc cường độ dòng điện, do đó $E_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ



Hình 14.2. **Sóng cực phổ của ba chất A, B, và C.**

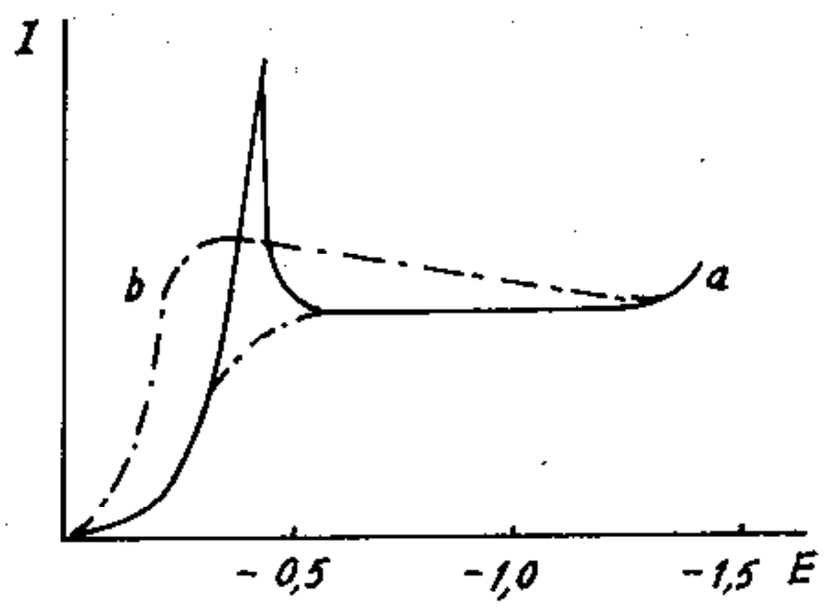
ion bị khử.

Vậy điện thế nửa sóng chỉ phụ thuộc bản chất ion kim loại bị khử và là đặc trưng định tính cho ion kim loại với nền cực phổ đã chọn. Việc xác định điện thế nửa sóng là cơ sở của phương pháp phân tích cực phổ định tính.

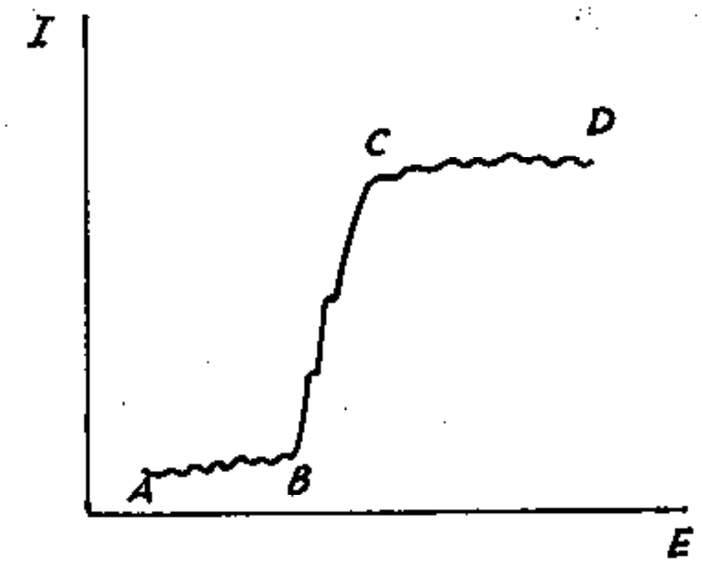
Trên hình 14.2 biểu diễn dạng đường cong $I - E$ của hỗn hợp ba chất A, B, C có điện thế nửa sóng đủ khác nhau (với cực phổ cổ điển thì các $E_{1/2}$ phải khác nhau hơn 100 mV).

14.1.4. Các cực đại trên sóng cực phổ

Đôi khi dạng đường cong sóng cực phổ bị biến dạng khác với dạng lí tưởng ở hình 14.1, 14.2. Đó là việc xuất hiện các cực đại. Người ta phân biệt hai loại cực đại: cực đại loại một và cực đại loại hai. Việc xuất hiện các cực đại liên quan đến các hiện tượng động lực học khi tạo giọt thủy ngân do hiện tượng hấp phụ của các ion trên bề mặt điện cực. Để giảm các cực đại trên sóng cực phổ, người ta thường đưa vào dung dịch phân tích các chất hoạt động bề mặt như gielatin, aga-aga. v.v... Hình 14.3.a biểu diễn các sóng cực phổ khi xuất hiện các cực đại. Ngoài ra trên đường cong sóng cực phổ người ta còn thấy có hiện tượng mấp mô trên đường cong ở phần đầu (AB) và đặc biệt ở phần cuối (CD) của sóng cực phổ. Hiện tượng này có liên quan đến chu kỳ tạo giọt thủy ngân. Hiện tượng mấp mô này có gây khó khăn cho việc phân tích các chất ở nồng độ bé (hình 14.3b).



Hình 14.3a. Các cực trị trên sóng cực phổ:
a- cực đại loại một; b- cực đại loại hai.



Hình 14.3b. Dạng sóng cực phổ thực có mấp mô.

14.1.5. Phương trình Inkovitch

Người ta đã tìm thấy mối liên quan giữa cường độ dòng giới hạn I_d với nồng độ ion kim loại C_M và các đại lượng khác. Mối quan hệ được mô tả bằng phương trình Inkovitch

$$I_d = 605\ ZD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_M, \qquad (14.15)$$

trong đó: Z là điện tích ion kim loại;

D là hệ số khuếch tán có thứ nguyên $cm^2.s^{-1}$;

m là khối lượng giọt thủy ngân chảy ra từ mao quản, g/s;

t là thời gian tạo giọt thủy ngân, s.

Trong các đại lượng có trong biểu thức (14.15), hệ số khuếch tán D khó xác định được bằng thực nghiệm và cũng ít khi tìm thấy trong các sổ tay.

Trong phân tích cực phổ m và t thường được gọi là đặc trưng mao quản, có thể xác định bằng quan sát thực nghiệm.

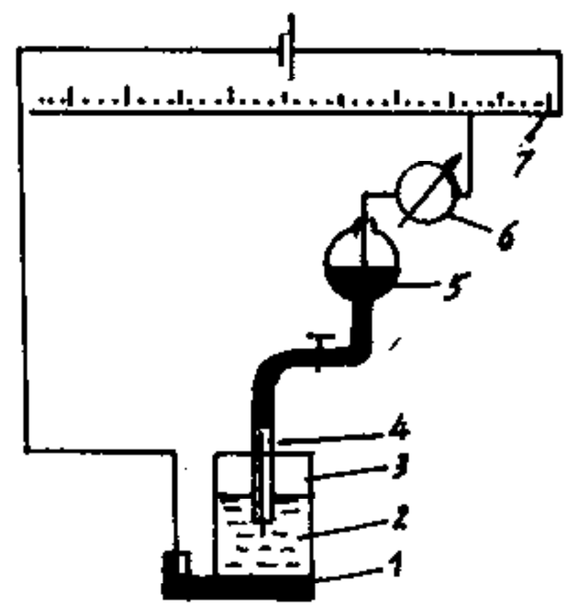
Trong thực tế vì D, m, t có thể được duy trì không thay đổi trong điều kiện thực nghiệm nên (14.15) có thể viết dưới dạng:

$$I_d = K.C_M \qquad (14.16)$$

Từ phương trình (15.16) ta thấy cường độ dòng giới hạn I_d phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ dung dịch chất nghiên cứu và (15.16) là cơ sở cho phân tích cực phổ định lượng.

14.2. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ

Sơ đồ nguyên lí của thiết bị phân tích cực phổ được trình bày trên hình 14.4. Dung dịch phân tích *2* chứa trong bình điện phân *3* có lớp thủy ngân *1* dùng làm anôt. Tuy nhiên, thông thường người ta hay dùng điện cực calomel bão hòa làm anot (điện cực so sánh). Catot thường dùng là điện cực giọt thủy ngân *4* (điện cực chỉ thị) được nối với bình chứa thủy ngân *5*. Điện áp của nguồn ngoài đặt vào các cực có thể điều chỉnh liên tục nhờ điện trở dây hay nhờ bộ chia áp *7*. Cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng điện kế *6*.

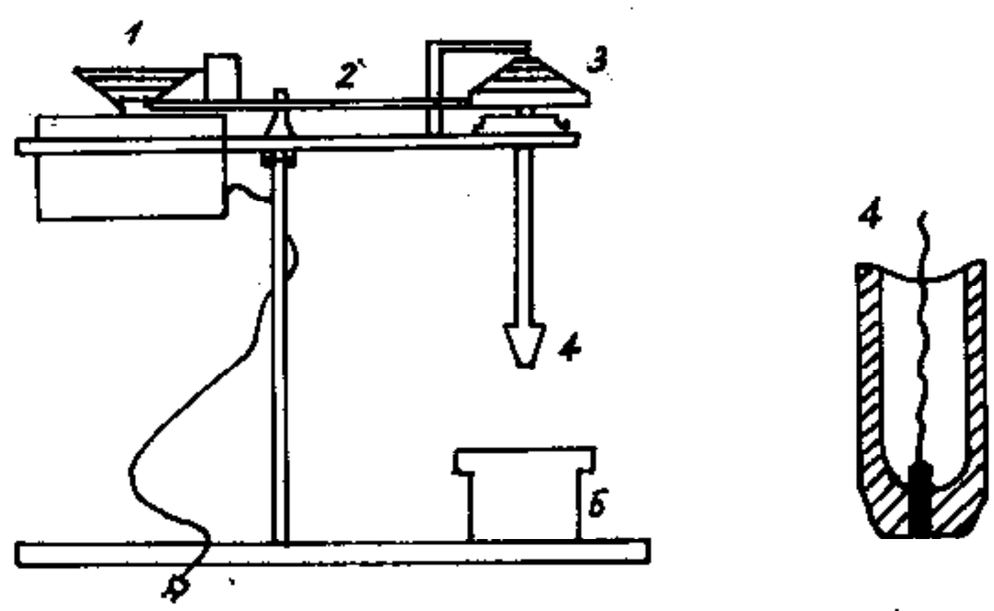


Hình 14.4. **Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ.**

Như đã trình bày ở trên kia, điện thế giáng vào bình điện phân thực tế xác định điện thế catot (trên điện cực giọt thủy ngân).

Trong phương pháp von-ampe người ta còn dùng các loại vi điện cực rắn chế tạo từ các kim loại quý (Pt, Au...) hay graphit. Ưu điểm của điện cực rắn là có thể làm việc với điện thế dương hơn điện cực giọt thủy ngân (đến 1,3V). (Điện cực giọt thủy ngân thường chỉ làm việc trong miền từ +0,3V → −2V). Làm việc với điện cực rắn không độc như với điện cực thủy ngân. (Hơi thủy ngân rất độc, khi làm việc với điện cực thủy ngân phải tuân theo các quy tắc an toàn riêng).

Tuy nhiên làm việc với điện cực rắn cũng có khó khăn do khó "làm mới" bề mặt điện cực. Điện cực tĩnh ít được dùng do dòng giới hạn thiết lập chậm.



Hình 14-5. **Điện cực đĩa quay:**
1- động cơ; 2- truyền động; 3- bộ đĩa; 4- điện cực; 5- bình điện phân.

Loại điện cực rắn kiểu vi điện cực Pt quay hoặc rung được dùng phổ biến hơn do cường độ dòng ổn

định và thiết lập nhanh (vận tốc phản hồi nhanh). Khi làm việc với điện cực này dung dịch được khuấy trộn liên tục, vì vậy các ion được chuyển vận đến bề mặt điện cực không chỉ do hiện tượng khuếch tán mà còn do sự khuấy trộn cơ học. Điều đó làm tăng cường độ dòng giới hạn (10÷20 lần) so với dòng khuếch tán. Độ chính xác của các phương pháp phân tích dùng điện cực rắn kém hơn khi dùng điện cực giọt thủy ngân. Tuy nhiên việc dùng điện cực rắn cho phép mở rộng miền điện thế làm việc đến 1,4V so với 0,3V trong phân tích khi dùng điện cực giọt thủy ngân.

Trong phân tích von-ampe điện cực giọt Hg có giá trị thực tế lớn vì có nhiều ưu điểm hơn các loại điện cực rắn. Thí dụ với loại điện cực rắn Pt, quá trình catot xảy ra với quá thế hiđro không lớn. Với điện cực Pt, trong dung dịch axit, ở điện thế −0,1V đã thoát ra hiđro, trong khi ở điện cực giọt thủy ngân, hiện tượng thoát hiđro chỉ xảy ra ở điện thế −2,0V.

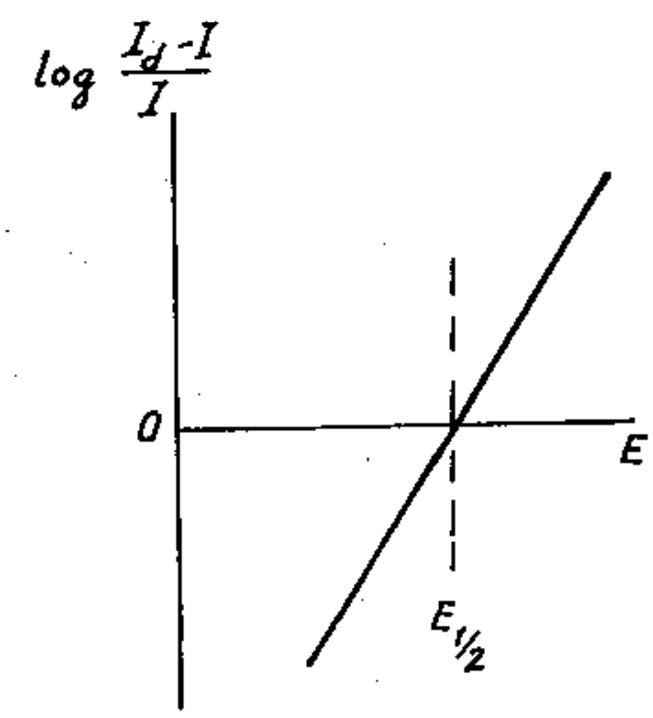
Ngày nay đã có nhiều hãng trên thế giới sản xuất các máy cực phổ đa chức năng cho phép thực hiện nhiều công tác nghiên cứu phức tạp, công việc phân tích lại được thực hiện tự động.

14.3. Các phương pháp von-ampe trực tiếp

14.3.1. Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ và phân tích cực phổ định tính

Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ là đặc trưng định tính của chất nghiên cứu, nên để phân tính định tính người ta cần xác định điện thế nửa sóng $E_{1/2}$. Thường người ta xác định điện thế nửa sóng bằng phương pháp đồ thị.

Theo phương trình (14.13) ta thấy $\log \frac{I_d - I}{I}$ phụ thuộc tuyến tính vào E. Do đó ta dựa vào số liệu thực nghiệm thiết lập $\log \frac{I_d - I}{I}$ phụ thuộc điện thế E, ta sẽ có đường thẳng cắt trục hoành tại điểm $E = E_{1/2}$, nghĩa là khi $\log \frac{I_d - I}{I} = 0$ (hình 14-6). Dựa vào thế nửa sóng vừa tìm được, ta có thể dựa vào sổ tay thế nửa sóng (hoặc theo cực phổ đồ chuẩn) ta phán đoán nguyên tố hoặc hợp chất nghiên cứu. Thường thì người ta dùng kết quả này để chọn nền cực phổ cho việc tiến hành phân tích định lượng, tránh được các nguyên tố, hợp chất cản trở. Trong các máy cực phổ hiện đại có phần mềm dành cho việc tính toán điện thế $E_{1/2}$ theo các số liệu thực nghiệm của cực phổ đồ ghi được, nhờ đó người phân tích tránh được các thao tác tính toán như vừa trình bày ở trên.



Hình 14.6. **Xác định thế nửa sóng bằng đồ thị.**

14.3.2. Phương pháp cực phổ dòng một chiều

Phương pháp cực phổ dòng một chiều hay cực phổ cổ điển, được ứng dụng khá rộng

rãi trong thực tế phân tích định lượng. Cơ sở của phương pháp là phương trình (14.16), dựa vào đó ta xây dựng đồ thị $I = KC$ theo một số dung dịch chuẩn có nồng độ biết chính xác. Trên trục tung ta ghi chiều cao của sóng phân tích (tỉ lệ với dòng giới hạn), trục hoành ghi nồng độ các dung dịch chuẩn.

Theo phương trình (14.16) đồ thị chuẩn phải là đường thẳng đi qua gốc tọa độ. Phương trình này cho kết quả chính xác nếu điều kiện ghi cực phổ chuẩn và mẫu phân tích đồng nhất với nhau. Các điều kiện ghi phổ ở đây là điều kiện làm việc của mao quản, nhiệt độ và môi trường (nền cực phổ). Phân tích theo phương pháp đồ thị chuẩn tuy có hơi phức tạp nhưng cho kết quả chính xác.

Đối với hệ thống đã nghiên cứu kĩ, các điều kiện ghi phổ có thể thực hiện đồng nhất giữa dung dịch chuẩn và dung dịch nghiên cứu, ta có thể dùng phương trình (14.16) để tính nồng độ dung dịch nghiên cứu chỉ cần một dung dịch chuẩn:

$$C_x = C_{ch} \frac{h_x}{h_{ch}} \qquad (14.17)$$

trong đó: C_{ch} là nồng độ dung dịch chuẩn;

h_x và h_{ch} là chiều cao sóng cực phổ của dung dịch phân tích và dung dịch chuẩn;

C_x là nồng độ cần xác định.

Trong phân tích cực phổ người ta hay dùng phương pháp thêm. Giả sử dung dịch phân tích có cường độ dòng I_x, ta có:

$$I_x = KC_x. \qquad (14.18)$$

Ta thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dung dịch chuẩn có nồng độ C_{ch}, ta lại ghi dòng cực phổ I_{x+ch},

$$I_{x+ch} = K(C_x + C_{ch}) \qquad (14.19)$$

Từ (14.18) và (14.19) ta có:

$$C_x = C_{ch} \frac{I_x}{I_{x+ch} - I_x} \qquad (14.20)$$

Ngày nay, với các máy hiện đại người ta có các chương trình thực hiện phân tích theo các phương pháp đường chuẩn, phương pháp tính và phương pháp thêm. Các phương pháp được thực hiện theo một thủ tục thống nhất và được tự động hóa ở nhiều khâu.

14.3.3. Phương pháp đo vi phân

Đây là một cải tiến phương pháp đo trong cực phổ dòng một chiều nhằm tăng độ chọn lọc của phương pháp phân tích cực phổ. Trong phương pháp đo này thay cho việc đo

theo đường cong $I - E$ người ta dùng đường cong $\frac{dI}{dE} - E$.

Từ phương trình (14.13) ta có:

$$E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \qquad (14.21)$$

Giải (14.21) đối với I

$$I = \frac{I_d}{1 + e\,K\,(E - E_1)} \quad \text{với } K = \frac{nF}{RT} \tag{14.22}$$

Lấy vi phân (14.22) theo E ta có:

$$\frac{dI}{dE} = \frac{-I_d K\, e^{K(E-E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E-E_{1/2})}]^2} \tag{14.23}$$

Sự phụ thuộc của $\frac{dI}{dE}$ theo E được biểu diễn như ở hình 14.7. Để tìm vị trí của cực đại trên đồ thị hình 14.7 ta lấy vi phân $\frac{dI}{dE}$ một lần nữa theo dE ta có:

$$\frac{d^2I}{dE^2} = \frac{K^2 I_d e^{K(E-E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E-E_{1/2})}]^3}\,[e^{K(E-E_{1/2})} - 1] \tag{14.24}$$

Cực trị xảy ra khi $\frac{d^2I}{dE^2} = 0$, tức tại lúc $E = E_{max} = E_{1/2}$.

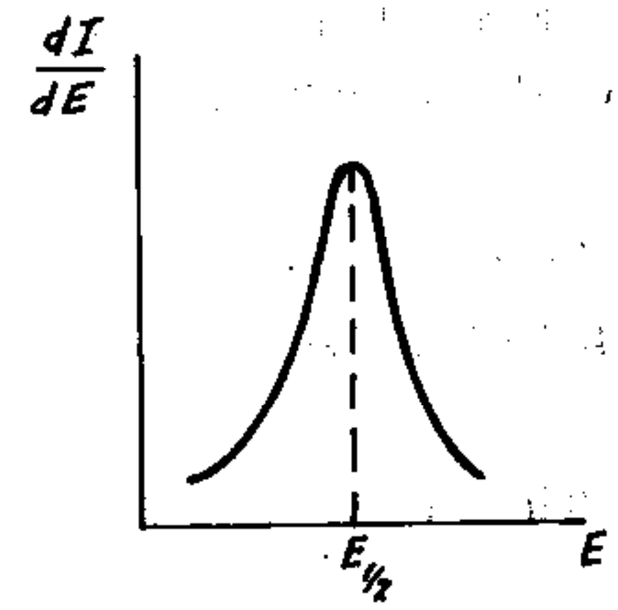
Vậy điện thế tương ứng với cực trị của đường cong ở hình 14.7 là điện thế nửa sóng. Thay giá trị $E_{max} = E_{1/2}$ vào (14.23) ta có:

$$\frac{dI}{dE_{(E = E_{1/2})}} = \frac{KI_d}{(1 + 1)^2} = \frac{nF}{4RT} I_d \tag{14.25}$$

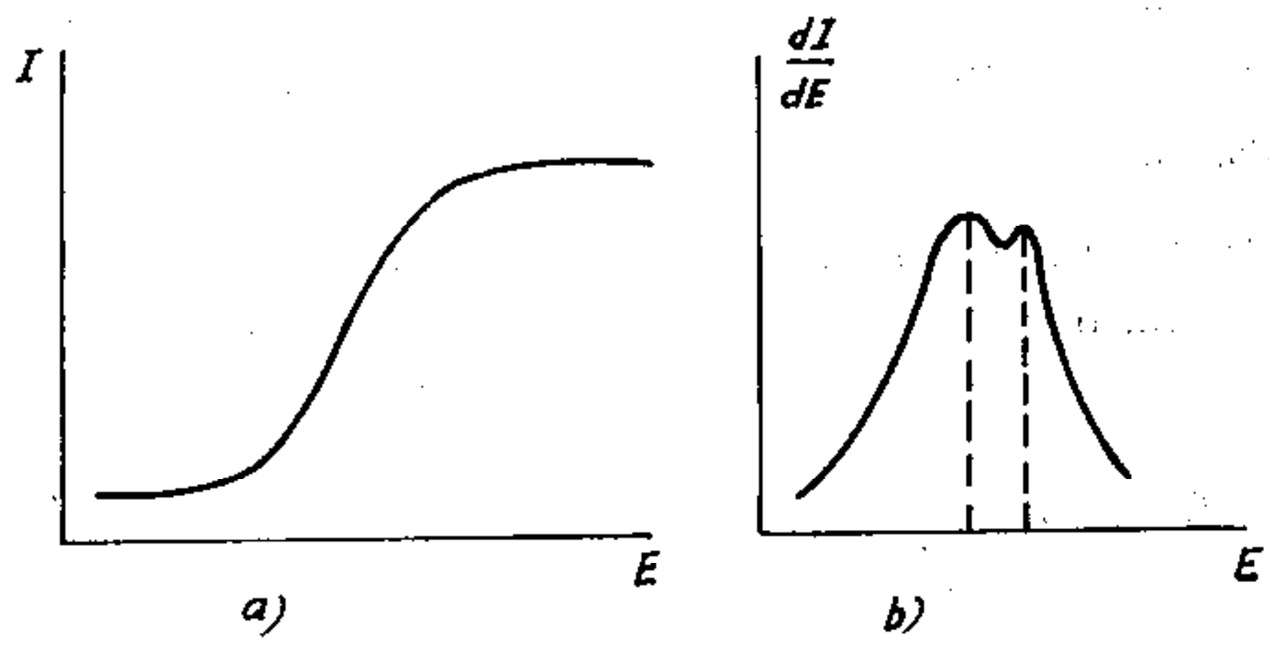
Từ (14.25) ta thấy cực trị của đường cong trên hình (14.7) cũng tỉ lệ với cường độ dòng giới hạn I_d và vì vậy đo max dI/dE cũng cho phép ta tính ra nồng độ chất nghiên cứu. Vậy giá trị tung độ của cực trị trên đường cong dI/dE có thể dùng để xây dựng đồ thị chuẩn xác định nồng độ chất nghiên cứu.

Ngày nay người ta đã thiết kế các máy cực phổ có bộ phận ghi cực phổ đồ theo dạng dI/dE dựa trên sơ đồ mạch lọc $R - C$ hay mạch logic theo sơ đồ điện tử.

Với phương pháp cực phổ vi phân, ta có thể xác định các hợp chất có điện thế nửa sóng khá gần nhau



Hình 14.7. **Cực phổ đồ của phương pháp cực phổ vi phân.**



Hình 14.8. **Cực phổ đồ của dung dịch $Pt(NO_3)$ và $TINO_3$ trong nền KNO_3 2M:**
a- đường tích phân; b- đường vi phân.

trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Người ta nói phương pháp cực phổ vi phân có năng suất phân giải cao hơn phương pháp cực phổ thường. Thí dụ hai ion Pb^{2+} và Tl^{+} trong nền KNO_3 2N có các điện thế nửa sóng khác nhau 0,06V.

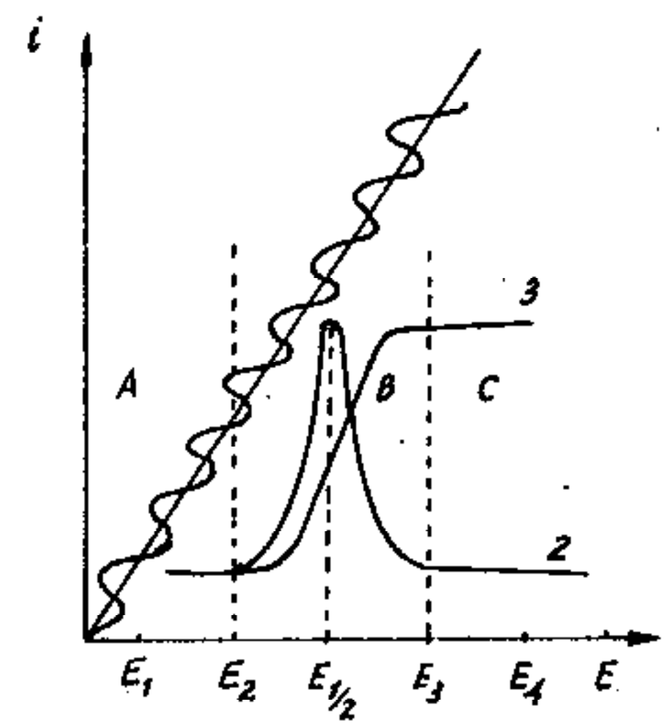
Trên cực phổ đồ thường, cả hai sóng cực phổ chập nhau nhưng trên đường cong vi phân ta thấy hai sóng cực phổ có hai cực trị phân biệt rõ rệt (hình 14.8 a và b).

Phương pháp cực phổ vi phân cũng cho kết quả chính xác hơn cực phổ thường vì trong phương pháp này ta có thể xác định chính xác vị trí các cực trị, cũng như đo chiều cao các cực đại chính xác hơn khi đo giá trị I_d trong cực phổ thường.

14.3.4. Cực phổ dòng xoay chiều

Để mở rộng khả năng phân tích của phương pháp cực phổ người ta đã có nhiều cải tiến về điện cực chỉ thị, về cách ghi tín hiệu cũng như cách cấp điện thế cho quá trình điện phân. Một trong các cải tiến đó là phương pháp cực phổ dòng xoay chiều.

Thực chất của phương pháp cực phổ dòng xoay chiều là bên cạnh nguồn dòng một chiều để cấp điện thế cho bình điện phân như cực phổ thường, người ta trộn thành phần điện áp xoay chiều có biên độ không lớn (không quá 60mV) để biến điệu nguồn cấp điện thế. Dạng điện áp xoay chiều có thể là: dạng hình sin, dạng chữ nhật, dạng hình thang, tam giác v.v.... Tần số điện áp xoay chiều có thể từ vài hertz đến vài kilohertz. Sự có mặt thành phần dòng xoay chiều trong điện thế đặt vào bình điện phân đã làm thay đổi khả năng phân tích của phương pháp cực phổ. Ở đây ta giới hạn nghiên cứu trường hợp thành phần dòng xoay chiều có dạng hình sin.



Hình 14.9.

Trên hình 14.9 trình bày sự biến thiên điện áp hình sin theo thời gian cũng như cực phổ đồ dòng xoay chiều tương ứng, trên nền cực phổ dòng một chiều.

Dòng điện chạy qua bình điện phân khi đặt điện áp biến điệu bằng dòng xoay chiều hình sin thay đổi theo quy luật:

$$E = E_c + \Delta E_M \sin \omega t, \qquad (14.26)$$

trong đó: E_c: thành phần dòng một chiều;

ΔE_M: biên độ dòng xoay chiều.

Dòng chạy qua bình điện phân có ba thành phần:

- Dòng khuếch tán (dòng Faraday) liên quan đến phản ứng điện cực xảy ra dưới tác dụng của dòng một chiều;
- Dòng điện phóng (dòng tụ điện) do tác dụng của điện áp xoay chiều;
- Dòng được gây ra do sự thay đổi vận tốc của phản ứng điện cực do tác dụng của điện áp hình sin.

Cấu trúc của máy cực phổ dòng xoay chiều phải thế nào cho máy không ghi thành phần một chiều (thí dụ lắp một biến áp ở đầu vào của bộ ghi) mà chỉ ghi hiệu ứng tổng

cộng của các dòng thành phần biến thiên: dòng điện khi tụ điện tích và phóng điện, thành phần dòng Faraday do quá trình oxi hóa - khử của chất có hoạt tính điện cực. Trong thực tế phân tích thành phần dòng Faraday luôn lớn hơn dòng tụ điện do lớp điện kép nhiều, nên chính dòng Faraday xác định sự phụ thuộc của cường độ dòng điện chạy qua với điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân.

Chính vì vậy mà trong miền điện thế chất có hoạt tính điện cực (chất tham gia phản ứng điện cực) còn chưa bị khử (miền *A* trên hình 14.9). Sự thay đổi không đáng kể của điện thế không làm xuất hiện dòng Faraday; cường độ dòng tụ do lớp kép không đáng kể. Trong miền điện thế (giáng vào hai cực) ứng với miền dòng giới hạn của cực phổ dòng một chiều (miền *C*) thì sự thay đổi không đáng kể của điện thế (do điện áp xoay chiều) cũng không đủ để sản phẩm khử của phản ứng điện cực lại bị oxy hóa, nghĩa là không đủ điều kiện để tạo dòng Faraday biến thiên. Trong miền mà thành phần một chiều của dòng Faraday tăng (miền *B*), với điều kiện quá trình điện cực xảy ra thuận nghịch và đủ cao so với tốc độ khuếch tán giải tỏa sản phẩm của phản ứng, tần số thay đổi điện thế (do thành phần xoay chiều) sẽ có điều kiện gây tác dụng oxi hóa hoặc khử các chất.

Tại miền này, ở miền điện thế trước điện thế nửa nóng ($E_{1/2}$), dòng ghi được trên máy được quyết định do lượng dạng khử bổ sung do xung điện trước (của thành phần dòng xoay chiều). Còn miền điện thế sau điện thế nửa sóng ($E_{1/2}$), cường độ dòng ghi được lại được quyết định do phần chất hoạt động điện cực được thu hồi do thành phần xoay chiều của dòng Faraday. Từ đó dễ dàng nhận thấy rằng, trong phạm vi điện thế trước điện thế nửa sóng ($E_{1/2}$) phần dạng khử tăng khi tăng điện thế; còn từ sau điện thế nửa sóng, phần hợp chất có hoạt tính điện cực sẽ giảm làm giảm cường độ dòng. Và như vậy dòng điện ghi được trên máy sẽ có cực đại tại điện thế nửa sóng $E_{1/2}$. Trong trường hợp quá trình không thuận nghịch một phần hay hoàn toàn thì quá trình xảy ra có thể phức tạp hơn nhưng nói chung cũng không đưa đến sự thay đổi qui luật, thay đổi cường độ dòng điện ghi được.

Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cường độ, điện thế và dạng của pic là mức độ thuận nghịch của phản ứng điện cực của chất phân tích. Với cùng một nồng độ, các pic của phản ứng thuận nghịch có cường độ lớn hơn ở pic không thuận nghịch nhiều (đến 20 lần). Cường độ của pic tỉ lệ với bình phương điện tích của ion tham gia phản ứng điện cực. Cường độ dòng của pic cũng tăng theo biên độ của điện áp xoay chiều E_M trong giới hạn $E_M < RT/nF$. Điện thế của pic trùng với điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ với các phản ứng thuận nghịch. Với các phản ứng không thuận nghịch, điện thế của pic dịch chuyển đáng kể so với điện thế nửa sóng. Độ rộng của pic ở các phản ứng không thuận nghịch rộng hơn ở các phản ứng thuận nghịch.

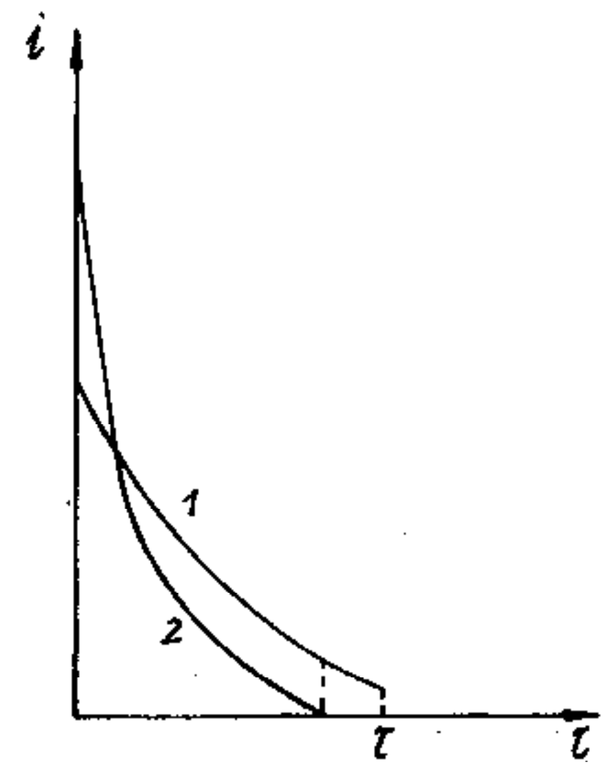
Vậy phương pháp cực phổ dòng xoay chiều cho kết quả tốt với các chất có hóa trị lớn, với các phản ứng thuận nghịch. Trong các trường hợp này cường độ dòng của pic lớn hơn, pic nhọn hơn nên dễ phân định hơn. Phương pháp cực phổ dòng xoay chiều có độ nhạy lớn hơn, độ chọn lọc tốt hơn phương pháp cực phổ thường. Khi chọn lựa pha thích hợp người ta có thể xác định các chất đến nồng độ 10^{-8} moll^{-1}. Thời gian thực hiện có thể giảm do có thể thực hiện việc quét thế nhanh điện áp dòng một chiều.

14.3.5. Cực phổ xung

Trong cực phổ dòng một chiều chính thành phần dòng tụ đã che lấp dòng Faraday

khi giá trị dòng Faraday bé, vì thế chính dòng tụ điện đã hạn chế độ nhạy của phương pháp cực phổ dòng một chiều. Việc tách dòng Faraday khỏi dòng điện chung chạy qua bình điện phân là biện pháp tăng độ nhạy của phương pháp von-ampe. Cực phổ xung là biện pháp nhằm tách dòng Faraday khỏi dòng tụ điện. Đặc điểm của biện pháp này là sẽ phân cực hóa điện cực chỉ thị (cực giọt thủy ngân) bằng các xung điện trong thời gian thích hợp.

Thực nghiệm chứng minh dòng điện nạp và phóng của tụ điện bất kỳ (kể cả điện dung tạo ra do các lớp kép) tăng giảm theo hàm lũy thừa với thời gian; trong khi đó sự tăng giảm của dòng Faraday, khi giáng điện thế vào các điện cực đủ để gây phản ứng điện cực làm giảm nồng độ chất phản ứng điện cực, lại theo hàm bậc hai theo thời gian. Nói cách khác, dòng tụ tắt nhanh hơn dòng Faraday. Điều đó cho phép tách dòng tụ điện do lớp kép tạo ra khỏi dòng Faraday nếu chọn thời điểm ghi cường độ dòng thích hợp, lúc cường độ dòng Faraday còn đủ lớn còn dòng tụ thực tế bằng không (hình 14.10). Dĩ nhiên các quá trình xảy ra với cường độ dòng rất bé, nhưng với các sơ đồ điện tử hiện đại, cho phép khuếch đại các dòng điện bé đến giá trị cần thiết, có thể điều khiển được các máy ghi mà không gây méo tín hiệu, đặc biệt khi đã có các máy tính cá nhân với tốc độ tính toán đủ lớn.



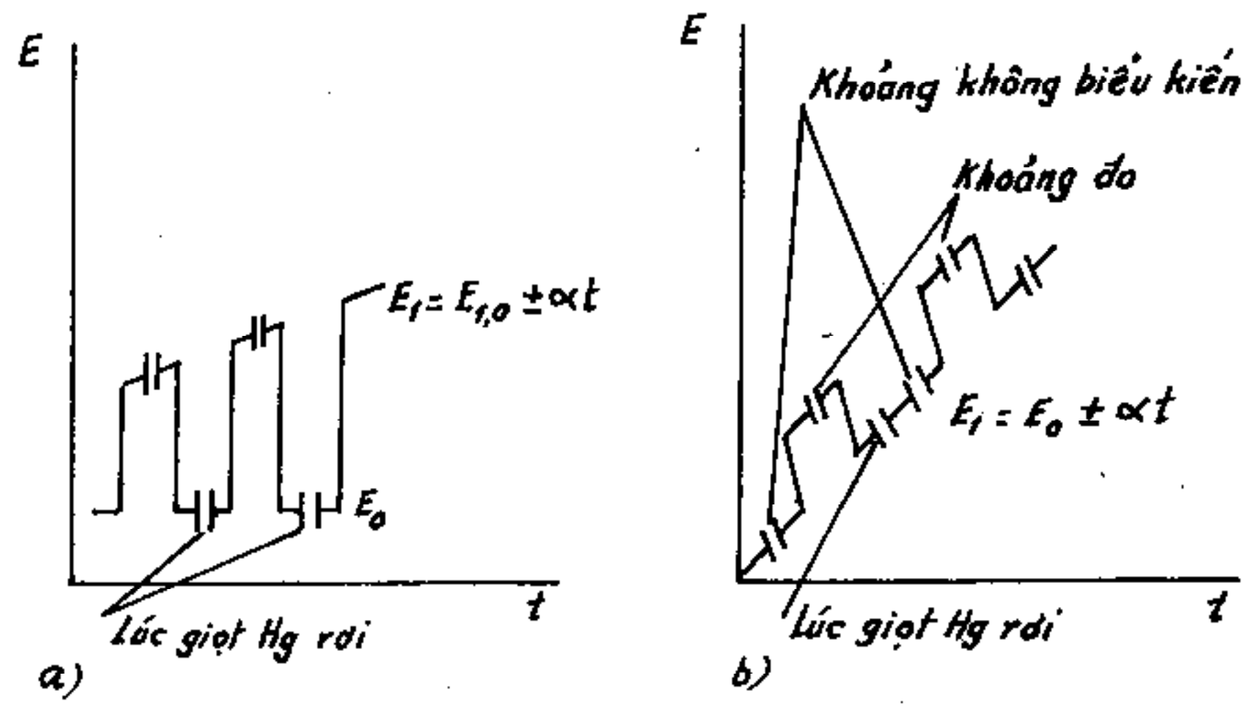
Hình 14.10. **Sự phụ thuộc cường độ dòng Faraday (1) và dòng tụ (2) vào thời gian.**

Cường độ dòng điện chạy qua bình điện phân tỉ lệ với bề mặt điện cực, mà diện tích bề mặt của điện cực thay đổi từng lúc trong quá trình lớn lên của giọt thủy ngân. Vì vậy cần phải giáng xung điện chỉ một lần vào một thời điểm xác định trong thời gian sống của giọt thủy ngân. Thuận lợi nhất là giáng xung điện vào giọt thủy ngân ở cuối giai đoạn tăng trưởng của giọt thủy ngân, lúc giọt thủy ngân sắp rơi, tại chính thời điểm này diện tích bề mặt của điện cực giọt thủy ngân thay đổi không đáng kể. Thời gian đo cường độ dòng là ở cuối xung điện. Có hai phương pháp cực phổ xung là phương pháp thường và phương pháp xung vi phân.

Trong phương pháp đầu, ở cuối thời gian tồn tại của một giọt, người ta cực hóa giọt thủy ngân bằng xung điện chữ nhật, kéo dài từ 40 ÷ 60 miligiây, chiều cao của mỗi xung được tính bắt đầu từ E_0. Vậy trong phương pháp này xung điện giáng vào cực được cộng dồn vào và cường độ dòng được đo ở giai đoạn cuối của mỗi xung (hình 14.11).

Trong trường hợp này cực phổ đồ không khác cực phổ thường.

Trong trường hợp sau, điện cực bị phân cực như ở cực phổ thường bằng điện áp thay đổi chậm. Nhưng ở cuối thời gian tồn tại của giọt thủy ngân, người ta giáng một xung điện bổ sung có biên độ không lớn lắm ≈ 50 mV và thời gian ≈ 100 miligiây (hình 14.11b). Việc đo hiệu số cường độ dòng chạy qua bình điện phân trước và sau khi giáng xung điện, tức là đo gia số của cường độ dòng ứng với gia số điện thế do giáng xung điện có biên độ xác định. Vì vậy đường cong sẽ có dạng pic với cực đại ứng với $E = E_{1/2}$ và là đồ thị của dI/dE theo E (theo nguyên tắc của phương pháp cực phổ vi phân).



Hình 14.11a.- **cực phổ xung thường: b- cực phổ xung vi phân.**

Cường độ dòng ở đây ít phụ thuộc vào động học của quá trình điện cực, vì vậy phương pháp này có độ nhạy cao không chỉ với quá trình thuận nghịch mà cả với các quá trình không thuận nghịch. Đó là ưu điểm nổi bật của phương pháp cực phổ xung so với vài phương pháp cực phổ khác thí dụ phương pháp cực phổ dòng xoay chiều. Trong thực tế phân tích người ta hay dùng cực phổ xung vi phân.

Người ta có thể chứng minh cường độ dòng của pic phụ thuộc nồng độ chất khử theo hệ thức:

$$\Delta I_{max} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi I_m}\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1}} \qquad (14.27)$$

với

$$\sigma = \exp\frac{nF}{RT}\left(\frac{E_2 - E_1}{2}\right) \; ; \; E_2 - E_1 = \Delta E \text{ là biên độ xung}$$

Nếu $\frac{\Delta E}{2} < \frac{RT}{nF}$ thì:

$$\Delta I_{max} = \frac{n^2F^2}{4RT} AC\,(-\Delta E)\sqrt{\frac{D}{\pi I_m}} \qquad (14.28)$$

Nếu $\frac{\Delta E}{2} > \frac{RT}{nF}$ thì:

$$\Delta I_{max} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi I_m}} \qquad (14.29)$$

A: diện tích bề mặt cực.

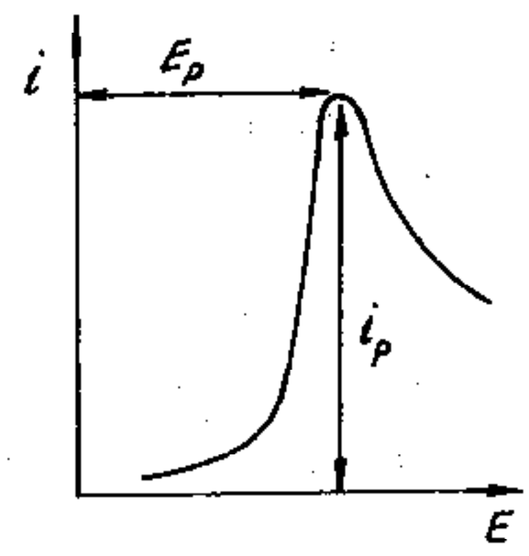
14.3.6. Phương pháp von-ampe quét thế nhanh

Trong phương pháp cực phổ dòng một chiều việc ghi phổ đòi hỏi nhiều thời gian, đường cong cực phổ đồ lại có dạng xung ở cuối quá trình ghi, điều đó có ảnh hưởng đến việc đo cường độ các dòng phân cực bé. Dạng xung của đường cực phổ đồ là do sự thay đổi diện tích bề mặt điện cực giọt thủy ngân khi giọt lớn lên và khi giọt rơi và diện tích bề mặt điện cực giọt thủy ngân thay đổi theo quy luật $A = \tau^{2/3}$, τ là chu kì rơi của giọt

thủy ngân. Người ta có thể tránh dạng xung của dòng điện cũng như rút ngắn thời gian đo nếu thời gian quét thế nằm gọn trong thời gian tồn tại của giọt thủy ngân; tốt nhất là thực hiện việc quét thế ở cuối giai đoạn tồn tại của một giọt thủy ngân, lúc mà diện tích bề mặt của cực hầu không thay đổi. Vì thời gian tương ứng với trạng thái này rất ngắn nên việc quét thế cũng như việc ghi dòng điện phải thực hiện hết sức nhanh để đáp ứng được sự thay đổi cường độ dòng trong quá trình phân cực.

Việc quét thế và ghi nhanh tín hiệu cực phổ đồ gói gọn trong thời gian tồn tại một giọt thủy ngân mở ra điều kiện mới để quan sát quá trình điện cực và ứng dụng vào phân tích. Điều đó cũng mở ra một ngành mới của phương pháp cực phổ đó là phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính.

Việc chuyển từ quét thế chậm (vài ba milivon/giây) đến quét thế nhanh (hàng chục đến hàng trăm milivon/giây) đưa đến hiện trạng là chỉ có các chất ở lớp mỏng sát bề mặt điện cực tham gia phản ứng điện cực. Điều đó làm xuất hiện gradien nồng độ lớn ở bề mặt điện cực cũng như toàn bộ các chất ở lớp sát bề mặt điện cực đều tham gia phản ứng. Vì cường độ dòng qua đơn vị bề mặt tỉ lệ nghịch với độ dày của lớp khuếch tán, mà độ dày lớp khuếch tán ở phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính thực sự nhỏ hơn ở phương pháp cực phổ thường; nên cường độ dòng ở phương pháp quét thế tuyến tính thực sự lớn hơn ở cực phổ thường với dung dịch có cùng nồng độ. Ngoài ra cũng cần phải nêu lên việc thay đổi dạng của cực phổ đồ: khi xảy ra quá trình điện cực sẽ làm giảm thực sự lượng chất tham gia phản ứng điện cực tại bề mặt điện cực một cách tức thời, nên cường độ dòng sẽ đạt đến cực đại, sau đó giảm nhanh và cực phổ đồ là đường cong có cực đại I_p (hình 14.12). Đương nhiên ở đây ta không thể vận dụng lý thuyết cực phổ cổ điển để giải quyết các vấn đề của phương pháp von-ampe quét thế nhanh.



Hình 14.12. **Đường cong von-ampe khi quét tuyến tính.**

Tuy nhiên ở đây người ta cũng tìm thấy sự phụ thuộc cường độ của pic vào nồng độ. Trong phương pháp von-ampe quét thế nhanh, chiều cao và vị trí của pic rất quan trọng, giống như chiều cao của sóng cực phổ và điện thế nửa sóng trong phương pháp cực phổ cổ điển. Người ta tìm thấy cường độ I_{max} của pic phụ thuộc nồng độ theo hệ thức:

$$I_{max} = KAn^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}C, \qquad (14.30)$$

trong đó: K là một hằng số phụ thuộc các đặc trưng của quá trình điện hóa;

A là diện tích bề mặt điện cực, cm^2;

n là số điện tử tham gia phản ứng điện cực;

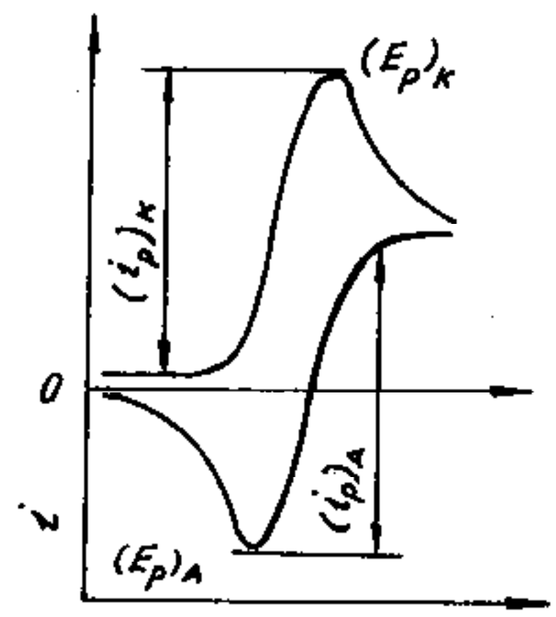
D là hệ số khuếch tán, $cm^2.s^{-1}$;

v là vận tốc thay đổi điện thế giáng vào điện cực.

Biểu thức (14.30) đúng với quá trình thuận nghịch cũng như không thuận nghịch.

Một cải tiến quan trọng của phương pháp von-ampe quét tuyến tính là phương pháp quét tuần hoàn (hay còn gọi là quét theo chu trình). Nếu trong phương pháp von-ampe quét tuyến tính thông thường điện cực bị phân cực bằng một xung duy nhất với điện

thế thay đổi tuyến tính thì trong trường hợp quét theo chu trình điện cực được phân cực bằng nhiều xung điện tam giác. Điện thế quét trước tiên quét theo chiều catot, sau đó quét theo chiều anot. Đồ thị thay đổi điện thế theo thời gian có dạng tam giác đều và điện thế điện cực như "đu đưa" giữa giá trị lúc đặt ban đầu và giá trị lúc cuối. Trong trường hợp phản ứng điện cực thuận nghịch, chất bị khử trong quá trình phân cực catot, do sự thay đổi nhanh của điện thế, sản phẩm khử không kịp rời bề mặt điện cực (do khuếch tán) mà lại bị oxy hóa trở lại trong phần hai của chu trình, đó là sự phân cực anot (hình 14.13) dịch chuyển đối với nhau một khoảng xác định.

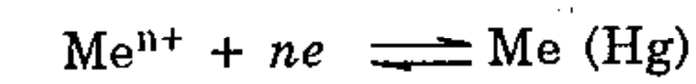


Hình 14.13. **Đường cong von-ampe quét tuần hoàn.**

Nếu sản phẩm phản ứng khử không bền thì dòng anot bằng không. Đó cũng là phương pháp tốt để giải thích bản chất của phản ứng điện cực. Khi tiến hành đo quá trình phân cực trên bề mặt điện cực rắn, ta sẽ thu được đường cong phân cực ổn định nếu sản phẩm phản ứng không thay đổi.

14.3.7. Phương pháp von-ampe ngược

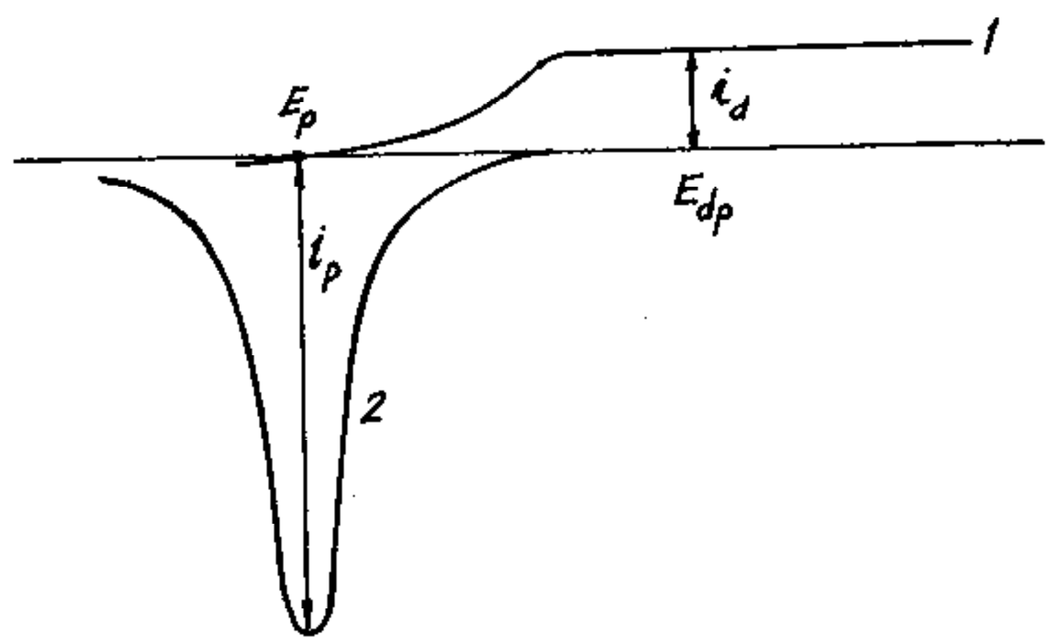
Ta biết rằng trong quá trình ion kim loại bị khử trên catot thủy ngân



$$Me^{n+} + ne \rightleftharpoons Me\ (Hg)$$

sẽ tạo thành kim loại hòa tan vào catot thủy ngân thành hỗn hống. Sự khử được xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân treo (không phải giọt thủy ngân rơi) khi thế hiệu điện cực tương ứng với dòng giới hạn. Khi đó nồng độ của kim loại trong hỗn hống nhanh chóng lớn hơn nồng độ ion kim loại trong dung dịch ở chung quanh điện cực. Bây giờ nếu cho phân cực tuyến tính anot trên cực giọt thủy ngân treo ở điện thế điện cực ứng với sự xuất hiện dòng oxi hóa hòa tan kim loại trong hỗn hống thủy ngân thì cường độ dòng hòa tan anot sẽ có dạng pic vì điều kiện xuất hiện dòng hòa tan anot giống với sự phát triển của dòng von-ampe khi quét thế nhanh tuyến tính (xem 14.36).

Nếu khi tiến hành điện phân, ta chọn điều kiện để lượng kim loại bị khử tỉ lệ với nồng độ ion kim loại có trong dung dịch, thì dòng pic sẽ phụ thuộc nồng độ ion nghiên cứu, còn về trị số thì



Hình 14.14. **Đường von-ampe ngược:**
1,2- đường cong khử catot và hòa tan anot; i_d- dòng giới hạn, E_{dp} điện thế điện phân tích góp; i_p- cường độ dòng hòa tan; E_p điện thế pic hòa tan.

cường độ của pic sẽ lớn hơn dòng giới hạn khi khử ion kim loại một hai bậc.

Sự tăng hữu ích này của tín hiệu phân tích mở ra khả năng lớn trong việc xác định vi lượng và siêu vi lượng các ion kim loại trong dung dịch.

Tên gọi của phương pháp phản ánh bản chất quá trình thực hiện. Trong quá trình điện phân lúc ban đầu nồng độ ion kim loại nghiên cứu tăng lên do chuyển chất nghiên cứu từ một thể tích lớn dung dịch chất điện li vào thể tích nhỏ của hỗn hống kim loại. Vì vậy phương pháp này còn gọi là phương pháp cực phổ tích góp. Phương pháp này không chỉ thực hiện trên cực giọt thủy ngân treo mà còn có thể thực hiện trên các loại điện cực rắn. Phương pháp mang tên chung là phương pháp von-ampe ngược.

Vậy phương pháp von-ampe ngược có hai giai đoạn:

a) Điện phân làm giàu sơ bộ ở điện thế âm hơn điện thế khử ion kim loại tương ứng;

b) Sau đó hòa tan điện hóa trong quá trình phân cực tuyến tính ở điện thế dương hơn.

Ta thu được tín hiệu phân tích dưới dạng pic hòa tan anot kim loại tích góp trong pha thứ hai của quá trình xác định.

Điện cực làm việc thường là điện cực giọt thủy ngân treo, cũng có thể là điện cực rắn như điện cực dây Pt, hoặc màng thủy ngân trên nền trơ thích hợp.

Với quá trình điện cực thuận nghịch và điện cực làm việc là cực giọt thủy ngân treo, người ta có thể tính cường độ dòng và điện thế pic theo:

$$I_{pic} = -K'm^{3/2}D^{1/2}rv^{1/2}C\,\tau \;\; ; E_{pic} = E_{1/2} + 1{,}1\,\frac{RT}{nF} \qquad (14.31)$$

trong đó: I_{pic} = cường độ của dòng pic hòa tan anot kim loại tích góp, A;

K'- hằng số;

C- nồng độ chất nghiên cứu, mol/m^3;

r- bán kính giọt, m;

v- vận tốc quét thế anot, V/s;

τ- thời gian điện phân tích góp, s;

E-điện thế của pic, V;

$E_{1/2}$- điện thế nửa sóng của chất xác định, V;

D- hệ số khuếch tán, m^2/s;

m- là tham số mà giá trị và thứ nguyên của nó được xác định theo điều kiện tiến hành điện phân tích góp.

Còn khi điện cực làm việc là điện cực màng thủy ngân thì

$$I_{pic} = -K''mn^2A.v.C.\tau; \quad E_{pic} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\delta nFLv}{DRT} \qquad (14.32)$$

trong đó: A – diện tích của màng, m^2;

L- độ dày của màng, m;

δ- độ dày của lớp khuếch tán trong màng, m;

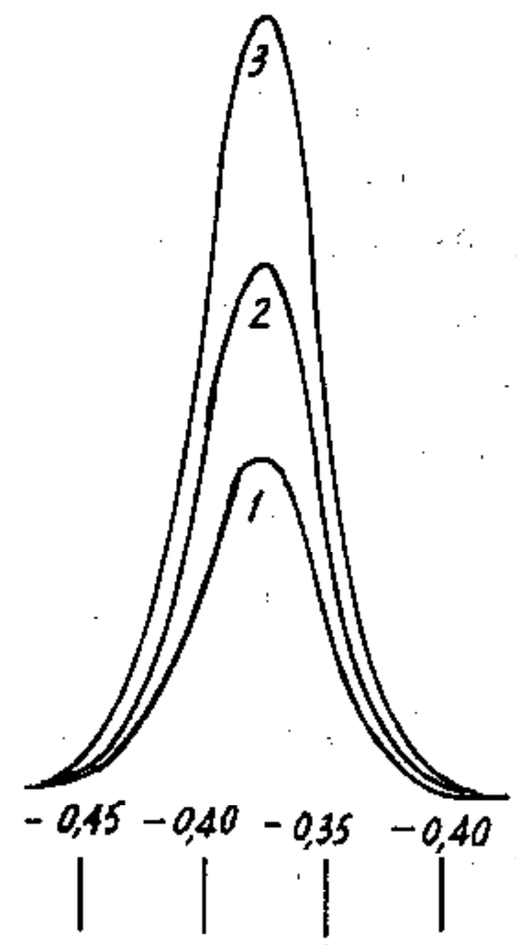
n- là điện tích ion kim loại.

Chất cần xác định có thể được tích góp không chỉ dưới dạng dung dịch trong hỗn hống thủy ngân mà còn có thể được tập trung dưới dạng kết tủa kim loại rắn hoặc dưới

dạng hợp chất ít tan trên bề mặt điện cực rắn. Ngày nay, để làm điện cực người ta hay dùng graphit biến tính không xốp (cacbon thủy tinh), graphit hỏa luyện, graphit tẩm polime để chống xốp.

Phương pháp von-ampe ngược được sử dụng để phân tích các dung dịch có nồng độ rất loãng (10^{-9}mol.l^{-1} hoặc thấp hơn). Đây là phương pháp nhạy nhất trong các phương pháp phân tích điện hóa. Độ nhạy của phương pháp này có thể so với phương pháp phân tích kích hoạt.

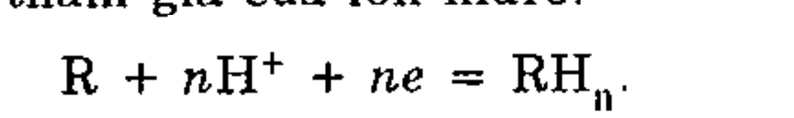
Điều cần chú ý là càng kéo dài thời gian điện phân tích góp thì lượng kim loại chuyển từ dung dịch vào giọt thủy ngân càng lớn, độ nhạy phân tích càng tăng. Thí dụ khi phân tích dung dịch có nồng độ đến 10^{-9} mol l^{-1}, thời gian điện phân tích góp có thể kéo dài đến 1 giờ.



Hình 14.15. **Đường cong hòa tan anot của dung dịch Pb^{2+} ở các nồng độ khác nhau:**
1: nồng độ 50 mg/l;
2: nồng độ 100 mg/l;
3: nồng độ 150 mg/l.

14.3.8. Phân tích hợp chất hữu cơ

Đối tượng phân tích của phương pháp von-ampe không chỉ là các chất vô cơ mà có thể là các chất hữu cơ có khả năng biến đổi điện hóa học. Phản ứng điện cực của các hợp chất hữu cơ thường được xem là có sự tham gia của ion hiđro.



$$R + nH^+ + ne = RH_n$$

Quá trình phân tích thường được tiến hành trong dung dịch đệm có đệm dung đủ lớn.

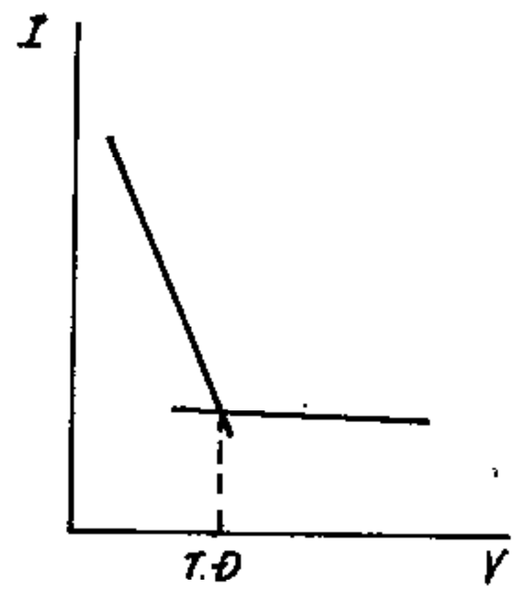
Các nhóm hữu cơ hay được phân tích bằng phương pháp von-ampe có thể là CHO, $-C \equiv N$, $-NO_2$, $-O-O$, $-S-S-$ và nhiều chất khác. Trong điều kiện phân tích von-ampe nhiều hợp chất hữu cơ như các anđehit, xeton, hợp chất azo, hợp chất nitro, các peoxit hữu cơ có thể xảy ra các phản ứng điện cực. Các axit hữu cơ (axit malic, fumaric v.v...) và các este bị oxi hóa trên điện cực Pt.

14.4. Phương pháp chuẩn ampe

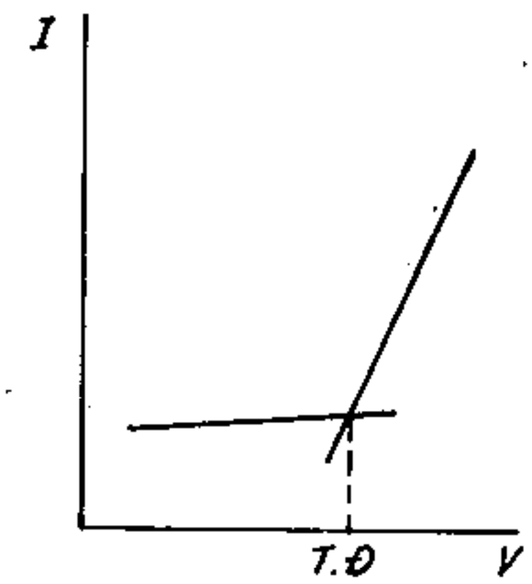
Phương pháp chuẩn ampe là phương pháp phân tích thể tích mà việc xác định điểm tương đương dựa vào việc kiểm tra dòng giới hạn của một cấu tử có tham gia phản ứng điện cực trên thiết bị của phương pháp phân tích cực phổ. Trong quá trình chuẩn ampe, sau khi thêm từng phần dung dịch chuẩn ta đo cường độ ở điện thế ứng với điện thế dòng giới hạn của ion tương ứng. Theo số liệu thu được ta lập đồ thị hệ tọa độ: cường độ dòng – thể tích dung dịch chuẩn, việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân thực hiện bằng phương pháp đồ thị. Trong phương pháp này người ta thường dùng điện cực Pt quay, điện cực graphit và các loại điện cực rắn làm điện cực chỉ thị.

14.4.1. Đường định phân chuẩn ampe

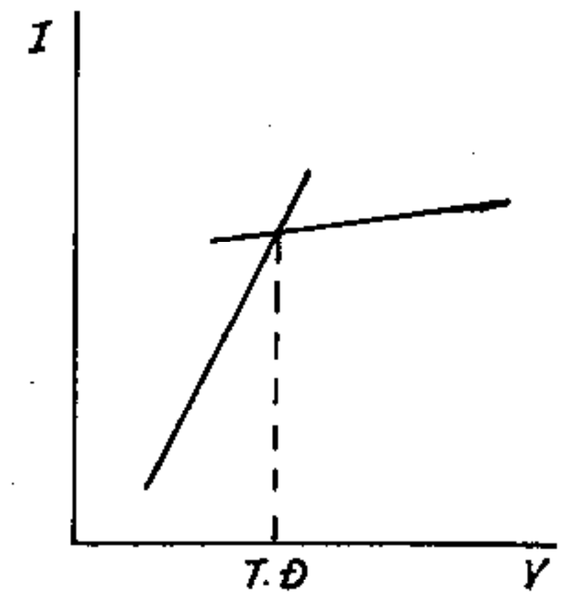
Dạng đường định phân chuẩn ampe phụ thuộc vào thành phần của phản ứng tham gia phản ứng điện cực như chất xác định, dung dịch chuẩn và sản phẩm phản ứng. Thí dụ nếu khi định phân bạc bằng iođua, ta dùng quá trình khử bạc trên điện cực quay platin, đường định phân sẽ có dạng như hình 14.16. Nếu trong khi định phân ta lại dùng quá trình oxi hóa ion I^- trên anot, đường định phân sẽ có dạng như ở hình 14.17. Trong trường hợp đầu, khi định phân thì cường độ dòng giảm vì nồng độ ion Ag^+ bị giảm do



Hình 14.16. **Chuẩn ampe khi khử Ag trên catot.**



Hình 14.17. **Chuẩn ampe Ag^+ khi oxi hóa I^- trên anot.**



Hình 14.18. **Chuẩn ampe axit asenic bằng kali iođua.**

tạo kết tủa AgI, sau khi đạt điểm tương đương thì cường độ dòng không thay đổi. Trong trường hợp sau, khi ta dùng quá trình oxi hóa ion iođua trên anot, nồng độ ion iođua sau khi đạt điểm tương đương sẽ tăng lên nên cường độ dòng sẽ tăng lên sau điểm tương đương.

14.4.2. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe

Trong phương pháp chuẩn ampe người ta hay dùng các phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo phức chất và phản ứng oxi hóa khử làm phản ứng định phân. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe cũng phải đáp ứng các yêu cầu: phản ứng phải thực tế hoàn toàn, vận tốc phản ứng phải đủ nhanh... như đối với mọi phương pháp phân tích thể tích khác. Nhiều ion như Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}... có thể định phân bằng dung dịch muối chì ở điện thế – 0,4V dựa vào quá trình khử ion Pb^{2+} trên cực giọt thủy ngân. Sự oxi hóa ion ferroxianua $Fe(CN)_6^{4-}$ trên điện cực quay Pt ở điện thế 0,7 ÷ 1,0 V được dùng để xác định các cation Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+} theo phương pháp chuẩn ampe. Trong phương pháp chuẩn ampe người ta cũng dùng phản ứng tạo kết tủa với các thuốc thử hữu cơ như: 8- oxiquinolin, cupheron, đimetylglioxim... theo dòng khử các cation kim loại hoặc theo dòng khử (oxi hóa) các hợp chất hữu cơ.

Nếu trong dung dịch có hai ion có khả năng tạo hợp chất khó tan với chất định phân mà nếu tích số hòa tan của chúng đủ khác nhau, tính chất điện hóa của hệ thống cho phép thu được các đường định phân có hai điểm uốn; thì ta có thể chuẩn ampe mỗi thành phần mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Thí dụ ta có thể chuẩn ampe hỗn hợp Cu^{2+} và Ni^{2+} bằng axit rubeanic.

Người ta cũng dùng phản ứng tạo complexonat kim loại bằng axit etilen điamintetra axetic (EDTA) để chuẩn các ion kim loại khác nhau. Nhờ phản ứng này, ta có thể xác định hàng chục ion kim loại như: Bi^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{++}, Cd^{2+}... là những ion có khả năng khử điện hóa trong điều kiện phân tích. Nhờ phản ứng tạo các complexonat, khi thay đổi pH của dung dịch, có thể tạo điều kiện xác định từng ion trong hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau theo phương pháp chuẩn ampe. Thí dụ, khi xác định các ion Pb^{++} và Zn^{2+} trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe ở pH = 1,0÷2 ta xác định được Pb^{++}; ở pH = 4,7÷5 ta xác định được ion Zn^{2+}. Người ta cũng

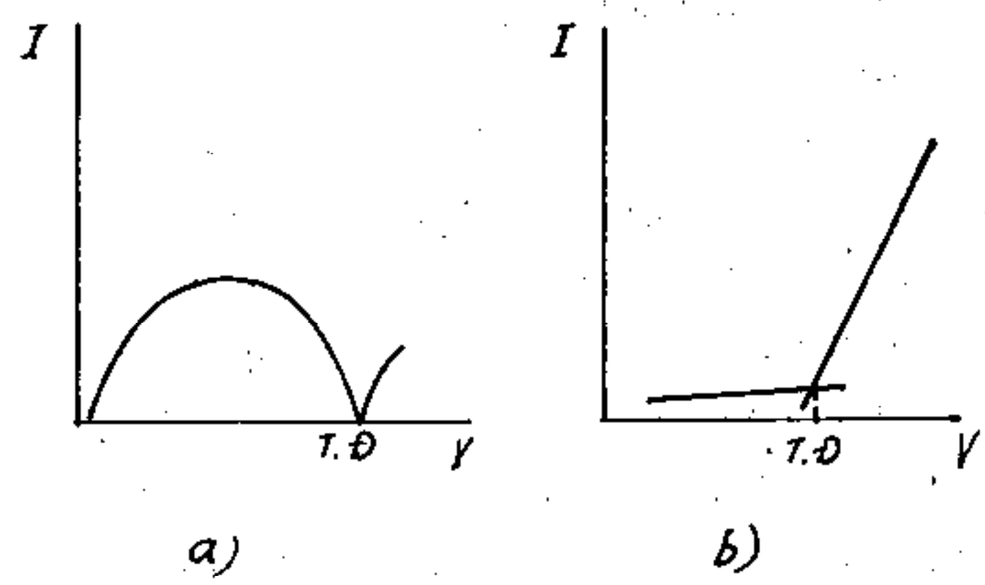
tìm được các phương pháp chuẩn ampe các ion kim loại dựa vào quá trình oxi hóa anion EDTA trên anot là vi điện cực platin.

Người ta cũng dùng các phản ứng oxi hóa - khử trong phương pháp chuẩn ampe. Người ta có thể dùng các chất oxi hóa như $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2... làm chất chuẩn để xác định các chất khử. Các chất khử như $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ cũng được dùng để pha chế các dung dịch chuẩn khi định phân các chất oxi hóa. Một vài chất hữu cơ như cloramin B, axit ascobic cũng được dùng vào mục đích chuẩn ampe.

Nếu trong dung dịch có hai chất oxi hóa hay hai chất khử có điện thế oxi hóa – khử khác nhau đủ lớn, ta có thể xác định chúng trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe mà không cần tách.

14.4.3. Định phân với hai điện cực chỉ thị

Trong những năm gần đây, người ta thường dùng phương pháp chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị. Đôi khi người ta gọi phương pháp này là phương pháp định phân đến "điểm chết". Trong phương pháp này người ta đưa vào dung dịch phân tích hai điện cực platin (hoặc hai điện cực trơ khác) và đặt vào hai cực một điện thế một chiều không lớn (khoảng 10^{-2} V), người ta đo cường độ dòng trong quá trình định phân. Trước khi bắt đầu định phân, giữa các cực có một dòng rất bé hoặc không có dòng vì không có cặp oxi hóa – khử khi điện thế giữa các cực quá bé. Khi ta nhỏ dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích sẽ làm xuất hiện trong dung dịch hai cặp oxi hóa - khử. Ở trước điểm tương đương, trong dung dịch có một lượng đáng kể các cấu tử của cặp oxi hóa – khử tạo thành từ chất cần phân tích. Còn sau điểm tương đương, trong dung dịch lại giàu các cấu tử của cặp do chất chuẩn tạo thành. Dạng của đường định phân phụ thuộc chủ yếu vào các cặp oxi hóa – khử thuận nghịch này. Nếu cả hai cặp oxi hóa - khử thuận nghịch, thí dụ định phân Fe(II) bằng muối Ce(IV).



Hình 14.19. **Chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị:** a- cả hai cặp oxi hóa - khử thuận nghịch; b- chất phân tích không thuận nghịch, chất chuẩn thuận nghịch

$$Fe^{2+}, Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}.$$

thì đường định phân sẽ có dạng như ở hình 14.19a.

Khi ta thêm vào dung dịch phân tích một lượng dung dịch Ce^{4+} đầu tiên trong dung dịch sẽ xuất hiện cặp oxi hóa – khử Fe^{3+}/Fe^{2+}, trong mạch sẽ xuất hiện dòng do sự khử Fe^{3+} trên catot và sự oxi hóa Fe^{2+} trên anot. Do tính thuận nghịch cao của hệ thống mà phản ứng điện cực có thể xảy ra ngay khi có điện thế nhỏ nhất giáng trên điện cực. Cường độ dòng sẽ tăng cho đến khi gần nửa lượng chất nghiên cứu là Fe^{2+} đã tham gia phản ứng, sau đó cường độ dòng lại giảm đến gần bằng không tại điểm tương đương. Sau điểm tương đương, trên catot lại xảy ra quá trình khử ion Ce^{4+}, còn trên anot lại xảy ra quá trình oxi hóa ion Ce^{3+} và dòng điện chạy qua mạch lại xuất hiện.

Nếu hệ thống được tạo thành từ

chất phân tích là cặp oxi hóa - khử thuận nghịch thí dụ Fe^{2+}, còn chất chuẩn là bất thuận nghịch, thí dụ $KMnO_4$ thì đường định phân ở trước điểm tương đương sẽ có dạng như ở hình 14-19a vì cả hai trường hợp ở trước điểm tương đương đều là hệ thống thuận nghịch. Tuy nhiên sau điểm tương đương thì dòng sẽ không tăng vì không có sự oxi hóa ion Mn^{2+} trên anot.

Nếu ta tiến hành định phân chất phân tích không phải là cặp oxi hóa – khử thuận nghịch bằng dung dịch chuẩn là cặp oxi hóa – khử thuận nghịch, thì trước điểm tương đương sẽ không có dòng, sau điểm tương đương cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Đường định phân có dạng như ở hình 14-19b.

Thí dụ trường hợp định phân dung dịch $KMnO_4$ bằng muối Mo hoặc định phân dung dịch $Na_2S_2O_3$ bằng dung dịch iot.

Phương pháp định phân với hai điện cực chỉ thị đủ nhạy và đủ chính xác. Phương pháp được sử dụng để phân tích các dung dịch có nồng độ đến 10^{-5} mol l^{-1} hoặc bé lớn một cách thuận lợi. Về mặt thiết bị phương pháp chuẩn ampe có hai điện cực chỉ thị đơn giản hơn phương pháp dùng một điện cực chỉ thị. Khi định phân theo phương pháp hai điện cực chỉ thị, ta không cần xây dựng đường định phân vì điểm tương đương được xác định theo sự ngừng đột ngột hoặc xuất hiện dòng điện.

14.5. Ứng dụng của phương pháp von-ampe

Ngày nay phương pháp von – ampe đã được sử dụng rộng rãi trong quá trình phân tích nhiều hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Phương pháp thích hợp cho việc phân tích nhiều ion kim loại như Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V và nhiều kim loại khác trong các đối tượng: đất, đá, quặng, kim loại, hợp kim là các đối tượng tự nhiên và sản phẩm công nghiệp. Đây là phương pháp có độ chính xác, độ nhạy, độ chọn lọc và độ tin cậy cao. Khi các hợp chất có điện thế nửa sóng khác nhau đủ lớn (thường thì khi $\Delta E_{1/2} \geq 100$ mV) ta có thể đồng thời xác định nhiều hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ta khỏi nhau. Ngày nay người ta đã thiết kế và chế tạo các máy phân tích von-ampe nhiều chức năng có thể xác định đồng thời 8 hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Việc xuất hiện các máy tính cá nhân có vận tốc tính toán đủ lớn đã cho phép tự động hóa được quá trình phân tích các chất theo phương pháp von-ampe. Việc xuất hiện các máy tính cá nhân với các bộ vi xử lý mạnh, vận tốc tính toán lớn cũng đã giúp việc ghi các quá trình nhanh, như trong phương pháp von – ampe quét thế nhanh, thực hiện được dễ dàng, tin cậy. Phương pháp von-ampe cũng được ứng dụng để xác định các hợp chất vô cơ, hữu cơ trong các sản phẩm sinh học quan trọng như máu, mỡ, các sản phẩm sữa, nước uống v.v...

Phương pháp chuẩn ampe được ứng dụng để xác định các ion kim loại, các anion, các hợp chất hữu cơ trong nhiều sản phẩm tự nhiên, trong các sản phẩm công nghiệp như sản phẩm của các ngành luyện kim, hóa chất. Dùng phương pháp chuẩn ampe ta có thể xác định đa số các chất có trong bảng tuần hoàn khi dùng các phản ứng định phân khác nhau (phản ứng kết tủa, tạo phức chất, oxi hóa – khử). Việc dùng các thuốc thử hữu cơ trong phương pháp chuẩn ampe cho những thành tựu rất đáng chú ý về tính chọn lọc, độ nhạy. Dùng phương pháp chuẩn ampe có thể xác định nhanh các chất ở nồng độ bé (10^{-5} mol.l^{-1} hoặc bé hơn).

Phương pháp cực phổ cổ điển bình thường có sai số phân tích khoảng ± 2% ở các dung dịch nồng độ $10^{-3} \div 10^{-4}$ mol.l^{-1} và có sai số khoảng ± 5% ở các dung dịch có nồng độ loãng hơn.

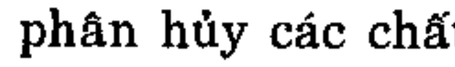
Phương pháp chuẩn ampe cho kết quả có độ chính xác và độ nhạy khá cao, thiết bị lại không phức tạp, đặc biệt khi định phân với hai điện cực chỉ thị.

CHƯƠNG 15

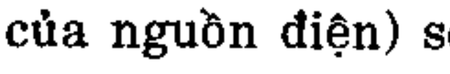
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN VÀ ĐO ĐIỆN LƯỢNG

15.1. Định luật về sự điện phân

Điện phân là quá trình phân hủy các chất dưới tác dụng của dòng điện một chiều. Trên catot (nối với cực âm của nguồn điện) sẽ xảy ra sự khử; thí dụ:

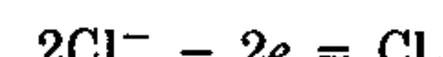


$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$



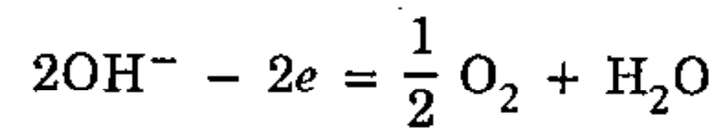
$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Trên anot (nối với cực dương của nguồn điện) sẽ có sự oxi hóa, thí dụ:



$$2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Khi điện phân các muối sunfat, photphat và vài muối khác, trên anot thường không xảy ra sự oxi hóa sunfat hay photphat mà là sự oxi hóa ion OH^-



$$2OH^- - 2e = \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$

Trên anot không chỉ xảy ra sự oxi hóa anion mà có thể có sự oxi hóa cation kim loại như ion Pb^{2+} để thành chì đioxit.

$$Pb^{2+} + 2H_2O - 2e = PbO_2 + 2H^+$$

Định luật cơ bản về sự điện phân mang tên Faraday:

1- Khối lượng các chất thoát ra trên điện cực tỉ lệ với lượng điện chạy qua dung dịch.

2- Khi lượng điện chạy qua dung dịch như nhau thì trên điện cực sẽ thoát ra lượng vật chất tương đương:

Có thể biểu diễn định luật bằng công thức:

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{It\,M}{96500} \qquad (15.1)$$

trong đó:

m - khối lượng vật chất thoát ra trên điện cực;

Q - lượng điện chạy qua dung dịch;

M - khối lượng mol đương lượng của các chất;

96500 là số Faraday, là lượng điện cần thiết để có thể làm thoát ra một mol đương lượng;

I - cường độ dòng;

t - thời gian điện phân.

Đặc trưng quan trọng của quá trình điện phân là hiệu suất dòng bằng tỉ lệ giữa lượng chất thực tế thoát ra trên điện cực và lượng chất cần phải thoát ra trên điện cực tính theo định luật Faraday với phương trình (15.1). Hiệu suất dòng điện θ theo định nghĩa được tính theo hệ thức:

$$\theta = \frac{q_i}{\Sigma q_i};$$

trong đó: θ – hiệu suất dòng của phản ứng điện cực;

q_i là lượng điện tiêu thụ cho một phản ứng điện cực đã xét;

Σq_i là lượng điện chung chạy qua mạch.

Thường thì $\theta < 1$. Muốn có θ càng gần với 1 ta phải chọn điều kiện để không xảy ra các phản ứng phụ cũng như hạn chế đến mức thấp nhất hiệu ứng nhiệt của dòng điện (theo định luật Ohm).

15.2. Điện thế phân hủy và quá thế

Theo định nghĩa, điện thế phân hủy là sức điện động bé nhất của nguồn ngoài cần đặt vào hai cực của bình điện phân để sự điện phân xảy ra liên tục trong một số điều kiện nào đó.

Điện thế phân hủy phải lớn hơn sức điện động của pin galvanic thuận nghịch do hệ thống cực bình điện phân tạo ra. Điện thế dư này gây ra do nhiều nguyên nhân. Một trong các nguyên nhân là do điện trở R của bình điện phân

Theo định luật, Ohm ta có:

$$I = \frac{E'_{ch} - E_N}{R}$$

hay

$$E'_{ch} = IR + E_N$$

trong đó: I – cường độ dòng, A;

E'_{ch} – điện thế chung đặt vào hai cực bình điện phân, V;

E_N – sức điện động của pin galvanic tính theo phương trình Nernst, V.

Tuy nhiên để sự điện phân xảy ra liên tục thì ta cần đặt vào điện cực của bình điện phân điện thế $E_{ch} > E'_{ch}$ vừa tính. Sự gia tăng điện thế đặt vào hai cực để quá trình điện phân xảy ra liên tục được gọi là quá thế:

$$E_{ch} = E_N + IR + \eta \qquad (15.2)$$

trong đó: E_{ch} – giá trị thực của sức điện động của nguồn ngoài đặt vào hai cực để sự điện phân xảy ra liên tục;

η – quá thế.

Quá thế phụ thuộc bản chất của điện cực, các thành phần của phản ứng điện cực, trạng thái bề mặt của điện cực, điều kiện tiến hành điện phân (mật độ dòng, nhiệt độ). Người ta tìm thấy rằng điện cực có bề mặt nhẵn bóng có quá thế lớn hơn các điện cực có bề mặt nhám, ráp; quá thế khi thoát kim loại bé hơn khi thoát khí. Mật độ dòng điện tăng quá thế tăng, nhiệt độ tăng thì quá thế giảm v.v..

Nguyên nhân cơ bản của quá thế là tính không thuận nghịch của quá trình trên các điện cực khi tiến hành điện phân. Trong trường hợp sản phẩm điện phân là chất khí, có hiệu ứng phụ là sự làm chậm do tạo phân tử khí. Điện thế đặt vào hai cực khi tiến hành điện phân bằng hiệu số điện thế anot và catot.

$$E_{ch} = E'_a - E'_k + IR$$

hay

$$E_{ch} = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR \qquad (15.3)$$

trong đó: E_a - điện thế anot;

E_k - điện thế catot;

η_a, η_k quá thế anot và quá thế catot.

Các điện thế E_a, E_k là thế điện cực anot và thế điện cực catot. Ta có thể tính E_a theo phương trình Nernst. Dựa vào (15.3) ta có thể tính E_{ch} của một quá trình điện phân. Thí dụ ta tính E_{ch} khi điện phân dung dịch $CdSO_4$ 10^{-6}M ở nồng độ $[H]^+ = 1$ mol.ion.l^{-1}. Biết $E_{oCd^{++}/Cd} = -0,4$ V; $E_{o\,O_2/H_2O} = 1,23$ V. Các quá thế $\eta_a = 0,4$ V; $\eta_k = 0$. Ta có E_{ch} của quá trình được tính như sau:

Tính
$$E_k = E_{oCd^{++}/Cd} + \frac{0,059}{2}\log[Cd^{++}]$$
$$= -0,4 + 0,059 \log 10^{-6} = -0,57 \text{ V}$$

Vậy
$$E_a = 1,23 \text{ V}$$

$$E_{ch} = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k)$$
$$= (1,23V + 0,4V) - (-0,57 + 0) = 2,20V$$

Vậy để thực hiện quá trình điện phân $CdSO_4$ trong điều kiện đã nêu, ta phải đặt vào hai cực bình điện phân một điện thế lớn hơn 2,20V.

Trên đây chúng ta vừa trình bày phương pháp tính điện thế phân hủy để các sản phẩm phản ứng bắt đầu thoát ra trên điện cực nói chung. Khi sản phẩm thoát ra trên

điện cực là các kim loại người ta gọi đó là thế thoát kim loại. Trong quá trình điện phân, một tham số mà người ta hết sức chú ý là thế thoát hiđro trên các điện cực trong quá trình điện phân. Thế thoát hiđro rõ ràng phụ thuộc thế điện cực hiđro và quá thế hiđro trên điện cực kim loại đó.

Thế điện cực hiđro được tính theo hệ thức

$$E_{2H^+/H_2} = E_0 + 0{,}059 \log[H^+]$$

còn quá thế hiđro có phụ thuộc pH của dung dịch phân tích trên từng loại điện cực.

Thí dụ ta có thể tính thế điện cực hiđro ở môi trường trung tính (pH = 7)

$$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0{,}059 \log 10^{-7} = -0{,}413 \text{ V}.$$

ở môi trường 1M NaOH sẽ là:

$$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0{,}059 \log 10^{-14} = -0{,}826 \text{ V}.$$

Quá thế hiđro trên các điện cực cũng phụ thuộc pH của dung dịch.

Bảng 15.1 trình bày sự phụ thuộc quá thế hiđro trên một số điện cực theo vài giá trị pH của dung dịch

Bảng 15.1. **Sự phụ thuộc của quá thế hiđro theo pH dung dịch**

Điện cực	Quá thế hiđro, V		
	Dung dịch axit	pH = 7	pH = 14
Pt	0,0	0,4	0,8
Ni	0,21	0,61	1,01
Cu	0,25	0,65	1,05
Bi	0,388	0,788	1,188
Pd	0,48	0,88	1,28
Sn	0,54	0,94	1,34
Pb	0,65	1,05	1,45
Zn	0,70	1,10	1,50
Hg	0,78	1,10	1,58

15.3. Phương pháp phân tích bằng quá trình điện phân

15.3.1. Sơ đồ thiết bị điện phân

Việc tạo các kết tủa bằng các quá trình xảy ra trên các điện cực của thiết bị điện phân thường được sử dụng vào việc tách và phân tích các chất theo phương pháp đo khối lượng. Trong quá trình phân tích, chất phân tích được tách định lượng từ dung dịch phân tích nhờ phản ứng điện kết tủa trên các điện cực. Theo khối lượng của kim loại hoặc oxit kim loại tách ra ta xác định được hàm lượng nguyên tố cần phân tích có trong mẫu nghiên cứu. Sơ đồ thiết bị điện phân được trình bày trên hình 15.1.

Để có được nguồn điện một chiều cung cấp cho bình điện phân, người ta có thể dùng bộ nắn dòng xoay chiều hay một acquy *1* có điện dung đủ lớn. Điện trở con chạy *2* cho phép ta giáng điện thế cần thiết cho bình điện phân, điện áp giáng vào bình điện phân được đo bằng von kế *V*, cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng đồng hồ đo dòng *A*. Kim loại được thoát ra ở catot *5* (nếu là sản phẩm phân cực catot). Catot *5* là