

Chương 3

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN PHÂN

1. Các hiện tượng xảy ra trong quá trình điện phân

Giả sử có một nguyên tố điện hoá hai cực Zn và Cu được nhúng vào dung dịch muối của nó như đã mô tả ở phần trên (hình 1.2), nhưng không nối hai cực Zn và Cu với nhau bằng dây dẫn, mà nối hai cực Zn và Cu với một nguồn điện một chiều: cực catot (Zn) nối với cực âm (-), cực anot (Cu) nối với dương (+) thì trên hai cực cũng xảy ra quá trình điện cực, nhưng ngược với các quá trình đã nói ở phần trên khi nguyên tố galvanic hoạt động.

Trong trường hợp này, ở bên cực Zn (-), xảy ra quá trình khử chất oxi hoá: các chất oxi hoá của dung dịch sẽ nhận electron từ điện cực và trở thành dạng khử liên hợp. *Trong trường hợp cụ thể này các ion Zn²⁺ từ trong lòng dung dịch di đến catot nhận electron từ điện cực, bị khử về dạng khử liên hợp (kim loại Zn) bám vào catot.*

Bên cực Cu (+), xảy ra quá trình oxi hoá chất khử: các chất khử nhường electron cho điện cực và trở thành dạng oxi hoá liên hợp. *Trong trường hợp cụ thể này kim loại đồng bị tan ra và các ion Cu²⁺ khuếch tán từ bề mặt điện cực vào trong lòng dung dịch.*

Catot (-):



Anot (+):



Thế cân bằng ở các cực trong trường hợp này cũng bị thay đổi.

Trong điện phân, quá trình xảy ra ở các điện cực là rất phức tạp (gồm nhiều quá trình thành phần xảy ra trên bề mặt các cực và trong dung dịch xung quanh nó). Các quá trình này được gọi là *quá trình điện cực*. Thường chia quá trình điện phân thành ba giai đoạn sau:

(1) *Sự chuyển các chất điện hoạt đến bề mặt điện cực*

Trong điều kiện thực nghiệm đã chọn, chất điện li trợ là chất không tham gia phản ứng điện hoá, còn chất điện hoạt là chất có khả năng tham gia phản ứng điện hoá ở điện cực. Ví dụ các ion Cu²⁺, Zn²⁺... trong các ví dụ trên là chất điện hoạt chuyển từ trong lòng dung dịch đến điện cực.

(2) *Phản ứng điện cực (còn được gọi là phản ứng chuyển điện tích)*

Là quá trình trao đổi electron giữa các phân tử của chất điện hoạt với điện cực. Phản ứng diễn ra với một tốc độ xác định. Có thể có một số giai đoạn trung gian và phản ứng phụ cùng xảy ra với phản ứng chính.

(3) Sự chuyển các sản phẩm của phản ứng ra khỏi điện cực.

Thông thường có 2 giai đoạn chính trong quá trình điện phân là vận chuyển chất điện hoạt đến điện cực và trao đổi electron với điện cực. Ngoài hai quá trình này còn có thể có các phản ứng hóa học xảy ra trước hoặc sau sự trao đổi electron. Trong một số trường hợp đặc biệt, quá trình điện cực còn phức tạp hơn nhiều do còn có các quá trình khác ngoài các quá trình kể trên. Ví dụ như phản ứng hóa học của các chất có trong dung dịch, trong đó có chất điện hoạt tham gia. Các chất điện hoạt hoặc sản phẩm của phản ứng điện cực hấp phụ lên bề mặt điện cực, ngoài ra còn có các phản ứng xúc tác khác...

Người ta có thể giải thích được quá trình điện hoá và sự phân cực khi đã biết được giai đoạn điện hoá chậm nhất. Sau đây xét một số ví dụ cụ thể:

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bằng các điện cực platin, có các giai đoạn xảy ra trong dung dịch và catot:

- Vận chuyển ion Cu^{2+} đến bề mặt điện cực.
- Sự trao đổi electron của các ion đồng với điện cực: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$
- Sự khuếch tán (xâm nhập) của các nguyên tử đồng vào mạng lưới tinh thể.

Ví dụ 2: Điện phân dung dịch AgNO_3 , dùng điện cực bạc kim loại. Sự kết tủa bạc trên catot bạc có thể chia thành 3 giai đoạn:

- Vận chuyển các ion Ag^+ đến bề mặt điện cực.
- Sự trao đổi electron của các ion bạc với điện cực: $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$
- Các nguyên tử bạc (khuếch tán) xâm nhập vào mạng lưới tinh thể.

Ví dụ 3: Điện phân dung dịch chứa Fe^{3+} dùng điện cực platin, có thể gồm 3 giai đoạn liên tiếp:

- Vận chuyển các ion Fe^{3+} đến bề mặt điện cực.
- Các ion Fe^{3+} trao đổi electron với điện cực: $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
- Vận chuyển sản phẩm (Fe^{2+}) của phản ứng từ bề mặt điện cực vào trong lòng dung dịch.

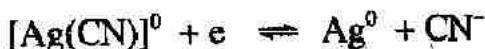
Ví dụ 4: Điện phân dung dịch chứa ion phức $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ bằng điện cực bạc kim loại. Sự kết tủa bạc trên catot bạc có thể chia thành 3 giai đoạn:

- Vận chuyển các ion phức tới sát bề mặt điện cực.
- Sự phóng điện của ion phức. Sự phóng điện này xảy ra rất phức tạp, giả thiết có thể một trong ba cơ chế sau có thể xảy ra:
 - (1) Sự phóng điện trực tiếp của ion phức;



(2) Trước khi phóng điện, ion phức phân li một phần bằng phản ứng hóa học thuận tự: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})]^0 + \text{CN}^-$

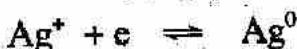
Sau đó phóng điện:



(3) Trước khi phóng điện ion phức phân li hoàn toàn:



Sau đó mới phóng điện:



- Các nguyên tử bạc khuếch tán (xâm nhập) vào mạng lưới tinh thể (thông thường thì các nguyên tử bạc sẽ xâm nhập vào vị trí có mức năng lượng thấp nhất vì ở vị trí này là bền vững nhất). Vị trí bền vững thường là các góc cạnh trên bề mặt điện cực bạc.

- Vận chuyển các anion CN^- vào trong lòng dung dịch.

Ví dụ 5: Điện phân dung dịch chứa anion Cl^- trên anot platin:



Có thể chia thành 4 giai đoạn:

- Vận chuyển các anion Cl^- đến bề mặt điện cực anot.

- Sự trao đổi electron của Cl^- với điện cực: $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}$

- Sự liên kết các nguyên tử clo thành phân tử.

- Sự vận chuyển phân tử clo từ bề mặt điện cực vào trong lòng dung dịch.

Để biểu thị tốc độ của quá trình điện cực quy ước dùng đại lượng *mật độ dòng*, nhưng trong thực tế hay sử dụng *cường độ dòng* và để nghiên cứu quá trình điện cực thường vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc giữa cường độ dòng vào thế điện cực được phân cực. Đường biểu diễn sự phụ thuộc đó được gọi là *đường phân cực* hoặc *đường dòng – thế* hoặc *đường von-ampe*.

Khi nghiên cứu quá trình điện cực cần phải:

- Xác định được quá trình thành phần nào xảy ra chậm nhất. Khi nghiên cứu tốc độ của quá trình điện cực phụ thuộc vào tốc độ của quá trình nào đó thì về mặt lý thuyết phải giả thiết tốc độ của quá trình khác là vô cùng lớn, còn về mặt thực nghiệm phải tìm những điều kiện để thực hiện được các giả thiết đó.

– Chú ý đến sự tồn tại của lớp điện kép. Muốn nghiên cứu chính xác quá trình điện cực cần phải kể đến thế trong lớp điện kép thay đổi cùng với sự thay đổi các điều kiện trong hệ.

– Cho thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dư chất điện li trơ.

Sau đây xét từng trường hợp một cách cụ thể.

1.1. Các quá trình vận chuyển chất điện hoạt đến cực

Các quá trình chuyển chất điện hoạt đến bề mặt điện cực và đưa sản phẩm của phản ứng điện cực ra khỏi lớp bề mặt điện cực xảy ra rất nhanh, nhanh hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng điện cực. Trong trường hợp này không bao giờ xảy ra tình trạng thay đổi lớn về nồng độ ở lớp gần cực trong quá trình điện phân, nghĩa là nồng độ ở bề mặt cực và trong lòng dung dịch là đồng nhất (vì quá trình vận chuyển chất là vô hạn và có thể so sánh được với tốc độ của phản ứng điện cực, thì nồng độ của chất điện hoạt ở bề mặt điện cực sẽ thay đổi so với nồng độ của nó trong lòng dung dịch) và vì không thể đo được nồng độ ở bề mặt điện cực, nên phải tính từ nồng độ trong lòng dung dịch đã biết dựa vào các định luật của sự chuyển chất.

Chất có thể được chuyển từ trong lòng dung dịch đến điện cực bằng các con đường sau:

- Bằng sự điện chuyển (sự di chuyển các phân tử tích điện);
- Bằng sự đối lưu;
- Bằng sự khuếch tán.

1.1.1. Sự điện chuyển

Khi điện phân có sự di chuyển chất xảy ra là do có lực hút tĩnh điện của các điện cực với các phân tử tích điện có trong dung dịch. Hay nói một cách khác, các phân tử tích điện chuyển động dưới tác dụng của điện trường.

Sự xuất hiện điện chuyển gây cản trở cho quá trình điện phân. Không thể loại trừ được hết mà chỉ có thể hạn chế nó đến mức nhỏ nhất bằng cách trước khi điện phân người ta cho thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dư chất điện li trơ (lớn hơn từ 50 lần nồng độ của chất điện hoạt trở lên). *Dư chất điện li trơ có tác dụng:*

- Giữ cho không đổi hệ số khuếch tán ($D = \text{const}$) của chất điện hoạt trong quá trình điện phân.
- Nồng độ chất điện hoạt trong quá trình điện phân là nhỏ không đáng kể so với nồng độ của chất điện li trơ. Có thể thay hoạt độ bằng nồng độ của chất điện hoạt và trong đa số trường hợp có thể bỏ qua được độ giảm thế (IR).

– Điện trường nói chung là không đổi và điện trường chủ yếu được tạo nên là do ion chất điện li trơ dẫn đến thế của lớp điện kép có giá trị gần như không thay đổi và đa số trường hợp bỏ qua được thế có trong lớp điện kép.

Chính vì vậy, khi có dư lượng lớn chất điện li trơ sự chuyển chất điện hoạt chỉ còn do sự khuếch tán và đối lưu thực hiện.

1.1.2. Sự đối lưu

Có sự chuyển chất bằng đối lưu khi điện phân là do có các phản ứng điện hoá xảy ra ở điện cực làm giảm nồng độ chất điện hoạt dẫn đến các vị trí trong dung dịch điện phân có:

– Sự khác nhau về tỉ trọng của các chất điện hoạt ở các vị trí khác nhau trong dung dịch. Hay nói một cách khác, sự chuyển động của các vật chất gây nên do có gradien khối lượng riêng của chất trong dung dịch ($\frac{\partial p}{\partial x}$) hoặc do khuấy cơ học.

– Chênh lệch về nhiệt độ.

Chuyển động đối lưu không xảy ra ở sát điện cực mà cách một khoảng cách rất nhỏ (∂x).

Muốn cho chuyển chất điện hoạt đến điện cực nhanh phải:

– Khuấy trộn dung dịch điện phân.

– Quay cực.

1.1.3. Sự khuếch tán

Có sự khuếch tán là do có sự chênh lệch về nồng độ ở các vị trí khác nhau trong bình điện phân. Trong quá trình điện phân, khi mà phản ứng điện hoá xảy ra có sự giảm nồng độ chất điện hoạt ở lớp sát điện cực một cách đột ngột, dẫn đến có sự chênh lệch về nồng độ cho nên có sự chuyển dời các phân tử của chất điện hoạt, có nghĩa là có sự khuếch tán từ trong lòng dung dịch (có nồng độ cao) đến bề mặt điện cực (có nồng độ thấp). Như vậy quá trình chuyển chất là do sự chênh lệch về nồng độ (gradien nồng độ: $\frac{\partial c}{\partial x}$). Hoặc sự chuyển dời các phân tử mang điện hay không mang điện dưới tác dụng của gradien hoạt hoá (phản ứng chuyển từ dạng này sang dạng khác cần tiêu tốn năng lượng hoạt hoá).

Không cần phải hạn chế vì có sự khuếch tán chỉ có lợi cho quá trình điện phân, khi đó điện phân sẽ nhanh hơn.

Quá trình điện cực được quyết định bằng sự chuyển chất được chia làm hai trường hợp:

(1) *Quá trình ổn định* (hoặc thường nói hệ ở trạng thái dừng) là quá trình trong đó gradien nồng độ trong dung dịch luôn luôn không đổi, nên dòng điện phân cũng như thế điện cực không bị thay đổi theo thời gian và có thể đo trực tiếp sự phụ thuộc của dòng vào thế điện cực.

Quá trình điện cực ổn định được đặc trưng bằng điều kiện: $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

Điều kiện này được thực hiện bằng cách khuấy dung dịch để bổ sung cho chất điện hoạt bị giảm do phản ứng ở bề mặt điện cực, còn trong trường hợp điện cực có kích thước rất nhỏ nhường trong dung dịch có thể tích lớn thì sự thay đổi nồng độ ở bề mặt điện cực được bổ sung bằng sự khuếch tán chất điện hoạt đến điện cực. Trong trường hợp này dòng điện sau một thời gian xác định bị giảm xuống đến giá trị xác định khác không.

Trong các quá trình điện cực ổn định, ở xung quanh cực có một sự phân bố ổn định nồng độ chất điện hoạt.

(2) *Quá trình không ổn định* là quá trình trong đó gradien nồng độ của chất trong dung dịch thay đổi theo thời gian, nên cả dòng và thế điện cực cùng là hàm của thời gian.

Các quá trình điện cực không ổn định được đặc trưng bằng điều kiện: $\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$

Tức là gradien nồng độ của chất điện hoạt thay đổi theo thời gian. Để mô tả các quá trình điện cực trong trường hợp này, người ta phải dùng phương trình mô tả sự khuếch tán động của Fick (phương trình thứ hai mô tả sự khuếch tán).

1.2. Phản ứng điện cực (*phản ứng chuyển điện tích*)

Các phần tử của chất điện hoạt chuyển đến catot và anot sẽ tham gia phản ứng với điện cực:

Ở catot:

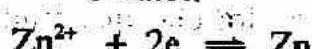


Ở anot:

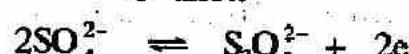


Ví dụ điện phân dung dịch ZnSO_4 trong HClO_4 1,0M, các phản ứng xảy ra ở điện cực:

Ở catot:



Ở anot:



1.3. Sự chuyển các sản phẩm hòa tan của phản ứng điện cực ra khỏi lớp sét cát

Nếu sử dụng điện cực rắn thì sản phẩm sẽ được kết tủa trên bề mặt điện cực rắn là kim loại có mạng lưới tinh thể hoàn chỉnh. Còn nếu sử dụng điện cực giọt thủy ngân thì kim loại được kết tủa trên bề mặt giọt thủy ngân dẫn đến tạo thành sản phẩm là hỗn hống. Xem ví dụ ở phần 4.2.

2. Các định luật về điện phân

Nhà khoa học Michael Faraday (người Anh) đã nhiều năm nghiên cứu về hiện tượng điện phân. Theo lí thuyết của ông, điện lượng đi qua dung dịch điện phân được xác định bằng công thức:

$$Q = \int_0^t I_i dt \Rightarrow Q = I_i \cdot t \quad (3.1)$$

Trong đó Q là điện lượng; t là thời gian điện phân; I_i là cường độ dòng

$$I_i = \frac{n \cdot F \cdot S \cdot D}{\sigma} \cdot C_i \quad (3.2)$$

$$\text{Vậy: } Q = \frac{n \cdot F \cdot S \cdot D}{\sigma} \cdot C_i \cdot t \quad (3.3)$$

Trong quá trình điện phân, nồng độ chất điện hoạt (C_i) giảm, dẫn đến cường độ dòng giảm.

Trong phân tích khối lượng, điện phân thường được sử dụng để tách từng chất có trong hỗn hợp dung dịch bằng cách giữ thế không đổi thì cường độ dòng giảm theo thời gian. Cường độ dòng giảm theo biểu thức của định luật:

$$I_i = I_{Bd} \cdot 10^{-A \cdot t} \quad (3.4)$$

Trong đó I_{Bd} là cường độ dòng ban đầu; I_i là cường độ dòng tại thời điểm t ;

$$A = 0,43 \cdot S \cdot \frac{D \cdot a}{\sigma \cdot V} \quad (3.5)$$

n là số electron trao đổi; F là hằng số Faraday (culong); S là diện tích bề mặt điện cực (cm^2); D là hệ số khuếch tán ($\text{cm}^2/\text{giây}$); C_i là nồng độ chất cần tách bằng điện phân (mol/l); V là thể tích dung dịch đem điện phân; σ là bề dày của lớp khuếch tán; a là đại lượng không đổi nằm trong khoảng: $0 < a < 1$.

Quá trình điện phân được xem là kết thúc khi cường độ dòng cuối:

$$I_{Cuối} = 10^{-2} \cdot I_{Bd} \text{ hoặc } I_{Cuối} = 10^{-3} \cdot I_{Bd} \quad (3.6)$$

Theo công thức (3.5), để cho A tăng cần phải giảm thể tích (V) chứa dung dịch điện phân và tăng diện tích (S) bề mặt điện cực và giảm bề dày của lớp khuếch tán (σ) bằng cách khuấy mạnh dung dịch điện phân. Giá trị A tăng, dẫn đến thời gian càng ngắn lại để đạt được cường độ $I_{Cuối} = 10^{-3} I_{Bd}$.

Đó là các dự đoán lí thuyết theo các định luật điện phân về kết thúc điện phân có nghĩa là tách hết chất cần phân tích được bám vào điện cực. Còn trong thực tế phải kiểm tra hàm lượng còn hay điện phân hết bằng các phản ứng đặc trưng. Ngoài ra, Michael Faraday đã tìm ra mối liên hệ chặt chẽ giữa lượng chất tách ra ở điện cực và điện lượng đi qua dung dịch điện phân và ông đã công thức hóa nó thành các định luật:

Định luật 1: Lượng chất giải phóng ra ở mỗi điện cực tỉ lệ thuận với điện lượng đi qua dung dịch điện phân.

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch $CuSO_4$ trong môi trường axit thu được 2 gam đồng tách ra ở catot thì tiêu tốn điện lượng là Q (6031,125) culong cho đi qua dung dịch điện phân. Còn nếu cho 2Q (12062,5) culong đi qua dung dịch điện phân sẽ tách được lượng đồng ở catot gấp hai lần $2g \cdot 2 = 4g$.

Định luật 2: Trong điện phân nếu tiêu tốn cùng một điện lượng như nhau sẽ giải phóng ra ở điện cực cùng một số dương lượng như nhau đối với bất kỳ chất nào tham gia điện phân.

Ví dụ 2: Nếu điện phân từng dung dịch HCl , $CuSO_4$, $CdCl_2$ đều cần dùng cho mỗi dung dịch một điện lượng như nhau là 2 culong thì sẽ giải phóng ra một số dương lượng như nhau hay một lượng H_2 , Cl_2 , Cu , Cd , Br_2 , O_2 tỉ lệ với đương lượng của chúng hoặc theo tỉ lệ sau:

$$\begin{aligned} \text{Đ1} &= \frac{\text{Khối lượng mol nguyên tử (M)}}{n} \\ &= \frac{1,00797}{1}, \frac{35,53}{1}, \frac{63,54}{2}, \frac{112,41}{2}, \frac{79,909}{1}, \frac{15,994}{2}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Số gam được tách ra ở điện cực khi điện phân được biểu diễn bằng công thức:

$$a = \frac{\text{Đ1} \cdot I \cdot t}{F} \quad (\text{gam}) \quad (3.8)$$

Trong đó : $\text{Đ1} = \frac{M}{n}$; I là cường độ dòng (Ampe); t là thời gian điện phân (giây hoặc giờ); F là hằng số Faraday $96500 \text{ culong.mol}^{-1}$ hay (Ampe.giây) hoặc $F = 26,8 \text{ Ampe.giờ}$.

3. Quá thế

Quá thế là sự lệch khỏi giá trị thế cân bằng của điện cực hay là lượng thế dư so với thế cân bằng cần phải thiết lập trên mỗi điện cực lượng điện có thể đi qua dung dịch với cường độ dòng xác định. Quá thế được kí hiệu là η .

3.1. Quá thế nồng độ (η_{ND})

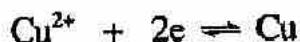
Quá thế nồng độ xảy ra khi vận chuyển chất điện hoạt tới điện cực hoặc ra khỏi điện cực diễn ra với tốc độ chậm hơn tốc độ của phản ứng chuyển điện tích, vì vậy có sự chênh lệch nồng độ ở ranh giới điện cực – dung dịch và trong lòng dung dịch. Nếu chất được vận chuyển đến bề mặt điện cực bằng khuếch tán thì quá thế được gọi là *quá thế khuếch tán*. Còn nếu vận chuyển chất đến hoặc ra khỏi điện cực được thực hiện bằng phản ứng hóa học xảy ra trước hoặc sau đó thì quá thế nồng độ được gọi là *quá thế phản ứng*.

3.1.1. Quá thế khuếch tán (η_{Kv})

Quá thế khuếch tán xuất hiện khi chuyển chất đến bề mặt điện cực bằng con đường khuếch tán bị chậm lại. Trong thực tế khi điện phân thì sự khuếch tán chất đến điện cực bao giờ cũng bị kìm hãm, bởi vì không bao giờ có khuếch tán nhanh vô cùng.

Xét trường hợp điện phân dung dịch $Cu(NO_3)_2$:

Ở catot có phản ứng:



Dùng hai điện cực bạc kim loại tinh khiết nhúng vào dung dịch $Cu(NO_3)_2$ và nối 2 cực với nguồn điện một chiều. Sẽ có dòng điện chạy qua dung dịch với cường độ dòng (I). Trong thời gian t , tiêu tốn một điện lượng $Q = I.F$ đi qua dung dịch điện phân và có:

$$t = \frac{F}{I} \quad (3.9)$$

Nồng độ của ion Cu^{2+} ở catot giảm với tốc độ $\frac{1}{t}$. Ta có:

$$\frac{1}{t} = \frac{I}{F} \quad (3.10)$$

Trong thời gian t , số tái t_+ mol Cu^{2+} được chuyển tới điện cực do điện chuyển làm cho nồng độ Cu^{2+} tăng lên với tốc độ

$$\frac{t_+}{t} = t_+ \frac{I}{F} \quad (3.11)$$

trong đó t , là *số tải* của ion Cu^{2+} . Số tải luôn luôn nhỏ hơn 1 nên sự dien chuyển không thể bù đắp đủ lượng Cu^{2+} bị điện phân. Điều đó dẫn đến nồng độ Cu^{2+} ở bề mặt điện cực giảm đi, ta thấy nồng độ Cu^{2+} ở bề mặt điện cực ($[\text{Cu}^{2+}]^b$) nhỏ hơn nồng độ Cu^{2+} ở trong lòng dung dịch ($[\text{Cu}^{2+}]^{dd}$) và nếu quan sát theo gradien thì thấy gradien nồng độ $\frac{\partial c}{\partial x}$ sẽ khác không. Đây là điều kiện để xuất hiện sự vận chuyển chất bằng khuếch tán. Tốc độ vận chuyển bằng khuếch tán bằng:

$$v_{Kt} = -D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.12)$$

Sự điện phân vẫn xảy ra đều đặn và tốc độ tiêu hao ion Cu^{2+} ở bề mặt điện cực phải bằng tốc độ vận chuyển nó bằng điện chuyển và khuếch tán đến điện cực, nghĩa là:

$$t \cdot \frac{I}{F} - D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{I}{F} \quad (3.13)$$

Trạng thái này gọi là *trạng thái dừng*. Trạng thái dừng là trạng thái động. Nồng độ đồng(II) ở sát bề mặt điện cực ($[\text{Cu}^{2+}]^b$) ở trạng thái dừng nhỏ hơn nồng độ của nó ở trong lòng dung dịch ($[\text{Cu}^{2+}]^{dd}$) và trở lên hằng định hoặc hầu như hằng định trong trạng thái dừng. Ở catot được xem như ở trạng thái cân bằng tương ứng với giá trị nồng độ mới $[\text{Cu}^{2+}]^{dd}$ có thể cân bằng (E_{cb}) và nồng độ $[\text{Cu}^{2+}]^b$ có thể dừng (E_d) tương ứng. Theo phương trình Nernst:

$$E_{cb} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\text{Cu}^{2+})^{dd} \quad (3.14)$$

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\text{Cu}^{2+})^b \quad (3.15)$$

Theo định nghĩa ta có quá thế khuếch tán bằng:

$$\eta_{Kt-C} = E_d - E_{cb} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]^{dd}}{[\text{Cu}^{2+}]^b} \quad (3.16)$$

Nếu chấp nhận hệ số hoạt độ bằng 1 thì hoạt độ bằng nồng độ cân bằng:

$$(\text{Cu}^{2+})^{dd} = [\text{Cu}^{2+}]^{dd} \text{ và } (\text{Cu}^{2+})^b = [\text{Cu}^{2+}]^b$$

Từ phương trình tính quá thế trên (3.16) cho thấy quá thế phụ thuộc vào nồng độ của chất điện hoạt, nhưng chưa cho thấy sự phụ thuộc của dòng vào thế. Để tìm được mối quan hệ giữa dòng và thế người ta phải dựa vào thuyết của

Nernst. Lớp Nernst là lớp chất lỏng ngay sát bề mặt điện cực có chiều dày rất mỏng (δ_N). Theo quan điểm Nernst ta có:

- Trong lớp điện kép, sự biến thiên nồng độ chất được coi là tuyến tính.

- Sự chuyển động của dung dịch không xảy ra ở trong lớp Nernst, cho nên không ảnh hưởng đến lớp Nernst.

- Trong lớp Nernst, gradien nồng độ được tính bằng $\frac{[Cu^{2+}]^b - [Cu^{2+}]^{dd}}{\delta N}$ cho

quá trình catot trong đó: $[Cu^{2+}]^b < [Cu^{2+}]^{dd}$ và $\frac{[Cu^{2+}]^{dd} - [Cu^{2+}]^b}{\delta N}$ cho quá trình

anot trong đó: $[Cu^{2+}]^{dd} < [Cu^{2+}]^b$, như vậy $\frac{\partial C}{\partial x}$ luôn luôn âm.

Áp dụng thuyết lớp của Nernst cho trường hợp điện phân $Cu(NO_3)_2$ ở trạng thái dừng ta có (tương tự phương trình 3.13):

$$t_+ \frac{1}{F} - D.S \frac{[Cu^{2+}]^{dd} - [Cu^{2+}]^b}{\delta_N} = \frac{I}{F} \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}]^b = [Cu^{2+}]^{dd} - \frac{(I - t_+)}{F.D.S}.I = [Cu^{2+}]^{dd} - \frac{(I - t_+)}{D.F}.i_c \quad (3.18)$$

Trong đó $i_c = \frac{I}{S}$ là mật độ dòng catot.

Rút i_c ra được:

$$i_c = F.D \frac{1}{I - t_+} \frac{[Cu^{2+}]^{dd} - [Cu^{2+}]^b}{\delta_N} \quad (3.19)$$

Thay $[Cu^{2+}]^b$ ở (3.18) vào phương trình (3.16) ta được phương trình tính quá thế khuếch tán phụ thuộc vào nồng độ chất oxi hoá ($[Cu^{2+}]^{dd}$):

$$\eta_{K-C} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{(I - t_+) \delta_N}{n.F.D.[Cu^{2+}]^{dd}} \cdot i_c \right) \quad (3.20)$$

Tương tự cũng có phương trình tính quá thế khuếch tán anot phụ thuộc vào nồng độ chất khử ($[Cu^{2+}]^{dd}$) vì ($[Cu^{2+}]^{dd}$) chất oxi hoá bằng ($[Cu^{2+}]^{dd}$) chất khử.

$$\eta_{K-a} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{(I - t_+) \delta_N}{n.F.D.[Cu^{2+}]^{dd}} \cdot i_a \right) \quad (3.21)$$

Phương trình viết chung cho cả quá thế catot và anot:

$$\eta_{Kt} = \frac{RT}{nF} \ln(1 \pm k.i) \quad (3.22)$$

Trong đó C là nồng độ dạng oxi hoá hoặc dạng khử; $k = \frac{(1 - t_+)^{\delta_N}}{nF.D.C}$ (3.23)

Dấu (-) trường hợp quá thế khuếch tán catot và dấu (+) là trường hợp quá thế khuếch tán anot.

Từ trường hợp cụ thể trên suy ra trường hợp tổng quát chung cho mọi trường hợp điện phân:

Nếu có phản ứng điện phân xảy ra ở điện cực:



Thể cân bằng theo phương trình Nernst:

$$E_{ob} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^{dd}}{[Kh]^{dd}}^{v_{Ox}} \quad (3.24)$$

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^b}{[Kh]^b}^{v_{Kh}} \quad (3.25)$$

$$\eta_{Kt} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{([Ox]^b / [Ox]^{dd})^{v_{Ox}}}{([Ox]^b / [Ox]^{dd})^{v_{Kh}}} \right) \quad (3.26)$$

$$\eta_{Kt} = \frac{RT}{nF} \ln(1 \pm k.i) \text{ và } k \text{ như (3.23).}$$

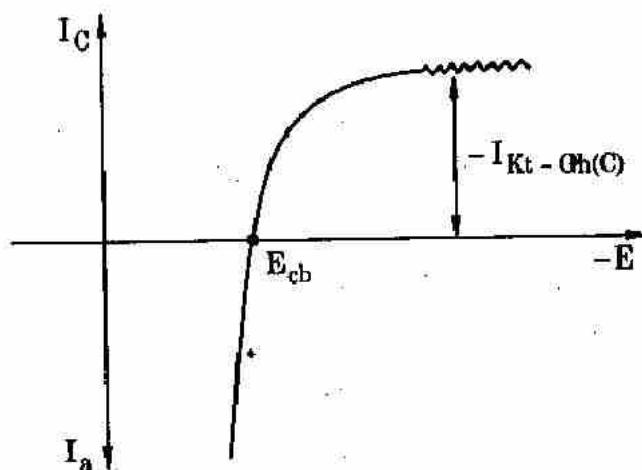
Nếu tăng dần mật độ dòng (i), quá thế khuếch tán (η_{Kt}) tăng dần và tích (k.i) sẽ tiến dần tới 1. Nếu tiếp tục tăng mật độ dòng thì quá thế khuếch tán catot sẽ tiến dần tới dương vô cùng.

Từ phương trình (3.22) và (3.18) cho thấy $k.i = 1$ thì $[Ox]^b = 0$; $([Cu^{2+}]^b = 0)$, nghĩa là trong lớp Nernst nồng độ chất oxi hoá bằng không. Bắt đầu từ thời điểm này, cường độ dòng hoà tan phụ thuộc vào tốc độ và chuyển chất đến điện cực. Mật độ dòng lúc này được gọi là *mật độ dòng giới hạn catot*.

$$i_{Gh-C} = nF.D \frac{I}{(1 - t_+)^{\delta_N}} C \quad (3.27)$$

Nếu thêm một lượng lớn chất điện li trơ vào dung dịch nghiên cứu, có thể bỏ qua số tải của ion điện hoạt (vì số tải xấp xỉ bằng không). Lúc này dòng giới hạn được gọi là *dòng khuếch tán giới hạn* như trong phương pháp cực phổ thường tiến hành.

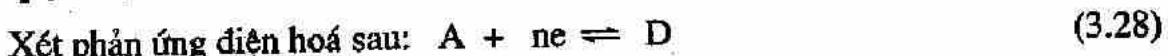
Trong khi đó dòng anot không đạt tới giá trị giới hạn khi $k_i \approx 1$. Xem đường biểu diễn dòng giới hạn trên hình 3.1.



Hình 3.1. Đường dòng thế catot và anot trường hợp điện phân AgNO_3 dùng hai điện cực bạc kim loại.

3.1.2. Quá thế phản ứng ($\eta_{p.u}$)

Trước hoặc sau giai đoạn trao đổi electron của chất điện hoạt với điện cực thì có phản ứng hóa học thuần túy xảy ra; thường thì các phản ứng này xảy ra chậm nên quyết định tốc độ của quá trình điện hoá.



Phản ứng này có kèm một phần của phản ứng hóa học thuần túy: trước và sau sự trao đổi electron.



Người ta coi phản ứng (3.29) là phản ứng bậc một có $k_1 C_A = k_2 C_B$, trong đó k_1 , k_2 là các hằng số tốc độ, có đơn vị là $1/\text{mol} \cdot \text{giây}$ hoặc $1/\text{mol}^{-1} \cdot \text{giây}^{-1}$ hoặc giây^{-1}). Lại giả thiết rằng phản ứng trao đổi electron (3.30) và phản ứng (3.31) xảy ra nhanh vô cùng và chỉ có phản ứng (3.29) là phản ứng xảy ra chậm nhất và quyết định tốc độ của quá trình điện hoá.

Đối với phản ứng (3.28), có thể viết theo phương trình Nernst:

$$E_{cb} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]}{[D]} \quad (3.32)$$

$$\text{Hoặc biểu diễn dưới dạng: } E_{cb} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[D]} \frac{1}{K} \quad (3.33)$$

$$\text{Trong đó } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[A]} \quad (3.34)$$

Khi trong hệ có dòng chảy qua, thì B tham gia phản ứng (3.30), một phân chất B chuyển sang C, dẫn đến nồng độ của nó ở sát bề mặt điện cực trở thành $[B]^b$. Vậy ở trạng thái dừng ta có:

$$E_d = E_{cb}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b}{[D]} \frac{1}{K} \quad (3.35)$$

Theo định nghĩa về quá thế:

$$\eta_{pe} = E_d - E_{cb} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b}{[B]} \quad (\eta_{pe} \text{ là quá thế phản ứng}) \quad (3.36)$$

3.3.2. Quá thế điện hoá hay quá thế hoạt hoá (η_{Hh})

Loại quá thế này xuất hiện là do phản ứng chuyển điện tích (nghĩa là phản ứng chuyển từ dạng này sang dạng khác của chất điện hoạt) xảy ra chậm so với tốc độ của quá trình điện hoá chung của hệ, do đó cần tiêu thụ năng lượng điện hoá.

Xét phản ứng xảy ra ở trên ranh giới điện cực và dung dịch:



Tốc độ của phản ứng catot (I_c) và anot (I_a) theo định luật động học được xác định bằng phương trình:

$$I_c = nFk_1[\text{Ox}] \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (3.38)$$

$$I_a = nFk_2[\text{Kh}] \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E}{RT}\right) I_a \quad (3.39)$$

Trong đó $[\text{Ox}]$ và $[\text{Kh}]$ là nồng độ cân bằng của dạng oxi hoá và dạng khử; E là thế điện cực, α là hệ số chuyển điện tích; k_1 và k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng catot và anot tương ứng.

Quy ước $I_c < 0$ và $I_a > 0$. Dấu + và dấu - ở phân số mũ thể hiện hiệu điện thế E thúc đẩy phản ứng này và kìm hãm phản ứng kia.

Dòng điện một chiều có tính chất cộng tính nên có thể viết:

$$I_{\text{Tổng}} = |I_c| + |I_a| = -nF \left\{ k_1[\text{Ox}] \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot E}{RT}\right) + k_2[\text{Kh}] \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E}{RT}\right) \right\} \quad (3.40)$$

Nếu thế điện cực là thế cân bằng thì $I_{\text{Tổng}} = 0$ và $I_c = I_a = I_{\text{Tr.đ}}$.

$$I_{\text{Tr.đ}} = nFk_1[\text{Ox}] \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot E_{\text{cb}}}{RT}\right) = nFk_2[\text{Kh}] \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E_{\text{cb}}}{RT}\right) \quad (3.41)$$

Trong đó $I_{\text{Tr.đ}}$ là *dòng trao đổi*, phụ thuộc vào bản chất, nồng độ của dạng oxi hoá – khử và bản chất của điện cực sử dụng.

Kết hợp giữa (3.38), (3.39) và (3.41) rút ra:

$$I_c = I_{\text{Tr.đ}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{\text{Hh}}}{RT}\right) \quad (3.42)$$

$$\text{và } I_a = I_{\text{Tr.đ}} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{\text{Hh}}}{RT}\right) \quad (3.43)$$

$$I_{\text{Tổng}} = -I_{\text{Tr.đ}} \left[\exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{\text{Hh}}}{RT}\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{\text{Hh}}}{RT}\right) \right] \quad (3.44)$$

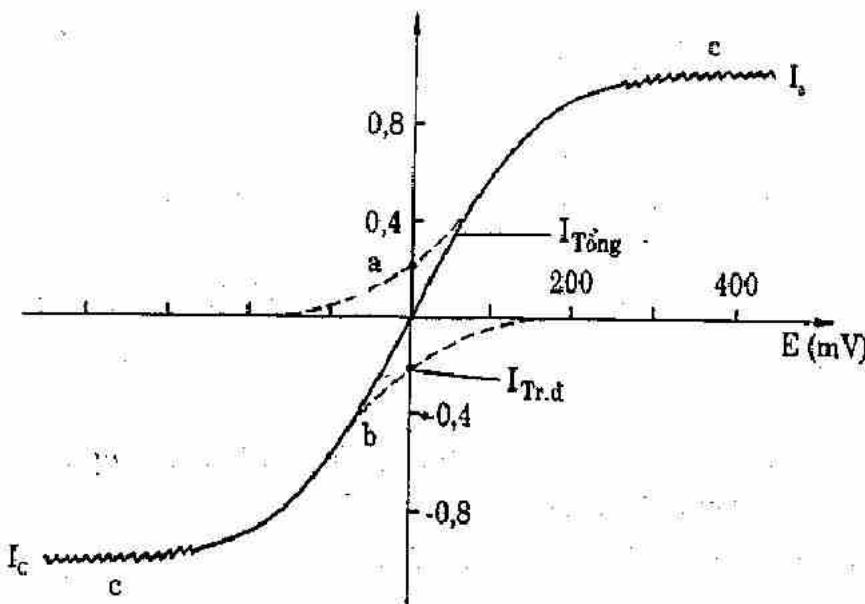
Trong đó η_{Hh} là *quá thế điện hoá hay hoạt hoá*.

Ta thấy phương trình Nernst trong phương trình (3.41):

$$\begin{aligned} E_{\text{cb}} &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \end{aligned} \quad (3.45)$$

Thể hiện phương trình (3.42), (3.43) và (3.44) trên cùng một hệ tọa độ, thu được 3 đường cong thể hiện sự phụ thuộc dòng vào thế như trong hình 3.2.

Từ đó thi cho thấy thế cân bằng, quá thế hoạt hoá bằng không và ở điểm đó $|I_c| = I_a = I_{\text{Tr.đ}}$. Như vậy ở thế cân bằng dòng bằng không, dòng catot và dòng anot có giá trị bằng nhau nhưng ngược dấu, đây chính là dòng trao đổi ($I_{\text{Tr.đ}}$). Khi đó dòng catot và dòng anot vẫn chạy nhưng hai phản ứng này chạy ngược chiều nhau, có tốc độ như nhau.



Hình 3.2. Đường dòng thế
a- Catot; b- Anot và c- Catot-anot.

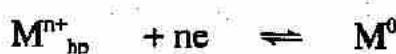
3.3. Quá thế kết tinh ($\eta_{K.tinh}$)

Quá thế kết tinh thường xuất hiện khi kết tủa kim loại trên catot xảy ra chậm. Quá trình điện kết tủa xảy ra rất phức tạp và theo nhiều giai đoạn khác nhau. Thông thường có hai cơ chế xảy ra:

3.3.1. Ion kim loại đầu tiên bị hấp phụ lên bề mặt điện cực:



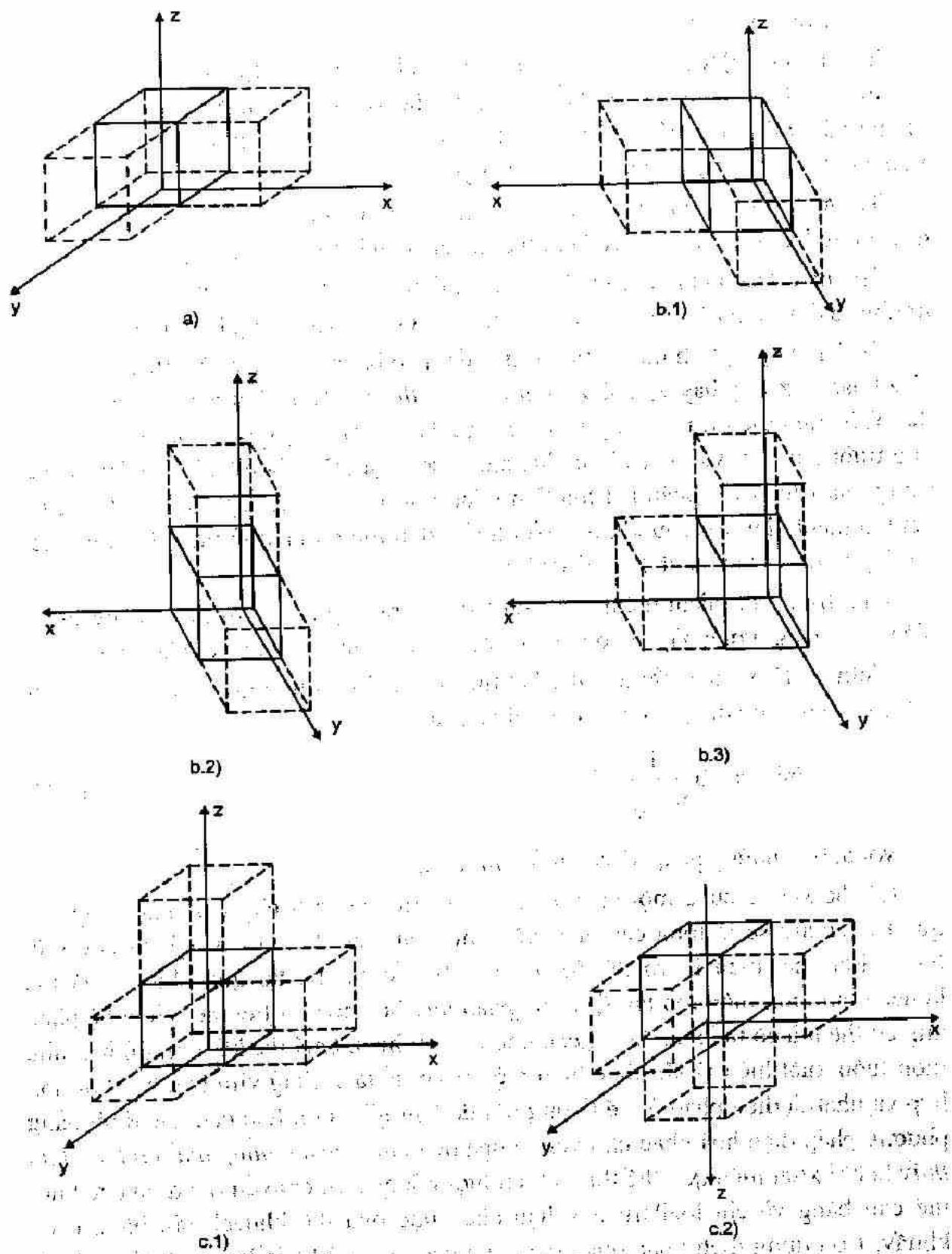
Trước hoặc sau sự hấp phụ có thể loại bỏ lớp vỏ hiđrat, sau đó ion kim loại phóng điện:



Khi có thuận lợi về mặt năng lượng thì nguyên tử mới tạo thành sẽ tương tác với các nguyên tử xung quanh và tạo nên mầm tinh thể. Nếu vị trí của nguyên tử kim loại không thích hợp nó sẽ di chuyển trên bề mặt điện cực catot cho tới khi nào rơi vào vị trí có mức năng lượng thích hợp thì nó nhập vào mạng lưới tinh thể ở đó.

3.3.2. Ion kim loại bị hấp phụ và di chuyển ngay sau đó mới thực hiện phản ứng trao đổi ion

Bản chất của quá thế kết tinh ($\eta_{K.tinh}$) là quá trình tạo mầm tinh thể. Sự lớn lên của các tinh thể trong quá trình điện kết tủa trên bề mặt điện cực được minh họa như hình 3.3.



Hình 3.3. Quá trình hình thành mầm kết tinh

Nhìn vào hình vẽ ta thấy:

Trường hợp a) khi nguyên tử kim loại mới hình thành tiếp xúc với một nguyên tử kim loại khác nằm ở phía dưới nó. Tinh thể không phát triển được theo trục z nhưng nó lại tiếp xúc với 2 nguyên tử kim loại nằm ở bên cạnh nó theo trục x và y. Liên kết trong trường hợp này là liên kết yếu.

Trường hợp b) nguyên tử kim loại mới được hình thành liên kết được với hai nguyên tử liền kề với nó. Liên kết như thế này mạnh hơn trường hợp a).

Trường hợp c) khi nguyên tử kim loại mới hình thành liên kết được với ba nguyên tử kim loại ở cạnh nó. Trường hợp này năng lượng liên kết tăng lên rất mạnh.

Trường hợp c) tinh thể có thể phát triển theo ba hướng x, y và z (theo trục x, y và z hoặc x, z và y hay y, x và z) – gọi là *tinh thể ba chiều*. Trường hợp tinh thể có thể phát triển theo trục x và y (hoặc x và z hay y và z) tạo nên *tinh thể hai chiều* như trường hợp a) và b). Tinh thể hai chiều dễ hình thành hơn loại ba chiều, vì thế trong quá trình điện phân kết tủa làm giàu trên bề mặt điện cực thì tinh thể trước hết tạo thành đơn lớp sau khi đã hoàn thành đơn lớp thì lại phủ thêm lớp tiếp theo lên lớp trước và tạo thành kết tủa đa lớp.

Quá trình tạo thành mâm của tinh thể xảy ra chậm đòi hỏi thêm năng lượng điện hoá; năng lượng này lấy ở thế điện cực vì vậy xuất hiện quá thế kết tinh.

Volmer đã nghiên cứu quá thế kết tinh và đã tìm ra mối quan hệ giữa quá thế kết tinh và mật độ dòng (i) theo công thức sau:

$$\ln i = a - b \frac{1}{\eta_{K.tinh}} \quad (3.46)$$

với a, b là những hằng số của mỗi kim loại.

Có thể xảy ra cùng một lúc nhiều quá thế trong quá trình điện phân. Như vậy quá thế chung sẽ là tổng các quá thế. Khi thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng lớn chất điện li trợ thì dòng điện chuyển có thể bỏ qua nhưng quá thế khuếch tán luôn luôn tồn tại. Quá thế phản ứng hoá học thì tùy theo từng hệ phản ứng cụ thể mà có thể xuất hiện hoặc không xuất hiện. Quá thế kết tinh thì hầu như luôn luôn xuất hiện vì khi thực hiện điện phân để tách từng kim loại ra khỏi hỗn hợp và nhất là điện phân ở thế không đổi để làm giàu kim loại cần xác định bằng phương pháp điện hoá khác như von-ampe hoà tan. *Điểm chung nhất có thể nhận thấy* là khi xuất hiện quá thế thì có hiện tượng làm dịch chuyển thế điện cực khỏi thế cân bằng và chỉ loại trừ hay hạn chế được quá thế khuếch tán bằng cách khuấy, trộn dung dịch hoặc quay cực, còn các quá thế khác không loại trừ hoặc hạn chế được.

3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá thế

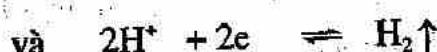
Mật độ dòng ảnh hưởng rất lớn đến quá thế; mật độ dòng càng lớn thì quá thế càng lớn.

Trong dung dịch nghiên cứu có nhiều cát tử (tạp chất) ảnh hưởng đến quá thế lớn hơn trong dung dịch có ít cát tử.

Trạng thái và bề mặt của điện cực ảnh hưởng đến quá thế. Khi dùng cùng một loại điện cực được chế tạo từ một nguyên liệu thì quá thế trên điện cực có bề mặt xốp có quá thế nhỏ hơn trên bề mặt điện cực phẳng. Ngoài ra, nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến quá thế: Giá trị quá thế giảm 3mV khi nhiệt độ của dung dịch nghiên cứu khi điện phân tăng thêm 1°C . Nhưng không thể tăng nhiệt độ của dung dịch điện phân lên quá 80°C , vì nếu quá nhiệt độ này, dung dịch bay hơi kéo theo một lượng chất cần tách bằng điện phân, dẫn đến sai số lớn.

Cần phải chú ý rằng trước khi tiến hành xác định nồng độ của ion kim loại nào bằng phương pháp khói lượng bằng điện phân thì phải tìm hiểu quá thế ở bảng tra cứu trong các sách chuyên khảo điện hóa để lựa chọn môi trường, điều kiện, điện cực. Ví dụ: Quá thế của hidro trên điện cực catot platin là $-0,024\text{V}$ (mật độ dòng 1mA/cm^2) nên nếu điện phân trong môi trường axit sẽ không tách được Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} ... ta phải chuyển sang dùng điện cực catot thủy ngân có quá thế nhỏ hơn $-0,879\text{V}$ (mật độ dòng 1mA/cm^2) mới có thể tách bằng điện phân các kim loại kể trên. Ngoài ra, ưu điểm của điện cực thủy ngân là có thể tạo thành hỗn hổng với nhiều kim loại. Tách trong trường hợp này là tách kim loại đã được hòa tan trong thủy ngân tạo thành hỗn hổng mà không chuyển vào dung dịch nữa. Sau đó cho thủy ngân bay hơi sẽ thu được các kim loại quý tinh khiết như vàng, bạc...

Ví dụ: Điện phân dung dịch $\text{NiCl}_2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ trong môi trường $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ dùng điện cực platin phẳng ($\eta_{\text{H}_2} = -0,024\text{ V}$) ở 30°C .



Ta xét xem никen có tách ra ở catot trước hay hidro?

$$E_{\text{Cb(Ni)}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ni}^{2+}] = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,06}{2} \lg 10^{-2} = -0,233 - 0,06 = -0,293\text{V}$$

$$E_{\text{Cb(H}_2)} = E_{\text{H}_2/\text{H}_2}^0 = -0,293\text{V}$$

$$E_{\text{Cb(H}_2)} = E_{\text{H}_2/\text{H}_2}^0 + \frac{2,0,06}{2} \lg 10^{-2} = -0,12\text{V}$$

$$E'_{\text{Cb}(\text{H}_2)} = E_{\text{Cb}(\text{H}_2)} + \eta = -0,12 - 0,024 = -0,144 \text{V}$$

Vậy $E'_{\text{Cb}(\text{H}_2)} = -0,144 \text{ V} > E'_{\text{Cb}(\text{Ni})} = -0,290 \text{V}$

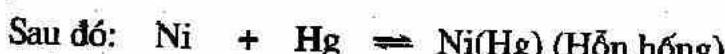
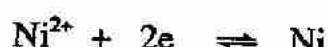
Ở catot H_2 tách ra trước nikén.

Nếu thay catot platin bằng catot thủy ngân thì quá thế của hidro trên điện cực thủy ngân ($\eta_{\text{H}_2} = -0,879 \text{V}$) với mật độ dòng 1mA/cm^2 thì sẽ có:

$$E'_{\text{Cb}(\text{H}_2)} = E_{\text{Cb}(\text{H}_2)} + \eta = -0,12 + (-0,879) = -0,999 \text{V}$$

Ta có $E'_{\text{Cb}(\text{Ni})} = -0,293 \text{V} > E'_{\text{Cb}(\text{H}_2)} = -0,999 \text{V}$.

Vậy ở catot sẽ có nikén tách ra trước hidro.



Nếu điện phân thấy khí hidro thoát ra ở catot thì đã điện phân hết nikén chưa?

Khi hidro thoát ra ở catot thì

$$E'_{\text{Cb}(\text{Ni})} = -0,999 = -0,233 + \frac{0,06}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}]$$

$$\lg[\text{Ni}^{2+}] = \frac{-0,999 + 0,233}{0,03} = -25,53$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-25,53} \text{M} \ll 10^{-6} \text{M}$$

Vậy nikén đã được tách ra hoàn toàn ở catot thủy ngân khi có khí hidro thoát ra.

4. Điều kiện tách các chất ở điện cực bằng điện phân

Nếu nhúng 2 điện cực platin vào dung dịch điện phân là NiCl_2 trong môi trường dư CN^- và $\text{pH} = 8$, nối hai điện cực platin với nguồn điện một chiều, lúc này ở catot sẽ có sự khử Ni^{2+} thành Ni kim loại:



Phản ứng này diễn ra ở ranh giới của hai pha rắn (bề mặt điện cực) tiếp xúc với pha lỏng (dung dịch điện phân) và nikén được tách ra bám vào bề mặt điện cực platin.

Còn ở anot các anion Cl^- được vận chuyển tới và nhường electron cho điện cực thực hiện quá trình oxi hoá:



Ở môi điện cực đều hình thành cặp oxi hoá – khử và thế cân bằng của chúng được tính theo phương trình Nernst.

Ở catot thế cân bằng được xác định bằng:

$$E_{\text{Cb(Ni)}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Ni}^{2+}] \quad (3.49)$$

$$\text{Ở anot: } E_{\text{Cb(Cl)}} = E_{\text{Cl}_2/\text{2Cl}^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (3.50)$$

Khi áp đặt từ nguồn lấy từ bên ngoài vào sẽ được chia làm hai phần là thế catot và thế anot:

$$U = E_a - E_c \quad (3.51)$$

Như vậy để có phản ứng (3.47), ta phải đặt vào catot một thế có giá trị $E_c < E_{\text{Cb(Ni)}}$ thì cân bằng của hệ bị phá vỡ (dịch khỏi vị trí cân bằng) và xảy ra phản ứng (3.47) theo hướng thiết lập lại cân bằng tức là theo hướng từ trái sang phải, để cho $E_{\text{Cb(Ni)}}$ giảm dần để đạt đến giá trị E_c . Còn ở anot muốn có phản ứng (3.48) xảy ra thì $E_a > E_{\text{Cb(Cl)}}$ dẫn đến cân bằng sẽ chuyển dịch theo hướng tạo ra khí Cl_2 thoát lên, để cho $E_{\text{Cb(Cl)}}$ tăng lên đạt đến giá trị E_a .

Nghiên cứu quá trình điện phân và tìm hiểu điều kiện để cho quá trình điện phân có thể xảy ra được (có nghĩa là để có dòng điện đi qua được hệ), người ta chia ra hai trường hợp:

4.1. Trường hợp đơn giản (không kể đến quá thế)

Trong trường hợp này giả thiết các quá trình vận chuyển các ion và phân tử mang điện hoặc không mang điện đến bề mặt điện cực và các phản ứng điện hoá xảy ra trên bề mặt điện cực xảy ra với vận tốc vô cùng lớn thì đồng thời phải có hai điều kiện:

$$E_c < E_{\text{Cb(Ni)}} \text{ và } E_a > E_{\text{Cb(Cl)}} \quad (3.52)$$

Khi đó điện áp tác dụng từ nguồn ở bên ngoài vào:

$$U = (E_a - E_c) > (E_{\text{Cb(Cl)}} - E_{\text{Cb(Ni)}}) \quad (3.53)$$

Để thực hiện quá trình điện phân cần có bình điện phân và các dây dẫn điện từ nguồn vào điện cực, chúng có giá trị điện trở nhất định. Vậy khi tính điện áp từ nguồn bên ngoài vào phải kể thêm giá trị điện trở này thì mới có dòng điện đi qua hệ và có quá trình điện phân diễn ra được. Vậy thế áp đặt vào phải bằng:

$$U = (E_a - E_c) > (E_{C6(Cl)} - E_{C6(Ni)}) + IR \quad (3.54)$$

Trong đó: I là cường độ dòng (ampe); R là điện trở của bình điện phân và dây dẫn (Ohm); IR là gọi là độ sụt thế ôm trong dung dịch; $(E_{C6(Cl)} - E_{C6(Ni)})$ gọi là *điện áp phân cực* hay còn gọi là *sức điện động cân bằng ngược*.

Nếu nối hai cực với nhau bằng một dây dẫn ngay sau khi điện phân kết thúc thì sẽ tạo thành một pin galvanic và có dòng điện đi ngược chiều với dòng điện khi điện phân. (Chính vì sức điện động ngược này mà sinh viên tiến hành thực nghiệm điện phân xong không được ngắt nguồn điện ngay mà phải nâng giá kẹp hai điện cực lên khỏi dung dịch điện phân, rửa điện cực bằng nước cất 2 – 3 lần sau đó mới được ngắt mạch).

4.2. Trường hợp có kẽ đến quá thế

Trong thực tế khi điện phân có thể xảy ra một, hai hoặc cả ba giai đoạn trong quá trình điện phân bị kìm hãm và xảy ra không phải với tốc độ vô cùng lớn. Chính vì vậy, muốn có quá trình điện phân xảy ra được cần phải áp đặt vào 2 cực một điện áp lớn hơn nhiều so với thế cân bằng.

Như vậy để có quá trình điện phân xảy ra được thì điện áp cần áp đặt vào hai điện cực phải bằng:

$$U = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + IR \quad (3.55)$$

$$U = E'_a - E'_c = IR \quad (3.56)$$

Trong đó : $E'_a = (E_a + \eta_a)$; $E'_c = (E_c + \eta_c)$ (3.57)

η_a là quá thế anot có giá trị dương;

η_c là quá thế catot luôn luôn có giá trị âm.

(Các giá trị quá thế này thường có trong các bảng tra cứu về điện hóa)

Người ta dự đoán được phản ứng xảy ra ở các cực khi điện phân, từ đó sử dụng điện phân để tách chất hoặc xác định nồng độ của từng chất có trong hỗn hợp chứa nhiều chất. Chính vì vậy, cần phải nắm được một số tính chất sau:

Trong dung dịch có nhiều chất oxi hoá – khử cùng có mặt thì tất cả những chất có khả năng bị khử đều có thể đến catot (-) nhận electron để thực hiện

phản ứng ($\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Kh}$). Còn các chất có khả năng bị oxi hoá đều có thể đến anot (+) để nhường electron cho điện cực để thực hiện phản ứng ($\text{Kh} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne$).

– Chất nào có thể oxi hoá – khử lớn nhất sẽ bị khử trước ở catot. Ngược lại chất nào có thể oxi hoá – khử nhỏ nhất sẽ bị oxi hoá trước ở anot.

– Tất cả các chất như cation, anion, phân tử trung hoà hay phân tử mang điện tích dương hoặc âm đều có thể tham gia phản ứng ở catot hoặc anot.

– Các chất tham gia phản ứng điện phân có thể là chất tan (phân tử hay ion) hay kim loại dùng để chế tạo điện cực. Ví dụ như điện cực Ag: anot được chế tạo từ kim loại Ag khi điện phân: $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$.

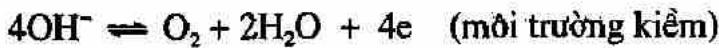
– Dung môi cũng có thể tham gia phản ứng điện phân: nước là dung môi được sử dụng nhiều nhất, nước tinh khiết có thể điện phân. Các phân tử dung môi là nước, có thể đóng vai trò là chất oxi hoá hoặc chất khử.

Ở catot nước bị khử ở thế khá âm, phản ứng xảy ra:



Trong trường hợp chất bị điện phân chính là nước nên dòng catot tăng nhanh và đạt giá trị rất lớn, không có giới hạn.

Ở anot nước bị oxi hoá, phản ứng xảy ra:



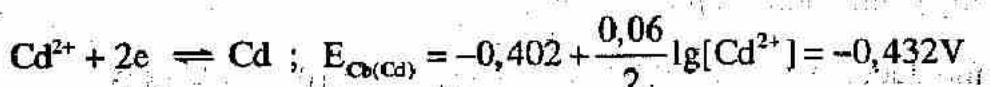
Như vậy, *quan niệm* chất điện hoạt, chất không điện hoạt hoặc chất điện li trừ là hoàn toàn tương đối, phụ thuộc vào thành phần dung dịch và bản chất của điện cực đem dùng.

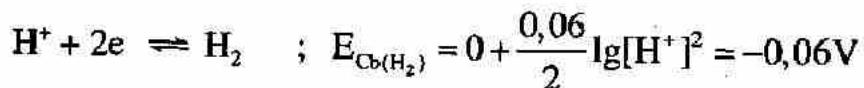
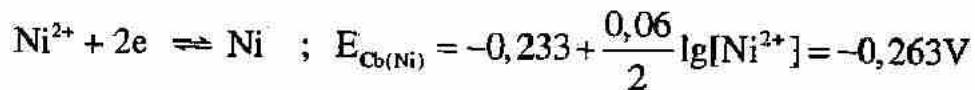
Từ những quan niệm đưa ra ở trên có thể dự đoán được phản ứng nào thực tế xảy ra ở điện cực catot và anot đầu tiên khi tiến hành điện phân tách, xác định nồng độ từng chất có trong hỗn hợp dung dịch chứa nhiều chất.

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch chứa hỗn hợp CdSO_4 0,1M và CdCl_2 0,1M trong môi trường axit perchloric HClO_4 0,1M dùng điện cực platin kim loại ở 30°C .

Khi điện phân:

Ở catot (-):

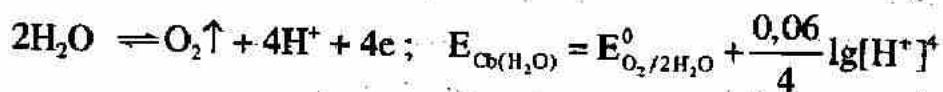
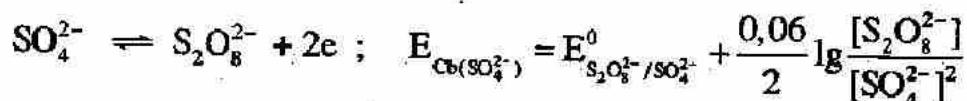




$$E'_{\text{Cb(H}_2)} = E_{\text{Cb(H}_2)} + \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,06 \text{ V} + (-0,478 \text{ V}) = -0,538 \text{ V}$$

Vậy $E_{\text{Cb(Ni)}} > E_{\text{Cb(Cu)}} > E'_{\text{Cb(H}_2)}$, ở catot никen được tách ra đầu tiên.

Ở anot (+) :



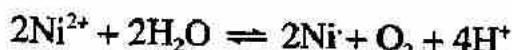
Nếu chấp nhận $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \approx [\text{SO}_4^{2-}]$ vì nó rất nhỏ.

$$E_{\text{Cb(SO}_4^{2-})} = 2,0 \text{V}$$

$$E_{\text{Cb(H}_2\text{O)}} = 1,23 + 0,06 \lg 10^{-1} = 1,17 \text{V}$$

Vậy $E_{\text{Cb(H}_2\text{O)}} < E_{\text{Cb(SO}_4^{2-})}$ ở anot nước lại bị oxi hoá trước tiên.

Phản ứng xảy ra khi điện phân:



Muốn cho phản ứng điện phân trên thực hiện được thì phải đặt điện áp từ nguồn bên ngoài và thỏa mãn điều kiện:

$$(E_a - E_c) > 1,17 - (-0,432) = 1,602 \text{V}$$

Các chất được tạo thành trong quá trình điện phân có thể kết tủa trên bề mặt điện cực hoặc thoát ra dưới dạng khí hay có thể là chất tan ngay vào dung dịch. Nếu chất tạo thành là kim loại thì nó sẽ phủ lên bề mặt của điện cực.

Người ta thấy rằng theo thời gian điện phân, nồng độ chất tham gia vào phản ứng điện phân giảm dần, dẫn đến thế cân bằng của nó cũng giảm dần (theo phương trình Nernst). Ví dụ điện phân đến khi nồng độ никen còn lại $2,3442 \cdot 10^{-7} \text{M}$ thì thế cân bằng giảm xuống còn bao nhiêu?

$$\text{Tính được: } E_{\text{Cb(Ni)}} = -0,233 + \frac{0,06}{2} \lg 2,3442 \cdot 10^{-7} = -0,432 \text{V}$$

Nếu giảm đến giá trị thế cân bằng này thì sẽ xảy ra sự khử cadimi(II) đồng thời với niken(II) (lúc này nồng độ của niken(II) < 10^{-6} M coi như còn lại không đáng kể)



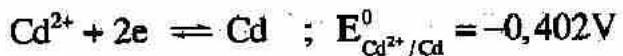
Nếu cứ tiếp tục điện phân thì nồng độ niken(II) và cadimi(II) giảm và kéo theo thế cân bằng của nó giảm và giảm đến đúng giá trị thế cân bằng của hidro. Vậy khi điện phân đến khi có khí hidro thoát ra ở catot thì đã tách được hoàn toàn cadimi (II) chưa?

Theo phương trình Nernst:

$$-0,539\text{V} = -0,402 + \frac{0,06}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}] \Rightarrow \lg[\text{Cd}^{2+}] = \frac{-0,137,2}{0,06} = -4,57$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-4,57} = 2,6915 \cdot 10^{-5}\text{M} > 10^{-6}\text{M}$$

Vậy khi có khí hidro thoát ra ở catot thì chưa tách được hoàn toàn cadimi(II)



Trong quá trình điện phân thế cân bằng sẽ giảm nếu chất oxi hoá bị khử và thế sẽ tăng khi chất khử bị oxi hoá.

Ngoài ra, khi điện phân một số chất bị khử ở catot lại bị tan vào dung dịch đang điện phân, sau đó lại chuyển đến anot để bị oxi hoá hay ngược lại. Ví dụ khi điện phân ion Sn^{4+} (hoặc Fe^{3+} , Co^{3+} , PtCl_6^{2-} ...) bị khử ở catot thành Sn^{2+} , ion Sn^{2+} lại chuyển sang anot và bị oxi hoá tại anot thành Sn^{4+} . Quá trình này lặp đi lặp lại nhiều lần như thế. Muốn tránh hiện tượng điện phân vòng này, phải tiến hành điện phân có màng ngăn.

Ví dụ 2: Điện phân 50ml dung dịch $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,020M trong dung dịch HClO_4 0,0150M dùng điện cực platin với cường độ dòng 0,20A.

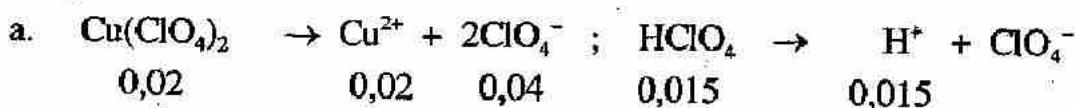
- Hãy tính điện áp tối thiểu để quá trình điện phân xảy ra được.
- Tính số gam của đồng tách ra ở catot sau 12 phút điện phân.
- Tính pH của dung dịch trước và sau khi điện phân 12 phút.

Cho biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$; $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,0680\text{V}$

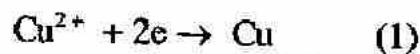
Điện trở của bình điện phân $R = 1,50\Omega$; $M_{\text{Cu}} = 64$ ở 25°C :

$$\eta_{\text{Cu}(\text{Pt})} = -0,0015\text{V}; p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}; p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,4780\text{V}$$

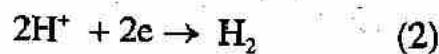
Lời giải:



- Ô catot (-):



$$E_{\text{Cb}(\text{Cu})}^{\text{C}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 2 \cdot 10^{-2} = 0,2898 (\text{V})$$



$$E_{\text{Cb}(\text{H}_2)}^{\text{C}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0,0 + \frac{0,059}{2} \lg (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = -0,1076 (\text{V})$$

* Có kẽ đến quá thế:

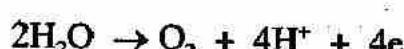
$$E_{\text{Cu}}^{\text{C}} = E_{\text{Cb}(\text{Cu})}^{\text{C}} + \eta_{\text{Cu}} = 0,2898 + (-0,0015) = 0,2884 (\text{V})$$

$$E_{\text{H}_2}^{\text{C}} = E_{\text{Cb}(\text{H}_2)}^{\text{C}} + \eta_{\text{H}_2} = -0,1076 - 0,068 = -0,1756 (\text{V})$$

Ta có: $E_{\text{Cu}}^{\text{C}} > E_{\text{H}_2}^{\text{C}}$

Vậy ô catot xảy ra phản ứng (1) khử Cu^{2+} thành Cu kim loại.

- Ô anot (+):



$$E_{\text{Cb}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{a}} = E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \lg [\text{H}^+]^4$$

$$= 1,23 + 0,059 \lg 1,5 \cdot 10^{-2} = 1,2238 (\text{V})$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}} = E_{\text{Cb}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{a}} + \eta_{\text{O}_2} = 1,2238 + 0,478 = 1,6003 (\text{V})$$

Điện áp tối thiểu phải đặt vào hai điện cực:

$$U = E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}} - E_{\text{Cu}}^{\text{C}} + IR = 1,6033 - 0,2884 + 0,20 \cdot 1,5 = 1,6149 (\text{V})$$

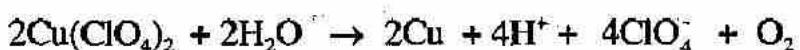
b. Tính số gam của đồng tách ra ở catot:

$$a_{\text{gam Cu}} = \frac{mldl_{\text{Cu}} \times I \times t}{96500} = \frac{64 \times 0,2 \times 12 \times 60}{2 \times 96500} = 0,04775 (\text{g})$$

c. Tính pH sau khi điện phân:

$$C_{\text{mol/l}} = \frac{a \cdot 1000}{M_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{đ.phân}}} = \frac{0,04775 \times 1000}{64 \times 50} = 0,0149 (\text{M})$$

Theo phản ứng:



thì H^+ sinh ra sau điện phân phải gấp đôi lượng đồng đã bị điện phân:

$$= 2 \cdot 0,0149 = 0,0298 \text{M.}$$

Vậy $C_{\text{H}}^+ = C_{\text{b.đầu}} + C_{\text{sinh ra}} = 0,015 + 0,0298 = 0,0448 \text{M.}$

$$\text{pH}_{\text{Sau đ.phân}} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,48 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,6513 = 1,3487$$

$$\text{pH}_{\text{Trước đ.phân}} = -\lg 1,5 \cdot 10^{-2} = 1,824 \approx 1,82.$$

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân

Trong hóa học phân tích, điện phân được sử dụng để xác định nồng độ các chất bằng phương pháp khối lượng. Để có được kết quả chính xác cần phải tách hết chất và chất tách được phải sạch (chứa một lượng tạp chất không đáng kể). Nhưng trong thực tế điện phân, ngoài phản ứng chính xảy ra còn có những phản ứng phụ không mong muốn cùng xảy ra làm ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Việc xác định rõ các yếu tố ảnh hưởng và tìm cách hạn chế là rất quan trọng.

5.1. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn

Để tiết kiệm thời gian điện phân, biện pháp khuấy và nâng nhiệt độ thường sử dụng để tăng tốc độ vận chuyển chất điện hoạt bằng đối lưu đến bề mặt điện cực nhanh hơn dẫn đến tốc độ điện phân nhanh.

– Khuấy dung dịch khi điện phân bằng máy khuấy từ hoặc quay cát, nhưng phổ biến nhất là khuấy từ.

– Nâng nhiệt độ dung dịch điện phân trước khi điện phân hoặc vừa điện phân vừa nâng nhiệt độ lên đến $40 \div 80^\circ\text{C}$. Không nâng nhiệt độ lên quá 80°C , vì lúc đó

dung dịch điện phân (thường có axit) sẽ bốc hơi đồng thời lôi cuốn theo ít nhiều chất cản định lượng bằng điện phân, dẫn đến sai số lớn. Ví dụ khi điện phân dung dịch SnCl_4 chứa 0,2 gam kim loại thiếc có khuấy với cường độ dòng $1,5 \div 1,7\text{A}$ và ở nhiệt độ thường thì mất 70 phút điện phân. Nhưng nếu điện phân dung dịch SnCl_4 ở điều kiện như trên nhưng ở nhiệt độ 40°C thì chỉ mất 30 phút, như vậy đã tiết kiệm được thời gian và điện năng.

5.2. Ảnh hưởng của các phản ứng phụ

Thường thấy có hai trường hợp ảnh hưởng của phản ứng phụ:

– Ảnh hưởng của phản ứng phụ trực tiếp tới phản ứng chính ở điện cực. Ví dụ điện phân tách các kim loại từ các dung dịch muối của nó trong môi trường axit. Ở catot, ngoài phản ứng chính tách kim loại $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}\downarrow$, còn có phản ứng phụ thoát khí hidro : $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow$.

– Ảnh hưởng của phản ứng phụ tới việc tách sản phẩm chính trên điện cực.

Ví dụ 1: Khi dùng phương pháp điện phân tách lấy các kim loại từ các muối halogen của nó (MX_2 : CuCl_2 ; CdCl_2 ...) dùng điện cực platin thì ở anot (+) có khí clo thoát ra sẽ ăn mòn anot tạo thành axit cloroplatinic H_2PtCl_6 : $(\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PtCl}_6)$, ion PtCl_6^{2-} chuyển vào dung dịch và khuếch tán tới catot và bị khử tại đó thành kim loại ($\text{PtCl}_6^{2-} + 4e \rightarrow \text{Pt} + 6\text{Cl}^-$). Platin bám vào cùng với đồng ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}\downarrow$) làm kết quả xác định lượng kim loại đồng lớn hơn so với hàm lượng thực tế có trong dung dịch, dẫn đến kết quả xác định đồng mắc sai số lớn.

– Trong một số trường hợp ion kim loại bị khử từng nắc ở catot tạo thành sản phẩm trung gian, sản phẩm này khuếch tán sang anot bị oxi hoá và sản phẩm lại khuếch tán đến catot. Như vậy xảy ra quá trình oxi hoá – khử tuần hoàn, dẫn đến không những làm tiêu hao điện năng vô ích mà còn ảnh hưởng đến việc tách kim loại ở điện cực.

Ví dụ 2: Khi điện phân dung dịch chứa các ion Cd^{2+} và Sn^{4+} (Fe^{3+} , Co^{3+} , Sb^{5+} ...), ở catot Sn^{4+} bị khử trước tạo thành Sn^{2+} và ion Sn^{2+} khuếch tán đến anot và bị oxi hoá thành Sn^{4+} , ion Sn^{4+} lại vòng về catot nhận electron từ điện cực. Như vậy tạo thành quá trình oxi hoá – khử tuần hoàn, ảnh hưởng đến quá trình tách cadimi ở catot.

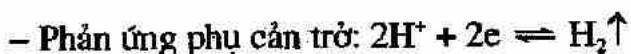
Một số biện pháp loại trừ hoặc tránh ảnh hưởng cản trở của các phản ứng phụ như sau:

5.2.1. Thêm một số chất phụ để ngăn phản ứng cản trở

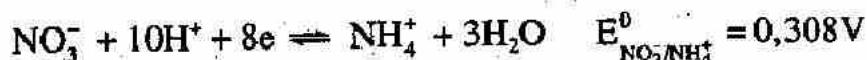
– Khi thêm các chất phụ vào dung dịch điện phân, các chất phụ bị khử ở catot hoặc bị oxi hoá ở anot và các phản ứng khử, oxi hoá này xảy ra một cách dễ dàng

hơn phản ứng cản trở, có nghĩa là phải xảy ra phản ứng trước phản ứng cản trở. Các chất phụ thêm vào được gọi là *chất chống phân cực*.

– Sản phẩm của phản ứng với chất chống phân cực tạo thành không có hại (ánh hưởng) đến sản phẩm của phản ứng chính. Có hai loại chất chống phân cực. Chất chống phân cực cho thêm vào dung dịch trước khi điện phân để tránh (hạn chế) phản ứng cản trở ở catot – gọi là *chất chống phân cực catot*. Trường hợp ngược lại gọi là *chất chống phân cực anot*. Ví dụ : Khi điện phân tách kim loại (Cd) từ các dung dịch muối của (CdCl_2) trong môi trường axit xảy ra:



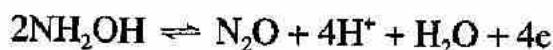
Khi hidro thoát ra sẽ phủ mất một phần điện cực, do đó kim loại Cd tách ra sẽ chỉ tập trung ở các phân bì mặt chưa bị hidro chiếm chỗ (tự do), như vậy dẫn đến sự tách kết tủa cadimi không đều. Lúc đầu như vậy, nhưng sự điện phân tách Cd vẫn diễn ra và sự kết tủa vẫn tiếp tục phát triển mạnh về phía diện tích trống ở bề mặt điện cực và kết tủa tiếp tục phát triển mạnh ở chỗ “nhô lên”, dẫn đến khuynh hướng kết tủa tạo thành có hình que không dính chặt vào với lớp kết tủa trước. Kết thúc điện phân, khi rửa kết tủa sẽ rơi vãi một phần dẫn đến kết quả phân tích xác định hàm lượng kim loại Cd mắc sai số lớn. Để tránh phản ứng cản trở tạo thành hidro, người ta cho thêm NO_3^- vào dung dịch. NO_3^- có thể oxi hoá cao hơn hidro ($E_{\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+}^0 = 0,308\text{V}$), dễ bị khử hơn ion H^+ và khi bị khử thì tạo thành sản phẩm là ion NH_4^+ , không ảnh hưởng gì đến kết tủa Cd bám vào điện cực catot:



Ở đây ion NO_3^- gọi là *chất chống phân cực catot*.

Khi điện phân dung dịch có chứa Cl^- (HCl , MCl_2 , MCl_3 ...), để tránh phản ứng oxi hoá ion Cl^- ở anot Pt, khí clo tạo ra ăn mòn điện cực platin tạo thành PtCl_6^{2-} ... dẫn đến phản ứng oxi hoá – khử tuần hoàn, làm cho kết quả phân tích mắc sai số lớn. Ngoài ra, clo bay ra môi trường ảnh hưởng đến sức khoẻ của cộng đồng (người dân sống gần khu có bể mạ hay điện phân).

Để tránh phản ứng oxi hoá ion Cl^- ở anot, thường thêm vào dung dịch điện phân dung dịch hidrazin hoặc hidroxylamin vì các chất này dễ bị khử hơn anion Cl^- (xảy ra trước Cl^-) và sản phẩm phản ứng oxi hoá của chúng là N_2 hoặc N_2O là không có hại.



Vì có: $E_{Cb(N_2/N_2H_5^+)} < E_{Cb(Cl_2/2Cl^-)}$ và $E_{Cb(N_2O/2NH_2OH)} < E_{Cb(Cl_2/2Cl^-)}$

Ở đây hidrazin hoặc hidroxylamin là *chất chống phân cực anot*.

3.5.2.2. Điện phân có màng ngăn để ngăn cản ảnh hưởng của phản ứng phụ

– Trường hợp điện phân $CuCl_2$ để tách đồng, để ngăn Cl^- chuyển sang anot, ăn mòn anot làm bằng platin, người ta dùng màng ngăn và dẫn khí Cl_2 vào bể dung dung dịch $NaOH$ tạo thành nước Javen ($Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$), dùng làm thuốc tẩy, để tẩy các chất bẩn và chủ yếu là mực trên giấy cũ, dùng giấy vào tái sản xuất giấy.

– Trường hợp điện phân Sn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ... dùng màng ngăn để ngăn cản Sn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} không cho khuếch tán về anot, tạo thành quá trình oxi hoá – khử tuần hoàn.

3.5.2.3. Thay đổi một số điều kiện hoá học trong dung dịch chất điện phân

Việc thay đổi pH trong dung dịch chất điện phân là để tránh H_2 thoát ra trước hoặc đồng thời với kim loại cần tách. Ví dụ không tách các kim loại bằng điện phân dung dịch chứa Ti^{3+} ($E_{Ti^{3+}/Ti}^0 = -1,63V$), Mn^{2+} ($E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,19V$), Zn^{2+} ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$), Fe^{2+} ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V$), Co^{2+} ($E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28V$), Ni^{2+} ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,233V$), Sn^{2+} ($E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,141V$), Pb^{2+} ($E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126V$), Fe^{3+} ($E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,036V$)... trong môi trường axit, mà phải chuyển sang môi trường bazơ có $pH > 8$. Khi đó H_2 sẽ được tách ra ở catot sau khi tách kim loại, nhưng còn tùy thuộc vào nồng độ của các kim loại và quá thể thoát ra ở điện cực được chế tạo từ kim loại nào. Cho nên trước khi điện phân tách kim loại, rất cần phải dự đoán và tính toán.

Ngoài ra cũng có thể thay điện cực ở catot làm bằng platin bằng điện cực khác như đồng, thủy ngân...

5.3. Ảnh hưởng của chất tạo phúc

Khi cho thuốc thử có khả năng tạo phúc vào dung dịch điện phân có chứa các ion kim loại, dẫn đến có sự tạo phúc. Sự tạo phúc này làm giảm nồng độ tự do của ion kim loại và do đó làm giảm thế cân bằng (theo phương trình Nernst). Nói cách

khác, khi có sự tạo phức làm chuyển dịch thế cân bằng theo chiều âm ($E_{\text{Cb}(\text{phức})} < E_{\text{Cb}(\text{tự do})}$). Sự chuyển dịch này khác nhau tùy theo quan hệ giữa độ bền của phức kim loại với phối tử. Nếu phức tạo thành có hằng số bền càng lớn chuyển dịch càng nhiều. Ví dụ phức $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ có $\lg\beta_2 = 7,24$ nhỏ hơn $\lg\beta_2 = 19,85$ của phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, nếu khi điện phân thế cân bằng trong trường hợp phức của xianua với bạc(I) chuyển dịch về phía âm nhiều hơn. Ngoài ra, một phối tử có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại, nhưng có độ bền khác nhau. Lợi dụng tính chất này, người ta sử dụng các chất tạo phức để tách bằng điện phân các kim loại có trong hỗn hợp. Ví dụ cho chất tạo phức là NaCN yao hỗn hợp dung dịch có Au^{3+} , Ag^+ và Cu^{2+} , đem điện phân sẽ tách được Ag đầu tiên, sau đó đến Cu và cuối cùng là Au vì $E_{\text{Cb}(\text{Phức-Bạc})} > E_{\text{Cb}(\text{Phức-Đồng})} > E_{\text{Cb}(\text{Phức-Vàng})}$ do có sự tạo phức làm dịch chuyển thế cân bằng về phía thế âm hơn, nhưng sự chuyển dịch này khác nhau. Sự chuyển dịch thế cân bằng của phức Ag^+ ít hơn phức Cu^{2+} và phức Cu^+ lại ít hơn phức Au^{3+} ; vì phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ có $\lg\beta_2 = 19,85$ nhỏ hơn $\lg\beta_4 = 30,3$ của phức $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ và nhỏ hơn $\lg\beta_4 = 56,0$ của $\text{Au}(\text{CN})_4^{3-}$. (Chú ý Cu^{2+} trong môi trường NaCN bị khử xuống Cu^+ trước khi điện phân).

Qua các ví dụ ở trên cho thấy trước khi tách từng kim loại có trong hỗn hợp các ion kim loại bằng điện phân có cho thêm phối tử có khả năng tạo phức, phải nghiên cứu kĩ nên dùng phối tử nào, phù hợp với từng đối tượng hỗn hợp dung dịch chứa những loại ion kim loại nào cho phù hợp, sau đó mới tiến hành thực nghiệm.

Ngoài ra, tốc độ trao đổi electron của ion kim loại và ion phức có thể khác nhau và trong thực tế tách kim loại ở dạng phức thuận tiện hơn việc tách kim loại ở dạng ion hiđrat hoá (ion tự do). Ví dụ, khi điện phân bạc từ dung dịch AgNO_3 ở mật độ dòng bé thì thu được kết tủa ở dạng hạt to hoặc có thể ở dạng hình que, có thể thấy dễ dàng từng tinh thể một. Nhưng nếu điện phân từ dung dịch phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ thì kết tủa thu được rất mịn, dính chặt và sáng bóng. Chính vì vậy phương pháp mạ điện là trường hợp riêng của phương pháp điện phân, tùy thuộc vào mục đích. Nếu mục đích là tách, xác định nồng độ của chất hoặc tách lấy kim loại quý thì phải dùng điện phân đến hết chất, còn mục đích là bao bọc kim loại bằng lớp mỏng kim loại khác để tránh ăn mòn điện hoá ví dụ như mạ ghi đồng, vành xe đạp, xe máy, ô tô... bằng một lớp niken từ dung dịch phức của nó mới đảm bảo dính chặt, mịn và bóng. Các quy trình công nghệ mạ của các nước đều được giữ

bí mật, có công bố trên các tạp chí chuyên ngành chỉ là những nguyên tắc chung chung. Công nghệ mạ cho đến ngày nay phát triển rất mạnh, không chỉ mạ trên kim loại mà mạ mang tính chất trang trí trên giấy, gốm sứ, gỗ,...

5.4. Ảnh hưởng đến dạng kết tủa điện phân

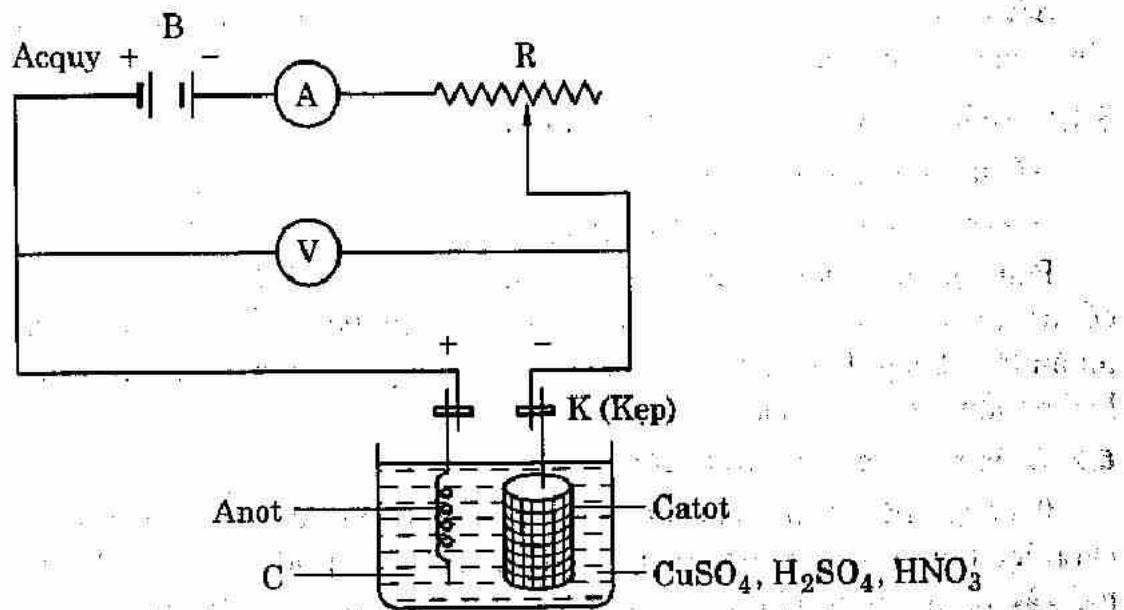
Trong phân tích điện phân, điều quan trọng nhất là phải tách được hoàn toàn kim loại ra khỏi hỗn hợp ở điện cực và kết tủa kim loại tách ra phải không được mất mát trong quá trình xử lý (rửa, sấy khô, cân) thì mới có kết quả phân tích chính xác. Kim loại tách ra có thể ở dạng bột, hạt to hoặc tinh thể hạt nhỏ. Dạng kết tủa tách ra bám vào điện cực phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Một trong những yếu tố quan trọng nhất là mật độ dòng. Nếu điện phân ở mật độ dòng lớn và có khí hidro thoát ra đồng thời với kim loại thì kết tủa tách ra sẽ ở dạng bột xốp, không dính chặt vào điện cực. Chính vì vậy khi điện phân, phải chọn được điều kiện điện phân tối ưu như mật độ dòng phù hợp, nếu điện phân ở môi trường axit thì trước khi điện phân phải cho chất chống phản ứng hoặc chuyển sang điện phân ở môi trường có pH lớn...

6. Các phương pháp điện phân

6.1. Điện phân ở cường độ dòng không đổi

6.1.1. Thiết bị

Gồm một bộ nguồn (nguồn đổi chiều hoặc acquy) B để cung cấp nguồn điện một chiều, ampe kế A để theo dõi dòng điện chạy qua hai cực, vôn kế V để theo dõi nguồn điện cung cấp từ ngoài vào, một bộ biến trở R thay đổi điện trở để có thể giữ cho cường độ dòng không đổi trong suốt quá trình điện phân và bình điện phân C chứa dung dịch cần điện phân và điện cực. Bình điện phân được đặt trong ống điện phân, dưới ống điện phân có một bộ phận điều khiển nhiệt độ, giữa ống điện phân và bộ phận điều khiển nhiệt độ có bộ phận cách điện. Bộ phận điều khiển nhiệt độ vừa có khả năng duy trì nhiệt độ đến nhiệt độ mong muốn còn có tính để khuấy dung dịch khi điện phân. Điện cực sử dụng thường dùng điện cực platin, trong đó catot thường làm dưới dạng lưới để tăng diện tích tiếp xúc, điện cực phụ thường làm từ dây platin. Trước khi điện phân phải rửa sạch điện cực platin bằng axit HNO_3 loãng (2M), sau đó rửa bằng nước cất, sấy khô, và cân trước khi sử dụng (hình 3.4).



Hình 3.4. Sơ đồ máy điện phân ở cường độ dòng không đổi.

6.1.2. Các bước tiến hành

6.1.2.1. Chuẩn bị dung dịch điện phân

Lấy chính xác thể tích dung dịch cần điện phân cho vào bình điện phân, cho axit hoặc bazơ để điều chỉnh môi trường điện phân; thêm chất phụ (chống phân cực) vào dung dịch điện phân để hạn chế phản ứng phụ,...

Sau đó đặt bình điện phân đun nóng trên bếp điện cho đến $50 - 60^{\circ}\text{C}$.

Đặt bình điện phân vào ống điện phân.

6.1.2.2. Tiến hành điện phân

Mắc điện cực và thử cực.

Xoay núm vặn điều khiển biến trở R sao cho kim ampe kế chỉ đúng vào giá trị mình cần.

6.1.2.3. Kết thúc điện phân

Trước khi dừng điện phân phải kiểm tra để đảm bảo tách hết chất ở điện cực. Thủ ion điện phân còn lại bằng phản ứng nhỏ giọt dùng các phản ứng đặc trưng ví dụ điện phân tách đồng dùng thuốc thử kali feroxianua, tách nikken dùng dimetylglioxim, tách cadimi dùng natri sunfua... (chú ý chỉ lấy 2 đến 3 giọt vì nếu chưa hết sẽ gây sai số).

Sau khi điện phân xong, nhấc điện cực ra khỏi dung dịch điện phân và chỉ ngắt điện sau khi đã rửa sạch điện cực bằng nước cất, để tránh hòa tan kết tủa kim loại trở lại.

Sấy khô rồi cân, tính khối lượng kết tủa kim loại đã tách được và nồng độ ion kim loại có trong mẫu đem xác định.

6.1.3. Tính toán xử lý, bao cáo kết quả

- Ghi các kết quả điện phân.
- So sánh kết quả với phương pháp khác (chuẩn độ đo thể tích).

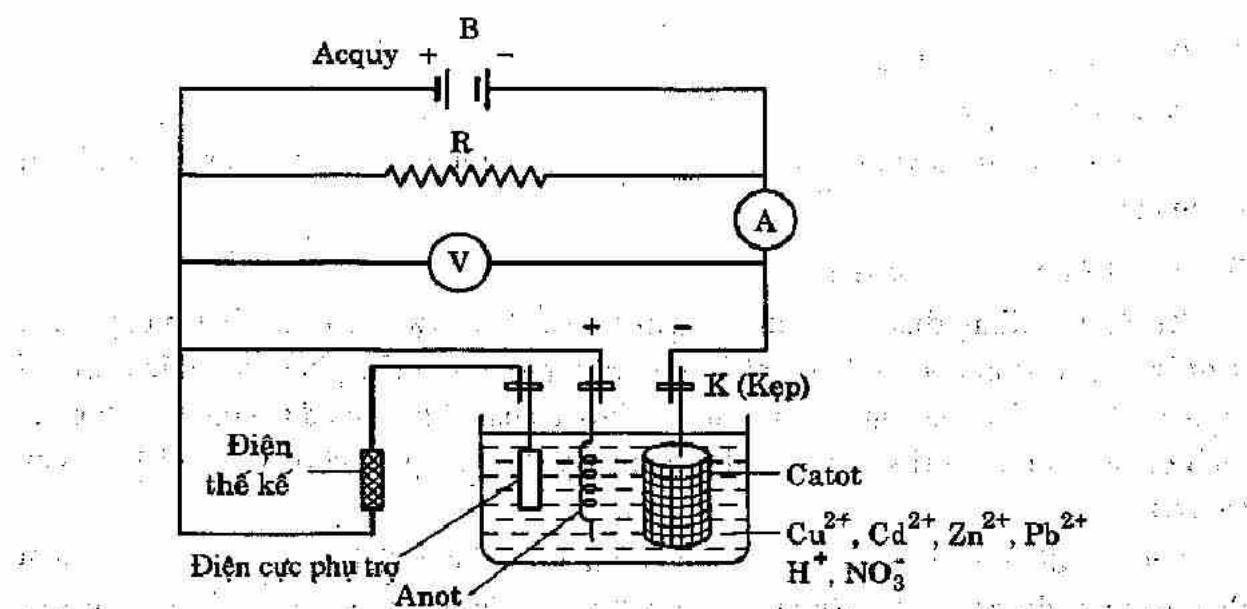
Phương pháp điện phân ở cường độ dòng không đổi là phương pháp điện phân cổ điển, chỉ sử dụng khi đã biết chắc trong dung dịch chỉ có một ion kim loại và muốn tách bằng điện phân để tinh chế lại; không sử dụng được khi tách từng kim loại từ hỗn hợp các ion kim loại.

6.2. Điện phân ở thế không đổi

Phương pháp điện phân ở cường độ dòng không đổi có nhược điểm là thiếu chọn lọc bởi vì để giữ cho cường độ dòng không đổi thì phải tăng thế dẫn đến có thể xảy ra quá trình khử các ion kim loại khác cùng có mặt trong dung dịch khi điện phân hoặc có thể hiđro thoát ra.

Để khắc phục nhược điểm này, người ta nghiên cứu tìm ra phương pháp điện phân ở thế không đổi.

Thiết bị điện phân về cơ bản giống như sơ đồ thiết bị điện phân ở cường độ dòng không đổi, chỉ có khác là lắp thêm một điện cực phụ trợ và nối điện cực này với điện cực chính (ví dụ catot) qua một điện thế kế. Trong quá trình điện phân thế ở điện cực chính vẫn được giữ không đổi (theo dõi qua điện thế kế) bằng cách thay đổi thế qua biến trở R. Trong khi đó thế sẽ thay đổi ở điện cực phụ trợ, như sơ đồ ở hình 3.5.



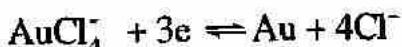
Hình 3.5. Sơ đồ máy điện phân ở thế không đổi

Phương pháp điện phân ở thế cố định có ưu điểm là cho phép tách được các kim loại khác nhau ở trong cùng dung dịch.

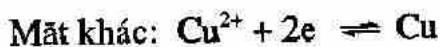
Ví dụ 1: Hãy tính toán điều kiện điện phân tách Au từ dung dịch chứa Au^{3+} 10^{-3}M và $\text{Cu}^{2+} 0,2\text{M}$.

Muốn tách Au cần khống chế sao cho: $E_{\text{Cu}} < E_c < E_{\text{Au}}$.

Giả thiết việc tách vàng được coi là hoàn toàn khi nồng độ của Au^{3+} chỉ còn lại bằng 0,01% nồng độ ban đầu, lúc đó: $[\text{Au}^{3+}] = \frac{0,01}{100} \cdot 10^{-3} = 10^{-7}(\text{M})$



$$\Rightarrow E_{\text{Cb(Au)}} = E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0 + \frac{0,06}{3} \lg 10^{-7} = 0,99 - 0,14 = 0,85 (\text{V})$$



$$\Rightarrow E_{\text{Cb(Cu)}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \lg 2 \cdot 10^{-1} = 0,34 - 0,021 = 0,319 (\text{V})$$

Vậy muốn tách hoàn toàn Au ra khỏi hỗn hợp trên phải khống chế thế catot trong quá trình điện phân sao cho: $0,319\text{V} < E_c < 0,85\text{V}$. Muốn vậy, phải kiểm tra chặt chẽ thế catot trong suốt quá trình điện phân.

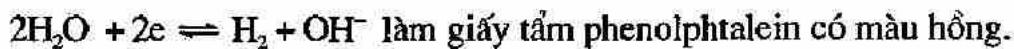
Ví dụ 2: Tiến hành thực nghiệm tách và xác định nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch CuSO_4 bằng điện phân ở cường độ dòng không đổi. Các bước tiến hành như sau:

1. Các bước tiến hành thí nghiệm

a– Chuẩn bị dung dịch điện phân:

Dùng pipet lấy chính xác 10ml dung dịch $\text{CuSO}_4 \text{ C}_x$, thêm 5ml HNO_3 2M và 3ml H_2SO_4 (1 : 4), thêm nước cất vào cốc đã chứa dung điện phân cho đến cách miệng cốc 1cm. Sau đó đặt cốc đun nóng trên bếp điện cho đến $50 - 60^\circ\text{C}$. Nhắc cốc đặt vào ổ điện phân của máy điện phân.

b– *Tiến hành điện phân:* Kẹp hai đầu của hai điện cực platin với hai cực nguồn của máy điện phân. Nối hai cực với nguồn điện xong, tiếp theo là thử cực: lấy một tờ giấy lọc chiều rộng khoảng 4cm, chiều dài 10cm, tẩm ướt bằng KCl 0,1M và phenolphthalein 1%. Sau đó đưa tờ giấy từ dưới lên tiếp xúc với hai cực và bật nguồn điện. Nếu thấy có vầng màu hồng ở chỗ tiếp xúc giữa điện cực lưới platin với giấy chứng tỏ đã mắc đúng cực. Lúc đó ở cực lưới là cực âm xảy ra phản ứng sau:



Thử cực xong, hạ giá đỡ kẹp hai điện xuống cốc điện phân sao cho ngập lưỡi platin.

– Xoay núm vặn điều khiển cường độ dòng sao cho kim điện kế chỉ 0,3A ($I = 0,3\text{A}$) khi đó nếu nhìn vào von kẽ chỉ thể: $U = 2 - 2,2\text{V}$, điện phân trong khoảng 1 giờ 20 phút. Sau đó tiến hành thử đã điện phân hết Cu^{2+} chưa, cách thử như sau: Dùng công tơ hút hoặc pipet lấy cỡ 2 – 3 giọt dung dịch điện phân cho vào ống nghiệm con, thêm 5 giọt dung dịch đệm axetat (axit axetic + natri axetat có $\text{pH} = 4 - 5$) và 3 giọt dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,1M. Nếu còn Cu^{2+} sẽ có kết tủa màu nâu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$:



c – Kết thúc điện phân:

Sau khi đã thử thấy hết Cu^{2+} , không tắt điện, nâng giá điện cực lên cao, tiến hành rửa hai điện cực bằng cách chuẩn bị 3 cốc nước cất, đưa lần lượt ba cốc nước cất từ dưới lên vào rửa các điện cực. Sau đó tắt điện, tháo điện cực ra khỏi giá.

Chú ý: Trong quá trình điện phân nhớ bật các nút đun nóng và nút khuấy từ trên máy điện phân để quá trình điện phân xảy ra nhanh hơn. Sau khi tháo điện cực ra, rửa điện cực lưỡi platin có đồng bám vào bằng axeton (dùng công tơ hút phun). Sau đó hơ cao trên bếp điện cho đến khô, để nguội và mang cân. Hiệu trọng lượng của lưỡi platin trước và sau khi điện phân cho biết lượng đồng đã tách được bằng điện phân. Sau khi cân xong điện cực, hòa tan đồng bám vào lưỡi điện cực trong HNO_3 , 1 : 1 đã đun nóng trước trên bếp điện, sau đó rửa lưỡi điện cực bằng nước cất, cuối cùng rửa bằng axeton và sấy khô.

– Thí nghiệm để so sánh kết quả bằng phương pháp chuẩn độ phức chất:

Dung pipet lấy chính xác 10ml dung dịch $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_x$ (đã lấy để điện phân) cho vào bình chuẩn độ, thêm từng giọt dung dịch amoniac (NH_3) 6M cho đến khi xuất hiện kết tủa và kết tủa tan, ra thêm tiếp 3 giọt NH_3 nữa. Pha loãng dung dịch bằng 30 – 40ml nước cất (nếu đục lại thêm amoniac cho đến tan). Cho báng hạt gạo chỉ thị murexit (1% murexit + 99% NaCl rắn), lắc cho tan chỉ thị, lúc này dung dịch có màu vàng tối. Sau đó đem hỗn hợp dung dịch đi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,05M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang tím hoa cà thì dừng, đọc và ghi thể tích EDTA đã tiêu thụ (làm hai lần để lấy \bar{V}).

2. Tính toán xử lý, báo cáo kết quả

a- Kết quả điện phân:

a_1 là khối lượng của lưới platin trước khi điện phân, a_2 là khối lượng của lưới platin sau khi điện phân. Số gam của Cu xác định được bằng phương pháp khối lượng qua điện phân:

$$g_1 = a_2 - a_1 = 7,5765 - 7,5127 = 0,0638 \text{ gam}$$

b. So sánh kết quả với phương pháp khác (chuẩn độ đo thể tích)

- Nếu đem so sánh với số gam Cu ban đầu (0,064g) thì sai số tương đối mắc phải:

$$q_1 \% = \frac{0,064 - 0,0638}{0,064} \cdot 100\% = 0,31\%$$

- Đổi ra nồng độ mol/l của CuSO_4

$$C_{\text{CuSO}_4}^M = \frac{0,0638 \cdot 1000}{10,64} = 0,09969 \text{ M}$$

- Nếu đem so sánh với nồng độ ban đầu (0,10M) thì sai số tương đối mắc phải:

$$q_1 \% = \frac{0,10 - 0,09969}{0,10} \cdot 100\% = 0,31\%$$

- Kết quả chuẩn độ thể tích: $\bar{V}_{\text{EDTA}} = \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{9,96 + 9,97}{2} = 9,965 \text{ ml}$

- Tính ra nồng độ mol/l của CuSO_4

$$C_{\text{CuSO}_4}^M = \frac{(2 \cdot 0,05 \text{ M} \cdot 9,965)_{\text{EDTA}}}{10,2} = 0,09965 \text{ M}$$

- Nếu đem so sánh với nồng độ ban đầu thì sai số tương đối mắc phải:

$$q_1 \% = \frac{0,10 - 0,09965}{0,10} \cdot 100\% = 0,35\%$$

- Số gam của đồng trong 10ml dung dịch CuSO_4 xác định bằng chuẩn độ là:

$$g_2 = \frac{C_{\text{CuSO}_4}^M \cdot 10 \cdot M_{\text{Cu}}}{1000} = 0,063776 \text{ g}$$

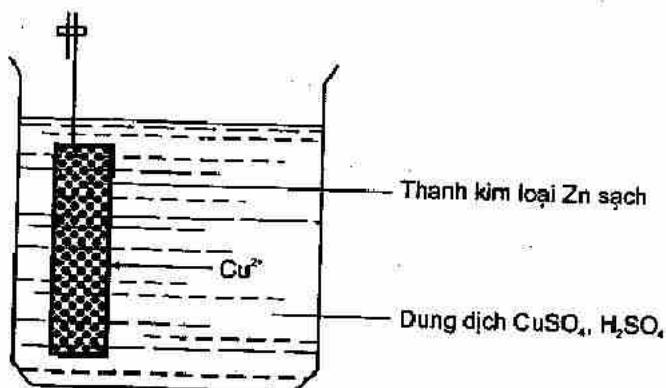
– Nếu đem so sánh với số gam Cu ban đầu thì sai số tương đối mắc phải:

$$q_2 \% = \frac{0,064 - 0,063776}{0,064} \cdot 100 \% = 0,35 \%$$

So sánh thấy g_1 (0,0638g) lớn hơn g_2 (0,063776g), như vậy tách bằng điện phân gần như triệt để. Qua thí nghiệm thực hành này cho thấy có thể dùng phương pháp điện phân để tách được chất và xác định nồng độ trong dung dịch bằng phương pháp khối lượng.

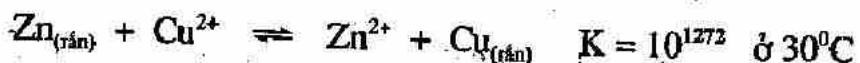
7. Nội điện phân (sự tự điện phân hay điện phân bên trong)

Khi nhúng thanh kim loại hoạt động mạnh (Zn) vào dung dịch muối của kim loại hoạt động yếu hơn (CuSO_4), sau một thời gian thấy trên bề mặt của kim loại hoạt động mạnh phủ một lớp bột kim loại hoạt động yếu hơn bám vào (hình 3.6).



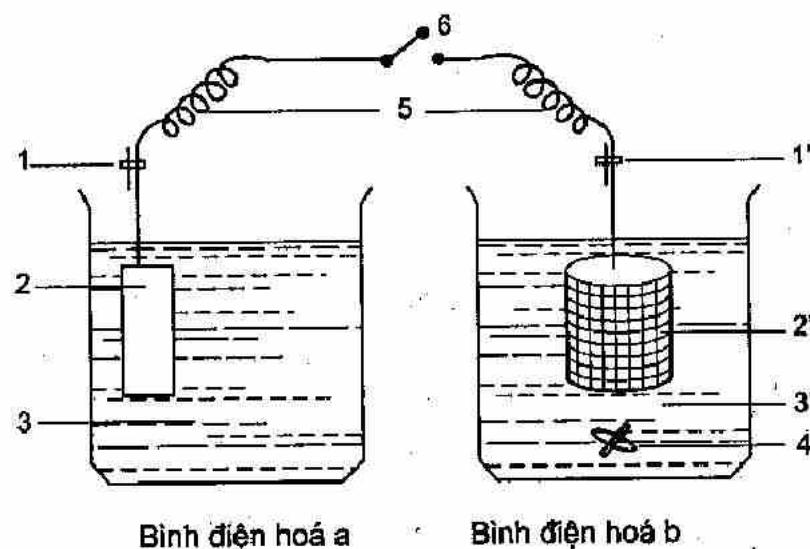
Hình 3.6. Bình điện hoá nội điện phân

Như vậy trong pin điện hay nguyên tố điện hoá kín không cần có nguồn điện áp đặt từ bên ngoài vào vẫn tách được kim loại hoạt động yếu hơn là do năng lượng của nguyên tố điện hoá. Như đã trình bày ở phần 3.2 *Chương 1*, đối với pin điện ngược với quá trình điện phân anot là cực âm (-), catot là cực dương (+). Anot chính là thanh kim loại Zn, cation Cu^{2+} khuếch tán đến anot nhận electron trở thành kim loại bám vào thanh kẽm theo phản ứng:



Trước khi cân bằng được thiết lập, trên thực tế thực nghiệm cho thấy hầu hết cation Cu^{2+} được tách khỏi dung dịch, bám vào thanh Zn (anot). Hiện tượng này được gọi là *sự nội điện phân* (sự tự điện phân hay điện phân bên trong).

Để ứng dụng hiện tượng nội điện phân vào phép phân tích điện phân khối lượng, thiết bị được lắp đặt như hình 3.7.



Hình 3.7. Thiết bị sử dụng để tách kim loại bằng phương pháp nội điện phân

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Kẹp thanh kim loại | 1'. Kẹp điện cực lưỡi Pt |
| 2. Thanh kim loại Zn sạch | 2'. Điện cực lưỡi Pt |
| 3. KCl 2M, H ⁺ | 3'. H ₂ SO ₄ 1M, HNO ₃ 1M, CuSO ₄ C _x = ? |
| 4. Con khuấy từ | 6. Công tắc điện |
| 5. Dây dẫn điện | |

Thiết bị nội điện phân gồm 2 bình điện hoá, bình a chứa dung dịch chất điện giải trơ KCl trong môi trường axit, thanh kim loại hoạt động mạnh hơn (Zn) sạch được nhúng vào dung dịch này làm anot.

Bình b chứa dung dịch muối của kim loại hoạt động yếu hơn cần xác định nồng độ bằng nội điện phân khối lượng. Ví dụ lấy chính xác Vml CuSO₄, C_x, 2ml H₂SO₄ 1M, 2ml HNO₃ 1M. Nhúng điện cực lưỡi platin đã được cân trước bì (g₀ gam) chìm hẳn lưỡi điện cực vào dung dịch nội điện phân, bật công tắc cho liền mạch, từ lúc này nội điện phân được bắt đầu cho đến khi tách hoàn toàn Cu²⁺ khỏi dung dịch. Sau thời gian nội điện phân khoảng 1 giờ, thử xem trong dung dịch lượng Cu²⁺ đã hết chưa và các bước tiếp theo như ví dụ 2 phần 6.2 chương 3.

Cho đến nay người ta nghiên cứu, tách định lượng thành công và công bố một số kim loại được tách định lượng ở anot (-) ghi trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Ứng dụng thành công sự nội điện phân tách được một số kim loại

TT	Kim loại xác định	Kim loại cần trả không ảnh hưởng	Anot
1	Ag ; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,79\text{V}$	Cu ; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$ Fe ; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,036\text{V}$ Ni ; $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,233\text{V}$ Zn ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$	Cu, CuSO ₄ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$
2	Cu ; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$	Zn ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$ Ni ; $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,233\text{V}$	Zn, ZnCl ₂ $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$
3	Bi ; $E_{\text{BiO}^+, \text{Bi}}^0 = 0,32\text{V}$	Mg ; $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$	Mg, MgCl ₂ $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$
4	Pb ; $E_{\text{Pb}^2+/ \text{Pb}}^0 = -0,126\text{V}$	Zn ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$	Zn, ZnCl ₂ $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$
5	Ni ; $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,233\text{V}$	Mg ; $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$	Mg, MgSO ₄ $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$
6	Co ; $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = 0,33\text{V}$	Mg ; $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$	Mg, NH ₄ Cl, HCl $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$
7	Cd ; $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402\text{V}$	Zn ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$ Mg ; $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$	Zn, ZnCl ₂ $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$
8	Zn ; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$	Mg ; $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$	Mg, NH ₄ Cl, HCl $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37\text{V}$

Muốn tách được sản phẩm ở anot bằng phương pháp nội điện phân phải thực hiện một số điều kiện sau:

- Chọn được anot (-) thích hợp để loại trừ kết tủa đồng thời của các cation cần cùng với cation kim loại cần nội điện phân ($E_{\text{Ox/Kh}}^{\text{Cb}}$ kim loại cần nhỏ hơn $E_{\text{Ox/Kh}}^{\text{Cb}}$)

của kim loại cần tách bằng nội điện phân hoặc $E_{Ox/Kh}^0$ kim loại cần nhỏ hơn $E_{Ox/Kh}^0$ của kim loại cần tách bằng nội điện phân).

– Kim loại làm anot phải có $E_{Ox/Kh}^{Cb}$ nhỏ hơn $E_{Ox/Kh}^0$ của kim loại cần tách bằng nội điện phân hay ($E_{Ox/Kh}^0$ nhỏ hơn $E_{Ox/Kh}^{Cb}$ của kim loại cần tách bằng nội điện phân).

– Bình điện hoá phải có điện trở nhỏ (IR nhỏ) để thực hiện nội điện phân nhanh.

Phương pháp nội điện phân có những ưu điểm sau:

– Không cần khống chế thế catot như phương pháp điện phân thông thường.

– Có độ chọn lọc cao, ví dụ nếu chọn Pb làm anot để tách Cu^{2+} trong $CuSO_4$, sẽ loại trừ ảnh hưởng cản trở của tất cả các kim loại có thế $E_{Ox/Kh}^{Cb} < E_{Pb^{2+}/Pb}^0 \approx E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126V$. Như vậy sự có mặt của Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} và Mg^{2+} cùng với Cu^{2+} sẽ không ảnh hưởng.

Ngoài những ưu điểm trên, *phương pháp còn có những nhược điểm sau:*

– Tốc độ tách kết tủa ở anot rất chậm, phải kéo dài vài giờ mới tách hết kim loại, chỉ thích hợp với công nghệ mạ kim loại quý lên các đồ trang sức.

– Tốc độ nội điện phân chậm là do ma sát trong của nguyên tố điện hoá lớn và điện trở bình điện hoá lớn. Để khắc phục cần nghiên cứu chế tạo thiết bị sao cho bình điện hoá có điện trở tối thiểu nhất (IR bé nhất).

– Ngoài ra sử dụng các điện cực có diện tích bề mặt lớn kết hợp với tăng nhiệt độ đến $40 - 50^\circ C$ trước khi nối mạch nội điện phân, khuấy trộn bằng quay cực hay khuấy từ và thêm chất điện giải trơ vào dung dịch nội điện phân với nồng độ lớn hơn từ 50 lần trở lên so với nồng độ chất nội điện phân.

BÀI TẬP CHƯƠNG 3

1. a. Tính điện áp phân cực của dung dịch Ag_2SO_4 0,01M trong H_2SO_4 1,0M.
 b. Nếu chuyển hết ion bạc vào phức nồng độ cân bằng của nó sau khi kết tủa còn 10^{-10} ion-g/l thì lúc đó thế phân cực của nó giảm bao nhiêu von và bao nhiêu lần? Giả thiết trong suốt quá trình điện phân nồng độ $[\text{H}^+]$ = 2 ion-g/l.
 c. Khi H_2 có thoát ra, trước đó bạc bị kết tủa hoàn toàn hay không?

Cho biết:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,40\text{V}; \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,50\text{V}$$

Đáp số: a. $U = 0,9578\text{V}$ có kể đến quá thế.

b. Giảm: $0,69 - 0,210 = 0,48\text{ (V)}$; $0,69 : 0,21 = 3,29$ lần.

c. Bạc đã kết tủa hoàn toàn $[\text{Ag}^+] = 10^{-22}\text{ ion-g/l}$.

2. Thế của hỗn hổng magie (Mg) với thuỷ ngân trong dung dịch MgSO_4 0,0010M, nồng độ $[\text{H}^+]$ = 10^{-10} ion-g/l là $-1,46\text{V}$.

Tính nồng độ $[\text{Mg}^{2+}]$ khi bắt đầu có H_2 thoát ra.

Cho biết: $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,50\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Hg})} = -1,0\text{V}$.

Đáp số: $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-74} = 3,98 \cdot 10^{-8}\text{ ion-g/l}$.

3. Điện phân dung dịch $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0M trong HClO_4 1,0M bằng hai điện cực Pt.

a. Hãy tính điện áp đặt vào hai cực để có điện phân xảy ra.

b. Tính điện áp cần đặt vào 2 cực khi điện phân dung dịch $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,00010M trong dung dịch đậm có $\text{pH} = 5$.

Cho biết ở 25°C : $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{V}$; $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}$;

$\eta_{\text{Pb}(\text{Pt})} = -0,0002\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,0010\text{V}$; $\eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,478\text{V}$.

Đáp số: a. Hiđro bị điện phân trước $U = 1,709\text{V}$.

b. Chì bị điện phân trước $U = 1,6612\text{V}$.

4. Hãy thiết lập điều kiện tách Ag từ dung dịch chứa AgNO_3 0,01M và CuSO_4 2M. Giả thiết việc tách bạc được xem như hoàn toàn khi nồng độ của bạc còn lại 0,01% của nồng độ ban đầu.

Cho biết: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,779\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$ ở 25°C .

Đáp số: $E_{\text{Cu}} = 0,349\text{ V} < U < E_{\text{Ag}} = 0,425\text{V}$.

5. Điện phân dung dịch CuSO_4 0,05M trong môi trường H_2SO_4 0,50M dùng điện cực platin.

- Tính điện áp tối thiểu phải đặt lên hai điện cực để xảy ra điện phân được.
- Nếu kết thúc điện phân khi nồng độ đồng chỉ còn 0,01% so với nồng độ ban đầu thì điện áp đặt vào hai cực khi điện phân lúc này bằng bao nhiêu? Biết rằng nồng độ ion H^+ trong dung dịch thay đổi không đáng kể. Độ giảm thế (IR) của bình điện phân là 0,50V.

Cho biết ở 25°C :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}; \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,30\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,50\text{V}.$$

Đáp số: a. $U = 1,928\text{ V}$; b. $U = 2,046\text{ V}$.

6. Điện phân hỗn hợp dung dịch chứa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M trong dung dịch KCN 0,40M thì thế cân bằng của điện cực Cu^{2+}/Cu bằng $-0,97\text{V}$ và thế cân bằng của điện cực Cd^{2+}/Cd bằng $-0,87\text{V}$.

- Khi không có KCN có thể điện phân, tách hoàn toàn Cu^{2+} khi có Cd^{2+} được không?
- Kim loại nào sẽ tách ra trước khi có KCN 0,40M?
- Tính nồng độ ion Cd^{2+} trong dung dịch KCN 0,40M khi thế cân bằng catot bằng $-0,97\text{V}$. Giả thiết tất cả Cd^{2+} có trong dung dịch dưới dạng $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ và nồng độ KCN được giữ cố định trong suốt thời gian điện phân.

Cho biết ở 25°C : $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,43\text{V}$.

Đáp số: a. $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-27,1} < 10^{-7}\text{ ion-g/l}$.

b. Cadimi tách ra trước đồng.

c. $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 10^{-4,3} = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ ion-g/l} > 10^{-6}\text{ ion-g/l}$.

7. 1) Điện phân dung dịch chứa CuSO_4 0,10M và CoSO_4 0,10M trong axit H_2SO_4 0,5M, dùng điện cực Pt với dòng điện $I = 0,20\text{A}$.

- Viết các phản ứng xảy ra ở các điện cực và tính điện áp phân cực (điện trở của bình điện phân bằng $1,25\Omega$).
 - Có thể tách ion Cu^{2+} ra khỏi Co^{2+} được không?
- 2) Nếu điện phân dung dịch CuSO_4 0,10M và CoSO_4 0,10M có chứa NaCN 1,0M thì kim loại nào sẽ tách ra trước? Biết thế cân bằng của đồng trong NaCN bằng $-0,90\text{V}$ và của coban là $-0,75\text{V}$. Có thể tách coban ra khỏi đồng được không nếu tất cả ion Co^{2+} trong dung dịch tồn tại dưới dạng phức $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$ và nồng độ NaCN được giữ cố định bằng 1M trong thời gian điện phân?

Cho biết ở 25°C : $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,28\text{V}$, $\eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,52\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -1,0\text{V}$.

Coi tách hoàn toàn khi nồng độ ion kim loại còn lại $< 10^{-6}$ ion-g/l. Đối với H_2SO_4 có $K = 10^{-2}$.

Đáp số: 1) a. $h = 0,32M$ thì: $1,6603\text{V}$ hoặc $h = 0,51M$ thì: $1,6723\text{V}$.

b. Tách được $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-22,03}$ ion-g/l.

2) $[\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}] = 10^{-6,1} = 7,94 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l $< 10^{-6}$ ion-g/l.

8. 1) Điện phân dung dịch chứa CuSO_4 0,10M và CdSO_4 0,10M trong axit H_2SO_4 0,5M ở 25°C , dùng điện cực Pt với dòng điện $I = 0,20\text{A}$.
- Viết các phản ứng xảy ra ở các điện cực và tính điện áp đặt vào hai cực để có điện phân xảy ra (diện trở của bình điện phân bằng $1,2\Omega$).
 - Có thể tách ion Cu^{2+} ra khỏi Cd^{2+} được không?
 - Nếu điện phân dung dịch CuSO_4 0,10M và CdSO_4 0,10M có chứa NaCN 1,0M thì kim loại nào sẽ tách ra trước? Biết thế cân bằng của đồng bằng $-0,96\text{V}$ và của cadimi là $-0,77\text{V}$. Có thể tách cadimi ra khỏi đồng được không nếu tất cả ion Cd^{2+} trong dung dịch tồn tại dưới dạng phức $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ và nồng độ NaCN được giữ cố định bằng 1M trong thời gian điện phân?

Cho biết ở 25°C :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}; E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}$$

$$\eta_{\text{Cu}(\text{Pt})} = -0,0545\text{V}; \eta_{\text{Cd}(\text{Pt})} = -0,0085\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,52\text{V}; \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -1,0\text{V}.$$

Coi tách hoàn toàn khi nồng độ ion kim loại còn lại $< 10^{-6}$ ion-g/l. Đối với H_2SO_4 có $pK = 2$.

Đáp số: 1) a. $0,256\text{V} > -0,440\text{V}$; b. Tách được $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-24,6}$ ion-g/l

2) $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 10^{-7,44} = 3,63 \cdot 10^{-8}$ ion-g/l $< 10^{-6}$ ion-g/l.

9. Cho dòng điện đi qua dung dịch điện phân gồm: $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,10M và $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,01M trong dung dịch đậm có $\text{pH} = 4$. Dùng hai điện cực platin.
- Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở hai điện cực, dự đoán hiện tượng xảy ra.
 - Nếu kết thúc điện phân khi $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$ ion-g/l thì điện áp tác dụng lên hai điện cực phải bằng bao nhiêu? (Coi điện trở của bình điện phân và quá thế không thay đổi trong quá trình điện phân).
 - Khi khí H_2 thoát ra thì chỉ đã tách ra hoàn toàn chưa?
- Tại thời điểm đó chỉ đã tách ra được bao nhiêu %?

d. Tính thời gian điện phân, khi ngừng điện phân ở catot, lượng chì tách ra được 0,414g.

Cho biết: Pb = 207; độ giảm thế của bình điện phân là 0,35V; I = 0,2A và ở 25°C: $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,0297\text{V}$;

$$\eta_{\text{Pb}(\text{Pt})} = -0,0005\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}; \eta_{\text{Zn}(\text{Pt})} = -0,0006\text{V};$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,478\text{V}.$$

Đáp số: a. Thứ tự điện phân: chì, hidro, kẽm; b. 2,0705V;
c. Chì chưa tách ra hoàn toàn $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4,66}\text{ion-g/l}$;
d. 32 phút 10 giây.

10. Cho dòng điện 0,3A đi qua dung dịch điện phân gồm: $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0,10M; $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,10M; $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,01M trong dung dịch được duy trì ở pH = 4. Dùng hai điện cực platin.

- a. Từ các phản ứng xảy ra ở hai điện cực, hãy dự đoán hiện tượng xảy ra.
b. Nếu dùng điện phân khi $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}\text{ ion-g/l}$ thì điện áp tác dụng lên hai điện cực phải bằng bao nhiêu? (Coi điện trở của bình điện phân và kết quả thế không thay đổi trong quá trình điện phân).
c. Xác định nồng độ $[\text{Pb}^{2+}]$.
d. Tính lượng chì tách ra ở catot khi điện phân được 40 phút.

Cho biết ở 25°C:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{V}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}; \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,0297\text{V};$$

$$\eta_{\text{Pb}(\text{Pt})} = -0,0005\text{V}; E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,402\text{V}; \eta_{\text{Zn}(\text{Pt})} = -0,0006\text{V};$$

$$\eta_{\text{Pb}(\text{Pt})} = -0,0005\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V};$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,478\text{V}; \eta_{\text{Zn}(\text{Pt})} = -0,0006\text{V}; \eta_{\text{Cd}(\text{Pt})} = -0,0085\text{V}.$$

Đáp số: a. Thứ tự điện phân: chì, hidro, cadimi, kẽm; b. 1,691V
c. Tách chì hoàn toàn $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3,91}\text{ion-g/l}$; d. 0,7722g.

11. Điện phân dung dịch $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0M giữa hai điện cực platin.
- a. Trong môi trường HClO_4 1,0M. Viết các phản ứng xảy ra ở điện cực. Tính điện áp đặt vào hai cực để có điện phân xảy ra.
b. Tính pH tối thiểu cần thiết lập để điện phân dung dịch $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0M trên

sao cho ion Pb^{2+} kết tủa hoàn toàn ở catot (Coi nồng độ của chì bằng 10^{-6} ion-g/l mà không có hiđro thoát ra).

Cho biết:

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13V; E_{O_2/2H_2O}^0 = 1,23V; \eta_{O_2(Pt)} = 0,43V; \eta_{Pb(Pt)} = -0,0012V;$$

$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0,0V; \eta_{H_2(Pt)} = -0,0680V.$$

$$\text{Đáp số: a. } U = 1,728V; b. pH = 5,2237$$

12. Cho dung dịch có chứa hỗn hợp $AgNO_3$ 0,110M và $Cu(NO_3)_2$ 1,100M.

- a. Hãy tính thế tác dụng lên điện cực để đồng không tách ra được
- b. Tính nồng độ của ion kim loại bạc trong dung dịch tại thời điểm đó.
- c. Tính thế phải thiết lập để kết tủa được 98,99% bạc.

Cho biết: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V; E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,78V$

$$\text{Đáp số: a. } E_c > E_{Cu} = 0,34V. \text{ b. } [Ag^+] = 10^{-44} = 3,63 \cdot 10^{-8} \text{ ion-g/l.}$$

$$c. E_{Catot} = 0,606V.$$

13. Điện phân 100ml dung dịch $AgClO_4$ 0,030M khi có $HClO_4$ 0,01M dùng điện cực platin phẳng và có $I = 0,30A$.

- a. Tính điện áp tối thiểu để có quá trình điện phân.
- b. Tính lượng sản phẩm tách ra tại catot nếu thời gian điện phân là 10 phút.
- c. Tính pH của dung dịch sau khi điện phân 10 phút.

Cho biết: Điện trở của bình điện phân là $1,7\Omega$; $Ag = 108$.

$$E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80V; E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23V; \eta_{O_2(Pt)} = 0,478V; \eta_{H_2(Pt)} = -0,068V.$$

$$\text{Đáp số: a. } U = 1,39V; b. 0,1996g; c. pH = 1,54.$$

14. Người ta điện phân 100ml dung dịch $Fe(NO_3)_3$ 0,022M trong HNO_3 0,02M dùng điện cực platin với cường độ dòng $I = 0,20A$.

- a. Hãy tính điện áp tối thiểu để có quá trình điện phân.
- b. Tính số gam của Fe tách ra ở catot sau 13 phút điện phân.
- c. Tính pH của dung dịch trước và sau khi điện phân 13 phút.

Cho biết: Điện trở của bình điện phân là $1,42\Omega$; $Fe = 56$; ở $t = 25^\circ C$:

$$E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,0360V; E_{O_2/2H_2O}^0 = 1,23V; \eta_{O_2(Pt)} = 0,478V$$

$$\eta_{H_2(Pt)} = -0,068V; \eta_{Fe(Pt)} = -0,0012V; p_{O_2} = 1\text{ atm}; p_{H_2} = 1\text{ atm}.$$

$$\text{Đáp số: a. } U = 1,9596V; b. 0,03018g; c. pH_{Tr} = 1,699; pH_{Sau} = 1,595.$$

15. Người ta điện phân 100ml dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,012M trong HNO_3 , 0,015M dùng điện cực platin với cường độ dòng $I = 0,15\text{A}$.

a. Hãy tính điện áp tối thiểu để có quá trình điện phân.

b. Nếu đo pH của dung dịch đang điện phân được giá trị bằng 1,60 thì đã điện phân tách được bao nhiêu gam sắt và đã điện phân được bao nhiêu thời gian?

Cho biết: Điện trở của bình điện phân là $1,40\Omega$; $\text{Fe} = 56$; $t = 25^\circ\text{C}$.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,0360\text{V}; E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}; \eta_{\text{O}_2(\text{Pt})} = 0,478\text{V}$$

$$\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = -0,068\text{V}; \eta_{\text{Fe}(\text{Pt})} = -0,0012\text{V}; p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}; p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}.$$

Đáp số: a. $U = 1,885\text{V}$;

b. $0,018853\text{ g}$; 650 giây tương ứng; 10 phút 50 giây.

Chương 4

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CỰC PHỐ

Heyrovsky phát minh ra phương pháp phân tích cực phổ vào năm 1922; ông được nhận giải thưởng Nobel Hoá học năm 1959. Đây là một phương pháp sâu sắc về mặt lí thuyết và được ứng dụng rộng rãi về mặt thực tiễn, đặc biệt là hoá học phân tích. Ưu điểm cơ bản của phương pháp cực phổ là với thiết bị tương đối đơn giản, thao tác không phức tạp có thể phân tích nhanh, nhạy, chính xác hàng loạt hợp chất vô cơ và hữu cơ mà không cần tách riêng chúng khỏi các thành phần hỗn hợp. Trong nghiên cứu điện hoá, cực phổ là một phương pháp đứng đầu. Ngày nay, phương pháp cực phổ đã đi sâu vào các ngành Vật lí, Sinh học, Địa lí – địa chất, Môi trường, Y dược học, Pháp y,...

1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích cực phổ dựa trên quá trình phân cực trên catot giọt thuỷ ngân. Dựa trên nguyên tắc này, năm 1922, Heyrovsky và Kuta đã chế tạo ra máy cực phổ đầu tiên có các bộ phận như sau:

1.1. Sơ đồ, cấu tạo các bộ phận của máy cực phổ cổ điển (hình 4.1)

Cũng như các phương pháp điện hoá khác luôn luôn có ba bộ phận:

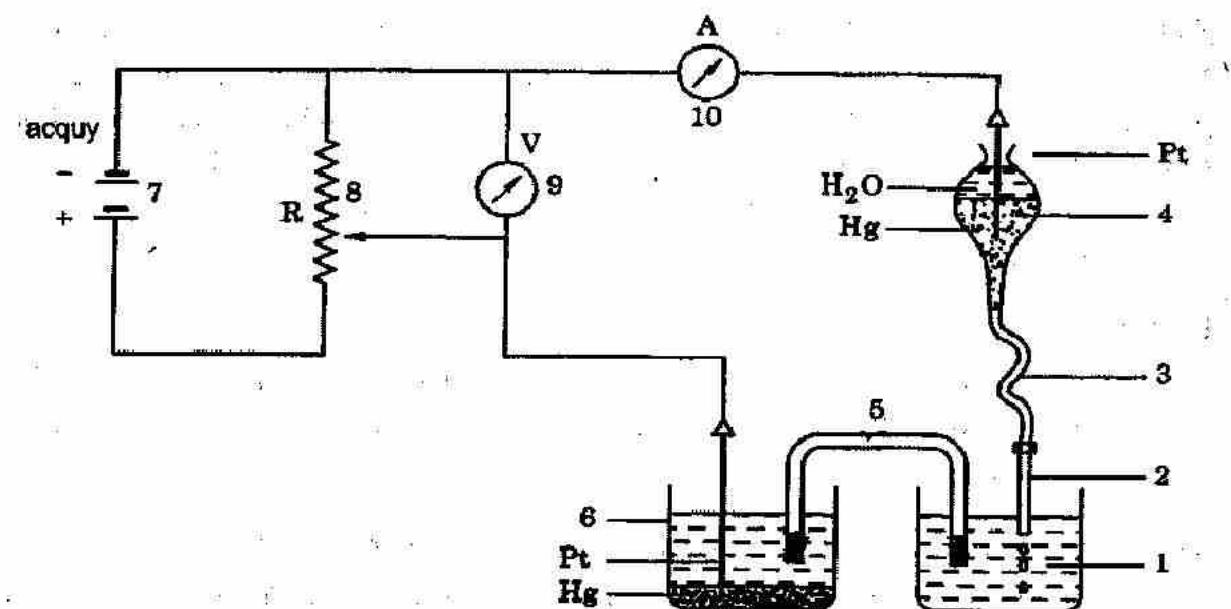
Bình điện hoá: Chứa chất cần điện phân có nồng độ rất nhỏ cỡ từ 10^{-3} đến 10^{-6} mol/l, trong đó cần có mặt chất điện li trơ có nồng độ lớn hơn ít nhất 50 lần nồng độ chất điện phân để đảm bảo quá trình khuếch tán của chất điện phân tới điện cực làm việc và được cắm vào bình điện phân một bộ điện cực.

Bộ điện cực: Gồm một điện cực so sánh là điện cực không bị phân cực: điện cực đáy thuỷ ngân, điện cực calomen hoặc điện cực bạc–bạc clorua. Để làm điện cực so sánh, người ta dùng anot thuỷ ngân, gồm một lớp thuỷ ngân đặt trong bình điện phân có chứa nồng độ lớn ion Cl^- . Diện tích bề mặt anot lớn gấp hàng trăm lần diện tích bề mặt catot. Điện cực kia là điện cực làm việc (chỉ thị) là điện cực bị phân cực, có diện tích bề mặt rất nhỏ, tính bằng một vài mm^2 . Cực phổ cổ điển dùng điện cực giọt thuỷ ngân làm catot.

Điện cực giọt thuỷ ngân: Gồm phần cơ bản là một mao quản được chế tạo từ thủy tinh có chiều dài từ 10 đến 12cm với đường kính trong khoảng 0,05mm đến 0,06mm, một bâu thuỷ ngân và dây polietilen dày, chắc dùng để nối bâu thuỷ ngân với mao quản. Bâu thuỷ ngân được kẹp chắc lên giá. Dây polietilen cho phép nâng bâu lên hoặc hạ xuống để điều chỉnh chiều cao cột thuỷ ngân. Chiều cao cột thuỷ

ngân được tính từ mặt thoáng của thủy ngân trong bầu tới đầu mút mao quản. Thường chiều cao cột thủy ngân được điều chỉnh để được chu kì giọt từ 3 đến 5 giây/giọt. Giữa dây polietilen và mao quản thường lắp một khoá thủy tinh tốt để khoá thủy ngân khi không đo cực phổ. Khoá thủy tinh nên lắp gần mao quản để khi khoá, thủy ngân chỉ còn chảy tiếp một ít giọt.

Bộ phận máy đo, ghi: Bao gồm một nguồn điện một chiều được cung cấp từ acquy từ 0V đến -2V, một dây điện trở rất chính xác hay biến trở R, một vôn kế và điện kế nhạy đến 10^{-9} A.



Hình 4.1. Sơ đồ nguyên tắc của máy cực phổ

1. Bình điện hoá chứa dung dịch $\text{CuCl}_2 10^{-4}\text{M}$, $\text{KCl } 0,01\text{M}$;
2. Mao quản (thủy tinh $l = 10 \div 12 \text{ cm}$) catot giọt Hg;
3. Dây polietilen dẫn Hg;
4. Bầu thủy tinh đựng Hg;
5. Cầu nối chứa $\text{KCl } 0,1\text{M}$;
6. Bình đựng Hg sạch làm điện cực anot đáy;
7. Acquy;
8. Biến trở R;
9. Vôn kế;
10. Ampe kế.

1.2. Nội dung của phương pháp

Vận hành máy cực phổ rất đơn giản: Dòng điện từ acquy (7) với điện áp từ $0,2 \div 2\text{V}$ đi qua một biến trở R, nhờ biến trở R có thể lựa chọn thế E cần thiết để đưa vào bình điện phân. Thế được đọc chính xác trên vôn kế (9), dòng được theo dõi ở ampe kế (10).

Nội dung của phương pháp cực phổ là theo dõi sự phụ thuộc dòng I vào sự biến thiên thế E theo chiều âm dần (gọi là quét thế với tốc độ biến đổi thế $0,1 \text{ V/giây}$)

và ghi sự thay đổi cường độ dòng đọc trên ampe kế, trong quá trình điện phân khi các chất chuyển đến điện cực chỉ bằng khuếch tán. Máy cực phổ lúc mới ra đời thì đo từng điểm, các máy thế hệ sau có bộ ghi tín hiệu tự động cho phép thu được cực phổ dò, như biểu diễn trên hình 4.2. Nếu dung dịch chỉ chứa chất điện li trơ (gọi là nền), đường cong $I = f(E)$ có dạng như đường 1, gọi là *đường nền*. Đường nền là đường hâu như thẳng ở một khoảng thế rộng, đoạn cuối dòng tăng mạnh, đó là sự phân hủy của cation nền, ví dụ nền là dung dịch KCl, kim loại kiềm: $K^+ + e \rightarrow K^0 (Hg^0)$ ở $-2,0V$. Với môi nền, bắt đầu là sự phân hủy của dung môi (thường là nước) và kết thúc là sự phóng điện của cation nền, thường là cation kim loại kiềm. Đó là khoảng điện hoạt của nền, phụ thuộc vào bản chất nền, pH và điện cực làm việc đã chọn.

Nếu ngoài chất điện li trơ dung dịch còn có thêm một chất điện hoạt, ví dụ như ion Cu^{2+} , bình điện phân được đuổi hết sạch khí oxi.

Khi điện phân, điện áp tác dụng U gồm các thành phần:

$$U = E_a - E_c + IR \quad (4.1)$$

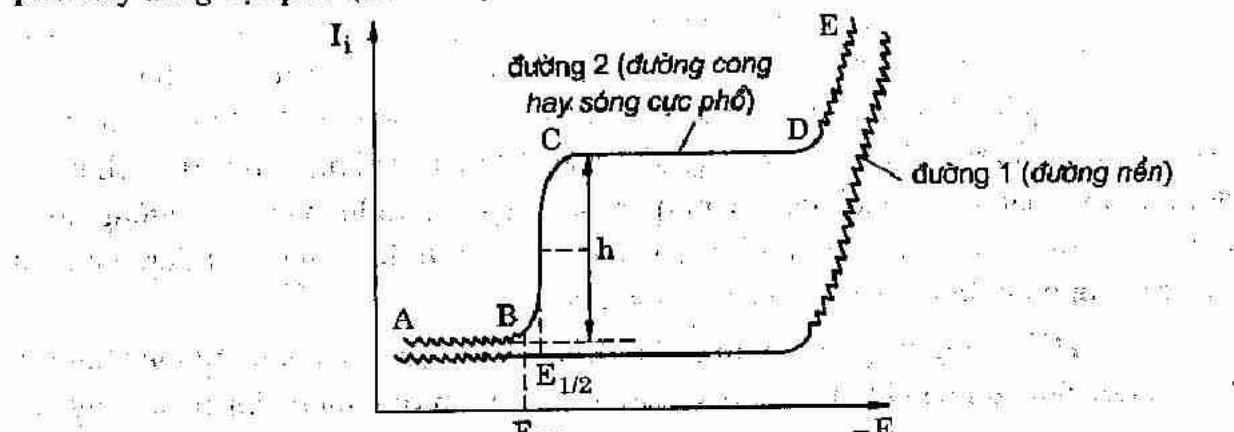
Điện trở của hệ không đáng kể vì nồng độ chất điện li trơ trong bình điện phân tương đối lớn nên độ giảm thế IR thường không đáng kể.

Điện tích anot rất lớn nên mật độ dòng anot rất bé và khi thay đổi điện áp U trong giới hạn nhất định thì mật độ dòng anot coi như không đổi và do đó thế anot (E_a) hầu như không thay đổi. Trái lại, do diện tích của catot rất bé, mật độ dòng catot lớn. Vì vậy có thể coi toàn bộ điện áp tiêu thụ cho quá trình phân cực ở catot:

$$U = -E_c \quad (4.2)$$

Ngược lại, nếu sử dụng quá trình phân cực ở anot là điện cực giọt thủy ngân thì $U = E_a$ (4.3), nhưng ít được sử dụng.

Người ta nhận được đường cong có dạng như đường 2, gọi là *đường cong cực phổ hay sóng cực phổ* (hình 4.2).



Hình 4.2. Đường cong cực phổ (sóng) của $CuCl_2 10^{-4}M$ trong $KCl 0,01M$

Trên đường cong (sóng) cực phổ ta thấy:

Đoạn AB: Dòng bằng không (theo lí thuyết), lúc này ion Cu^{2+} chưa có đủ năng lượng hoạt hoá để vượt qua hàng rào năng lượng và trao đổi electron với điện cực giọt thuỷ ngân. Thực tế phần AB không nằm ngang mà có hướng tăng dần theo chiều âm vì có dòng dư. Dòng dư xuất hiện là do những nguyên nhân sau:

a. Do có một phần rất nhỏ ion Cu^{2+} ngẫu nhiên có đủ năng lượng hoạt hoá đi vào trao đổi electron với điện cực và do có sự khử các tạp chất có thể có trong dung dịch (ví dụ Cd^{2+} , Fe^{3+} hoặc oxi).

b. Do sự tích điện lớp điện kép ở bề mặt giọt thuỷ ngân dẫn đến luôn luôn có dòng tự điện.

Dòng dư có giá trị không lớn lắm, vào cỡ $10^{-7} A$.

Đoạn BC: Dòng tăng đột ngột, bắt đầu từ thế E_{ph} phần lớn ion Cu^{2+} đạt đủ năng lượng hoạt hoá và sự trao đổi electron trở nên mạnh mẽ: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu(Hg)$, E_{ph} gọi là *thế phản hủy* của ion Cu^{2+} , phụ thuộc vào bản chất của chất điện hoạt, bản chất của điện cực làm việc, nồng độ và phụ thuộc vào phương pháp đo.

Đoạn CD: Dòng không tăng nữa, đồ thị nằm ngang.

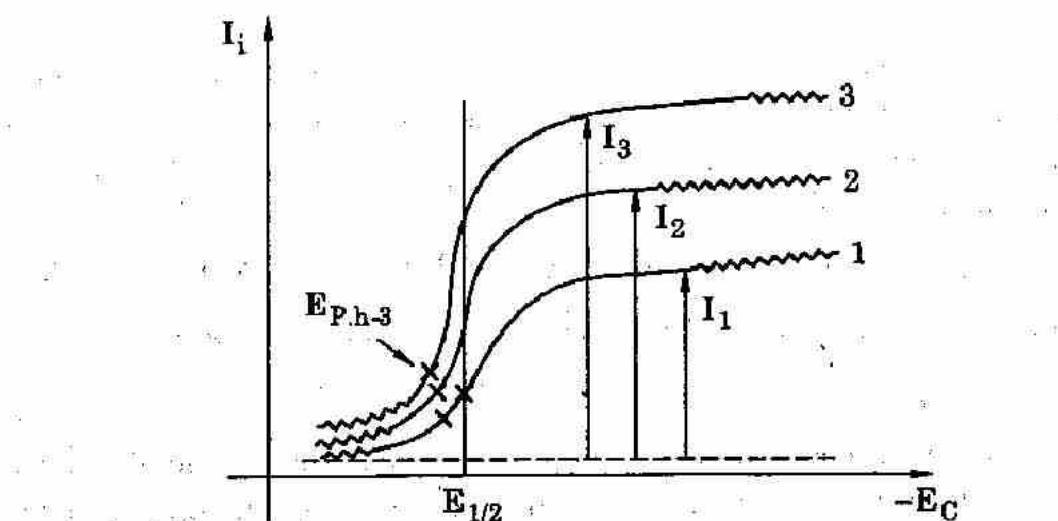
Khi tăng thế catot theo chiều âm lên tới giá trị thế khử của ion Cu^{2+} thì cường độ dòng điện tăng vọt lên. Do trong dung dịch có mật lượng lớn chất điện li tro KCl, các ion K^+ , Cl^- nằm trên bề mặt điện cực giọt, không tham gia phản ứng điện hoá và tạo thành lớp điện kép có tác dụng chắn điện trường. Nhờ vậy các ion chất điện hoạt Cu^{2+} chuyển tới điện cực chỉ bằng khuếch tán. Tốc độ khuếch tán tỉ lệ với gradien nồng độ dung dịch, tức là hiệu nồng độ của Cu^{2+} ở trong dung dịch và ở trên bề mặt điện cực. Khi đạt tới thế khử của ion Cu^{2+} thì bắt đầu xảy ra phản ứng điện hoá: $Cu^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cu(Hg)$. Nồng độ ion Cu^{2+} trên bề mặt điện cực giảm xuống, tốc độ khuếch tán tăng lên và cường độ dòng tăng lên (phản BC). Nồng độ ion kim loại ở bề mặt điện cực nhanh chóng giảm xuống đến giá trị bằng không. Lúc đó tốc độ khuếch tán đạt tới giá trị cực đại và tỉ lệ với nồng độ ion trong dung dịch. Vì vậy cường độ dòng đạt tới giá trị cực đại, đại lượng này được gọi là *dòng khuếch tán giới hạn* (I_{kt-gh}) (phản CD của đường cong). Đó chính là dòng bị giới hạn do khuếch tán chậm quan sát được khi nghiên cứu về đường dòng thế trong trường hợp tốc độ khuếch tán chất điện cực bị hạn chế. Khi tiếp tục tăng thế thì cường độ dòng hầu như không đổi nữa.

Đoạn DE: Dòng tăng vọt là do sự khử của cation natri: Nếu cứ tiếp tục tăng thế theo chiều âm cho đến khi thế catot đạt tới $-2,0V$ thì một lần nữa lại có sự tăng vọt cường độ dòng do sự khử ion K^+ trong dung dịch: $K^+ + e + Hg \rightleftharpoons K(Hg)$.

Trong khi đó ở anot: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$ tạo thành calomen trên bề mặt điện cực và hình thành điện cực calomen. Thế cân bằng ở anot chính là thế cân bằng của điện cực calomen có giá trị phụ thuộc vào nồng độ của Cl^- trong dung dịch.

Chú ý: Kim loại đồng tạo thành ở catot dưới dạng hỗn hóng khi rơi xuống anot theo giọt thuỷ ngân thì lại bị oxi hoá trở lại: $\text{Cu}(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Hg} + 2e$ và mỗi lần nữa ion Cu^{2+} lại chuyển vào dung dịch quay về catot tạo thành chu trình oxi hoá – khử tuần hoàn. Nếu trường hợp không dùng nền là KCl mà là KNO_3 , NaClO_4 , thì không có Cl^- và mỗi lần đó lại đổ mất một lượng thuỷ ngân sạch. Để khắc phục hiện tượng trên, người ta cho thuỷ ngân sạch vào một bình làm điện cực anot đáy và cho dung dịch nền là KCl vào sau đó dùng cầu nối chứa muối nối sang bình điện phân chứa dung dịch chất điện hoạt và điện cực catot giọt thuỷ ngân.

Khi tăng nồng độ ion Cu^{2+} , thế phân hủy chuyển dịch càng lớn, thế phân hủy càng dương và thu được một bộ các đường cong, nhưng tất cả các đường cong này đều đối xứng với một thế trung bình gọi là **thế nửa sóng**, kí hiệu $E_{1/2}$ (hình 4.3).



Hình 4.3. Thế phân hủy (E_{Ph}) và nửa sóng ($E_{1/2}$)

$$C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ đường (1)} < C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ đường (2)} < C_{\text{Cu}^{2+}} \text{ đường (3)}$$

Thế nửa sóng là thế tại điểm giữa của sóng cực phổ ứng với $\frac{1}{2} I_{\text{ki-ph}}$. Thế nửa sóng không phụ thuộc vào nồng độ, hằng số mao quản và độ nhạy của máy mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện hoạt. Khi tăng nồng độ chất điện hoạt thì thế phân hủy trở nên dương hơn nhưng thế nửa sóng vẫn không đổi. Thế nửa sóng là đại lượng đặc trưng định tính của chất tham gia phản ứng điện cực trong dung

số mao quản và độ nhạy của máy mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện hoạt. Khi tăng nồng độ chất điện hoạt thì thế phân hủy trở nên dương hơn nhưng thế nửa sóng vẫn không đổi. Thế nửa sóng là đại lượng đặc trưng định tính của chất tham gia phản ứng điện cực trong dung

dịch. Dựa vào tính chất này để phân tích định tính bằng phương pháp cực phổ. Muốn xác định chính xác $E_{1/2}$ của hai sóng phải có thể nửa sóng cách xa nhau lớn hơn 0,200V. Thể nửa sóng thay đổi tùy theo môi trường của dung dịch. Ví dụ xem bảng 4.1.

Bảng 4.1. Thể nửa sóng của một số ion trong các môi trường khác nhau

Môi trường	Thể nửa sóng ($E_{1/2}$)			
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Trung tính	-0,31	-0,40	-0,61	-0,995
Đệm $\text{HAc} + \text{Ac}^-$	-0,28	-0,382	-0,63	-1,05
Đệm $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$	-0,203	-0,47	-0,77	-1,32
Đệm $\text{NH}_3 + \text{HAc}$	-0,25	-0,47	-0,63	-1,05
Florua	-0,90	-0,45	-0,65	-1,17
Tatrat	-0,1	-0,60	-0,90	-

Lợi dụng tính chất này người ta có thể nhận biết các chất điện hoạt mà thể nửa sóng của chúng rất gần nhau, bằng cách thay đổi môi trường của dung dịch. Ví dụ, không thể nhận biết các ion Zn^{2+} và Ni^{2+} trong môi trường trung tính vì thể nửa sóng của chúng rất gần nhau:

$\Delta E_{1/2} = E_{1/2(\text{Zn}^{2+})} - E_{1/2(\text{Ni}^{2+})} = -0,995 + 1,1 = |0,105| \text{V} < 0,2 \text{V}$ (4.4) không xác định được. Nếu chuyển sang môi trường amoniac thì nhận biết được vì

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} - E_{1/2 [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = -1,36 + 1,05 = |0,29| \text{V} > 0,2 \text{V}. \quad (4.5)$$

Chiều cao đường cong cực phổ (sóng), trong trường hợp lí tưởng là khoảng cách giữa hai đoạn AB và CD. Chiều cao sóng cực phổ tỉ lệ với nồng độ của chất làm xuất hiện đường cong (sóng) cực phổ. Ilkovic đã tìm ra mối quan hệ giữa hai đại lượng này bằng công thức:

$$I_i = \chi \cdot C_i \quad (4.6)$$

với I_i là dòng khuếch tán giới hạn, C_i là nồng độ chất điện hoạt và χ là hệ số Ilkovic. Đây là cơ sở để phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ.

2. Dòng khuếch tán

Trong phương pháp cực phổ có nhiều loại dòng (dòng điện chuyển, tụ điện, hấp phụ, động học và dòng xúc tác), đối với trường hợp sử dụng điện cực giọt thủy ngân rơi là điện cực hình cầu động vì trong quá trình đó nó lớn dần cho đến khi

đạt đến sức căng bề mặt cực đại thì giọt rơi. Trong trường hợp này Ilkovic đã tìm mối quan hệ giữa dòng khuếch tán với nồng độ của chất điện hoạt trong quá trình điện phân như sau:

Ilkovic đã kết hợp giữa điện cực phẳng tĩnh với điện cực giọt thủy ngân hình cầu lớn dần có thêm bán kính r của giọt để giải bài toán này.

Cường độ dòng I trên điện cực phẳng ở trạng thái dừng tỉ lệ với hệ số khuếch tán D, diện tích bề mặt điện cực và gradien nồng độ:

$$I = nFDS \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4.7)$$

Ở đây $\frac{\partial c}{\partial t}$ là sự biến thiên nồng độ chất oxi hoá ở thời điểm t theo khoảng cách x từ dung dịch đến điện cực.

Trong trường hợp này Ilkovic giải phương trình đối với điện cực hình cầu động như điện cực giọt thủy ngân:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \left(D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - v \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.8)$$

Trong đó r là khoảng cách từ một điểm đang quan sát tới tâm điện cực hình cầu và v là tốc độ lớn lên của giọt thuỷ ngân, đồng thời cũng là tốc độ bị đẩy lùi của lớp dung dịch kế sát bề mặt. Vì tốc độ này ngược chiều với tốc độ khuếch tán chất đến bề mặt điện cực nên v mang dấu âm. Ilkovic cũng chứng minh rằng:

$$v = -\frac{2r}{3t} \quad (4.9)$$

Thay (4.9) vào (4.8) được:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \left(D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2r}{3t} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.10)$$

Để giải phương trình (4.10) cần các điều kiện là:

Điều kiện đầu: $t = 0, x = 0$ dẫn đến $C_{x,t} = C_{B,d}$ và điều kiện biên: $t > 0, x = 0$ thì $C_{x,t} = C_{B,m}$.

Ở đây $C_{x,t}$ là nồng độ chất oxi hoá ở thời điểm t và khoảng cách từ trong lòng dung dịch đến bề mặt điện cực là x ;

$C_{B,d}$ là nồng độ chất oxi hoá ban đầu có trong dung dịch điện phân;

$C_{B,m}$ là nồng độ chất oxi hoá trên bề mặt điện cực.

Với các điều kiện như vậy, giải ra được:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \frac{C_{B.m} - C_{B.d}}{\sqrt{(3:7)\pi D t}} \quad (4.11)$$

Thay (4.11) vào (4.7) được:

$$I = n F S_i D \frac{C_{B.m} - C_{B.d}}{\sqrt{(3:7)\pi D t}} \quad (4.12)$$

trong đó bê mặt hoạt động của giọt thuỷ ngân được tính bằng:

$$S_i = 0,85 \cdot t^{2/3} m^2 \quad (4.13)$$

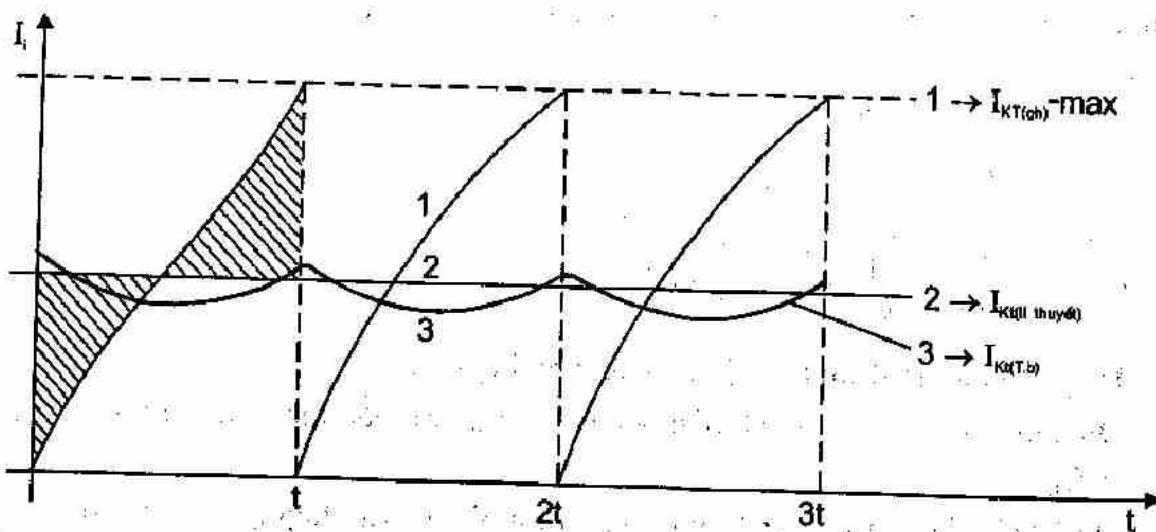
ta được phương trình dòng khuếch tán tức thời:

$$I = 0,732 n F D^{1/2} \cdot m^{2/3} t^{1/6} (C_{B.d} - C_{B.m}) \quad (4.14)$$

đối với chất oxi hoá khuếch tán đến điện cực giọt Hg; còn đối với trường hợp chất khử thì ngược lại: ($C_{B.m} - C_{B.d}$).

Với $F = 96480$ culong, D có thứ nguyên là $cm^2/giây$, m là gam/giây, t là giây và C là mol/cm^3 (mol/l) thì dòng điện (I) sẽ có thứ nguyên là ampe.

Vì bê mặt hoạt động của giọt thuỷ ngân liên tục thay đổi theo thời gian và tăng từ giá trị không đến cực đại với chu kì giọt t , và sự khuếch tán không phải là hoàn toàn ở trạng thái dừng, nên đại lượng dòng khuếch tán giới hạn sẽ thay đổi theo thời gian, theo định luật parabol với chỉ số luỹ thừa $1/6$ như trên hình 4.4.



Hình 4.4. Sự phụ thuộc dòng giới hạn theo thời gian với sự thay đổi bê mặt giọt thuỷ ngân.

Khi đo cường độ dòng bằng điện kế với chu kì dao động 4 – 8 giây thì có thể thu được đường cong cường độ dòng khuếch tán trung bình theo lí thuyết (I_{Kt-L}).

(đường 2). Giá trị của cường độ dòng khuếch tán trung bình I_{Kt-T} (đường 3) được kẻ sao cho diện tích hai phần gạch chéo ở trên và dưới đường thẳng là bằng nhau và bằng:

$$\tilde{I} = \frac{1}{t} \int_0^t I dt = \frac{6}{7} I_{\max} \rightarrow \tilde{I} = 0,627 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot (C_{B,d} - C_{B,m}) \quad (4.15)$$

Khi tăng thế âm đủ lớn $C_{B,m} = 0$ thì dòng túc thì đạt tới dòng khuếch tán giới hạn I_{Kt-gh} , có nghĩa là chất oxi hoá ($C_{B,d}$) khuếch tán đến cực bao nhiêu thì lập tức bị khử thành kim loại bấy nhiêu ($C_{B,m}$) và kim loại khuếch tán vào trong lòng giọt thủy ngân bấy nhiêu ($C_{B,m} = 0$) và tạo thành hỗn hong. (Biểu diễn nồng độ ở thời điểm nào thì cuối cùng cũng bằng nồng độ có trong dung dịch phân tích bị khử hoặc bị oxi hoá hết mới đạt tới dòng khuếch tán giới hạn cho nên có thể viết $C_{B,d} = C$). Khi đó có phương trình mang tên Ilkovic:

$$I_{Kt-gh} = 0,627 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C \quad (4.16)$$

$$\text{hay } I_{Kt-gh} = 605 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C \quad (4.17)$$

Trong một thí nghiệm cụ thể, hệ số khuếch tán thường được giữ không đổi ($D = \text{const}$ với thành phần dung dịch và nhiệt độ) và sử dụng một mao quản để cho $m^{2/3} t^{1/6} = \text{const}$ thì có thể viết:

$$I = \chi \cdot C \quad (4.18)$$

$$\text{trong đó } \chi = 0,627 nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (4.19)$$

$$\text{hoặc } \chi = 605 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (4.20)$$

χ được gọi là *hệ số Ilkovic*. Đây là phương trình cơ bản để sử dụng phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ. Trong thực tế phân tích, có hai cách áp dụng phương trình này là *phương pháp đường chuẩn* và *thêm chuẩn*.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến dòng khuếch tán

3.1. Suy phụ thuộc của chiều cao đường cong (sóng) cực phổ vào chiều cao cột thủy ngân

Tốc độ chảy của thủy ngân tỉ lệ với chiều cao cột thủy ngân:

$$m = k \cdot h_{Hg} \quad (4.21)$$

và chu kỳ giọt tỉ lệ nghịch với chiều cao cột thủy ngân:

$$t = k' \frac{1}{h_{Hg}} \quad (4.22)$$

Còn dòng khuếch tán giới hạn tỉ lệ với $m^{2/3}t^{1/6}$ nghĩa là tỉ lệ với tần số bậc hai của chiều cao h_{Hg} :

$$m^{2/3} \cdot t^{1/6} = k'' \sqrt{h_{Hg}} \quad (4.23)$$

(k, k', k'' là những hệ số tỉ lệ).

Nếu thay đổi chiều cao của cột thủy ngân, thí dụ ở 16cm, 25cm, 36cm, 49cm, 64cm... để ghi cực phổ một dung dịch sẽ thu được những chiều cao sóng biển thiên tuyến tính với $\sqrt{h_{Hg}}$, đó thị $I_t - h_{Hg}$ sẽ là một đường thẳng.

Chiều cao dòng khuếch tán giới hạn tỉ lệ tuyến tính với căn bậc hai của chiều cao cột thủy ngân là một tiêu chuẩn để xác định sóng cực phổ được quyết định bởi quá trình khuếch tán.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ, chu kỳ tới chiều cao sóng cực phổ

Chu kì giọt (t) phụ thuộc vào mao quản, chiều cao cột thủy ngân và thế điện cực. Nếu không thay mao quản và chiều cao cột thủy ngân thì chu kì giọt chỉ phụ thuộc thế điện cực. Chu kì giọt sẽ cực đại ở điểm không điện mao quản và ngày càng nhỏ khi xa dần điểm không điện mao quản. Nhưng với một sóng cực phổ thường, người ta chỉ ghi trong khoảng thế hẹp từ 0,5V đến 0,6V, như vậy sự biến đổi của t là không đáng kể và có thể bỏ qua.

Nhiệt độ ảnh hưởng chủ yếu tới tốc độ chảy của thủy ngân (m) và hệ số khuếch tán (D) của chất điện hoạt. Nhiệt độ ảnh hưởng đến chiều cao sóng là khá lớn, khoảng 1,6% đến 1,7% trên độ. Với những phép đo chính xác bình điện phân cần phải được điều nhiệt.

3.3. Hằng số mao quản của điện cực

Dòng khuếch tán (I_{kt-gh}) phụ thuộc vào tốc độ chảy của thủy ngân (m) và chu kì giọt (t), mà các đại lượng này phụ thuộc vào hằng số mao quản (đường kính trong và độ dài của mao quản). Nếu cố định hằng số mao quản thì m và t chỉ còn phụ thuộc chiều cao của cột thủy ngân. Nếu cố định chế độ làm việc của điện cực thì phương trình (4.9) có dạng:

$$I_{kt-gh} = \chi \cdot C \quad (4.24)$$

Nghĩa là cường độ dòng khuếch tán giới hạn tỉ lệ với nồng độ và hệ số χ , trong đó: χ như (4.19).

Tuy vậy, tốc độ chảy và chu kì giọt không chỉ phụ thuộc chế độ làm việc của điện cực mà còn phụ thuộc sức căng mặt ngoài của thủy ngân, mà đại lượng này

lại phụ thuộc vào thế. Vì vậy, nghiêm ngặt mà nói thì hằng số χ trong phương trình (4.24) phụ thuộc vào thế tác dụng lên điện cực và trong các phép đo chính xác phải kể đến sự phụ thuộc này.

3.4. Dòng dư

Như đã trình bày ở trên, trong trường hợp chưa đạt đến thế khử của chất điện hoạt, nhưng trên đường cong cực phổ vẫn xuất hiện dòng dư do sự khử các tạp chất trong dung dịch, do sự tích điện của lớp điện kép trên bề mặt giọt thuỷ ngân. Sự xuất hiện dòng dư gây khó khăn cho việc xác định độ cao của sóng cực phổ, tức là dòng khuếch tán. Trong trường hợp có dòng dư cần phải xác định độ cao của sóng theo một phương pháp thống nhất để tránh sai số.

3.5. Thành phần và chất điện li trợ

Chất điện li trợ (chất nền, phông) đóng vai trò quan trọng vì:

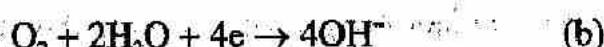
a. Làm giảm điện trở của dung dịch và do đó làm giảm thế ôm (IR) xuống mức thấp nhất. Nồng độ của chất điện li trợ phải có vào khoảng 0,1M.

b. Ngăn sự điện chuyển của chất điện hoạt (anion hoặc cation) tối điện cực và do đó có thể đo được dòng khuếch tán thật. Muốn vậy nồng độ nền phải lớn gấp từ 50 lần nồng độ chất điện hoạt. Các ion của nền không được phản ứng với Hg; cation nền phải bị khử ở thế càng âm càng tốt.

c. Các ion của nền có thể tạo phức với ion của chất điện hoạt, dẫn đến làm chuyển dịch thế nửa sóng của ion chất điện hoạt hoặc có thể làm thay đổi hệ số khuếch tán của nó. Ví dụ, hệ số khuếch tán của ion Pb(II) trong dung dịch NaOH 1M bé hơn đến 17% so với trong dung dịch HNO₃ 1M, là do ion HPbO₂⁻ có kích thước lớn hơn ion Pb(NO₃)⁺. Để làm nền người ta thường dùng: các clorua, clorat, peclorat kiềm và kiềm thổ, các sunfat kim loại kiềm, các cacbonat kali, natri, các bazơ amoni bậc 4 và các muối của chúng. Khi dùng các hidroxit kim loại kiềm, nhất là LiOH, muối liti làm nền có thể tăng vùng thế khử đến -2V, còn khi dùng các muối amoni bậc 4 có thể tăng đến -2,6V (so với điện cực calamen bão hòa).

3.6. Các phản ứng điện cực cần trao

Ở điều kiện bình thường (nhiệt độ và áp suất khí quyển), lượng oxi hòa tan trong nước khoảng 8 → 10mg/l hay 2,5 → 3,1.10⁻⁴M. Chính vì vậy, dung dịch cực phổ luôn chứa một lượng oxi có nguồn gốc từ nước, không khí. Trên điện cực giọt thuỷ ngân, oxi dễ bị khử và cho hai sóng catot:





Phản ứng (a) là thuận nghịch nhưng khó có thể xác định được $E_{1/2}$ vì không quan sát được chân sóng, chỉ thấy rằng sóng đã có từ thế 0V* (so với điện cực calomen bão hoà). Đây là sóng gây ảnh hưởng cản trở nhiều nhất. Phản ứng (b) là bất thuận nghịch, cho một sóng cực phổ ở thế xung quanh -1,0V (so với điện cực calomen bão hoà). Trong khi sóng thứ nhất gây cản trở nặng nề, lần át hay che mất tất cả các sóng xuất hiện từ 0V đến -2V (trùng với hầu hết thế khử của các ion kim loại) thì sóng thứ hai gây cản trở ít hơn, tạo nên sóng không rõ rệt quanh thế điện cực -1,0V. Chính vì vậy, trước khi đo cực phổ cần phải đuổi hết oxi hoà tan trong dung dịch nghiên cứu. Để đuổi oxi có hai cách: dùng khí trơ và dùng natri sunfit. Khí trơ thường được dùng là nitơ, hidro, argon hay khí cacbonic. Khí có thể được lấy từ bom khí hoặc tự điều chế, với thể tích dung dịch từ 15ml đến 20ml thì thời gian sục khí vào dung dịch thường là 10 ÷ 20 phút. Thể tích dung dịch càng nhiều, thời gian đuổi oxi càng phải dài.

Trong môi trường kiềm yếu, nhất là trong dung dịch amoniac loãng hoặc trong dung dịch đậm amoni có pH từ 8 đến 10 có thể dùng natri sunfit "tươi" rắn (0,5 đến 1,0g Na₂SO₃, cho 20ml dung dịch) hoặc dung dịch natri sunfit bão hoà mới điều chế để đuổi oxi. Trong những điều kiện này ion sunfit không bị khử trên bề mặt điện cực giọt thuỷ ngân. Ngoài natri sunfit, có thể dùng những chất khác, ví dụ metol, để đuổi oxi. Cần lưu ý là Na₂SO₃ và các chất khác đậm dùng không được gây phản ứng hoá học với dung dịch đo cực phổ và với kim loại thủy ngân.

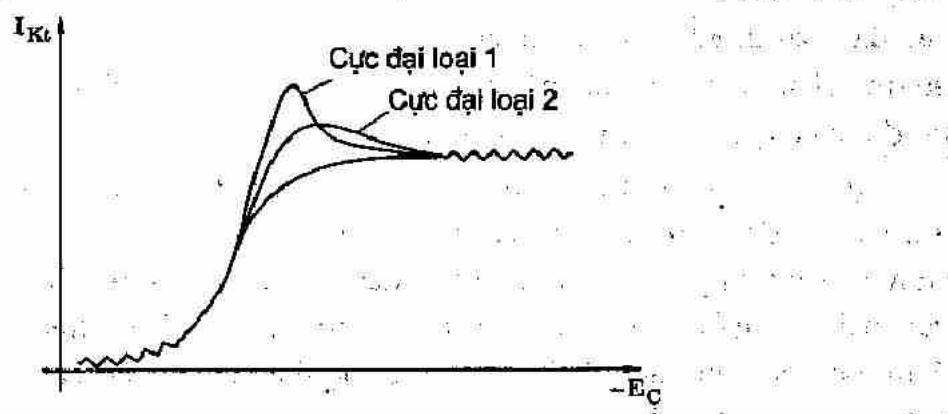
3.7. Cực đại

Trên sóng cực phổ, cực đại thường xuất hiện khi dòng tăng mạnh vượt quá giá trị giới hạn rồi sau đó giảm đột ngột hoặc giảm từ từ. Cực đại cực phổ liên quan đến quá trình điện cực, thông thường có sự vận chuyển mạnh mẽ chất đến điện cực, làm cho chất điện hoạt khác quá nhiều so với trường hợp khuếch tán thông thường. Cực đại cực phổ được chia làm hai trường hợp:

Trường hợp thứ nhất gọi là cực đại loại một, được quan sát thấy khi dòng khuếch tán giới hạn đang lên, có dạng rất nhọn và cao, thường xuất hiện ở các dung dịch loãng. Cực đại loại hai, thường xuất hiện ở vùng điện thế đã đạt dòng khuếch tán giới hạn, cực đại thường thấp, tù và ít khi trở về giá trị ban đầu.

Cực đại loại một: thường xuất hiện trong dung dịch loãng của nén (đường 1) khi oxi hoá và khử các cation, anion và phân tử trung tính trong các dung dịch nước và không nước. Nguyên nhân xuất hiện cực đại loại 1 là do sự hấp phụ các ion lên trên bề mặt giọt thuỷ ngân. Khi đặt thế lên điện cực thì trên bề mặt giọt thuỷ ngân xuất hiện một điện trường không đồng nhất làm thúc đẩy sự hấp phụ

cation và phân tử lưỡng cực của nước. Bởi vì ngay từ đầu tốc độ hấp phụ đã vượt quá tốc độ phóng điện các ion trên bề mặt giọt đã có một nồng độ dư chất điện hoạt và do đó khi đạt đến thế của phản ứng điện hoá thì dòng sẽ lớn hơn dòng giới hạn. Sự chuyển động tiếp tuyến của thuỷ ngân trên bề mặt giọt do sự chảy nhanh quá thuỷ ngân từ mao quản vào giọt và sự phân cực không đều của giọt thuỷ ngân do sự phân bố không đều dòng trên mặt giọt đóng vai trò quan trọng trong sự xuất hiện cực đại loại một. Mật độ dòng phân cực ở phần dưới giọt lớn hơn ở phần trên do hiệu ứng chuẩn của mao quản. Do đó có sự phân bố thế không đều ở các phần bề mặt hoạt động của giọt dẫn đến sự khác nhau về sức căng mặt ngoài trên các phần khác nhau của giọt và đó là nguyên nhân chuyển động của thuỷ ngân trong giọt từ vùng có sức căng bề mặt ngoài bé (mở rộng bề mặt) sang vùng có sức căng mặt ngoài lớn (ép bề mặt).



Hình 4.5. Cực đại cực phô

Khắc phục: Để tránh cực đại thường thêm các chất hoạt động bề mặt (như gelatin, trilon-X-100, poliacrylamit và các chất màu như methyl đỏ) vào dung dịch trước khi đo cực phô.

Khi thêm chất hoạt động bề mặt vào dung dịch, chất này bị hấp phụ trên điện cực giọt thuỷ ngân, làm hạ thấp một nhánh hoặc cả đường cong điện mao quản, san bằng sự chênh lệch về sức căng bề mặt của giọt thuỷ ngân, do đó loại trừ được cực đại loại một cực phô.

Cực đại loại hai: Cực đại loại 2 xuất hiện trên sóng cực phô catot cũng như anot, thường với nồng độ niken lớn hơn 0,1M. Nó xuất hiện khi sóng cực phô đã đạt dòng khuếch tán giới hạn.

Đối với cực đại loại 2, tốc độ chảy của thuỷ ngân trong mao quản là yếu tố quyết định, xuất hiện khi tốc độ chảy của thuỷ ngân vượt quá 2mg/giây. Cực đại loại 2 không quan sát thấy khi dùng điện cực giọt tĩnh hoặc điện cực rắn. Dvorak

đã thấy rằng độ cao của cực đại loại 2 tỉ lệ với tích $m^{7/6}t^{1/6}$, nghĩa là tỉ lệ thuận với chiều cao cột thuỷ ngân.

Sự tăng dòng khuếch tán giới hạn do cực đại loại 2 là do sự chuyển động của lớp dung dịch bao quanh giọt thuỷ ngân. Hướng của chuyển động là không đổi: từ phía dưới giọt lên phía mao quản. Sự chảy của thuỷ ngân trong mao quản gây ra sự chuyển động ở bề mặt giọt và lớp dung dịch kề cận cũng chuyển động theo. Ở thế không điện mao quản chuyển động này là mãnh liệt nhất, càng xa thế không thì chuyển động càng yếu dần. *Như vậy, nguyên nhân của cực đại loại 2 là thuần túy thuỷ động lực học mà không liên quan đến phản ứng điện hoá xảy ra trên điện cực.*

Khắc phục: Giảm tốc độ chảy của thuỷ ngân bằng cách hạ thấp chiều cao cột thuỷ ngân có thể loại trừ được cực đại loại 2. Cho thêm chất hoạt động bề mặt vào dung dịch trước khi đo cực phổ, chất hoạt động bề mặt cũng có tác dụng đối với cực đại loại 2. Khi có chất hoạt động bề mặt, dòng của cực đại loại 2 giảm bớt ở nơi mà chất hoạt động bề mặt bị hấp phụ. Khi chất hoạt động bề mặt được giải hấp thì dòng của cực đại loại 2 lại tăng lên.

Cực đại loại một và loại hai xuất hiện đồng thời: Trong những điều kiện thuận lợi, cả cực đại loại một và loại hai thường xuất hiện. Điều kiện cơ bản là tốc độ chảy của thuỷ ngân đủ cao. Sau khi đạt cực đại loại một cao và nhọn thì đến cực đại loại hai thấp và tù. Trong trường hợp này để khắc phục cần thêm chất hoạt động bề mặt vào dung dịch, đồng thời hạ thấp chiều cao cột thuỷ ngân cũng như giảm bớt nồng độ nền.

4. Phương trình sóng cực phổ thuận nghịch

Xét các trường hợp khi các quá trình cực phổ xảy ra trên điện cực giọt thuỷ ngân là thuận nghịch, nghĩa là các quá trình ứng với điều kiện: Cân bằng giữa dạng oxi hoá và dạng khử của chất điện hoạt thiết lập nhanh, thế điện cực tuân theo phương trình Nernst, đại lượng cường độ dòng chỉ phụ thuộc tốc độ khuếch tán của các chất điện hoạt từ dung dịch tới điện cực và từ điện cực đi vào dung dịch.

4.1. Trường hợp khử ion kim loại đến kim loại tan trong thuỷ ngân (tạo hỗn hống)

Giả sử trong dung dịch ta có ion kim loại M^{n+} bị khử trên bề mặt điện cực giọt thuỷ ngân tạo thành hỗn hống $M(Hg)$ theo phương trình phản ứng sau:



Các quá trình xảy ra:

– Các ion M^{n+} khuếch tán từ dung dịch đến lớp sắt bề mặt điện cực.

- Các ion M^{n+} bị khử thành kim loại M.
 - Các nguyên tử kim loại M khuếch tán từ bề mặt vào trong lòng giọt thủy ngân.
- Thể điện cực giọt thủy ngân được xác định bằng phương trình Nernst:

$$E = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(M^{n+})_b \cdot (Hg)}{(M)_{hh}} \quad (4.26)$$

Trong đó: (Hg) là hoạt độ của kim loại thủy ngân;

$(M^{n+})_b$ là hoạt độ của ion M^{n+} ở trên bề mặt điện cực;

$(M)_{hh}$ là hoạt độ của kim loại M trong hỗn hống.

Thay hoạt độ bằng nồng độ cân bằng của ion M^{n+} và M vào phương trình (4.26) ta được:

$$E = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(Hg) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M_{hh}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_b}{[M]_{hh}} \quad (4.27)$$

Ở đây: $f_{M^{n+}(b)}$ là chỉ số hoạt độ của ion kim loại (chất điện hoặt) trên bề mặt điện cực;

$f_{M_{hh}}$ là hệ số hoạt độ của kim loại M trong hỗn hống;

$(M^{n+})_b$ là hoạt độ của ion kim loại (chất điện hoặt) trên bề mặt điện cực;

$[M]_{hh}$ là nồng độ của kim loại trong hỗn hống.

Trong phương trình (4.26) và (4.27), $E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ}$ là thể điện cực tiêu chuẩn của hỗn hống và có nghĩa là súc điện động của mạch

$Pt(H_2) | H^+(H^+) = 1, p_{H_2} | M^{n+} | M(Hg)$ ở trong điều kiện:

$$\frac{f_{M_{hh}} \cdot [M]_{hh}}{(Hg) \cdot f_{M^{n+}(b)} \cdot [M^{n+}]_b} = 1 \quad (4.28)$$

Lượng hỗn hống tạo thành quá ít, chính vì vậy có thể coi hoạt độ của thủy ngân (Hg) là một giá trị không đổi (hằng định); khi đó biểu thức (4.27) có thể viết dưới dạng sau:

$$E = \epsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M_{hh}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_b}{[M]_{hh}} \quad (4.29)$$

ở đây: $\epsilon = E_{M^{n+}/M(Hg)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(Hg)$ (4.30)

Cường độ dòng I_t tỉ lệ với tốc độ dòng khuếch tán M^{n+} từ trong dung dịch đến bề mặt điện cực, nên ta có:

$$I_t = \chi_{M^{n+}} ([M^{n+}]_{dd} - [M^{n+}]_b) \quad (4.31)$$

Ở đây $\chi_{M^{n+}}$ là hệ số của ion M^{n+} trong dung dịch. Khi $[M^{n+}]_b = 0$ thì $I_t = I_{Kt-gh}$, ta có:

$$I_{Kt-gh} = \chi_{M^{n+}} \cdot [M^{n+}]_{dd} \quad (4.32)$$

Thay (4.32) vào (4.31):

$$I_t = I_{Kt-gh} - \chi_{M^{n+}} \cdot [M^{n+}]_b \quad (4.33)$$

$$\Rightarrow [M^{n+}]_b = \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{\chi_{M^{n+}}} \quad (4.34)$$

Mặt khác, cường độ dòng cũng tỉ lệ với tốc độ dòng khuếch tán kim loại M từ trên bề mặt điện cực vào trong lòng giọt thuỷ ngân tạo thành hỗn hống nên:

$$I_t = \chi_{M(hh)} ([M]_{hh} - [M]_b) \quad (4.35)$$

Khi nồng độ của kim loại M trên bề mặt giọt thuỷ ngân $[M]_b$ được chuyển hết vào trong lòng giọt tạo thành hỗn hống thì có thể coi bằng không ($[M]_b = 0$), nên ta có:

$$I_t = \chi_{M(hh)} \cdot [M]_{hh} \quad (4.36)$$

$$\Rightarrow [M]_{hh} = \frac{I_t}{\chi_{M(hh)}} \quad (4.37)$$

Trong đó: I_{Kt-gh} là dòng khuếch tán giới hạn;

I_t là dòng khuếch tán tức thì ở thời điểm t ;

$\chi_{M^{n+}}$ là hệ số phụ thuộc vào hệ số khuếch tán của ion kim loại trong dung dịch;

$\chi_{M(hh)}$ là hệ số phụ thuộc vào hệ số khuếch tán của kim loại trong hỗn hống.

(Ví dụ: $\chi_{M^{n+}} = \chi \cdot D_{M^{n+}}^{1/2}$ (4.38) – từ phương trình Ilkovic cho thấy rằng trong điều kiện cố định có thể kể đến yếu tố $D^{1/2}$ – phụ thuộc vào tính chất của dung dịch và môi trường – phụ thuộc vào tính chất của capillia. $I_{Kt} = \chi \cdot C$ có nghĩa là giá trị dòng khuếch tán tỉ lệ thuận với nồng độ của chất cát phô. Hệ số tỉ lệ trong

phương trình Ilkovic được kí hiệu là χ , để tránh nhầm lẫn với K của hằng số cân bằng trong sức điện động của mạch đo).

Thay (4.34) và (4.37) vào (4.29) được:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M(hh)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_{M(hh)}}{\chi_{M^{n+}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t} \quad (4.39)$$

và phương trình sóng cực phổ thuận nghịch có thể viết:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t} \quad (4.40)$$

ở đây: $E^o = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M(hh)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_{M(hh)}}{\chi_{M^{n+}}}$ (4.41)

Trong thực tế thường tiến hành đo cực phổ trong dung dịch có thành phần ion (phông) không đổi. Vì vậy có thể coi hệ số hoạt độ ($f_{M^{n+}(b)}$) và hệ số $\chi_{M^{n+}}$ không đổi, tức là có thể coi E^o là không đổi. Nếu khi $I_t = \frac{I_{Kt-gh}}{2}$ thì $E = E_{1/2}$. Thay $I_t = \frac{I_{Kt-gh}}{2}$ vào (4.41), ta có:

$$E_{1/2} = E^o = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M(hh)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_{M(hh)}}{\chi_{M^{n+}}} \quad (4.42)$$

Thay $E^o = E_{1/2}$ vào (4.40) được $E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t}$ (4.43)

Để xác định số electron trao đổi trong phản ứng điện cực n và kiểm tra tính thuận nghịch của phản ứng điện hoá, người ta dựa vào việc phân tích logarit đường cong (sóng) cực phổ. Phương trình (4.43) có thể viết dưới dạng:

$$E = -\frac{0,06}{n} \lg \frac{I_t}{I_{Kt-gh} - I_t} + E_{1/2} \text{ ở } 30^\circ\text{C} \quad (4.44)$$

Quét theo chiều âm nên E và $E_{1/2}$ luôn luôn âm nên có thể viết:

$$E = \frac{0,06}{n} \lg \frac{I_t}{I_{Kt-gh} - I_t} + E_{1/2} \quad (4.45)$$

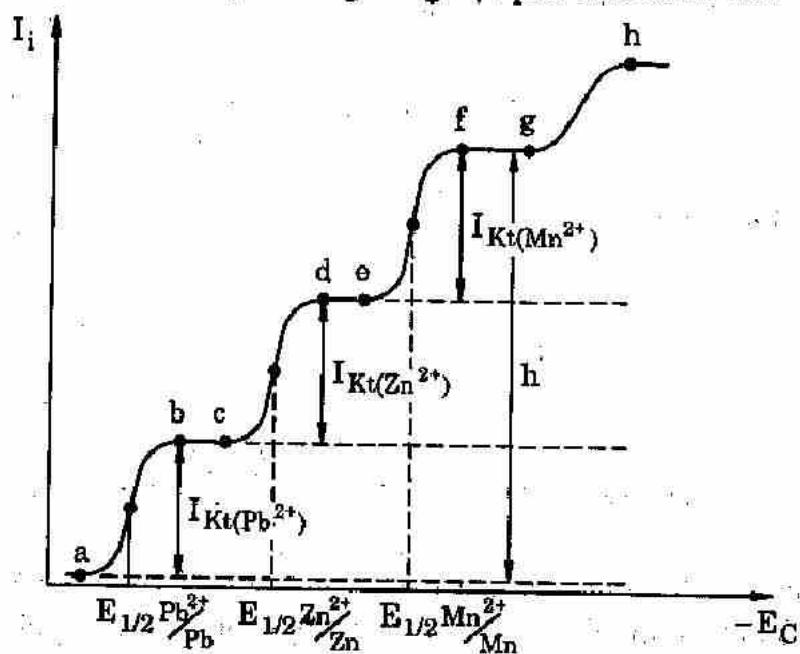
$$y_x = a.C_x + b \quad (4.46)$$

Nếu vẽ đường cong ($-E_i$) là hàm số của $\lg \frac{I_i}{I_{Kt-gi} - I_i}$ sẽ nhận được một đường thẳng mà hệ số góc là: $a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{0,06}{n} \Rightarrow n = \frac{0,06}{a} = \frac{0,06}{\operatorname{tg} \alpha}$.

Trong đó: $E_{1/2}$ là thế nửa sóng (bán sóng); E^0 là thế tiêu chuẩn thực, phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm như môi trường nền, pH, lực ion...

Từ công thức (4.42) cho thấy thế nửa sóng không phụ thuộc nồng độ của chất điện hoạt tham vào phản ứng khử cực mà chỉ phụ thuộc bản chất các ion kim loại bị khử, điều kiện thực nghiệm (thành phần ion của dung dịch đo, tính chất điện cực).

Nếu tiến hành đo cường độ dòng (I_i) phụ thuộc vào sự biến thiên của thế ($-E_i$) của dung dịch chứa nhiều ion như Pb^{2+} , Zn^{2+} và Mn^{2+} trong môi trường nền HCl và KCl ở $pH \approx 2$, ta sẽ thu được đường cong cực phổ như hình 4.6.



Hình 4.6. Đường cong cực phổ của dung dịch chứa Pb^{2+} , Zn^{2+} và Mn^{2+} trong nền ($KCl + HCl$), $pH = 2$

Nếu áp đặt điện áp phù hợp từ nguồn vào hai điện cực thì sẽ có sự khuếch tán các ion kim loại đến bề mặt điện cực giọt thủy ngân để nhận electron từ điện cực. Mối đàu sẽ có phản ứng khử Pb^{2+} thành Pb, sau đó sẽ khử Zn^{2+} thành Zn, tiếp theo sau Mn^{2+} thành Mn vì:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,126 \text{V} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{V} > E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = -1,18 \text{V} \quad (4.47)$$

Từ vị trí a ứng với giá trị thế ở trục hoành bắt đầu xảy ra phản ứng khử Pb²⁺:



dẫn đến dòng tăng vọt, đến điểm b ứng với sự khử của ion Pb²⁺ đã hết và dòng đạt tới cực đại (giới hạn), có nghĩa là $I_t = I_{(\text{K}_t-\text{gh})\text{Pb}^{2+}} = \text{const}$ vì $I_{(\text{K}_t-\text{gh})\text{Pb}^{2+}} = \chi_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]$.

Từ điểm c cường độ dòng tăng lên do phản ứng:



(xảy ra cùng với phản ứng 4.48), cho đến điểm d. Trong khoảng thế từ d cho đến e, phản dòng dư so với dòng khuếch tán ($I_{\text{K}_t}\text{Pb}^{2+}$) là do sự khuếch tán chỉ của một mình ion Zn²⁺ tới bề mặt điện cực giọt và từ d cho đến e thì dòng khuếch tán của Zn²⁺ đạt tới dòng giới hạn $I_t = I_{(\text{K}_t-\text{gh})\text{Zn}^{2+}} = \text{const}$ và bằng $I_{(\text{K}_t-\text{gh})\text{Zn}^{2+}} = \chi_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Zn}^{2+}]$. Dòng tổng cộng trong dãy thế từ d cho đến e là tổng của hai dòng khuếch tán của Pb²⁺ và Zn²⁺.

Trong khoảng dãy thế ở trục hoành ứng với các điểm trên đường cong từ e đến f qua điểm h tương ứng: $\text{Mn}^{2+} + 2e + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{Hg}) \quad (4.50)$

Trong dãy thế ứng với trục hoành tương ứng với điểm f đến g trên đường cong, phản dòng dư so với tổng dòng khuếch tán của Pb²⁺ và Zn²⁺ là do có sự khuếch tán của ion Mn²⁺ tới bề mặt điện cực giọt thùy ngắn và tham gia phản ứng. Độ lớn của dòng khuếch tán của ion Mn²⁺ bằng:

$$I_{(\text{K}_t-\text{gh})\text{Mn}^{2+}} = \chi_{\text{Mn}^{2+}} \cdot [\text{Mn}^{2+}] \quad (4.51)$$

Ở các điểm trên đường cong cực phổ có các giá trị dòng tương ứng với thế như sau:

Tại điểm X:

$$I_t = \frac{1}{2} (I_{\text{K}_t-\text{gh}})_{\text{Pb}^{2+}} \Rightarrow E_{1/2} = -0,41 \text{V} \quad (4.52)$$

Tại điểm Y:

$$I_t = (I_{\text{K}_t-\text{gh}})_{\text{Pb}^{2+}} + \frac{1}{2} (I_{\text{K}_t-\text{gh}})_{\text{Zn}^{2+}} \Rightarrow E_{1/2} = -0,995 \text{V} \quad (4.53)$$

Tại điểm Z:

$$I_t = (I_{\text{K}_t-\text{gh}})_{\text{Pb}^{2+}} + (I_{\text{K}_t-\text{gh}})_{\text{Zn}^{2+}} + \frac{1}{2} (I_{\text{K}_t})_{\text{Mn}^{2+}} \Rightarrow E_{1/2} = -1,363 \text{V} \quad (4.54)$$

4.2. Khử ion kim loại tái kim loại không tan trong Hg

Đối với trường hợp ion kim loại bị khử thành kim loại không tan được trong thủy ngân theo phản ứng: $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$. (4.55)

Phương trình sóng cực phổ viết theo phương trình Nernst có dạng:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(dd)}}{\chi_{M^{n+}(dd)}} + \frac{RT}{nF} \ln (I_{Kt-gh} - I_t). \quad (4.56)$$

$$\text{Hoặc có thể viết: } E = E' + \frac{RT}{nF} \ln (I_{Kt-gh} - I_t). \quad (4.57)$$

Đây là phương trình sóng cực phổ trên catot viết cho phương trình khử ion kim loại thành kim loại không tan trong thủy ngân.

$$\text{Trong đó: } E' = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(dd)}}{\chi_{M^{n+}(dd)}} \quad (4.58)$$

$f_{M^{n+}}$ là hệ số hoạt độ của ion kim loại M^{n+} trong dung dịch; $\chi_{M^{n+}(dd)}$ là hệ số của ion này trong dung dịch.

$$\begin{aligned} &\text{Tương tự như các trường hợp trên, khi dòng tức thì } I_t = \frac{I_{Kt-gh}}{2} \Rightarrow E = E_{1/2}, \\ &\text{ở đây: } E_{1/2} = E' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt-gh}}{2} \end{aligned} \quad (4.59)$$

Theo phương trình (4.59), thì thế nửa sóng ($E_{1/2}$) không những phụ thuộc vào bản chất ion kim loại mà còn phụ thuộc vào nồng độ của ion M^{n+} có mặt trong dung dịch vì $I_{Kt-gh} = \chi_{M^{n+}} [M^{n+}]_{dd}$.

4.3. Quá trình khử ion kim loại từ hoá trị cao xuống thấp dần và tồn tại trong dung dịch

Nếu như trong dung dịch chứa các ion đa hoá trị như các ion kim loại Fe^{2+} (Fe^{3+}), Co^{2+} (Co^{3+}), Sb^{3+} (Sb^{5+}), Ce^{3+} (Ce^{4+})... vừa tồn tại ở dạng oxi hoá vừa ở dạng khử trong dung dịch, tùy theo thế đặt vào điện cực mà có thể xảy ra quá trình oxi hoá hay khử các ion kim loại.

– Nếu quá trình khử xảy ra: $Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$ thì dòng đặc trung ứng với nó là dòng I_c .

– Nếu xảy ra quá trình oxi hoá ion $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e$ thì dòng đặc trung ứng với nó là dòng I_a . Theo quy ước I_c có giá trị dương, I_a có giá trị âm.

Ví dụ: Nếu có phản ứng xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ (4.60) có thể chia quá trình xảy ra ở trên điện cực thủy ngân thành các giai đoạn sau:

– *Giai đoạn 1:* Sự khuếch tán ion Co^{3+} đến điện cực (catot) (-).

– *Giai đoạn 2:* Ion Co^{3+} tham gia phản ứng trên điện cực (sự khử ion Co^{3+} xuống Co^{2+} trên bề mặt điện cực).

– *Giai đoạn 3:* Sự khuếch tán ion Co^{2+} từ bề mặt điện cực trở vào dung dịch.

Thể điện cực giọt thủy ngân được xác định bằng phương trình Nernst:

$$E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Co}^{3+})_b}{(\text{Co}^{2+})_b} \quad (4.61)$$

Cường độ dòng (I) tỉ lệ với tốc độ khuếch tán ion Co^{3+} từ trong lòng dung dịch đến sát bề mặt điện cực và ion Co^{2+} khuếch tán từ lớp sát bề mặt điện cực vào trong dung dịch, nên ta có:

$$I_t = \chi_{\text{Co}^{3+}} ([\text{Co}^{3+}]_{dd} - [\text{Co}^{3+}]_b) \quad (4.62)$$

Cứ có bao nhiêu ion Co^{3+} đến sát bề mặt điện cực và bị khử hết thành Co^{2+} , có nghĩa là $[\text{Co}^{3+}]_b = 0$ thì $I_t = I_{\text{Kt-gh(C)}}$ – đây là cường độ dòng khuếch tán giới hạn catot:

$$I_{\text{Kt-gh(C)}} = \chi_{\text{Co}^{3+}} [\text{Co}^{3+}]_{dd}, \text{ thay vào (4.62) ta có:}$$

$$I_t = I_{\text{Kt-gh(C)}} - \chi_{\text{Co}^{3+}} [\text{Co}^{3+}]_b$$

$$\Rightarrow [\text{Co}^{3+}]_b = \frac{I_{\text{Kt-gh(C)}} - I_t}{\chi_{\text{Co}^{3+}}} \quad (4.63)$$

$$\text{Mặt khác: } I_t = \chi_{\text{Co}^{2+}} ([\text{Co}^{2+}]_b - [\text{Co}^{2+}]_{dd}) \quad (4.64)$$

Khi Co^{2+} chuyển hết vào dung dịch, thì $[\text{Co}^{2+}]_b = 0$, dẫn đến dòng khuếch tán tức thì (I_t) trở thành dòng khuếch tán giới hạn anot: $I_{\text{Kt-gh(a)}} = -\chi_{\text{Co}^{2+}} [\text{Co}^{2+}]_{dd}$, thay vào (4.64) ta có:

$$I_t = \chi_{\text{Co}^{2+}} [\text{Co}^{2+}]_b - \chi_{\text{Co}^{2+}} [\text{Co}^{2+}]_{dd} = \chi_{\text{Co}^{2+}} [\text{Co}^{2+}]_b + I_{\text{Kt-gh(a)}}$$

$$\Rightarrow [\text{Co}^{2+}]_b = \frac{I_t - I_{\text{Kt-gh(a)}}}{\chi_{\text{Co}^{2+}}} \quad (4.65)$$

Thay (4.63) và (4.65) vào (4.61) ta có:

$$E = E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Co^{3+}}}{f_{Co^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\chi_{Co^{2+}}}{\chi_{Co^{3+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{I_{Kt-gh(C)} - I_t}{I_t - I_{Kt-gh(a)}} \quad (4.66)$$

Hoặc $E = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{I_{Kt-gh(C)} - I_t}{I_t - I_{Kt-gh(a)}}$ (4.67)

Trong đó: $E' = E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Co^{3+}}}{f_{Co^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\chi_{Co^{2+}}}{\chi_{Co^{3+}}}$ (4.68)

Khi dòng tức thì bằng một nửa tổng hai dòng catot và anot giới hạn:

$$I_t = \frac{(I_{Kt-gh(C)} + I_{Kt-gh(a)})}{2}, \text{ thay vào (4.66) được:}$$

$$E = E_{1/2} = E' = E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Co^{3+}}}{f_{Co^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\chi_{Co^{2+}}}{\chi_{Co^{3+}}} \quad (4.69)$$

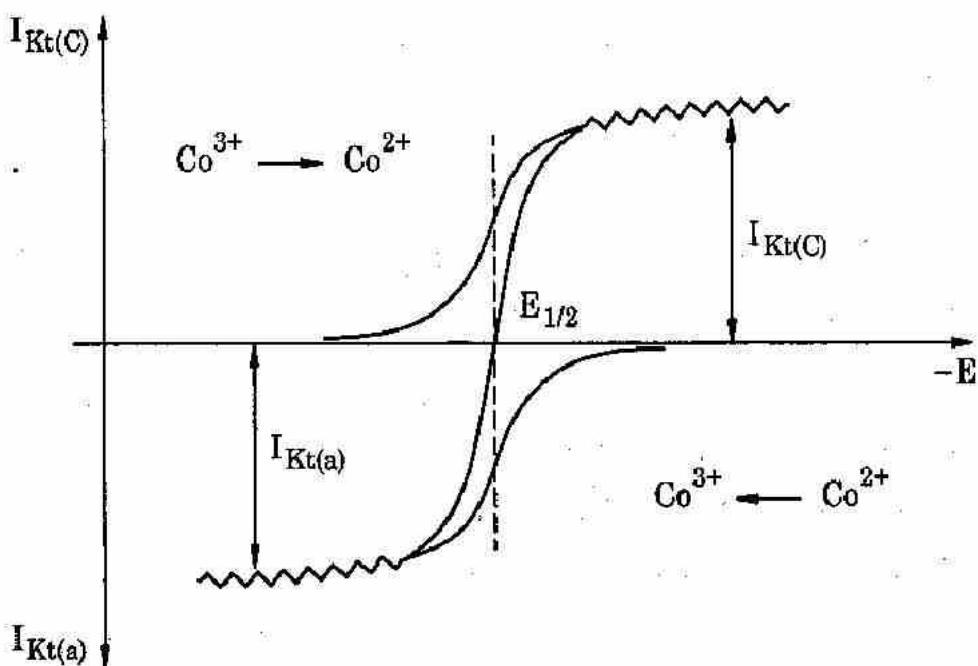
Từ công thức (4.69) cho thấy thế nửa sóng không phụ thuộc vào nồng độ của các dạng oxi hoá và khử. Trong trường hợp đặc biệt khi trong dung dịch không có ion Co^{2+} chỉ có ion Co^{3+} có nghĩa là $[Co^{2+}] = 0$, dẫn đến $I_{Kt-gh(a)} = 0$ thì biểu thức (4.67) có dạng:

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{I_{Kt-gh(C)} - I_t}{I_t} \quad (4.70)$$

Trường hợp ngược lại trong dung dịch không có ion Co^{3+} chỉ có ion Co^{2+} có nghĩa là $[Co^{3+}] = 0$ dẫn đến $I_{Kt-gh(C)} = 0$ thì biểu thức (4.67) có dạng khác:

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{-I_t}{I_t - I_{Kt-gh(a)}} \quad (4.71)$$

Cũng tương tự khi dòng tức thì bằng một nửa dòng catot giới hạn ($I_t = \frac{I_{Kt-gh(C)}}{2}$) hoặc bằng một nửa dòng anot giới hạn ($I_t = \frac{I_{Kt-gh(a)}}{2}$) thì thế nửa sóng $E_{1/2} = E'$. Như vậy, từ các biểu thức trên cho thấy thế nửa sóng của các dung dịch Co^{3+} , Co^{2+} và hỗn hợp (Co^{3+} , Co^{2+}) đều như nhau và đều không phụ thuộc vào nồng độ của các dạng oxi hoá và khử.



Hình 4.7. Đường cong cực phổ của Co^{3+} và Co^{2+}

4.4. Sự khử ion phức

Trong nhiều trường hợp người ta tiến hành khử ion kim loại dưới dạng phức, vì có sự tạo phức cho nên nồng độ ion kim loại trong dung dịch giảm, do đó thế cân bằng chuyển dịch về phía âm. Quá trình này phụ thuộc vào độ bền của phức chất và bản chất của phối tử.

Phức càng bền thì thế chuyển dịch về phía càng âm. Trong phân tích ứng dụng hiệu ứng này để tách các cation từ hỗn hợp cation.

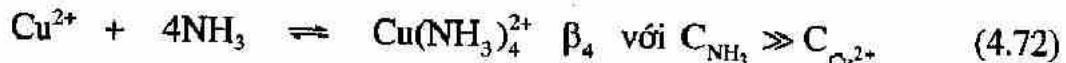
Ví dụ: Trong dung dịch chứa ion Tl^+ và Pb^{2+} , $E_{1/2}$ của hai ion cần tách phải lớn hơn 0,20V (200mV) thì mới có thể tách sóng cực phổ của chúng ra khỏi nhau được. Nếu so sánh $E_{1/2}$ của chúng gần nhau: thế nửa sóng của $\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}$ là $-0,48\text{V}$ rất gần với thế nửa sóng của $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(Hg)} = -0,38\text{V}$, trong môi trường KCl, không thể tách hai phổ đó chúng rời khỏi nhau để xác định bằng phương pháp cực phổ được.

Trong thực tế để xác định nồng độ Tl^+ và Pb^{2+} có trong hỗn hợp Tl^+ và Pb^{2+} người ta dùng phương pháp cực phổ tiến hành trong môi trường kiềm NaOH, khi đó chì(II) tồn tại dưới dạng HPbO_2^- có thế nửa sóng của $\text{HPbO}_2^-/\text{Pb(Hg)}$ bằng $-0,755\text{V}$ và ta sẽ thu được hai sóng của Tl^+ và HPbO_2^- ở xa nhau;

$$\Delta E_{1/2} = -0,75 - (-0,48) = |-0,265| \text{ V} > 0,200\text{V}, \text{ như vậy thỏa mãn điều kiện.}$$

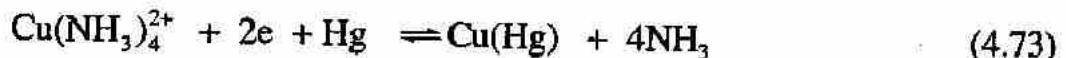
Xây dựng phương trình sóng cực phổ thuận nghịch trong trường hợp khử ion phức như sau:

Giả sử cho vào dung dịch chứa M^{n+} (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ...) phoi tử X^b (NH_3) với C_X^b (C_{NH_3}) $\gg C_{M^{n+}}$ ($C_{Cu^{2+}}$) tạo thành với ion M^{n+} (Cu^{2+}) ion phức $MX_p^{(n-pb)+}$ ($Cu(NH_3)_4^{2+}$), ion này có khả năng bị khử trên điện cực giọt thủy ngân tạo thành hỗn hống theo phương trình phản ứng sau:



Các quá trình xảy ra ở catot như sau:

- Khuếch tán $Cu(NH_3)_4^{2+}$ từ dung dịch đến điện cực.
- Sự khử ion phức thành ion kim loại đồng:



Quá trình trên có thể chia ra 2 giai đoạn:

- Sự phân li của ion phức thành các ion đơn giản:



- Ion kim loại bị khử trên điện cực giọt thủy ngân và tạo thành hỗn hống:



- Khuếch tán kim loại đồng vào trong lòng giọt thủy ngân.

Thể của điện cực giọt thủy ngân trong trường hợp này có dạng tương tự như (4.26):

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu(Hg)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Cu^{2+})_b \cdot (Hg)}{(Cu)_bh} \quad (4.76)$$

Trong trường hợp này cần phải tính hoạt độ của ion kim tự do phụ thuộc vào độ bùn của phức.

Theo định luật tác dụng khối lượng:

$$\beta_4 = \frac{(Cu(NH_3)_4^{2+})}{(Cu^{2+}) \cdot (NH_3)^4} \Rightarrow (Cu^{2+}) = \frac{(Cu(NH_3)_4^{2+})}{\beta_4 \cdot (NH_3)^4} \quad (4.77)$$

Thay hoạt độ bằng nồng độ cân bằng vào (4.77) được kết quả, thay vào (4.76) ta được:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln(Hg) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Cu}^{2+})_b}{(\text{Cu})_{hh}} = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})_b}{\beta_4 \cdot (\text{Cu})_{hh} \cdot (\text{NH}_3)_b^4} \quad (4.78)$$

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)} \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b}{\beta_4 \cdot f_{Cu(hh)} \cdot [\text{Cu}]_{hh} \cdot f_{NH_3(b)}^4 \cdot [\text{NH}_3]_b^4} \quad (4.79)$$

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)}}{f_{Cu(hh)} \cdot f_{NH_3(b)}^4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\beta_4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{NH}_3]_b^4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b}{[\text{Cu}]_{hh}} \quad (4.80)$$

Cường độ dòng tỉ lệ với tốc độ dòng khuếch tán của ion phức từ dung dịch đến điện cực và tỉ lệ với tốc độ khuếch tán kim loại Cu từ bề mặt vào trong giọt thủy ngân (hỗn hong), nên ta có:

$$I_t = \chi_{ph} ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{dd} - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b) \quad (4.81)$$

Khi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b = 0$ thì cường độ dòng đạt tới dòng khuếch tán giới hạn (I_{Kt-gh}):

$$I_{Kt-gh} = \chi_{ph} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{dd} \quad (4.82)$$

Thay (4.82) vào (4.81): $I_t = I_{Kt-gh} - \chi_{ph} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b$

$$\Rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_b = \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{\chi_{ph}} \quad (4.83)$$

Mặt khác cường độ dòng tỉ lệ với tốc độ khuếch tán kim loại từ bề mặt điện cực vào trong lòng giọt thủy ngân:

$$I_t = \chi_{Cu(hh)} ([\text{Cu}]_{hh} - [\text{Cu}]_b) \quad (4.84)$$

Khi mà có bao nhiêu kim loại đồng trên bề mặt giọt thủy ngân chuyển hết vào trong lòng giọt thủy ngân tạo thành hỗn hong có nghĩa là $[\text{Cu}]_b = 0$, thì dòng khuếch tán tức thì chỉ còn:

$$I_t = \chi_{Cu(hh)} [\text{Cu}]_{hh} \quad (4.85)$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}]_{hh} = \frac{I_t}{\chi_{Cu(hh)}} \quad (4.86)$$

Thay (4.83) và (4.86) vào (4.80) ta được:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)}}{f_{Cu(hh)} \cdot f_{NH_3(b)}^4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{ph}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\beta_4} \\ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[NH_3]_b^4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t} \quad (4.87)$$

Hoặc:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)}}{f_{Cu(hh)} \cdot f_{NH_3(b)}^3} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{ph}} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 \\ - 4 \frac{RT}{2F} \ln [NH_3]_b + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t} \quad (4.88)$$

Nếu điều kiện thí nghiệm và thành phần của dung dịch nghiên cứu được giữ không đổi thì:

$$E = E'_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(Hg)} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_{Kt-gh} - I_t}{I_t} \quad (4.89)$$

với $[NH_3] = C_{NH_3}$.

$$\text{Trong đó: } E'_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(Hg)} = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)}}{f_{Cu(hh)} \cdot f_{NH_3(b)}^4} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{ph}} \quad (4.90)$$

Khi dòng tức thì bằng một nửa dòng khuếch tán giới hạn ($I_t = \frac{I_{Kt-gh}}{2}$) (4.91)
thay (4.91) vào (4.89) thì E chuyển thành $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E'_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(Hg)} - \frac{RT}{nF} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3} \quad (4.92)$$

Phương trình (4.92) cho thấy $E_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ ion kim loại nhưng phụ thuộc vào nồng độ phổi tử (ligan) NH_3 .

Trong trường hợp dung dịch nghiên cứu không có phổi tử NH_3 , thì phản ứng khử ở catot sẽ là:



$$E_{1/2} = E' = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{M^{n+}(b)}}{f_{M(hh)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_{M(hh)}}{\chi_{M^{n+}}} \quad (4.42)$$

Thay $f_{M^{n+}(b)} = f_{Cu^{2+}(b)}$ và $\chi_{M(hh)} = \chi_{Cu(hh)}$ vào (4.42) được:

$$E_{1/2} = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{Cu^{2+}(b)}}{f_{Cu(hh)}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{Cu^{2+}}} \quad (4.93)$$

Vậy hiệu của (4.92) và (4.93) bằng:

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= (E_{1/2})_{ph} - (E_{1/2})_{tự do-trán} \\ &= \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)}}{f_{Cu(hh)} f_{NH_3}^4(b)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{ph}} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3} - \varepsilon \\ &\quad - \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{Cu^{2+}(b)}}{f_{Cu(hh)}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)}}{\chi_{Cu^{2+}}} \end{aligned} \quad (4.94)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{1/2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{Cu(hh)} \cdot f_{ph(b)} \cdot f_{Cu^{2+}(b)}}{f_{Cu(hh)} f_{NH_3}^4(b)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu(hh)} \cdot \chi_{Cu^{2+}}}{\chi_{Cu(hh)} \cdot \chi_{ph}} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3}$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{ph(b)} \cdot f_{Cu^{2+}(b)}}{f_{NH_3}^4(b)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\chi_{Cu^{2+}}}{\chi_{ph}} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3} \quad (4.95)$$

– Thông thường trong một thí nghiệm nghiên cứu cụ thể tiến hành ở điều kiện thực nghiệm không đổi (lực ion, pH, phối tử tạo phức...) suy ra thành phần dung dịch không đổi dẫn đến: $f_{Cu^{2+}} = f_{NH_3} = f_{ph} = 1$; $\chi_{Cu^{2+}} = \chi_{ph}$ thì (4.95) chỉ còn:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{2F} \ln \beta_4 - 4 \frac{RT}{2F} \ln C_{NH_3} \quad (4.96)$$

Nếu thể hiện ở dạng tổng quát:

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{nF} \ln \beta_i - p \frac{RT}{nF} \ln C_{phối tử} \quad (4.97)$$

Trong thực tế phức của đa số các ion kim loại với các phối tử vô cơ hoặc hữu cơ có hằng số bền lớn hơn 1 rất nhiều. Cho nên biểu thức (4.96) cho thấy $\beta_4 \gg 1$ dẫn đến $\Delta E_{1/2} < 0$ và sự tạo phức làm chuyển dịch thế nửa sóng theo chiều âm. Tùy theo bản chất của ion kim loại và phối tử mà hằng số bền của phức tạo thành là

khác nhau, do đó độ chuyển dịch cũng khác nhau tùy thuộc vào bản chất ion kim loại và phổi tử. Tính chất này được dùng để tách các kim loại có thể nửa sóng gần nhau để xác định nồng độ của chúng.

Để tiện cho việc tính toán người ta chuyển sang logarit thập phân và ở nhiệt độ cố định (ví dụ 30°C) được:

$$\Delta E_{1/2} = -p \cdot \frac{0,06}{n} \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} - \frac{0,06}{n} \lg \beta_i \quad (4.98)$$

$$\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = -p \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} - \lg \beta_i \quad (4.99)$$

Vì $E_{(1/2)}$ của lần thêm phổi tử lần sau $< E_{(1/2)}$ lần trước, vậy có thể viết:

$$-\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = -p \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} - \lg \beta_i \text{ hoặc: } \frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = p \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} + \lg \beta_i \quad (4.100)$$

$$\Rightarrow y_x = a \cdot C_x + b$$

với $a = p$, $C_x = \lg C_{\text{phổi tử}}$ và $b = \lg \beta_i$.

Biểu thức (4.100) rất thuận tiện cho nghiên cứu sự tạo thành phức chất trong dung dịch, ví dụ như xác định số phổi tử (p) tham gia vào tạo phức hay thành phần của phức, hằng số bền của phức (β_i) bằng phương pháp cực phổ đối với các phức không mang màu mà phương pháp đo quang không thể thực hiện được.

Với điều kiện nồng độ của phổi tử dư rất nhiều so với ion trung tâm và khi đó có thể chấp nhận nồng độ cân bằng, bằng nồng độ ban đầu ($[C_{\text{phổi tử}}] = C_{\text{phổi tử}}$). Nếu không thấy có sự phụ thuộc tuyến tính giữa sự chuyển dịch thế nửa sóng vào nồng độ phổi tử thêm vào thì trong hệ có mặt các quá trình tạo phức khác, phức tạp hơn nhiều so với giả thiết ban đầu chỉ tạo thành một phức duy nhất. Thông thường xảy ra hiện tượng này cũng có thể có sự tạo phức từng nấc trong hệ (được nghiên cứu trong các học phần tiếp theo).

5. Cách thể hiện đường cong (sóng) cực phổ

Có hai cách thể hiện (vẽ) đường cong cực phổ.

5.1. Thể hiện lên đồ thị sự phụ thuộc cường độ dòng vào thế [$I = f(-E)$]

Cho biến thiên thế E (quét thế với $0,1 \text{ V/giây}$) theo chiều âm dần đồng thời đo cường độ dòng I . Tiến hành đo từng điểm sau đó thể hiện lên đồ thị trực tung là giá trị I , trực hoành là $-E$; nối các điểm với nhau thu được cực phổ đồ hay đường cong cực phổ hoặc sóng cực phổ. Các máy cực phổ ngày nay có lắp bộ phận ghi

tín hiệu tự động, chỉ cần ra lệnh máy tính sẽ hiển thị cực phô đồ ra màn hình như biểu diễn trên đường (1), (2) trong hình 4.8. Phương pháp này được gọi là *phương pháp cực phô trực tiếp (thường)*. Cực phô đồ thu được từ phương pháp trực tiếp cho biết điểm uốn chính là $E_{1/2}$, chiều cao của dòng khuếch tán được tính từ đường nền đến dòng khuếch tán giới hạn.

5.2. Thể hiện lên đồ thị sự phụ thuộc $\frac{dI}{dE}$ vào $-E$ (Cực phô vi phân)

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\frac{dI}{dE}$ vào $-E$ (đường (3), hình 4.8) thu được cực phô đồ gọi là *cực phô vi phân*.

$$\text{Từ (4.43) ta có: } E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I_{Kt}}{I}\right) \quad (4.101)$$

$$\Rightarrow I = \frac{I_{Kt}}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right]} \quad (4.102)$$

Lấy đạo hàm (4.102) của I đối với E :

$$\frac{dI}{dE} = \frac{I_{Kt} \cdot k \cdot \exp k(E - E_{1/2})}{[1 + \exp k(E - E_{1/2})]^2} \quad (4.103)$$

Ở đây đặt $k = \frac{nF}{RT}$, và lấy đạo hàm bậc hai được:

$$\frac{d^2I}{dE^2} = I_{Kt} \frac{k^2 \exp k(E - E_{1/2}) \{2\exp k(E - E_{1/2}) - [1 + \exp k(E - E_{1/2})]\}}{[1 + \exp k(E - E_{1/2})]^3} \quad (4.104)$$

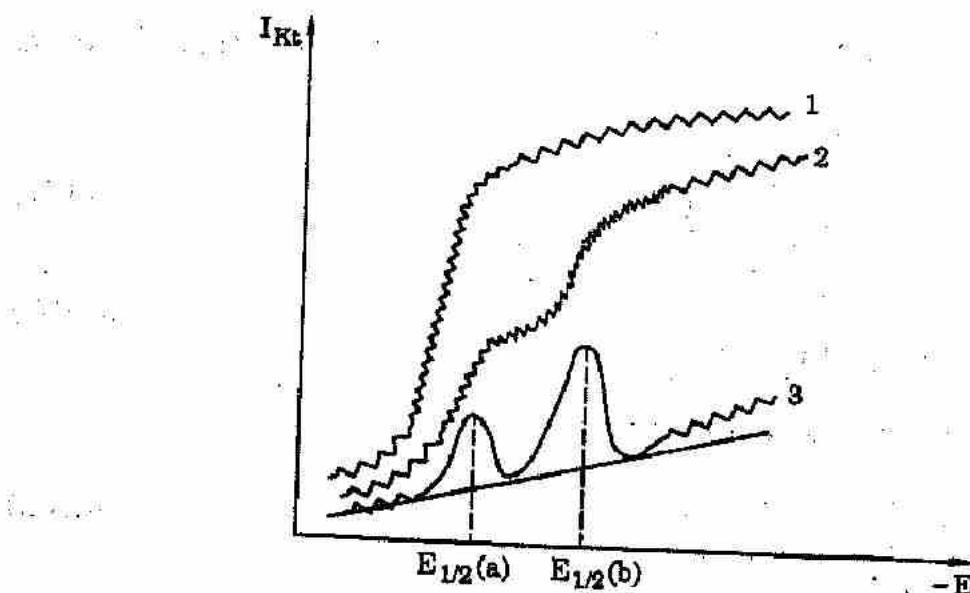
$$\text{Khi } E = E_{1/2} \text{ thì } \frac{d^2I}{dE^2} = 0 \text{ và } \frac{dI}{dE} = -\frac{nF}{4RT} I_{Kt} = \max \quad (4.105)$$

Thể E tương ứng với giá trị cực đại của đạo hàm $\frac{dI}{dE}$ chính là giá trị thể nửa sóng $E_{1/2}$, giá trị thể này chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất cần xác định, chiều cao của cực đại $\frac{dI}{dE}$ tại thể nửa sóng $E_{1/2}$ tỉ lệ với cường độ dòng khuếch tán giới hạn (I_{Kt-Gh}) và do đó nó cũng tỉ lệ với nồng độ chất điện hoạt (chất cần xác định - nồng độ) trong dung dịch.

Phương pháp cực phô vi phân ưu điểm hơn hẳn phương pháp *cực phô trực tiếp* trong một số trường hợp cho phép xác định được các chất có thể nửa sóng gần

nhau, khi đó nếu dùng phương pháp cực phổ trực tiếp thì không thể thấy rõ các điểm uốn riêng lẻ trên sóng.

Ví dụ: Trên nền KNO_3 2M có thể xác định riêng rẽ Pb^{2+} có thế nửa sóng $E_{1/2} = -0,44\text{V}$ và Ti^{4+} có thế nửa sóng $E_{1/2} = -0,50\text{V}$. Như vậy có thể xác định được khi thế nửa sóng chỉ khác nhau $0,060\text{V}$ hoặc trên nền KCl 0,1M có thể xác định riêng rẽ Zn^{2+} ($E_{1/2} = -1,00\text{V}$) và Ni^{2+} ($E_{1/2} = -1,085\text{V}$) có thế nửa sóng chỉ khác nhau chỉ $0,085\text{V}$ (hình 4.8).



- Hình 4.8. (1) *Cực phổ đơn trực tiếp của một chất*
 (2) *Cực phổ đơn trực tiếp của hai chất có thế nửa sóng gần nhau*
 (3) *Cực phổ đơn vi phân của hai chất có thế nửa sóng gần nhau*

Phương pháp vi sai còn có ưu điểm là có thể xác định chính xác cực đại đạo hàm $\frac{dI}{dE}$ không bị ảnh hưởng của dòng dư.

6. Ứng dụng của phương pháp cực phổ

Phương pháp phân tích cực phổ có thể xác định hầu hết các chất vô cơ và rất nhiều chất hữu cơ có khả năng bị khử ở catot hoặc bị oxi hoá ở anot, các chất có thể tồn tại ở dạng ion hoặc dạng phân tử.

Người ta ứng dụng phép phân tích cực phổ vào nghiên cứu và phân tích xác định hàm lượng các chất trong hầu hết các lĩnh vực và các ngành như kiểm tra chất lượng sản phẩm trước khi xuất xưởng ví dụ như $\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_6, \dots$, trong ngành dược, xác định hàm lượng các kim loại nặng trong nước sinh hoạt trong lĩnh vực môi trường.

Xác định các độc tố như arsen, kim loại nặng trong rượu, bia, trong lương thực, thực phẩm và trong máu, trong gan liên quan đến an toàn thực phẩm và pháp y...

Ngoài lĩnh vực phân tích ra, phương pháp cực phổ cũng được ứng dụng để nghiên cứu trong các lĩnh vực khác như động hóa học, cơ chế của các phản ứng mới tìm ra, sự chuyển dịch các cân bằng, sự hấp phụ đặc biệt là sự hấp phụ của các phổi tử hũu cơ cho thêm vào khi điện phân. Nghiên cứu cấu tạo của các chất hữu cơ mới tổng hợp được, xác định số phổi tử, thành phần và hằng số bền của các phức chất tạo thành trong dung dịch, đặc biệt là phức không màu, không thể xác định bằng phương pháp đo quang.

Phương pháp phân tích cực phổ được ứng dụng trong hầu hết các ngành vì phương pháp có độ nhạy cao có thể phát hiện tới nồng độ $10^{-6} M$ và có độ chọn lọc cao (có độ phân giải lớn) có nghĩa là có khả năng tách cực phổ đỡ của các nguyên tố có tính chất gần giống nhau rất tốt (xác định được khi thế nửa sóng của chúng cách xa nhau từ $0,2V$). Ngoài ra phương pháp với thiết bị tương đối đơn giản thao tác không phức tạp, thể tích dung dịch mẫu cần rất ít. Trong thực hành nghiên cứu có thể sử dụng các chất oxi hoá hoặc khử có nồng độ từ 10^{-5} đến $10^{-6} M$, nhưng thường dùng nhất là các chất có nồng độ từ 10^{-3} đến $10^{-4} M$ sẽ mắc sai số ít hơn.

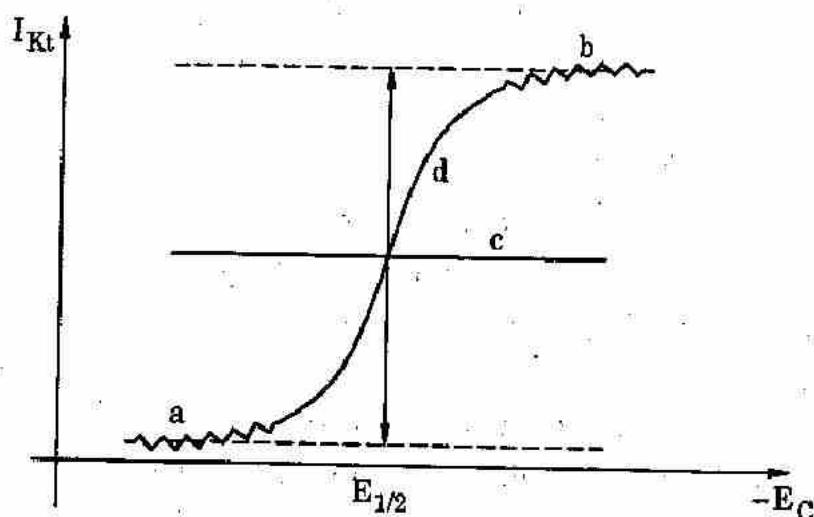
Sau đây sẽ trình bày chi tiết một số ứng dụng cụ thể của phương pháp cực phổ.

6.1. Phân tích định tính bằng phương pháp cực phổ

Trong phân tích định tính sau khi đo, vẽ đường cong (sóng) cực phổ và dựa vào đó xác định thế nửa sóng, tra bảng để tìm xem nguyên tố nào có thế nửa sóng tương ứng với thế tìm được trên nền đã chọn. Để xác định thế nửa sóng, kéo dài các phân đường thẳng a và b trước và sau sóng trên đường cong cực phổ, sau đó kẻ một đường thẳng chia đôi khoảng cách giữa chúng. Giao điểm của đường c này với đường cong d chiếu xuống trục hoành sẽ cho thế nửa sóng. Thế nửa sóng thường được đo so sánh với điện cực so sánh không phân cực như điện cực calomel bão hòa.

Hiện nay trong các máy cực phổ đa năng đã cài sẵn các phần mềm xác định điểm uốn của đường cong cực phổ $I = f(-E)$, định pic của đường cực phổ vì phần $\frac{dI}{dE} = f(-E)$ tương ứng với thế nửa sóng ($E_{1/2}$). Sau khi máy vẽ xong, người đo ra lệnh cho máy tính xác định điểm uốn (thế nửa sóng). Máy tính rất nhanh chóng cho kết quả ra màn hình, người đo ra lệnh tiếp: Các thế nửa sóng xác định được

tương ứng với ion nào. Máy sẽ tìm trong thư viện của phần mềm và trả lời kết quả ra màn hình trong một vài giây, không phải xác định thủ công như trên rất thiếu chính xác và không khách quan. Nhờ có tính ưu việt như trên, phương pháp cực phổ có thể thay thế phương pháp cổ điển (bằng nhỏ giọt như phương pháp H_2S hay axit – bazơ) xác định định tính các chất có trong dung dịch.



Hình 4.9. Xác định thế nửa sóng ($E_{1/2}$)

Để xác định chính xác thế nửa sóng phải tìm mọi cách loại trừ cực đại, đuổi hết oxi tan trong dung dịch nghiên cứu bằng khí tro, loại chất cản trở (đến dưới giới hạn ảnh hưởng) có thể nửa sóng gần với thế nửa sóng của chất cần xác định bằng cách che, chiết loại chất cản trở hoặc chuyển chất cản trở vào phức có thế nửa sóng âm hơn nhiều so với chất cần xác định. Ngoài ra còn phải loại trừ dòng tự điện.

6.2. Phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ

6.2.1. Phương pháp đường chuẩn

Tiến hành đo, vẽ đường cong cực phổ của một dãy dung dịch chuẩn có thành phần giống nhau và với nồng độ chất cần xác định tăng dần, sau đó xác định chiều cao của các đường cong (sóng) cực phổ thu được và vẽ đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc I_i (h_i) vào C_i . Dựa vào đường chuẩn này người ta xác định nồng độ chất cần xác định trong dung dịch X, sau khi đã đo độ cao của đường cong (sóng) cực phổ h_x của dung dịch này (X) trong cùng điều kiện thực nghiệm như khi đo với các dung dịch chuẩn.

Ví dụ: Xác định nồng độ đồng(II) bằng phương pháp đường chuẩn–cực phổ

1– Cách tiến hành

a. Pha thang chuẩn:

Dùng pipet lấy chính xác 2, 3, 4, 5, 6, 7 và 8ml dung dịch chứa Cu^{2+} $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ cho vào 7 bình định mức có dung tích 50ml thêm dung dịch đệm ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) $0,5\text{ M}$, $\text{pH} = 9 \div 10$ (dùng làm nền) đến vạch định mức, lắc kĩ cho đều dung dịch.

b. Pha dung dịch nghiên cứu:

Dùng pipet cũng lấy chính xác 3,5ml dung dịch nghiên cứu chứa Cu^{2+} cho vào bình định mức 50ml, cũng định mức bằng dung dịch đệm như trên đến vạch định mức.

c. Vẽ phổ đồ cực phổ:

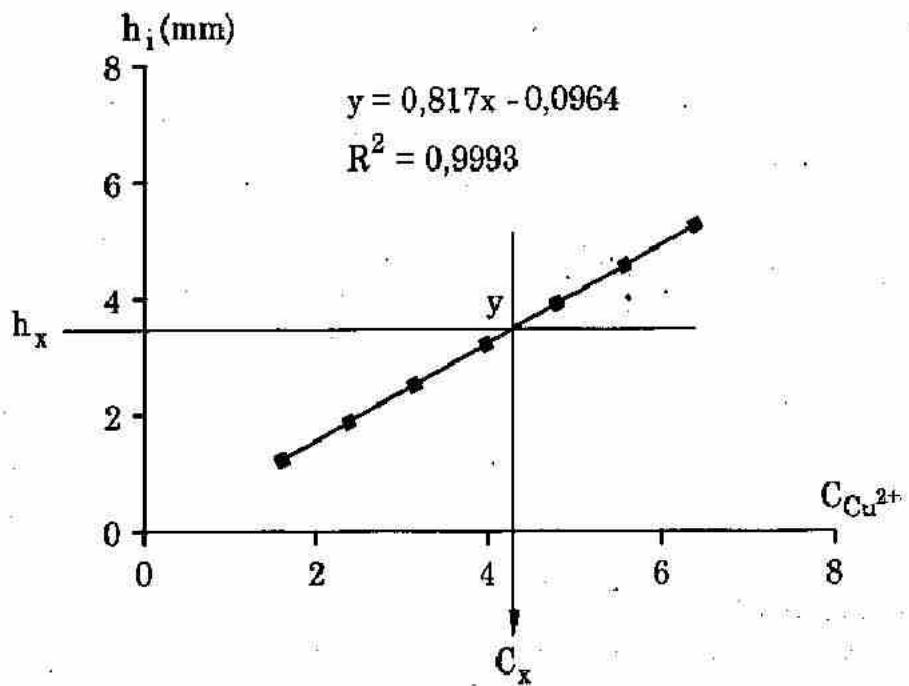
Rót lần lượt các dung dịch vào cốc, đo cực phổ. Cho $0,5\text{g Na}_2\text{SO}_3$ (môi trường kiềm cho Na_2SO_3 tươi để đuổi oxi: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) tinh thể lắc kĩ đến khi tan hết, thêm tiếp 1 – 2 giọt gelatin 0,5%. Đo một dãy dung dịch chuẩn trước, sau đó đo dung dịch nghiên cứu. Ghi cực phổ đồ bằng phương pháp vi phân ở độ nhạy $12 \cdot 10^{-9}$ trong khoảng thế $+0,2\text{V} \div -2\text{V}$ trên máy cực phổ OH-102- do Hungari sản xuất hoặc 797 VA Computrace. Dựa vào cực phổ đồ lấy thước đo chiều cao của từng sóng cực phổ. Các kết quả đo và tính toán được ghi trong bảng 4.2.

Bảng 4.2. Sự phụ thuộc chiều cao dòng khuếch tán (h_1) vào nồng độ đồng(II)

Bình	V (ml)	$C_1 \cdot 10^5\text{M}$ trong 50ml	$C_1 \cdot 10^6\text{M}$	h_1 (mm)
1	2	8	1,6	1,2
2	3	12	2,4	1,9
3	4	16	3,2	2,45
4	5	20	4,0	3,20
5	6	24	4,8	3,85
6	7	28	5,6	4,50
7	8	32	6,4	5,10

2– Tìm phương trình đường chuẩn bằng vẽ đồ thị

Dựa vào kết quả đo được chiều cao của pic cực phổ đồ vi phân vào nồng độ đồng(II) chuẩn, vẽ đồ thị trên giấy kẻ ô vuông hoặc trên máy vi tính đã có sẵn phần mềm Excel, đồ thị được thể hiện như hình 4.10.



Hình 4.10. Sự phụ thuộc h_i vào $C_{Cu^{2+}}$

3 – Tìm phương trình đường chuẩn bằng xử lý thống kê

a. Sử dụng máy tính cầm tay tính toán xử lý số liệu theo phương pháp hồi quy tính theo cách kẻ bảng sau:

Bảng 4.3. Các kết quả được xử lý thống kê

Bình	Vml	$C_i \cdot 10^{-5}/50$	$C_i \cdot 10^6 M$	$C_i^2 \cdot 10^{12}$	h_i (mm)	$C_i \cdot h_i \cdot 10^6$
1	2	8	1,6	2,56	1,2	1,92
2	3	12	2,4	5,76	1,9	4,56
3	4	16	3,2	10,24	2,45	7,84
4	5	20	4,0	16,60	3,20	12,8
5	6	24	4,8	23,04	3,85	18,48
6	7	28	5,6	31,36	4,50	25,20
7	8	32	6,4	40,96	5,10	32,64
$n = 7$			$\sum C_i = 28$	$\sum C_i^2 = 130,52 \cdot 10^{-12}$	$\sum h_i = 22,2$	$\sum C_i h_i = 103,44 \cdot 10^{-6}$

và $(\sum C_i)^2 = 784 \cdot 10^{-12}$, thay các số liệu vào công thức sau tính a và b

$$a = \frac{\Delta a}{\Delta} = \frac{n \sum C_i \cdot h_i - \sum C_i \cdot \sum h_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2} = 790496,7603; \quad (4.106)$$

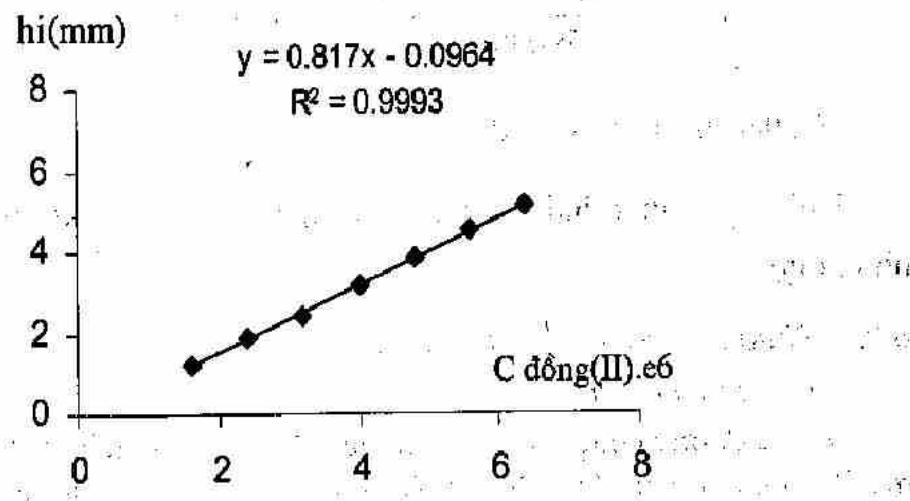
$$b = \frac{\Delta b}{\Delta} = \frac{\sum C_i^2 \cdot \sum h_i - \sum C_i \sum C_i \cdot h_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2} = 9,4415 \cdot 10^{-2} \quad (4.107)$$

Thay a và b vào được phương trình đường chuẩn:

$$h_{X-Cu^{2+}} = 790497 \cdot C_{Cu^{2+}} + 0,0944 \quad (4.108)$$

b. Vẽ và xử lý thống kê các số liệu theo phương pháp hồi quy tuyến tính trên phần mềm Excel

Mở phần mềm Excel, nhập các số liệu C_i , h_i và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình hồi quy tuyến tính – đó chính là phương trình đường chuẩn: $h_{X-Cu^{2+}} = 817000 \cdot C_{Cu^{2+}} + 0,0964$



Hình 4.11. Sự phụ thuộc h_i vào nồng độ đồng(II).

c. Bảng xử lý thống kê các số liệu theo phương pháp hồi quy tuyến tính đã được lập trình theo ngôn ngữ Pascal (Xem chương trình tính ở phần 12 – Phụ lục)

Bật máy tính, mở NC, mở chương trình đã lập sẵn, nhập các số liệu C_i và h_i và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình đường chuẩn:

$$h_{X-Cu^{2+}} = (817000 \pm 244600) \cdot C_{Cu^{2+}} + (0,0964 \pm 0,0547) \quad (4.109)$$

Chú ý: Các phương pháp khác nhau xử lí, xác định được a và b khác nhau nhưng không đáng kể, có thể chấp nhận được.

4- Xác định nồng độ đồng(II)

Xác định nồng độ đồng(II) bằng một trong các cách sau:

a. Bằng đồ thị:

Đo, vẽ đồ thị như hình 4.10. Từ giá trị h_x trên trục tung kẻ đường song song với trục hoành cắt đường chuẩn ở y, từ y kẻ đường thẳng song song với trục tung cắt trục hoành ở đâu, vị trí đó chính là C_x . Cách này không khách quan, những người khác nhau có cùng số liệu C_i và h_i , vẽ đồ thị, xác định sẽ cho kết quả khác nhau, chính vì vậy phương pháp này ít được sử dụng.

b. Bằng cách tính thống kê:

Thông dụng nhất là xử lí thống kê (khắc phục được nhược điểm trên) tìm được phương trình đường chuẩn với các hệ số a và b, sẽ tính được nồng độ của dung dịch nghiên cứu như sau: $h_x = a.C_x + b \Rightarrow C_x = \frac{h_x - b}{a}$ (4.109)

Thay $h_x = 3,5$ vào (4.108) tính được:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{3,5 - 9,4415 \cdot 10^{-3}}{790496,7603} = 4,41565 \cdot 10^{-6} \text{M.} \quad (4.110)$$

$$\text{Còn thay } h_x \text{ vào (1.109) được } C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{3,5 - 9,64 \cdot 10^{-3}}{817000} = 4,27217 \cdot 10^{-6} \text{M} \quad (4.111)$$

Tính $C_{\text{Cu}^{2+}}$ theo hai cách cho kết quả khác nhau không nhiều có thể chấp nhận được.

6.2.2. Phương pháp mẫu tiêu chuẩn

1. Cách tiến hành:

Đo, vẽ đường cong cực phổ của dung dịch tiêu chuẩn (TC) có C_{TC} (mol/l hoặc mg/l) đo chiều cao được h_{TC} (mA hoặc mm). Vẽ đường cong cực phổ của dung dịch nghiên cứu X có C_x (mol/l, mg/l) đo chiều cao được h_x (mA, mm).

2. Điều kiện:

Cùng điều kiện thực nghiệm như nhau (nền, thể tích dung dịch, pH, khoảng quét thế, tốc độ quét thế...).

3. Cách tính:

Ví dụ $C_{\text{TC}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, đo được: $h_{\text{TC}} = 7,6 \text{mA}$

$C_x = ?$ đo được: $h_x = 12,2 \text{mA}$

$$\text{Xuất phát từ tỉ lệ: } \frac{C_x}{C_{\text{TC}}} = \frac{h_x}{h_{\text{TC}}} \Rightarrow C_x = \frac{C_{\text{TC}} \cdot h_x}{h_{\text{TC}}} = \frac{4 \cdot 10^{-5} \cdot 12,2}{7,6} = 6,4211 \cdot 10^{-5} \text{M} \quad (4.112)$$

Chú ý: Để xác định chính xác độ cao của đường cong (sóng) cực phổ, người ta vẽ đường cong (sóng) cực phổ của dung dịch nền nguyên chất, sau đó vẽ đường cong (sóng) cực phổ của dung dịch chứa nền và chất điện hoạt ở cùng một giá trị thế (trong khu vực dòng khuếch tán giới hạn), xác định độ cao của sóng như là hiệu giữa dòng khuếch tán giới hạn của dung dịch nghiên cứu và dòng của nền. Phương pháp này ít được sử dụng vì chỉ so sánh hai dung dịch, miscalculation lớn không xử lý được bằng thống kê.

6.2.3. Phương pháp thêm chuẩn

Cơ sở lý thuyết của phương pháp:

Chuẩn bị hai bình định mức $V = 25\text{ml}$ sạch. Cho vào hai bình cùng một lượng dung dịch ($V^0\text{ml}$) nghiên cứu có nồng độ C_x^0 .

Bình 2: Thêm vào một lượng V_c dung dịch chuẩn của chất phân tích (C_c^0) Sau đó cho phôi tử, dung dịch nền ở điều kiện tối ưu như nhau (chỉnh pH đến pH cần đo) và định mức tối vạch bình định mức.

$$\text{Với bình 1: ta có } C_x = \frac{C_x^0 \cdot V^0}{V} \quad (4.113) \quad (\text{V: Thể tích của bình định mức})$$

$$\text{Với bình 2: } C_{x+c} = \frac{C_x^0 \cdot V^0 + C_c^0 \cdot V^0}{V} = C_x + C_c \quad (4.114)$$

Đo chiều cao của dòng khuếch tán của bình 1 và bình 2 với cùng điều kiện tối ưu:

$$\text{Bình 1: } I_x = K \cdot C_x \quad (4.115)$$

$$\text{Bình 2: } I_{x+c} = K \cdot C_{x+c} = K \cdot (C_x + C_c) \quad (4.116)$$

Chia (4.115) và (4.116) từng vế cho nhau ta được:

$$\frac{I_x}{I_{x+c}} = \frac{C_x}{C_x + C_c} \Rightarrow C_x = \frac{I_x \cdot C_c}{I_{x+c} - I_x} \quad (4.117)$$

Điều kiện: Cần chọn V_c sao cho độ cao sóng cực phổ I_{x+c} gấp đôi so với dung dịch phân tích I_x thì kết quả phân tích miscalculation sẽ ít.

Chú ý: Nếu như dung dịch cần xác định có nồng độ nhỏ thì tiến hành ngược lại, nghĩa là lấy V_c trước sau đó thêm V_x . Phương pháp thêm chỉ áp dụng được trong khu vực nồng độ có sự phụ thuộc tuyến tính giữa I_i và C_i .

Ví dụ: Xác định hàm lượng nitrit bằng phương pháp thêm chuẩn trong mẫu tự tạo.

Nhằm mục đích kiểm tra độ chính xác của phương pháp thêm chuẩn, đa dạng hoá các phương pháp xác định nitrit trong nước, chúng tôi tiến hành xác định nitrit trong mẫu tự tạo.

1. Cách tiến hành:

Chuẩn bị 3 bình định mức 25ml và cho V_X^0 và V_C^0 ml dung dịch chuẩn $\text{NaNO}_2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ theo bảng 4.4.

Bảng 4.4. Thể tích $\text{NaNO}_2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ cho vào mỗi bình

Bình	$V_X^0 \cdot \text{ml}$ (10^{-4}M)	$C_X \cdot 10^5$ cho vào	$V_C^0 \cdot \text{ml}$ (10^{-4}M)	$C_C \cdot 10^5$	I_i	$C_X \cdot 10^5$ xác định được	Sai số tương đối ($q\%$)
1	3,75	1,5	0,0	0,0	0,536	1,463	2,45
2	3,75	1,5	1,0	0,40	0,676		
3	3,75	1,5	2,0	0,80	0,828		

Tiếp theo điều chỉnh đến $\text{pH} = 1,5$ (tối ưu) bằng CH_3COOH 98% và định mức đến vạch bằng nước cất hai lần. Sau đó, đem đo, vẽ đường cực phổ xung vi phân của từng bình trên máy cực phổ vạn năng VA Computrace ở điều kiện tối ưu. Xác định chiêu cao của pic cực phổ xung vi phân, từ các giá trị chiêu cao của pic cực phổ xung vi phân (I_{p-i}) tương ứng với mỗi nồng độ (C_i) trong dung dịch, rồi vẽ đồ thị I_{p-i} phụ thuộc vào nồng độ C_i .

2. Tìm phương trình đường thêm chuẩn bằng phương pháp xử lí thống kê

a. Sử dụng máy tính cầm tay tính toán xử lí số liệu bằng phương pháp hồi quy tính theo cách kê bảng sau.

Tương tự như phương pháp xử lí đường chuẩn. Các kết quả được xử lí thống kê thể hiện trong bảng 4.5.

Bảng 4.5. Các kết quả được xử lí thống kê

TT	$C_i \cdot 10^5 \text{M}$	$C_i^2 \cdot 10^{10}$	$I_i (\text{mA})$	$C_i \cdot I_i \cdot 10^5$
1	0,0	0,536	0,0	0,0
2	0,4	0,676	0,16	0,2704
3	0,8	0,828	0,64	0,6624
$n = 3$	$\sum C_i = 1,2 \cdot 10^{-5}$	$\sum C_i^2 = 0,8 \cdot 10^{-10}$	$\sum I_i = 2,04$	$\sum C_i I_i = 0,9328 \cdot 10^{-5}$

$$\text{và } (\sum C_i)^2 = 1,44 \cdot 10^{-10}$$

Thay các giá trị vào công thức (4.106), (4.107) tính được: $a = 0,365 \cdot 10^5$ và $b = 0,534$. Thay a và b vào phương trình trên được:

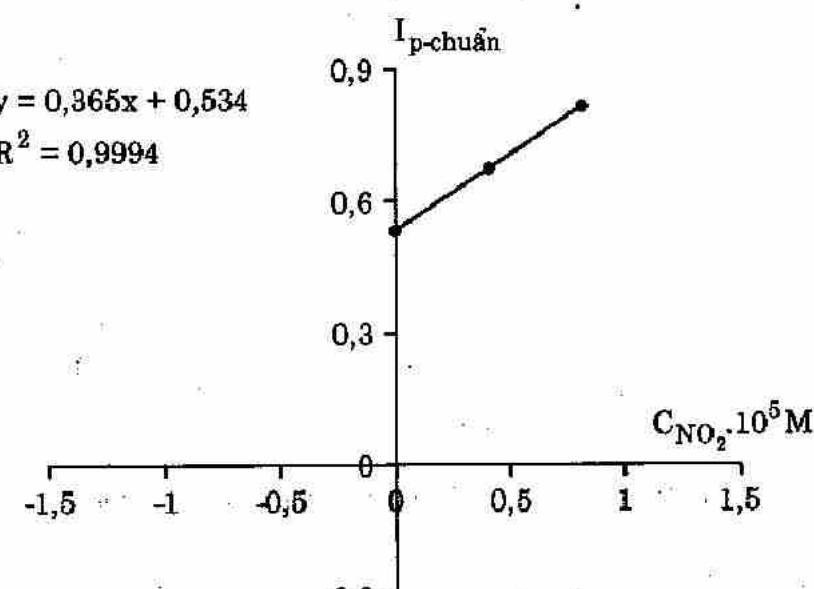
$$I_{\text{NO}_2} = a \cdot C + b = 0,365 \cdot 10^5 \cdot C_{\text{NO}_2} + 0,534 \quad (4.118)$$

b. Vẽ và xử lý thống kê các số liệu các phương pháp hồi quy tuyến tính trên phần mềm Excel:

Dựa vào kết quả đo được chiều cao của pic cực phổ xung vi phân vào nồng độ nitrit chuẩn, chúng tôi vẽ đồ thị trên giấy kẻ ô vuông hoặc trên máy vi tính đã có sẵn phần mềm Excel. Đồ thị được thể hiện trên hình 4.12.

Bảng 4.6. Sự phụ thuộc I_{pic} cực phổ xung vi phân vào nồng độ dung dịch chuẩn thêm vào

TT	C_i (chuẩn). 10^5M	$I_{\text{p-l}}$ (mA)
1	0,0	0,536
2	0,40	0,676
3	0,80	0,828



Hình 4.12. Sự phụ thuộc $I_{\text{p-l}}$ vào C_i

c. Bảng xử lí thống kê các số liệu bằng phương pháp hồi quy tuyến tính đã được lập trình theo ngôn ngữ Pascal (Xem chương trình ở phần 12 – Phụ lục)

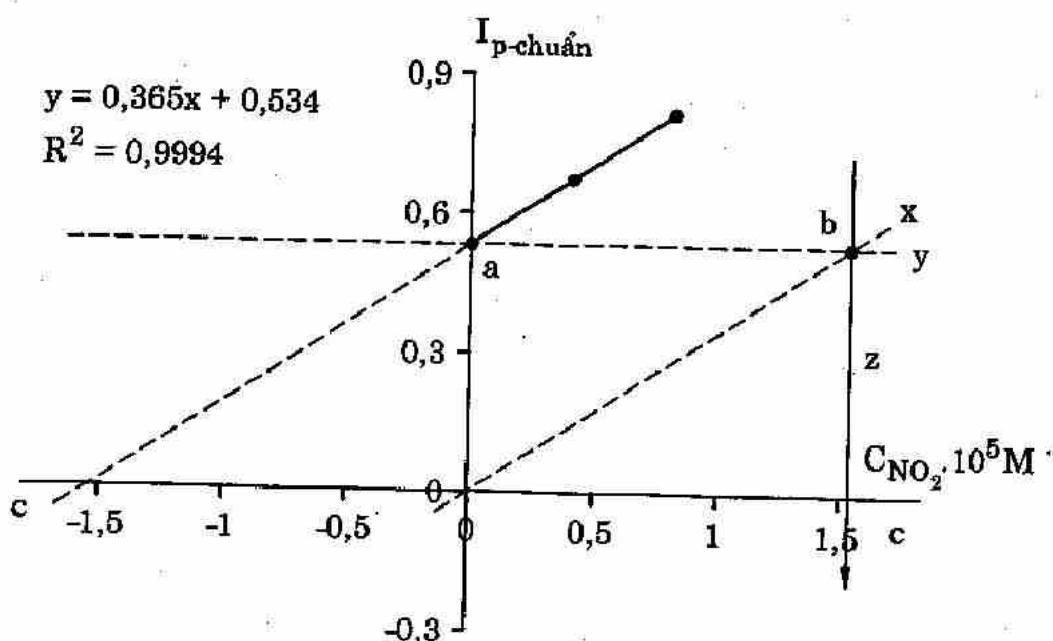
Bật máy tính, mở NC, mở chương trình đã lập sẵn, nhập các số liệu C_i , I_i và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình đường chuẩn:

$$I_{NO_2} = (0,356 \pm 0,037) \cdot 10^5 \cdot C_{NO_2} + (0,534 \pm 0,019) \quad (4.119)$$

3. Xác định nồng độ nitrit

a. Cách 1 bằng đồ thị:

Đo, vẽ đồ thị như hình 4.13, sau đó kéo dài đường thêm chuẩn xuống phía trục hoành cắt trực hoành ở chỗ nào chỗ đó chính là C_{NO_2} hoặc từ điểm 0 của trục tọa độ kẻ đường thẳng x song song với đường thêm chuẩn $I_{p-i} = f(C_i)$ và từ a (đường chuẩn cắt trực tung) kẻ đường thẳng y song song với trục hoành cắt đường x ở b và từ b kẻ đường thẳng z song song với trực tung cắt trực hoành ở c. Độ dài từ 0 đến c chính là C_{NO_2} . (Xem trên hình 4.13 và kết quả trong bảng 4.6). Cách này đọc giá trị cắt ở trục hoành không chính xác, không khách quan ít được sử dụng.



Hình 4.13. Xác định nồng độ nitrit bằng đồ thị.

b. Cách 2:

Thay các giá trị C_c ; I_x ; I_{x+c} vào công thức (4.117) tính được kết quả ghi trong bảng 4.7:

Bảng 4.7. Tính nồng độ NaNO_2 và sai số tương đối

Bình	V_x^0 (ml) ho vào	$C_x \cdot 10^5$ Cho vào	V_C^0 (ml).	$C_C \cdot 10^5$	$I_{x,C}$	$I_{x,C} - I_x$	$C_x \cdot 10^5$ xác định được	Sai số tương đối (q%)
1	3,75	1,5	0,0	0,0	$I_x = 0,536$	$I_x = 0,536$		
2	3,75	1,5	1,0	0,40	0,676	$0,676 - 0,536 = 0,140$	1,5314	2,09
3	3,75	1,5	2,0	0,80	0,828	$0,828 - 0,536 = 0,292$	1,4685	2,10

c. Cách 3:

Cho phương trình đường thêm chuẩn $I_{\text{NO}_2^-}$ (4.119) bằng không (0) và giải tìm

$C_{\text{NO}_2^-}$:

$$0,365 \cdot 10^5 \cdot C_{\text{NO}_2^-} + 0,534 = 0 \quad (4.120)$$

$$C_{\text{NO}_2^-} = \frac{|-b|}{a} = \frac{|-0,534|}{0,365 \cdot 10^5} = 1,463 \cdot 10^{-5} \text{M} \quad (4.121)$$

Sai số giữa lượng nitrit cho vào và xác định được là:

$$q\% = \frac{(1,5 - 1,463) \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-5}} \cdot 100\% = 2,45\% \quad (4.122)$$

Như vậy sai số nhỏ hơn 2,5% có thể chấp nhận được.

Tất cả các máy cực phổ đa năng hiện có trong các phòng thí nghiệm đã được cài phần mềm xử lý thống kê số liệu đo đường thêm chuẩn như vừa trình bày nhưng có thêm phần mềm tính lại nồng độ khi cho thêm thể tích chất chuẩn và khi lấy kết quả sẽ thấy đồ thị như hình 4.13.

Như vậy: Phương pháp đường chuẩn có những ưu điểm sau:

- Có thể loại trừ được những sai số bất thường do người ta đã tính toán theo phương pháp hồi quy tuyến tính (bình phương tối thiểu) và do đó đường chuẩn thu được là đường trung bình.
- Khi cân phân tích hàng loạt mẫu có thành phần tương tự nhau thì phương pháp đường chuẩn tỏ rõ ưu việt là nhanh và tốn ít hóa chất hơn phương pháp thêm chuẩn.

Phương pháp thêm chuẩn có ưu điểm nổi bật là thành phần dung dịch trước và sau khi thêm là hoàn toàn đồng nhất có nghĩa là loại được sai số do nền gây nên. Ngoài ra phương pháp thêm chuẩn nhanh hơn phương pháp đường chuẩn khi phân tích hàng loạt mẫu có thành phần khác nhau, nhưng cần chú ý sai số mắc phải. Chỉ những quy trình phân tích thật ổn định mới có thể dùng phương pháp thêm chuẩn.

Để khắc phục sai sót trong khi tiến hành bằng phương pháp thêm có thể thêm hai hoặc ba lần, sau đó sử dụng phần mềm Excel, nhập các số liệu x_i , y_i và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình hồi quy tuyến tính: $y_x = a \cdot C_x + b$, xác định nồng độ chất cần phân tích như cách 3 trên. Hình 4.13 mô tả cách thêm hai lần.

6.3. Xác định số electron trao đổi (n) trong phản ứng điện cực và kiểm tra tính thuận nghịch của phản ứng điện hoá

6.3.1. Cách tiến hành

Lấy một bình định mức cho vào lượng Cu^{2+} và lượng N-etyl izatin β -metyl semicacbazon sao cho sau khi định mức có nồng độ $1,6 \cdot 10^{-5} M$ và lượng N-etyl izatin β -metyl semicacbazon $1,0 \cdot 10^{-4}$, 10% etanol, đệm axetat natri có pH = 6,0; lực ion bằng 0,030. Chuyển toàn bộ hỗn hợp dung dịch vào bình điện phân, thêm 3 giọt gelatin 0,1%, sục khí nitơ 20 phút. Ghi cực phổi đồ bằng phương pháp vi phân ở độ nhạy $12 \cdot 10^{-9}$ trong khoảng thế $+0,2 \div -2 V$ trên máy cực phổi OH-102- do Hungari sản xuất hoặc 797 VA Computrace. Các kết quả đo và tính chiểu cao sóng cực phổi phụ thuộc vào thế ghi trong bảng 4.8.

Bảng 4.8. Suy phu chiểu cao sóng cực phổi vào hiệu thế ($E_i - E_{1/2}$)

I_i (mm)	15,0	20,0	30	40	52,5	86,85	91,23	94,62
$lg \frac{I_i}{I_{Gh} - I_i}$	-0,778	-0,628	-0,398	-0,211	0,0	0,68	0,82	0,96
$(E_i - E_{1/2}) V$	0,180	0,195	0,200	0,210	0,220	0,225	0,230	0,240

ở đây $I_{Gh} = 105$ mm và $E_{1/2} = -0,08 V$.

6.3.2. Xử lý số liệu và tính số electron trao đổi

Để xác định số electron trao đổi n trong phản ứng điện cực và kiểm tra tính thuận nghịch của phản ứng điện hoá, người ta dựa vào việc phân tích logarit đường cong (sóng) cực phổi. Phương trình (4.43) có thể viết dưới dạng:

$$\lg \frac{I_t}{I_{Kt(Gh)} - I_t} = \frac{n}{0,06} \cdot (E_i - E_{1/2}) \quad (4.123)$$

$$y_X = a.C_X + b$$

I. Cách 1:

Sử dụng máy tính cầm tay tính toán xử lý số liệu theo phương pháp hồi quy tính theo cách kẻ bảng sau:

Bảng 4.9. Các kết quả được xử lý thống kê

TF	$\lg \frac{I_t}{I_{Kt(Gh)} - I_t}$	$E_i - E_{1/2}$		
	y_i	C_i	C_i^2	$C_r y_i$
1	-0,778	0,180	0,0324	-0,14004
2	-0,628	0,195	0,0384	-0,1225
3	-0,398	0,200	0,0400	-0,0796
4	-0,211	0,210	0,0441	-0,0443
5	-0,0	0,220	0,0484	0
6	0,68	0,225	0,0506	0,1530
7	0,82	0,230	0,0529	0,1883
8	0,96	0,240	0,0576	0,2304
$n = 8$	$\sum y_i = 0,445$	$\sum C_i = 1,7$	$\sum C_i^2 = 0,364$	$\sum C_r y_i = 0,1853$

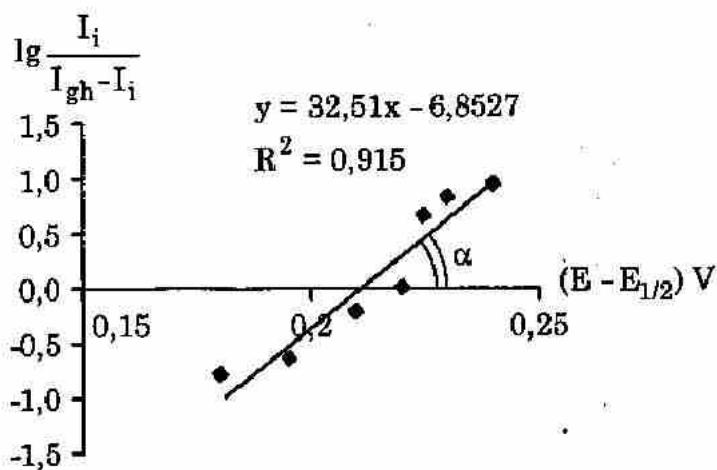
Thay các giá trị vào công thức (4.106), (4.107) tính được: $a = 32,9818$ và $b = 6,9528$. Thay a và b vào phương trình trên được:

$$\lg \frac{I_t}{I_{Kt(Gh)} - I_t} = 32,9818 \cdot (E_i - E_{1/2}) - 6,9528 \quad (4.124)$$

2. Cách 2:

Bật máy tính, mở phần mềm Excel nhập các giá trị: $\lg \frac{I_t}{I_{Kt(Gh)} - I_t}$, $(E_i - E_{1/2})$ và thực hiện vài thao tác sẽ nhận được phương trình đường thẳng:

$$\lg \frac{I_i}{I_{Kt(Gh)} - I_i} = 32,51 \cdot (E_i - E_{1/2}) - 6,8527 \quad (4.125) \quad (\text{hình 4.14})$$



Hình 4.14. Suy phu thuộc $\lg \frac{I_i}{I_{Kt-Gh} - I_i}$ vào hiệu thế $(E_i - E_{1/2})$

3. Cách 3:

Mặt khác xử lí thống kê các số liệu theo phương pháp hồi quy tuyến tính đã được lập trình theo ngôn ngữ Pascal:

Bật máy tính, mở NC, mở chương trình đã lập sẵn, nhập các số liệu C_i và I_i và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình đường thẳng tuyến tính:

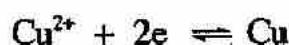
$$\lg \frac{I_i}{I_{Kt-Gh} - I_i} = (32,510 \pm 9,588) \cdot (E_i - E_{1/2}) - (6,8527 \pm 2,045) \quad (1.126)$$

6.3.3. Xác định số electron trao đổi

Dựa phương trình đường chuẩn có hệ số góc là:

$$\frac{n}{0,06} = a = \operatorname{tg} \alpha \Rightarrow n = 0,06 \cdot 32,51 = 1,951 \approx 2.$$

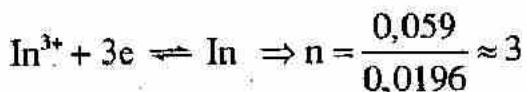
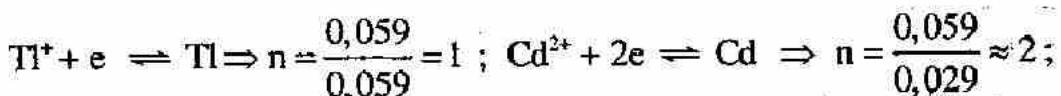
Như vậy đồng(II) tham gia vào phản ứng điện cực trao đổi 2 electron và phản ứng là thuận nghịch:



Tomes là người đầu tiên sử dụng phương pháp này và sau đó là Lingane, sử dụng phương trình: $E_i = \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_i}{I_{Kt-Gh} - I_i} + E_{1/2}$ xác định được các giá trị:

$$\operatorname{tg}\alpha = a = \frac{0,059}{n} \Rightarrow n = \frac{0,059}{a} = \frac{0,059}{\operatorname{tg}\alpha};$$

trong đó $\operatorname{tg}\alpha$ của Tl^+ là 0,059, của Cd^{2+} là 0,029 và của In^{3+} là 0,0196:



6.4. Xác định số phối tử (*p*) và hằng số bến của phức

6.4.1. Cách tiến hành

6.4.1.1. Xác định giá trị thế nửa sóng của ion đồng tự do

Cho vào bình định mức Cu^{2+} sao cho sau khi định mức có nồng độ $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 10% etanol, lượng đệm axetat natri có $\text{pH} = 6,0$ vào bình định mức sao cho dung dịch có lực ion bằng 0,030. Thêm nước cất hai lần đến vạch định mức. Chuyển toàn bộ hỗn hợp dung dịch vào bình điện phân, thêm 3 giọt gelatin 0,1%, sục khí nitơ 20 phút. Ghi cực phổi đồ bằng phương pháp vi phân ở độ nhạy $12 \cdot 10^{-9}$ trong khoảng thế $+0,2 \div -2 \text{V}$ trên máy cực phổi OH-102- do Hungari sản xuất hoặc 797 VA Computrace. Từ đường cong cực phổi (sóng) xác định được $E_{1/2(\text{TD})} = -0,080 \text{V}$ của ion đơn (trần hoặc tự do) trong $\text{HAc} + \text{NaAc}$ có $\text{pH} = 6,0$.

6.4.1.2. Xác định giá trị thế nửa sóng của phức

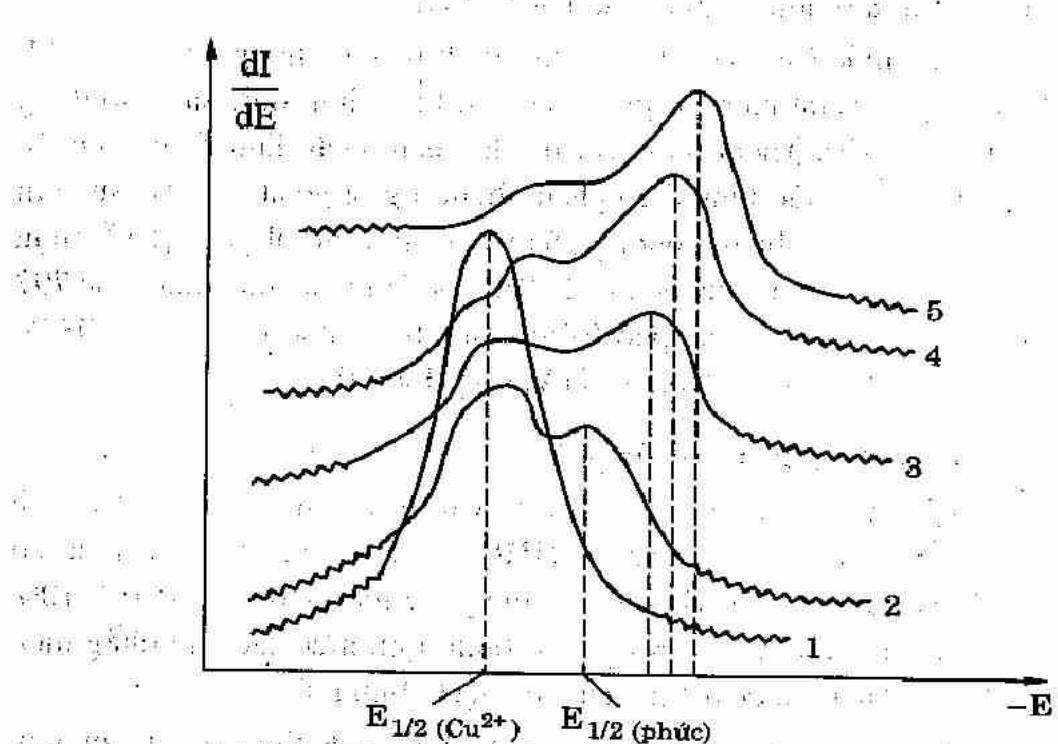
Lấy một dây bình định mức đánh số thứ tự. Cho vào bình 1: lượng Cu^{2+} và lượng N-etyl izatin β -metyl semicacbazon (HR) sao cho sau khi định mức có nồng độ $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ và lượng N-etyl izatin β -metyl semicacbazon $1,4 \cdot 10^{-4}$, 10% etanol, lượng đệm axetat natri có $\text{pH} = 6,0$ vào bình định mức sao cho dung dịch có lực ion bằng 0,030. Thêm nước cất hai lần đến vạch định mức.

Cho vào các bình 2, 3..., n có lượng Cu^{2+} , etanol, đệm để thiết lập lực ion như bình 1, còn lượng N-etyl izatin β -metyl semicacbazon tăng dần: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $1,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$..., định mức đến vạch.

Chuyển toàn bộ hỗn hợp dung dịch của từng bình định mức vào bình điện phân, thêm 3 giọt gelatin 0,1%, sục khí nitơ 20 phút. Ghi cực phổi đồ bằng phương pháp vi phân ở độ nhạy $12 \cdot 10^{-9}$ trong khoảng thế $+0,2 \div -2 \text{V}$ trên máy cực phổi OH-102- do Hungari sản xuất hoặc 797 VA Computrace. Các kết quả đo và tính giá trị chuyển dịch thế nửa sóng và quá trình chuyển dịch sóng cực phổi vi sai khi thêm N-etyl izatin β -metyl semicacbazon vào dung dịch CuCl_2 được ghi trong bảng 4.10 và hình 4.15.

Bảng 4.10. Sự chuyển dịch thế nửa sóng của phức giữa ion đồng(II) với N-etyl izatin β -metyl semicacbazon vào nồng độ HR ($E_{1/2(f.d)} = -0,080V$; lực ion $I = 0,030$)

$C_r \cdot 10^4 M$	1,40	1,50	1,80	2,0	2,50	2,80	3,00
$-\lg C$	3,8539	3,8239	3,7447	3,6990	3,6021	3,5528	3,5229
$-E_{1/2}(\text{ph})$	0,289	0,290	0,293	0,295	0,297	0,299	0,300
$-\Delta E_{1/2}$	0,209	0,210	0,213	0,210	0,217	0,219	0,220
$\frac{n\Delta E_{1/2}}{0,06}$	6,9667	7,000	7,10	7,1667	7,2333	7,3	7,3333



Hình 4.15. Sự chuyển đổi sóng cực phổ vi phân khi thêm HR vào dung dịch CuCl_2 ở $\text{pH} = 6; I = 0,03$.

Đường 1: $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nền NaAc.

Đường 2: $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nền NaAc + HR $1,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Đường 3: $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nền NaAc + HR $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Đường 4: $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nền NaAc + HR $1,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Đường 5: $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nền NaAc + HR $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

6.4.2. Xác định số phổi tử và hằng số bền của phức

Sau khi thu được các thông số của phức bằng thực nghiệm, số phổi tử và hằng số bền của phức được xác định dựa vào công thức:

$$-\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = -p \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} - \lg \beta_i, \quad (4.127)$$

vậy có thể viết: $\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = p \cdot \lg C_{\text{phổi tử}} + \lg \beta_i$ (4.128)

$$y_x = a \cdot C_x + b \quad \text{với } a = p, \quad C_x = \lg C_{\text{phổi tử}} \quad \text{và} \quad b = \lg \beta_i$$

Thể hiện $\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06}$ phụ thuộc vào $\lg C_{\text{phổi tử}}$ trên đồ thị sẽ thu được đường tuyến tính. Dựa vào đường thẳng tuyến tính tính được tang của góc lệch, thay vào công thức tính được số phổi tử: $p = \tan \alpha$ và từ $\lg \beta_i = b$ từ đó xác định hằng số bền của phức ($\lg \beta_i$). Để thực hiện điều này có thể sử dụng một trong các cách sau:

1. *Cách 1:*

Sử dụng máy tính cầm tay tính toán xử lý đường thẳng theo phương pháp hồi quy tính theo cách kẻ bảng sau:

Bảng 4.11. Các kết quả được xử lý thống kê

TT	$-n \Delta E_{1/2}/0,06$	$-\lg C$	$(C_i)^2$	$C_i \cdot y_i$
	y_i	C_i		
1	6,9667	3,8539	14,8525	26,8470
2	7,000	3,8239	14,6222	26,7673
3	7,10	3,7447	14,0228	26,5874
4	7,1667	3,6990	13,6828	26,5096
5	7,2333	3,6021	12,9751	26,0551
6	7,3	3,5528	12,6224	25,9354
7	7,3333	3,5229	12,4108	25,8334
$n = 7$	$\sum y_i = 50,1$	$\sum C_i = 25,7993$	$\sum C_i^2 = 95,1884$	$\sum C_i y_i = 184,5362$

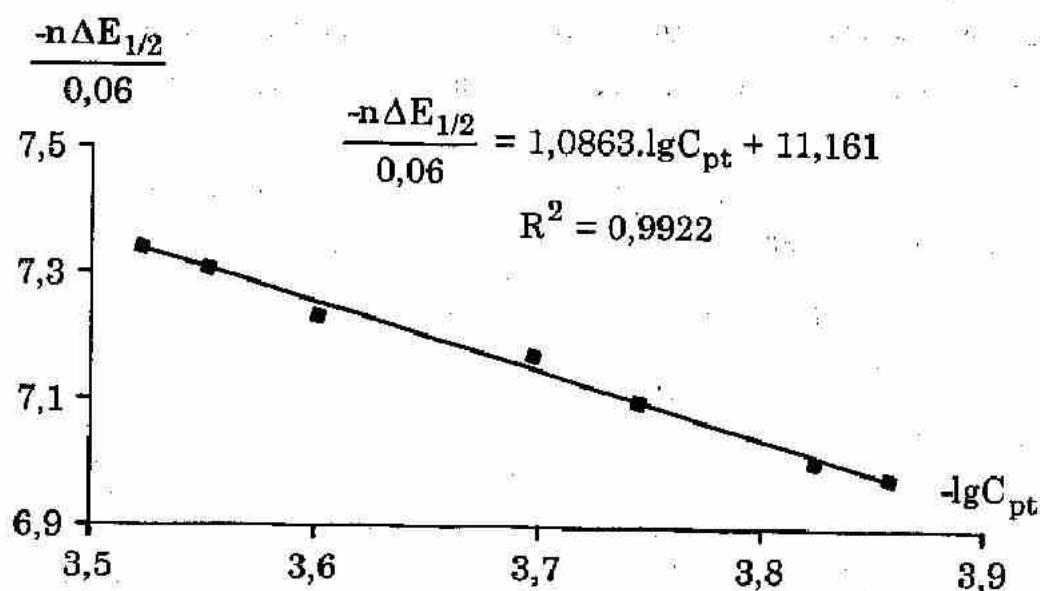
và $(\sum C_i)^2 = 665,6038$.

Thay các giá trị vào công thức (4.106), (4.107) tính được: $a = 1,1069$ và $b = 11,236$. Thay a và b vào phương trình trên được:

$$\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = 1,11 \cdot \lg C_{\text{phổi}} + 11,236 \quad (4.129)$$

2. Cách 2:

Bật máy tính, mở phần mềm Excel nhập các giá trị: $\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06}$, $\lg C_{\text{phổi}}$ và thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được đường thẳng $\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = 1,0863 \cdot \lg C_{\text{phổi}} + 11,161$ (4.130) (hình 4.16).



Hình 4.16. Sự biến thiên thế phổi thuộc vào nồng độ của phổi.

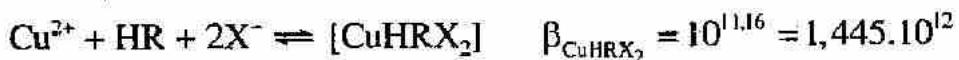
3. Cách 3:

Mặt khác xử lý thống kê đường thẳng theo phương pháp hồi quy tuyến tính đã được lập trình theo ngôn ngữ Pascal:

Bật máy tính, mở NC mở chương trình đã lập, nhập các số liệu: $\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06}$ và $\lg C_{\text{phổi}}$ thực hiện một vài thao tác sẽ nhận được phương trình đường thẳng tuyến tính:

$$\frac{n \cdot \Delta E_{1/2}}{0,06} = (1,086 \pm 0,106) \cdot \lg C_{\text{phối tử}} + (11,161 \pm 0,389) \quad (4.31)$$

Phản ứng tạo phức xảy ra giữa đồng(II) với N-etyl izatin β -metyl semicacbazon như sau:



Như vậy số phối tử: $p = a = \text{tg}\alpha = 1,0863 \approx 1,0$ và hằng số bền của phức:

$$\lg \beta_{\text{CuHRX}_2} = b = 11,16.$$

Ưu điểm: Phương pháp cực phổ xác định được các thông số định lượng của các phức không mang màu như thành phần phức (số phối tử), hằng số bền và hằng số bền từng nấc mà phương pháp đo quang không thực hiện được.

6.5. Chuẩn độ phân cực (chuẩn độ do ampe)

Trong chuẩn độ phân cực (ampe) người ta theo dõi sự thay đổi cường độ dòng (I) trong quá trình thêm dần thuốc thử vào dung dịch chuẩn độ. Điều kiện để chuẩn độ phân cực phải có các quá trình xảy ra như sau:

- Phản ứng chuẩn độ xảy ra hoàn toàn giữa chất xác định và thuốc thử.
- Phản ứng điện hoá chỉ thị xảy ra ở các bề mặt điện cực trong phản ứng chính của phép chuẩn độ.

Thường thường chuẩn độ có thể tiến hành khi sử dụng một điện cực chỉ thị. Điện cực chỉ thị có thể là điện cực giọt thuỷ ngân, điện cực platin, điện cực than chì,...

Đường cong chuẩn độ được xây dựng thể hiện sự phụ thuộc cường độ dòng vào thể tích thuốc thử: $I = f(V_{TT})$. Điểm tương đương là điểm hai đường thẳng cắt nhau. Để ghi cường độ dòng I thường phải cố định thế điện cực trong khoảng thế ứng với phân giới hạn của dòng khuếch tán, bởi vì khi ấy mới có sự phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ dòng với nồng độ. Phương pháp chuẩn độ phân cực hay ampe là một trong ứng dụng phương pháp cực phổ dùng điện cực giọt thuỷ ngân chỉ mang tính chất minh họa lí thuyết còn trong thực tế phân tích ít được sử dụng.

BÀI TẬP CHƯƠNG 4

1. Để xác định hàm lượng đồng có trong quặng chứa đồng người ta cân 0,125g quặng hoà tan trong axit sau đó định mức vào bình định mức 500ml. Dùng pipet lấy chính xác 2,0ml dung dịch mẫu cho vào bình định mức 100ml định mức bằng ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) 1,0M đến vạch định mức. Rót dung dịch phức amoniacyat đồng vào bình đo cực phổ, thêm vào đó 2 giọt gelatin 0,5%, đuổi oxi trong 10 phút bằng cách sục khí nitơ. Đặt thế quét từ 0 đến -2V. Bật máy đo và vẽ sóng cực phổ ($I - E$) sau đó đo chiều cao sóng cực phổ được $h_x = I_x = 0,275\text{A}$. Một khác người ta pha thang chuẩn với nồng độ của đồng(II) đã biết chính xác và tiến hành tạo phức, đo, vẽ và xác định chiều cao sóng cực phổ cùng điều kiện với dung dịch mẫu thì ứng với mỗi nồng độ dung dịch chuẩn có chiều cao sóng cực phổ được ghi trong bảng dưới đây:

Thuốc thử	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^5\text{M}$	1,11	1,665	2,22	3,33	4,44	5,55	6,66	7,77
$h_x = I_x = (\text{A})$	0,032	0,055	0,085	0,145	0,200	0,25	0,310	0,355

Hãy tính hàm lượng % Cu có trong quặng chứa đồng. Cho biết Cu = 64.

Đáp số: 77,32%

2. Khi đo sóng cực phổ của các mẫu chuẩn của thép chứa Cu^{2+} thu được kết quả như sau:

Số thứ tự mẫu	1	2	3	4	5
Hàm lượng đồng %	0,1	0,19	0,32	0,41	0,54
Độ cao sóng, mm	6	12	20	26	35

Hãy tính hàm lượng % của đồng trong mẫu thép X biết rằng độ cao sóng cực phổ đo trong cùng điều kiện như trên là 15mm.

Đáp số: 0,23%

3. Để xác định hàm lượng cadimi có trong quặng chứa cadimi người ta cân 0,2186g quặng hoà tan trong axit sau đó định mức vào bình định mức 500ml. Dùng pipet lấy chính xác 2,0ml dung dịch mẫu cho vào bình định mức 100ml định mức bằng ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) 1,0M đến vạch định mức. Rót dung dịch phức amoniacyat cadimi vào bình đo cực phổ, thêm vào đó 2 giọt gelatin 0,5%, đuổi oxi trong 10 phút bằng cách sục nitơ. Đặt thế quét từ 0 đến -2V. Bật máy đo

và vẽ sóng cực phổ (I – E) sau đó đo chiều cao sóng cực phổ được $I_x = 0,213\text{A}$. Mặt khác, người ta pha thang chuẩn với nồng độ của cadimi(II) đã biết chính xác và tiến hành tạo phức, đo, vẽ và xác định chiều cao sóng cực phổ cùng điều kiện với dung dịch mẫu thì ứng với mỗi nồng độ dung dịch chuẩn có chiều cao sóng cực phổ được ghi trong bảng dưới đây:

Thuốc thử	1	2	3	4	5	6	7
$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^5 \text{M}$	1,762	2,353	3,416	4,581	5,655	6,738	7,898
$h_x = I_x = (\text{A})$	0,063	0,092	0,163	0,238	0,275	0,342	0,375

Hãy tính hàm lượng % Cd có trong quặng chứa cadimi.

Cho biết: Cd = 112,4.

Đáp số: 57,51%

4. Để xác định hàm lượng coban trong muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bị cháy nước bằng phương pháp thêm chuẩn trong phương pháp cực phổ, người ta tiến hành như sau:

– Cân 0,1004 gam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bị cháy nước hòa tan bằng axit loãng và định mức bằng nước cất hai lần vào bình 250 ml. Lấy chính xác 5,00ml pha loãng bằng nước cất hai lần thành 200ml – gọi là dung dịch mẫu X.

– Mặt khác hòa tan 0,1012 g CoO (tinh khiết phân tích) bằng axit, sau đó pha loãng bằng nước cất hai lần và định mức vào bình 200ml. Lấy chính xác 1,00ml pha loãng thành 100ml – gọi là dung dịch chuẩn C.

– Lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X cho vào bình định mức 50ml. Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình điện phân để phân tích cực phổ, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ đo chiều cao dòng khuếch tán được $I_x = 0,254\text{mA}$.

– Mặt khác lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X và 5,00ml dung dịch chuẩn C cho vào bình định mức 50ml. Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình điện phân để phân tích cực phổ, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ Đo chiều cao dòng khuếch tán được: $I_{x+C} = 0,512\text{mA}$.

– Tính hàm lượng % Co có trong muối $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bị cháy nước.

Cho biết: Co = 58,9; N = 14; O = 16.

Đáp số: 39,02% Co

5. Để xác định hàm lượng chì trong muối $PbSO_4$ có lẫn tạp chất bằng phương pháp thêm chuẩn trong phương pháp cực phổ, người ta tiến hành như sau:

- Cân 2,0512 gam PbSO₄ có lẫn tạp chất hòa tan bằng axit loãng và định mức bằng nước cất hai lần vào bình 500ml. Lấy chính xác 1,00ml pha loãng bằng nước cất hai lần thành 200ml – gọi là dung dịch mẫu X.

- Mặt khác hoà tan 0,125g PbO (Tinh khiết phân tích) bằng axit, sau đó pha loãng bằng nước cất hai lần và định mức vào bình 200 ml. Lấy chính xác 2,00ml pha loãng thành 100ml - gọi là dung dịch chuẩn C.

- Lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X cho vào bình định mức 50ml, Thêm 5ml dung dịch đậm axit axetic và natri axetat, pH = 5 để làm nền, định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình đo cực phổ, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ (I theo -E). Dựa vào cực phổ đồ đo chiều cao dòng khuếch tán được $I_x = 0,350\text{mA}$.

- Mặt khác lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X và 5,00ml dung dịch chuẩn C cho vào bình định mức 50ml. Thêm 5ml dung dịch đệm axit axetic và natri axetat, pH = 5 để làm nên, định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình đo cực phổ, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ (I theo -E). Dựa vào cực phổ đồ đo chiều cao dòng khuếch tán được $I_{X+C} = 0,715\text{mA}$.

- Tính hàm lượng % Pb có trong muối $PbSO_4$, có lẫn tạp chất.

Cho biết: Pb = 207, S = 32, O = 16.

Đáp số: 54,20% Pb

6. Hãy thiết lập và xác định nồng độ của ion Cu^{2+} (mol/l) và (mg/l) có trong dung dịch mẫu nghiên cứu, dựa trên kết quả thực nghiệm sau:

Số thứ tự	Dung dịch đo	Dòng đo ở -0,23V; μ A
1	Dung dịch: 25,0ml HCl 3M pha loãng 50,0ml	2,5
2	Dung dịch: 25,0ml HCl 3M + 15ml dung dịch mẫu pha loãng 50,0ml	33,5
3	Dung dịch: 25,0ml HCl 3M + 15ml dung dịch mẫu + 5,0ml dung dịch Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ M pha loãng 50,0ml	58,5

Biet: Cu = 63.45

Đáp số: 13,113 mg Cu/l

7. Để xác định hàm lượng sắt trong muối $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, bị chảy nước bằng phương pháp thêm chuẩn trong phương pháp cực phổ vi phân, người ta tiến hành như sau:

– Cân 2,985 gam $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bị chảy nước hoà tan bằng axit và định mức bằng nước cất hai lần vào bình 250ml. Lấy chính xác 1,00ml pha loãng nước cất hai lần thành 100ml – gọi là dung dịch mẫu X.

– Mật khác hoà tan 0,3200g Fe_2O_3 (Tinh khiết phân tích) bằng axit, sau đó định mức vào bình 200ml. Lấy chính xác 2,50ml pha loãng thành 100ml – gọi là dung dịch chuẩn C.

– Lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X cho vào bình định mức 25ml. Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình đo, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ cực phổ vi phân ($\frac{dI}{dE}$ theo $-E$) và đo chiều cao dòng khuếch tán ứng với thế $E = -1,8 \pm 0,1V$ được $I_x = 0,312\text{mA}$.

– Mật khác lấy chính xác 5,00ml dung dịch mẫu X và 6,5ml dung dịch chuẩn C cho vào bình định mức 25ml. Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình đo, đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ cực phổ vi sai ($\frac{dI}{dE}$ theo $-E$) và đo chiều cao dòng khuếch tán ở thế $E = -1,8 \pm 0,1V$ được $I_{x+c} = 0,675\text{mA}$.

– Tính hàm lượng % Fe có trong muối chảy nước.

Cho biết: Fe = 56, S = 32, O = 16

Đáp số: 26,20% Fe

8. Người ta nung chảy 0,2000 gam quặng chứa Al_2O_3 và 5% nước với Na_2CO_3 . Sau 1 giờ sẽ tạo ra aluminat natri (NaAlO_2), đem hỗn hợp ra cho dung dịch HCl để chuyển aluminat natri hoàn toàn thành dung dịch Al^{3+} và pha loãng vào bình định mức 200,00ml – gọi là dung dịch mẫu X. Để xác định Al^{3+} người ta tiến hành như sau:

– Lấy 20,00ml dung dịch mẫu X cho vào bình định mức 50ml. Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều

kiện tối ưu cho quá trình đo, cho máy quét phổ đồ cực phổ vi sai ($\frac{dI}{dE}$ theo $-E$)

và do chiều cao dòng khuếch tán ứng với thế $E = -1,7 \pm 0,1$ V, được dòng khuếch tán $I_x = 0,250$ mA.

- Lấy 20,00ml dung dịch mẫu X, thêm 5,00ml dung dịch chuẩn AlCl_3 , $5 \cdot 10^{-4}$ M cho vào bình định mức 50ml, Thêm 2ml dung dịch nền KCl 3M, 2ml HCl 1M và định mức bằng nước cất hai lần đến vạch định mức. Sau đó rót toàn bộ dung dịch vào cốc điện phân, đặt các điều kiện tối ưu cho quá trình đo và đuổi oxi, cho máy quét phổ đồ cực phổ vi phân ($\frac{dI}{dE}$ theo $-E$) và đo chiều cao dòng khuếch tán ở thế $E = -1,7 \pm 0,1\text{V}$, được $I_{x+e} = 0,550\text{mA}$.

Hãy viết phương trình phản ứng xảy ra và tính hàm lượng % Al trong mẫu khai.

Cho biết: Al = 27.

Dáp số: 0.30% Al

Chương 5

GIỚI THIỆU SƠ LƯỢC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ HIỆN ĐẠI VON-AMPE HOÀ TAN

1. Những hạn chế của phương pháp cực phổ cổ điển

Các phương pháp phân tích định lượng (phương pháp đường chuẩn, thêm chuẩn) các chất theo phương pháp cực phổ cổ điển đều dựa vào phương trình Ilkovic

Phương pháp phân tích cực phổ cổ điển bị hạn chế về độ nhạy và độ chọn lọc không cao. Khi thực hiện các phép phân tích trực tiếp những đối tượng phức tạp và xác định lượng vết thì độ nhạy của phương pháp cực phổ cổ điển chỉ đạt cỡ 10^{-6} M ($C_x \geq 10^{-6}$ M). Khi vẽ đường cong cực phổ đồ thị hiện sự phụ thuộc dòng vào thể:

$I = f(-E)$ hoặc $\frac{dI}{dE} = f(-E)$ của dung dịch chứa nhiều cấu tử đều có tính khử cực

thì thấy chúng có tính cộng tính: đường cong cực phổ chồng lên nhau như những bậc thang. Do đó khó có khả năng xác định được hai sóng cực phổ có thể nửa sóng của chúng khác nhau ít hơn ($\Delta E_{1/2} = E_{1/2(2)} - E_{1/2(1)}$) < 100 mV và nhất là khi chúng có mặt với tỉ lệ lớn hơn $\frac{C_2}{C_1} = \frac{10}{1}$. Độ chọn lọc trong trường hợp tối ưu ($\Delta E_{1/2}$ khoảng 100mV với thể tích 100ml).

Chính vì vậy khi phân tích những đối tượng phức tạp, cách khắc phục tốt nhất là tách để tăng tính chọn lọc, sau đó làm giàu để tăng nồng độ (C) chất phân tích có trong mẫu nên gây nhiều phức tạp. Mất chất trong quá trình tách dẫn đến sai số lớn. Phải tiến hành nhiều công đoạn cho nên tiêu tốn nhiều thời gian.

Phương pháp cực phổ cổ điển còn có những hạn chế vừa nêu trên mà trải qua nhiều thập kỷ qua, các nhà khoa học trong lĩnh vực phân tích – cực phổ đã nghiên cứu và đã đề xuất được nhiều con đường khác nhau nhằm tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp. Các con đường này tập trung vào 3 hướng chính sau:

1. **Ứng dụng triệt để những thành tựu của kỹ thuật điện tử và tự động hóa để chế tạo máy cực phổ, tìm mọi cách loại trừ dòng tự điện như vậy sẽ nâng cao được tỉ số tín hiệu đo so với tín hiệu nhiễu ($I_{đo} > I_{nhiễu}$).** Như vậy bằng cách này có thể tăng độ nhạy đến khoảng 100 lần và tăng độ chọn lọc 50.000 lần (tỉ số có thể đạt được tín hiệu nhiễu/tín hiệu đo = 50.000 lần). Kết hợp với quá trình làm giàu chất

(điện hoạt) phân tích trên bề mặt điện cực bằng con đường điện phân hoặc xúc tác có thể đạt độ nhạy 10^{-10} M và độ chọn lọc 50.000 lần.

2. Làm giàu chất phân tích trên bề mặt điện cực bằng phản ứng khử hoặc oxi hoá để kết tủa chất cần phân tích lên bề mặt điện cực, sau đó hòa tan sản phẩm kết tủa và ghi tín hiệu hòa tan là nhóm phương pháp cực phổ hòa tan – *von-ampe hòa tan*.

3. Làm giàu chất điện hoạt trong lớp phản ứng điện cực bằng phản ứng xúc tác (hoặc hấp phụ, hoặc cả xúc tác kết hợp với hấp phụ) – Phương pháp cực phổ dòng xúc tác.

2. Phương pháp von-ampe hòa tan (*Stripping Voltammetry*)

Phương pháp von-ampe hòa tan là phân nhóm trong nhóm điện hoá hòa tan. Trong điện hoá thì điện phân là phương pháp làm giàu tốt nhất. Bằng phương pháp này có thể tập trung một lượng lớn chất lên trên bề mặt điện cực. Nồng độ các chất trên bề mặt điện cực lớn hơn nồng độ các chất đó trong dung dịch rất nhiều. Sự kết hợp giữa cực phổ, điện phân làm giàu và quá trình hòa tan kết tủa là nguyên tắc cơ bản của phương pháp von-ampe hòa tan.

2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Để thực hiện phân tích theo phương pháp von-ampe hòa tan cần:

1. Máy cực phổ tự kí để theo dõi dòng hòa tan khi đặt tốc độ quét thế và thay đổi các thông số tự động cho giai đoạn hòa tan.
2. Bình điện hoá được cắm 3 loại điện cực vào nó.
3. Máy in laser để in các kết quả phổ đồ và các giá trị dòng, thế ...

Tiến hành phân tích theo phương pháp von-ampe hòa tan có nghĩa là đo cường độ dòng hòa tan của kết tủa trên điện cực hoặc trong hỗn h้อง phụ thuộc tốc độ quét thế. Quá trình phân tích theo phương pháp von-ampe hòa tan gồm các giai đoạn sau: giai đoạn làm giàu, giai đoạn dừng và giai đoạn hòa tan (đó là nguyên tắc chung của phương pháp điện hoá hòa tan).

2.1.1. Giai đoạn một: điện phân làm giàu

Áp đặt vào điện cực ở thế thích hợp và không đổi ($E = \text{const}$) trong suốt quá trình điện phân. Thường thường người ta chọn E_{ap} ứng với dòng giới hạn khuếch tán của chất điện hoạt (phân tích). Ở thế này chỉ một số tối thiểu các chất bị khử hoặc bị oxi hoá trên điện cực, dẫn đến có kết quả chính xác. Phải khuấy suốt trong quá trình điện phân. Nếu dùng điện cực rắn đĩa quay thì cho cực quay với tốc độ không đổi từ 1000 – 4000 vòng/phút. Nếu dùng điện cực rắn tĩnh hoặc điện cực thuỷ ngân thì dùng khuấy từ với tốc độ không đổi.

Trong phương pháp von-ampe hoà tan anot để chọn thế điện phân làm giàu (E_{dp}), người ta dựa vào phương trình Nernst hoặc một cách gần đúng dựa vào giá trị thế bán sóng ($E_{1/2}$) trên sóng cực phổ của chất phân tích. Ở đây E_{dp} được chọn phải âm hơn so với $E_{1/2}$. Hoặc dùng phương trình đường cong cực phổ dòng một chiều và thế bán sóng của mỗi nguyên tố để tìm ra thế điện phân thích hợp.

Phương trình biểu diễn mối quan hệ giữa dòng và thế có dạng:

$$E_{dp} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt} - I_i}{I_i} \quad (5.1)$$

Trong đó:

E_{dp} là thế điện phân;

$E_{1/2}$ là thế bán sóng của chất khử cực;

F là hằng số Faraday;

I_i là cường độ dòng khuếch tán tức thì;

I_{Kt} là cường độ dòng khuếch tán giới hạn;

n là số electron tham gia phản ứng điện hoá;

R là hằng số khí;

T là nhiệt độ tuyệt đối.

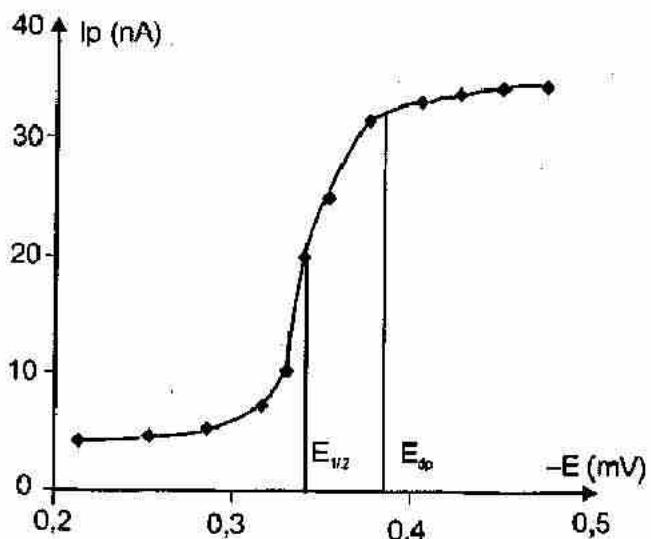
Nếu lấy giá trị thế điện phân mà tại đó $I_i = 99\% I_{Kt}$ hay $I_i = 0,99I_{Kt}$ thì từ phương trình (5.1) có thể tính được thế điện phân theo công thức:

$$E_{dp} = E_{1/2} - \frac{0,12}{n} \quad (5.2)$$

Từ phương trình (5.2), ta thấy rằng chỉ cần thế điện phân âm hơn thế bán sóng một giá trị là $\frac{0,12}{n}$ (V) thì giá trị của dòng đã đạt được giá trị cường độ dòng khuếch tán giới hạn. Mặt khác, khi số electron tham gia phản ứng kết tủa càng lớn thì sự chênh lệch giữa E_{dp} và $E_{1/2}$ càng nhỏ.

Tuy vậy, trong thực tế thế điện phân không phải lúc nào cũng được xác định theo phương trình trên mà còn phụ thuộc vào sự có mặt của các ion khác hoặc vào bản chất của dung dịch nền. Cho nên phải khảo sát thế điện phân cho mỗi trường hợp cụ thể trong thực nghiệm để tìm thế điện phân là giàu tối ưu.

Ví dụ: Đường cong cực phổ cổ điển (dòng một chiều) của dung dịch $CuCl_2$, $5 \cdot 10^{-5} M$, nền KCl 0,1M thể hiện trên hình 5.1.



Hình 5.1. Sự phụ thuộc I_p vào thế ($-E$)

Ví dụ chọn thế điện phân dựa vào đường cong cực phổ cổ điển:

$$E_{dp} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Kt} - I_i}{I_i}$$

$$\text{Khi } I_i = 99\% \cdot I_{Kt} \Rightarrow E_{dp} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - 0,99}{0,99}$$

$$\rightarrow E_{dp} = E_{1/2} + \frac{0,06}{n} \lg 0,01 = E_{1/2} - \frac{2 \cdot 0,06}{n} = E_{1/2} - \frac{0,12}{n} \quad (5.3)$$

Cho $E_{1/2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = -0,315\text{V}$ trong nền $\text{HCl 0,1M}, \text{KCl 0,1M}$ và $\text{pH} = 2,2$

Thay $E_{1/2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = -0,315\text{V}$ vào (5.3) được $\rightarrow E_{dp} = -0,315 - 0,06 = -0,375\text{V}$

– Thế điện phân (E_{dp}) đặt âm hơn thế bán sóng trong cực phổ cổ điển ($E_{1/2}$).

2.1.2. Giai đoạn hai: dừng

– Giai đoạn ngắn từ 15 – 60 giây, trong giai đoạn này ngừng quay cực, ngừng khuấy, thế điện phân vẫn giữ nguyên.

Nếu dùng điện cực giọt thuỷ ngân tĩnh hoặc điện cực màng Hg thì thời gian dừng trong khoảng thời gian 30 – 60 giây.

– Mục đích để lượng kim loại đã được điện phân sẽ phân bố đều trong hỗn hong hoặc trên toàn bộ bề diện cực để khi hoà tan sẽ có dòng hoà tan đều và ổn định.

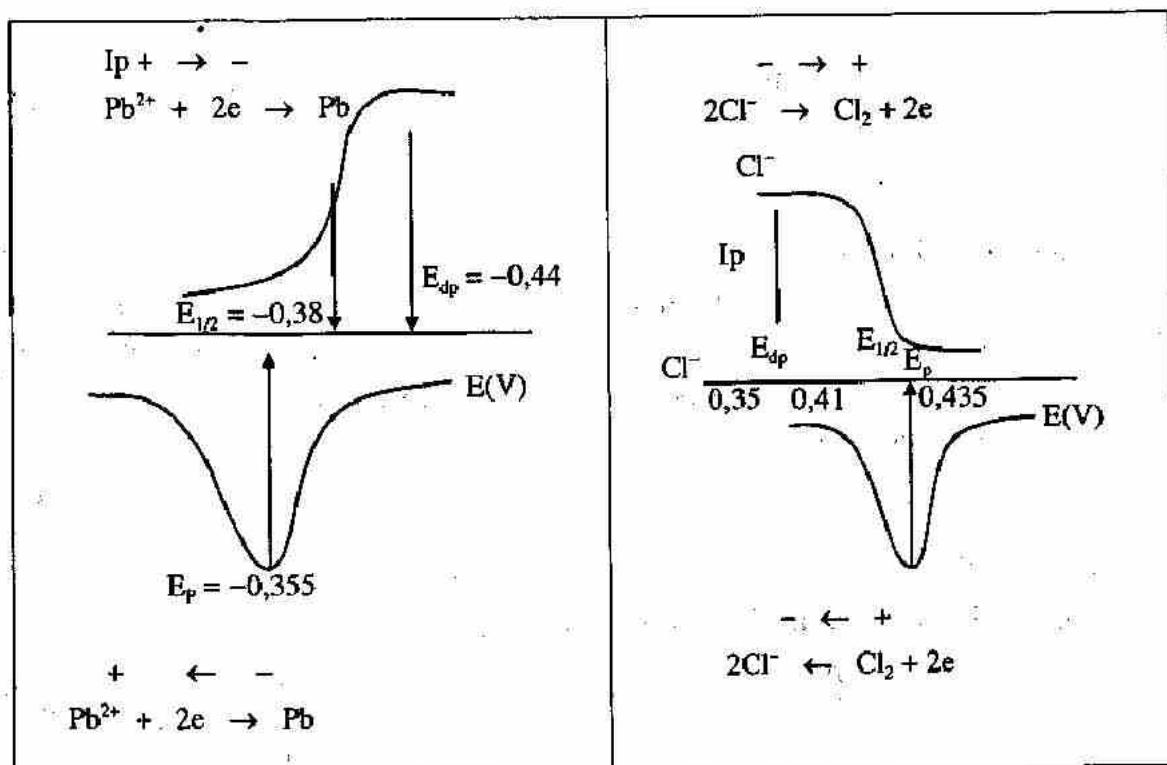
2.1.3. Giai đoạn ba: hoà tan

Hoà tan chất phân tích kết tủa làm giàu khỏi bề mặt điện cực làm việc bằng cách quét thế theo một chiều xác định (anot hoặc catot) đồng thời ghi đường von-ampe hoà tan bằng một kĩ thuật điện hoá nào đó.

– Tốc độ quét thế khi hoà tan thường lớn từ 20 đến 100mV/giây. Nếu tốc độ quét thế chậm thì tín hiệu thu được pic thường có dạng tù và trải rộng vì điện lượng dùng để điện phân chính là bằng diện tích nằm giữa pic và đường nền.

– Nếu điện phân là quá trình khử catot ở thế không đổi ($E_{dp} = \text{const}$), khi hoà tan quét thế với tốc độ không đổi và đủ lớn từ 20 – 50mV/giây từ giá trị E_{dp} về phía các giá trị dương (+) hơn. Như vậy, quá trình hoà tan là quá trình anot. Phương pháp này được gọi là von-ampe hoà tan anot (*Anodic stripping voltammetry – ASV*).

Trường hợp ngược lại nếu điện phân là quá trình oxi hoá anot chất phân tích để kết tủa lên bề mặt điện cực thì quá trình phân cực hoà tan là quá trình catot – von-ampe hoà tan catot (*Catodic stripping voltammetry – CSV*) (hình 5.2).



a – Phương pháp von-ampe hoà tan anot b – Phương pháp von-ampe hoà tan catot

Hình 5.2. Đường hoà tan: trên đường cong cực phổ dòng một chiều,
dưới đường von-ampe hoà tan

– Trên đường von-ampé hoà tan xuất hiện pic của chất cần phân tích, xác định nồng độ. Thế ứng với cực đại của pic (E_{pic}) và chiều cao của pic (dòng hoà tan cực đại) (I_{pic}) phụ thuộc vào nhiều yếu tố nhưng trong điều kiện tối ưu và giữ không đổi một số yếu tố thì E_{pic} có tính chất đặc trưng cho bản chất của chất phân tích, người ta ứng dụng tính chất này để phân tích *định tính*. Dòng hoà tan (I_{pic}) phụ thuộc vào nồng độ của chất cần phân tích xác định, ứng dụng để phân tích *định lượng*.

Brainina đã nghiên cứu lí thuyết của quá trình hoà tan này và thiết lập được phương trình biểu diễn sự phụ thuộc dòng cực đại (I_{pic}) và thế ứng với đỉnh pic (E_{pic}) đối với cả hai quá trình hoà tan thuận nghịch:

a. Hoà tan (kết tủa trên điện cực đĩa) được thực hiện khi quay cực:

$$I_{pic} = I_{Cd} = \left[\frac{nF}{R.T} \ln V \cdot \exp\left(\frac{RT}{n.F.V.t_1} - 1\right) \frac{n.F.S.D.t_1}{\delta} \right] C_b \quad (5.4)$$

Hoà tan (kết tủa trên điện cực tĩnh) không khuấy dung dịch:

$$I_{pic} = I_{Cd} = \left[0,70 \frac{nF}{R.T} V \cdot \exp\left(-\frac{\delta}{\sqrt{\frac{n.F}{RT} D.V.T_1}} - 1\right) \frac{n.F.S.D.t_1}{\delta} \right] C_b \quad (5.5)$$

Từ phương trình (5.4), (5.5) cho thấy khi ta cố định các thông số: nhiệt độ (t), hệ số khuếch tán (D), diện tích bề mặt điện cực (S), tốc độ quay cực (ω); tốc độ quét thế (V), bề dày của lớp khuếch tán (δ)... và các điều kiện thực nghiệm như dung dịch nền, pH, lực ion... thì dòng hoà tan (I_{pic}) chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất cần phân tích xác định:

$$I_{pic(X)} = K \cdot C_x \quad (5.6)$$

với K là hệ số tỉ lệ.

Thế ứng với dòng hoà tan (I_{pic}) có giá trị bằng:

$$E_{pic} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (5.7)$$

Ví dụ tính E_{pic} khi sử dụng điện cực đĩa rắn:

Cho $E_{1/2(Cu^{2+}/Cu)} = -0,315V$ nên $HCl 0,1M$, $KCl 0,1M$ và $pH = 2,2$, $E_1 = -0,200V$ và $E_2 = -0,250V$

Thay các giá trị $E_{1/2(Cu^{2+}/Cu)} = -0,315V$, E_1 , E_2 vào (5.7) tính được:

$$\rightarrow E_{\text{pic}(\text{Cu}^{2+})} = E_{1/2} - \frac{-0,250 - (-0,200)}{2} = -0,315 + 0,025 = -0,290\text{V}$$

Lund và Onshus đã thiết lập được phương trình của I_{pic} và E_{pic} khi hòa tan các chất trên điện cực giọt thuỷ ngân treo (HMDE) sử dụng kĩ thuật xung vi phân:

$$I_{\text{pic}} = k \cdot n^2 \cdot r \cdot \Delta E \cdot V^{1/2} \cdot t \cdot C \quad (5.8)$$

Trong đó: k là hằng số, n là số electron trao đổi, r là bán kính giọt thuỷ ngân, ΔE là biên độ xung, V là tốc độ quét thế, t là thời gian điện phân và thế đỉnh E_{pic} và cường độ dòng hòa tan I_{pic} phụ thuộc vào các yếu tố như: nền điện li, pH, chất tạo phức, bùn chất điện cực làm việc, kĩ thuật ghi đường von-ampe hòa tan. Tất cả các thông số trên được giữ cố định trong một thí nghiệm cụ thể thì I_{pic} chỉ tỉ lệ thuận với nồng độ chất xác định trong dung dịch như phương trình (5.6) và:

$$E_{\text{pic}} = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} - \frac{\Delta E}{2} \quad (5.9)$$

Ví dụ tính E_{pic} khi sử dụng điện cực giọt thuỷ ngân treo:

$$\text{Khi } I_i = 0,75 \cdot I_{kt} \Rightarrow E_{\text{pic}} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-0,75}{0,75} - \frac{\Delta E}{2} = E_{1/2} + 1,1 \frac{RT}{nF} - \frac{\Delta E}{2}$$

Thay các giá trị $E_{1/2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = -0,315\text{V}$, E_1 , E_2 , T , n , F vào (5.9) tính được:

$$\Rightarrow E_{\text{pic}} = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} - \frac{-0,250 - (-0,200)}{2} = E_{1/2} - 1,1 \frac{0,026}{n} + 0,025$$

$$E_{\text{pic}(\text{Cu}^{2+})} = -0,315 - 0,0143 + 0,025 = -0,3045\text{V}$$

Như vậy, đo và ghi cường độ dòng pic (I_{pic}) phụ thuộc vào nồng độ chất trong dung dịch. Nếu tất cả các yếu tố ảnh hưởng cố định, có thể xác định nồng độ các chất bằng phương pháp đường chuẩn hoặc thêm chuẩn (trong khoảng nồng độ tuyến tính với dòng hòa tan).

2.2. Điện cực sử dụng trong phương pháp von-ampe hòa tan

Trong phương pháp phân tích von-ampe hòa tan, thường cắm vào bình điện phân chứa dung dịch phân tích 3 loại điện cực sau:

2.2.1. Điện cực so sánh: thường là điện cực calomen bão hòa hoặc điện cực bạc – bạc clorua. Điện cực so sánh phải có thể không đổi (thay đổi không đáng kể) trong suốt quá trình làm việc. Đặc biệt khi tiến hành liên tiếp các thực nghiệm trong đó thời gian điện phân dài. Để đảm bảo thế không đổi, người ta chế tạo điện cực so

sánh có diện tích bề mặt đủ lớn để mật độ dòng qua cực đủ nhỏ ($i = \frac{I}{S}$) (I là cường độ dòng: mA; S là diện tích bề mặt của điện cực: cm^2 ; i là mật độ dòng).

2.2.2. **Điện cực phụ trợ**: thường là điện cực platin (Pt). Người ta lắp thêm điện cực phụ trợ vào để khi điện phân đảm bảo giữ cho thế không đổi ($U = \text{const}$) ở giai đoạn điện phân làm giàu, để cho thế chỉ thay đổi ở điện cực phụ trợ.

2.2.3. **Điện cực làm việc**: là loại điện cực trên đó xảy ra phản ứng kết tủa chất cần phân tích dưới dạng kim loại hoặc hỗn hổng hay hợp chất khó tan. Điện cực loại này gồm 3 loại điện cực chính sau:

2.2.3.1. **Điện cực giọt thuỷ ngân tĩnh** có hai loại điện cực ở dạng giọt treo hoặc ngồi (có kích thước nhỏ như giọt Hg trong cực phổ cổ điển).

2.2.3.2. **Điện cực rắn hình đĩa quay**: được chế tạo từ kim loại trơ (Au, Ag, Pt), than (cacbon) thuỷ tinh, graphit (than – cacbon) có tẩm paraffin và bột than (cacbon) nhão nhồi vào ống vật liệu trơ.

2.2.3.3. **Điện cực màng thuỷ ngân phủ trên bề mặt điện cực rắn trơ**.

2.3. Các phương pháp theo dõi hay ghi đường hoà tan

– Quá trình điện hoá đo được trong quá trình hoà tan (dòng, thời gian, điện lượng...) ở điều kiện tối ưu sẽ tỉ lệ thuận với nồng độ chất điện hoạt (phân tích), dựa vào tính chất này để định lượng các chất.

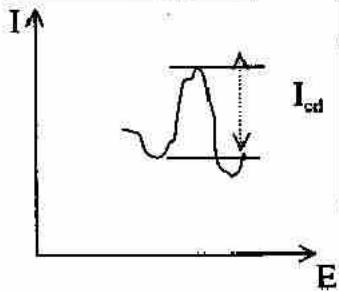
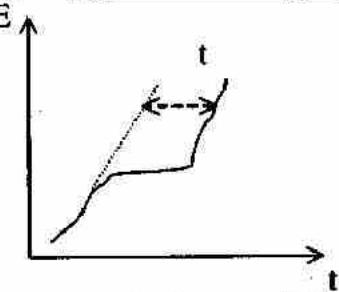
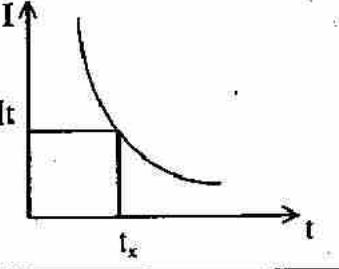
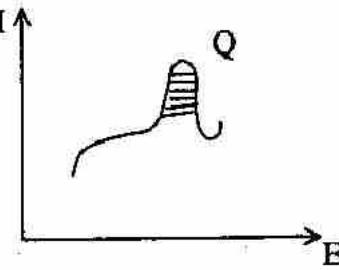
– Các bước tiến hành hoà tan kết tủa: Quét thế ngược với chiều điện phân làm giàu, ghi đường hoà tan, đo cường độ dòng hoà tan phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ, xây dựng đường chuẩn từ đó tính được nồng độ chất phân tích:

$$I_{H,t} = K \cdot C_x \Rightarrow I_{H,t} = a \cdot C_x \Rightarrow I_{H,t} = a \cdot C_x + b \Rightarrow C_x = \frac{I_{H(t)} - b}{a} \quad (5.10)$$

Các phương pháp theo dõi quá trình hoà tan được trình bày ở bảng 4.1:

Bảng 5.1. Các phương pháp theo dõi quá trình hoà tan

Phương pháp	Hàm theo dõi	Dạng đường cong hoà tan	Định lượng
2.3.1. Von – Ampe hoà tan	$I = f(E)$		$I_{cd} = K \cdot C$ $C_x = \frac{I_{H(t)} - b}{a} \quad (5.11)$

2.3.2. Cực phổ sóng vuông và cực phổ xung vi phân	$I = f(E)$		$I_{cd} = K \cdot C$ $C_x = \frac{I_{H(x)} - b}{a}$ (5.12)
2.3.3. Điện thế – thời gian	$E = f(t)$ $I_{ht} = \text{const}$		$\tau_x = K \cdot C_x$ $C_x = \frac{\tau_x - b}{a}$ (5.13)
2.3.4. Dòng – thời gian	$I = f(t)$ $E = \text{const}$		$I_t = K \cdot C$ $\int I dt = k \cdot c$ $C_x = \frac{I_{t(x)} - b}{a}$ (5.14)
2.3.5. Vị điện lượng	$I = f(E)$		$Q(S) = K \cdot C$ $C_x = \frac{S_{(x)} - b}{a}$ (5.15)

2.3.6. Cực phổ dao động:

Đo tỉ số $\left(\frac{dE}{dt}\right)$ phụ thuộc vào thế:

$$\frac{dE}{dt} = f(-E) \quad (5.16)$$

Trong các phương pháp theo dõi, ghi đường hoà tan trên thường sử dụng phương pháp 2.3.1, 2.3.2 và 2.3.5 còn phương pháp 2.3.6 ít sử dụng.

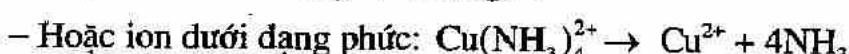
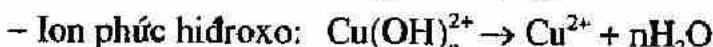
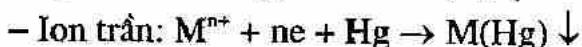
3. Các loại phản ứng dùng để kết tủa làm giàu

Các loại phản ứng sử dụng để kết tủa làm giàu chất cần phân tích rất phong phú. Có thể kể ra các loại chính sau:

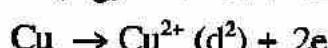
3.1. Phản ứng khử ion kim loại trên catot thuỷ ngân hoặc màng thuỷ ngân:

Ion kim loại có thể ở dạng hiđrat hoá $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{n}}^{2+}$ hoặc ion phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, kim loại (Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Sn, Tl...) dễ tạo hỗn hống với Hg.

a. Quá trình làm giàu ở catot (-), quét thế (+) \rightarrow (-):

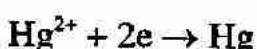
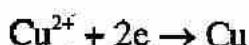
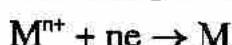


b. Quá trình hoà tan ở anot (+), quét thế (-) \rightarrow (+):



3.2. Phản ứng khử các ion kim loại thành kim loại trên bề mặt điện cực rắn tro

a. Quá trình làm giàu ở cực catot (-):



- Phản ứng này được sử dụng để kết tủa làm giàu một số lớn các ion kim loại, kể cả các ion kim loại tạo được hỗn hống và không tạo hỗn hống với Hg, kể cả Au^{3+} và Hg^{2+} .

b. Quá trình hoà tan ở anot (+), quét thế (-) \rightarrow (+):

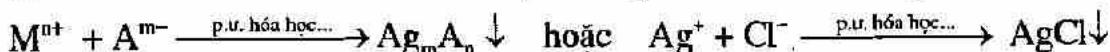


3.3. Phản ứng để xác định anion và ion kim loại đa hoá trị

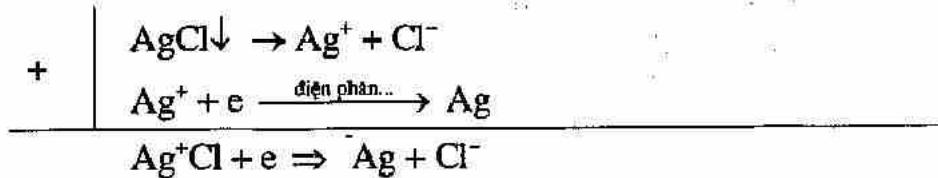
3.3.1. Phản ứng giữa anion (A^-) với cation của điện cực bị tan ra

Dùng điện cực bạc để xác định lượng vết các anion – halogenua (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-). Quá trình điện phân làm giàu ở điện cực anot làm bằng Ag bị tan tạo thành cation Ag^+ sau đó kết hợp với Cl^- tạo thành kết tủa AgCl trên bề mặt điện cực anot (+).

- Điện phân anot (+), quét thế (-) \rightarrow (+):



- Quá trình hoà tan catot (-), đảo cực anot thành catot, quét thế (+) \rightarrow (-):



Hoặc với ion nào đó có trong dung dịch ngoài Cl^- .

3.3.2. Phản ứng giữa thuốc thử hữu cơ với ion kim loại đa hoá trị: (Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} ...)

Khi điện phân làm giàu, người ta oxi hoá hoặc khử ion kim loại trên điện cực thành ion $M^{(n+m)+}$ hay $M^{(n-m)+}$, ion này tạo kết tủa khó tan ngay trên bề mặt điện cực với ion OH^- hoặc với thuốc thử HR cho thêm vào trước khi điện phân.

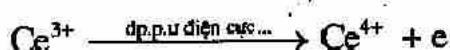
a. Phản ứng tạo kết tủa hidroxit khó tan với OH^-

Quá trình làm giàu là tiến hành phản ứng điện cực ở thế không đổi để khử hoặc oxi hoá ion có hoá trị thay đổi khi có mặt anion (OH^-) có khả năng tạo với sản phẩm của phản ứng điện cực hợp chất khó tan trên bề mặt điện cực làm việc.

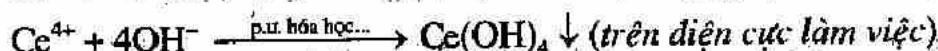
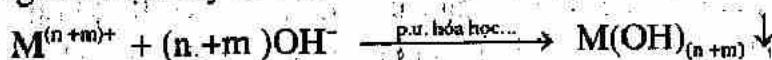
Người ta chọn pH thích hợp để ion cần xác định M^{n+} (Co^{2+}) không bị thuỷ phân, trong khi đó $M^{(n+m)+}$ (Co^{3+}) bị thuỷ phân và kết tủa dưới dạng hidroxit, thì có thể xác định ion M^{n+} (Co^{2+}) bằng phương pháp von ampe hoà tan catot (-) theo 2 giai đoạn sau:

- Giai đoạn làm giàu:

Thực hiện quá trình anot (+), quét thế từ (-) \rightarrow (+)

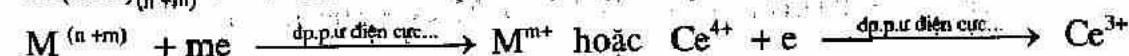
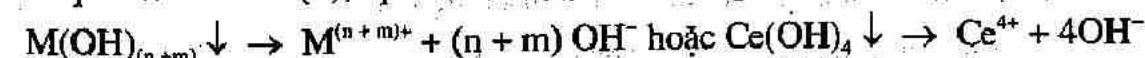


Phản ứng hoá học xảy ra :



- Giai đoạn hoà tan :

Là quá trình catot (-), quét thế từ (+) \rightarrow (-) về phía cực catot



Ví dụ: Làm giàu và xác định các nguyên tố đa hoá trị dưới dạng kết tủa hidroxit khó tan:

- *Nguyên tắc:*

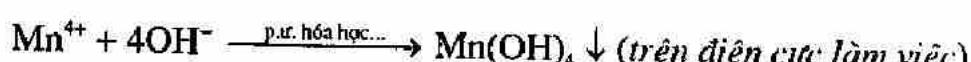
Chọn pH thích hợp để M^{n+} (Mn^{2+}) không bị thuỷ phân, nhưng $M^{(n+m)+}$ (Mn^{4+}) bị thuỷ phân và kết tủa dưới dạng hidroxit: $M(OH)_{(n+m)} \downarrow$; $Mn(OH)_4 \downarrow$ thì có thể xác định được hàm lượng M^{n+} (Mn^{4+}) bằng phương pháp von ampe hoà tan catot (-) theo 2 giai đoạn sau:

- *Giai đoạn làm giàu:*

Thực hiện quá trình anot (+), quét thế từ (-) \rightarrow (+)

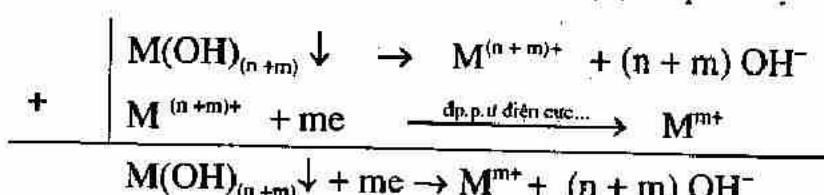


Phản ứng hóa học xảy ra:

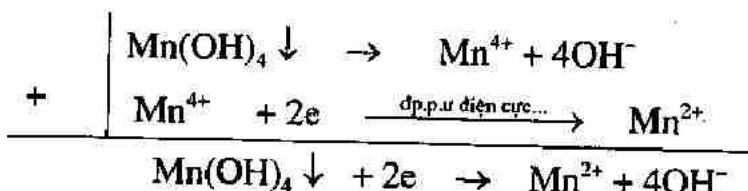


- *Giai đoạn hoà tan :*

Thực hiện quá trình catot (-), quét thế từ (+) \rightarrow (-) về phía cực catot :



Hay



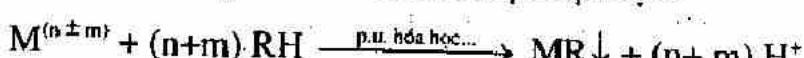
b. *Phản ứng tạo hợp chất khó tan với thuốc thử hữu cơ*

Quá trình làm giàu là tiến hành phản ứng điện cực ở thế không đổi để khử hoặc oxi hoá ion có hoá trị thay đổi khi có mặt thuốc thử hữu cơ (HR)

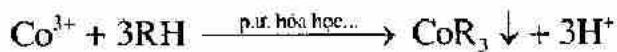
Điện phân: ở điện cực (-) hoặc (+) $M^{n+} \pm \text{me} \xrightarrow{\text{đ.p.p.u điện cực...}} M^{(n \pm m)}$

- Ở anot (+): $Co^{2+} \xrightarrow{\text{đ.p.p.u điện cực...}} Co^{3+} + e$

Sau đó tạo thành màng khó tan trên bề mặt điện cực:

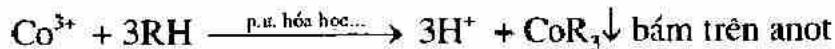
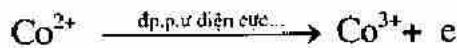


Nếu $M^{(n \pm m)} = Co^{3+}$ tạo thành màng khó tan trên bề mặt điện cực:

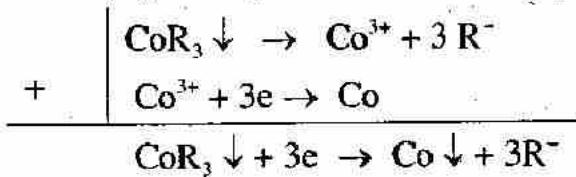


Ví dụ: Để xác định Co^{2+} người ta oxi hoá nó trên điện cực trong môi trường $(NH_4^+ 0,05M + NH_3 0,4 M)$ thành Co^{3+} , Co^{3+} kết tủa với thuốc thử 1-nitrozo-2-naphthol (RH) tạo thành màng khó tan trên bề mặt điện cực:

- Điện phân ở anot (+), quét thế (-) \rightarrow (+):



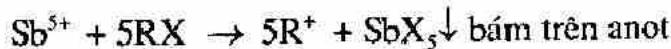
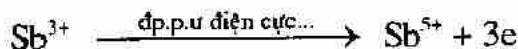
- Hoà tan catot (-), đảo cực anot thành catot, quét thế (+) \rightarrow (-):



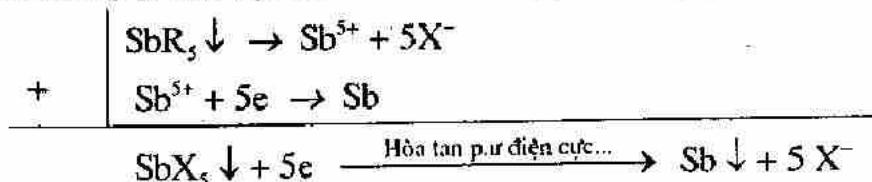
Bằng cách làm giàu này có thể xác định:

- Lượng vết Sb^{3+} bằng thuốc thử Rodamin C (R^+X^-):

+ Điện phân ở anot (+), quét thế (-) \rightarrow (+):



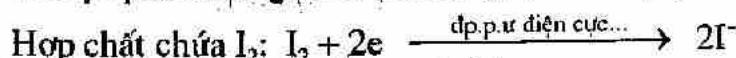
+ Hoà tan catot (-), đảo cực anot thành catot, quét thế (+) \rightarrow (-):



Đo dòng hoà tan tỉ lệ thuận với lượng SbX_5 có nghĩa là tỉ lệ thuận với nồng độ Sb^{3+} . Như vậy xác định được nồng độ của Sb^{3+} ($C_{Sb^{3+}}$) trong mẫu phân tích.

- Xác định lượng vết iodua (I^-) cũng với thuốc thử Rodamin C.

+ Điện phân làm giàu ở catot (-), quét thế (+) \rightarrow (-):

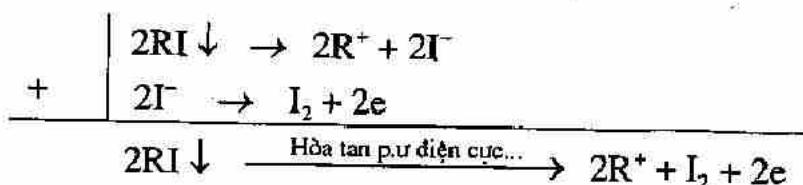


I^- chuyển vào trong dung dịch tác dụng với thuốc thử Rodamin C (cho vào dung dịch trước khi điện phân) tạo thành sản phẩm bám vào điện cực:



+ Hoà tan chất đã được làm giàu ở anot (+), *đảo cực catot thành anot*:
Quét thế (-) → (+):

- Ở Anot (+):



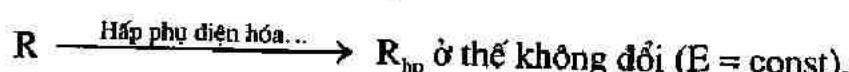
Đo dòng hoà tan tỉ lệ thuận với lượng RI có nghĩa là tỉ lệ thuận với I^- dẫn đến xác định được nồng độ của $\text{I}^- (\text{C}_{\text{I}}^-)$ trong mẫu phân tích.

3.4. Phản ứng giữa thuốc thử hữu cơ vừa tạo phức với ion cần xác định vừa hấp phụ trên điện cực ở thế xác định

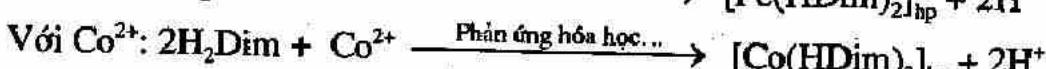
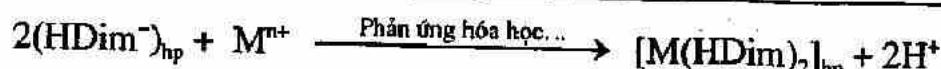
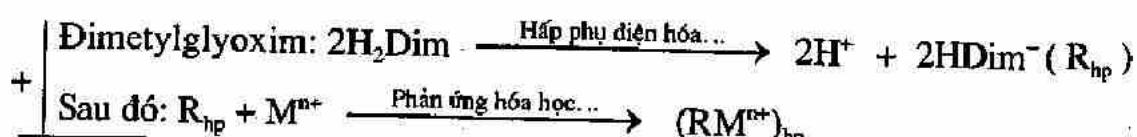
Sử dụng cả hai hiện tượng hấp phụ điện hoá và tạo phức của các chất cần xác định với thuốc thử trên bề mặt điện cực làm việc.

Ví dụ 1: Thuốc thử có khả năng hấp phụ lên bề mặt điện cực ở một thế xác định, sau đó thuốc thử tạo phức với chất cần xác định làm giàu tập trung nó trên bề mặt điện cực.

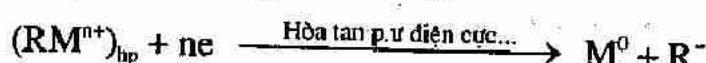
Điện phân ở thế không đổi xác định:



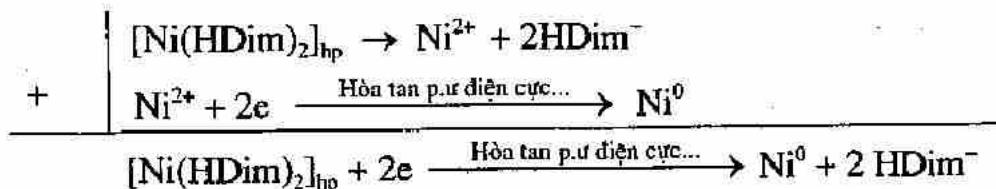
- Ở anot (+):



- Hoà tan catot (-), *đảo cực anot thành catot*: tiến hành hòa tan điện hoá chất được hấp phụ làm giàu bằng cách quét thế từ (+) → (-) để đo dòng điện hoà tan I_x tỉ lệ thuận với $C_{\text{phức}}$ → $C_{\text{kim loại}}$ cần xác định:

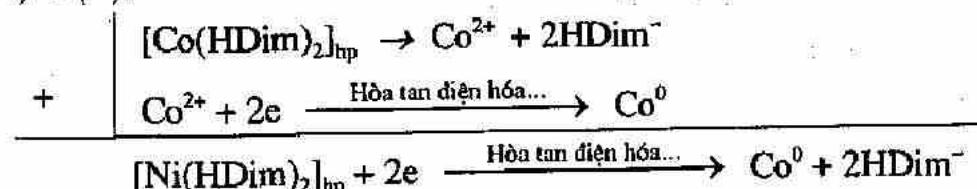


Ví dụ:



Ví dụ 2: Cho ion cần xác định Co^{2+} , Ni^{2+} tạo phức với thuốc thử dimethylglyoxim (H_2Dim) hoặc bidipyridin hay pyrocatechin. Các phức tạo thành bị hấp phụ lên bề mặt giọt thuỷ ngân ở thế điện phân cố định và xác định:

- Cho Co^{2+} tạo phức với thuốc thử: $Co^{2+} + H_2Dim \rightarrow [Co(HDim)_2] + 2H^+$
- Sau đó cho chất hấp phụ bị điện phân làm giàu ở thế xác định trên anot (+).
- Đảo cực anot thành catot, hòa tan $[Co(HDim)_2]_{hp}$ trên catot bằng cách quét thế từ (+) → (-):



Đo được dòng điện tan I_x tỉ lệ thuận với $C_{phức}$, $C_{phức}$ tỉ lệ thuận với $C_{kim loại}$. Từ đó tính được nồng độ ion kim loại cần xác định.

- Sự làm giàu bằng hấp phụ phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: nhiệt độ, pH của dung dịch, chất dùng làm điện cực.

4. Thiết bị đo dòng hoà tan (von-ampé hoà tan)

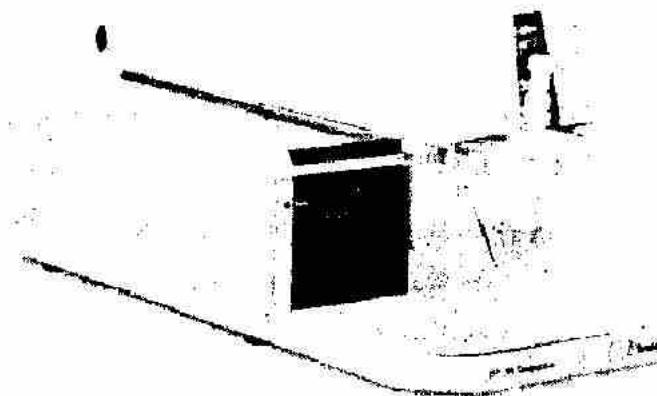
Sử dụng các máy cực phổ cổ điển do tồn tại dòng tụ điện trong dung dịch điện phân mà giới hạn nồng độ xác định được bằng dòng khuếch tán chỉ đạt cỡ 10^{-5} đến $10^{-6} M$.

Dùng các máy cực phổ hiện đại như cực phổ sóng vuông, cực phổ xung vi phân có ưu điểm là loại trừ được dòng tụ điện trong dung dịch điện phân khi đo dòng điện phân chất phân tích (chất khử cực) đã làm tăng một cách đáng kể độ nhạy của phương pháp nhưng chỉ đạt tới giá trị $n10^{-7} M$ đối với đa số các chất và đến $n10^{-8} M$ đối với một vài chất có quá trình điện hoá thuận nghịch

Do yêu cầu thực tế cùng với sự phát triển các ngành kinh tế, khoa học kỹ thuật, bảo vệ môi trường, lâm sàng, an toàn thực phẩm và pháp y,... đòi hỏi có phương pháp phân tích định lượng chính xác các chất có nồng độ cực nhỏ cỡ vài nanogram/l ($10^{-6} g/l$) đặc biệt các tạp chất có trong vật liệu siêu dẫn, các kim loại nặng trong nước uống, nước sinh hoạt, các độc tố trong thực phẩm, tôm cá,... mà

phương pháp cực phổ chưa đáp ứng được. Để đáp ứng thực tế yêu cầu, các nhà khoa học nghiên cứu chế tạo và đã đưa ra hàng loạt các phương pháp phân tích công cụ như:

- Phương pháp hấp thụ nguyên tử.
- Phương pháp quang phổ phát xạ plasma.
- Phương pháp huỳnh quang tia X và phương pháp kích hoạt nôtron có độ nhạy cao nhưng đòi hỏi các phòng thí nghiệm có kinh phí lớn vì các thiết bị rất đắt tiền, thao tác phân tích rất phức tạp.
- Trong điện hoá, điện phân là phương pháp làm giàu tốt và triệt để. Bằng cách này nếu điện phân một dung dịch rất loãng ví dụ như các muối kim loại nồng độ nhỏ hơn $10^{-8} M$ thì nồng độ kim loại được kết tủa trên bề mặt điện cực trong pha rắn trở lên vô cùng lớn, cỡ hàng trăm, hàng nghìn lần. Các nhà khoa học kết hợp phương pháp điện phân để làm giàu cực phổ và các phương pháp điện hoá khác chế tạo ra những máy cực phổ đa năng như 757 và 797 VA Computrace nhỏ gọn, như hình 4.3.



Hình 5.3. Máy phân tích cực phổ đa năng 797 VA Computrace

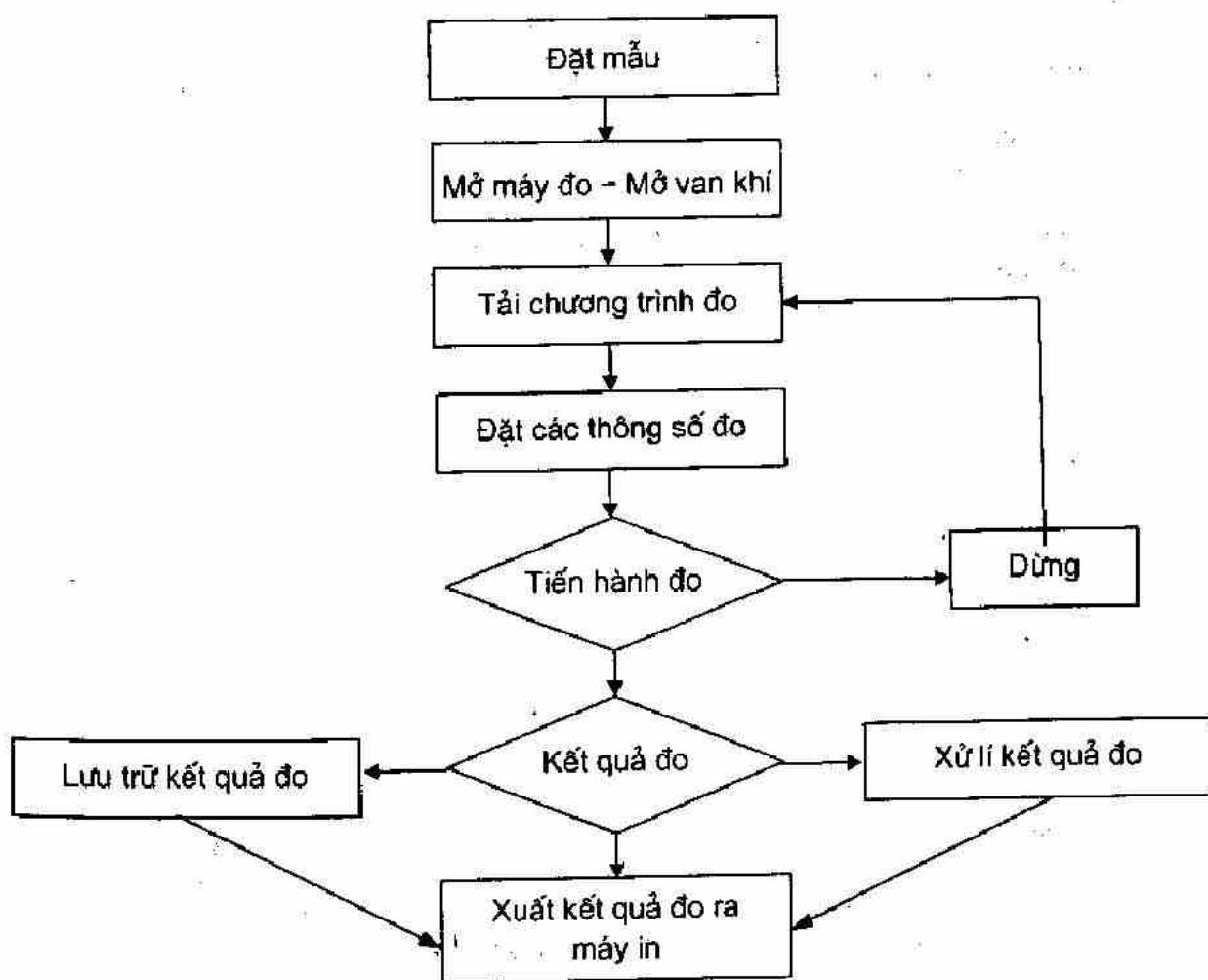
– Tất cả các phép đo, ghi dòng von-ampe hoà tan được thực hiện trên máy phân tích cực phổ đa năng 797 VA Computrace do hãng Metrohm (Thụy Sĩ) sản xuất, với hệ 3 điện cực:

1. Điện cực làm việc (WE): Điện cực giọt thuỷ ngân treo (HDME), trên đó xảy ra quá trình làm giàu và hoà tan chất cần phân tích.
2. Điện cực so sánh (RE): Ag, AgCl/Cl⁻, luôn được bảo quản trong dung dịch KCl bão hòa.
3. Điện cực phụ trợ (AE): Điện cực Pt

4. Bình điện phân: Có dung tích 50ml, được chế tạo từ thủy tinh thạch anh. Nắp bình có cấu tạo thích hợp để dẫn khí tro (Ar hoặc N₂) nhằm đuổi oxi hoà tan trong dung dịch đo và có một motor nhỏ gắn với que khuấy để khuấy trộn đều dung dịch đo. Bình điện phân được gắn các bộ phận: nắp giá đaye, bình đo, điện cực làm việc, điện cực so sánh, điện cực phụ trợ, ống dẫn khí và que khuấy.

5. Máy vi tính Pentium 4 dùng để điều khiển thiết bị, đo, ghi và xử lí kết quả. Mọi thông số đo đều được nhập từ bàn phím. Khi không đo, máy tính có thể thực hiện mọi chức năng khác của một máy vi tính cá nhân thông thường.

6. Máy in HP Lazer Jet 1020 dùng để in các dữ liệu kết quả, thông số phép đo, thao tác tiến hành phép đo, ghi chú, đường chuẩn, giản đồ von-ampe hoà tan,... sau khi đo, ghi xong. Cách tiến hành phép đo như sơ đồ khối trong hình 5.4.



Hình 5.4. Sơ đồ của phép đo von-ampe hoà tan trên máy cực phổ đa năng

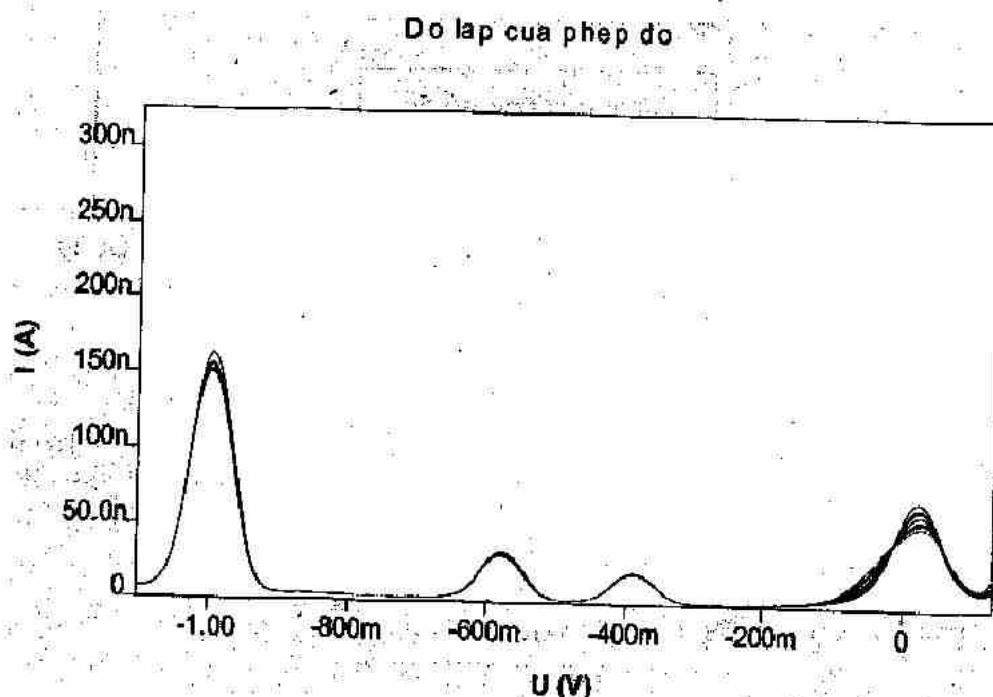
- Độ lặp lại của phép đo

Độ lặp lại của phép đo rất tốt, ví dụ tiến hành ghi đường von-ampe hoà tan DP-ASV 10 lần của dung dịch Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} và Cu^{2+} có mặt đồng thời với cùng nồng độ ($0,012\text{mg/l}$) trong dung dịch đậm ($\text{NH}_4\text{Ac} + \text{HAc}$) 0,1M, với điều kiện tối ưu và thông số ghi trong bảng 5.2.

Bảng 5.2. Các thông số đo và điều kiện tối ưu

Điện cực làm việc	HMDE	Thời gian đuối oxi	180s
Chế độ đo	DP	Thời gian cân bằng	20s
Kích thước giọt	4	pH của dung dịch	3,6
Tốc độ khuấy	2000	Thời gian đặt xung	0,04s
Thế điện phân làm giàu	-1,3V	Tốc độ quét	0,02V/s
Thời gian điện phân	180s	Khoảng quét thế	-1,3 ÷ 0,2V

Kết quả (sau khi đã hiệu chỉnh mẫu trắng) thể hiện trong hình 5.5 và kết quả xác định độ lặp ghi bảng 5.3.



Hình 5.5. Phổ đồ DP-ASV khảo sát độ lặp của phép đo

Bảng 5.3. Đánh giá độ lặp lại của phép đo

Số lần đo	Zn^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}		Cu^{2+}	
	E_p (V)	I_p (nA)						
1	-0,961	132,2	-0,544	28,52	-0,354	28,52	0,051	50,7
2	-0,961	133,2	-0,544	28,32	-0,354	28,32	0,051	72,9
3	-0,961	131,2	-0,544	27,92	-0,354	27,92	0,051	69,7
4	-0,967	133,2	-0,552	28,52	-0,366	28,52	0,045	68,4
5	-0,973	128,2	-0,542	27,72	-0,372	27,72	0,0426	63,3
6	-0,959	130,2	0,561	28,02	-0,383	28,02	0,047	61,6
7	-0,964	119,2	-0,539	26,32	-0,348	26,32	0,048	55,4
8	-0,969	118,2	-0,566	26,42	0,3503	26,42	0,044	53,4
9	-0,957	128,2	-0,556	27,82	0,346	27,82	0,049	54,3
10	-0,971	124,2	-0,538	27,02	0,354	27,02	0,042	50,4

Với:

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Giá trị trung bình	127,8	54,1	27,7	60
Độ lệch chuẩn S	5,52	1,48	0,81	8,3
Độ lệch chuẩn giá trị trung bình	1,75	0,47	0,26	2,62
Sai số tương đối q%	3,09	1,95	2,1	9,88

Kết quả cho thấy phép đo có độ lặp lại rất tốt.

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Giới hạn phát hiện LOD của	$1,42 \cdot 10^{-9} M$	$4,43 \cdot 10^{-10} M$	$7,1 \cdot 10^{-10} M$	$1,28 \cdot 10^{-9} M$
Giới hạn định lượng LOQ của	$4,73 \cdot 10^{-9} M$	$1,48 \cdot 10^{-9} M$	$2,37 \cdot 10^{-9} M$	$4,27 \cdot 10^{-9} M$

Phương pháp von-ampe hoà tan xung vi phân với điện cực giọt thủy ngân treo có khả năng xác định đồng thời nhiều nguyên tố và có độ nhạy rất cao ($n \cdot 10^{-10}$) và độ chọn lọc cao có thể xác định được thế ứng với hai pic nhỏ hơn 0,05V ($-0,961 + 0,544 = 0,417 V$) nhất là khi chúng có mặt đồng thời với tỉ lệ lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dương Quang Phùng. Luận văn sau đại học "Nghiên cứu phức mới giữa Cu^{2+} và $N-alkyl izatin - [-(S)-(O)-alkyl]-semicacbazon$ bằng phương pháp cực phổ". Viện Khoa học Việt Nam – Khoa Hoá học trường ĐHSP Hà Nội, 1980.
2. Doerffel K. *Thống kê trong hóa phân tích*. NXB ĐH và THCN. Hà Nội, 1983.
3. Huỳnh Văn Trung, Đỗ Quý Sơn. *Xử lý thống kê các số liệu thực nghiệm trong hóa học*. NXB Khoa học và kỹ thuật, 2006.
4. Dương Quang Phùng. *Nghiên cứu các phức chất của kim loại chuyển với β -thiosemicacbazon izatin*. Tạp chí Hoá học Viện khoa học Việt Nam. T. 25, N^o. 4, tr. 4–7, 1987.
5. Dương Quang Phùng. *Xác định hằng số bền nhiệt động của phức đồng(II) với β -(S)-(O)-alkyl-semicacbazon N-alkyl izatin từ các giá trị đo được bằng phương pháp cực phổ*. Thông báo khoa học Hoá học trường ĐHSP Hà Nội I. Số D, tr. 91–98, 1988.
6. Dương Quang Phùng, Trần Quang Hải. *Nghiên cứu xác định hàm lượng ion kim loại nặng (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) trong nước, vật rắn lơ lửng và bùn ở hồ nuôi cá quận Hoàng Mai Hà Nội bằng phương pháp von – ampe hoà tan*. Tạp chí Hoá học, T. 47 (2A), Tr. 132 – 136, 2009 .
7. Từ Vọng Nghi, Trần Chương Huyền, Phạm Luận. *Cơ sở lí thuyết một số phương pháp phân tích điện hoá hiện đại*, Hà Nội, 1990.
8. Nguyễn Tịnh Dung, Lê Thị Vinh, Trần Thị Yến, Đỗ Văn Huê. *Một số phương pháp phân tích lí hoá*. Khoa Hoá học trường ĐHSP thành phố Hồ Chí Minh, 1995.
9. Nguyễn Việt Huyền. *Cơ sở các phương pháp phân tích điện hoá*. Đại học Quốc gia Hà Nội, 1999.
10. Dương Quang Phùng, Dương Thị Thu Hiền. *Nghiên cứu tìm các điều kiện tối ưu để xác định hàm lượng ion nitrit (NO_2^-) trong quá trình xử lý nước bằng phương pháp cực phổ xung vi phân*. Kỉ yếu Hội thảo "Nâng cao chất lượng nghiên cứu khoa học và đào tạo giáo viên hoá học trong giai đoạn mới" – Tạp chí Khoa học ĐHSP Hà Nội ISSN 0868 – 3719, Hà Nội – 10/2006.
11. Douglas A. Skoog, James L. Leary. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunder College. Publishing, 1991.

11. Dennis G. Petters, John M. Hayes and Gary M. Hieftile. *Chemical Separations and Measurements*. Theory and Practice of Analytical Chemistry, Saunders Golden Series, 1978.
12. Wang J. Stripping Analysis, VCH Publishers, Inc. 1985.
13. Hobart H. Willard, Lunne L. Merrit Jr., John A. Dean, Fromk A. Settle Jr. *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company, 7th Edition, 1988.
14. Kennedy J. H. *Analytical Chemistry Principles*. 2nd edition Saunders College Publishing, New York, 1990.
15. Keraley D. and Haines P. J. *Analytical Chemistry*. Oakland Analytical Services, Farham, UK The INSTANT NOTES Series, Serier Editor B. D. Hames, First Publised, 2002.
16. Polarographic Determination of Ammonium and Nitrite. N°. 127/1 e, Application Bulletin, Metrolm Ltd, 2004.
17. A. Ali Ensafi, T. Khayamian, A. Benvidi and E. Mirmontaz. *Simultaneous Determination of Copper, Lead and Cadmium by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry Using Artificial Neural Network Analytica*. Chimica Acta, volume 561, pp. 225 – 232, 2006.
18. J. Limson, Tebello Nyokong. *Substituted Catechols as Complexing Agents for the Determination of Bismuth, Lead, Copper and Cadmium by Adsorptive Stripping Voltammetry*, Analytica Chimica Acta, 344, pp. 87 – 95, 1997.
19. M. Cecilia Vargas Mamani, Luiz Manoel Aleixo, Monica Ferreira de Abreu and Susanne Rath. *Simultaneous Determination of Cadmium and Lead in Medicinal Plants by Anodic Stripping Voltammetry*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 37, pp. 709 – 713, 2005.
20. M. G. Panelli, Avouglaropoulos. *Application of Adsorptive Stripping Voltammetry on the Determination of Trace and Ultratrace Metals* Electroanalysis – Analytica . Chimica Acta, pp. 355 – 373, 1993.
21. P. L. Bailey. *Analysis with Ion – selective Electrodes*, Heyden, London, 1976.
22. K. Camman. *Working with Ion – selective Electrodes*, Springer – verlag, Berlin, 1979.
23. J. Koryta. *Anal. Chim. Acta*. N° 139, 1, 1982.
24. R. K. Buck. *Chim. Acta*. N° 50, 17 R, 1978.

25. Зыонг Куанг Фунг. *Координационные соединения переходных металлов с β-тио-и семикарбазонами некоторых изатинов*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Кишинёв – 1984.
26. Новаковский М. С. *Лабораторные работы по химии комплексных соединений*. Издательство “Харьковский Университет”. Харьковский, с.152 – 156, 1972.
27. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. Издательство “Химия”, Москва, 1971.
28. Ляликов Ю. С. *Физико – химические методы анализа*. Издательство “Химия”. Москва, 1965.
29. Гейровский Я. , Кута Я. *Основы полярографии*. Издательство “Мир”. Москва, с.118 – 334, 1965.
30. Безуглый В. Д. *Полярография в химии и технологии полимеров*. Издательство “Харьковский Университет”. Харьковский, с. 58 – 74, 1963.
31. Ляликов Ю. С. , Булатов М. И. , Бодю В. И. , Крачин С. В. *Задачник по физико – химическим методам анализа*. Издательство “Химия”. Москва, 1972.
32. Золотов Ю. А. *Очерки аналитической химии*. Издательство “Химия”. Москва, 1974.
33. Самусь Н. М. , Цанков В. И. , Зыонг Куанг Фунг. *Исследование реакции термолиза координационных соединений некоторых d-элементов с β-семикарбазонами изатина и 5-бром-изатина*. Академия наук СССР. Журнал неорганической химии. Том 31, Вып. 1, с. 101 – 105, 1986.

PHỤ LỤC

Bảng 1. Quá thế của hidro trên một số điện cực khác nhau

Điện cực	Quá thế (V) ở mật độ dòng (mA/cm ²)			
	1	10	100	1000
Ag	0,475	0,762	0,875	1,089
Au	0,241	0,390	0,588	0,798
Bi	0,780	1,050	1,140	1,230
Cu	0,479	0,584	0,801	1,254
Graphit	0,600	0,779	0,977	1,220
Ni	0,563	0,747	1,048	1,241
Pt mạ Pt	0,001	0,0297	0,041	0,50
Pt phẳng	0,024	0,068	0,30	1,00
Hg	0,879	1,00	1,070	1,115

Bảng 2. Quá thế của oxi từ dung dịch axit sunfuric 1,0N trên điện cực Pt và Ag

Điện cực	Quá thế (V) ở mật độ dòng (mA/cm ²)					
	0,01	0,1	1	10	100	1000
Pt mạ Pt	0,315	0,478	0,478	0,478	0,50	0,52
Pt phẳng	0,26	0,32	0,43	0,478	0,507	0,40
Au	0,73	0,82	0,86	0,93	1,00	1,08

Bảng 3. Thế tiêu chuẩn và logarit hằng số cân bằng của một số nửa phản ứng oxi hoá - khử

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E ⁰ , V	lgK
Ag	Ag ⁺ + e → Ag	0,7994	13,5
Al	Al ³⁺ + 3e → Al	-1,66	-84,2
Ba	Ba ²⁺ + 2e → Ba	-2,90	-98,1
Ca	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2,87	-97
Cd	Cd ²⁺ + 2e → Cd	-0,402	-13,6
Co	Co(OH) ₃ + e → Co(OH) ₂ + OH ⁻	0,17	2,87
	Co ³⁺ + e → Co ²⁺	1,84	31,11
	Co ²⁺ + 2e → Co	-0,28	-9,5

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E°, V	lgK
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_{7}^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	135
	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41	-6,9
	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	-37,7
	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,91	-30,8
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,18	-6,9
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337	11,4
	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	0,521	8,8
	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153	2,59
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightarrow \text{CuI}$	0,86	14,50
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771	13
	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,036	-1,82
	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440	-14,87
	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,356	6,03
H	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0,000	0,00
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	0,85	28,70
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}$	0,792	26,78
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,907	30,70
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	127,6
	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,74	117,7
	$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,564	9,5
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	41,6
	$\text{Mn}^{3+} + e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1,51	25,5
	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	-40,0
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455	49,2
	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126	-4,26
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	-25,7
Au	$\text{Au}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Au}^+$	1,41	
	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	1,50	
	$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	1,68	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E°, V	lgK
Au	$AuBr_3^- + e \rightarrow Au + 2Br^-$	0,96	
	$AuBr_4^- + 2e \rightarrow AuBr_2^- + 2Br^-$	0,82	
	$AuBr_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Br^-$	0,87	
	$Au(CN)_2^- + e \rightarrow Au + CN^-$	-0,61	
	$AuCl_2^- + e \rightarrow Au + 2Cl^-$	1,11	
	$AuCl_4^- + 2e \rightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,93	
	$AuCl_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Cl^-$	0,99	
	$H_2AuO_3^- + H_2O + 3e \rightarrow Au + 4OH^-$	0,7	
	$Au(SCN)_2^- + e \rightarrow Au + 2SCN^-$	0,69	
	$Au(SCN)_4^- + 2e \rightarrow Au(SCN)_2^- + 2SCN^-$	0,64	
	$Au(SCN)_4^- + 3e \rightarrow Au + 4SCN^-$	0,66	

Bảng 4. Thế nửa sóng của các chất vô cơ (so với điện cực calomen bão hòa)

TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hoá	$-E_{1/2} (V)$
1	Cu^{2+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,34
2	Pb^{2+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,41
3	Cd^{2+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,601
4	Zn^{2+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,995
5	Mn^{2+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,363
6	Al^{3+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,70
7	Fe^{3+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,80
8	$H^+ (H_3O^+)$	KCl 0,1 M, $KClO_3$ 0,1M	$1 \rightarrow 0$	1,58
9	K^+aq	Me_4NCl 0,1M; Me_4NOH 0,1M	$1 \rightarrow 0$	2,128
10	Li^+aq	Me_4NCl 0,1M; Me_4NOH 0,1M	$1 \rightarrow 0$	2,345
11	Na^+aq	Me_4NCl 0,1M; Me_4NOH 0,1M	$1 \rightarrow 0$	2,104
12	Tl^+aq	$NaNO_3$ 0,1M; KCl 0,1M	$1 \rightarrow 0$	0,3545
13	Tl^+aq	$NaNO_3$ 1M	$1 \rightarrow 0$	0,479

Bảng 5. Thể nửa sóng của các chất vô cơ (so với điện cực calomel bão hòa)

TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hóa	$-E_{H2}(V)$
1.1	Al^{3+}	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,70
1.2	Al^{3+}	Li_2SO_4 0,5M	$3 \rightarrow 0$	1,8
2	As(V)	HCl 11,5M	$5 \rightarrow 0$	-
3.1	As(III)	H_2SO_4 1M trong keo gelatin 0,01%	$3 \rightarrow 0$	0,7
3.2	As(III)	H_2SO_4 1M trong keo gelatin 0,01%	$0 \rightarrow -3$	1,0
3.3	As(III)	HCl 1M	$3 \rightarrow 0$	0,4
3.4	As(III)	HCl 1M	$0 \rightarrow -3$	0,6
3.5	As(III)	NaOH 0,1M	$3 \rightarrow 5$	0,15
4	$Au(CN)_2^-$	KCN 0,1M	$1 \rightarrow 0$	1,4
5.1	BiO^-	HNO_3 1M + gelatin 0,01%	$3 \rightarrow 0$	0,01
5.2	BiO^-	HCl 1M + gelatin 0,01%	$3 \rightarrow 0$	0,09
6.1	Cd^{2+}	$HClO_4$ 1M + gelatin 0,01%	$2 \rightarrow 0$	0,62
6.2	Cd^{2+}	H_2SO_4 0,5M	$2 \rightarrow 0$	0,59
6.3	Cd^{2+}	KNO_3 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,58
6.4	Cd(Cl)	KCl 0,1M	$2 \rightarrow 0$	0,601
6.5	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	NH_4Cl 1,0M + NH_3 1,0M	$2 \rightarrow 0$	0,81
6.6	$Cd(CN)_4^{2-}$	KCN 1,0M	$2 \rightarrow 0$	1,2
7	Ce^{4+}	H_2SO_4 0,1M	$4 \rightarrow 3$	0,71
8.1	Co^{3+}	KCl 1,0M	$3 \rightarrow 2$	0,20
8.1'	Co^{2+}	KCl 1,0M	$2 \rightarrow 0$	1,23
8.2	$Co(NH_3)_6^{2+}$	K_2SO_4 0,1M	$3 \rightarrow 2$	0,46
8.3	$Co(NH_3)_6^{2+}$	KCl 1,0M	$3 \rightarrow 2$	0,20
8.4	$Co(NH_3)_6^{2+}$	NaOH 0,5M	$3 \rightarrow 2$	0,35

TF	Ion	Nên	Trạng thái oxi-hoá	$-E_{1/2} (V)$
8.5	Co^{2+}	$\text{K}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	1,43
8.6	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{NH}_3 1,0\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} 0,05\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	1,45
9.1	Cr^{3+}	$\text{K}_2\text{SO}_4 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	1,03
9.1'	Cr^{3+}	$\text{K}_2\text{SO}_4 1,0\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	1,63
9.2	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{KCN} 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	1,38
9.3	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{NH}_3 1,0\text{ M} + \text{NH}_4\text{Cl} 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	1,42
10.1	Cu^{2+}	$\text{KCl} 0,1\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	0,34
10.2	Cu^{2+}	$\text{KCl} 1,0\text{M}$	$2 \rightarrow 1$	0,00
10.3	Cu^{2+}	$\text{KCl} 1,0\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,23
10.4	$\text{Cu}(\text{SCN})$	$\text{KSCN} 0,1\text{M}$	$2 \rightarrow 1$	0,02
10.5	$\text{Cu}(\text{SCN})$	$\text{KSCN} 0,1\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,39
10.6	$\text{Cu}(\text{SCN})$	$\text{KSCN} 1,0\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	0,62
10.7	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{NH}_4\text{Cl} 0,1\text{M} + \text{NH}_3 0,1\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	1,25
10.8	Cu^{2+}	$\text{CH}_3\text{COONa} 1,0\text{ M}; \text{pH} = 4,7$	$2 \rightarrow 0$	0,08
11.1	Fe^{3+}	$\text{KCl} 0,1\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	1,80
11.2	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 0,2\text{M}; \text{pH} = 4,5$	$3 \rightarrow 2$	0,24
11.3	$\text{Fe}(\text{Htactr})$	$\text{NaTactr} 0,5\text{M}; \text{pH} = 5,8$	$3 \rightarrow 2$	0,17
11.4	$\text{Fe}(\text{Htactr})$	$\text{NaTactr} 0,5\text{M}; \text{pH} = 5,8$	$2 \rightarrow 0$	1,50
11.5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	+0,24
12.1	Ga^{3+}	$\text{KNO}_3 0,1\text{M}$	$3 \rightarrow 0$	1,12
12.2	GaF_6^{3-}	$\text{Na}_2\text{F}_2 0,1\text{M}$	$3 \rightarrow 0$	1,42
12.3	$\text{Ga}(\text{NH}_3)$	$\text{NH}_3 1,0\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 0$	1,58
12.4	$\text{Ge}^4(\text{X})$	$\text{NH}_3 1,0\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} 0,1\text{M}$	$4 \rightarrow 0$	1,4
13.1	Hg^{2+}	$\text{KNO}_3 0,1\text{M}$	$2 \rightarrow 0$	+0,15
13.2	Hg_2Cl_2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1\text{M} + \text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3}\text{M}$	$0 \rightarrow 1$	+0,27

TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hoá	$-E_{1/2}$ (V)
14.1	In ³⁺	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HClO ₄	3 → 0	1,0
14.2	In(Cl)	KCl 1,0M	3 → 0	0,61
15.1	IO ₃ ⁻	KCl 0,2M	5 → -1	1,23
15.2	I ₂	HCl 0,1M – Pt	0 → 1	+0,75
15.3	I ⁻	HCl 0,1M – Pt	1 → 0	+0,48
16.1	Mn ²⁺	KCl 0,1M	2 → 0	1,48
16.2	Mn ²⁺	KSCN 0,1M	2 → 0	1,50
16.3	Mn ²⁺	NH ₃ 1,0M + NH ₄ Cl 1,0M	2 → 0	1,65
17.1	MoO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄ 0,5M	6 → 5	0,29
17.1'	MoO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄ 0,5M	5 → 3	0,84
17.2	MoO ₄ ²⁻	HCl 1,0M	6 → 5	0,14
17.2'	MoO ₄ ²⁻	HCl 1,0M	5 → 3	0,53
18.1	Ni ²⁺	KCl 1M	2 → 0	1,085
18.2	Ni ²⁺	HClO ₃ ; pH = 0 ÷ 2	2 → 0	1,1
18.3	Ni ²⁺	NH ₃ 1,0M	2 → 0	1,05
18.4	Ni ²⁺	NH ₄ Cl 1,0M	2 → 0	1,09
18.5	Ni ²⁺	NH ₃ 1,0M + NH ₄ Cl 0,1M	2 → 0	1,13
18.6	Ni(CN) ₄ ²⁻	KCN 0,1M	2 → 0	1,42
19.1	Nb ³⁺	KCl 0,1M; pH = 2,6	5 → ?	1,3
19.2	Nb ³⁺	HCl 12M	3 → 5	0,32
20.1	Pb ²⁺	KCl 0,1M	2 → 0	0,41
20.2	Pb ²⁺	NaNO ₃ 2M	2 → 0	0,44
20.3	Pb ²⁺	NaNO ₃ 0,1M	2 → 0	0,38
20.4	PbO ₂ ²⁻	NaOH 0,1M	2 → 0	0,7
20.5	HPbO ₂ ⁻	NaOH 0,1M	2 → 0	0,755
20.6	Pb (phức)	KSCN 0,1M	2 → 0	0,38

TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hóa	$-E_{\text{h2}}(\text{V})$
20.7	Pb (phức)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1M	2 → 0	0,69
20.8	Pb (phức)	CH_3COOH 0,4M; pH = 4,7	2 → 0	0,43
20.9	Pb (phức)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1M; pH = 7,4 – 10,7	2 → 0	0,58
21.1	Pd^{2+}	KOH, NaOH 2M	2 → 0	1,41
22.1	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	NH_3 1,0M + NH_4Cl 1,0M	2 → 0	0,72
22.2	$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	KCN 1,0M	2 → 0	1,77
23.1	ReO_4^-	KCl 2,0M	7+ → 1	1,43
23.2	ReCl_6^{2-}	HCl 2,4M	4 → 3	0,53
23.3	ReBr_3	HClO_4 2,0M	3 → 2	0,28
24.1	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5^{3+}$	NH_3 1,0M + NH_4Cl 1,0M	3 → 1	0,93
25.1	SbO_2^-	HNO_3 1,0M	3 → 0	0,30
25.2	Sb^{5+}	HCl 0,5M	3 → 0	0,18
25.3	SbO_3^-	NaOH 0,1M	3 → 5	0,34
25.4	SbO_3^-	NaOH 0,1M	3 → 0	1,07
26*	SeO_3^{2-}	NH_4Cl 0,1M; pH = 6,8	4 → 2	1,50
26.1	SnCl_3^{2-}	HCl 1,0M	4 → 2	0,25
26.2	SnCl_3^{2-}	HCl 1,0M	2 → 0	0,52
26.3	Sn^{2+}	H_2SO_4 2,0M	2 → 0	0,46
26.4	SnO_2^{2-}	NaOH 1,0M	2 → 4	0,73
26.5	SnO_2^{2-}	NaOH 1,0M	2 → 0	1,22
26.6	Sn^{2+}	CH_3COONa 0,4M; pH = 4,6	2 → 4	0,17
26.7	Sn^{2+}	CH_3COONa 0,4M; pH = 4,6	2 → 0	0,50
27.1	Ta^{5+}	HCl 0,9M	5 → 0	1,16
27.2	Ta^{5+}	NaNO_3 2M	5 → 0	0,50
28.1	TeO_4^{2-}	NaOH 0,1M	6 → 2	1,66

TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hóa	$-E_{1/2}$ (V)
28.2	TeO_4^{2-}	$\text{NH}_3 0,1\text{M} + \text{NH}_4^+ 0,1\text{M}$	$6 \rightarrow 2$	1,34
28.3	TeO_3^{2-}	$\text{NaOH } 0,1\text{M}$	$4 \rightarrow 2$	1,22
28.3	TeO_3^{2-}	$\text{NH}_3 1,0\text{M} + \text{NH}_4^+ 1,0\text{M}$	$4 \rightarrow 0$	0,67
29.1	TiO_3^{2-}	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,6\text{M}$	$4 \rightarrow 3$	0,79
29.2	TiO_3^{2-}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 0,2\text{M}; \text{pH} = 1,2$	$4 \rightarrow 3$	0,30
29.3	Ti^{4+} (phức)	Citrat	$4 \rightarrow 3$	0,37
29.4	Ti^{4+} (phức)	Tactrat	$4 \rightarrow 3$	0,38
30*	Tl^+	Tactrat	$1 \rightarrow 0$	0,48
30.1	H^+	$\text{KCl } 0,1\text{M} + \text{NaNO}_3 0,1\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,46
30.2	H^+	$\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,47
30.3	H^+	$\text{NH}_3 0,1\text{M} - \text{NH}_4^+ 0,1\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,46
30.4	H^+	$\text{KOH } 0,1\text{M}$	$1 \rightarrow 0$	0,74
31.1	CO_3^{2-}	$\text{HCl } 0,1\text{M}$	$6 \rightarrow 5$	0,17
31.1'	CO_3^{2-}	$\text{HCl } 0,1\text{M}$	$5 \rightarrow 3$	0,82
31.2	CO_3^{2-}	$\text{CH}_3\text{COOH}; \text{pH} = 4,7$	$6 \rightarrow 5$	0,45
32.1	Li^{3+}	$\text{HCl } 0,1\text{M} - \text{KCl } 0,9\text{M}$	$4 \rightarrow 3$	0,88
33.1	VO_3^-	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$	$5 \rightarrow 4$	-
33.1'	VO_3^-	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$	$4 \rightarrow 3$	0,98
33.2	VO_3^-	$\text{NH}_3 1,0\text{M} - \text{NH}_4^+ 1,0\text{M}$	$5 \rightarrow 4$	0,97
33.2'	VO_3^-	$\text{NH}_3 1,0\text{M} - \text{NH}_4^+ 1,0\text{M}$	$4 \rightarrow 3$	1,26
33.3	VO^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$	$4 \rightarrow 2$	0,85
33.4	VO^{2+}	$\text{NaOH } 2,0\text{M}$	$4 \rightarrow 5$	0,44
33.5	VO^{2+}	$\text{NH}_3 1,0\text{M} + \text{NH}_4^+ 1,0\text{M}$	$4 \rightarrow 5$	0,32
33.6	V^{3+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}, \text{HCl } 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	0,51
33.7	$\text{V}(\text{SCN})$	$\text{KSCN } 1,0\text{M}$	$3 \rightarrow 2$	0,46

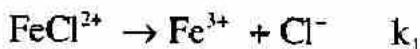
TT	Ion	Nền	Trạng thái oxi hóa	$-E_{1/2}$ (V)
33.8	$V(C_2O_4)_5$	$K_2C_2O_4$ 1,0M; pH = 4,5	$3 \rightarrow 2$	1,13
34.1	Zn^{2+}	Na_2SO_4 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,00
34.2	Zn^{2+}	KNO_3 1,0M	$2 \rightarrow 0$	1,12
34.3	Zn^{2+}	CH_3COONa 1,0M; pH = 4,7	$2 \rightarrow 0$	1,04
34.4	Zn^{2+}	KCl 1M	$2 \rightarrow 0$	1,00
34.5	ZnO_2^{2-}	$NaOH$ 0,1M	$2 \rightarrow 0$	1,38
34.6	$Zn(SCX)$	KSCN 1,0M	$2 \rightarrow 0$	1,04
34.7	$Zn(NH_3)_3^{2-}$	NH_3 1,0M – NH_4^+ 0,2M	$2 \rightarrow 0$	1,33
35.1	ZrO^{2+}	KCl 0,1M; pH = 3,0	$4 \rightarrow 0$	1,65

Bảng 6. Thế nửa sóng của một số chất hữu cơ (so với điện cực calomel bão hòa)

TT	Ion	Nền	pH	$-E_{1/2}$ (V)
1.1	Vitamin B ₁	PO_4^{3-} (sóng xúc tác)	7,2	1,26
1.2	Vitamin B ₁	đệm xaronsena ⁻ (sóng anot)	11,0	0,38
1.3	Vitamin B ₁	$Li OH$ 0,1 M		0,46
2.1	Vitamin B ₂	PO_4^{3-}	7,2	0,40
3.1	Vitamin B ₆	Me_4NBr		1,96
4.1	Vitamin B _C	Đệm axetat	7,6	0,73
5.1	Vitamin B ₁₂	Đệm axetat (sóng xúc tác)	4,7	1,66
6.1	Vitamin C	PO_4^{3-} (sóng anot)	7,0	0,02
7.1	Vitamin E	axetat ⁻ + Anilin + $HClO_4^-$ (sóng anot)	3,6	+0,29
8.1	Vitamin K ₁	KCl + izopropanol		0,54
9.1	Vitamin K ₃	Đệm axetat	6,3	0,07
10	Alizarin	Borax + 1% etanol	8 11	0,73 0,87
11	Nitrobenzol	glixerin	10	0,27

TT	Ion	Nền	pH	$-E_{1/2}$ (V)
12	Khinol-hydrokhinol	PO_4^{3-}	6,67	+0,03
13	Metyl xanh	$\text{PO}_4^{3-} + 1\% \text{ etanol}$	7,0	0,12
			4,9	0,15
			9,24	0,30
14	DDT	$\text{Me}_4\text{NBr } 0,1\text{M} + 80\% \text{ etanol}$		0,80

7.1. Hằng số không bền của một số phức giữa cation kim loại với phôi tử vô cơ



Hằng số không bền:

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}^{2+}]}; \quad k_2 = \frac{[\text{FeCl}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}_2^+]}; \quad k_3 = \frac{[\text{FeCl}_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}_3^-]}; \quad k_4 = \frac{[\text{FeCl}_3^-][\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}_4^-]}$$

$$k_{1,2} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{FeCl}_2^+]}; \quad k_{1,2,3} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^3}{[\text{FeCl}_3^-]}; \quad k_{1,2,3,4} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{FeCl}_4^-]}; \quad k_4 = \frac{[\text{FeCl}_3^-][\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}_4^-]}$$

Hằng số bền:

$$\beta_1 = \frac{1}{k_1}; \quad \beta_2 = \frac{1}{k_{1,2} = k_1 \cdot k_2}; \quad \beta_3 = \frac{1}{k_{1,2,3} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}; \quad \beta_4 = \frac{1}{k_{1,2,3,4} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}$$

Bảng 7.2. Phức với phôi tử amoniac (NH_3)

Cation	pK ₁	pK _{1,2}	pK _{1,2,3}	pK _{1,2,3,4}	pK _{1,2,3,4,5}	pK _{1,2,3,4,5,6}	Lực ion
Ag^+	3,32	7,24	—	—	—	—	0
Au^+	?	27	—	—	—	—	?
Au^{3+}	?	?	?	30	—	—	?

Cation	pK ₁	pK _{1,2}	pK _{1,2,3}	pK _{1,2,3,4}	pK _{1,2,3,4,5}	pK _{1,2,3,4,5,6}	Lực ion
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56	0
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	0
Co ³⁺	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,21	2
Cu ⁺	5,93	10,86	—	—	—	—	2
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9	0
Fe ²⁺	1,4	2,2	?	3,7	—	—	0
Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	—	—	2
Mg ²⁺	0,23	0,08	-0,34	-1,04	-1,99	-3,29	2
Mn ²⁺	0,8	1,3	?	?	?	9(?)	2
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01	0
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,74	8,70	—	—	0

Bảng 8. Phức với phôi tử bromua (Br⁻)

Cation	pK ₁	pK _{1,2}	pK _{1,2,3}	pK _{1,2,3,4}	pK _{1,2,3,4,5}	pK _{1,2,3,4,5,6}	Lực ion
Ag ⁺	4,38*	7,34	8,00	8,73	—	—	0
Au ⁺	?	12,46	—	—	—	—	?
Au ³⁺	?	?	?	31,5	—	—	?
Cd ²⁺	2,23	3,00*	2,83	2,93	—	—	0
Co ²⁺	-2,80	—	—	—	—	—	?
Cu ⁺	?	5,92	—	—	—	—	0
Cu ²⁺	-0,03	?	—	—	—	—	0
Fe ³⁺	0,55	0,82	—	—	—	—	0
Hg ²⁺	9,05	17,33*	19,74	21,00	—	—	0,5
Pb ²⁺	2,23	3,00*	2,83	2,93	—	—	0
Ni ²⁺	-0,12	-3,24*	?	-8,12	—	—	?
Zn ²⁺	-0,8	-2,2*	-2,9	-2,5	—	—	0

Bảng 9. Phức với phổi tử nitrit (NO_3^-)

Cation	pK_1	$\text{pK}_{1,2}$	$\text{pK}_{1,2,3}$	$\text{pK}_{1,2,3,4}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5,6}$	Lực ion
Ag^+	1,88*	2,83	—	—	—	—	?
Cd^{2+}	1,80	3,01*	3,81	3,1	—	—	3
Cu^{2+}	1,26	1,56*	1,16	—	—	—	5
Hg^{2+}	?	?	?	13,54	—	—	?

Bảng 10. Phức với phổi tử thioxianua (SCN^-)

Cation	pK_1	$\text{pK}_{1,2}$	$\text{pK}_{1,2,3}$	$\text{pK}_{1,2,3,4}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5,6}$	Lực ion
Ag^+	4,75*	8,23	9,45	9,67	—	—	0
Au^+	?	25	—	—	—	—	?
Au^{3+}	?	?	?	42,00	42,00	42,04	0
Cd^{2+}	1,74	2,33*	~2	~3	—	—	0,1
Co^{2+}	3,0	3,0*	2,3	2,2	—	—	?
Cu^+	?	12,11	9,90	10,05	9,59	9,27	0
Cu^{2+}	2,30	3,65*	5,19	6,52	—	—	0
Fe^{2+}	0,95	0,07*	—	—	—	—	?
Fe^{3+}	3,03	4,33	4,63*	4,53	4,23	3,23	0
Hg^{2+}	?	17,47*	19,15	19,77	—	—	?
Pb^{2+}	1,09	2,52*	?	0,85	?	-0,30	?
Zn^{2+}	1,7	2,1*	2,2	3,7	—	—	0,1
Zn(OH)^+	2,01*	?	2,66	—	—	—	17

Bảng 11. Phức với phổi tử sunfat (SO_4^{2-})

Cation	pK_1	$\text{pK}_{1,2}$	$\text{pK}_{1,2,3}$	$\text{pK}_{1,2,3,4}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5}$	$\text{pK}_{1,2,3,4,5,6}$	Lực ion
Ag^+	0,23	0,28	—	—	—	—	3
Cd^{2+}	2,31*	?	?	—	—	—	0
Co^{2+}	2,47*	—	—	—	—	—	0

Cation	pK ₁	pK _{1,2}	pK _{1,2,3}	pK _{1,2,3,4}	pK _{1,2,3,4,5}	pK _{1,2,3,4,5,6}	Lực ion
Co ³⁺	1,34	-	-	-	-	-	2,7
Cu ²⁺	2,36*	?	-	-	-	-	0
Fe ²⁺	2,30*	-	-	-	-	-	0
Fe ³⁺	4,18	7,4	-	-	-	-	0
Hg ₂ ²⁺	1,30*	2,40	-	-	-	-	0,5
Hg ²⁺	1,34	2,3	-	-	-	-	0,5
Pb ²⁺	3,7*	-	-	-	-	-	0
Zn ²⁺	2,34	-	-	-	-	-	0

12. Sử dụng phần mềm Pascal

Chương trình xác định phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc $h_x = aC_x + b$, theo ngôn ngữ lập trình Pascal

Program hqtt;

{begin Y= A.Cx + b}

uses crt;

type m = array[1..50] of real;

var A1, c1, A, AC, CC, ALt, HALT: m;

THALT, so, sx, sy, TA, TC, TAC, TCC, D, DA, DB, X, Y, Tak: REAL;

i, k: integer;

ten: string[10];

Procedure nhapsolieu;

var fr:text;

Begin

clrscr;

Write('Hay nhap vao ten File ket qua'); readln(ten);

write(' k = '); read(k); write('Tak = '); read(tak);

assign(fr, 'solieudo.dat');

reset(fr);

for i := 1 to k do read(fr, A1[i]);

for i := 1 to k do read(fr, C1[i]);

```

    close(fr);
    For i := 1 to k do
        begin
            a[i] := a1[i];
            c[i] := c1[i] * 1e-5;
        end;
    End;
    Procedure Tinh;
    Begin
        For i:=1 to k do
            begin
                AC[i]:=A[i]* C[i];
                CC[i]:=C[i]*C[i];
            end;
        TA:=0; TC:= 0; TAC:=0; TCC:= 0;
        For i:= 1 to k do
            Begin
                TA:= TA + A[i]; TC:=TC + C[i];
                TCC := TCC + CC[i]; TAC :=TAC + AC[i];
            end;
        D:= k*TCC-TC*TC; DA:=TA*TCC-TC*TAC; Db:=k*TAC - TA*TC;
        x:= DA/D; y:=DB/D;
        thalt:= 0;
        writeln(' ta=',ta:10,' tc=',tc:10,' tac=',tac:10,' tcc=',tcc:10,' D=',d:10,
        ' Da=',da:10,' Db=',db:10); readln;
        For i:= 1 to k do
            begin
                ALt[i]:=x + y*C[i];
                HALT[i]:=(ALt[i] - A[i]);
                thalt := thalt + halt[i]*halt[i];
            end;
        so := sqrt(thalt/(k-2));
        begin

```

```

sy:= so* sqrt(k/abs(D));
sx:= so*sqrt(TCC/abs(D));
end;
END;

Procedure ghi;
Var f: text;
Begin
clrscr;
Assign(f, ten);
Rewrite(f); { append(f); }
Writeln(f,'      Phuong trinh hoi quy tuyen tinh');
Writeln(f,'      su phu thuoc A = x*C + y ');
Writeln(f,'      k + C* 1E+5 + A + Alt + Alt - A ');
Writeln(f,'      i :3,' ',c1[i]:8:4,' ',' ',A[i]:5:4,' ',' ',Alt[i]:8:4,' ',' ',Halt[i]:10:6,' ');
Writeln(f,'      end else
      Writeln(F,' ',i:3,' ',c1[i]:8:4,' ',' ',A[i]:5:4,' ',' ',Alt[i]:8:4,' ',' ',Halt[i]:10:6,' ');
begin
      end; end;
begin
      Writeln(f,'      writeln(f,'thalt = ', thalt:12:10);
      Writeln(f,'D = ', D, ' DA = ', DA, ' DB = ', DB);
      Writeln(f,'so = ', So:7:5, ' sx = ', sx:7:5, 'sy = ', sy:7:5);
      Writeln(f,' A= (' ,y:10:3,'+',sy*tak:10:4,')*C + (' ,x:10:3,'+', sx*tak:10:4,') );

```

```

    end;
    Close(f);
END;
PROCEDURE TINH2;
BEGIN
  For i:=1 to k do
  begin
    AC[i]:=A[i]*C[i];
    CC[i]:=C[i]*C[i];
  end;
  TA:=0; TC:=0; TAC:=0; TCC:=0;
  For i:=1 to k do
  begin
    TA:=TA+A[i]; TC:=TC+C[i];
    TCC:=TCC+CC[i]; TAC:=TAC+AC[i];
  end;
  D:=k*TCC-TC*TC; DA:=TA*TCC-TC*TAC; DB:=k*TAC-TA*TC;
  x:=tac/tcc; y:=DB/D;
  thalt:=0;
  For i:=1 to k do
  begin
    ALt[i]:= x*C[i];
    HALT[i]:=(ALt[i]-A[i]);
    THALT:= THALT+ HALT[i]*HALT[i];
  end;
  so:=sqrt(THALT/(k-1));
  begin
    sx:=so*sqrt(k/abs(D));
  end;
END;
PROCEDURE GHI2;
VAR F:TEXT;
BEGIN

```

```

clrscr;
Assign(F,ten);
(*Rewrite(F);*) append(f);
writeln(f,'          Phuong trinh hoi quy tuyen tinh ');
writeln(f,'          su phu thuoc A=f(C)');
writeln(f,'');
WRITEln(F,'      | k | C*1E+5 | A | Alt | Alt-A |');
writeln(f,'');
For i:=1 to k do
begin
  if halt[i]>0 then
    begin
      writeln(F,'|',i:3,'|',c1[i]:8:4,'|',A[i]:5:4,'|',
      ALT[i]:5:4,'|','|',HALT[i]:7:6,'|');
      end else
    begin
      writeln(F,'|',i:3,'|',c1[i]:8:4,'|',A[i]:5:4,'|',
      ALT[i]:5:4,'|','|',HALT[i]:7:6,'|');
    end; end;
begin
  writeln(f,'');
  WRITELN(F,'THALT= ',THALT:12:10);
  writeln(f,' so=',So:7:5,' Sx=',sx:7:5,');
  writeln(F,'A=(,x:8:5,' + 'sx*Tak:8:5,)*C');
end;
Close(F);
END;

BEGIN
nhapsolieu;

```

```
tinh; ghi;  
tinh2;  
ghi2;  
readln;  
end.
```

13. Chương trình tính giá trị trung bình và kiểm tra đường chuẩn, theo ngôn ngữ lập trình pascal

(* C:\P\TKSS\turbo\phunghs.pas

Tinh x = x trung binh +- sx trung binh*tak

Mo NC Vao P-TKSS Danh them turbo Danh Enter,Enter,

Enter:Ra man hinh mau xanh

Nhan F3, Nhan tab, dung mui ten chuyen ve ten chuong trinh:

Cho vao ten VD: phunghs.pas Danh enter ra chuong trinh

Nhan Ctr + F9: Ra chuong trinh de nhap so lieu

n=... t=....

Danh ten file ket qua do minh dat vao (chi duoi 8 ki tu co cham doc)

X1,.....X2 Nhập nguyên số. Nhập xong danh enter:Ra ket qua

Thoát khỏi chương trình:

Nhan Alt + X: Thoát khỏi chương trình

Nhan F10:Thoát khỏi NC *)

program Tinhso;

uses crt;

Var

x: array[1..20] of real;

y,xtb,tak,s, gtthuc,saisotd,sstdthuc,ttn : real;

n,i: integer;

f,fdata: text;

ten : string [10] ;

Procedure nhap;

Begin

Write(' Hay nhap vao gia tri cua n = '); readln(n);

Write('Nhập hàng số Student tak= '); readln(tak);

```

Writeln(' Hay nhap vao gia tri cua x ');
assign(fdata,'solieudo.dat'); reset(fdata);
for i := 1 to n do
begin read(fdata,x[i]); Write('x[',i,']=',x[i]:5:3); end;
close(fdata);readln;
End;
BEGIN
clrscr;
nhap;
Writeln('Nhap hang ten file ket qua (< hon 10 ki tu duoi mo rong .doc)');
readln(ten);
y:=0;
assign(f,ten); rewrite(f);
writeln(f,' Ket qua tinh la:');
writeln(f,'STT: X[i] : (X[i]-Xtb)');
for i:=1 to n do
begin
y:=y + x[i];
end;
xtb:=y/n; y:=0;
for i:=1 to n do
begin
y:= y+ sqrt(x[i]-xtb);
writeln(f,i:3,'; ',X[i]:15:5,' : ',(x[i]-xtb):15);
end;
s:=y/(n-1);write('s2=',s:15);
writeln(f,' Tbcua X = ',xtb:15:5,' +- ',sqrt(s/n)*tak:15:5);
saisotd:=sqrt(s/n)*tak/xtb*100;
writeln(f,' Do lech chuan S = ',s:15:5);
writeln(f,' Do lech gia tri trung binh Sxtb = ',sqrt(s/n):15:5);
writeln(f,' Sai so tuong doi q% = ',saisotd:15:5,' %');
write(' Nhap gia tri thuc cua X = '); readln(gtthuc);
write(f,'Nhap gia tri thuc cua X = ',gtthuc:15:5);

```

```

sstdthuc:=abs(xtb-gtthuc)/xtb*100;
writeln(f,'Sai so tuong doi giua li thuyet va thuc nghiem:');
writeln(f,'qlt % = ',sstdthuc:15:5);
ttn:=abs(xtb-gtthuc)/sqrt(s/n);
writeln(f,'Hang so Student thuc nghiem: ttn = ',ttn:15:5);
writeln('Nhap hang so Student tra bang tak = '); readln(tak);
writeln(f,'Hang so Student li thuyet: tak = ',tak:15:5);
If ttn < tak then
  write(f,' Su khac nhau giua li thuyet va thuc nghiem chi la ngau nhien')
else
  write(f,' Su khac nhau giua li thuyet va thuc nghiem la khong ngau nhien');
close(f); readln;
END.

```

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc Đinh Ngọc Bảo

Tổng biên tập Lê A

Hội đồng thẩm định:

PGS.TS. Trần Thị Hồng Vân

PGS.TS. Trần Văn Chung

TS. Đặng Xuân Thu

Biên tập nội dung:

Phạm Hồng Bắc

Kỹ thuật vi tính:

Đào Phương Duyến

Trình bày bìa:

Phạm Việt Quang

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

In 1.000 cuốn, khổ 17x24cm, tại Công ty Cổ phần KOV

Giấy ĐKXB số : 18 - 2009/CXB/555 - 47/ĐHSP, kí ngày 29/12/2008.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2009.