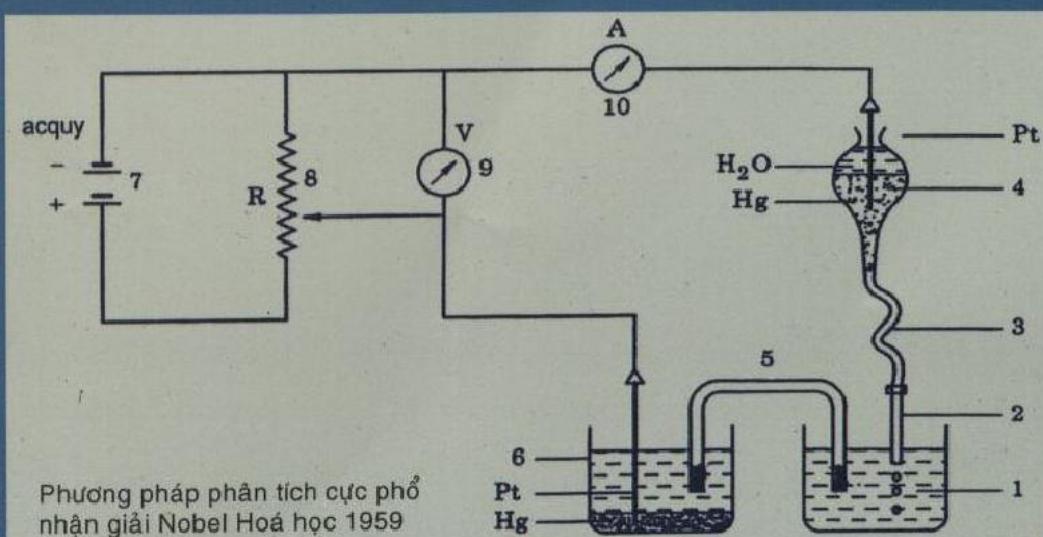


DƯƠNG QUANG PHÙNG

Một số phương pháp

PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS.TS. ĐƯƠNG QUANG PHÙNG

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu.....	7
Chương 1. Khái niệm cơ bản, kiến thức cơ sở, các quy luật của phương pháp phân tích điện hoá.....	11
1. Phản ứng điện hoá	11
2. Hệ điện hoá.....	12
3. Pin điện và bình điện hoá	13
4. Bước nhảy thế và lớp điện kép	15
5. Sự phân cực của điện cực	16
6. Thế điện cực	17
7. Thế điện cực hay thế điện cực cân bằng	22
8. Điện cực.....	23
9. Chất điện li trơ, chất điện hoạt và khoảng điện hoạt.....	67
Chương 2. Phương pháp phân tích điện thế, chuẩn độ đo thế.....	71
Mở đầu	71
1. Các điều kiện cần thiết cho phép chuẩn độ đo thế.....	71
2. Phân loại phương pháp chuẩn độ đo thế.....	72
3. Dụng cụ, thiết bị và cách tiến hành.....	72
4. Cách xác định điểm tương đương.....	73
5. Một số phương pháp chuẩn độ đo thế.....	78
6. Tiêu chuẩn hoá pH và các phương pháp xác định.....	108
Bài tập chương 2.....	114
Chương 3. Phương pháp phân tích điện phân.....	117
1. Các hiện tượng xảy ra trong quá trình điện phân.....	117
2. Các định luật về điện phân	123
3. Quá thế	125
4. Điều kiện tách các chất ở điện cực bằng điện phân	136

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân	143
6. Các phương pháp điện phân.....	148
7. Nội điện phân (sự tự điện phân hay điện phân bên trong).....	154
<i>Bài tập chương 3</i>	<i>158</i>
Chương 4. Phương pháp phân tích cực phổ.....	165
1. Nguyên tắc	165
2. Dòng khuếch tán	170
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến dòng khuếch tán.....	173
4. Phương trình sóng cực phổ thuận nghịch	178
5. Cách thể hiện đường cong (sóng) cực phổ.....	192
6. Ứng dụng của phương pháp cực phổ	194
<i>Bài tập chương 4</i>	<i>214</i>
Chương 5. Giới thiệu sơ lược phương pháp phân tích điện hóa hiện đại von-ampe hoà tan	219
1. Những hạn chế của phương pháp cực phổ cổ điển.....	219
2. Phương pháp von-ampe hoà tan (Stripping voltammetry)	220
3. Các loại phản ứng dùng để kết tủa làm giàu.....	227
4. Thiết bị đo dòng hoà tan (von-ampe hoà tan)	233
Tài liệu tham khảo	238
Phụ lục	241

Để thuận tiện cho việc tra cứu, các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Để thuận tiện cho việc tra cứu, các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Để thuận tiện cho việc tra cứu, các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Tất cả các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Tất cả các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Tất cả các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

Tất cả các chương trình và bài tập đều có số trang. Số trang bắt đầu từ trang 1.

CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT SỬ DỤNG TRONG GIÁO TRÌNH

Kí hiệu	Tên	Kí hiệu	Tên
A	Ampe	E_{Kt}	thế khuếch tán (V, mV)
A	hằng số kinh nghiệm	$E_{T_{b,d}}$	thế của tụ điện (V, mV)
a	hoạt độ	E_{dd}	thế của dung dịch trong lớp điện kép (V, mV)
B	hằng số kinh nghiệm	F	hằng số điện tích Faraday: 96500 C/e
C	hằng số kinh nghiệm	f_i	hệ số hoạt độ
C	dung tích tụ điện	(i)	hoạt độ
C	nồng độ (mol/l)	[i]	nồng độ cân bằng (M, ion-g/l)
D	hệ số khuếch tán ($\text{cm}^2/\text{giây}$)	h_i	chiều cao đường cong cực phổ (mA, mm)
r _i	chiều dày tụ điện (mm) hay khoảng cách hai bán tụ điện	h_{Hg}	chiều cao cột thủy ngân (mm)
e	electron	i _i	mật độ dòng (mA/cm^2)
E	thế điện cực (V, mV)	i _c	mật độ dòng catot (mA/cm^2)
E_{Co}	thế điện cực cân bằng (V, mV)	i _a	mật độ dòng anot (mA/cm^2)
E°	thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn (V, mV)	I _{Tr,d}	dòng trao đổi (A, mA)
E°	thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn thực (V)	I _{Kt}	dòng khuếch tán (A, mA)
$E_{1/2}$	thế nửa sóng (V, mV)	I _{Gh}	dòng giới hạn (A, mA)
E_{sad}	sức điện động (V, mV)	I _{(Gh)tb}	dòng giới hạn trung bình (A, mA)
E_{Td}	thế tại điểm tương đương (V, mV)	I	lực ion
$E_{TR,Td}$	thế trước tương đương (V, mV)	k	hằng số tốc độ
E_{STd}	thế sau tương đương (V, mV)	χ	hệ số Ilkovic

Kí hiệu	Tên	Kí hiệu	Tên
K_{cb}	hằng số cân bằng	V_{Td}	thể tích tương đương (ml)
L	linh độ của ion	$V_{Tr.Td}$	thể tích trước tương đương (ml)
m	tốc độ chảy của giọt Hg (g/giây)	$V_{s.Td}$	thể tích sau tương đương (ml)
n	số electron	z	số điện tích ion
q	diện tích của tụ điện	α	hệ số chuyển điện tích
Q	diện lượng (Ampe.giây)	α	kí hiệu góc
u	tốc độ điện chuyển	α	độ điện li
U	điện áp đặt từ nguồn vào; sức điện động của hệ điện hoá (V, mV)	ε	hằng số điện môi
r	bán kính giọt Hg (mm, μ m)	β_{ph}	hằng số bên của phức
r_e	bán kính trong của mao quản (mm, μ m)	δ	chiều dày lớp khuếch tán
R	hằng số khí: $8,314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	η	quá thế (V, mV)
R_o	điện trở (Ω)	η_c	quá thế catot luôn luôn âm (V, mV)
S	diện tích bề mặt điện cực (mm^2)	η_a	quá thế anot luôn luôn dương (V, mV)
t	chu kỳ giọt Hg (giây)	η_{Ne}	quá thế nồng độ (V, mV)
v	tốc độ di chuyển	$\eta_{K.tinh}$	quá thế kết tinh (V, mV)
v	hệ số hợp thức trong phản ứng hoá học	η_{Kt}	quá thế khuếch tán (V, mV)
V	Von	η_{Pr}	quá thế phản ứng (V, mV)
V	thể tích giọt Hg (mm^3)	$Đl$	đương lượng (M/n)

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học phân tích là một ngành khoa học nghiên cứu tìm ra các phương pháp xác định thành phần định tính và định lượng các cấu tử, chất trong nhóm, trong họ và trong hỗn hợp của chúng.

Trước khi phân tích định lượng người ta tiến hành phân tích định tính. Xác định thành phần định tính trong hỗn hợp thường sử dụng các phương pháp như nhỏ giọt (phương pháp H_2S hay phương pháp axit – bazơ), phương pháp phát xạ bán định lượng, phương pháp dựa vào thế bán sóng trong phương pháp cực phổ.

Sau khi phân tích định tính để biết chắc chắn trong hỗn hợp có chứa các nguyên tố, chất cụ thể thì việc phân tích định lượng được tiến hành nhằm xác định hàm lượng của từng chất có trong hỗn hợp. Để thực hiện được điều đó, người ta sử dụng các phương pháp phân tích hoá học và các phương pháp công cụ (lí – hoá).

Các phương pháp phân tích hoá học thường dùng: phân tích thể tích và phương pháp khối lượng. Các phương pháp này thường sử dụng các dụng cụ đơn giản như pipet, buret; đặc biệt là độ chính xác của phương pháp dựa vào sự thay đổi màu đột ngột của chỉ thị nên chỉ xác định được nồng độ của các chất lớn hơn $10^{-3}M$. Phương pháp phân tích hoá học ra đời trước các phương pháp phân tích khác nên được gọi là *phương pháp cổ điển*. Song song với sự phát triển của các ngành khoa học, công nghệ và nền kinh tế ngày càng phát triển, các sản phẩm mới được sản xuất hàng loạt vì vậy yêu cầu phải có các phương pháp phân tích mới có khả năng đánh giá chất lượng của sản phẩm trước khi xuất xưởng, đó là *phương pháp phân tích công cụ*. Các phương pháp này có khả năng xác định nồng độ của các chất có trong hỗn hợp nhỏ hơn $10^{-3}M$ và đạt độ chính xác thoả đáng. Các phương pháp phân tích công cụ ngày càng được hoàn thiện và phát triển, có liên quan mật thiết với các thành tựu mới của vật lí, hoá lí thực nghiệm, với sự ra đời và phát triển của ngành công nghiệp chế tạo thiết bị nguồn chiếu sáng, ghi, đo chính xác các chất có hàm lượng nhỏ và một phần đóng góp đáng kể là máy tính điện tử có phần mềm điều khiển quá trình đo và xử lí, lưu giữ kết quả đo.

Các phản ứng hoá học được sử dụng trong phương pháp phân tích công cụ (lí – hoá) bao giờ cũng kèm theo sự thay đổi một số tính chất vật lí của hệ. Ví dụ: Phản ứng điện hoá làm thay đổi thế điện cực của dung dịch. Trong phương pháp đo quang, ví dụ: phản ứng tạo phức giữa niken(II) với thuốc thử dimetylglioxim làm thay đổi tính chất hấp thụ ánh sáng của dung dịch.

Các phương pháp phân tích công cụ thường được chia thành ba nhóm chính như sau:

– **Các phương pháp tách** (gồm phương pháp tách bằng sắc ký và chiết bằng dung môi hữu cơ).

– **Các phương pháp quang học** (gồm phương pháp đo quang phân tử và phương pháp đo quang nguyên tử).

– **Các phương pháp phân tích điện hoá:** được chia thành 2 nhóm lớn:

(1) Nhóm các phương pháp dựa trên quá trình điện cực (thường là phản ứng oxi hoá – khử của chất điện hoạt và điện cực)

Các phương pháp thuộc nhóm này rất phong phú. Nhóm này được chia thành hai phân nhóm: phân nhóm các phương pháp trong đó phản ứng điện cực ở trạng thái cân bằng (dòng bằng không) và phân nhóm dựa trên sự điện phân (dòng khác không). Phân nhóm thứ hai này gồm một số lớn các phương pháp điện hoá trong đó có nhóm các phương pháp hiện đại có độ nhạy cao đang được ứng dụng rất rộng rãi.

(2) Nhóm các phương pháp không dùng các phản ứng điện cực

Các phương pháp thuộc nhóm hai là các phương pháp cổ điển có giới hạn phát hiện nồng độ xác định được khá cao nhưng lại có nhược điểm chủ yếu là tính chọn lọc rất kém do đó ít được sử dụng trong thực tiễn phân tích.

Trong giai đoạn hiện nay, trong số các phương pháp được phân loại trên, các phương pháp sau đây được coi là các phương pháp mũi nhọn của phân tích điện hoá:

– Các phương pháp điện thế dùng các điện cực chọn lọc ion.

– Các phương pháp cực phổ hiện đại, đặc biệt là cực phổ xung và xung vi phân.

– Các phương pháp điện hoá hoà tan.

Người ta ứng dụng các phương pháp trên vào phương pháp sắc ký lỏng và phân tích dòng chảy (FIA), dùng chúng làm các loại detector.

Giáo trình "**Một số phương pháp phân tích điện hoá**" là một phần trong chương trình "**Các phương pháp phân tích lí – hoá**" đã giảng dạy cho sinh viên khoa Hoá học các trường Đại học Sư phạm Hà Nội và Đại học Khoa học Tự nhiên ĐHQG Hà Nội từ nhiều năm nay. Vì mục đích của hai trường khác nhau nên cơ sở lý thuyết và ứng dụng của các phương pháp khi trình bày trong giáo trình cũng khác nhau. Để thực hiện nhiệm vụ đa dạng hoá mô hình đào tạo đa ngành đa nghề và phục vụ cho đào tạo Cử nhân sư phạm, Cử nhân ngoài sư phạm và đào tạo theo hệ Từ xa với thời lượng 3 đơn vị học trình tương ứng với 45 tiết (nay là đào tạo theo tín chỉ: 2 tín chỉ tương đương 30 giờ), chúng tôi tập trung trình bày vào 5 chương cơ bản, thông dụng và cập nhật đang được giảng dạy trong các trường Đại học trong nước và trên thế giới là:

Chương 1: Khái niệm cơ bản, các quy luật và kiến thức cơ sở của phương pháp phân tích điện hoá.

Chương 2: Phương pháp chuẩn độ đo thể.

Chương 3: Phương pháp phân tích bằng điện phân.

Chương 4: Phương pháp phân tích cực phổ.

Chương 5: Giới thiệu sơ lược phương pháp phân tích điện hoá hiện đại von-ampe hoà tan.

Trong mỗi chương có trình bày khái niệm cơ bản, các quy luật và kiến thức cơ sở của từng phương pháp. Đặc biệt chúng tôi đưa vào sau từng phần lí thuyết cơ sở là:

1. Những ví dụ được tính toán cụ thể chính xác để sinh viên tham khảo, học tập sau đó áp dụng vào làm bài tập ở cuối mỗi chương.

2. Các bài hướng dẫn thí nghiệm cụ thể và được tính toán đến kết quả cuối cùng để cho sinh viên và một số cán bộ của các khoa Hoá học một số trường mới thành lập tham khảo thiết kế bài thí nghiệm thực hành cho khoa mình.

3. Các bài thí nghiệm cụ thể ứng dụng phương pháp đường chuẩn và thêm chuẩn để xác định hàm lượng các chất phân tích. Kết quả thực nghiệm được hướng dẫn đánh giá bằng toán học thống kê, đường chuẩn và đường hồi quy thêm chuẩn được hướng dẫn cụ thể bằng các phương pháp tinh tay, phần mềm Excel hay phần mềm lập sẵn bằng ngôn ngữ Pascal để tham khảo.

4. Trong Chương 4: *Fương pháp phân tích cực phổ* đã trình bày chi tiết, ứng dụng của phương pháp này vào xác định số electron tham gia phản ứng điện cực và phản ứng là thuận nghịch hay không, xác định số phổi tử tham gia vào tạo phức và xác định hằng số bền bằng phương pháp cực phổ thay cho phương pháp đo quang.

Giáo trình này cung cấp kiến thức cơ bản nhất về phân tích điện hoá cho sinh viên khoa Hoá học các trường, đặc biệt đối với sinh viên nhận đề tài thực nghiệm theo chuyên ngành điện hoá, hiểu được những kiến thức cơ bản nhất của mỗi phương pháp, biết ứng dụng vào thực tế tiến hành thí nghiệm phân tích một đối tượng cụ thể. Ngoài ra, giáo trình còn dùng làm tài liệu tham khảo cho các sinh viên, học viên Cao học khi thực hiện đề tài nghiên cứu khoa học trong lĩnh vực điện hoá.

Tác giả mong nhận được nhiều góp ý, sửa chữa, bổ sung của các thầy cô, các bạn đồng nghiệp và các em sinh viên để lần tái bản tới, giáo trình có chất lượng tốt hơn. Mọi sự góp ý và bổ sung xin gọi đến số: 04.37546266, hoặc 01234748268, hoặc gửi theo địa chỉ e-mail: phungdqsp@yahoo.com.vn.

Tác giả

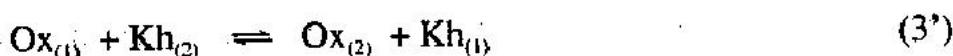
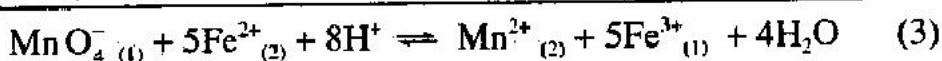
Chương 1

KHÁI NIỆM CƠ BẢN, KIẾN THỨC CƠ SỞ, CÁC QUY LUẬT CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

Để học tập, nghiên cứu, ứng dụng phương pháp vào thực tế, phải nắm chắc cơ sở, nguyên tắc của từng phương pháp phân tích điện hoá. Sau đây là tóm tắt một số khái niệm cơ bản, các quy luật và kiến thức điện hoá làm cơ sở lí thuyết cho các phương pháp này.

1. Phản ứng điện hoá

Nếu nhò từ từ dung dịch KMnO_4 0,1M vào dung dịch FeSO_4 0,1M trong H_2SO_4 sẽ xảy ra phản ứng oxi hoá – khử có nghĩa là các phản ứng có sự trao đổi electron:



Trong nửa phản ứng (1), chất oxi hoá nhận electron còn gọi là chất bị khử.
Trong nửa phản ứng (2), chất khử cho electron gọi là chất bị oxi hoá.

Các phản ứng oxi hoá – khử có thể xảy ra theo hai cách:

a. Nếu cho trực tiếp chất khử (2) vào chất oxi hoá (1), các electron sẽ chuyển trực tiếp từ chất khử (2) sang chất oxi hoá (1) là phản ứng oxi hoá – khử trong trường hợp này gọi là phản ứng hoá học (không điện hoá).

Phản ứng oxi hoá – khử hoá học (không điện hoá) có những đặc điểm như sau:

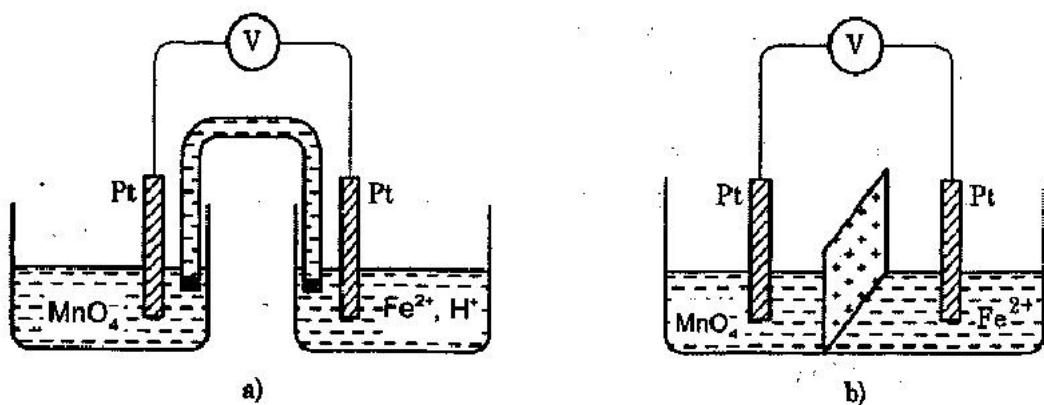
– Phản ứng luôn kèm theo sự tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt mà không kèm theo sự sinh ra hoặc tiêu thụ điện năng.

– Sự trao đổi electron trực tiếp giữa các phần tử của chất oxi hoá và chất khử, có nghĩa là quãng đường mà electron vượt qua là rất ngắn.

– Sự trao đổi electron vượt qua là rất ngắn của dung dịch và sự chuyển dời electron là không định hướng mà là hỗn độn trong toàn bộ môi trường phản ứng.

b. Có thể thiết lập những điều kiện để cho các electron chuyển từ chất khử (2) sang chất oxi hoá (1) thông qua dây dẫn.

Phản ứng (3) có thể thực hiện theo kiểu điện hoá bằng cách tách 2 dung dịch FeSO_4 và KMnO_4 chứa trong 2 cốc khác nhau hoặc ngăn cách bằng một màng ngăn xốp, hai điện cực platin được nhúng vào 2 cốc (hai ngăn) và nối với nhau bằng một dây dẫn kim loại (Al , Cu), hai dung dịch được nối với nhau thông qua cầu nối (xem hình 1.1).



Hình 1.1. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ theo kiểu điện hoá

a) Không có màng ngăn b) Có màng ngăn

Như vậy các phản ứng oxi hoá – khử xảy ra theo kiểu điện hoá là các phản ứng oxi hoá – khử gắn liền với sự sinh ra hoặc tiêu thụ điện năng.

Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra theo kiểu điện hoá cần có những điều kiện sau:

- Có sự trao đổi electron gián tiếp thông qua dây dẫn kim loại.
- Phải có sự ngăn cách về mặt không gian giữa chất oxi hoá và khử.
- Phải có hai thanh kim loại nhúng vào 2 dung dịch chất oxi hoá và chất khử và một dây dẫn nối từ thanh kim loại này sang thanh kim loại kia để tạo điều kiện cho sự trao đổi electron giữa chất oxi hoá và chất khử; giữa hai dung dịch phải được nối với nhau bằng cầu nối chất điện li.

2. Hệ điện hoá

Một hệ điện hoá bao gồm:

- Các chất tham gia phản ứng như: $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Các chất tham gia phản ứng điện hoá có thể ở trong dung dịch, là chất rắn hoặc chất khí. Thường cho thêm chất điện li có nồng độ lớn hơn từ 50 lần nồng chất điện hoạt (phản tích) nhằm đảm bảo tính dẫn điện tốt.

– Hai điện cực đảm bảo cho sự trao đổi electron giữa các chất tham gia phản ứng bị ngăn cách và chuyển dòng electron ra mạch ngoài. Mạch ngoài thường dùng là một dây dẫn kim loại (nhôm, đồng) được nối giữa hai cực.

– Cầu nối giữa hai dung dịch chứa các chất tham gia phản ứng điện hoá.

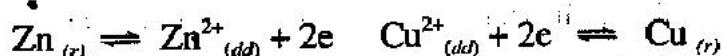
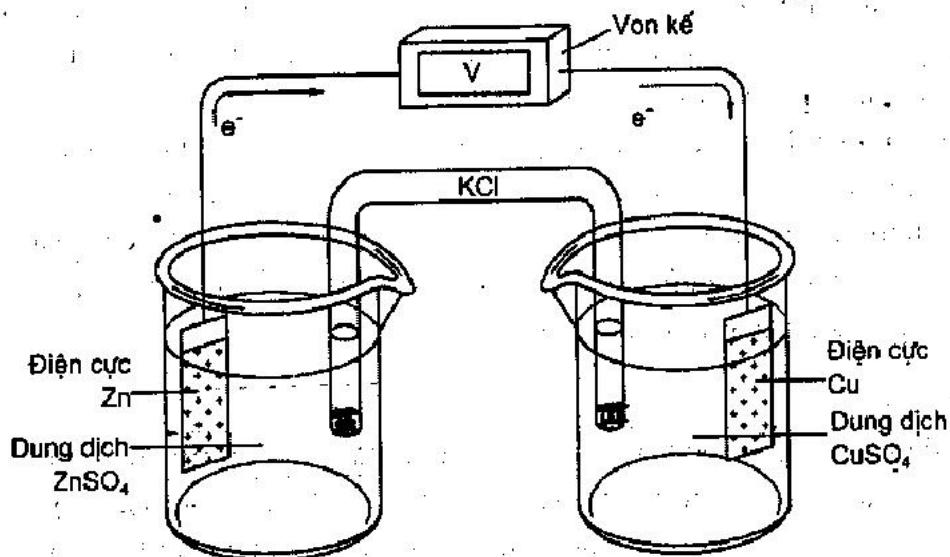
3. Pin điện và bình điện hoá

Hai hệ điện hoá là pin điện và bình điện hoá là khác nhau.

3.1. Pin điện

Pin điện hoặc nguyên tố điện hoá (galvanic) là hệ điện hoá sản ra điện năng nhờ các phản ứng điện hoá. Trong pin điện, điện cực cho electron ra mạch ngoài là *điện cực âm*, điện cực nhận electron ở mạch ngoài là *điện cực dương*.

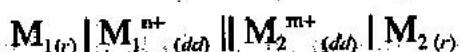
Nguyên tố điện hoá hay galvanic là một hệ gồm hai điện cực ghép với nhau nhúng trong 2 dung dịch điện li có màng ngăn xốp (hình 1.2) hay cầu nối chất điện li.



$$\text{Hoạt độ } Zn^{2+} = 1,00 \quad \text{Hoạt độ } Cu^{2+} = 1,00$$

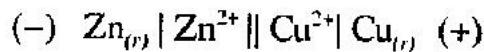
Hình 1.2. Cấu tạo của nguyên tố điện hoá.

Theo cấu tạo trên, một nguyên tố điện hoá được kí hiệu như sau:

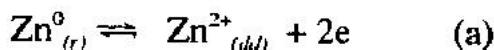


Nếu không nối 2 điện cực với nhau thì nguyên tố điện hoá không hoạt động, trên 2 điện cực xảy ra các cân bằng; cân bằng của mỗi điện cực phụ thuộc vào

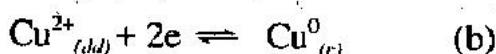
kim loại M_1 , M_2 và hoạt độ của các ion M_1^{n+} và M_2^{n+} trong môi dung dịch. Các quá trình ở mỗi điện cực sẽ đạt đến cân bằng; đó cũng là các cân bằng động. Nếu nối các điện cực với nhau, cân bằng sẽ bị phá vỡ, dòng điện sẽ chạy từ điện cực của kim loại hoạt động mạnh sang điện cực của kim loại kém hoạt động hơn. Ví dụ: nếu M_1 là Zn, M_2 là Cu thì có:



và ở đây electron sẽ từ điện cực Zn chuyển sang điện cực Cu. Do cân bằng bị phá vỡ, ở điện cực Zn, các nguyên tử Zn kim loại lại tan ra theo phản ứng:



Ở cực Cu, các ion Cu^{2+} nhận được electron từ điện cực trở thành kim loại Cu bám vào điện cực theo phản ứng:



Do hai quá trình (a) và (b) này làm nồng độ của 2 ion Zn^{2+} , Cu^{2+} trong dung dịch bị thay đổi, thế của điện cực Zn tăng lên, thế của điện cực Cu giảm xuống, đến khi nào giá trị của chúng bằng nhau và cường độ dòng điện được thiết lập bằng 0 (mất dòng). Lúc này, cân bằng mới trên 2 cực được thiết lập ứng với giá trị nhất định của nồng độ các ion Zn^{2+} và Cu^{2+} trong dung dịch. Như vậy khi một nguyên tố điện hoá hoạt động, các dung dịch chất điện li và thế cân bằng của điện cực bị thay đổi và các điện cực bị phân cực (thành 1 điện cực âm, 1 điện cực dương), trong mạch xuất hiện dòng điện.

3.2. Bình điện hoá

Bình điện hoá là hệ điện hoá tiêu thụ điện năng từ bên ngoài. Trong bình điện hoá, điện cực nhận electron từ các phân tử hoặc ion tham gia phản ứng điện hoá là cực dương, điện cực kia là điện cực âm. Vì sự nhường electron là sự oxi hoá và sự nhận electron là sự khử, cho nên người ta thường định nghĩa:

Anot là điện cực mà tại đó xảy ra sự oxi hoá (chất khử nhường electron thực hiện quá trình oxi hoá) còn *catot* là điện cực tại đó xảy ra sự khử (chất oxi hoá nhận electron thực hiện quá trình khử).

Như vậy trong quá trình điện phân, anot là cực dương (+), catot là cực âm (-) còn ở pin điện thì ngược lại, anot là cực (-), catot là cực (+).

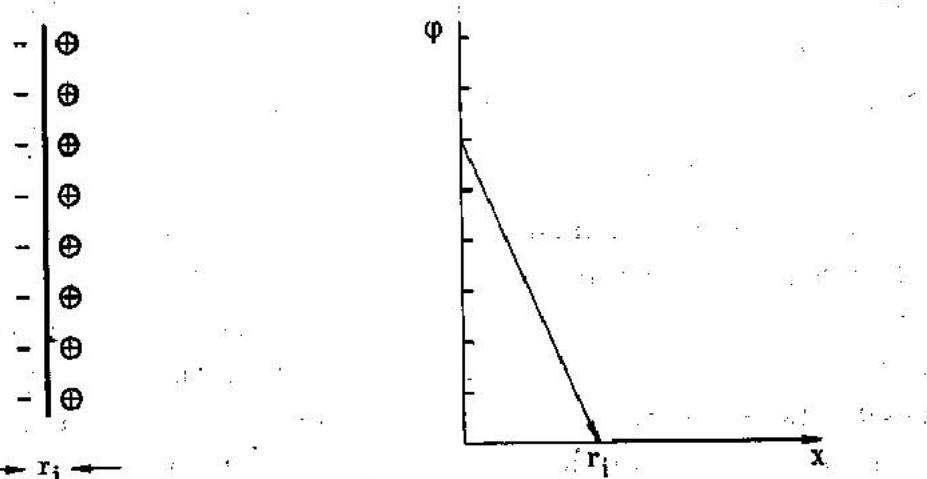
Vì vậy khi nói cực dương hay cực âm thì cần chỉ rõ đó là điện cực trong pin điện hay trong bình điện phân. Để tránh nhầm lẫn, trong điện hoá chỉ dùng khái niệm anot và catot mà không nói cực dương hay cực âm. Cực âm của bình điện

phân khì thì đóng vai trò là catot khì thì là anot tùy thuộc vào quá trình xảy ra trên điện cực là khử hay oxi hoá.

4. Bước nhảy thế và lớp điện kép

Khi nhúng một thanh kim loại vào dung dịch chất điện li luôn luôn xuất hiện hiệu điện thế (bước nhảy thế) và được gọi là *thế điện cực*, nó là thế điện cực cân bằng. Thế điện cực cân bằng của điện cực xuất hiện là do sự xuất hiện của lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại làm điện cực và dung dịch chất điện li. Có thể coi lớp điện kép như một tụ điện mà một bán của nó là bề mặt kim loại còn bán kia là lớp dung dịch sát bề mặt điện cực và có diện tích trái dấu. Hiệu điện thế giữa 2 bán tụ điện chính là thế điện cực cân bằng.

Vào năm 1953, nhà khoa học Helmholtz đưa ra mô hình tụ điện phẳng. Ông coi lớp điện kép có thể như một tụ điện phẳng mà một bán tụ di qua các diện tích trên bề mặt điện cực, bán tụ kia di qua trung tâm các ion bị hút vào gần sát điện cực.



a) Cấu tạo lớp điện kép của Helmholtz b) Sự biến thiên thế trong lớp điện kép

Hình 1.3. Lớp điện kép

Như vậy khoảng cách giữa hai bán tụ điện là bằng bán kính ion, $r = r_i$. Sự biến thiên thế trong lớp điện kép là tuyến tính. Nếu q là diện tích của tụ điện thì $q_{T_{\text{tia}}}$ là diện tích phía điện cực và q_{dd} là diện tích phía dung dịch. Ta có:

$q_{T_{\text{tia}}} = -q_{dd}$
Gọi C là dung tích của tụ điện thì diện tích q của nó tỉ lệ thuận với C và thế hiệu giữa hai bán tụ $E_{T_{\text{tia}}}$ và E_{dd} :

$$q = C(E_{T_{\text{tia}}} - E_{dd}).$$

Thông thường E_{dd} được coi là bằng không nên:

$$q = C \cdot E_{Tb d}$$

với $C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$

Dung tích trung bình của tụ điện trên cực giọt thuỷ ngân vào khoảng $20\mu F/cm^2$. Khoảng cách giữa hai bản tụ $d \approx r$, vào khoảng $10^{-8}cm$, hằng số điện môi (ϵ) tính được khoảng chừng từ 2 đến 5. Điều đó nói lên rằng tụ điện được nhồi bởi các phân tử nước sắp xếp chặt chẽ tới mức bão hòa điện môi.

5. Sự phân cực của điện cực

Ở trạng thái cân bằng, mật độ dòng điện trên cực $i = 0$ và điện cực nhận điện thế E_{cb} được biểu diễn bằng phương trình Nernst.

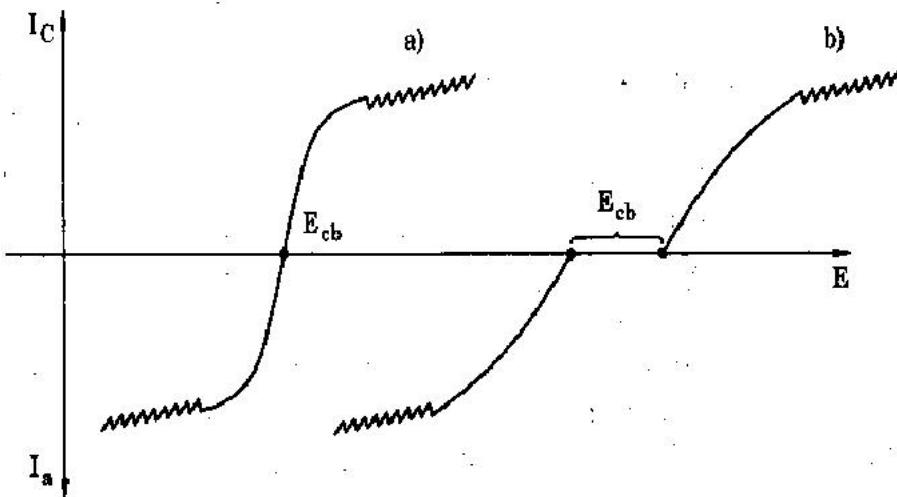
Nếu bằng cách nào đó ta làm cho điện cực mất cân bằng, ví dụ thay đổi nồng độ hoặc đặt điện thế khác E_{cb} vào cực, thì một dòng điện sẽ chạy qua điện cực và điện cực sẽ nhận một giá trị thế mới E_I khác E_{cb} . Khi thế điện cực là E_I khác E_{cb} , người ta nói rằng *điện cực bị phân cực*.

Sự phân cực của điện cực được định nghĩa bởi công thức:

$$E = E_I - E_{cb}$$

Ví dụ: Khi nguyên tố điện hoá hoạt động, trong hai điện cực của chúng sẽ có một điện cực có dư electron và điện cực kia thiếu electron do đó gây ra sự phân cực của các điện cực. Cực dư electron là cực âm, cực thiếu electron là cực dương. Ví dụ trong nguyên tố điện hoá của cặp Zn | Cu thì cực Zn là cực âm (catot), cực Cu là cực dương (anot). Trong điều kiện như thế, nếu đặt vào 2 cực đó một thế phù hợp thì các quá trình điện hoá sẽ xảy ra liên tục trên bề mặt mỗi cực và thế xuất hiện, đường cong dòng I và thế E_I (đường dòng thế hay đường phân cực). Giữa E_I và I có một mối quan hệ chặt chẽ, quan hệ hàm biến: E_I là hàm của I và ngược lại.

Nhiều phương pháp phân tích điện hoá là dựa trên cơ sở của dòng thế này. Đường dòng thế nhận được khi đo sự thay đổi dòng ở trong bình nguyên tố điện hoá và dòng này là hàm số của thế (E_I) (hình 1.4). Đường dòng thế cho biết hệ đó là thuận nghịch (hệ nhanh) hay bất thuận nghịch (hệ chậm). Ở các hệ nhanh chỉ cần một sự thay đổi rất nhỏ của thế có nghĩa là thế điện cực lệch khỏi thế điện cực cân bằng một giá trị rất nhỏ thì cân bằng đã bị phá vỡ hoặc theo chiều catot hoặc theo chiều anot. Những hệ loại này cân bằng được thiết lập rất nhanh và ổn định.



Hình 1.4: Các dạng đường dòng thế

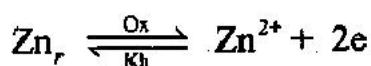
a) Hệ nhanh b) Hệ chậm.

6. Thế điện cực

6.1. Cách xác định thế điện cực, dấu của thế điện cực

Khi nhúng một thanh kim loại vào dung dịch chứa ion của nó, chẳng hạn nhúng thanh Zn vào dung dịch muối Zn thì trên ranh giới kim loại và dung dịch sẽ xuất hiện một giá trị điện thế nào đó do trên ranh giới kim loại và dung dịch xuất hiện một lớp điện kép.

Xét điện cực kẽm kim loại nhúng trong dung dịch muối $ZnCl_2$ hoặc $ZnSO_4$. Hoá thế của ion trong kim loại là một đại lượng cố định, khi $T = \text{const}$. Còn hoá thế của ion kẽm trong dung dịch muối của nó phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch. Giả sử muối kẽm trong dung dịch có nồng độ sao cho hoá thế của ion kẽm trong dung dịch nhỏ hơn hoá thế của ion kẽm trong kim loại. Trong lúc đó, các ion Zn^{2+} trong kim loại kẽm sẽ đi vào dung dịch một cách tự dien biến, có nghĩa là kẽm kim loại bị tan vào trong dung dịch:



Các electron ở lại trong thanh kim loại cho nên thanh kim loại mang điện tích âm. Do lực hút tĩnh điện, kẽm kim loại mang điện tích âm sẽ lôi kéo các ion dương Zn^{2+} vừa mới tan lại gần nó. Như vậy có hai quá trình:

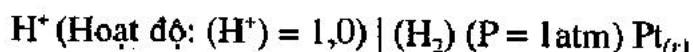
- Quá trình ion Zn^{2+} tách khỏi nguyên tử Zn để đi vào dung dịch để lại electron trên bề mặt thanh Zn.
- Ion Zn^{2+} từ dung dịch tiến đến bề mặt mạng lưới Zn kim loại, nhận electron thành nguyên tử Zn trung hoà.

Khi hai tốc độ của hai quá trình này cân bằng nhau thì lớp điện kép được tạo ra và cân bằng này tạo ra thế điện cực. *Thế điện cực đặc trưng cho khả năng oxi hóa – khử của cặp ion kim loại / kim loại* ($Zn^{2+} | Zn$). Thế điện cực phụ thuộc vào bản chất của kim loại mà bề mặt của nó tích điện âm hay dương. Nói chung, các kim loại hoạt động hoá học mạnh thường bề mặt có điện tích âm như: Zn, Al, Fe. Với các kim loại hoạt động hoá học kém như: Cu, Ag, Hg,... thì bề mặt thường tích điện dương.

Khi nhúng một thanh (bản) kim loại quý và trơ như Pt, Au vào dung dịch của một hệ oxi hoá – khử liên hợp, ví dụ 2 muối $FeCl_3 | FeCl_2$, vì trong trường hợp này mạng lưới kim loại của điện cực có cấu trúc bền vững và trơ, nên các ion kim loại của điện cực không thể tan vào dung dịch được. Trong các trường hợp này, cực kim loại quý đóng vai trò là nguồn cấp electron và các phân tử (các chất) oxi hoá hay khử có trong dung dịch sẽ trao đổi electron với điện cực. Trong ví dụ hệ Fe^{3+}/Fe^{2+} , thì Fe^{3+} lấy electron của điện cực Pt theo cân bằng:



Lúc đầu quá trình khử ion Fe^{3+} về Fe^{2+} có tốc độ lớn hơn quá trình oxi hoá ion Fe^{2+} lên ion Fe^{3+} nên điện cực mất nhiều electron, điện cực Pt có điện tích dương, còn lớp dung dịch ở bề mặt điện cực có điện tích âm. Ví dụ số lượng ion Cl^- hơn ion Fe^{2+} . Khi đạt đến cân bằng của 2 quá trình trên (a) thì điện tích không đổi. Lúc này, điện cực cho một thế cân bằng của điện cực. Giá trị tuyệt đối của thế cân bằng của một điện cực là một đại lượng không thể đo trực tiếp được. Bằng thực nghiệm chỉ có thể nhận được thế cân bằng của một nguyên tố điện hoá gồm 2 điện cực, trong đó có một cực so sánh có thể không đổi (có thể = 0, cũng có thể có một giá trị thế nhất định âm hay dương nhưng không đổi). Vì thế, để xác định thế cân bằng của một điện cực, người ta phải chọn một điện cực chuẩn và điện cực này quy định có thể bằng không. Cực chuẩn này là điện cực hidro tiêu chuẩn, có sơ đồ như sau:



Giá trị thế của các điện cực khác đều được đem so sánh với cực hidro tiêu chuẩn này và giá trị thế cân bằng của một cực là phụ thuộc vào:

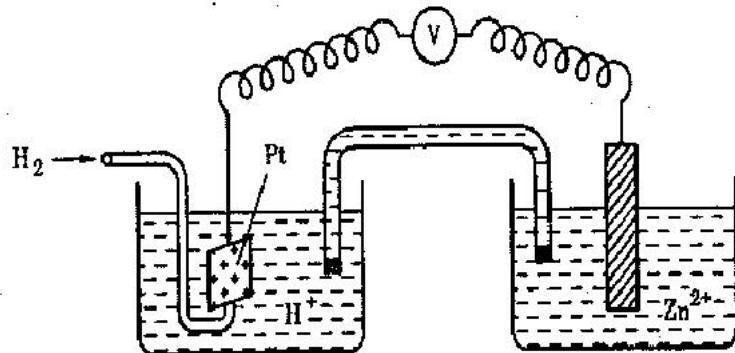
- Bản chất của kim loại làm điện cực;
- Nồng độ của chất tham gia vào cân bằng xảy ra trên bề mặt điện cực;
- Chất nền và bản chất của chất nền được sử dụng.

Thế điện cực bằng sức điện động của một pin gồm một điện cực khảo sát và một điện cực chuẩn (có thể chấp nhận bằng không).

Ví dụ: Người ta không thể đo được thế của điện cực kẽm và điện cực hidro, nhưng có thể đo được sức điện động của pin được ghép bởi hai điện cực này.



Sơ đồ này là kí hiệu của pin được trình bày ở hình 1.5.



Hình 1.5. Pin $2\text{H}^+/\text{H}_2 - \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

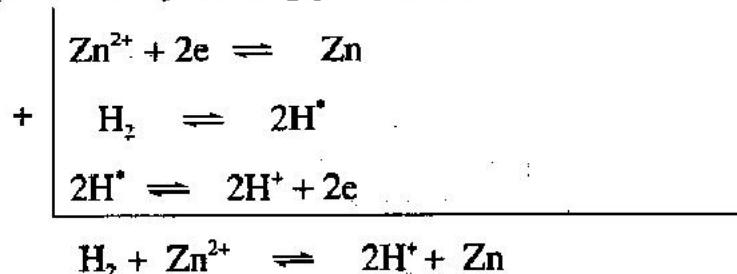
Theo quy ước, sức điện động của pin bằng thế của điện cực bên phải trừ đi thế của điện cực bên trái là điện cực hidro:

$$E_{\text{std}} = E_p - E_{tr}$$

$$E_{\text{std}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Cũng theo quy ước, ở điện cực phải xảy ra quá trình khử và ở điện cực trái xảy ra quá trình oxi hoá.

Như vậy quá trình xảy ra trong pin điện là:



Nếu quy ước thế của điện cực hidro trong điều kiện chuẩn $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $(\text{H}^+) = 1$ là $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ thì: $E_{\text{std}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$.

Như vậy, thế điện cực của điện cực kẽm được chấp nhận bằng sức điện động của pin (1.1), nếu điện cực kẽm trong điều kiện chuẩn hoạt độ: $(\text{Zn}) = 1$, thì sức điện động đo được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kẽm.

Tóm lại *thế điện cực của một cặp oxi hoá – khử là sức điện động của pin tạo bởi điện cực của hệ oxi hoá – khử đó với điện cực hidro chuẩn theo quy ước điện cực hidro chuẩn đặt ở bên trái và điện cực oxi hoá – khử liên quan đặt ở bên phải.*

Dấu của thế điện cực được chấp nhận là dương nếu điện cực hidro là điện cực âm và điện cực bên phải (diện cực oxi hoá – khử) là dương. Ta thấy rằng trong pin điện: điện cực mang dấu dương là điện cực có dòng electron chuyển đến nó, còn điện cực mang dấu âm là điện cực sản sinh ra electron. Điều đó có nghĩa là thế điện cực mang dấu dương nếu chiều dòng điện mạch ngoài đi từ phải sang trái và ngược lại. Hay chiều phản ứng thực tế trùng với chiều của phản ứng quy ước thì thế điện cực mang dấu dương và ngược lại.

Trong ví dụ trên, sức điện động của pin đo được là $-0,76V$, khi hoạt độ của Zn^{2+} trong dung dịch bằng đơn vị và vì điện cực kẽm là điện cực âm và điện cực hidro là điện cực dương nên:

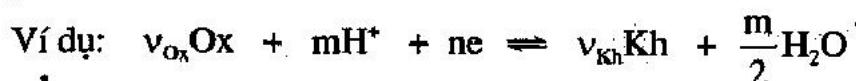
$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V.$$

6.2. Sự liên hệ giữa thế và hoạt độ – Phương trình Nernst

Khả năng oxi hoá – khử của các chất phụ thuộc vào thế oxi hoá – khử của các cặp oxi hoá – khử chứ không phụ thuộc vào thế điện cực tiêu chuẩn. Mỗi liên hệ giữa thế oxi hoá – khử và hoạt độ của các dung dịch được biểu diễn qua phương trình Nernst:

$$\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Kh}$$

$$E = E_{\text{Ox/Kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})^{v_{\text{ox}}}}{(\text{Kh})^{v_{\text{kh}}}} \quad (1.2)$$



$$E_{\text{Ox/Kh}} = E_{\text{Ox/Kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})^{v_{\text{ox}}} (\text{H}^+)^m}{(\text{Kh})^{v_{\text{kh}}}} \quad (1.3)$$

$$E_{\text{Ox/Kh}} = E_{\text{Ox/Kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}^{v_{\text{ox}}} f_{\text{H}^+}^m}{f_{\text{Kh}}^{v_{\text{kh}}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{v_{\text{ox}}} [\text{H}^+]^m}{[\text{Kh}]^{v_{\text{kh}}}} \quad (1.4)$$

ở đây E^0 là thế điện cực chuẩn;

n là số electron trao đổi;

(i) là chỉ hoạt độ của cấu tử (các chất);

[i] là chỉ số nồng độ cân bằng của cấu tử (các chất);

f_i là hệ số hoạt động, phụ thuộc vào lực ion trong dung dịch theo công thức

$$\text{Dobai - Huckel: } \lg f_i = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + C.I \quad (1.5)$$

a là bán kính ion hidrat hoá; A, B, C là các hằng số kinh nghiệm;

$$I \text{ là lực ion của dung dịch; } I = \frac{1}{2} \sum [i].Z_i^2;$$

Z_i là điện tích của cấu tử i.

Từ các biểu thức trên có thể viết:

$$E_{\text{Ox/Kh}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{v_{\text{Ox}}} [\text{H}^+]^m}{[\text{Kh}]^{v_{\text{Kh}}}} \quad (1.6)$$

$$\text{với } E^{\circ} = E_{\text{Ox/Kh}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}} \cdot f_{\text{H}^+}^m}{f_{\text{Kh}}^{v_{\text{Kh}}}} \quad (1.7)$$

E° là thế tiêu chuẩn thực, áp dụng cho từng trường hợp cụ thể (E° phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm cụ thể như: pH, lực ion, môi trường thiết lập lực ion ...);

$$R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1};$$

$$\text{độ K} = t^{\circ}\text{C} + 273;$$

$$F \text{ là số Faraday: } 96500 \text{ C (culong).mol}^{-1};$$

$$n \text{ là số electron tham gia phản ứng và } \ln A = 2,303 \cdot \lg A.$$

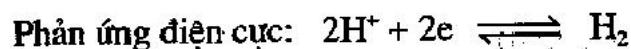
Trong các phương trình trên, hoạt động của các chất rắn và dung môi nguyên chất thường được chấp nhận bằng 1; hoạt động của chất khí được thay bằng áp suất riêng phần của nó.

Ví dụ: Đối với điện cực $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$:



$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(\text{Cl}^-)} \quad (1.8)$$

Còn đối với điện cực hidro: $\text{H}^+ | (\text{H}_2) \text{ Pt}$



$$\text{Thế điện cực: } E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{H}^+)^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (1.9) \text{ trong đó } p_{\text{H}_2} \text{ là áp suất riêng phần của H}_2$$

7. Thể điện cực hay thể điện cực cân bằng

Nếu trong hệ xảy ra phản ứng oxi hoá – khử thuận nghịch, ở nhiệt độ và áp suất không đổi và ở trạng thái cân bằng:



Biểu diễn của biến thiên năng lượng tự do là:

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln a_i^v \quad (1.10)$$

Theo quy ước v (hệ số hợp thức hay tỉ lượng) âm với các chất tham gia phản ứng; v dương với các chất tạo thành sau phản ứng (sản phẩm).

Chúng ta đã biết:

$$\sum v_i \mu_i^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1.11)$$

với K là hằng số cân bằng của phản ứng đã cho.

Như vậy, biến thiên năng lượng tự do của hệ có thể biểu diễn bằng biểu thức:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K + \sum \ln(i)^v_i \quad (1.12)$$

Nếu phản ứng trên được tiến hành bằng con đường điện hoá thì:

$$\Delta G = -nFE_{std}$$

trong đó ΔG là biến thiên thế đẳng áp của hệ.

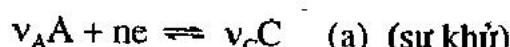
$$\text{Với } \Delta G^0 = -nFE_{std}^0$$

trong đó E_{std} là sức điện động của pin điện; E_{std}^0 là sức điện động tiêu chuẩn, từ biểu thức (1.12) có thể viết:

$$E_{std} = E_{std}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^{v_A} (B)^{v_B}}{(C)^{v_C} (D)^{v_D}} \quad (1.13)$$

$$\text{hoặc } E_{std} = E_{std}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{(A)^{v_A} (B)^{v_B}}{(C)^{v_C} (D)^{v_D}} \quad (1.13')$$

Vì trong hệ điện hoá phản ứng trên gồm hai nửa phản ứng:



và biểu thức (1.13) có thể viết dưới dạng:

$$E_{\text{Sdd}} = \left(E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)_{\text{A}}^{v_A}}{(C)_{\text{C}}^{v_C}} \right) - \left(E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(D)_{\text{D}}^{v_D}}{(B)_{\text{B}}^{v_B}} \right) \quad (1.14)$$

với $E_{\text{Sdd}}^0 = E_1^0 - E_2^0$

Số hạng đầu trong biểu thức (1.14) chính là sự biến thiên của năng lượng tự do của nửa phản ứng (a). Điện cực ở đó xảy ra nửa phản ứng (a) là catot.

$$\frac{\Delta G_{\text{C}}}{nF} = E_{\text{C}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)_{\text{A}}^{v_A}}{(C)_{\text{C}}^{v_C}} = E_{\text{C}}$$

E_{C} là thế điện cực catot và E_{C}^0 là thế điện cực tiêu chuẩn catot.

Tương tự ta có:

$$-\frac{\Delta G_{\text{a}}}{nF} = E_{\text{a}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(D)_{\text{D}}^{v_D}}{(B)_{\text{B}}^{v_B}} = E_{\text{a}}$$

Trong đó E_{a} là thế điện cực anot và E_{a}^0 là thế điện cực tiêu chuẩn anot.

Hiệu của thế điện cực catot và thế điện cực anot gọi là *sức điện động của hệ điện hoá*:

$$E_{\text{Sdd}} = E_{\text{C}} - E_{\text{a}} \quad (1.15)$$

Theo quy ước E_{C} mang dấu dương, E_{a} mang dấu âm.

Các đại lượng E_{a}^0 và E_{C}^0 là điện thế oxi hoá tiêu chuẩn của các cặp D/B và A/C tương ứng. Chúng đặc trưng cho độ mạnh của các cặp oxi hoá – khử và phụ thuộc vào bản chất của các cặp oxi hoá – khử, phụ thuộc nhiệt độ và những điều kiện tiến hành phản ứng.

Điện thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn của một cặp oxi hoá – khử là thế điện cực cân bằng của cặp đó khi biểu thức trong logarit bằng đơn vị.

$$E_{\text{C}}^0 = E_{\text{C}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)_{\text{A}}^{v_A}}{(C)_{\text{C}}^{v_C}} = E_{\text{C}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln 1,0 = E_{\text{C}}^0 \quad (1.16)$$

$$\text{và } E_{\text{a}}^0 = E_{\text{a}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(D)_{\text{D}}^{v_D}}{(B)_{\text{B}}^{v_B}} = E_{\text{a}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln 1,0 = E_{\text{a}}^0 \quad (1.17)$$

8. Điện cực

Có nhiều cách phân loại điện cực khác nhau, nhưng phổ biến nhất là *phân loại điện cực theo mục đích sử dụng*, có các loại điện cực so sánh, chỉ thị, phụ trợ,... Ví dụ sử dụng điện cực Ag, AgCl|Cl⁻ làm điện cực so sánh thì gọi điện cực bắc –

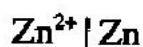
bạc clorua là điện cực so sánh. Còn sử dụng điện cực này làm điện cực chỉ thị để xác định nồng độ ion bạc trong phép đo khác thì gọi là điện cực chỉ thị. Muốn đo được sức điện động (Sđđ) của mạch thì cần ít nhất hai loại điện cực: điện cực so sánh và điện cực chỉ thị.

Điện cực là hệ nối tiếp nhau của các pha dẫn điện, trong đó pha đầu tiên là một kim loại, còn pha kia là dung dịch chất điện li.



Việc phân chia ra các loại điện cực chỉ mang tính chất tương đối bởi vì một điện cực chỉ thị cũng có thể sử dụng làm điện cực so sánh, tùy thuộc mục đích sử dụng. Điện cực Ag, AgCl (bạc – bạc clorua) làm điện cực so sánh khi cố định nồng độ anion Cl^- , mặt khác có thể sử dụng điện cực này làm điện cực chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ điện thế, để xác định nồng độ Cl^- thay cho phương pháp chuẩn độ do thể tích (Mohr) khó phát hiện ra điểm tương đương.

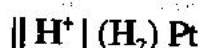
Ví dụ: Điện cực đơn giản nhất là một hệ gồm một thanh hay bản kim loại (Zn) nhúng vào dung dịch muối của nó (ZnSO_4 , 0,1M):



– Một thanh hay một bản kim loại quý (Au, Pt) được nhúng vào hỗn hợp dung dịch chứa hệ oxi hoá – khử liên hợp ($\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+}$):



– Điện cực khí là những hệ gồm bản Pt, được phủ một lớp bột (muối) Pt (để hấp phụ khí lên bề mặt) được nhúng vào dung dịch bão hòa khí (H_2) và chứa ion của nó (H^+):



– Điện cực là một hệ gồm một bản kim loại (Ag) được phủ lên bề mặt một lớp muối khó tan của nó, muối này lại nằm cân bằng với dung dịch chứa anion của nó (Cl^-):



Và nhiều điện cực khác nữa.

8.1. Điện cực so sánh

Điện cực so sánh là loại điện cực có thể không thay đổi trong suốt quá trình đo và không phụ thuộc vào thành phần của dung dịch đo. Thể của điện cực được chuẩn hoá chính xác theo điện cực hidro tiêu chuẩn.

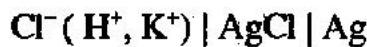
Yêu cầu đối với điện cực so sánh:

- Phản ứng điện cực phải hoàn toàn thuận nghịch.
- Điện cực ít bị phân cực nghĩa là thế của nó ít bị thay đổi hoặc thay đổi trong phạm vi sai số cho phép khi có dòng điện đi qua.
- Phải có độ lắp lại cao và dễ bảo quản, nghĩa là để lâu điện cực mới mang ra sử dụng vẫn cho kết quả đo có độ lắp lại tốt và thế ổn định ngay cả đo trong các điều kiện khác nhau.

Một số điện cực so sánh thường được sử dụng như sau:

8.1.1. Điện cực bạc – bạc clorua (Ag , AgCl/Cl^-)

Cấu tạo: Gồm một dây bạc hay platin được mạ bạc kim loại sau đó được phủ một lớp AgCl nằm cân bằng với Cl^- (KCl hoặc HCl). Về mặt điện hoá, cực bạc – bạc clorua là một nửa pin, được biểu diễn bằng sơ đồ:



Thế của điện cực được xác định theo phương trình Nernst:

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(\text{Cl}^-)} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\text{Cl}^-) \quad (1.18)$$

Thế tiêu chuẩn của điện cực bạc – bạc clorua được xác định bằng cách ghép với điện cực hidro tiêu chuẩn và bằng sức điện động của mạch pin:



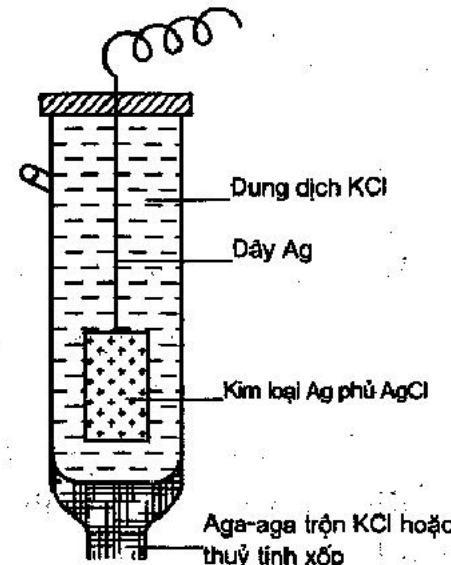
$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} \mid (\text{H}^+) = 1, (\text{Cl}^-) = 1 \text{ ion-g/l} \mid$$

Ở 25°C :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,2224 - 0,059 \cdot \lg (\text{Cl}^-) \quad (1.19)$$

Như vậy thế cân bằng của điện cực bạc – bạc clorua phụ thuộc vào hệ số hoạt độ hoặc nồng độ clorua. Muốn sử dụng điện cực bạc – bạc clorua làm điện cực so sánh phải giữ hoạt độ hay nồng độ cân bằng và hệ số hoạt độ cố định.

* *Ưu điểm:* Sử dụng điện cực trong các phép đo không cầu nối, có độ lắp lại của các lần đo cao, kích thước nhỏ bé, dễ chế tạo.

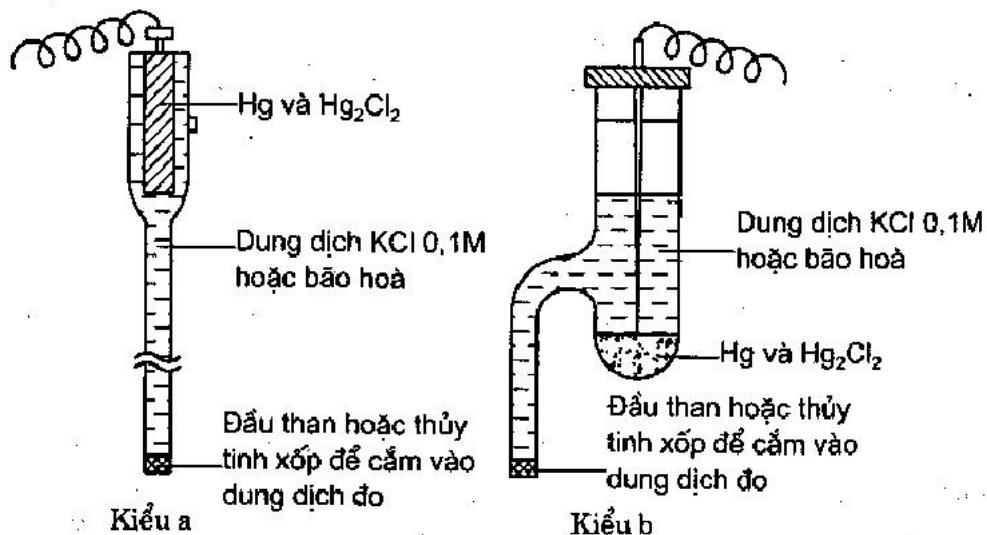


Hình 1.6. Cấu tạo của điện cực bạc – bạc clorua

* **Nhược điểm:** Khi sử dụng điện cực bạc – bạc clorua làm điện cực so sánh phải thêm vào dung dịch đó một lượng ion Cl^- để điện cực làm việc được, dẫn đến có thể làm thay đổi hệ nghiên cứu.

8.1.2. Điện cực calomen ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$)

Cấu tạo: Gồm một bình hoặc bầu thủy tinh, trong có chứa thủy ngân và một lượng nhỏ calomen (Hg_2Cl_2), một dây platin cắm trực tiếp vào thủy ngân để dẫn điện tốt. Đặt toàn bộ trong dung dịch KCl . Để giữ cho KCl khỏi chảy ra, người ta dùng nút thủy tinh xốp hoặc bằng than tinh khiết. Cũng có thể không cho calomen (Hg_2Cl_2) ngay từ đầu vào điện cực mà trước khi dùng lấp đầu, chỉ cần phân cực ở thế dương khoảng 10 phút là calomen tạo thành trong điện cực (như hình 1.7).

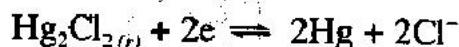


Hình 1.7. Cấu tạo của điện cực calomen

Sơ đồ của điện cực như sau:



Phản ứng điện cực:



Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, thế điện cực tuân theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{cat}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(\text{Cl}^-)^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-) \quad (1.20)$$

ở 25°C ta có:

$$E_{\text{cat}} = 0,2678 - 0,059 \lg(\text{Cl}^-) \quad (1.21)$$

Thế của điện cực calomen phụ thuộc vào hoạt độ hay hệ số hoạt độ và nồng độ của Cl^- (xem bảng 1.1). Muốn sử dụng điện cực calomen làm điện cực so sánh phải cố định hoạt độ của Cl^- .

Khi dùng dung dịch KCl 0,10M cố định, thì $E_{\text{Cal}} = 0,3356 \text{ V}$ ở 25°C , 1atm.

Khi dùng dung dịch KCl 0,10M cố định, thì $E_{\text{Cal}} = 0,3351 \text{ V}$ ở 30°C , 1atm.

Khi dùng dung dịch KCl bão hòa (4,3M) thì gọi là điện cực calomen bão hòa 0,2444V, 25°C , 1atm.

Bảng 1.1. Thế của 2 loại điện cực so sánh thường dùng

Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Thế điện cực E (V) của điện cực calomen			Thế điện cực E (V) của điện cực bạc – bạc clorua		
	KCl bão hòa	KCl 3,5M	KCl 0,1M	KCl bão hòa	KCl 3,5M	KCl 0,1M
15	0,2510	0,256	0,3370	0,2090	0,212	0,225
20	0,2480	0,255	0,3359	0,2040	0,208	0,221
25	0,2444	0,250	0,3356	0,1990	0,205	0,217
30	0,2410	0,248	0,3351	0,1940	0,201	0,212
35	0,2376	0,245	0,3344	0,1890	0,197	0,208

Từ bảng 1.1 cho thấy nồng độ của dung dịch điện li KCl có ảnh hưởng đến thế của điện cực. Nói chung ở nồng độ bão hòa, thế điện cực là nhỏ nhất và thế của điện cực giảm khi nhiệt độ tăng.

* **Ưu điểm:** Điện cực calomen là loại điện cực thông dụng, phản ứng điện cực rất thuận nghịch, ít bị phân cực khi có dòng điện đi qua, thế có độ lặp cao, dễ bảo quản.

* **Nhược điểm:** Sử dụng điện cực calomen bão hòa trong các phép đo có cầu nối làm xuất hiện thế khuếch tán.

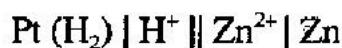
- Thế khuếch tán

Trong thực tế không đo được trực tiếp độ lớn của bước nhảy thế hay thế điện cực cân bằng của ion kim loại | kim loại ($\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) mà chỉ có thể đo gián tiếp qua sức điện động của một hệ bao gồm hai cặp oxi hoá – khử.

Ví dụ : Pin điện gồm hai điện cực (hay hai bán pin nối với nhau). Nối điện cực hidro với điện cực bạc – bạc clorua được một pin điện:



Nếu dùng hai dung dịch chất điện li khác nhau, phải dùng cầu nối để ngăn ngừa sự trộn lẫn do hiện tượng khuếch tán:



Hay pin Daniele – Jacobi:



Trong đó \mid : không cầu nối; \parallel : có cầu nối.

Khi sử dụng điện cực so sánh (calomen) vào việc đo thế phải dùng cầu nối (muối) để nối điện cực với dung dịch đo. Cầu nối thường chứa dung dịch muối tro bão hòa hoặc ở một nồng độ nhất định nào đó ($0,1\text{M}$) khi cầu nối tiếp xúc với các dung dịch lỏng khác loại sẽ xuất hiện thế lỏng gọi là *thế khuếch tán* (E_{K}) không mong muốn.

Để hiểu bản chất của thế khuếch tán, xét hai dung dịch HCl có nồng độ khác nhau tiếp xúc với nhau. Dung dịch (1) có nồng độ (C_1) lớn hơn, bắt đầu khuếch tán sang dung dịch (2) có nồng độ C_2 nhỏ hơn (xem hình 1.8).

Vì linh độ và nồng độ của ion H^+ dung dịch (1) lớn hơn ion Cl^- dung dịch (2) nên trong một khoảng thời gian nhất định sẽ có nhiều ion H^+ từ dung dịch (1) khuếch tán sang dung dịch (2) hơn là ion Cl^- . Kết quả là xuất hiện một lớp rất mỏng tích điện (như hình 1.8). Do đó xuất hiện một chênh lệch điện thế dẫn đến làm chậm tốc độ di chuyển của các ion H^+ và thúc đẩy tốc độ của các ion Cl^- . Cuối cùng tốc độ chuyển động của các cation (H^+) và anion (Cl^-) trở nên bằng nhau và sự khuếch tán của chất điện giải từ dung dịch đặc sang dung dịch loãng giống như sự khuếch tán của các phân tử HCl không phân li. Khi đó, hệ đạt *trạng thái dừng*. Sự chênh lệch điện thế của lớp mỏng được gọi là *thế khuếch tán*, kí hiệu E_{K} . Nguyên nhân gây ra thế khuếch tán là cation (H^+) và anion (Cl^-) có linh độ và nồng độ khác nhau.

Dung dịch (1) $\text{HCl } C_1 (\text{mol/l})$	Dung dịch (2) $\text{HCl } C_2 (\text{mol/l})$
-	+
-	+
-	+
-	+
-	+
-	+
-	+
-	+

Hình 1.8. *Sự hình thành thế khuếch tán*

Thế khuếch tán xuất hiện trong những trường hợp sau:

Hai dung dịch chứa cùng chất điện li có nồng độ khác nhau (C_1 : $\text{HCl } 1,0\text{M}$; C_2 : $\text{HCl } 0,1\text{M}$);

Hai dung dịch chất điện li khác nhau, nhưng có cùng nồng độ (C_1 : HCl 0,1M; C_2 : H_2SO_4 0,1M);

Hai dung dịch chất điện li khác nhau, có nồng độ khác nhau (C_1 : HCl 0,1M; C_2 : NaNO_3 , 1,0M).

Hai nhà khoa học Plank và Henderson đã nghiên cứu về sự xuất hiện của thế này và trong các thông báo của mình đã giải thích một cách định lượng về thế khuếch tán và đưa ra giả thuyết:

Linh độ của ion không phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của dung môi và không thay đổi khi di chuyển từ dung dịch này sang dung dịch khác.

Các ion chỉ tồn tại ở trong một lớp rất mỏng gọi là *lớp chuyển*. Thành phần thay đổi liên tục từ dung dịch (1) sang dung dịch (2) trong lớp chuyển.

Xuất phát từ những giả thuyết trên, hai nhà khoa học trên đã tính toán thế khuếch tán dưới dạng:

$$E_{Kt} = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{L_+ - L_-}{L_+ + L_-} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1.22)$$

Đối với dung dịch (1) và dung dịch (2) chứa cùng chất điện giải (HCl) nhưng nồng độ khác nhau (C_1 khác C_2) thì thế khuếch tán phụ thuộc vào linh độ của cation và anion và bằng:

$$E_{Kt} = -\frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{L_+^{(1)} + L_-^{(1)}}{L_+^{(2)} + L_-^{(2)}} \quad (1.23)$$

trong đó L_+ và L_- là linh độ của cation và anion.

Đối với hai dung dịch (1, 2) chứa hai chất điện giải khác nhau (dung dịch (1): HCl; dung dịch (2): H_2SO_4) nhưng có nồng độ như nhau (0,1M) thì thế khuếch tán chỉ phụ thuộc vào linh độ của cation và anion.

Trên đây hai tác giả mới chỉ đưa ra giả thuyết, còn thực tế cho thấy thế khuếch tán phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, cho đến nay vẫn chưa xác định được chính xác giá trị này cho nên khi đo thế của mạch, người ta gộp cả giá trị thế khuếch tán vào sức điện động đo được. Ví dụ: Xác định pH của dung dịch X dùng điện cực so sánh là calomen và điện cực chỉ thị là điện cực hidro. Sơ đồ mạch đo có cầu nối như sau:



thì thế đo được:

$$E_{(X)} = E_{\text{Cal}} + E_{Kt} - E_{\text{Hg}(X)} \quad (1.24)$$

Quá trình thực nghiệm thấy giá trị thế khuếch tán có thể đạt tới vài chục milivolt và vượt quá số cho phép của các phép xác định chính xác thế của dung dịch đo, và từ giá trị thế đo được nếu tính các giá trị tiếp theo như nồng độ các

cấu tử, pH,... có trong dung dịch đo cũng sẽ mắc sai số lớn. Như vậy xuất hiện thế khuếch tán không có lợi cho phân tích. Người ta không thể loại trừ được thế khuếch tán tuyệt đối mà chỉ có thể làm giảm đến giá trị nhỏ nhất dẫn đến sai số mắc phải sẽ nhỏ nhất; thường tiến hành theo các cách sau:

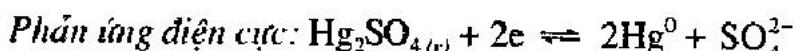
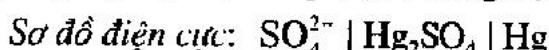
- Cho vào cầu nối dung dịch muối trơ như KCl hoặc KNO₃ có nồng độ lớn hơn khoảng 50 lần nồng độ của dung dịch chất điện hoạt hay chất nghiên cứu cần đo có thể giảm được thế khuếch tán còn 5 đến 10mV.

- Đặt một cầu nối hình chữ U giữa hai dung dịch thì xuất hiện giữa hai dung dịch hai thế khuếch tán có dấu ngược nhau dẫn đến triệt tiêu nhau và làm giảm thế khuếch tán chung.

- Cho vào cầu nối hỗn hợp của nhiều muối trơ. Ví dụ: Cho hỗn hợp dung dịch NaCl và NH₄NO₃ có tổng linh độ cation bằng tổng linh độ anion: ($L_{Na^+} + L_{NH_4^+} = L_{Cl^-} + L_{NO_3^-}$) thì thế khuếch tán sẽ bị triệt tiêu.

8.1.3. Điện cực thủy ngân – thủy ngân(I) sunfat (Hg, Hg₂SO₄/ SO₄²⁻)

Cấu tạo: Tương tự như điện cực calomen, nhưng khác ở chỗ dung dịch Hg₂SO₄, K₂SO₄ hoặc Na₂SO₄ có nồng độ xác định hoặc muối bão hòa.



Thế điện cực được tính theo phương trình Nernst:

$$E = E_{Hg_2/2Hg}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(SO_4^{2-})} = E_{Hg_2Cl_2/2Hg}^0 - \frac{RT}{nF} \ln (SO_4^{2-}) \quad (1.25)$$

$$E = 0,6156 - 0,0295 \cdot \lg (SO_4^{2-}) \quad (1.26)$$

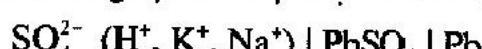
Trong đó $E_{Hg_2Cl_2/2Hg}^0 = 0,6156V$; 25°C

Thế của điện cực phụ thuộc vào hoạt độ (nồng độ) của SO₄²⁻.

Sử dụng: Sử dụng điện cực trong các trường hợp để tránh ion clorua.

8.1.4. Điện cực chì – chì sunfat (Pb, PbSO₄/ SO₄²⁻)

Cấu tạo: Tương tự như điện cực calomen



Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, thế điện cực được tuân theo phương trình Nernst:

$$E_{cb} = E_{PbSO_4/Pb}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(SO_4^{2-})} = E_{PbSO_4/Pb}^0 - \frac{RT}{nF} \ln (SO_4^{2-}) \quad (1.27)$$

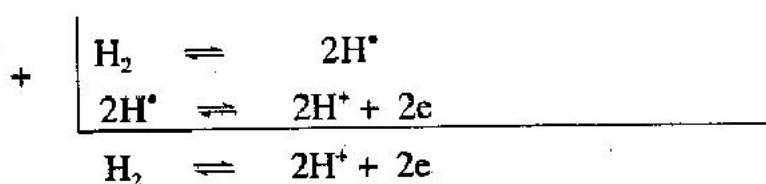
$$\text{ở } 25^\circ\text{C: } E_{cb} = -0,356 - 0,0295 \lg(SO_4^{2-}) \quad (1.28)$$

8.1.5. Điện cực hidro

Cấu tạo: Cấu tạo của điện cực gồm một ống thủy tinh, trong đó để một dây platin nối với một bản platin, bản có diện tích cỡ 1 cm^2 , được phủ một lớp bột platin đen (platin adam). Tất cả được nhúng chìm một nửa vào dung dịch H_2SO_4 có hoạt độ (H^+) = 1. Nửa kia của bản platin được bao hoà khí hidro (H_2) nhờ một đường ống dẫn khí H_2 từ nguồn hidro đảm bảo áp suất khí hidro là 1atm. Bề mặt platin xốp hấp phụ khí hidro, có khả năng tinh chuyển phản tử hidro thành nguyên tử đã hoạt hoá (H^*) và tham gia phản ứng điện cực.

Điện cực: $H^+ | Pt - \text{đen}(H_2)$

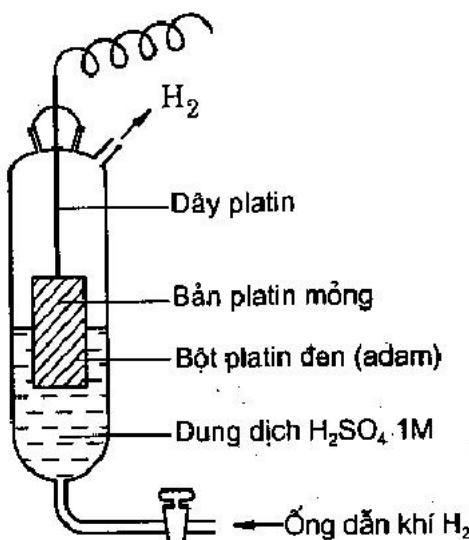
Phản ứng điện cực:



Bột platin được phủ trên bề mặt điện cực làm chất xúc tác cho hai quá trình của phản ứng trên. Ngoài ra, platin là chất hấp phụ có khả năng giữ hidro trên bề mặt điện cực để phản ứng xảy ra nhanh hơn. (Riêng với điện cực hidro viết theo quá trình oxi hoá vì theo quy ước điện cực hidro giờ cũng đặt ở bên trái).

Thể (cân bằng) của điện cực theo quy ước:

$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ dẫn đến } E_{2H^+/H_2} = 0$$



Hình 1.9. Cấu tạo của điện cực hidro tiêu chuẩn

Nếu hoạt độ của ion H^+ khác 1 và áp suất của khí hidro khác 1 atm thì điện cực hidro trở thành điện cực chỉ thị cho ion H^+ (xét *điện cực chỉ thị trong các phần sau*).

8.2. Điện cực chỉ thị

Định nghĩa: Điện cực chỉ thị là những điện cực có thể phụ thuộc vào hoạt độ của chất nghiên cứu. Hay nói một cách khác là những điện cực làm việc thuận nghịch với chất cần xác định.

Một số điện cực so sánh cũng có thể sử dụng làm điện cực chỉ thị, ví dụ như điện cực hidro, điện cực calomen. Những điện cực sử dụng làm điện cực chỉ thị phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây:

1. Có cấu tạo, thiết bị đơn giản để thuận tiện cho việc sử dụng và bảo quản;
2. Thể được thiết lập nhanh, có độ lặp lại cao, sử dụng được nhiều lần đo;
3. Thể của điện cực phải tuân theo phương trình Nernst, nghĩa là thể của nó phải thuận nghịch với chất cần nghiên cứu, như vậy thể của điện cực phải là hàm số của hoạt độ của chất cần nghiên cứu.

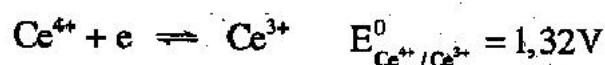
Điện cực chỉ thị được chia thành những loại như sau:

8.2.1. Điện cực trơ

Định nghĩa: Điện cực trơ là điện cực không có phản ứng điện hoá xảy ra mà kim loại làm nhiệm vụ chuyển electron. Trong môi trường oxi hoá yếu có thể sử dụng các kim loại Ag, Hg, Mo, W...; còn trong môi trường oxi hoá mạnh phải sử dụng các kim loại quý: Au, Pt hoặc than chì. Điện cực trơ được sử dụng để đo thể của hệ oxi hoá – khử.

Ví dụ: điện cực Pt được nhúng trong dung dịch oxi hoá – khử của hệ Ce(IV)/Ce(III).

Phản ứng điện cực:

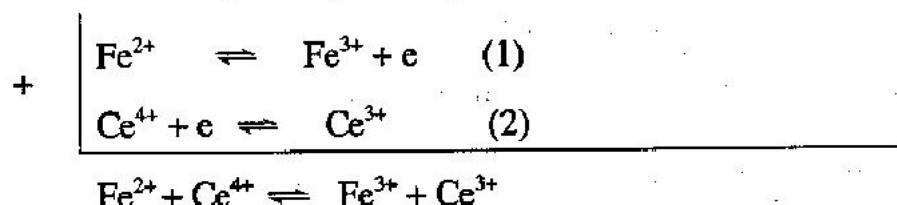


Thể của điện cực được xác định:

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})} \quad (1.29)$$

$$\text{ở } 25^\circ C: \quad E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})} \quad (1.30)$$

Loại điện cực này sử dụng để đo thể trong phương pháp chuẩn độ oxi hoá – khử. Ví dụ chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} , phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:



Thể của điện cực được xác định:

– Trước điểm tương đương tính theo phản ứng (1) và:

$$E_{\text{Tr.td}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \quad (1.31)$$

$$- \text{Tại điểm tương đương: } E_{\text{td}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0}{2} \quad (1.32)$$

– Sau điểm tương đương tính theo phản ứng (2) và:

$$E_{\text{S.td}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(\text{Ce}^{4+})}{(\text{Ce}^{3+})} \quad (1.33)$$

8.2.2. Điện cực kim loại

Người ta chia điện cực kim loại (đây là cách gọi tên theo vật liệu sử dụng để chế tạo điện cực) thành ba loại:

8.2.2.1. Điện cực loại 1

Điện cực kim loại là các điện cực có khả năng cho hay nhận electron (Cu , Zn , Fe , ...). Điện cực kim loại này dùng để theo dõi hay xác định nồng độ của các ion kim loại trong dung dịch.

Ví dụ điện cực Cu ta có:

Sơ đồ biểu diễn: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

Phản ứng điện cực: $\text{Cu}^{2+}_{(dd)} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_{(r)}$

Cân bằng này xác định thể của điện cực và thể của điện cực được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln (\text{Cu}^{2+}) \quad (1.34)$$

ở 25°C có thể viết:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg(\text{Cu}^{2+}) = 0,34 + 0,0295 \lg(\text{Cu}^{2+}) \\ = 0,34 + 0,0295 \lg(f_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]) \quad (1.35)$$

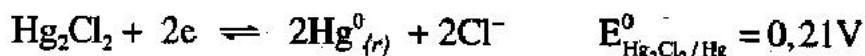
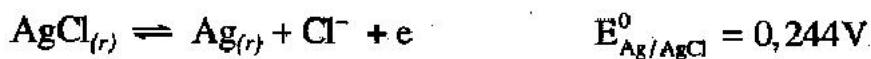
Thế của điện cực phụ thuộc vào hoạt độ hay nồng độ của đồng(II).

8.2.2.2. Điện cực loại 2

Cấu tạo của điện cực loại này gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối khó tan của nó. Ví dụ: điện cực bạc – bạc clorua ($\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$) ; thủy ngân – calomen ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$). Điện cực loại này được sử dụng để nghiên cứu xác định các ion.

Sơ đồ: $\text{Cl}^-(\text{H}^+, \text{K}^+) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ và $\text{Cl}^-(\text{K}^+) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$

Phản ứng điện cực:

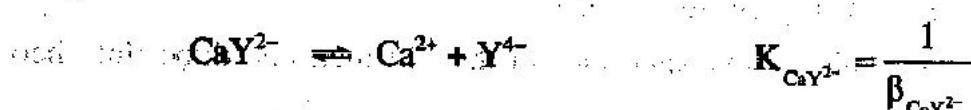


Quá trình điện hoá trên bề mặt điện cực có liên quan chặt chẽ đến các cân bằng điện hoá trên. Phương trình tính thế điện cực được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{dc} = E_{ox/kh}^0 - \frac{0,059}{n} \lg(\text{Cl}^-) = E_{ox/kh}^0 - \frac{0,059}{n} \lg(f_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]) \text{ ở } 25^\circ\text{C}.$$

8.2.2.3. Điện cực loại 3

Điện cực loại này là điện cực của các kim loại như thanh kim loại (Ag, Hg) được nhúng trong dung dịch chất tạo phức. Nó được dùng để nghiên cứu xác định gián tiếp nồng độ các kim loại qua hợp chất phức của nó. Ví dụ điện cực thuỷ ngân khi có lượng nhỏ complexonat thuỷ ngân ($\text{Hg}, \text{HgY}^{2-}/\text{Y}^{4-}$) để xác định nồng độ canxi(II) trong dung dịch phức $\text{Ca} - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$. Xác định thế điện cực ở đây là cân bằng:



Và thế của điện cực chỉ thị loại này là:

$$E_{dc} = k - \frac{0,059}{n} \lg(f_{\text{Y}^{4-}} \cdot [\text{Y}^{4-}]) \quad (1.37)$$

$$\text{với } k = \frac{1}{K_{\text{CaY}^{2-}}} = \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{Y}^{4-}}}{f_{\text{CaY}^{2-}}} \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} \quad (1.38)$$

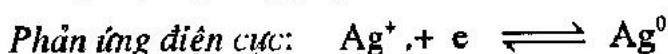
$K_{\text{CaY}^{2-}}$ là hằng số tạo phức; $\beta_{\text{CaY}^{2-}}$ là hằng số bền của phức.

8.2.2.4. Điện cực oxi hoá - khử

Có một vài nhà nghiên cứu điện hoá lại gọi tên điện cực kim loại loại 1 theo cách sử dụng điện cực trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng oxi - hoá khử.

Điện cực trơ (oxi hoá - khử) là các kim loại trơ như: Pt, Au, Ag, Pd, Hg, C... Các quá trình điện hoá (oxi hoá - khử) xảy ra trên bề mặt điện cực. Điện cực là chất cho hay nhận electron của phản ứng điện hoá trên bề mặt điện cực.

Ví dụ điện cực $\text{Ag}^+|\text{Ag}$:



Thế cân bằng được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(f_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+]) \quad (1.39)$$

Ở 25°C :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,779 + 0,059 \ln(f_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+]) = 0,779 + 0,059 \ln(f_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+]) \quad (1.40)$$

Với điện cực Hg:

Cấu tạo: gồm bình hình chữ U được nạp thủy ngân tinh khiết vào một nhánh, sau đó nhúng bình chữ U vào trong dung dịch complexonat thủy ngân HgY^{2-} . Điện cực này có thể dùng làm điện cực chỉ thị đối với nồng độ của EDTA. Khi đó phản ứng điện cực diễn ra:



Thế điện cực cân bằng được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{HgY}^{2-}/\text{HgY}^{2-}} = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{HgY}^{2-})}{(\text{Y}^{4-})} \quad (1.41)$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C}: E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + 0,0295 \ln \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (1.42)$$

$$\text{Trong đó: } E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + 0,0295 \ln \frac{f_{\text{HgY}^{2-}}}{f_{\text{Y}^{4-}}} \quad (1.43)$$

8.2.3. Các điện cực chỉ thị axit – bazơ

Điện cực chỉ thị axit – bazơ còn được gọi là điện cực chỉ thị để đo pH.

Các điện cực loại này làm việc thuận nghịch với ion H^+ , nên các điện cực axit – bazơ được sử dụng để đo pH của dung dịch nghiên cứu.

Thuộc loại này gồm có các điện cực sau:

8.2.3.1. Điện cực hidro

Cấu tạo, tính chất xem mục 8.1.5.

Sử dụng điện cực hidro làm điện cực chỉ thị cho ion H^+ khi hoạt độ của ion H^+ khác 1 và áp suất riêng phần của khí hidro khác 1atm.

Sơ đồ của điện cực: $H^+ | (H_2) Pt$

Phản ứng điện hóa: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

Thể của điện cực được xác định bằng phương trình Nernst:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)^2}{P_{H_2}} \quad (1.44)$$

Do $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ nên ta có: $E_{2H^+/H_2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)^2}{P_{H_2}}$ (1.45)

Thể của điện cực phụ thuộc vào hoạt độ của ion hidro và áp suất của khí hidro, khi mà áp suất $P_{H_2} = 1\text{ atm}$ và ở $25^\circ C$ ta có:

$$E_{2H^+/H_2} = -0,059\text{pH} \quad (1.46)$$

Nếu sử dụng điện cực đo ở điều kiện áp suất của hidro khác 1 thì cần phải hiệu chỉnh.

Ưu điểm: Điện cực hidro có tính thuận nghịch tốt và có độ lặp lại cao.

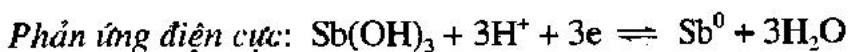
Nhược điểm: Thiết bị phức tạp, thể thiết lập chậm, dễ bị ngộ độc, ... Chính vì vậy chỉ sử dụng điện cực hidro để pH khi trong dung dịch không có chất oxi hoá mạnh như $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 ... và sử dụng khí hidro thật tinh khiết (99,9999%) sẽ tránh được sự cố nổ điện cực khi khí hidro có chứa tạp chất.

8.2.3.2. Điện cực angtimon – angtimon(III) hidroxit ($Sb, Sb(SOH)_3$)

Sử dụng loại điện cực này như sau:

Nhúng điện cực Sb vào nước, khi đó trên bề mặt điện cực sẽ tự tạo ra màng $Sb(OH)_3$, khó tan trong khoảng $pH = 3 \pm 8$, nhận được một điện cực angtimon – angtimon(III) hidroxit.

Sơ đồ điện cực: Sb(OH)₃ | Sb



Thế điện cực cân bằng được xác định theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{Sb(OH)}_3/\text{Sb}} = E_{\text{Sb(OH)}_3/\text{Sb}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Sb(OH)}_3)(\text{H}^+)^3}{(\text{Sb})} \quad (1.47)$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } E_{\text{Sb(OH)}_3/\text{Sb}} = E_{\text{Sb(OH)}_3/\text{Sb}}^0 - 0,059\text{pH} \quad (1.48)$$

Điện cực angtimon – angtimon(III) hidroxit điện sử dụng để đo pH trong khoảng từ 2 đến 8.

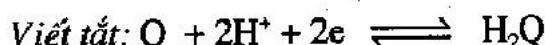
8.2.3.3. Điện cực quinhydrone

Cấu tạo: Thành phần cấu tạo của điện cực quinhydrone gồm một thanh platin nhúng trong dung dịch nghiên cứu, trong dung dịch nghiên cứu đã có sẵn hỗn hợp của quinhydrone (C₆H₄O₂) và hidroquinon: C₆H₄(OH)₂ với tỉ lệ số mol là 1 : 1.

Quinhydrone là một hệ oxi hoá – khử thuận nghịch và có ion hidro tham gia.

Sơ đồ điện cực quinhydrone: H₂Q | Q (Pt)

Phản ứng điện cực:



Thế điện cực cân bằng được xác định theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{Q/H}_2\text{Q}} = E_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(\text{Q})(\text{H}^+)^2}{(\text{H}_2\text{Q})} \quad \text{ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.49)$$

$$E_{\text{Q/H}_2\text{Q}} = E_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Q}]}{[\text{H}_2\text{Q}]} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f_{\text{Q}}}{f_{\text{H}_2\text{Q}}} + 0,059 \lg (\text{H}^+) \quad (1.50)$$

Trong đó [Q], [H₂Q] là nồng độ cân bằng của quinon và hidroquinon;

f_Q và f_{H₂Q} là hệ số hoạt động của quinon và hidroquinon.

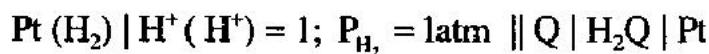
Vì độ tan của quinon và hidroquinon trong môi trường axit rất bé, nên có thể coi [Q] = [H₂Q] thì khi đó số hạng thứ hai bằng không. Mặt khác, lực ion của dung dịch tương đối bé nên có thể chấp nhận f_Q = f_{H₂Q} = 1 dẫn đến số hạng thứ ba bằng không.

Vì vậy phương trình tính thế của điện cực chỉ còn:

$$E_{Q/H_2Q} = E_{Q/H_2Q}^0 + 0,059 \lg(H^+) \quad (1.51)$$

$$\Rightarrow E_{Q/H_2Q} = E_{Q/H_2Q}^0 - 0,059 \text{pH} \quad (1.52)$$

Như vậy điện cực quinhydrone làm việc thuận nghịch với ion H^+ . Thể tiêu chuẩn của điện cực là sức điện động của pin:



$$\text{ở } 25^\circ\text{C: } E_{Q/H_2Q}^0 = 0,669 \text{V} \quad (1.53)$$

Ưu điểm: Điện cực quinhydrone đơn giản, thể được thiết lập nhanh và ổn định.

Sử dụng: Xác định pH của dung dịch nghiên cứu và đặc biệt thích hợp khi xác định pH trong phép chuẩn độ axit bazơ bằng phương pháp chuẩn độ điện thế ở $\text{pH} \leq 8$.

Nhược điểm:

- Không làm việc được ở môi trường có $\text{pH} > 8$ bởi vì:



Nếu $\text{pH} > 8$ nghĩa là $[\text{OH}^-]$ tăng làm cho $[\text{H}^+]$ giảm dẫn đến cân bằng chuyển dịch sang phải phá vỡ điều kiện ban đầu là chấp nhận $[Q] = [H_2Q]$.

Còn $\text{pH} > 9$ thì oxi của không khí sẽ oxi hoá một phần H_2Q thành Q cũng dẫn đến phá vỡ điều kiện $[Q] = [H_2Q]$ và nồng độ của muối trơ tăng lên cũng dẫn đến $[Q] \neq [H_2Q]$.

– Cách tiến hành xác định pH của dung dịch nghiên cứu: Hoà vào dung dịch đo một lượng nhỏ quinhydrone và đo thế của dung dịch bằng điện cực platin hoặc vàng; chính vì cho thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng quinhydrone dẫn đến phản ứng phụ làm sai lệch kết quả đo.

– Không xác định được thế hoặc pH của các dung dịch chứa chất oxi hoá mạnh: HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$... và những chất có khả năng hấp phụ quinon, hidroquinon.

8.2.3.4. Điện cực màng

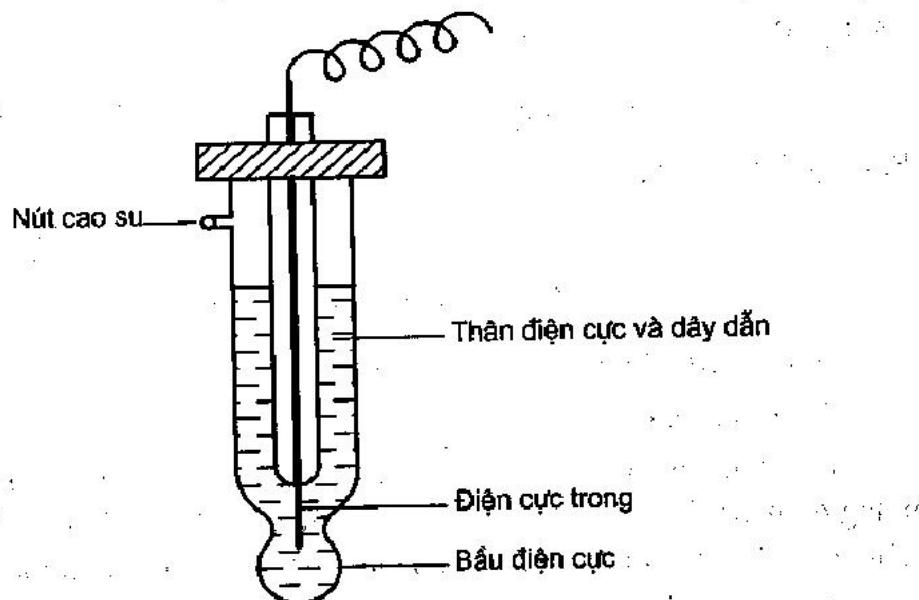
Điện cực màng gồm hai loại: các loại điện cực chỉ thị pH (đo pH) và các loại điện cực chọn lọc ion. Trong các loại điện cực này, quá trình điện hoá xảy ra trên màng của điện cực. Màng của điện cực có thể là màng rắn hay màng lỏng; màng rắn đang được chế tạo và sử dụng rộng rãi. Một trong các điện cực chỉ thị pH dùng để đo pH là điện cực thuỷ tinh.

a. Điện cực thuỷ tinh

Điện cực thuỷ tinh làm việc theo cơ chế trao đổi ion ở màng điện cực. Các ion chuyển từ pha này sang pha khác mà không có sự thu nhận electron.

- Thành phần và cấu tạo của điện cực thuỷ tinh

Cấu tạo: Cấu tạo của điện cực thuỷ tinh gồm 3 phần:



Hình 1.10. Cấu tạo của điện cực thuỷ tinh

+ **Thân điện cực:** Thân điện cực được chế tạo bằng một loại thuỷ tinh thường có nhiệt độ nóng chảy ở 550°C .

+ **Điện cực trong:** Điện cực trong là điện cực so sánh, được nhúng vào trong dung dịch có thành phần không đổi. Có thể dùng một trong hai loại điện cực so sánh là điện cực bạc – bạc clorua hay điện cực calomen bão hòa.

+ **Bầu của điện cực:** Bầu của điện cực thuỷ tinh là phần quan trọng nhất của điện cực, được chế tạo bằng loại thuỷ tinh đặc biệt, làm việc thuận nghịch với ion H^{+} trong dung dịch cần xác định. Bề dày của bầu khoảng $55 - 130\mu\text{m}$. Thuỷ tinh làm bầu thuỷ tinh chứa khoảng $17 - 32\% \text{M}'_2\text{O}$, $3 - 16\% \text{MO}$ và $60 - 72\% \text{SiO}_2$, với M' là kim loại kiềm: Na, K, Li; M là kim loại kiềm thổ: Ca, Ba, Sr.

Người ta chế tạo bầu điện cực thuỷ tinh theo yêu cầu về nhiệt độ và khoảng pH của dung dịch nghiên cứu cần đo.

Ví dụ: Đo pH của dung dịch nghiên cứu có $\text{pH} = 0 - 9$ và $t^{\circ} < 50^{\circ}\text{C}$ thì dùng điện cực thuỷ tinh chế tạo từ thuỷ tinh có mác: Inness – Dole có thành phần gồm: $22\% \text{Na}_2\text{O}$, $6\% \text{CaO}$ và $72\% \text{SiO}_2$. Còn đo ở $\text{pH} = 1 - 12,5$ và $t^{\circ} = 50 - 100^{\circ}\text{C}$ phải

dùng điện cực thuỷ tinh chế tạo từ loại thuỷ tinh 17 p của Liên Xô (cũ) chứa 24% Li_2O , 3% CaO , 4% La_2O_3 và 69% SiO_2 . Loại điện cực này chịu nhiệt tốt và có độ nhạy tương đối cao.

Tính chất và sự hoạt động màng của bâu điện cực thuỷ tinh là yếu tố quyết định tính chất của điện cực. Dung dịch điện hoá trong bâu thuỷ tinh gồm có dung dịch HCl 0,1M (1M) và khí H_2 ($P = 1\text{ atm}$) nếu là điện cực Pt. Nhưng nếu là điện cực bạc thì không có khí H_2 .

Bầu trong màng	Lớp màng	Dung dịch đo trong
Pt (hay Ag) HCl 0,1M (1M) $P_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$	thuỷ tinh	nước pH_X
	E_1	E_2

Hình 1.11. Sơ đồ của điện cực thuỷ tinh

- *Tính chất của điện cực thuỷ tinh:*

+ *Thể của điện cực:*

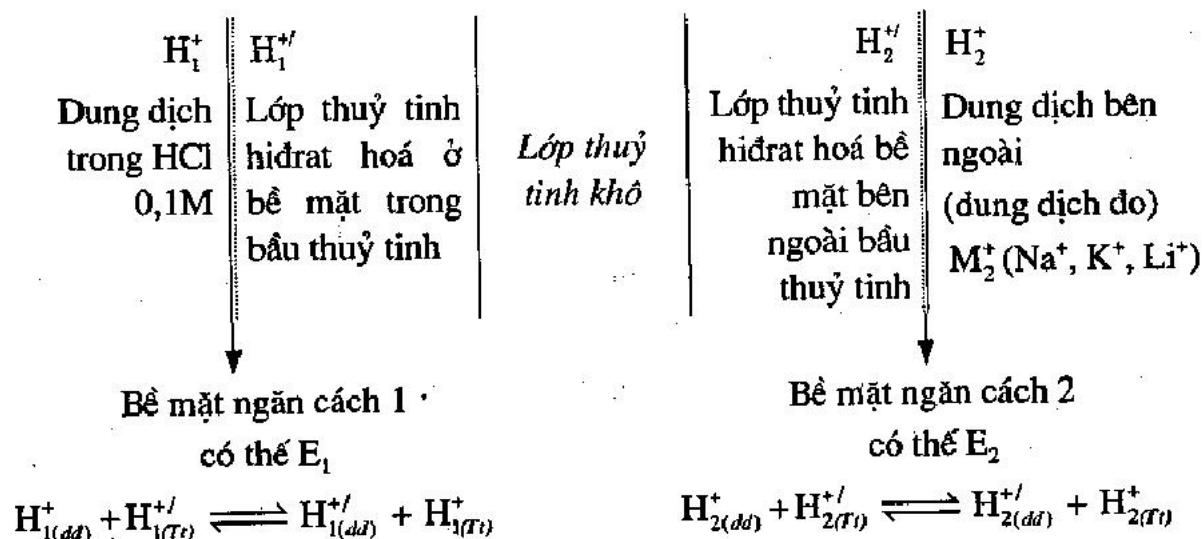
Luôn bảo quản điện cực thuỷ tinh bằng cách ngâm trong nước cất để cho màng điện cực không bị khô có thể làm việc thuận nghịch với ion H^+ . Theo các tài liệu cho biết cứ 1cm^3 thuỷ tinh hấp phụ cỡ 50 đến 100mg nước.

Khi nhúng điện cực thuỷ tinh trong nước một thời gian ngắn, các phân tử dung môi sẽ thẩm thấu qua bề mặt của khung mạng silicat, làm cho bâu của điện cực trương phồng lên. Khi đó các ion trong khung mạng silicat ở bề mặt bâu thuỷ tinh sẽ trở lên hidrat hoá và sẽ có khả năng trao đổi với các proton ở trong dung dịch cần đo:



+ *Phản ứng xảy ra trên bề mặt của bâu điện cực thuỷ tinh:*

Mặt ngoài phản ứng với dung dịch bên ngoài, mặt trong phản ứng với dung dịch bên trong. Giữa hai lớp trong với dung dịch bên trong, ngoài với dung dịch ngoài (dung dịch đo) sẽ xuất hiện một bước nhảy thế. Bước nhảy thế này được xác định bằng điện cực trong bâu. Các ion có điện tích lớn hơn 1 (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) sẽ bị giữ lại trên khung mạng của bâu thuỷ tinh và không tham gia vào phản ứng trao đổi ion, chỉ có các ion Li^+ , Na^+ tham gia phản ứng trao đổi ion trên bề mặt bên trong bâu và bên ngoài bâu thuỷ tinh đã được hidrat hoá xảy ra liên tục cho đến khi tất cả các tám trước đây của ion Li^+ (hay Na^+) được thay thế bằng các ion H^+ . Lớp thuỷ tinh của bâu không được hidrat hoá sẽ không có quá trình trao đổi ion này và Li^+ (Na^+) ở trong bâu thuỷ tinh không được hidrat hoá không bị thay thế bởi ion H^+ .



Hình 1.12. Sơ đồ mặt cắt bầu điện cực thuỷ tinh đã được hiđrat hoá

Thể của điện cực thuỷ tinh (thể tổng cộng) xuất hiện là do:

– Có sự khác nhau giữa các thể trên bề mặt ngăn cách hai pha; các thể này có liên quan đến quá trình trao đổi ion ở các lớp hiđrat hoá mặt trong và mặt ngoài của bầu thuỷ tinh.

– Thể khuếch tán tổng xuất hiện là do mức độ linh độ khác nhau của proton và các ion liti (hay natri, kali,...). Nếu như các proton trao đổi hoàn toàn với ion kim loại trên bề mặt bầu thuỷ tinh của điện cực ở cả hai mặt trong và ngoài, nếu chấp nhận hai bề mặt có cấu tạo (dày, mỏng) là hoàn toàn như nhau thì có thể chấp nhận hai thể khuếch tán đó bằng nhau và triệt tiêu cho nhau, khi ấy thể tổng cộng của điện cực thuỷ tinh sẽ bằng tổng hai thể xuất hiện trên hai bề mặt ngăn cách hai pha là E_1 và E_2 :

$$E_n = E_1 + E_2 \quad (1.54)$$

Dựa vào các kết quả nghiên cứu, xác định, tính toán được bằng nhiệt động học; thể ở bề mặt ngăn cách hai pha được thể hiện bằng số hoạt độ ion H^+ ở bên phải bề mặt với hoạt độ ion H^+ ở bên trái bề mặt bầu thuỷ tinh, vậy ta có:

$$E_n = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)'_1}{(H^+)_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)'_2}{(H^+)_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)'_1 (H^+)'_2}{(H^+)_1 (H^+)_2} \quad (1.55)$$

$(H^+)'_1, (H^+)'_2$ là hoạt độ của ion H^+ ở bề mặt ngăn cách (1) và (2);

$(H^+)_1, (H^+)_2$ là hoạt độ của ion H^+ ở bề mặt ngăn cách trong của các lớp hiđrat hoá (1) và (2). Nếu như $(H^+)'$ ở các bề mặt ngăn cách được hiđrat hoá (1) và (2) là như nhau thì:

$$E_{T_1} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)_2}{(H^+)_1} \quad (1.56)$$

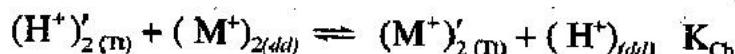
Từ công thức này cho thấy thế tổng cộng trên bề mặt phân cách hai pha chỉ phụ thuộc vào hoạt độ của ion hidro ở hai dung dịch tiếp xúc (dung dịch trong bầu và ngoài bầu thuỷ tinh) với bầu thuỷ tinh của điện cực. Nếu chấp nhận (H^+) – hoạt độ của dung dịch chứa trong bầu thuỷ tinh của điện cực là không đổi thì sẽ có:

$$E_{T_1} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(H^+)_1} - \frac{RT}{F} \ln (H^+)_2 \quad (1.57)$$

$$E_{T_1} = k - \frac{RT}{F} \ln (H^+)_2 \quad (1.58)$$

trong đó $k = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(H^+)_1}$ (1.59)

Nếu trong dung dịch do (2) có chứa ion M^+ (Na^+ , K^+ , Li^+) thì xảy ra phản ứng trao đổi:



thì phương trình trên phải kể đến hoạt độ của ion M^+ trong dung dịch (2); khi đó:

$$E_{T_1} = k - \frac{RT}{F} \ln [(H^+)_2 + k.(M^+)_2] \quad (1.60)$$

Trong đó k là hệ số tỉ lệ được gọi là **hệ số lựa chọn**

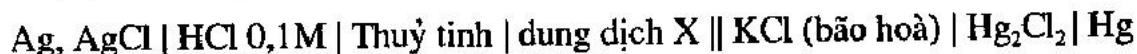
$$k = \frac{\text{Linh độ } M^+ \text{ trong màng}}{\text{Linh độ } H^+ \text{ trong màng}} \quad (1.61)$$

Phương trình này cho thấy rõ linh độ của ion ở trong màng của bầu thuỷ tinh là yếu tố quyết định tính chọn lọc của điện cực. Nếu $k.(M^+)_2 \ll (H^+)_2$ thì điện cực dùng để đo pH, ở $25^\circ C$ với k là hằng số thì có:

$$E_{T_1} = k + 0,059pH \quad (1.62)$$

Như vậy với bất kì sự thay đổi như thế nào của thế điện cực thuỷ tinh đều có sự liên quan tới sự thay đổi thế trên bề mặt ngăn cách giữa bề mặt ngoài của bầu đã được hidrat hoá của điện cực và dung dịch cần xác định pH. Hay nói một cách khác, thế của điện cực thuỷ tinh là hàm số của nồng độ ion H^+ và công thức $E_{T_1} = k + 0,059pH$ cũng chứng tỏ điện cực thuỷ tinh làm việc thuận nghịch với ion hidro. Chính vì điện cực thuỷ tinh có đặc tính này nên sử dụng để xác định pH của dung dịch nghiên cứu.

Sơ đồ biểu diễn khi đo pH của điện cực thuỷ tinh khi sử dụng điện cực trong là bạc – bạc clorua ($\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$) và điện cực so sánh là calomen:



Cần lưu ý rằng khi dùng điện cực thuỷ tinh để đo pH thì ion cần trở chính là Na^+ . Vật liệu để chế tạo điện cực thuỷ tinh nếu có hàm lượng Li_2O lớn thường ít bị cản trở hơn ion Na^+ và được dùng để đo pH đến 12.

Từ (1.60) cho thấy, nếu $k_{(\text{M}^+)_2} \gg (\text{H}^+)_2$ thì điện cực dùng để đo ion kim loại M^+ (pM) khi đó:

$$E_{dc} = k + 0,059pM \quad \text{ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.63)$$

Các điện cực thuỷ tinh dùng để xác định nồng độ của Na^+ , K^+ , Li^+ và Ag^+ về hình thức giống hệt điện cực thuỷ tinh dùng để đo pH, nhưng khác ở chỗ là chất liệu thuỷ tinh giàu Na^+ , K^+ hoặc Li^+ và dung dịch chứa trong bâu thuỷ tinh là NaCl 0,1M hoặc KCl 0,1M. Bảng 1.2 trình bày một số điện cực thuỷ tinh chọn lọc sử dụng để xác định nồng độ một số ion kim loại.

Bảng 1.2. Đặc điểm phân tích của các điện cực thuỷ tinh chọn lọc với các ion kim loại kiềm và bạc

Thứ tự	Thành phần thuỷ tinh (% mol)	Cation xác định	Độ chọn lọc	Ghi chú
1	15% Li_2O ; 0,25% Al_2O_3 ; 60% SiO_2	Li^+	$k_{\text{Na}, \text{Li}} = 3$ $k_{\text{K}, \text{Na}} = 1000$	Xác định Li khi có mặt Na^+ , H^+
2	11% Na_2O ; 18% Al_2O_3 ; 71% SiO_2	Na^+	$k_{\text{K}, \text{Na}} = 2800$ $\text{pH} = 11$ và $k_{\text{Na}, \text{K}} = 300$	Xác định đến $\text{pNa} = 5$
3	10,4% Li_2O ; 22,6% Al_2O_3 ; 67% SiO_2	Na^+	$k_{\text{K}, \text{Na}} = 10000$, $\text{pH} = 7$	Rất chọn lọc
4	27% Na_2O ; 5% Al_2O_3 ; 68% SiO_2	K^+	$k_{\text{Na}, \text{K}} = 20$	$\text{pK} = 4$
5	28,8% Na_2O ; 19,1% Al_2O_3 ; 52,1% SiO_2	Ag^+	$k_{\text{H}, \text{Ag}} = 10.000$	độ nhạy cao
6	11% Na_2O ; 18,0% Al_2O_3 ; 71% SiO_2	Ag^+	$k_{\text{Ag}, \text{Na}} > 1000$	ít chọn lọc với ion Ag^+ nhưng tin cậy hơn

Điện cực thuỷ tinh như đã trình bày ở trên là điện cực đơn. Khoảng 15 năm trở lại đây nhiều hãng sản xuất máy pH, như TOA (Nhật) đã tung ra thị trường loại điện cực thuỷ tinh kép. Điện cực kép là điện cực do pH có ghép cả điện cực so sánh và điện cực chỉ thị thành một điện cực duy nhất.

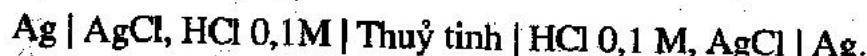
- *Điện trở của điện cực thuỷ tinh:*

Điện trở của điện cực thuỷ tinh rất lớn, dao động trong khoảng từ $10 \div 50\mu\Omega$ cho nên dẫn điện kém. Điện trở của điện cực thuỷ tinh phụ thuộc vào kích thước của bâu điện cực, bề dày của màng thuỷ tinh và thành phần của màng thuỷ tinh khi chế tạo điện cực. Bề dày của bâu điện cực thuỷ tinh rất mỏng, nằm trong khoảng $55 \div 130$ micron met (μm).

Điện trở của điện cực thuỷ tinh lớn, cho nên khi dùng điện cực thuỷ tinh để đo pH của các dung dịch nghiên cứu người ta không thể sử dụng điện thế kế bình thường mà phải dùng điện thế kế có điện trở trong (nội) lớn, thường là các máy đo pH (pH – meter) do Trung Quốc sản xuất vào những năm 1970 có đèn điện tử to và công kẽm. Ngày nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghệ điện tử các máy đo pH ra đời với các mạch bán dẫn cộng với màn tinh thể lỏng rất gọn, nhẹ và rất thuận tiện như máy đo pH do hãng TOA (Nhật) sản xuất và nhiều hãng khác thì vấn đề điện trở lớn của điện cực thuỷ tinh không ảnh hưởng gì lớn đến các phép đo pH.

- *Thế bất đối:*

Thí nghiệm: Lấy chính xác 10ml dung dịch HCl 0,1M cho vào cốc, nhúng điện cực bạc – bạc clorua vào dung dịch làm điện cực so sánh và điện cực thuỷ tinh làm điện cực chỉ thị thì thấy vôn kế chỉ khác không. Như vậy thí nghiệm trên cho thấy dù dung dịch trong bâu thuỷ tinh (HCl 0,1M) hoàn toàn đồng nhất với dung dịch bên ngoài (HCl 0,1M) thì giữa điện cực trong là điện cực bạc – bạc clorua và điện cực so sánh cũng là điện cực bạc – bạc clorua vẫn xuất hiện một hiệu điện thế ΔE (như hình 1.13); $\Delta E = E_2 - E_1 \approx 10\text{mV}$ gọi là *thế bất đối*. Sơ đồ mạch đo có thể tóm tắt như sau:



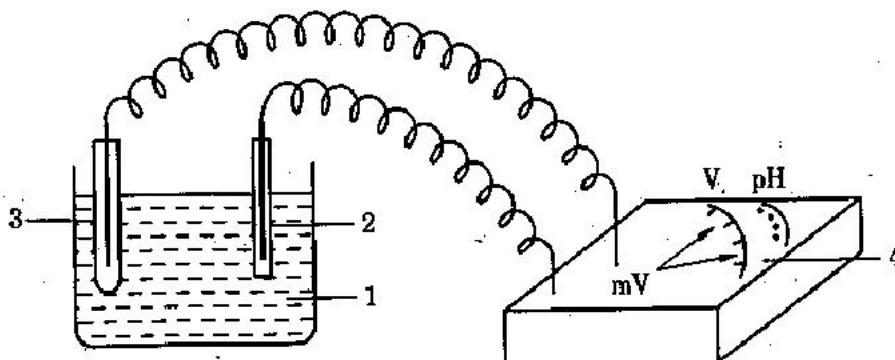
Giá trị thế bất đối phụ thuộc vào từng điện cực, thời gian đo và tuổi (thời gian sử dụng) của điện cực.

Nguyên nhân xuất hiện thế bất đối là:

- + Do sự khác nhau ít nhiều giữa hai lớp màng (trong và ngoài) của bâu điện cực, cho nên chúng sẽ hoạt động trao đổi khác nhau, ngay từ lúc chế tạo, sản xuất.
- + Do sự mất nước ở bề mặt trong của bâu thuỷ tinh. Có thể để lâu ngày mới đo hay do tiếp xúc với các chất hút nước mạnh.

+ Bầu điện cực bị tổn thương do va chạm cơ học hay đo lâu trong môi trường kiềm bị OH^- ăn mòn làm cho độ dày của màng thay đổi.

+ Bầu thuỷ tinh của điện cực mất khả năng trao đổi ion do bề mặt hấp phụ các chất hoạt động bề mặt.



Hình 1.13. Sơ đồ đo thế bất đối

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Dung dịch HCl 0,1M | 2. Điện cực so sánh (diện cực bạc – bạc clorua) |
| 3. Điện cực thuỷ tinh | 4. Vôn kế |

Khắc phục:

Để hạn chế điện thế bất đối xứng gây sai lệch cho các phép đo, ta cần chuẩn hoá điện cực trước khi dùng. Để chuẩn hoá, người ta dùng một dung dịch ngoài có cùng nồng độ với dung dịch trong của điện cực, đo thế dung dịch này và dùng núm vặn bố trí trên máy đo pH để bù chính thế bất đối xứng (vặn cho kim điện kế về không) và không được thay đổi vị trí của núm vặn trong suốt quá trình đo. Lần đo khác, lại phải chuẩn hoá như trên trước khi đo pH của dung dịch nghiên cứu.

– Sai số trong các phép đo pH:

Điện cực thuỷ tinh có quá trình trao đổi ion rất thuận nghịch, thế thiết lập nhanh làm việc được cả trong các môi trường có chất oxi hoá mạnh, các chất khí hoà tan và ngay cả trong dung dịch đục hoặc keo. Điện cực thuỷ tinh ít bị cản trở bởi các cản trở từ bên ngoài, các nhiễu ít hơn so với các điện cực khác khi sử dụng để đo pH của dung dịch nghiên cứu (ví dụ như điện cực hidro). Ngoài những ưu điểm trên của điện cực thuỷ tinh, còn có một số hạn chế sau:

+ Có sai số kiềm:

Khi dùng điện cực đo pH của dung dịch nghiên cứu có môi trường kiềm và kiềm mạnh, điện cực thuỷ tinh mắc sai số kiềm. Giá trị pH đo được sẽ nhỏ hơn giá trị thực của dung dịch nghiên cứu một giá trị nhỏ não đó và giá trị này tăng khi pH của dung dịch cần đo tăng.

Nguyên nhân gây ra sai số kiềm có thể là do:

Sự có mặt các cation kiềm, nhất là ion Na^+ cạnh tranh với ion H^+ để trở thành các tám trao đổi ion trên bề mặt của lớp gen hidrat, do đó làm thay đổi thế trên bề mặt ngăn cách giữa hai pha: lớp thuỷ tinh hidrat hoá ở bề mặt bên ngoài bầu và dung dịch bên ngoài.

Sai số kiềm nhiều hay ít phụ thuộc vào bản chất, nồng độ của các cation trao đổi, nhiệt độ và thành phần của thuỷ tinh.

Ví dụ: Loại thuỷ tinh có 22% Na_2O , 6% CaO và 72% SiO_2 , trong một thời gian rất dài được sử dụng nhiều nhất để chế tạo các điện cực thuỷ tinh để xác định pH. Điện cực loại này được sử dụng đo pH từ 1 – 9 ở nhiệt độ phòng. Nhưng ở 25°C đo pH trong môi trường có NaOH 1M thì sai số mắc phải phụ thuộc vào pH của dung dịch đo như sau:

Bảng 1.3. Sai số kiềm của điện cực thuỷ tinh mắc phải

Thứ tự	pH của dung dịch đo	Sai số mắc phải đơn vị pH
1	10	0,2
2	12	1,0
3	14	2,5

Sai số trên mắc phải có thể giảm đi nếu đo trong môi trường Li^+ 1M.

Khoảng 20 năm trở lại đây, các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực này cho biết nếu thay Na_2O trong thành phần của thuỷ tinh bằng liti oxit (Li_2O) thì sai số kiềm sẽ giảm đáng kể. Ví dụ: Nếu sử dụng loại thuỷ tinh 10% Li_2O , 10% CaO và 80% SiO_2 , thì sai số kiềm mắc phải khoảng 0,2 đơn vị ở pH = 13 – 14 trong môi trường NaOH 1M.

Ngày nay, phần lớn người ta sử dụng loại thuỷ tinh có Li_2O để chế tạo điện cực đo pH cho phép đo pH đến 14 vẫn đạt được độ chính xác thỏa đáng.

+ Sai số axit:

Điện cực thuỷ tinh đôi khi cũng xuất hiện sai số axit. Sai số axit là sai số ngược với sai số kiềm. Nếu sử dụng điện cực thuỷ tinh đo pH trong môi trường axit mạnh, thì giá trị pH đo được lớn hơn giá trị pH có thực của dung dịch đo.

Nguyên nhân gây ra sai số axit cho đến nay vẫn chưa được làm sáng tỏ, nhưng sai số axit mắc phải khi đo dung dịch có pH = 1 là rất nhỏ và không đáng kể, do đó nguyên nhân của sai số axit cũng không quan trọng trong các phép đo pH của dung dịch nghiên cứu.

b. Điện cực màng chọn lọc ion

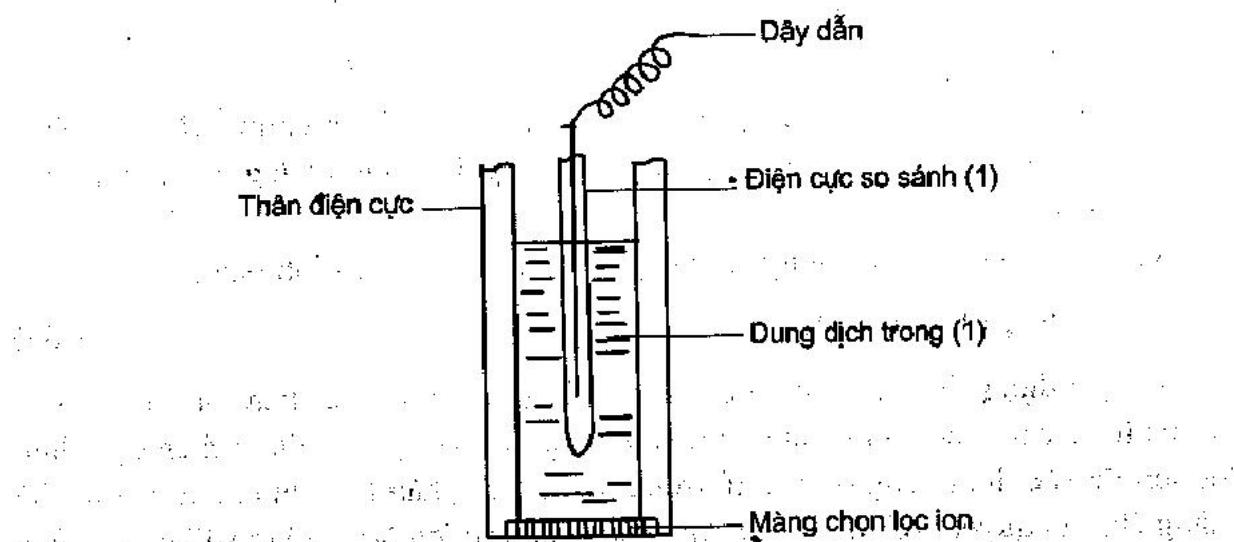
Điện cực chọn lọc ion là các điện cực màng, mới xuất hiện từ những năm 1950 đến nay. Tính đến năm 1983 đã có tới trên 5.000 công trình công bố về chế tạo ra các loại điện cực chọn lọc mới, hoàn thiện các loại điện cực chọn lọc ion đã có, nâng cao tính chọn lọc của các điện cực đã chế tạo, nghiên cứu chế tạo các loại vi điện cực và các loại điện cực mới mở rộng phạm vi ứng dụng của chúng. Ngoài ra, đến nay đã có trên 25 cuốn sách chuyên khảo thông báo về các loại điện cực chọn lọc ion và các tạp chí quốc tế *Analitica Chimica Acta*, *Analytical Chemistry* đăng tải những bài tổng quan về các loại điện cực này. Từ năm 1979, cứ nửa năm lại có một số tạp chí chuyên khảo về điện cực chọn lọc ion "Ion – selective Electrode Reviews". Hiện nay có trên 40 loại điện cực chọn lọc ion, đã tạo ra một hướng nghiên cứu mới quan trọng phát triển của phương pháp phân tích điện thế trong các phép đo điện thế trực tiếp.

Các loại điện cực chọn lọc ion được sử dụng nhiều nhất trong các lĩnh vực công nghiệp, điều tra thiên nhiên, sinh học, y học, pháp y và bảo vệ môi trường sống.

(1) Điện cực chọn lọc ion

Cấu tạo của các loại điện cực màng chọn lọc ion có thể gồm 3 phần: thân điện cực, dây dẫn và màng điện tử.

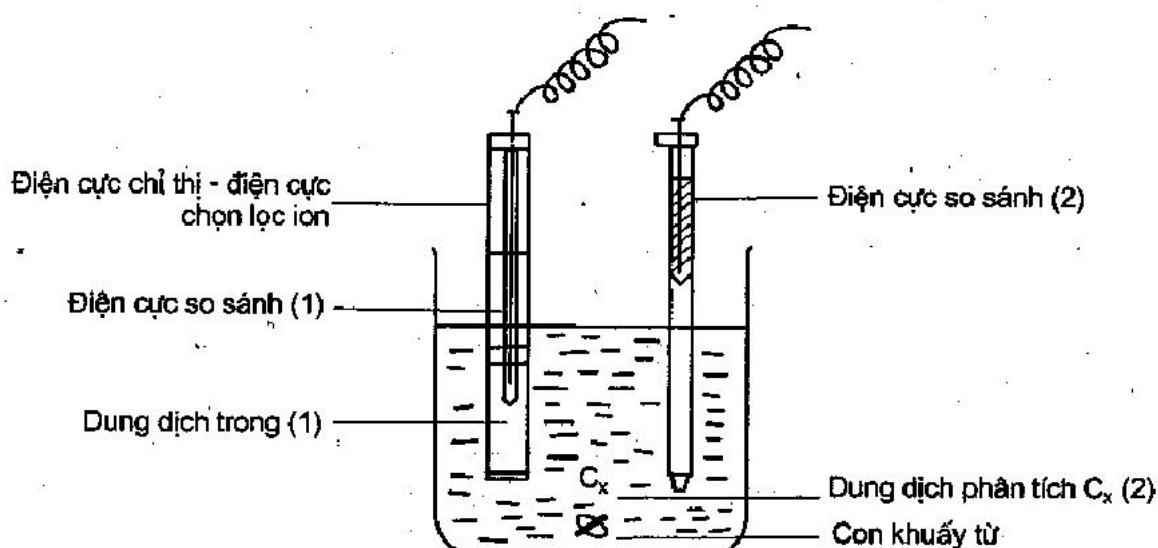
Thân điện cực bên trong chứa dung dịch chất điện li có thành phần và nồng độ xác định (dung dịch 1). Đầu mút của cực có gắn màng chọn lọc ion (có thể là màng rắn hoặc màng lỏng). Bên trong của thân điện cực có một cực so sánh được nhúng vào dung dịch 1 (như hình 1.14).



Hình 1.14. Cấu tạo của điện cực chọn lọc ion.

(2) Sơ đồ hệ điện hoá đo thế của điện cực chọn lọc ion

Muốn xác định nồng độ của một ion nào đó, ta phải nhúng 2 điện cực so sánh và một điện cực chọn lọc với ion đó, dựa vào thế đo được từ đó suy ra nồng độ của ion đó (như hình 1.15).



Hình 1.15. Sơ đồ bình điện hoá đo thế có sử dụng điện cực chọn lọc ion

Để tiện theo dõi có thể mô tả sơ đồ hệ điện hoá đo thế của điện cực chọn lọc ion như sau:

Điện cực so sánh (1)	Dung dịch (1) (dung dịch trong)	Màng	Dung dịch (2) (dung dịch phân tích)	Điện cực so sánh (2)
E_1	E_m	E_m	E_2	

Để hiểu được điện cực màng chọn lọc ion và ứng dụng chúng vào các phép xác định nồng độ của các ion trong dung dịch nghiên cứu, chúng ta cần phải xét các vấn đề sau:

Sức điện động của các nguyên tố điện hoá này được xác định bằng :

$$E_{\text{sa}} = E_2 + E_m - E_1 \quad (1.64)$$

Khi sử dụng điện cực so sánh (1) và (2) (hình 1.15) là điện cực bạc – bạc clorua hoặc calomen có thể xác định và không đổi, vì vậy khi dùng điện cực chọn lọc ion để xác định nồng độ cầu từ trong dung dịch phân tích thì chỉ có giá trị thế màng (E_m) là quyết định. Thế của điện cực chọn lọc ion bằng tổng số thế của điện cực bên trong và thế màng:

$$E_{\text{Decli}} = E_2 + E_m \quad (1.65)$$

Trong trường hợp đơn giản nhất là nhúng điện cực màng chọn lọc ion vào dung dịch nghiên cứu thì màng chỉ ngăn cách 2 dung dịch trong và ngoài. Dung dịch ngoài là dung dịch nghiên cứu chỉ chứa ion cần xác định là X và trong cả hai dung dịch đó không có ion khác ảnh hưởng đến thế màng. Trong trường hợp này thế màng được quyết định duy nhất là ion X và thế màng được quyết định bằng:

$$E_m = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(X)_{(1)}}{(X)_{(2)}} \quad (1.66)$$

Trong đó n là số điện tích của ion X;

$(X)_1$ và $(X)_2$ là hoạt độ của X trong dung dịch 1 và 2.

Phương trình (1.66) trùng với phương trình Nernst đối với thế của nguyên tố nồng độ không có dòng. Thế của điện cực ion chọn lọc bằng:

$$E_{\text{Decli}} = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln(X)_{(2)} \quad (1.67)$$

$$E_{\text{Decli}} = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg(X)_{(2)} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.68)$$

$$\Rightarrow \lg(X) = (E_{\text{Decli}} - \text{const}) \frac{n}{0,059} \quad (1.69)$$

Biết được n và đo được E_{Decli} có thể tính được hoạt độ, từ hoạt độ tính được nồng độ của ion cần xác định $\left(C_X = \frac{(X)}{f_X} \right)$ khi biết được hệ số hoạt độ (f_X).

Trong phương trình (1.69) giá trị const hoàn toàn không phụ thuộc vào hoạt độ của ion cần xác định trong dung dịch phân tích, vậy :

$$E_{\text{Decli}} = \frac{0,059}{n} \lg(X)_{(2)} \quad (1.70)$$

Nếu như trong dung dịch phân tích có thêm ion cản (C) thì khi xác định hoạt độ của ion X, ta cần phải tính đến hoạt độ của ion cản, khi đó thế màng của điện cực chọn lọc ion sẽ là:

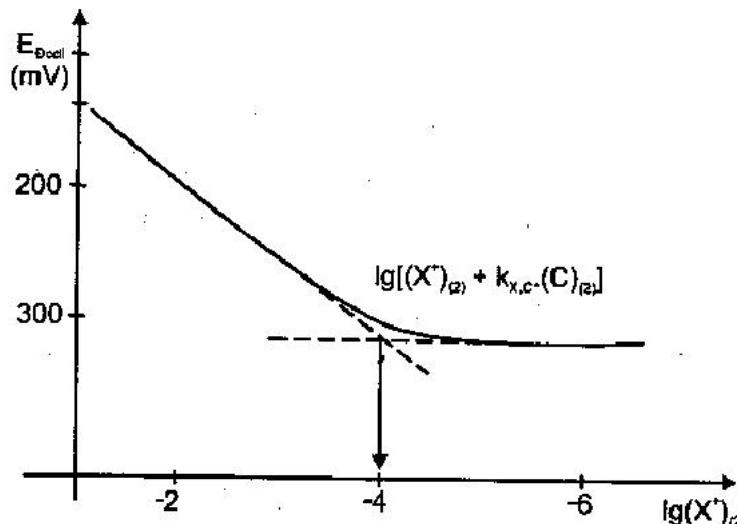
$$E_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X)_{(2)} + k_{X,C} \cdot (C)_{(2)}}{(X)_{(1)}} \quad (1.71)$$

Thể của điện cực chọn lọc ion được thể hiện bằng phương trình Nicolski:

$$E_{\text{Decell}} = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln[(X)_{(2)} + k_{x,c} \cdot (C)_{(2)}]$$

$$E_{\text{Decell}} = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg[(X)_{(2)} + k_{x,c} \cdot (C)_{(2)}] \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.72)$$

Trong đó $k_{x,c}$ là hệ số chọn lọc của điện cực cho ion C đối với ion cần xác định X (xem hình 1.16).



Hình 1.16. Đường biểu diễn sự phụ thuộc E_{Decell} vào hoạt độ của ion cần xác định X (trong đó $k_{x,c} \cdot (C)_{(1)} = 10^{-4}$ và $n = 1$).

Hệ số chọn lọc là hàm số của các yếu tố có mặt trong dung dịch nghiên cứu sẽ giúp người đo định hướng được ảnh hưởng của các ion cần trở tới việc xác định nồng độ của các ion trong mẫu phân tích. Theo phương trình (1.66), thể của điện cực chọn lọc ion cho biết hoạt độ của ion cần xác định chứ không phải trực tiếp nồng độ của nó. Nhưng có thể tính được nồng độ khi biết hệ số hoạt độ.

Trong thực tế thường thấy ra 2 trường hợp:

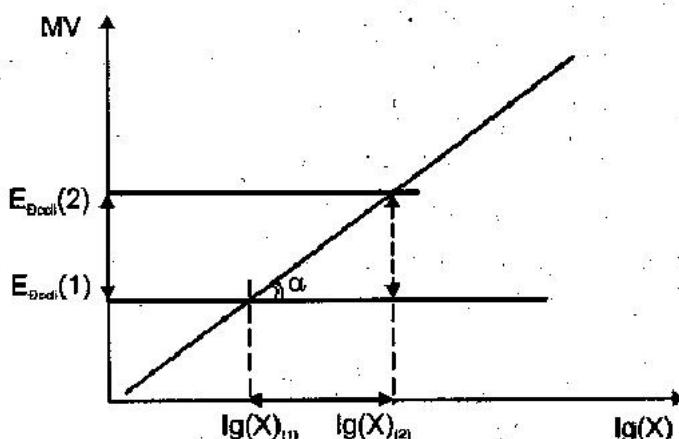
1. Hoạt độ của ion ảnh hưởng không đáng kể so với hoạt độ của ion cần xác định:

$$1. k_{x,c} \cdot (C)_{(2)} \ll (X)_{(2)} \quad (1.73)$$

thì phương trình (1.72) trở thành (1.68):

$$E_{\text{Decell}} = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg(X)_{(2)} = \frac{0,059}{n} \lg(X)_{(2)} \quad (1.74)$$

Sự phụ thuộc E_{Decli} vào $\lg(X)_{(2)}$ được biểu diễn như đồ thị hình 1.17.



Hình 1.17. Sự phụ thuộc E_{decil} vào hoạt độ của ion cần xác định

Từ đồ thị tính được:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{E_{2(\text{Decli})} - E_{1(\text{Decli})}}{\lg(X)_{(2)} - \lg(X)_{(1)}} = \frac{\Delta E_{\text{Decli}}}{\Delta \lg(X)} = \frac{0,059}{n} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.75)$$

Đại lượng này được gọi là *hệ số góc Nernst*.

Trường hợp này, cho đến nay trong thực tế chỉ có duy nhất điện cực bạc sunfua (Ag_2S) có được tính chất lí tưởng chỉ chọn lọc đối với cation (Ag^+) hoặc anion (S^{2-}). Còn đại đa số các điện cực đều bị ảnh hưởng bởi hoạt độ của các ion cần.

$$2. k_{x,c} \cdot (C)_{(2)} \gg (X)_{(2)} \quad (1.76)$$

Trong trường hợp này xảy ra thì phương trình thế của điện cực chọn lọc ion như sau:

$$E_{\text{Decli}} = \frac{0,059}{n} \lg(C)_{(2)} \quad (1.77)$$

Trên đây là các vấn đề lí thuyết của điện cực chọn lọc ion về khía cạnh động học của thế màng và chỉ kể tới yếu tố ảnh hưởng của động học khi xét đến thế khuếch tán trong màng. Khi nghiên cứu lí thuyết về các loại thế của điện cực chọn lọc ion gặp rất nhiều khó khăn vì nhiều khi có một số đại lượng điện hoá, cho đến nay vẫn chưa xác định được (linh độ, hoạt độ của các ion trong các pha và các đại lượng này phụ thuộc vào những yếu tố nào).

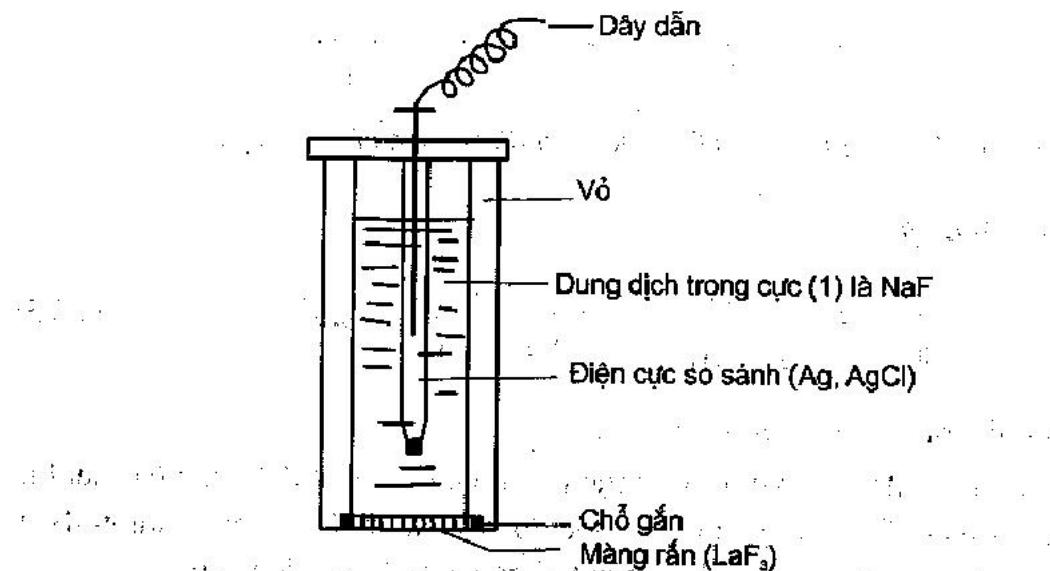
(3) Phân loại điện cực chọn lọc ion

Có 3 loại điện cực chọn lọc ion:

1. Điện cực dùng màng rắn và màng thuỷ tinh.
2. Điện cực dùng màng lỏng:
 - a. Màng lỏng chứa ion tan có khả năng trao đổi ion.
 - b. Màng lỏng chứa chất mang ion tan.
3. Điện cực chọn lọc phân tử khí.

- Điện cực dùng màng rắn

Cấu tạo của điện cực màng rắn: Các màng rắn có thể là các màng đồng thể hoặc dị thể, cấu tạo như hình 1.18.



Hình 1.18. Nguyên tắc, cấu tạo của điện cực chọn lọc ion có gắn màng rắn

Hoạt động của điện cực màng rắn phụ thuộc vào kỹ thuật, chất lượng gắn màng vào cực. Người ta phải tiến hành gắn màng sao cho màng rắn được gắn vào điện cực thật kín để màng có khả năng ngăn hoàn toàn dung dịch chứa trong điện cực với dung dịch bên ngoài cực. Để gắn màng thường dùng vật liệu bằng nhựa epoxi, teflon, PVC.

Màng rắn cũng được chia thành 2 hai nhóm: màng đồng thể và màng dị thể.

***Màng rắn đồng thể:**

Màng đồng thể thường được chế tạo từ các loại đơn tinh thể (LaF_3 , AgCl , AgBr , AgI , AgS), các muối chảy đã bị đóng cứng ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$), các muối ở dạng bột (AgCl , BaSO_4) đã được nén, ép ở áp suất rất cao $7 \div 20 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ để tạo thành viên. Gần đây người ta thông báo đã chế tạo thành công các loại màng rắn đồng thể từ các lớp mỏng vật liệu màng được kết tủa trên các chất dẫn ion thích hợp (chất đệm ion). Các chất đệm ion thường được sử dụng là Ag_2S , Al_2SBr , $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$, và Ag_2Si . Màng của bâu điện cực thuỷ tinh cũng thuộc loại màng đồng thể.

* Màng rắn dị thể:

Chế tạo màng rắn dị thể bằng cách đưa tinh thể chất có hoạt tính điện cực (LaF_3 , AgCl , ...) vào khung tạo màng thích hợp như cao su silicon hoặc PVC.

Buchamen và Seago đã tiến hành điều chế các màng chứa bạc halogenua (AgCl , AgBr , AgI) bằng phương pháp như sau: Trộn bạc halogenua với cao su silicon ở dạng bột rồi cho bột này vào giữa đĩa được làm bằng polietilen và thân bằng PVC, sau đó nén thành tấm. Còn một cách khác chế tạo màng AgCl bằng cách đưa kết tủa này vào polyme chịu nhiệt hoặc khung PVC rồi ép ở nhiệt độ 130°C dưới áp suất $1 \div 3.10^7\text{Pa}$ để tạo thành tấm. Cuối cùng là tạo dáng của màng sao cho phù hợp để gắn vào điện cực.

Tính chất của điện cực màng rắn

Quá trình điện hoá (trao đổi) xảy ra qua lớp màng trao đổi này. Nhìn vào cấu tạo điện cực cho thấy màng phải có chứa các ion của chất cần xác định; mỗi một điện cực chỉ sử dụng để xác định nồng độ một ion của một nguyên tố. Ví dụ:

- Xác định nồng độ F^- dùng màng là LaF_3 trong PVC hoặc silicon.
- Xác định nồng độ Ag^+ dùng màng là Ag_2S trong PVC.
- Xác định nồng độ Cu^{2+} dùng màng là CuS trong PVC.

Trong tinh thể LaF_3 , các ion F^- dễ dàng di chuyển trong các lỗ trống của màng tinh thể. Lỗ trống trên mặt màng chỉ tiếp nhận các ion florua. Các ion khác F^- không được chấp nhận do kích thước hoặc điện tích khác F^- . Điện cực chọn lọc florua có độ chọn lọc cao, cho phép xác định nồng độ florua từ 10^{-1} đến 10^{-6}M , ion OH^- trong dung dịch phân tích là ion cần duy nhất. Điện cực này làm việc tốt nhất ở giá trị pH từ 5,0 đến 5,5. Nếu môi trường quá axit sẽ xảy ra sự tạo phức giữa F^- và H^+ . Thể thiết lập nhanh, có thể đọc kết quả đo sau vài giây. Trong dung dịch phân tích nếu có mặt của các thuốc thử như xitrat, photphat, hidrocacbonat,... có khả năng tạo phức với La^{3+} thì thể thiết lập chậm, phép đo sẽ lâu hơn. Điện trở của điện cực thấp do linh độ của ion F^- trong tinh thể lớn. Độ dẫn điện của LaF_3 tốt.

- Chế tạo điện cực rắn có màng đồng thể rất khó khăn, chỉ có phòng thí nghiệm có chuyên môn sâu và công nghệ hiện đại mới chế tạo được, còn điện cực rắn có gắn màng dị thể thì phòng thí nghiệm phân tích bình thường cũng có thể chế tạo và sản xuất được.

Thể của điện cực màng rắn

Màng rắn cũng có hai loại: màng rắn có thể khuếch tán và không có thể khuếch tán. Màng rắn phát sinh ra thể khuếch tán có phương trình tinh thể rất phức tạp và ít sử dụng trong thực tế phân tích.

Các màng không có thể khuếch tán là các màng chứa lớp muối khó tan nằm cân bằng với dung dịch chứa cation và anion của nó. Ví dụ điển hình thuộc loại màng này là bạc halogenua (AgCl , AgBr , AgI) trong dung dịch chứa các anion halogenua (Cl^- , Br^- , I^-) hoặc chứa cation bạc (Ag^+).

Sau đây ta xem xét từng loại màng cụ thể:

– *Màng chọn lọc anion*: Trong trường hợp này, thế màng phụ thuộc vào hoạt độ anion trong dung dịch còn Ag^+ đóng vai trò chất mang điện tích trong màng. Xét trường hợp màng rắn được chế tạo từ muối khó tan AgI , màng này ngăn hai dung dịch có nồng độ I^- khác nhau C_1 và C_2 . Vì có sự chênh lệch về nồng độ mà xuất hiện thế màng. Vì ở bên trong màng không xảy ra sự thay đổi chất, nên không xuất hiện thế khuếch tán. Khi trao đổi ion giữa màng và dung dịch đạt tới trạng thái cân bằng thì các hoá thế bằng nhau. Xuất phát từ các phương trình tính các đại lượng của hoá thế, người ta thiết lập được phương trình tính thế màng như sau:

$$E_m = \Delta E_m = E_{(2)} - E_{(1)} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{I}^-)_{(1)}}{(\text{I}^-)_{(2)}} = -\frac{0,059}{n} \lg \frac{(\text{I}^-)_{(1)}}{(\text{I}^-)_{(2)}} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.78)$$

Trong trường hợp này thế màng có giá trị như hiệu thế của hai dung dịch (2) và (1) trong nguyên tố nồng độ có hai điện cực so sánh (có thể xác định và cố định).

– *Màng chọn lọc cation*: Phương trình biểu diễn thế màng cũng có dạng tương tự như đối với màng chọn lọc anion, nhưng khác về hoạt độ:

$$E_m = -\frac{0,059}{n} \lg \frac{(\text{Ag}^+)_{(1)}}{(\text{Ag}^+)_{(2)}} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.79)$$

Trong cả hai loại màng rắn chọn lọc anion và cation, thế màng có giá trị như hiệu thế của hai dung dịch (2) và (1) trong nguyên tố nồng độ có hai điện cực so sánh khác nhau nhưng có thể xác định và cố định.

Nếu trong dung dịch nghiên cứu chứa thêm anion thứ hai, ví dụ Cl^- cũng tạo hợp chất khó tan với cation Ag^+ thì ta có:

$$(\text{Ag}^+) = \frac{K_{S(\text{AgCl})}}{(\text{Cl}^-)} \quad (1.80)$$

$$\text{và } (\text{Ag}^+) = \frac{K_{S(\text{AgI})}}{(\text{I}^-)} \quad (1.81)$$

Và có thể xảy ra hai trường hợp:

– Nếu hoạt độ của Cl^- thỏa mãn:

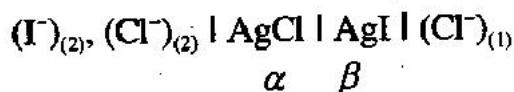
$$(\text{Cl}^-) < \frac{K_{\text{S-AgCl}}}{K_{\text{S-AgI}}} (\text{I}^-) = \frac{10^{-10}}{10^{-16}} (\text{I}^-) = 10^6 (\text{I}^-) \quad (1.82)$$

thì sự có mặt của Cl^- không ảnh hưởng đến thế màng.

– Nếu hoạt độ của Cl^- thỏa mãn:

$$(\text{Cl}^-) > \frac{K_{\text{S(AgCl)}}}{K_{\text{S(AgI)}}} (\text{I}^-) = \frac{10^{-10}}{10^{-16}} (\text{I}^-) = 10^6 (\text{I}^-) \quad (1.83)$$

thì AgI trong lớp bê mặt của màng sẽ chuyển thành AgCl và hệ mới được hình thành theo sơ đồ:



ở đây (2) chỉ dung dịch phân tích.

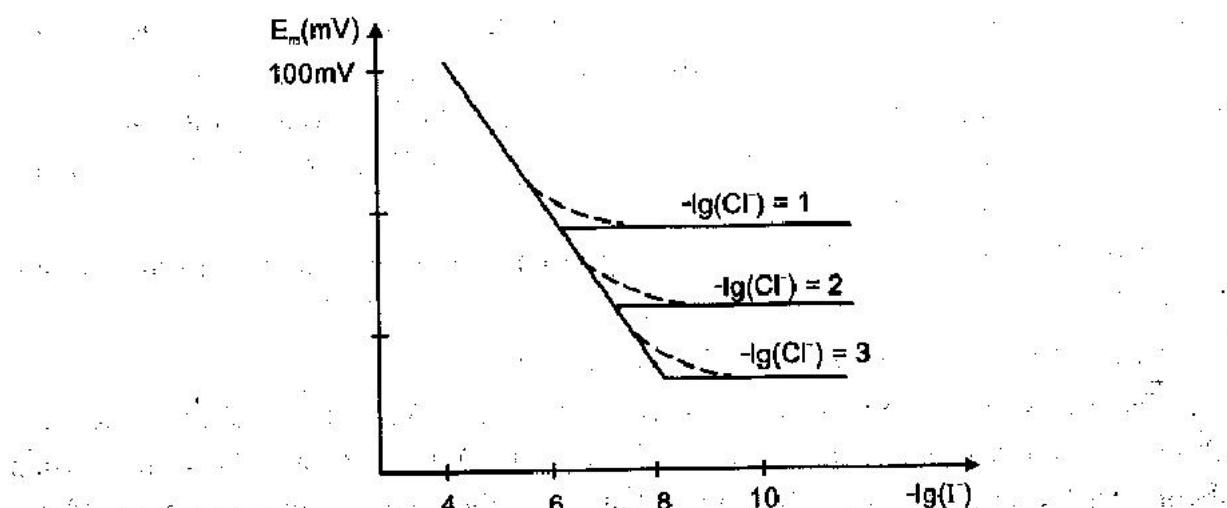
Thế màng trong trường hợp này được biểu diễn bằng phương trình:

$$E_m = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{S(AgCl)}} \cdot (\text{Cl}^-)_{(2)}}{K_{\text{S(AgI)}} \cdot (\text{I}^-)_{(1)}} \quad (1.84)$$

$$\text{ở } 25^\circ\text{C}: E_m = -0,059 \lg \frac{10^{-10} \cdot (\text{Cl}^-)_{(2)}}{10^{-16} \cdot (\text{I}^-)_{(1)}} = -0,059 \lg \frac{(\text{Cl}^-)_{(2)} \cdot 10^6}{(\text{I}^-)_{(1)}} \quad (1.85)$$

Trong đó $K_{\text{S(AgCl)}}$ và $K_{\text{S(AgI)}}$ là tích số tan của AgCl và AgI .

Có thể minh họa ảnh hưởng của Cl^- ở những hoạt độ khác nhau đến việc xác định nồng độ của I^- bằng đường chuẩn trên hình 1.19.



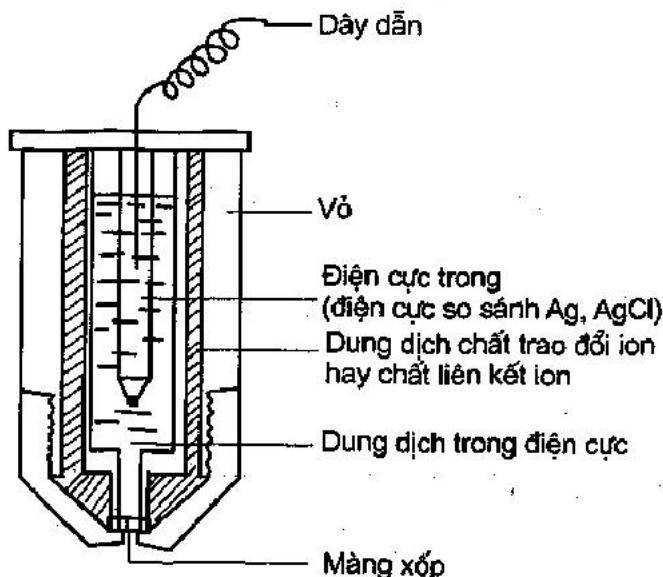
Hình 1.19. Sự phụ thuộc thế màng vào hoạt độ I^- ở các hoạt độ khác nhau của Cl^- .

Đường — là theo lý thuyết. Đường ---- là theo thực nghiệm.

- Điện cực dùng màng lỏng

Điện cực màng lỏng có hai kiểu khác nhau:

Màng kiểu 1: Màng kiểu 1 như hình 1.20 dưới đây:



Hình 1.20. Điện cực dùng màng lỏng

Cho dung dịch chất trao đổi ion hoặc (liên kết ion) vào ngăn sát với thành vỏ điện cực, dung dịch này tiếp xúc với màng mỏng xốp ở cuối cực. Màng xốp được chế tạo bằng teflon xốp, dùng làm màng ngăn dung dịch bên trong điện cực và dung dịch nghiên cứu.

Nhược điểm của điện cực màng lỏng kiểu 1 (hình 1.20): Điện cực chế tạo xong đem sử dụng lúc đầu thì tốt, nếu sử dụng lâu ngày thì điện cực trao đổi ion không tốt vì dung dịch trao đổi ion trong cực bị mất dần đi do thẩm thấu qua màng ngăn xốp vào dung dịch nghiên cứu dẫn tới kết quả đo thế không chính xác. Chính vì những lí do trên mà ngày nay người ta ít chế tạo điện cực kiểu 1 mà chuyển sang chế tạo điện cực kiểu 2.

Màng kiểu 2: Màng kiểu 2 là màng polime – dung môi hay còn gọi là màng khung PVC.

Chế tạo màng chứa ion tan có khả năng trao đổi ion:

Shakaye và các cộng sự lần đầu tiên chế tạo loại màng này để gắn vào điện cực chọn lọc đối với ion canxi (Ca^{2+}). Cách tiến hành như sau: Đưa dung dịch theonyl trifluoraxeton trong tributylphosphat (dung dịch trao đổi ion) vào màng PVC.

Moady và Thomas đã đưa ra phương pháp chế tạo màng điện cực như sau: Điều chế hỗn hợp gồm 0,4 gam dung dịch trao đổi ion (AgCl) và 0,17 gam PVC

trong 6ml tetrahidrofuran. Mặt khác chuẩn bị một miếng kính mỏng sạch, khô, đặt lên trên mặt kính một khuôn bằng thuỷ tinh hình trụ rỗng có thành mỏng cỡ $1 \div 2$ mm, chiều cao 3cm, đường kính từ $3 \div 3,5$ cm. Sau đó đổ toàn bộ hỗn hợp lỏng vừa điều chế được ở trên vào khuôn cẩn thận, láng đều để hỗn hợp tạo một lớp đều trong vòng tròn của khuôn. Để yên ở nhiệt độ phòng và dây lên trên khuôn một tờ giấy lọc. Sau khoảng 2 – 3 ngày hỗn hợp trong khuôn sẽ khô, nhấc khuôn ra thu được một màng có chiều dày cỡ 0,2mm, từ màng này có thể cắt được những miếng màng nhỏ hơn có đường kính khoảng 5mm để gắn vào thân các điện cực chọn lọc ion. Cũng có thể thay dung môi tetrahidrofuran bằng các dung môi khác như xiclohexanon. Chất dính thường dùng là PVC trong tetrahidrofuran để gắn màng vào ống PVC, sau đó lồng ống thủy tinh vào trong ống PVC là được một thân điện cực có màng. Rót dung dịch bên trong cực vào ống thủy tinh và đặt vào đó một điện cực so sánh là có được một điện cực chọn lọc ion.

Chế tạo màng chứa chất mang trung tính:

Kedem và các cộng tác viên của ông đã chế tạo được một loại màng lỏng mới với quy trình chế tạo như sau: Đầu tiên trộn dung dịch axetat xenlulozo trong axeton với dung dịch chất mang thích hợp vào dimetylsebacat, sau đó đổ hỗn hợp mới tạo thành lên bề mặt một tấm kính mỏng, khi dung môi bay hơi hết, màng sẽ khô, thu được màng trong đó chất mang ion được phân bố rất đều trong màng mỏng và mềm. Vì phức cation của chất mang ion, ví dụ phức kali của valinomyxin tích điện dương nên phải chọn polyme tích điện âm.

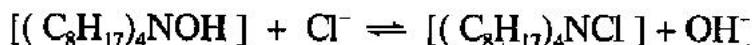
Tính chất của điện cực màng lỏng

Màng lỏng cũng có tính chất tương tự như loại màng rắn, ngoài ra còn có một số tính chất sau:

Đối với loại màng lỏng kiểu 1 là loại màng làm bằng teflon xốp có nhiệm vụ ngăn dung dịch bên trong điện cực không cho thẩm thấu sang dung dịch nghiên cứu. Nhưng tuổi thọ loại điện cực này ngắn vì vậy người ta ít chế tạo. Màng kiểu 2 mềm rất thuận tiện cho việc gắn vào thân điện cực dễ dàng, có khả năng ngăn cách một cách hoàn hảo giữa dung dịch bên trong điện cực và dung dịch nghiên cứu. Khi màng hỏng có thể thay bằng một màng mới một cách dễ dàng.

Tính chất của chất trao đổi ion (hay liên kết ion): Chất trao đổi ion hay liên kết ion là phân tử hữu cơ lớn, có khả năng trao đổi hoặc liên kết với ion cần xác định trong dung dịch nghiên cứu, không tan trong nước nhưng tan tốt trong dung môi hữu cơ. Dung môi hữu cơ phải không trộn lẫn với nước. Chất trao đổi ion hay liên kết ion có thể ở dạng dung dịch, cũng có thể là thành phần của một màng rắn hay còn gọi là “màng lỏng”. Ví dụ:

1) *Điện cực chọn lọc ion clorua*: Dùng hidroxyl tetraankyl ammonium $[(C_8H_{17})_4NOH]$ trongtoluen làm chất trao đổi ion, dung dịch bên trong là KCl. Dùng để xác định anion clorua (Cl^-) trong dung dịch nghiên cứu. Phản ứng trao đổi giữa Cl^- trong mẫu phân tích với OH^- trong hidroxyl tetraankyl ammonium:



2) *Điện cực chọn lọc ion Ca^{2+}* : Hoà tan axit đ-i-2-etylhexyl photphoric trong hỗn hợp dung môi hữu cơ làm chất liên kết ion (mang ion). Có thể dùng axit oleic 5% trong nitrobenzen (hoặc clorofom, dicloetan, octanol, decanol) làm chất liên kết ion với Ca^{2+} và Na^+ .

Màng xốp ở đây có nhiệm vụ ngăn không cho các dung dịch trong điện cực đi ra, vì màng có tính chất rất xốp cho nên có khả năng hấp thụ lượng rất lớn dung môi hữu cơ (nitrobenzen hoặc clorofom...) mới đạt bão hòa. Tính chọn lọc của điện cực ở chỗ axit đ-i-2-etylhexyl photphoric tạo phức chỉ với Ca^{2+} mà không tạo phức với Na^+ , Mg^{2+} ... có mặt đồng thời với Ca^{2+} trong dung dịch nghiên cứu. Nhưng có mặt anion ClO_4^- thì gây cản trở.

Thể của điện cực màng lỏng

1) Điện cực có màng lỏng chứa ion tan có khả năng trao đổi ion

Các màng loại này chứa các ion rất kị nước (ion trao đổi ion) và ion cần xác định trái dấu (ion đối). Tính chất của màng điện cực phụ thuộc vào hệ số phân bố của muối chứa ion trao đổi ion và ion cần xác định giữa các dung dịch phân tích trong pha nước và dung môi của màng, phụ thuộc vào sự tạo các cặp ion trong màng. Ngoài ra, tính chất của màng còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác phức tạp hơn như ion ngăn cản có thể thẩm thấu vào màng đến mức độ nào. Một số loại ion trao đổi trong màng có làm phát sinh thể khuếch tán đến mức độ nào.

Sau đây xem xét trường hợp đơn giản nhất: là trong màng chỉ có sự hoà tan một muối MX ($AgCl$). X^- (Cl^-) là anion có khả năng trao đổi ion với ion có hoá trị 1 và M^+ (Ag^+) là cation hoá trị 1 cần xác định. Cần lưu ý là trong màng không có thể khuếch tán và khi đó thể màng được xác định bởi các hiện tượng xảy ra trên ranh giới màng và dung dịch nước của chất điện li. Để cho màng có thể sử dụng làm màng của điện cực chọn lọc với ion M^+ (Ag^+) trong khoảng rất rộng hoạt động của nó thì hệ số phân bố k_{MX} cần phải thỏa mãn:

$$k_{MX} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Tr,MX}^{0,n-m}}{RT}\right) \gg 1 \quad (1.86)$$

Trong đó $\Delta G_{\text{Tr},\text{MX}}^{0,n \rightarrow m}$ là năng lượng chuẩn Gibbs chuyển muối MX từ nước (n) vào giữa màng (m).

Vì cation M^+ là ion ưa nước, anion X^- là ion trao đổi rất kị nước, nên các năng lượng Gibbs của chúng phải thỏa mãn điều kiện:

$$\Delta G_{\text{Tr},X^-}^{0,n \rightarrow m} \ll -\Delta G_{\text{Tr},M^+}^{0,n \rightarrow m} \quad (1.87)$$

Hiệu thế trên ranh giới pha giữa màng và dung dịch 1 (dung dịch trong cực) được xác định bằng phương trình:

$$\Delta_1^m E = -\Delta_2^m E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)_{(1)}}{(M^+)_{(2)}} \quad (1.88)$$

Cũng xảy ra sự trao đổi tương tự trên ranh giới pha giữa của màng này và dung dịch 2 (dung dịch nghiên cứu) và hiệu thế trên ranh giới này được xác định:

$$\Delta_2^m E = -\Delta_2^m E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)_{(2)}}{(M^+)_{(m)}} \quad (1.89)$$

Như vậy thế màng chung được xác định bằng hiệu số:

$$E_m = \Delta_2^m E - \Delta_1^m E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)_{(2)}}{(M^+)_{(1)}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)_{(1)}}{(M^+)_{(2)}} \quad (1.90)$$

Đối với ion cần xác định có điện tích (hoá trị) khác 1, kí hiệu $n+$ trong đó $n = 1, 2, 3\dots$ thì phương trình trên có dạng:

$$E_m = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(M^{n+})_{(1)}}{(M^{n+})_{(2)}} \quad (1.91)$$

Phương trình này trùng với phương trình Nernst đối với thế của nguyên tố nồng độ không có dòng. Thế của ion chọn lọc bằng:

$$E_{\text{Decl.}} = 0,059 \lg(M^{n+})_{(2)} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (1.92)$$

Trong đó M^{n+} cũng có thể là anion (X^-).

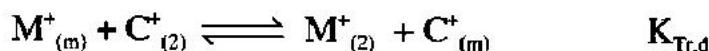
Đo được thế điện cực chọn lọc ion sẽ tính được hoạt độ, biết được hệ số hoạt độ tính được nồng độ của ion trong dung dịch nghiên cứu.

Sau đây ta xét trường hợp trong dung dịch phân tích ngoài ion cần xác định M^+ còn có ion ảnh hưởng đến việc xác định nồng của M^+ là C^+ và giả thiết:

– Cả 2 ion M^+ và C^+ không tạo cặp ion với ion trao đổi ion X^- .

– Linh độ của M^+ và C^+ bằng nhau dẫn đến trong màng không có thể khuếch tán.

Ảnh hưởng của ion C^+ ở chỗ nó có thể đẩy ion cần xác định khỏi pha màng bằng phản ứng trao đổi ion như sau:



Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$K_{Tr,d} = \frac{(M^+)_2 \cdot (C^+)_m}{(M^+)_m \cdot (C^+)_2} \quad (1.93)$$

Nồng độ của các ion trao đổi trong màng có quan hệ:

$$C_{M^+_{(m)}} + C_{C^+_{(m)}} = \frac{(M^+)_m}{f_{M^+}} + \frac{(C^+)_m}{f_{C^+}} = C^0 \quad (1.94)$$

ở đây C^0 là nồng độ của ion trao đổi ion trong màng.

Từ (1.90), (1.94) rút ra được biểu thức của $C_{M^+_{(m)}}$ và $C_{C^+_{(m)}}$ và từ các biểu thức đó cùng các phương trình trên và với phương trình (1.88) thiết lập được thế màng.

– Hiệu thế trên ranh giới pha giữa màng và dung dịch trong cực (1):

$$\Delta_1^m E = -\Delta_m^n E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^{n+})_{(1)}}{C^0} \quad (1.95)$$

– Cũng tương tự như vậy, hiệu thế giữa màng và dung dịch nghiên cứu bằng:

$$\Delta_2^m E = -\Delta_m^n E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{(M^{n+})_{(2)}}{f_{C^+}} + \left(\frac{f_{M^+}}{f_{C^+}} \right) K_{Tr,d} \cdot (C^+)_2}{C^0} \quad (1.96)$$

– Thế màng chung (mặt ngoài và mặt trong của màng) được xác định bằng:

$$E_m = \Delta_2^m E - \Delta_1^m E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{(M^{n+})_{(2)}}{f_{C^+}} + \left(\frac{f_{M^+}}{f_{C^+}} \right) K_{Tr,d} \cdot (C^+)_2}{(M^{n+})_{(1)}} \quad (1.97)$$

$$\text{Trong đó: } \left(\frac{f_{M^+}}{f_{C^+}} \right) K_{Tr,d} = k_{M^+, C^0} \text{ (hệ số chọn lọc)} \quad (1.98)$$

Thế của điện cực chọn lọc ion được tính theo phương trình Nikolxki:

$$E_{\text{Decli}} = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg [(M^+)^{(2)} + \left(\frac{f_{M^+}}{f_{C^+}} \right) K_{\text{tr.d.}} (C^+)^{(2)}] \quad (1.99)$$

Có thể đo được E_{Decli} và biết được hệ số hoạt độ của C^+ , nồng độ của ion cần (C^+), có thể tính được hoạt độ của ion cần xác định (M^+), sau đó tính được nồng độ M^+ khi biết hệ số hoạt độ (f_{M^+}).

Nếu ion trao đổi ion của màng tạo từng cặp ion với cả 2 ion M^+ và C^+ thì hệ số chọn lọc sẽ còn phụ thuộc vào hằng số cân bằng (trao đổi ion) tạo nên các cặp MX , CX :

$$k_{M^+, C^+} = \frac{K_{\text{tr.d.}} K_{CX}}{K_{MX}} \quad (1.100)$$

Trong đó K_{CX} và K_{MX} là hằng số cân bằng thông thường.

Nếu ion ảnh hưởng có điện tích $n \geq 2+$ thì thiết lập phương trình tính thế của điện cực chọn lọc ion rất phức tạp, nhưng cuối cùng cũng thiết lập được dạng của phương trình Nikolxki như sau:

$$E_{\text{Decli}} = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg [(M^+)^{(2)} + k_{M^+, C^+} (C^{n+})^{(2)}] \text{ ở } 25^\circ\text{C}. \quad (1.101)$$

Phương trình này cũng có thể sử dụng tính nồng độ của ion M^+ trong dung dịch nghiên cứu khi có mặt của ion C^{n+} .

2) Điện cực màng chứa chất liên kết ion

Xét trường hợp màng lỏng trong đó hoà tan phức của ion cần xác định M^+ (Ca^{2+}) với chất mang ion (thuốc thử tạo phức) X (axit di-2-etylhexyl photphoric), trong phức cứ một ion M^+ liên kết với một phân tử X. Phức có độ bền đủ lớn (β_{MX}) để nồng độ các ion tự do có thể bỏ qua so với nồng độ của ion đã tham gia vào tạo phức. Nồng độ của ion cần xác định (M^+) được cố định bởi nồng độ của anion (A^-) rất kị nước; nồng độ của anion này trong các dung dịch nước mà nó tiếp xúc với màng có thể bỏ qua. Nồng độ của chất mang ion trong nước cũng bỏ qua được vì nó là chất rất kị nước. Nhờ vậy sẽ có hai trường hợp xảy ra:

- Trong màng chỉ có phức ($M - X$) không có chất mang ion dư (X);
- Trong màng có phức ($M - X$) và có dư chất mang ion (X).

a. *Trường hợp thứ nhất trong màng chỉ có phức ($M - X$) không có chất mang ion dư (X)*

Nếu gọi β_{MX} là hằng số bền của phức MX^+ trong pha màng, C^0 là nồng độ của muối phức của chất mang ion với ion M^+ và của anion A^- , thế màng với dung dịch (1) bên trong điện cực được biểu diễn bằng phương trình:

$$\Delta_1^n E = -\Delta E_m^0 \cdot E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(M^+)_{(1)} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{f_{M^+} f_{MX^+}}{f_X} \cdot \frac{C^0}{\beta_{MX^+}} \right) \quad (1.102)$$

Thế màng chung có dạng như phương trình (1.90):

$$E_m = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(M)_{(1)}}{(M)_{(2)}}$$

Trường hợp trong màng sinh ra cặp ion giữa phức mang điện tích dương MX^+ với anion mang điện tích âm A^- , nếu dung môi cho màng là chất ít phân cực. Trong trường hợp này phương trình Nernst biểu diễn đổi với điện cực chọn lọc ion không thay đổi nhiều, chỉ thay đổi trong thành phần hằng số của phương trình (1.99).

Nếu như trong trường hợp nồng độ của cặp ion MA nhỏ hơn rất nhiều nồng độ của cặp ion MXA thì phương trình thế màng có dạng:

$$\Delta_1^n E = -\Delta E_{M^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(M^+)_{(1)} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{f_{M^+}^2 \cdot f_{MX^+} \cdot f_{MXA}}{f_X^2 \cdot f_{A^-}} \cdot \frac{C^0}{K_{MX} \cdot K_{MXA}} \right) \quad (1.103)$$

Nếu như trong dung dịch nghiên cứu có thêm ion cần (C^+) thì phương trình có dạng:

$$\begin{aligned} \Delta_1^n E = & -\Delta_m^n E_{M^+}^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln(M^+)_{(1)} + \frac{\beta_{CX} f_{MX^+}}{K_{MX} f_X} \cdot K_{Tr.d}(C)_{(1)} \right] \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \left[(M^+)_{(1)} + \frac{f_{M^+}}{f_{C^+}} K_{Tr.d}(C)_{(1)} \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\beta_{MX} f_X}{C^0 f_{M^+} f_{MX^+}} \right) \end{aligned} \quad (1.104)$$

Trong đó hệ số chọn lọc bằng:

$$\begin{aligned} k_{M^+, C^+} &= \left(\frac{\beta_{CX} f_{M^+} f_{MX^+}}{\beta_{MX} f_{C^+} f_{CX^+}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{Tr.d}(C)_{(1)} \\ K_{Tr.d}(C)_{(1)} &= \frac{k_{M^+, C^+}}{\left(\frac{\beta_{CX} f_{M^+} f_{MX^+}}{\beta_{MX} f_{C^+} f_{CX^+}} \right)^{\frac{1}{2}}} = k_{M^+, C^+} \cdot \left(\frac{\beta_{CX} f_{M^+} f_{MX^+}}{\beta_{MX} f_{C^+} f_{CX^+}} \right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1.105)$$

b. Trường hợp thứ hai trong màng có phức ($M - X$) và có dư chất mang ion (X)

Nếu như trong màng có lượng dư chất mang ion (cho dư thuốc thử tạo phức rất nhiều so với ion trung tâm M^+ thì lượng thuốc thử X tham gia vào tạo phức không đáng kể dẫn đến nồng độ chất mang không đổi). Phương trình biểu diễn thế màng trở nên phức tạp hơn nhưng vẫn có dạng chung như phương trình (1.91).

Nếu trường hợp ion cần xác định có điện tích +2 như Ca^{2+} và các kim loại kiềm thổ khác (M^{2+}) và ion ảnh hưởng có điện tích +1 (Na^+). Phương trình Nikolxki đối với thế điện cực chọn lọc ion có dạng:

$$E_{\text{Đecihi}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln[(M^+)^2 + k_{M^{2+}, C^+} \cdot (C^+)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.106)$$

Trong đó hệ số chọn lọc:

$$k_{M^{2+}, C^+} \cdot (C^+) = \frac{(\beta_{CX^+} \cdot C_X + \beta_{CX_2^-} \cdot C_X^2) \cdot K_{\text{Tr.đ}}^{\frac{1}{2}}}{2C^0 \cdot (\beta_{MX} \cdot C_X + \beta_{MX_2^-} \cdot C_X^2)} \quad (1.107)$$

Trong bảng 1.4 dưới đây trình bày các đặc điểm phân tích của một số điện cực chọn lọc ion.

Bảng 1.4. Các điện cực chọn lọc ion để xác định một số ion

1. Màng muối kết tủa

TT	Tính chất của màng	Ion cần xác định	Khoảng nồng độ tuyển tính (M)	Khoảng pH tối ưu	Ion cần	$\lg k_{M,C}$ (Hệ số chọn lọc)
1	Kết tủa $AgCl$	Cl^-	$1 \div 5 \cdot 10^{-5} M$	$2 \div 11$	CrO_4^{2-} PO_4^{3-} CO_3^{2-}	-4,3 -3,9 -4,2
2	Kết tủa $AgBr$	Br^-	$1 \div 5 \cdot 10^{-5} M$	$2 \div 12$	SCN^- S^{2-}	-3,0 -10,0
3	Kết tủa AgI	I^-	$1 \div 5 \cdot 10^{-7} M$	$3 \div 12$	Br^- Cl^- F^- SCN^-	-4 -5,4 -5,3 0,0
4	Kết tủa Ag_2S	S^{2-}			CN^- I^- anion khác	-3,2 -7,8 -10,7

2. Màng hỗn hợp muối

TT	Tên của màng	Ion cần xác định	Ion cản	$\lg k_{M,C}$ (Hệ số chọn lọc)
1	Hỗn hợp muối $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$	Br^-		
2	Hỗn hợp muối $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$	Ag^+		
3	Hỗn hợp muối $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$	Cu^{2+}		
4	Hỗn hợp muối $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$	Pb^{2+}	Cl^-	-3
5	Hỗn hợp muối $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$	Cd^{2+}		
6	Hỗn hợp muối $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCN}$	CN^-		
7	Hỗn hợp muối $\text{LaF}_3 + \text{CaF}_2$	F^-		

3. Màng đơn tinh thể

TT	Tên của màng	Ion cần xác định	Ion cản	$\lg k_{M,C}$ (Hệ số chọn lọc)
1	Tinh thể AgCl	Cl^-	OH^-	-1,1
			Br^-	2,9
			I^-	4,1
2	Tinh thể LaF_3	F^-		
	Tinh thể AgBr	Br^-	OH^-	-1,0
	Tinh thể AgI	I^-		
	Tinh thể Ag_2S	S^{2-}		

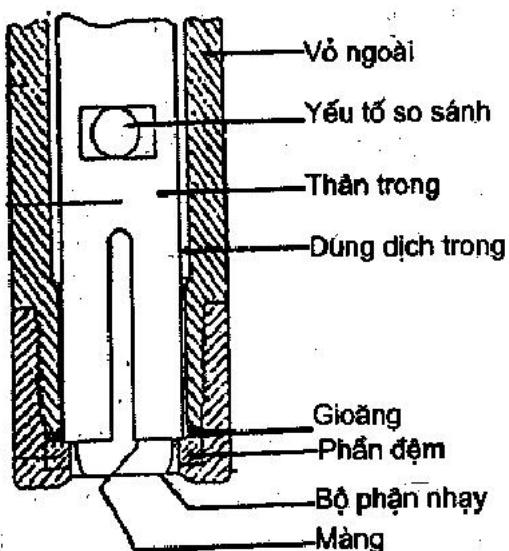
4. Màng lỏng

TT	Tên của màng	Ion cần xác định	Khoảng nồng độ tuyến tính (M)	Khoảng pH tối ưu	Ion cản	$\lg k_{M,C}$ (hệ số chọn lọc)
1	Crion	NO_3^-	$10^{-1} \div 10^{-5}$	$3 \div 10$	ClO_4^- I^- Br^- NO_2^- HCO_3^- Cl^- CO_3^{2-}	3 1,3 -0,9 -1,4 -2,0 -2,4 -3,7

TT	Tên của màng	Ion cần xác định	Khoảng nồng độ tuyến tính (M)	Khoảng pH tối ưu	Ion cần	$\lg k_{M,C}$ (hệ số chọn lọc)
2		Ca^{2+}	$10^{-1} \div 10^{-5}$	6 ÷ 8	Na^+ K^+ Mg^{2+}	-1,7 -1,7 -1,3
3		Ba^{2+}	$10^{-1} \div 10^{-5}$	6 ÷ 8	$\text{NH}_4^+, \text{Cs}^{2+}$ Na^+, K^+ $\text{Ca}^{2+}, \text{Li}^+$ $\text{Sr}^{2+}, \text{H}^+$	-2,5 -2,5 -3,7 -1,5

- Điện cực chọn lọc phân tử khí

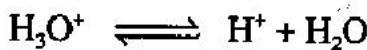
Cấu tạo: Điện cực chọn lọc với phân tử khí gồm có các bộ phận như trong hình 1.21.



Hình 1.21. Cấu tạo của điện cực chọn lọc phân tử khí

Nguyên tắc làm việc: Điện cực này làm việc dựa trên nguyên tắc cân bằng được thiết lập nhanh trên màng thẩm khí được ngăn cách giữa 2 dung dịch trong và ngoài màng. Chất khí ở dung dịch bên trong tham gia phản ứng hóa học sinh ra hoặc tiêu thụ một ion nào đó; ion này được xác định (đo) bằng điện cực chọn lọc ion.

Ví dụ: Điện cực SO_2 nhạy với khí sunfurơ được hòa tan trong dung dịch. Khí SO_2 khuếch tán qua màng cho đến lúc đạt cân bằng ở dung dịch trong. Khí SO_2 phản ứng với H_2O theo phản ứng:



Ion H^+ được xác định (đo) bằng điện cực thủy tinh đặt ở ngay sau màng.

Vì lượng H_2O (H^+) sinh ra tỉ lệ với nồng độ SO_2 nên thế cân bằng của điện cực được xác định theo biểu thức:

$$E_{cb} = K + 0,059 \lg [\text{SO}_2] \quad (1.108)$$

Biết E_{cb} dễ dàng tính nồng độ của khí sunfur:

$$\lg [\text{SO}_2] = \frac{E_{cb} - K}{0,059} \text{ ở } 25^\circ\text{C}, K \text{ là hằng số} \quad (1.109)$$

Người ta cũng tiến hành tương tự như trên để chế tạo các điện cực đo khí được trình bày trong bảng 1.5.

Bảng 1.5. Một số loại điện cực chọn lọc với khí

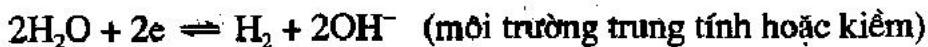
TT	Điện cực	Khí khuếch tán	Phản ứng xảy ra ở dung dịch bên trong	Ion sinh ra tỉ lệ với nồng độ khí	Điện cực đo và thế điện cực của nó
1	SO_2	SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$	H_3O^+ hay H^+	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059 \lg [\text{SO}_2]$
2	$\text{NO}_2 + \text{NO}$	NO_2	$2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	H_3O^+ hay H^+	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059 \lg [\text{NO}_2]$
3	NH_3	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	OH^-	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059 \lg [\text{NH}_3]$
4	H_2S	H_2S	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	S^{2-}	Điện cực màng muối Ag_2S hoặc $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{II}}$ $E_{cb} = K + 0,059 \lg [\text{S}^{2-}]$

TT	Điện cực	Khí khuếch tán	Phản ứng xảy ra ở dung dịch bên trong	Ion sinh ra tỉ lệ với nồng độ khí	Điện cực đo và thể điện cực của nó
5	CN ⁻ , HCN	HCN	$2\text{HCN} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	H ⁺	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059\lg[\text{HCN}]$
6	HCO ₃ ⁻ ; CO ₃ ²⁻	CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	H ⁺	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059\lg[\text{CO}_2]$
7	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{XO}^- + \text{X}^-$	H ⁺ , X ⁻	Thủy tinh $E_{cb} = K + 0,059\lg[\text{X}^-]$ hoặc màng tinh thể AgX

9. Chất điện lì trơ, chất điện hoạt và khoảng điện hoạt

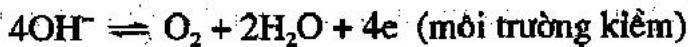
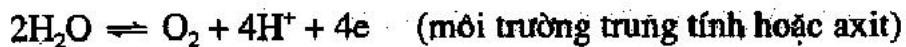
Dung môi cũng có thể tham gia phản ứng điện phân: Nước là dung môi được sử dụng nhiều nhất, nước tinh khiết có thể điện phân. Các phân tử dung môi là nước có thể đóng vai trò là chất khử hoặc chất oxi hoá.

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



Trong trường hợp nước là chất bị điện phân chính thì 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 sau:

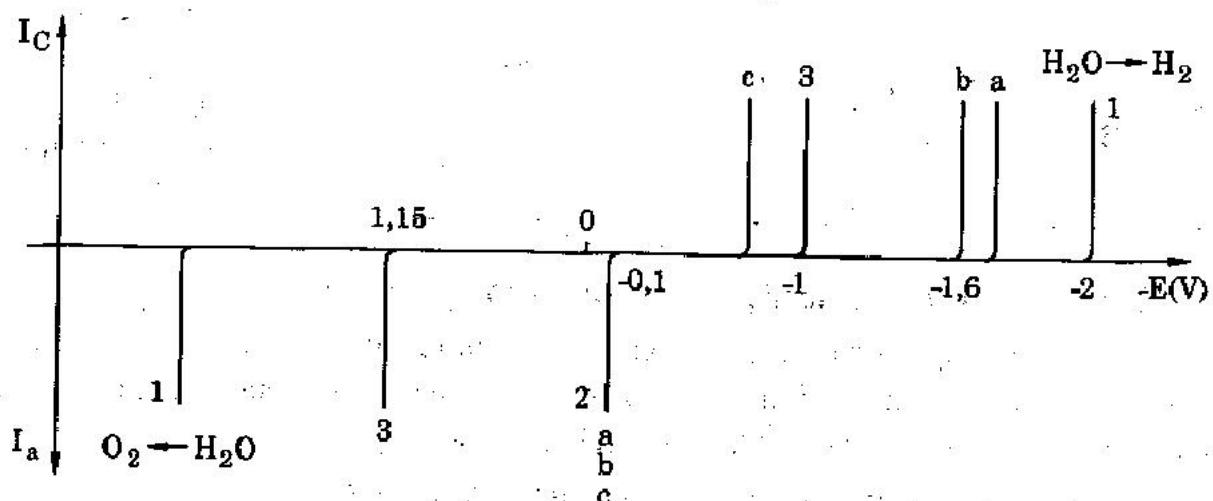


Cũng như dòng catot của nước khi điện phân, dòng anot rất lớn và không có giới hạn. Trong thực tế hai dòng catot, anot (trục tung) thẳng góc với trục thế (trục hoành); khoảng cách giữa hai dòng này tạo nên một khoảng cách gọi là **khoảng điện hoạt của nước** (hình 1.22).

Khoảng điện hoạt là khoảng thế được giới hạn bởi hai ranh giới mà người nghiên cứu không thể vượt qua. Xuất phát từ đó người ta chỉ có thể nghiên cứu điện hoá được trong khoảng điện hoạt có giá trị mới có ý nghĩa khoa học.

Khoảng điện hoạt của các dung môi khác nhau thì khác nhau; mỗi một dung dịch có một khoảng điện hoạt phụ thuộc vào bản chất của chất điện li trợ và bản chất của điện cực sử dụng.

Nếu chất điện li trợ trong dung dịch chứa ion NH_4^+ , Na^+ thì khoảng điện hoạt thu được chỉ đến ($-1,8\text{V}$) hoặc ($-1,9\text{V}$) vì ở các thế này ion kim loại kiềm phóng điện ($\text{Na}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Na}$). Trong môi trường axit, khoảng điện hoạt kết thúc ở thế dương hơn. Ví dụ nồng độ $\text{H}^+ 0,1\text{M}$.



Hình 1.22. Đường dòng thế và khoảng điện hoạt

1. Khoảng điện hoạt của nước.

2. Đối với điện cực Hg:

- $\text{NaCl}, \text{KCl} \dots$ trong môi trường trung tính hoặc kiềm $-0,1 \div -2,0\text{V}$.
- $\text{NaCl} + \text{NH}_4^+$ trong môi trường trung tính hoặc kiềm $-0,1 \div -1,8\text{V}$.
- $\text{H}^+ 0,1\text{M}$ có $-0,1 \div -0,7\text{V}$.

3. Đối với điện cực Pt, than... $1,15 \div -1,0\text{V}$.

Nếu dùng điện cực thuỷ ngân: khoảng điện hoạt bắt đầu từ $-0,1\text{V}$, vì ở thế này thuỷ ngân bị tan ra ($\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e$). Trong môi trường trung tính hoặc kiềm khoảng điện hoạt kết thúc ở $-2,0\text{V}$, nếu điện cực thuỷ ngân được nhúng trong dung dịch chất điện li trợ chứa ion NH_4^+ , Na^+ thì điểm kết thúc bị thu hẹp lại chỉ đến $-1,8\text{V}$, vì ở thế này các ion kim loại kiềm phóng điện ($\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$).

Trong môi trường axit, khoảng điện hoạt kết thúc ở thế dương hơn ($E_{k.thíc} > -1,8V$). Ví dụ với nồng độ $H^+ 0,1M$ thì khoảng điện hoạt kết thúc ở thế $-0,7V$ ($-0,7V > -1,8V$).

Nếu dùng điện cực than thuỷ tinh, điện cực graphit hoặc điện cực platin; khoảng điện hoạt được trải dài từ $+1,5V$ đến $-1,0V$. Biên giới phía phải ($-1,0V$) phụ thuộc vào môi trường (pH) và điện cực sử dụng, có thể phải thu hẹp lại.

Các nhà điện hoá định nghĩa:

- *Chất điện hoạt:* là những chất có đường dòng thế nằm trong khoảng điện hoạt được nghiên cứu.
- *Chất không điện hoạt hoặc chất điện li trơ:* là những chất có đường dòng thế nằm ngoài khoảng điện hoạt đang được nghiên cứu.

Chương 2

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN THẾ, CHUẨN ĐỘ ĐO THẾ

Mở đầu

Nội dung cơ bản của phương pháp chuẩn độ thể tích là sử dụng mắt để nhận biết sự đổi màu đột ngột của chất chỉ thị màu để phát hiện ra điểm dừng chuẩn độ, do thể tích thuốc thử tiêu tốn. Dựa vào thể tích tương đương tính được nồng độ của dung dịch cần xác định.

Phương pháp chuẩn độ đo thể tích có những *hạn chế* sau:

– Đôi khi không chọn được chỉ thị màu thích hợp để xác định điểm tương đồng đối với một số hệ chuẩn độ đo thể tích hoặc chọn được chỉ thị nhưng có chỉ số chuẩn độ (pT) khác xa với pH tương đương dẫn đến sai số lớn. Một vài trường hợp không chọn được chỉ thị phù hợp phải sử dụng “dung dịch đối chứng”.

– Dùng mắt để nhận biết, cho nên mắt không đủ nhạy để nhận ra sự đổi màu của các hệ có màu mạnh. Ngoài ra cấu tạo của mắt mỗi người không giống nhau dẫn đến phát hiện sự đổi màu đột ngột của chất chỉ thị theo sự chủ quan của mỗi người, dẫn đến đo thể tích tương đương sẽ khác nhau và xác định nồng độ của dung dịch nghiên cứu sẽ khác nhau.

– Phương pháp đo thể tích chỉ xác định được nồng độ lớn hơn $10^{-3}M$.

Chính vì có những hạn chế trên của phương pháp chuẩn độ thể tích mà các nhà nghiên cứu đã tìm ra phương pháp đo thể. Phương pháp chuẩn độ đo thể đã khắc phục được những hạn chế của phương pháp đo thể tích. Phương pháp chuẩn độ đo thể có khả năng thực hiện hầu hết những phép chuẩn độ trong phương pháp đo thể tích. Phương pháp đo điện thế đặc biệt ưu việt đối với dung dịch đặc, có màu sẫm và nồng độ của chất cần xác định nhỏ tới cỡ $10^{-5}M$.

1. Các điều kiện cần thiết cho phép chuẩn độ đo thể

Muốn thực hiện phép chuẩn độ đo thể cần phải có những điều kiện sau:

1. Phải có một phản ứng hóa học định lượng xảy ra giữa thuốc thử với dung dịch chuẩn độ. Phản ứng này phải xảy ra nhanh, hoàn toàn và đúng với hệ số hợp thức.
2. Phải chọn được điện cực chỉ thị thích hợp.
3. Phải có ít nhất 1 phản ứng chỉ thị. Phản ứng chỉ thị phải là hệ nhanh, có nghĩa là phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực chỉ thị, nhưng lượng

chất tham gia vào phản ứng chỉ thị phải nhỏ hơn rất nhiều so với lượng chất tham gia vào phản ứng chuẩn độ.

4. Phép chuẩn độ phải có bước nhảy pH hay thế trên đường chuẩn độ $pH = f(V_{TR})$ hoặc $E = f(V_{TR})$. Bước nhảy thế phải có độ lớn đủ phát hiện (cỡ vài chục milivon) để đảm bảo thế lớn hơn thế khuếch tán trong điều kiện chuẩn độ.

Nếu chất tham gia phản ứng chỉ thị là thuốc thử hoặc chất cần xác định nồng độ hay sản phẩm của phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định thì thế đo được sẽ thay đổi trong suốt quá trình thêm dần thể tích thuốc thử vào dung dịch chất cần xác định nồng độ. Điểm tương đương được xác định dựa vào một trong các đồ thị sau: $E = f(V_{TR})$, $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V_{TR})$, $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f(V''_{TR})$ hoặc $pH = f(V_{TR})$, $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_{TR})$,

$$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2} = f(V''_{TR}).$$

2. Phân loại phương pháp chuẩn độ đo thế

Phương pháp chuẩn độ điện thế là đo thế (sức điện động) của nguyên tố galvani trong dung dịch chuẩn độ khi thêm dần từng phần thuốc thử (chất chuẩn) vào. Giá trị thế này ở gần điểm tương đương tương đối lớn cho nên sai số mắc phải nhỏ, dẫn đến phương pháp có độ chính xác cao. Ngoài ra, khi chuẩn độ đo thế không cần biết giá trị thế điện cực so sánh và sự thay đổi thế khuếch tán lỏng. Phương pháp chuẩn độ đo thế được chia thành 2 loại:

1. Chuẩn độ đo thế khi cường độ dòng bằng không ($I = 0$) là phương pháp phổ biến.

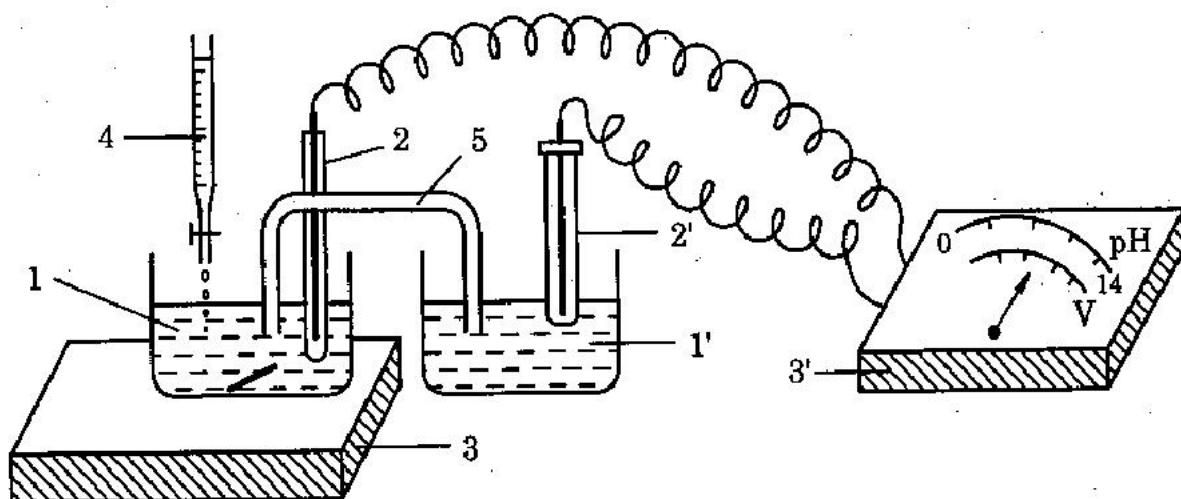
2. Chuẩn độ đo thế khi cường độ dòng không đổi và khác không. Phương pháp này ít được sử dụng.

3. Dụng cụ, thiết bị và cách tiến hành

Để thực hiện chuẩn độ theo phương pháp đo thế cần phải có 3 bộ phận, trong mỗi bộ phận có các dụng cụ sau:

1. Cốc chuẩn độ chứa dung dịch chất cần xác định nồng độ.
2. Bộ điện cực gồm hai điện cực, một điện cực so sánh và một điện cực chỉ thị.
3. Máy: gồm có máy khuấy từ và máy pH-meter vừa có thang đo pH (vạch trên) vừa có thang đo thế (vạch dưới).

Ngoài ra còn có buret chứa dung dịch thuốc thử (dung dịch chuẩn), cốc để cầm điện cực so sánh và cầu nối chứa muối tro KCl hoặc KNO₃ trong aga – aga (thạch). Thiết bị để thực hiện phép chuẩn độ đo thế được trình bày trong hình 2.1.



Hình 2.1. Thiết bị để chuẩn độ đo thể

- | | | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 1. Cốc chuẩn độ | 1'. Cốc để điện cực so sánh | 2. Điện cực chỉ thị |
| 2'. Điện cực so sánh | 3. Máy khuấy từ | 3'. Máy đo pH |
| 4. Buret | 5. Cầu nối chứa muối KNO ₃ | |

Cách tiến hành: Dùng pipet lấy chính xác Vml dung dịch nghiên cứu cần xác định nồng độ cho vào cốc chuẩn độ (1) và lấy V'ml dung dịch KNO₃, 0,1M cho vào cốc hai (1'). Đặt cốc chuẩn độ lên máy khuấy, nhẹ nhàng thả con tơ vào cốc chuẩn độ. Cắm 2 chốt nối dây dẫn của 2 điện cực vào máy đo pH. Bật máy đo, đọc giá trị pH hoặc thể khi chưa cho thuốc thử vào. Sau đó cứ sau mỗi lần cho từng Vml dung dịch thuốc thử vào dung dịch nghiên cứu, bật máy khuấy từ cho khuấy cỡ 1 – 2 phút tắt máy khuấy, đọc và ghi giá trị pH hoặc thể (E) trên thang của máy đo pH theo giá trị thể tích thuốc thử thêm vào.

Chú ý: Lúc đầu ta cho dung dịch thuốc thử nhanh, từng ml mỗi lần, đến gần điểm tương đương cho từng ít một cỡ 0,1ml và phải đợi (khuấy cho đều) để cân bằng được thiết lập ổn định sẽ cho giá trị pH hoặc thể điện cực không đổi (độ lệch không lớn hơn vài milivon trong một phút).

4. Cách xác định điểm tương đương

Để xác định điểm tương đương trong chuẩn độ đo thể có thể sử dụng các phương pháp sau:

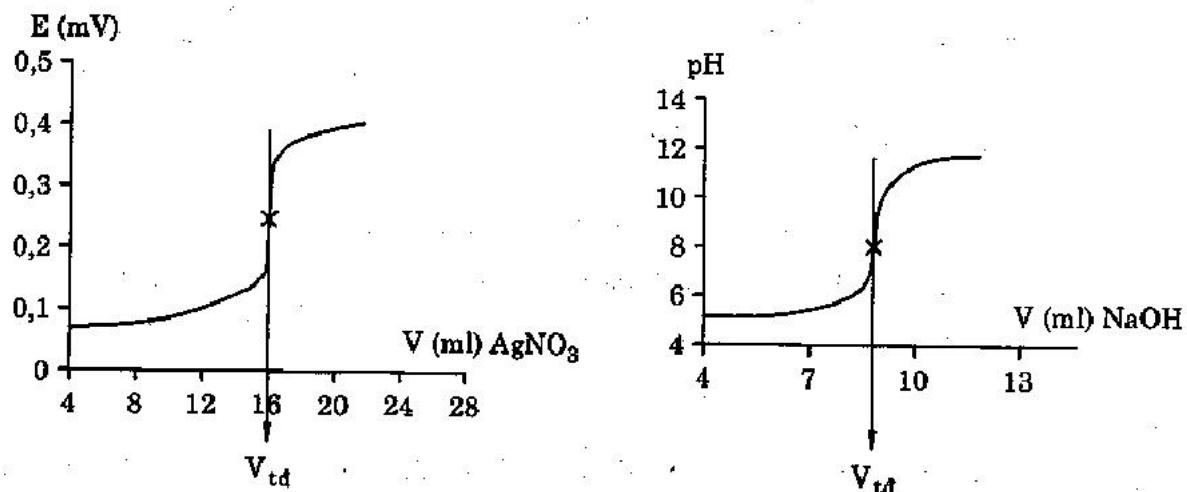
- Phương pháp đồ thị;
- Phương pháp giải tích.

4.1. Xác định thể tích tương đương bằng phương pháp đồ thị

Trong phương pháp đồ thị, xác định điểm tương đương có thể sử dụng 1 trong 3 cách sau:

4.1.1. Xác định thể tích tương đương qua điểm uốn $E(pH) = f(V_{T\bar{T}})$

Người ta vẽ đồ thị thể hiện sự phụ thuộc E (hoặc pH) vào V thuốc thử, có nghĩa $E(pH)$ là hàm số của thể tích $V_{T\bar{T}}$: $E(pH) = f(V_{T\bar{T}})$ (hình 2.2):



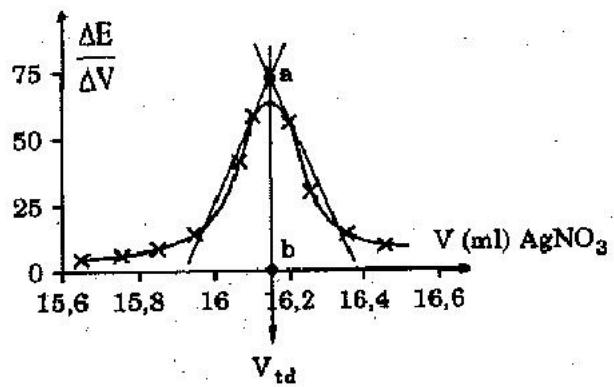
Hình 2.2. Sơ đồ hai đồ thị xác định điểm uốn

Trên đường chuẩn độ thể hiện sự phụ thuộc pH hay thế (E) của điện cực chỉ thị vào thể tích thuốc thử thấy xuất hiện điểm uốn; ở tại điểm này sự thay đổi pH hay thế theo thể tích thuốc thử đạt cực đại. Điểm tương đương (thể tích tương đương) ở tại đây được xác định bằng cách từ điểm uốn kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trục hoành ($V_{T\bar{T}}$) ở vị trí thể tích tương đương (V_{Td}).

4.1.2. Xác định thể tích tương đương qua cực trị của đường $\frac{dE}{dV}$ hoặc $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_{T\bar{T}})$

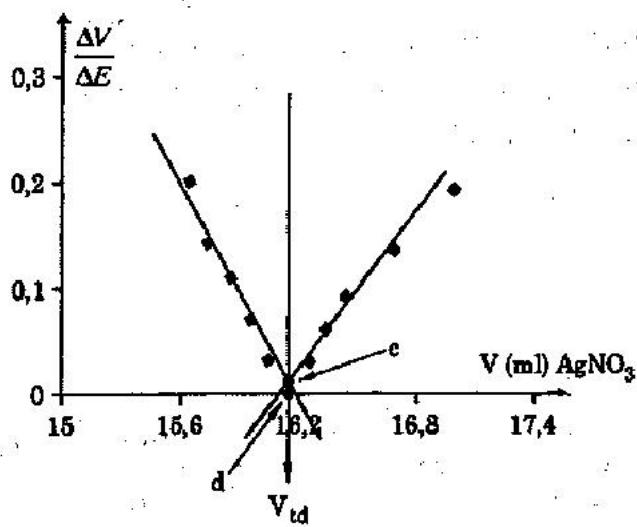
Dựa vào kết quả chuẩn độ trên, người ta tính ΔV , ΔE , ΔpH , hoặc V , $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, $\frac{\Delta V}{\Delta E}$. Sau đó vẽ đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ hoặc $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ là sự thay đổi của thế hay (pH) vào thể tích từng phần của thuốc thử.

Đồ thị được thể hiện ở hình 2.3:



Hình 2.3. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ hoặc $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ vào thể tích từng phần của thuốc thử

Xác định V_{td} tương đương bằng cách kẻ 2 đường tiếp tuyến với hai phía của cạnh hình chuông, hai tiếp tuyến này cắt nhau tại điểm a. Từ a kẻ đường thẳng song song với trục tung cắt trục hoành (V_{tt}) ở b. Điểm b chính là giá trị V_{td} .



Hình 2.4. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta V}{\Delta E}$ hoặc $\frac{\Delta V}{\Delta pH}$ vào V thuốc thử, hay đường cong Gran

Nhà nghiên cứu G. Gran thay đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ bằng $\frac{\Delta V}{\Delta E}$ hoặc $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ bằng $\frac{\Delta V}{\Delta pH}$.

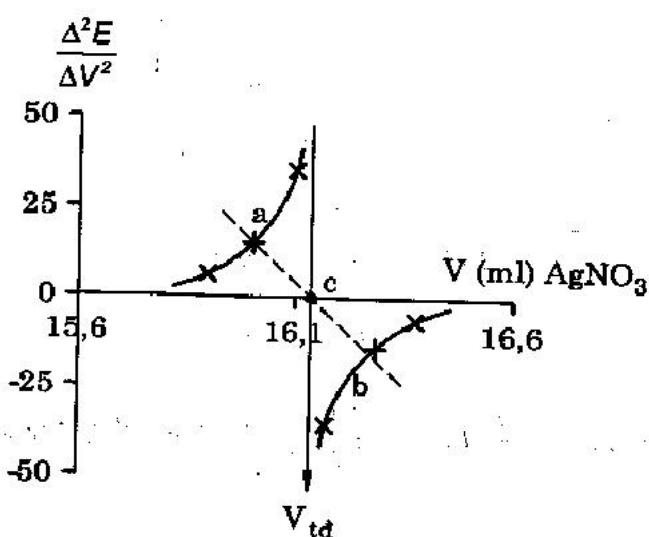
Sự thay đổi từng phần của thuốc thử trên thế (E) hay pH vào thể tích của thuốc thử, được thể hiện trên hình 2.4. Đường cong này được mang tên ông là *đường cong Gran*. Cơ sở của đường cong này là dựa vào hiện tượng trước và sau điểm tương đương trong chuẩn độ đo thế giá trị $\frac{\Delta V}{\Delta E}$ hoặc $\frac{\Delta V}{\Delta pH}$ phụ thuộc tuyến tính vào sự

thay đổi thể tích dung dịch thuốc thử. Từ các kết quả thực nghiệm đo được, tính các giá trị $\frac{\Delta V}{\Delta E}$, V''_{TT} , sau đó thể hiện sự phụ thuộc này trên đồ thị, thu được 2 đường thẳng, hai đường này sẽ cắt nhau tại một điểm (c). Từ c kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trục hoành tại vị trí (d) ứng với giá trị V_{tg} .

Sử dụng đường cong Gran để xác định thể tích tương đương vì xác định theo kiểu này có độ chính xác cao, ngoài ra không đòi hỏi phải chuẩn độ đến điểm tương đương (vì gần điểm tương đương có sự trồi thế là do cân bằng ở đây thiết lập rất chậm).

4.1.3. Xác định thể tích tương đương qua đường tiệm cận của đường $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f(V''_{\text{TT}})$

Lấy đạo hàm bậc hai của $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ hoặc $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ sẽ được $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ (hoặc $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$) vào V''_{TT} ; trên đồ thị sẽ có hai đường cong đối xứng nhau qua trục hoành. Thể tích thuốc thử tại điểm tương đương chính là đường thẳng tiệm cận song song với trục tung, cách đều hai điểm a, b của 2 đường cong cắt trục hoành ở điểm c. Đó chính là giá trị V_{tg} được thể hiện trên hình 2.5.



Hình 2.5. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ hoặc $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ vào ($V'' = V$)

Nhược điểm của phương pháp xác định V_{tg} bằng đồ thị là mang tính chất chủ quan vì từ đồ thị đóng xuống trục hoành tìm điểm cắt chính là điểm tương đương – tương ứng với thể tích tương đương. Độ chính xác của giá trị thể tích tương đương

phụ thuộc vào người vẽ và cách vẽ đồ thị. Nhiều sinh viên trong cùng một nhóm thí nghiệm vẽ đồ thị với cùng một số liệu sẽ cho kết quả V_{Td} khác nhau. Nhưng sự sai khác về thể tích không lớn lắm cũng không đáng kể, có thể chấp nhận được.

4.2. Xác định thể tích tương đương bằng phương pháp giải tích

Nội dung của phương pháp này dựa vào kết quả đo được bằng thực nghiệm sau đó tính ΔV , ΔE , V' , $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ và $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ hoặc $\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$... kẻ bảng như sau:

TT	V	ΔV	E(pH)	$\Delta E(\Delta pH)$	$V' = \frac{V_n + V_{n+1}}{2}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$V'' = \frac{V'_n + V'_{n+1}}{2}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$

Trong đó:

$$\Delta V = V_{n+1} - V_n; \Delta E = E_{n+1} - E_n; \Delta pH = pH_{n+1} - pH_n$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_{n+1} - E_n}{V_{n+1} - V_n}; V' = \frac{V_n + V_{n+1}}{2}$$

$$\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_i = \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_{n+1} - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_n \text{ với } V'' = \frac{V'_n + V'_{n+1}}{2} = V$$

Nhìn vào các giá trị tính được trong bảng ta thấy cơ sở của phương pháp khi đạo hàm bậc hai ($\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$) của đường chuẩn độ sẽ đạt giá trị bằng không thì trước và sau điểm đạo hàm bậc hai bằng không đó đạo hàm bậc hai đổi dấu (có dấu khác nhau). Điểm này chính là điểm tương ứng với giá trị đạo hàm bậc nhất có giá trị cực đại và $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$, đó chính là thể tích thuốc thử (V_{Td}) tương ứng với điểm tương đương gọi là V_{Td} .

Giá trị V_{Td} được tính theo công thức sau:

$$V_{T.d} = V_{T.Td} + \Delta V \cdot \frac{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_{T.Td} - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_{T.d}}{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_{T.Td} - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_{S.T.d}} \quad (2.1)$$

Phương pháp xác định thể tích tương đương bằng phương pháp tính toán mang tính khách quan hơn phương pháp đồ thị, nhưng phức tạp do phải tính toán nhiều giá trị để nội suy tới thể tích tương ứng với $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$. Ngoài ra, nhược điểm của phương pháp này là điểm tương đương của phép chuẩn độ trùng với cực trị trên đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V_{T.T})$, chỉ đúng cho trường hợp chuẩn độ đối xứng.

Ví dụ chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} hoặc Cl^- (Br^- , I^-) bằng Ag^+ vì chúng có phản ứng chuẩn độ xảy ra với các hệ số hợp thức 1 : 1. Trong các trường hợp chuẩn độ không đối xứng (hệ số hợp thức không bằng nhau) như chuẩn độ Fe^{2+} bằng MnO_4^- hoặc Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ vì chúng có đường cong chuẩn độ không đối xứng dẫn đến điểm tương đương không trùng với điểm cực đại trên đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V_{T.T})$. Nhưng sự khác nhau giữa giá trị thế khi $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ đạt cực đại và giá trị thế tại điểm tương đương (tính theo lí thuyết) là không đáng kể, cho nên có thể bỏ qua.

Bằng phương pháp đồ thị hoặc tính toán xác định điểm tương đương tính được giá trị thế tích tương đương ($V_{T.d}$) của thuốc thử (dung dịch chuẩn), từ đó dễ dàng tính nồng độ của dung dịch nghiên cứu, xuất phát từ quy tắc đương lượng:

$$Sdl(X) = Sdl(TT) \Rightarrow C_X^N = \frac{(C^N \cdot V_{T.d})_{TT}}{V_X} \quad (2.2)$$

5. Một số phương pháp chuẩn độ đo thế

Người ta thường sử dụng 4 loại phản ứng sau đây trong phương pháp chuẩn độ đo thế:

- | | |
|------------------|--------------|
| 1. Axit – bazơ | 2. Phức chất |
| 3. Oxi hoá – khử | 4. Kết tủa |

Sau đây xét từng trường hợp cụ thể và chi tiết.

5.1. Chuẩn độ axit – bazơ

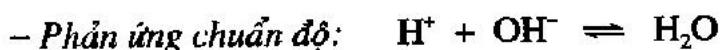
Phương pháp chuẩn độ điện thế axit – bazơ được sử dụng nhiều nhất trong các loại chuẩn độ đo thế khác, sử dụng trong các môi trường không nước và trong dung dịch có màu đậm và cả các dung dịch có độ đục cao là nhờ vào ưu thế của điện cực thuỷ tinh, điện cực calomen và máy đo pH. Giữa giá trị pH của dung dịch nghiên cứu và thế của điện cực chỉ thị (hiđro, thuỷ tinh, ...) có sự phụ thuộc tuyến tính.

Các dụng cụ sử dụng để đo pH trong phương pháp chuẩn độ đo điện thế axit – bazơ đều được hiệu chỉnh trực tiếp theo đơn vị pH. Trong phương pháp chuẩn độ này, người ta thường đo, ghi giá trị pH phụ thuộc vào lượng chất chuẩn (thể tích dung dịch thuốc thử chuẩn) sau khi đã thêm vào hơn là theo dõi sự thay đổi thể của điện cực sau khi đã thêm thuốc thử chuẩn vào.

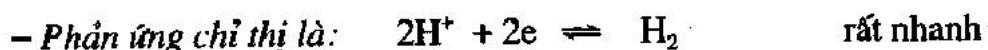
5.1.1. Điều kiện để chuẩn độ axit – bazơ bằng phương pháp đo thế

Sử dụng phương pháp đo thế để chuẩn độ axit mạnh, bazơ mạnh, axit yếu, bazơ yếu, đa axit và đa bazơ. Cũng như phương pháp chuẩn độ đo thể tích độ chính xác của phương pháp phụ thuộc vào nồng độ (C) và hằng số phân li axit (K_a) hay hằng số phân li bazơ (K_b), nhưng đối với phương pháp chuẩn độ đo thế nếu $K_C = 10^{-11}$ sai số mắc phải cỡ 3% và $K_C = 10^{-10}$ sai số mắc phải cỡ 0,3%. Nếu như chuẩn độ axit axetic ($pK_a = 4,76$) thì có thể chuẩn độ đến nồng độ $10^{-5} \div 10^{-6} M$ vẫn đảm bảo độ chính xác, còn đối với đa axit như H_3PO_4 có $pK_1 = 2,23$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,32$, nếu theo điều kiện ($\frac{pK_n}{pK_{n+1}} \geq 5$) thì đối với axit H_3PO_4 sẽ

thoả mãn, như vậy có thể chuẩn độ chính xác từng nắc riêng rẽ axit H_3PO_4 . Một điều đáng quan tâm ở đây là có thể chuẩn độ axit H_3PO_4 được cả đến nắc ba ($\frac{pK_2}{pK_3} = 5,11 > 5,0$) mà điều này phương pháp chuẩn độ đo thể tích không tiến hành được.



– Điện cực chỉ thị: Có thể sử dụng một trong các loại điện cực sau: điện cực thủy tinh, hiđro, quinhiđron và điện cực $Sb|Sb_2O_3$.

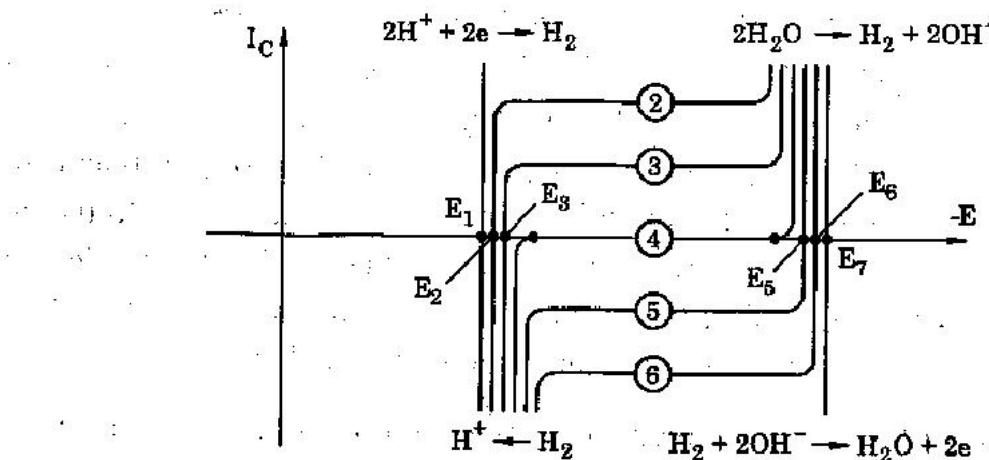


5.1.2. Bản chất của bước nhảy thế khi chuẩn độ axit – bazơ dùng điện cực chỉ thị là điện cực hiđro hoặc thủy tinh

Mặc dù trong phương pháp chuẩn độ đo thế đối với trường hợp axit – bazơ người ta đo, ghi giá trị pH phụ thuộc vào thể tích dung dịch thuốc thử chuẩn thêm vào hơn là giá trị pH theo sự thay đổi thể của điện cực, nhưng vẫn cần phải làm rõ bản chất của bước nhảy thế qua việc nghiên cứu sự biến thiên của các đường dòng thế trong quá trình chuẩn độ. Dựa vào sự biến thiên của các đường này sẽ biết được giá trị bước nhảy thế bằng hiệu điện thế của các cặp đường nào.

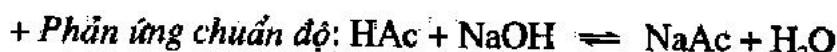
Ví dụ: Chuẩn độ 10,0ml dung dịch axit axetic (HAc) C_x bằng dung dịch chuẩn NaOH 10^{-4} M. Dùng điện cực so sánh là calomen bão hòa và điện cực chỉ thị là điện cực hidro, hai điện cực này được nối vào máy đo pH.

Sau khi đo, ghi được các giá trị dòng phụ thuộc vào thế trong quá trình chuẩn độ, sự biến thiên của các đường dòng thế được biểu diễn như hình 2.6.

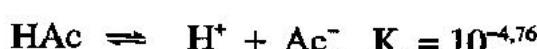


Hình 2.6. Sự biến thiên các đường dòng thế khi thêm NaOH vào HAc

- Trước điểm tương đương:



Tại thời điểm trước tương đương thường thiếu thuốc thử NaOH, dư HAc



Lúc này hệ gồm có: H^+ , HAc, H_2O , Na^+ , Ac^- .

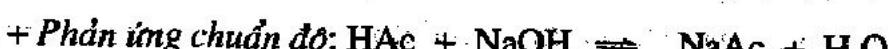
+ Đo được thế cân bằng E_1, E_2, E_3 của hệ:



$$E_{1,2,3} = 0,059 \lg [\text{H}^+] \quad (2.3)$$

Trong đó E , là thế cân bằng ứng với hệ dư 0,1% H^+ .

- Tại điểm tương đương:



Có bao nhiêu số đương lượng của HAc tác dụng vừa đủ với bấy nhiêu số đương lượng của NaOH; hệ lúc này chỉ có $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+, \text{Ac}^-$.

+ Không đo được thế cân bằng và nếu có đo được cũng không ổn định.

- Sau điểm tương đương:



Sau điểm tương đương HAc đã hết, dư NaOH:



Hệ lúc này gồm có OH^- , H_2O , Na^+ , Ac^- .

+ Đo được thế cân bằng E_5 , E_6 , E_7 của hệ rất nhanh:



Trong đó E_5 là thế cân bằng ứng với hệ dư 0,1% OH^- .

Vậy bản chất của bước nhảy thế trong trường hợp này là hiệu điện thế của sự biến thiên đường dòng thế E_5 và E_3 :

$$\Delta E = E_5 - E_3 \quad (2.5)$$

5.1.3. Ví dụ chuẩn độ axit axetic bằng NaOH

5.1.3.1. Cách tiến hành

Chuẩn độ 10,0ml axit axetic (HAc) bằng NaOH 0,01N. Chọn điện cực kép bên trong gồm 2 điện cực, điện cực so sánh là điện cực calomen và điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh. Nhúng điện cực kép vào dung dịch HAc cần chuẩn độ. Nối điện cực kép với máy đo pH do hãng Tōa (Nhật Bản) sản xuất với màn hình tinh thể lỏng (hiện số), bật máy khuấy từ và tiến hành chuẩn độ. Kết quả đo và tính toán các giá trị được thể hiện trong bảng 2.1. (Thí nghiệm này được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa Phân tích Trường ĐHSP Hà Nội tháng 11/2007).

Bảng 2.1. Kết quả chuẩn độ đo thế (pH) xác định nồng độ HAc bằng NaOH 0,01M

TT	V_{NaOH}	ΔV	pH	ΔpH	V'	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta \text{pH}}$	V''	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
1	0		3,37						
2	7,8		5,86						
	0,2		0,15	7,9	0,75	1,333			
3	$V = 8,0$		6,01				$V = V''$	$V'' = 8,0$	0,05
	0,2		0,16	8,1	0,80	1,25			
4	8,2		6,17					8,2	0,45
	0,2		0,25	8,3	1,25	0,8			
5	8,4		6,41					8,4	2,35
	0,2		0,71	8,5	3,55	0,282			

TT	V_{NaOH}	ΔV	pH	ΔpH	V'	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$	V''	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$		
			(2)	(3)		(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
6	8,6		7,12							8,6	8,0
		0,2		2,31	8,7	11,55	0,087				
7	8,8		9,43							8,8	-8,2
		0,2		0,67	8,9	3,35	0,299				
8	9,0		10,10							9,2	-2,05
		1		1,30	9,5	1,30	0,769				
9	10		11,40							10	-0,95
		1		0,35	10,5	0,35	2,875				
10	11		11,751							11	-0,18
		1		0,17	11,5	0,17	5,822				
11	12		11,92								

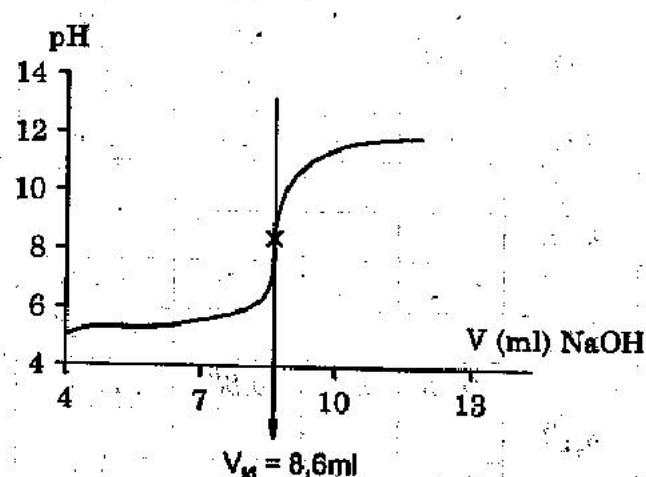
5.1.3.2. Cách xác định điểm tương đương bằng phương pháp chuẩn độ điện thế

Có thể xác định điểm tương đương trong chuẩn độ axit – bazơ bằng phương pháp đồ thị và phương pháp giải tích.

a. Xác định V tương đương theo phương pháp đồ thị

– Dựa vào điểm uốn của đường cong $pH = f(V_{TT})$

Vẽ sự phụ thuộc pH ở cột 4 vào V_{NaOH} ở cột 2 được:

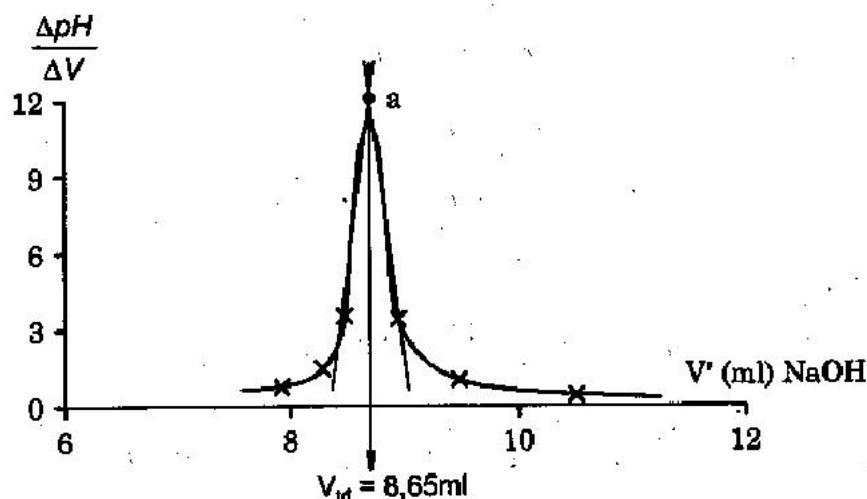


Hình 2.7.a. Sự phụ thuộc pH vào V_{NaOH}

Xác định điểm tương đương (thể tích tương đương) bằng cách từ điểm uốn kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trực hoành (V_{NaOH}) ở vị trí 8,6ml – đó chính là thể tích tương đương ($V_{Td} = 8,6ml$).

– Dựa vào cực trị của $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V'_{NaOH})$:

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ ở cột (7) vào V'_{NaOH} ở cột (6) được:



Hình 2.7.b. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ vào V'_{NaOH}

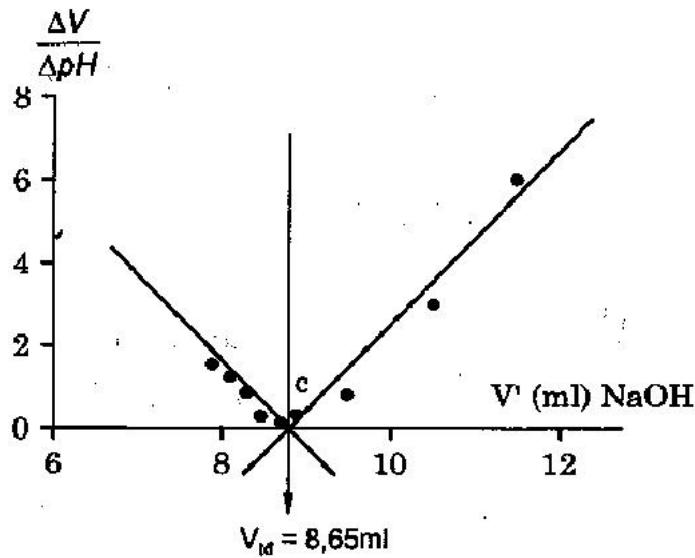
Xác định V_{Td} tương đương bằng cách kẻ đường tiếp tuyến với hai phía của 2 cạnh hình chuông, hai tiếp tuyến này cắt nhau tại điểm a. Từ a kẻ đường thẳng song song với trục tung cắt trực hoành (V_{Td}) ở 8,65ml. Điểm 8,65ml chính là giá trị $V_{Td} = 8,65ml$.

– Sử dụng đường cong Gran

Thường sử dụng đường cong Gran để xác định điểm tương đương từ đó tính V_{Td} .

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta V}{\Delta pH}$ ở cột (8) vào V'_{NaOH} ở cột (6) được đồ thị như hình 2.7c.

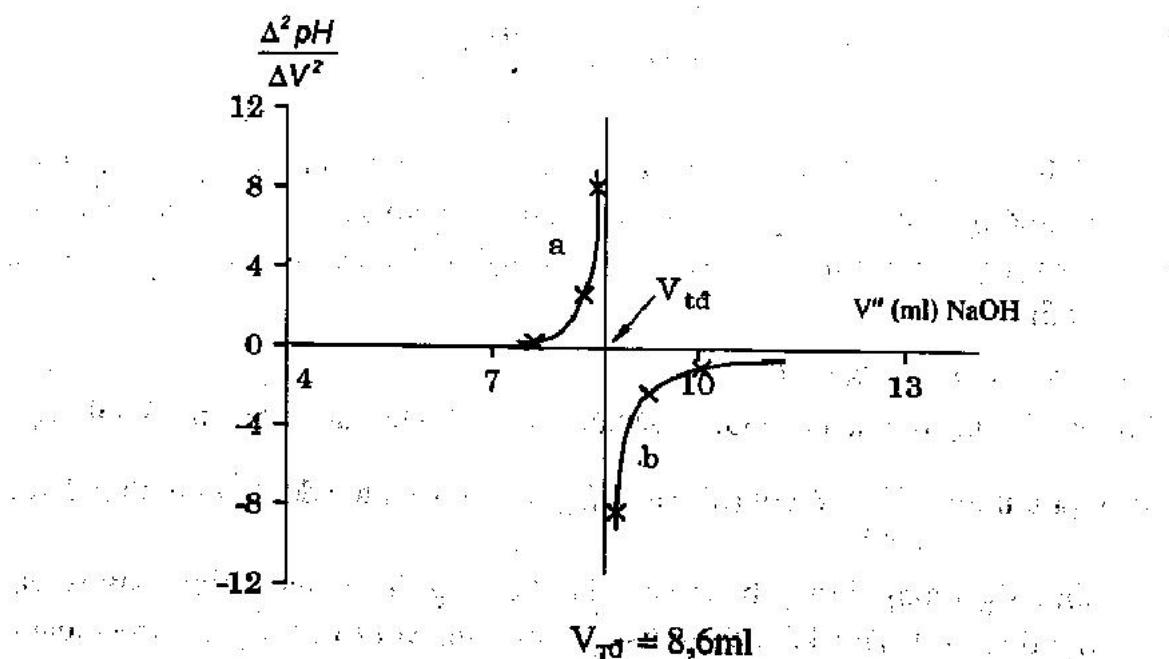
Xác định V_{Td} tương đương bằng cách kẻ 2 đường thẳng, hai đường này sẽ cắt nhau tại một điểm (c). Từ c kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trực hoành tại vị trí 8,65ml, đó chính là $V_{Td} = 8,65ml$.



Hình 2.7.c. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta pV}{\Delta pH}$ vào V'_{NaOH}

- Dựa vào đường tiệm cận của $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} = f(V''_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}})$:

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ ở cột (10) vào V_{NaOH} ở cột (9) được:



Hình 2.7.d. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ vào V_{NaOH}

Xác định V_{T_d} tương đương bằng cách kẻ đường thẳng tiệm cận song song với trục tung, cách đều hai đường cong a và b cắt trục hoành ở điểm 8,6ml. Đó chính là giá trị $V_{T_d} = 8,6\text{ml}$.

b. Xác định điểm tương đương theo phương pháp giải tích

Để xác định chính xác V tương đương có thể sử dụng phương pháp giải tích như sau:

- Tính các đại lượng biến thiên:

$$\left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{V_n} = \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{V_{n+1} - V_n} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{V_1} = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{V_2 - V_1} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} & \text{- Tính biến thiên: } \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_N = \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{N+1} - \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_N \\ & \text{Trong đó } \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_N = \frac{\text{pH}_n - \text{pH}_{n-1}}{V_n - V_{n-1}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} & \text{và } \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{N+1} = \frac{\text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n}{V_{n+1} - V_n} \quad (2.10) \\ & \Rightarrow \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_I = \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{II} - \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_I \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Trong đó: } \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_I = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{V_2 - V_1} \quad (2.11) \\ & \text{và } \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \right)_{II} = \frac{\text{pH}_3 - \text{pH}_2}{V_3 - V_2} \quad (2.12) \end{aligned}$$

- Điểm tương đương được xác định bằng phương pháp "Nội suy" tới thể tích tương ứng:

- Tính V_{NaOH} tại điểm tương đương theo phương pháp giải tích và tính nồng độ của axit axetic:

Tính V_{NaOH} tại điểm tương đương:

Nội suy V_{NaOH} tương đương nằm trong khoảng $8,60 \rightarrow 8,80\text{ml}$, thì $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} = 0$

và đổi dấu:

$$V_6 = 8,60 \text{ ml} \rightarrow \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_6 = 8,0 ;$$

$$V_7 = 8,80 \text{ ml} \rightarrow \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_7 = -8,2$$

Ứng với sự biến thiên $V_6 \rightarrow V_7 : 0,20 \text{ ml}$

Thì biến thiên $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ là $8,0 - (-8,2) = 16,20$

$$\text{Vậy } \Delta V_x = ? \text{ để } \frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} = 8,0 \div 0,0; \Delta V_x = \Delta V \frac{8,0}{8,0 - (-8,2)} = 0,2 \cdot \frac{8}{16,2}$$

$$\Delta V_x = 0,2 \cdot 0,4938 = 0,09876 \text{ ml} \approx 0,099 \text{ ml};$$

$$V_{\text{T.d}} = V_6 + \Delta V_x = 8,6 + 0,099 = 8,699 \text{ ml}$$

Hoặc: $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} = 0$, trước và sau điểm tương đương có sự đổi dấu.

Tính $V_{\text{Tương đương NaOH}} = ?$

$V_{\text{Tương đương NaOH}}$ tại thời điểm $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} = 0$. Như vậy $V_{\text{T.d}}$ nằm trong khoảng 2 giá trị từ $+8$ đến $-8,2$ ($6 \rightarrow 7$) tương ứng với thể tích từ $8,6 \text{ ml}$ đến $8,8 \text{ ml}$ thì giá trị $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ đổi dấu, vậy áp dụng công thức tính:

$$V_{\text{T.d}} = V_6 + \Delta V \frac{\left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_6 - \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_{\text{T.d}}}{\left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_6 - \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_7} \quad (2.14)$$

$$V_{\text{Tương đương (NaOH)}} = 8,60 + 0,2 \cdot \frac{8,0}{8,0 - (-8,2)} = 8,699 \text{ ml}$$

Tính nồng độ của axit axetic:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{V_{\text{T.d}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{8,699 \cdot 0,15}{10} = 0,1305 \text{ M}$$

$$\text{Đáp số: } V_{\text{T.d}} = 8,699 \text{ ml} \approx 8,70 \text{ ml}; C = 0,1305 \text{ M}$$

5.2. Chuẩn độ tạo phức chất

5.2.1. Nội dung

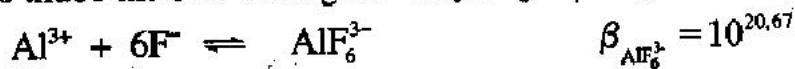
Phối tử etylenediamintetraaxetic (kí hiệu là EDTA hay H_4Y) ít tan trong nước, vì vậy thường dùng dưới dạng muối dinatri Na_2H_2Y , gọi là complexon III (nhưng vẫn quen được gọi là EDTA).

Etylenediamintetraaxetic tạo phức có độ bền cao với các ion kim loại một, hai, ba, bốn... điện tích. Trong hầu hết các phản ứng tạo phức xảy ra theo tỉ lệ ion kim loại : phối tử = 1 : 1. Rất tiếc rằng số các chất chỉ thị kim loại (như eriocrom đen T, murexit) không có nhiều. Nhiều trường hợp chuẩn độ thể tích bằng phương pháp chuẩn độ phức chất để xác định nồng độ của các ion kim loại không chọn được chỉ thị kim loại thích hợp thì người ta chuyển sang sử dụng phương pháp chuẩn độ đo thể. Như vậy chỉ thị điện thế đã cho phép mở rộng phạm vi ứng dụng của phương pháp chuẩn độ tạo phức.

Trong trường hợp tất cả các chất tham gia phản ứng là chất không điện hoạt, nhưng phối tử tham gia phản ứng với một chất thứ hai tạo thành sản phẩm của phản ứng. Sản phẩm tạo thành này là chất điện hoạt, phản ứng phụ này xảy ra sau phản ứng chính.

Ví dụ 1: Chuẩn độ Al^{3+} bằng NaF :

Khi cho thuốc thử NaF xuống Al^{3+} xảy ra phản ứng chuẩn độ:

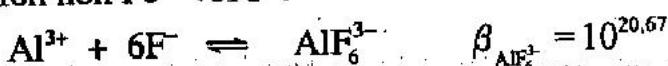


Nhưng cả Al^{3+} , F^- , AlF_6^{3-} có trong dung dịch chuẩn độ đều không có tính hoạt động điện hoá. Để có thể chuẩn độ đo thể được, xác định nồng độ của Al^{3+} thì người ta phải cho thêm một lượng nhỏ ion Fe^{3+} vào dung dịch chứa Al^{3+} trước khi chuẩn độ bằng NaF . Ion Fe^{3+} là chất điện hoạt, ngoài ra ion Fe^{3+} có khả năng tạo phức với F^- tạo thành phức FeF_6^{3-} ($\beta_{FeF_6^{3-}} = 10^{16,1}$) kém bền hơn AlF_6^{3-} ($\beta_{AlF_6^{3-}} = 10^{20,67}$) nên điện thế của dung dịch chỉ biến đổi bắt đầu từ điểm tương đương.

– Trong trường hợp chuẩn độ này có thể dùng điện cực chỉ thị là điện cực màng chọn lọc ion F^- hoặc điện cực platin.

– Khi cho NaF xuống dung dịch chuẩn độ thì thứ tự xảy ra như sau:

Trước tiên phản ứng với Al^{3+} trước sau đến với Fe^{3+} vì hằng số bền của phức Al^{3+} với F^- lớn hơn Fe^{3+} với F^- .



Trước điểm tương đương đường chuẩn độ nằm ngang vì nồng độ của Fe^{3+} không thay đổi.

- Tại điểm tương đương Al^{3+} đã hết (tạo phức AlF_6^{3-}). Nếu cho dư một giọt NaF xảy ra phản ứng:

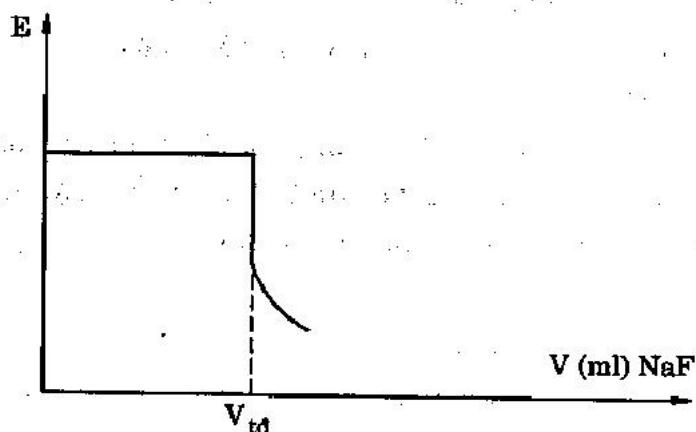


Như vậy phản ứng chỉ thị là sau điểm tương đương.

- Sau điểm tương đương:



Theo phản ứng này thì sau điểm tương đương, nồng độ của Fe^{3+} giảm đột ngột dẫn đến đường chuẩn độ có dạng đi xuống như hình 2.8.



Hình 2.8. Đường chuẩn độ Al^{3+} (khi có Fe^{3+}) bằng NaF

Ví dụ 2: Chuẩn độ hỗn hợp chứa ion kim loại M^{2+} và M^{3+} bằng EDTA. Khi cho dung dịch EDTA vào dung dịch chuẩn độ chứa M^{2+} và M^{3+} xảy ra phản ứng chuẩn độ:



Để ngăn ngừa sự tạo phức hidroxo kim loại ở pH chuẩn độ thường thêm đủ dung dịch đệm vào dung dịch chuẩn độ để tạo phức tương đối yếu với ion kim loại cần chuẩn độ. Ví dụ, dùng hỗn hợp đệm $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ để duy trì $\text{pH} = 10$ khi chuẩn độ các ion Zn^{2+} , Cu^{2+} và Ni^{2+} để giữ các ion này trong dung dịch ở dạng phức amin.

Phản ứng chỉ thị: Đa số các cặp M^{2+}/M^0 và M^{3+}/M^0 đều là hệ chậm nên không thể chuẩn độ do thế được.

Để có thể chuẩn độ tạo phức được người ta dùng điện cực thuỷ ngân có sẵn bên trong điện cực một lượng nhỏ complexonat thuỷ ngân làm điện cực chỉ thị cho ion Y^{4-} .

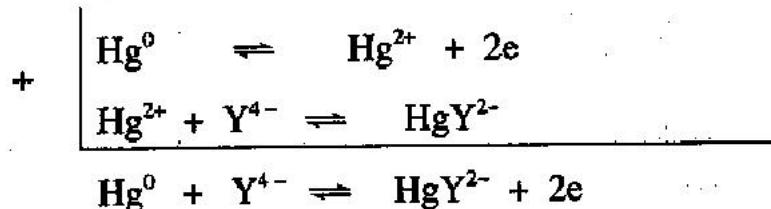
- Từ trên buret cho từng giọt H_2Y^{2-} xuống dung dịch chuẩn độ, xảy ra phản ứng:



Trước điểm tương đương, hệ chỉ thị là:



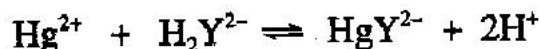
- Khi trong dung dịch nồng độ M^{2+} , M^{3+} và Hg^{2+} đã giảm đáng kể, thêm 1 giọt H_2Y^{2-} vào dung dịch chuẩn độ như vậy H_2Y^{2-} đã dư so với thuỷ ngân, thì hệ chỉ thị là:



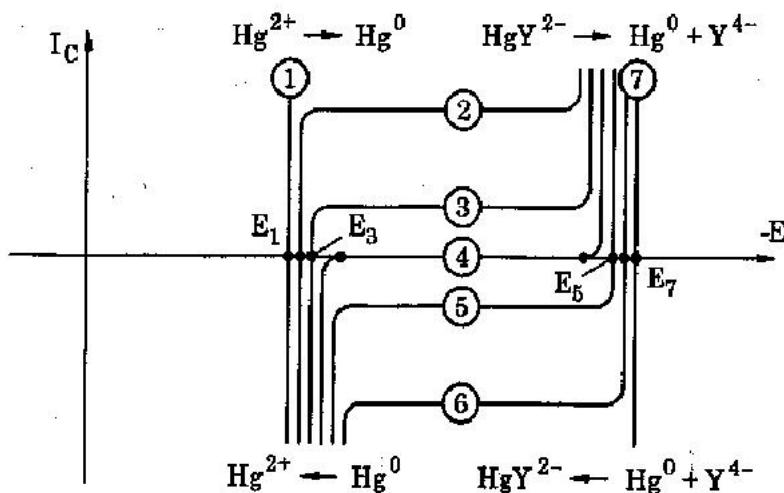
Ta thấy phương pháp chuẩn độ phức chất bằng do thể có khả năng thực hiện hầu hết những chuẩn độ phức chất trong phương pháp do thể tích.

5.2.2. Bản chất của bước nhảy thế

Bản chất của bước nhảy thế khi chuẩn độ tạo phức dùng điện cực thuỷ ngân khi có lượng nhỏ complexonat thuỷ ngân là điện cực chỉ thị cho ion Y^{4-} . Ví dụ chuẩn độ ion Hg^{2+} bằng H_2Y^{2-} , phản ứng chuẩn độ xảy ra:

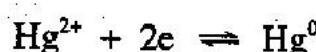


Sự biến thiên các đường dòng thế trong quá trình chuẩn độ Hg^{2+} bằng EDTA sử dụng điện cực thuỷ ngân có lượng nhỏ complexonat thuỷ ngân được trình bày trên hình 2.9.



Hình 2.9. Sự biến thiên các đường dòng thế trong quá trình chuẩn độ Hg^{2+} bằng EDTA

- Trước điểm tương đương hệ chỉ thị là:



Đo được thế cân bằng của hệ $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ là các thế E_1, E_2, E_3 .

- Tại điểm tương đương:

Tương tự như mọi chuẩn độ khác, không thể đo được thế cân bằng vì không ổn định.

- Sau điểm tương đương:

Khi các ion kim loại đã hết, EDTA đã dư so với thuỷ ngân thì hệ chỉ thị là:



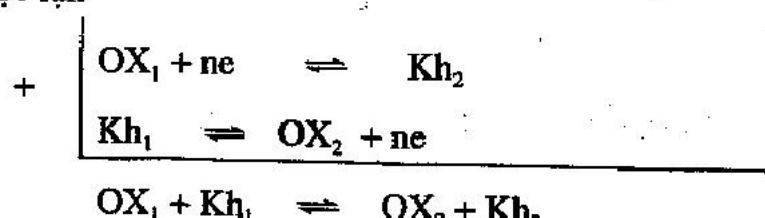
- Bước nhảy thế xảy ra khi chuyển từ hệ $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ sang hệ $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}^0$ trên hình 2.9:

$$\Delta E = E_3 - E_5 \quad (2.15)$$

5.3. Chuẩn độ oxi hoá - khử

5.3.1. Nội dung

Trong trường hợp chuẩn độ oxi hoá - khử, phản ứng chuẩn độ phải là phản ứng tổ hợp từ hai nửa phản ứng điện hoá: nửa phản ứng oxi hoá và nửa phản ứng khử hoặc ngược lại.



- **Điện cực chỉ thị:** điện cực trơ như điện cực vàng, platin, paladi hay than chì.

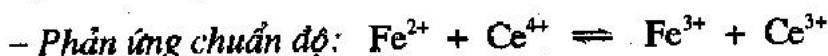
- **Điện cực so sánh:** điện cực calomen.

Nếu ion Cl^- không ảnh hưởng đến phản ứng oxi hoá - khử thì có thể nhúng bộ điện cực (so sánh và chỉ thị) trực tiếp vào dung dịch chuẩn độ. Còn nếu ion Cl^- tham gia vào phản ứng oxi hoá - khử phải sử dụng cầu nối chứa muối KNO_3 hay một loại điện cực thích hợp khác.

5.3.2. Bản chất

Ví dụ: Chuẩn độ V^0 ml dung dịch sắt(II) sunfat FeSO_4 có $C^0 \text{M}$ bằng dung dịch chuẩn xeri sunfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $C \text{M}$ thì hết V ml.

Khi nhỏ từ trên buret từng giọt $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ xuống dung dịch chứa Fe^{2+} trong H_2SO_4 1M thì xảy ra:



Đây là phản ứng chuẩn độ là phản ứng hoá học xảy ra nhanh vì hai hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ là hệ nhanh đối với điện cực platin.

- **Trước điểm tương đương:**

Thành phần trong dung dịch chuẩn độ có: Fe^{2+} , Fe^{3+} và Ce^{3+} , điện cực chỉ thị nhanh chóng đạt tới giá trị cân bằng và ổn định, được xác định bằng phương trình Nernst đối với cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Cb}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{Hay}$$

$$E_{\text{Cb}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \lg \left(\frac{\text{CV}}{\text{C}^0 \text{V}^0 - \text{CV}} \right) \text{ ở } 30^\circ\text{C} \quad (2.16)$$

Trong đó:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = C_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{\text{CV}}{\text{V}^0 + \text{V}} ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{C}^0 \text{V}^0 - \text{CV}}{\text{V}^0 + \text{V}}$$

Ở khu vực gần sát trước điểm tương đương thì nồng độ ion Fe^{2+} vô cùng bé và ion Fe^{2+} không còn hoạt tính điện hoá nữa. Các ion Fe^{3+} và Ce^{3+} là những ion có trong dung dịch với nồng độ lớn, do đó người ta sẽ đo được thế "hỗn hợp" không ổn định. Còn ở khu vực gần sát ngay sau điểm tương đương, thế đo được cũng là thế "hỗn hợp" vì lúc này nồng độ Ce^{4+} vô cùng nhỏ.

Thế hỗn hợp không ổn định phụ thuộc vào trạng thái vật lí và bản chất vật liệu sử dụng để chế tạo điện cực, nói chung không đo được.

- *Tại điểm tương đương:*

Thành phần chủ yếu trong dung dịch chuẩn độ là Fe^{3+} , Ce^{3+} và một lượng nhỏ Ce^{4+} và Fe^{2+} . Trong đó $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ và $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ vậy có:

$$E_{Td} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0}{2} \quad (2.17)$$

- *Sau điểm tương đương:*

Ngoài Fe^{3+} , Ce^{3+} trong dung dịch còn có lượng dư ion Ce^{4+} khá lớn do đó do được thế cân bằng ổn định:

$$E_{Cb} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$\text{Hay } E_{Cb} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,06 \lg \left(\frac{CV - C^0 V^0}{C^0 V^0} \right) \text{ ở } 30^\circ\text{C} \quad (2.18)$$

$$\text{Trong đó: } [\text{Ce}^{4+}] = \frac{CV - C^0 V^0}{V^0 + V}; \quad [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C^0 V^0}{V^0 + V}$$

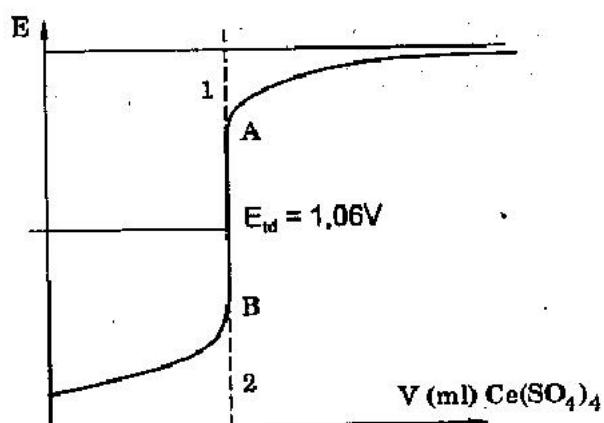
Người ta tính được sự biến đổi điện thế oxi hoá – khử trong quá trình chuẩn độ 100ml dung dịch FeSO_4 bằng $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 10^{-4}\text{M}$ trong $\text{H}_2\text{SO}_4 1\text{M}$ sử dụng phương trình: (2.16), (2.17) và (2.18) tính được các giá trị thế phụ thuộc vào thể tích $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ được ghi trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Chuẩn độ 100ml dung dịch FeSO_4 bằng $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 10^{-4}\text{M}$ trong $\text{H}_2\text{SO}_4 1\text{M}$

Vml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Công thức tính điện thế dung dịch	E (V)
0		0,62
50		0,68
90	$E_{Cb} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	0,736
99		0,797
99,9		0,857
100	$E_{Td} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0}{2}$	1,06
100,1		1,263
101	$E_{Cb} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,06 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$	1,322
110		1,381
120		1,399

Trong đó E^0 là thế tiêu chuẩn thực.

Đường cong chuẩn độ điện thế oxi hoá – khử ion Fe^{2+} bằng Ce^{4+} được thể hiện trên hình 2.10.



Hình 2.10. Dạng đường cong chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+}

Đoạn chấm chấm (1, 2) trên đường cong chuẩn độ tương ứng với khu vực thế hỗn hợp, trên thực tế không đo được.

Nhưng trong thực tế không ảnh hưởng gì tới việc xác định điểm tương đương trong phép chuẩn độ đo thế vì khi chuẩn độ bằng dung dịch không loãng quá thì chỉ cần thêm một giọt thuốc thử thì thế của dung dịch chuẩn độ nhảy vọt từ điểm B đến điểm A. Dạng đường cong chuẩn độ cũng tương tự như trong các phương pháp chuẩn độ khác.

5.4. Chuẩn độ kết tủa

5.4.1. Nội dung

Phương pháp điện thế được sử dụng để chuẩn độ kết tủa các cation Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , ... bằng dung dịch chuẩn là anion: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ... và ngược lại có thể chuẩn độ các anion bằng các cation.

Phương pháp chuẩn độ đo thế có tạo kết tủa ưu việt hơn hẳn phương pháp chuẩn độ đo thế tích khi xác định các anion như Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- vì xác định điểm cuối chuẩn độ có xuất hiện kết tủa đỏ nâu Ag_2CrO_4 không rõ dẫn đến sai số lớn.

- Điện cực chỉ thị:

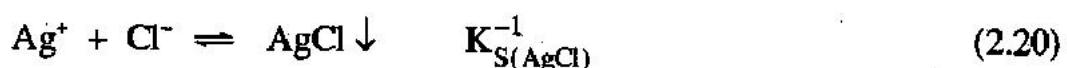
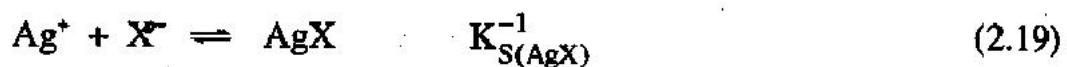
- + Điện cực kim loại, được chế tạo từ kim loại mà cation của nó tham gia phản ứng với thuốc thử tạo kết tủa (Ag , Hg , Zn , ...).
- + Điện cực màng chọn lọc ion đối với ion cần xác định.

- Điện cực so sánh:

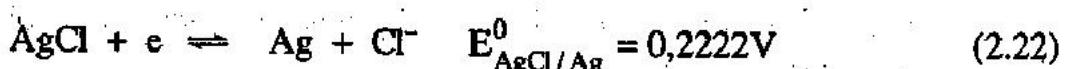
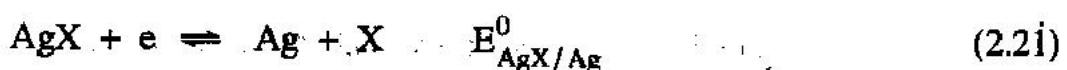
+ Điện cực calomen bão hòa (cầu nồi chứa muối KNO₃, bão hòa để tránh anion Cl⁻).

Ví dụ 1: Chuẩn độ 10ml dung dịch NaCl bằng AgNO₃, 10⁻³M dùng điện cực so sánh là calomen bão hòa, điện cực chỉ thị là bạc – bạc clorua.

- Khi cho một lượng nhỏ AgNO₃ xuống dung dịch NaX (NaCl) xảy ra phản ứng:



- Phản ứng chỉ thị:



- Thế của điện cực chỉ thị được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{AgX/Ag} = E_{AgX/Ag}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(X^-) \quad (2.23)$$

$$Hay \quad E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Cl^-) \quad (2.24)$$

Theo quy tắc tích số tan: (Ag⁺) (X⁻) = K_{S(AgX)}

$$Rút ra: (X^-) = \frac{K_{S(AgX)}}{(Ag^+)} \quad (2.26)$$

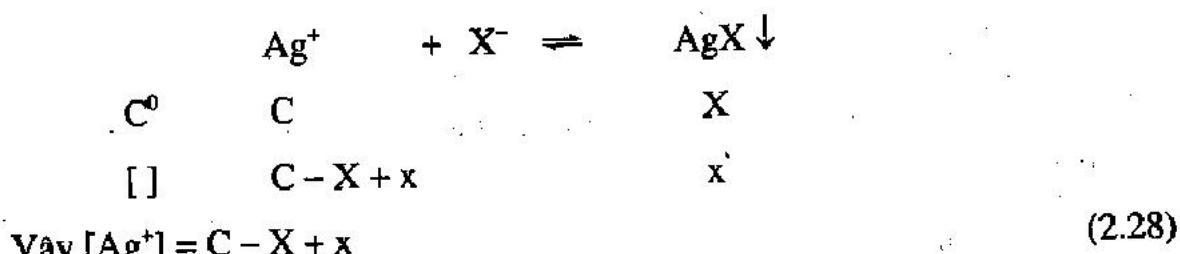
Thay (2.26) vào (2.23) ta được:

$$E_{AgX/Ag} = E_{AgX/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ag^+)}{K_s} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K_s} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Ag^+} + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad (2.25)$$

$$= E_{AgX/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad (2.27)$$

- Tính nồng độ cân bằng $[Ag^+]$:

Giả sử nồng độ ban đầu của Ag^+ là C mol/l và của halogenua là X mol/l ta có:

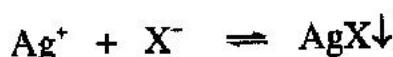


Thể của điện cực có thể viết (thay 2.27 vào 2.26) như sau:

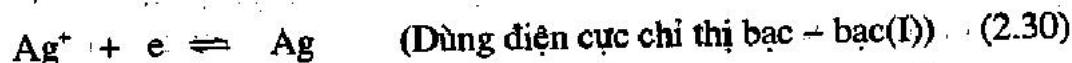
$$E_{AgX/Ag} = E_{AgX/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C - X + x) \quad (2.29)$$

Ví dụ 2: Trường hợp ngược lại: Chuẩn độ 10ml dung dịch $AgNO_3$, bằng dung dịch X ($X: Cl^-, Br^-, I^-$) 10^{-3} M dùng điện cực so sánh là calomen bão hoà, điện cực chỉ thị bạc – bạc(I) (Ag, Ag^+) hoặc bạc – bạc clorua ($Ag, AgCl$).

– Khi nhỏ từng giọt NaX xuống dung dịch $AgNO_3$, xảy ra phản ứng:



– Phản ứng chỉ thị:



– Hoặc có thể là:



Giả sử điện cực chỉ thị là bạc – bạc(I) thì phản ứng chỉ thị sẽ là phản ứng (2.30).

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(Ag^+) \quad (2.32)$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln f_{Ag^+} + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad (2.33)$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad (2.34)$$

$$\text{Trong đó: } E_{Ag^+/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln f_{Ag^+} \quad (2.35)$$

Thay (2.28) vào (2.34) được thế điện cực bạc – bạc(I) theo phương trình Nernst:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C - X + x) \quad (2.36)$$

* Nếu bỏ qua các thế khuếch tán thì sức điện động của pin có thể viết dưới dạng:

$$E_{std} = E_{Ag^+/Ag} - E_{cal} \quad (2.37)$$

Như vậy khi chuẩn độ $AgNO_3$ bằng NaX :

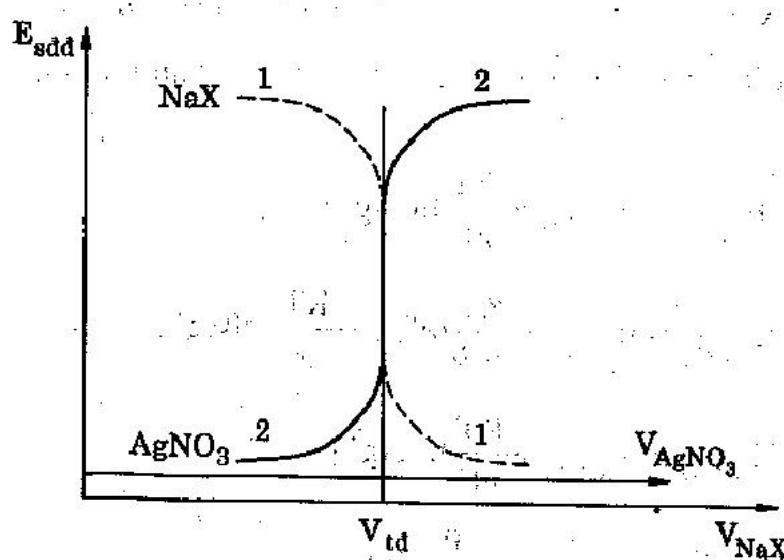
$$E_{std} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \lg(Ag^+) - E_{cal} \text{ ở } 30^\circ C. \quad (2.38)$$

Ngược lại nếu chuẩn độ NaX bằng $AgNO_3$:

$$E_{std} = E_{AgX/Ag}^0 - 0,06 \lg(Cl^-) - E_{cal} \text{ ở } 30^\circ C \quad (2.39)$$

Hoặc $E_{std} = E_{AgX/Ag} - E_{cal}$ (2.40)

Trong công thức (2.38) và (2.39) cho ta thấy: $E_{AgX/Ag}^0$, $E_{Ag^+/Ag}^0$ và E_{cal} là hằng số. Vậy giữa giá trị $\lg(Cl^-)$ hay $\lg(Ag^+)$ và sức điện động của pin (E_{std}), được tạo bởi 2 điện cực bên trong quá trình chuẩn độ, có sự phụ thuộc tuyến tính. Nếu thể hiện sự phụ thuộc giữa sức điện động và thể tích dung dịch chất chuẩn sử dụng khi chuẩn độ trên hình 2.11, sẽ thu được dạng đường cong chuẩn độ:

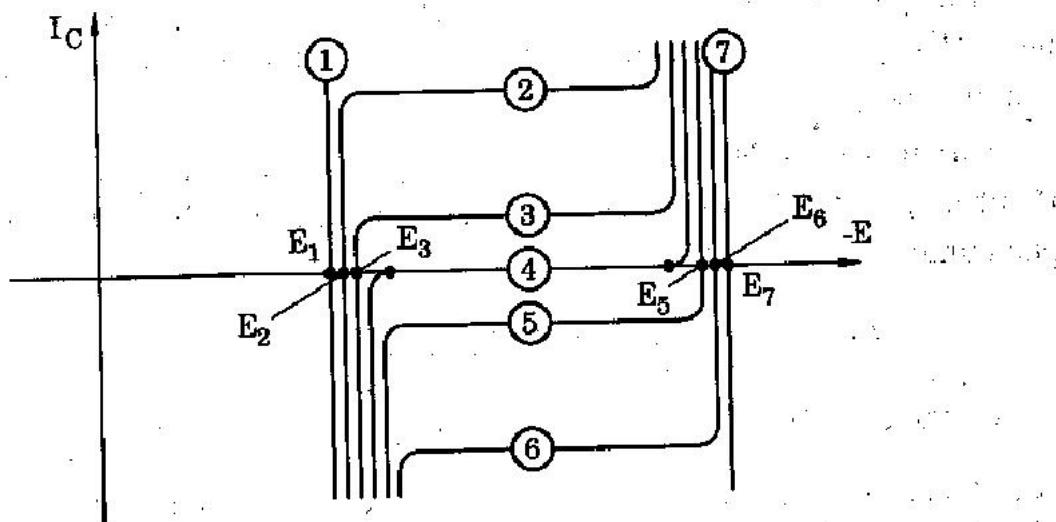


Hình 2.11. Đường cong chuẩn độ kết tủa

1. Đường chuẩn độ NaX bằng $AgNO_3$, 2. Đường chuẩn độ $AgNO_3$ bằng NaX

5.4.2. Bản chất của bước nhảy thế

Bản chất của bước nhảy thế khi chuẩn độ AgNO_3 , bằng NaCl khi chọn điện cực chỉ thị là bạc – bạc(I), điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa: Nhúng điện cực chỉ thị vào dung dịch AgNO_3 cần chuẩn độ, nhúng điện cực so sánh vào cốc 2 (xem hình 2.1), nối hai điện cực với máy đo thế, bật máy khuấy từ và tiến hành chuẩn độ.



Hình 2.12. Sự biến thiên của đường dòng thế trong quá trình chuẩn độ AgNO_3 bằng NaCl

Đường 1: Khi $V_{\text{Cl}^-} = 0$, đường biểu diễn dòng anot và catot của hệ rất nhanh $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0$. Vì trong dung dịch chưa chuẩn độ chỉ có nồng độ Ag^+ rất lớn, ta không thấy dòng giới hạn anot và catot. Thế đo được là E_1 , là thế cân bằng của điện cực bạc nhúng vào dung dịch Ag^+ có nồng độ ban đầu là C^0 .

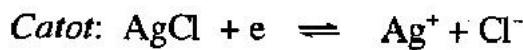
Đường 2: Đã có 99% Ag^+ đã phản ứng với Cl^- tạo kết tủa AgCl . Dòng catot khi đó bị giới hạn do trong dung dịch có một lượng chất điện li trơ (NaNO_3 , vì chuẩn độ AgNO_3 , bằng NaCl). Khi đó dòng anot ngược lại, không bị giới hạn, do được thế E_2 . Thế E_2 có giá trị âm hơn thế E_1 , theo phương trình Nernst (2.34):

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \lg [\text{Ag}^+]$$

là do nồng độ của Ag^+ đã bị giảm đi 99% trong quá trình chuẩn độ.

Đường 3: Có 99,9% lượng Ag^+ đã tham gia phản ứng kết tủa với Cl^- , do được thế E_3 . Thế E_3 âm hơn thế E_2 do nồng độ Ag^+ tiếp tục giảm trong quá trình chuẩn độ.

Dường 4: Là đường của điểm tương đương, đã có 100% lượng Ag^+ đã bị kết tủa hết. Trong dung dịch chuẩn độ lúc này chỉ còn AgCl nằm cân bằng trên điện cực Ag , Ag^+ , dẫn đến tạo ra hệ AgCl/Ag^0 là hệ rất chậm. Trên đường dòng thế có 2 phần:



Xuất phát từ 2 điểm cách xa nhau thì không thể đo được thế cân bằng tại điểm tương đương của phép chuẩn độ. Như vậy cách tính toán như phần trên chỉ có tính chất lí thuyết.

Dường 5 và 6: NaCl thêm vào dung dịch dư, ta có hệ $\text{AgCl}/\text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$ là hệ rất nhanh, vì AgCl là chất rắn, dòng catot không có giới hạn. Dòng anot có là do phản ứng:



$$\text{Có thể cân bằng: } E_{cb} = E_{\text{Ag}^0/\text{Ag}}^\ominus - 0,06 \lg [\text{Cl}^-] \quad (2.41)$$

bị giới hạn do nồng độ Cl^- nhỏ (dư ít). Nếu khi dư 0,1% Cl^- như vậy đã chuyển sang đo thế cân bằng của một hệ mới. Đó là hệ $\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-$. Thế được xác định:

$$E_{3,6,7} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-}^\ominus + 0,06 \lg [\text{Ag}^+] \quad (2.42)$$

Trong khi đó, trước điểm tương đương, thế cân bằng của hệ Ag^+/Ag xác định bằng: $E_{1,2,3} = E_{\text{Ag}^+/Ag}^\ominus - 0,06 \lg [\text{Cl}^-]$ (2.43)

$$\text{Bước nhảy thế được xác định bằng: } \Delta E = E_3 - E_1 \quad (2.44)$$

Có nghĩa là ứng với 2 điểm thiếu và thừa 0,1% thuốc thử.

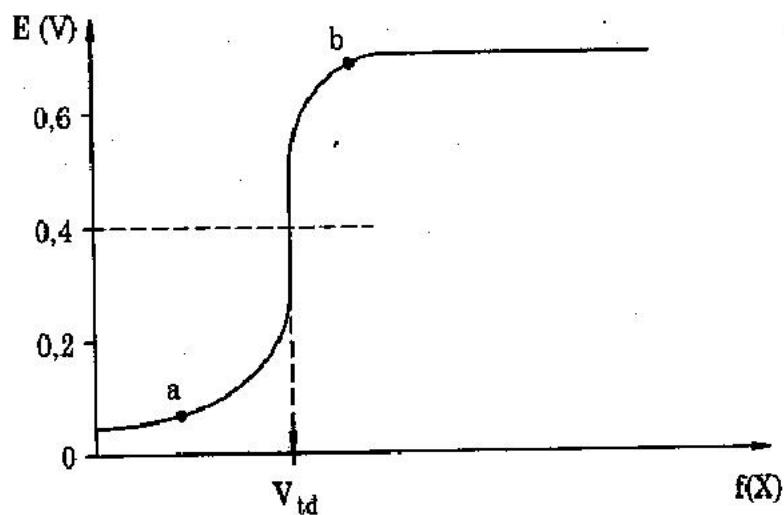
Bản chất của bước nhảy thế là sự chuyển thế cân bằng của hệ này sang thế cân bằng của hệ khác. Sự khác biệt của thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn thực của hai hệ càng lớn thì bước nhảy thế khi chuẩn độ càng nhiều.

5.4.3. Xác định điểm tương đương

5.4.3.1. Xác định điểm tương theo phương pháp đồ thị

– *Dựa vào điểm uốn của đường cong $E = f(V_{TR})$:*

Vẽ sự phụ thuộc E ở biểu thức (2.29) hoặc (2.36) vào thể tích X , có thể là AgNO_3 hoặc NaCl (xem hình 2.13):



Hình 2.13. Sự phụ thuộc E vào $f(X)$

- Dựa vào cực trị của $\frac{dE}{dV} = f(V_{\text{max}})$:

Lấy đạo hàm bậc một dE theo X của phương trình (2.29) hoặc (2.36) ta được:

$$\frac{dE}{dX} = \frac{RT}{F} \frac{(-1 + \frac{dx}{dX})}{(C - X + x)} \quad (2.45)$$

Theo quy tắc tích số tan:

$$K'_{S(AgX)} = [Ag^+][X^-] \quad (2.46)$$

Trong đó $K'_{S(AgX)} = K_{S(AgX)} \cdot f_{Ag^+}^{-1} \cdot f_{X^-}^{-1}$ là tích số tan điều kiện hay tích số tan đổi với nồng độ. Thay (2.28) vào (2.46) được:

$$K'_{S(AgX)} = (C - X + x)(X) \quad (2.47)$$

Và lấy đạo hàm bậc 1 của dX theo dx của phương trình (2.47) được:

$$\begin{aligned} (-1 + \frac{dx}{dX})x + (C - X + x) \frac{dx}{dX} &= 0 \\ \frac{dx}{dX}(x + C - X + x) &= x \Rightarrow \frac{dx}{dX} = \frac{x}{C - X + 2x} \end{aligned} \quad (2.48)$$

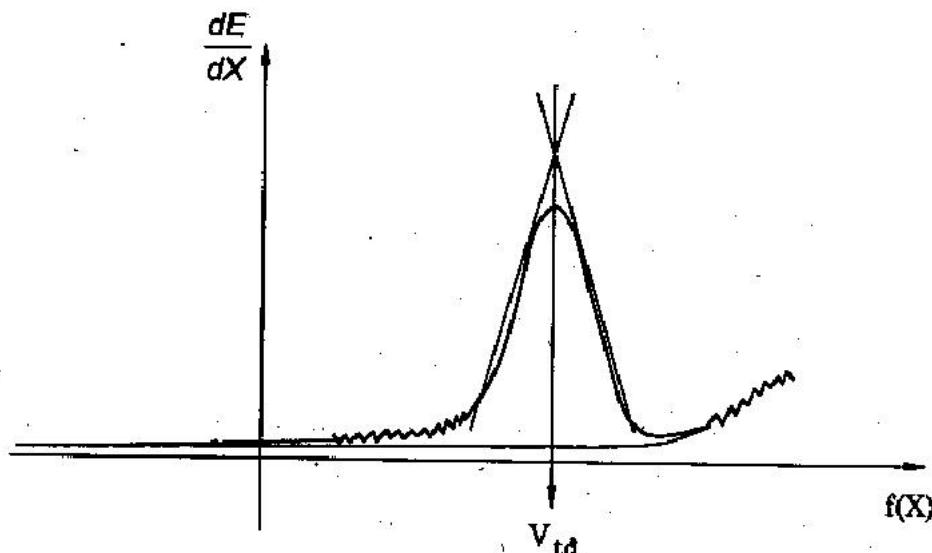
Thay (2.48) vào (2.45) được:

$$\frac{dE}{dX} = \frac{RT}{F} \frac{(-1 + \frac{x}{C - X + x})}{(C - X + x)} = \frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{-C + X - 2x + x}{C - X + 2x}\right)}{(C - X + x)}$$

$$\frac{dE}{dX} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{-(C-X+x)}{(C-X+2x)(C-X+x)} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{C-X+2x} \quad (2.49)$$

Vẽ đồ thị biểu thức $\frac{dE}{dX} = f(X)$ sẽ có cực trị tại điểm tương đương khi $C = X$

có nghĩa là $\frac{dE}{dX} = 0$ khi $X = C$ (xem hình 2.14):



Hình 2.14. Sự phụ thuộc $\frac{dE}{dX}$ vào $f(X)$

- Dựa vào đường tiệm cận của $\frac{d^2E}{dX^2} = f(X)$:

Lấy đạo hàm tiếp phương trình (2.49) được đạo hàm bậc hai đối với E:

$$\frac{d^2E}{dX^2} = \frac{RT}{F} \left(\frac{-1 + \frac{2dx}{dX}}{(C-X+2x)^2} \right) \quad (2.50)$$

$$\text{thay (2.48) vào (2.50) được: } \frac{d^2E}{dX^2} = -\frac{RT}{F} \left(\frac{(C-X)}{(C-X+2x)} \right). \quad (2.51)$$

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{d^2E}{dX^2}$ vào thể tích của thuốc thử X ta thu được 2 đường cong.

Thể tích tương đương là điểm trên trục hoành, được xác định bằng cách kẻ đường thẳng tiệm cận song song với trục tung, đường thẳng này cách đều hai đường cong, cắt trục hoành ở đâu, đó chính là giá trị của thể tích tương đương.

5.4.3.2. Xác định điểm tương đương, theo phương pháp giải tích

Để xác định thể tích tương đương theo phương pháp tính toán, cũng tương tự như trường hợp chuẩn độ do thế đối với axit – bazơ nhưng không phải là pH mà là E.

Trên đây là trình bày việc tính toán và xác định điểm tương đương theo lí thuyết. Sau đây ta sẽ xét cụ thể một trường hợp xác định thể tích tương đương dựa vào kết quả đo thế (E) trong suốt quá trình thêm dần thuốc thử (X) vào dung dịch chuẩn độ.

5.4.4. Ví dụ xác định nồng độ NaCl bằng chuẩn độ điện thế bằng AgNO₃

5.4.4.1. Cách tiến hành

Chuẩn độ 25ml NaCl C_X bằng AgNO₃, 0,2314N. Chọn điện cực chỉ thị là điện cực Ag, Ag⁺, điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa. Nhúng hai điện cực vào dung dịch NaCl cần chuẩn độ. Nối hai điện cực với máy đo thế, bật máy khuấy từ và tiến hành chuẩn độ. Kết quả đo và tính toán các giá trị được thể hiện trong bảng 2.3. (Số liệu này được lấy trong tạp chí "Gran G. Acta. Chim. Scand. 4, 599, 1950").

Bảng 2.3. Kết quả đo được và tính toán các giá trị khi chuẩn độ NaCl bằng AgNO₃

TT	V _{NaOH}	ΔV	E	ΔE	V'	$\frac{\Delta E'}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta E}$	V''	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
1	0		0,063						
2	15,60		0,161						
	.				15,65	5,0	0,20		
3	15,70		0,166						
		0,10		0,007	15,75	7,0	0,143		
4	V = 15,8		0,173					V = V''	V'' = 15,80 +2
		0,10		0,009	15,85	9,0	0,111		
5	15,90		0,182						15,90 +5
		0,10		0,014	15,95	14	0,071		
6	16,00		0,196						16,00 +15
		0,10		0,029	16,05	29	0,034		
7	16,10		0,225						16,1 +35
				0,064	16,15	64	0,016		

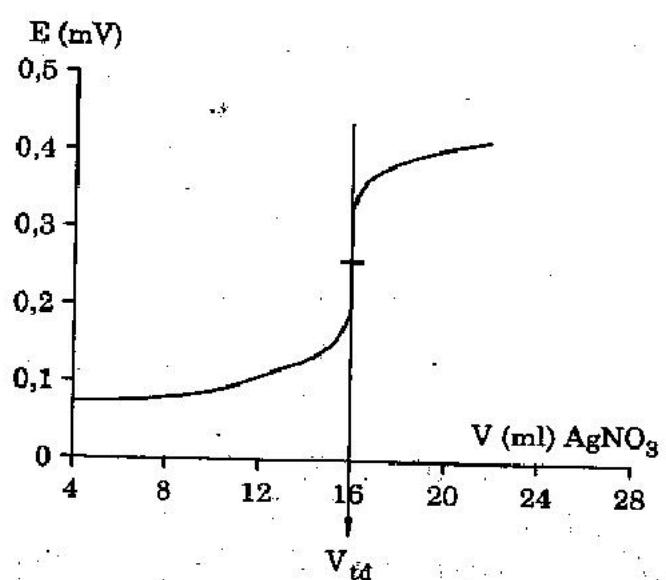
TT	V_{NaOH}	ΔV	E	ΔE	V'	$\frac{\Delta E'}{\Delta V}$	$\frac{\Delta \dot{V}}{\Delta E}$	V''	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
8	16,20		0,289					16,20	-34
				0,03	16,25	30	0,033		
9	16,30		0,319					16,3	-14
				0,016	16,35	16	0,063		
10	16,40		0,335					16,40	-5
				0,011	16,45	11	0,091		
11	16,50		0,346						

5.4.4.2. Cách xác định điểm tương đương bằng phương pháp chuẩn độ điện thế

a. Xác định V tương đương theo phương pháp đồ thị

- Dựa vào điểm uốn của đường cong $E = f(V_{Tr})$

Vẽ sự phụ thuộc E ở cột (4) vào V_{AgNO_3} ở cột (2) được:

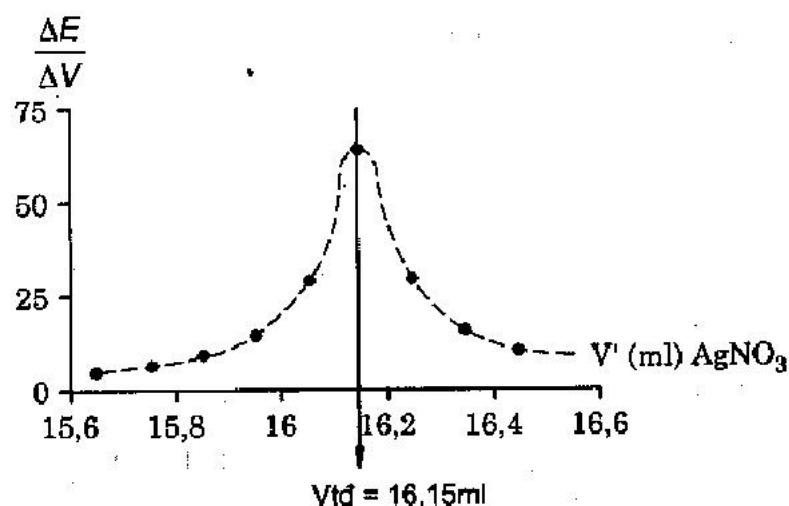


Hình 2.15 a. Sự phụ thuộc E vào V_{AgNO_3}

Xác định V tương đương bằng cách từ điểm uốn của đường cong kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trục hoành ở $V_{AgNO_3} = 16,12\text{ml}$ - đó chính là thể tích tương đương.

- Dựa vào cực trị của $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V'_{AgNO_3})$

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ ở cột (7) vào V'_{AgNO_3} ở cột (6) được:

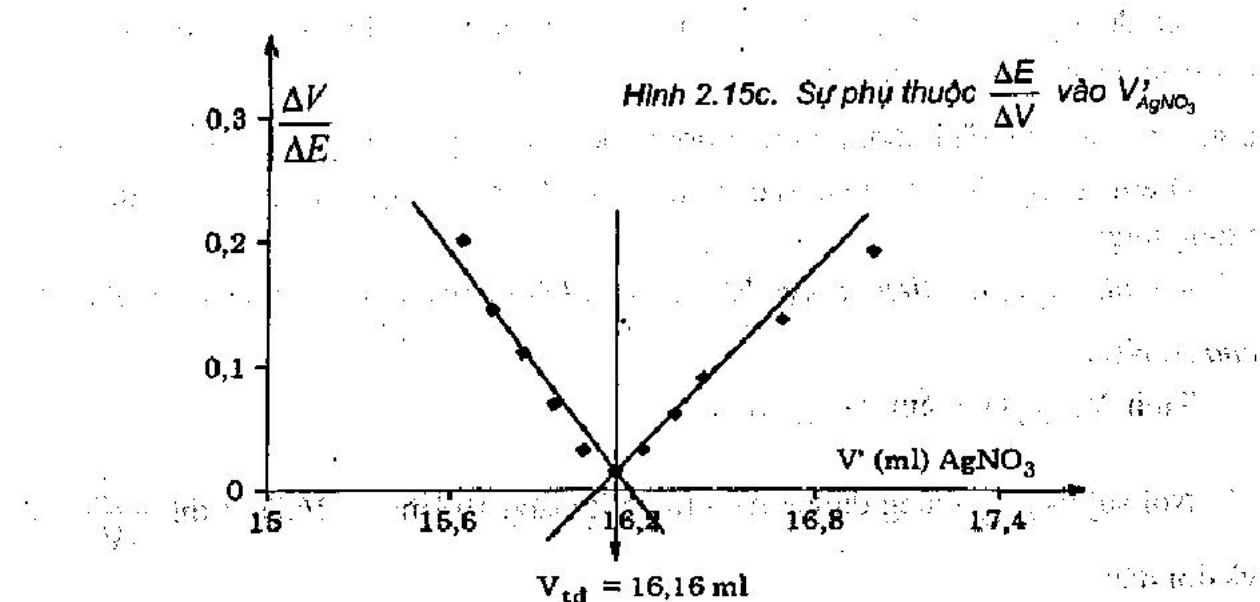


Hình 2.15b. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ vào V'_{AgNO_3}

Từ điểm cực đại (max) của pic kẻ đường song song với trục tung, cắt trục hoành ở $V_{td} = 16,15 \text{ ml}$.

Đường cong Gran được sử dụng để xác định điểm tương đương, từ đó tính V_{td} .

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta V}{\Delta E}$ ở cột (8) vào V'_{AgNO_3} ở cột (6) được:

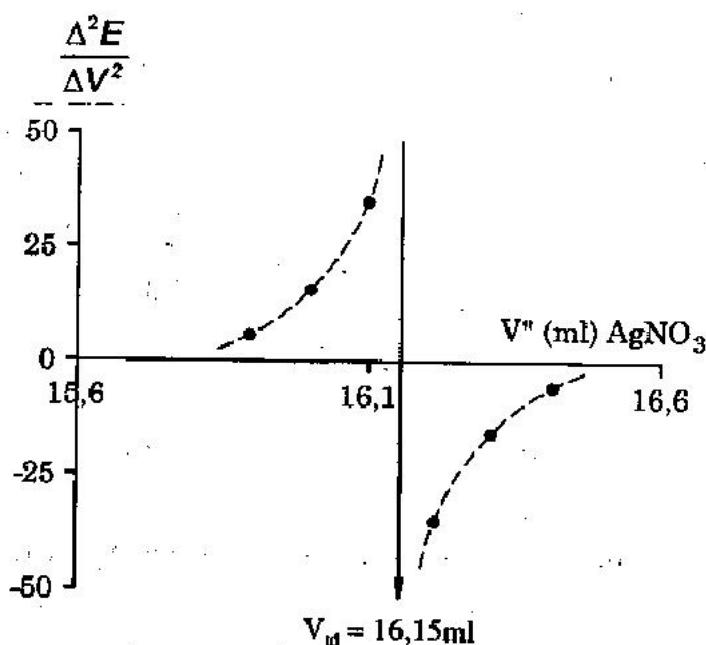


Hình 2.15c. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ vào V'_{AgNO_3}

Kẻ hai đường thẳng, hai đường này cắt nhau tại 1 điểm, từ điểm này kẻ đường thẳng song song với trục tung, cắt trục hoành tại điểm $V_{Td} = 16,16\text{ml}$.

- Dựa vào đường tiệm cận của $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f(V''_{AgNO_3})$:

Vẽ sự phụ thuộc $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ ở cột (10) vào V''_{AgNO_3} ở cột (9) được:



Hình 2.15d. Sự phụ thuộc $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ vào V''_{AgNO_3}

Kẻ đường thẳng song song với trục tung cách đều 2 đường cong ở 2 phía và cắt trục hoành ở $V_{Td} = 16,15\text{ml}$.

5.4.4.2. Xác định định điểm tương đương theo phương pháp giải tích

Điểm tương đương được xác định bằng phương pháp “nội suy” tới thể tích tương ứng:

- Tính V_{AgNO_3} tại điểm tương đương theo phương pháp giải tích và tính nồng độ của $AgNO_3$:

Tính V_{AgNO_3} tại điểm tương đương:

Nội suy V_{AgNO_3} tương đương nằm trong khoảng $16,1\text{ml} \rightarrow 16,2\text{ml}$, thì $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$ và đổi dấu.

$$V_7 = 16,1 \text{ ml} \Rightarrow \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_7 = +35$$

$$V_8 = 16,2 \text{ ml} \Rightarrow \left(\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2} \right)_8 = -34$$

Ứng với sự biến thiên $V_7 \rightarrow V_8$: 0,10ml

Thì biến thiên $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ là $35 - (-34) = 69$

Vậy $\Delta V_x = ?$ để $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 35,0 \div 0,0$

$$\Delta V_x = \Delta V \cdot \frac{35,0}{35,0 - (-34,0)} = 0,1 \cdot \frac{35}{69} = 0,10507$$

$$\Delta V_x = 0,10507 = 0,0507 \text{ ml} \approx 0,051 \text{ ml}$$

$$V_{T.d} = V_7 + \Delta V_x = 16,1 + 0,051 = 16,151 \text{ (ml)} \quad (2.52)$$

Hoặc: $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$, trước và sau điểm tương đương có sự đổi dấu.

Tính $V_{T.d} \text{AgNO}_3 = ?$

$V_{T.d} \text{AgNO}_3$ tại thời điểm $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$. Như vậy $V_{T.d}$ nằm trong khoảng 2 giá trị

từ +35 đến -34 ($7 \rightarrow 8$) tương ứng với thể tích từ 16,1ml đến 16,2ml thì giá trị:

$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ đổi dấu, vậy áp dụng công thức tính:

$$V_{T.d} = V_7 + \Delta V \cdot \frac{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_7 - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_{T.d}}{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_7 - \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)_8}$$

$$V_{T.d}(\text{AgNO}_3) = 16,10 + 0,1 \cdot \frac{35,0}{35,0 - (-34,0)} = 16,10 + 0,051 = 16,151 \text{ ml} \quad (2.53)$$

Tính nồng độ của NaCl:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{T.d.}} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{18,151 \cdot 0,2314}{25} = 0,14949 \approx 0,1495 \text{ N} \quad (2.54)$$

Vậy: $V_{\text{T.d.}} = 16,151 \text{ ml}$; $C = 0,1495 \text{ N}$ tương đương với $3,737 \text{ mmol NaCl}$

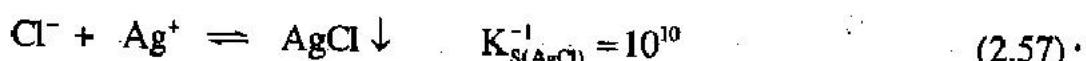
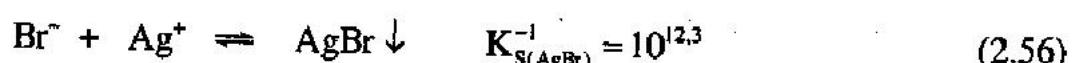
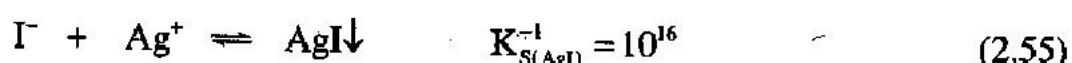
5.4.5. Trường hợp chuẩn độ hỗn hợp halogenua

Ví dụ: Chuẩn độ 25 ml dung dịch chứa Cl^- , Br^- , I^- bằng $\text{AgNO}_3 10^{-3} \text{ M}$.

Dựa vào kết quả đo thể (E) trong quá trình thêm dần dung dịch thuốc thử AgNO_3 , và sẽ đồ thị thể hiện sự phụ thuộc thể (E) vào thể tích AgNO_3 thêm vào trong quá trình chuẩn độ. Khi halogenua nào tạo kết tủa với Ag^+ có tích số tan nhỏ nhất sẽ xảy ra phản ứng trước, sau đến các halogenua tiếp theo.

Vậy theo thứ tự: $K_{\text{S(AgI)}} = 10^{-16} < K_{\text{S(AgBr)}} = 10^{-12,3} < K_{\text{S(AgCl)}} = 10^{-10}$

Phản ứng chuẩn độ:



Nhìn vào đồ thị ta thấy đường cong chuẩn độ có dạng từng nấc:

Nấc 1 ứng với khi chuẩn độ I^- ;

Nấc 2 ứng với khi chuẩn độ Br^- ;

Nấc 3 ứng với khi chuẩn độ Cl^- .

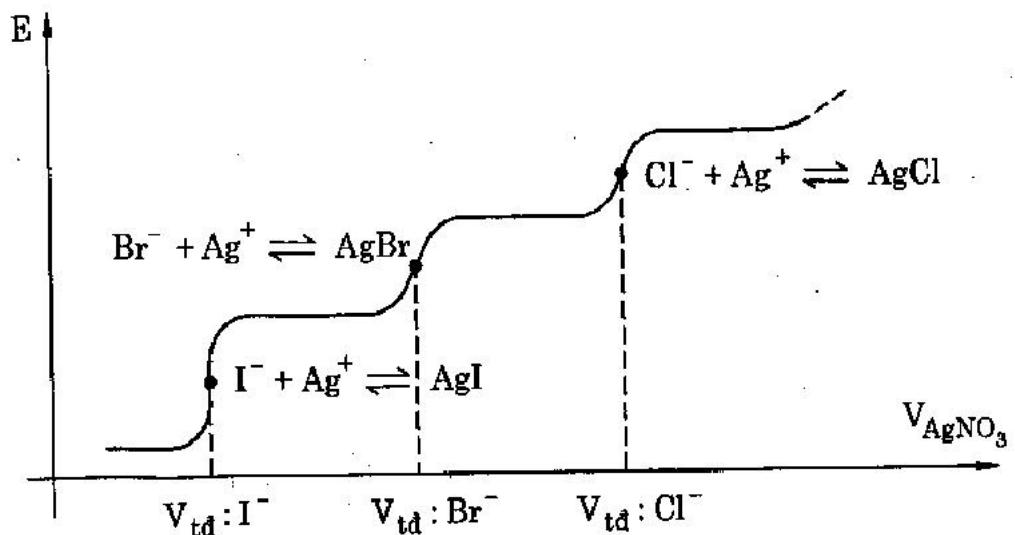
Xác định thể tích tương đương tương tự như trên. Từ điểm uốn của từng bậc thang kẻ đường song song với trục tung cắt trục hoành ở điểm là thể tích tương đương (AgNO_3) ứng với từng halogenua (hình 2.16).

– Chuẩn độ Zn^{2+} bằng thuốc thử kali feroxianua: tạo thành kết tủa trắng xanh



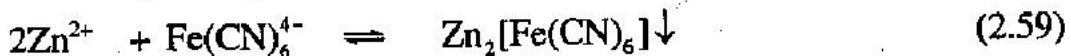
Ion Zn^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ là những chất không điện hoạt.

Muốn chuẩn độ đo thể để xác định nồng độ Zn^{2+} bằng chuẩn độ kết tủa với thuốc thử kali feroxianua, người ta phải cho thêm một lượng xác định kali ferixianua ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) vào dung dịch chuẩn độ ngay từ đầu.



Hình 2.16. Đường cong chuẩn độ hỗn hợp halogenua bằng AgNO_3

Trước điểm tương đương:



Vì có lượng $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ trong dung dịch chuẩn độ sẽ có:

Phản ứng chỉ thị:



Sau điểm tương đương:

Khi Zn^{2+} đã hết, cho dù 1 giọt $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ thì có phản ứng chỉ thị:



Phương trình tính thế (E) trong quá trình thêm dần thuốc thử kali feroxianua vào dung dịch chuẩn độ được áp dụng phương trình Nernst đối với phản ứng (2.60) hoặc (2.61) như sau:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (2.62)$$

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \quad (2.62)$$

Như ban đầu đã nói cho một lượng $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ xác định có nghĩa là:

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{const} = a \quad (2.63)$$

Vậy có thể viết:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}^0 + a - \frac{RT}{F} \ln [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \quad (2.64)$$

Nhìn vào công thức (2.64) cho thấy thế của dung dịch chuẩn độ phụ thuộc vào thể tích (nồng độ) kali feroxianua cho vào.

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \frac{K_s(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \quad (2.65)$$

thay (2.64), (2.65) vào (2.62) được:

$$E = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}^0 + a - \frac{RT}{F} \ln K_s + \frac{2RT}{F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (2.66)$$

$$\text{Hoặc: } E = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad (2.67)$$

$$\text{Trong đó: } E^0 = E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}^0 + a - \frac{RT}{F} \ln K_s \quad (2.68)$$

Từ (2.67) cho thấy thế phụ thuộc vào nồng độ của chất cần xác định (nồng độ của ion kẽm Zn^{2+}).

Cũng như các phương pháp chuẩn độ khác, sau khi đã đo được thế của dung dịch chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ của chất cần chuẩn độ hoặc thể tích (nồng độ) của thuốc thử thêm dần vào trong quá trình chuẩn độ, tiếp theo thể hiện chúng lên đồ thị để xác định V tương đương theo phương pháp đồ thị hoặc tính toán.

6. Tiêu chuẩn hóa pH và các phương pháp xác định

6.1. Tiêu chuẩn hóa pH

Phương pháp điện thế được dùng để đo thế (E), ngoài ra còn ứng dụng quan trọng của phương pháp này để đo pH của các dung dịch trong quá trình chuẩn độ hay các dung dịch nghiên cứu (chính vì vậy người ta đã sản xuất các loại máy đo pH có khả năng vừa đo được pH (vạch trên) vừa đo được thế E (vạch dưới)). Các phép đo pH đều dựa trên việc đo sức điện động của pin nguyên tố điện hoá với mạch đo có cấu nối như sau:



$$E_{\text{Kt}} \qquad E_{\text{Cal}}$$

Điện cực so sánh: Điện cực bạc – bạc clorua hay calomen trong dung dịch 0,1M; 1,0M; hay KCl bão hòa.

Điện cực chỉ thị: Điện cực hiđro, quinhiđron hoặc điện cực thuỷ tinh.

Sức điện động của pin được tính:

$$E_{\text{std}} = E_p - E_{T_1} = (E_{\text{cal}} + E_{K_1}) - E_{H_2} \quad (2.69)$$

$$-\lg(H^+) = \frac{[E_{\text{std}} - (E_{\text{cal}} + E_{K_1})].F}{2,303.RT} \quad (2.70)$$

Khi hệ số hoạt độ của hidro $f_{H^+} = 1$ có thể viết:

$$\text{pH} = \frac{[E_{\text{std}} - (E_{\text{cal}} + E_{K_1})].F}{2,303.RT} \quad (2.71)$$

Từ (2.71) cho thấy hoạt độ của ion hidro hay pH của dung dịch X phụ thuộc vào sức điện động của pin nguyên tố điện hoá đó và giá trị $E_{\text{cal}} + E_{K_1}$ gọi là *thể chuẩn của pin nguyên tố điện hoá*. Như vậy muốn xác định được pH của dung dịch X theo giá trị sức điện động của pin, thì nhất thiết phải xác định được giá trị $E_{\text{cal}} + E_{K_1}$. Giá trị E_{K_1} cho đến nay chưa xác định được, nhưng người ta biết rất rõ tính chất của E_{K_1} , nó có giá trị thay đổi và phụ thuộc vào pH của dung dịch. Vì vậy khi đo, E_{K_1} được gộp vào cùng với giá trị E_{cal} . Tổng $(E_{\text{cal}} + E_{K_1})$ có những tính chất sau:

- Thể chuẩn của nguyên tố này $(E_{\text{cal}} + E_{K_1}^{(1)})$ khác với thể chuẩn của pin nguyên tố điện hoá khác $(E_{\text{cal}} + E_{K_1}^{(2)})$ mặc dù có cấu trúc hoàn toàn giống nhau vì:
 - Phụ thuộc vào pH của dung dịch;
 - Thay đổi theo thời gian.

Để có thể đo được pH chính xác của dung dịch X có phương pháp gọi là “chuẩn hoá lại máy” bằng dung dịch chuẩn (thường là dung dịch đệm có pH cố định và chính xác) trước khi đo dung dịch nghiên cứu.

Cơ sở của phương pháp này như sau:

Lợi dụng tính chất của “thể chuẩn $(E_{\text{cal}} + E_{K_1})$ ” phụ thuộc vào pH, vậy pH cố định dẫn đến $(E_{\text{cal}} + E_{K_1})$ cố định. Tiến hành đo dung dịch đệm có pH cố định, ví dụ pH = 4,01 dùng núm vặn điều chỉnh (có sẵn trên máy đo pH) sao cho kim điện kế chỉ đúng giá trị pH của dung dịch đệm bằng 4,01 (trong suốt quá trình đo pH không được chạm vào núm điều chỉnh pH). Như vậy pH cố định dẫn đến giá trị $(E_{\text{cal}} + E_{K_1})$ sẽ cố định.

- Giá trị E_{std} của pin với dung dịch đệm chuẩn được xác định bằng:

$$E_{\text{std}}^d = E_{\text{cal}} + E_{K_1} + \frac{2,303.RT}{F} \cdot \text{pH}_d \quad (2.72)$$

Sau đó đưa dung dịch chuẩn ra, rửa điện cực bằng nước cất 2 lần, dùng giấy mềm thấm hết các giọt nước đọng trên điện cực. Đưa dung dịch nghiên cứu vào đo, khi này:

$$E_{\text{std}}^x = E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}} + \frac{2,303 \cdot RT}{F} \text{pH}_x \quad (2.73)$$

vì $(E_{\text{Cal}} + E'_{\text{Kt}}) = (E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}})$ (đã được chuẩn bằng nhau).

Tổ hợp (2.68) và (2.69) rút ra:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_d + (E_{\text{std}}^x - E_{\text{std}}^d) \frac{F}{2,303 \cdot RT} \quad (2.74)$$

– Muốn có giá trị pH đo được chính xác phải có nhiều dung dịch đệm có pH chuẩn (chính xác) để chuẩn hoá máy đo pH vì pH của dung dịch đệm chuẩn này càng gần với giá trị pH_x cần đo bao nhiêu thì E'_{Kt} càng gần với E_{Kt} ($E'_{\text{Kt}} = E_{\text{Kt}}$), có nghĩa là mỗi một khoảng pH (axit, trung tính và bazơ) phải có dung dịch đệm chuẩn có pH chính xác để chuẩn hoá pH của máy trước khi đo dung dịch nghiên cứu.

Hiện nay Quốc tế công nhận các dung dịch đệm sau đây có pH chuẩn ở 25°C là:

1. Dung dịch kali tetraoxalat $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 0,05M có pH = 1,68.
2. Dung dịch kali hidrophtalat $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 0,05M có pH = 4,01.
3. Hỗn hợp dung dịch KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M có pH = 6,86.
4. Dung dịch borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,025M có pH = 9,18.

Ví dụ: Cân chính xác 0,6804 gam KH_2PO_4 hòa tan bằng nước và định mức vào bình 100ml được dung dịch có 0,05M và cân chính xác 0,7098 gam Na_2HPO_4 hòa tan bằng nước cất và cũng định mức vào bình 100ml sẽ có Na_2HPO_4 0,05M. Trộn 2 dung dịch này với cùng thể tích thu được hỗn hợp dung dịch KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M có pH = 6,86 ở 25°C.

6.2. Các phương pháp xác định pH

Muốn xác định pH của dung dịch nghiên cứu người ta dùng mạch đo gồm điện cực so sánh là điện cực calomen (có nồng độ 0,01M; 0,1M hay KCl bảo hoà) và điện cực chỉ thị làm việc thuận nghịch với ion hidro (diện cực hidro, điện cực quinhydrone hay điện cực thuỷ tinh). Sau đây xét một vài trường hợp cụ thể:

6.2.1. Sử dụng điện cực hidro

– Mạch đo được sử dụng:



- *Cách tiến hành:*

Ví dụ đưa cốc đựng dung dịch đậm có pH = 6,86 vào giá đỡ, hạ giá kẹp bộ điện cực để bộ điện cực nhúng vào dung dịch đậm đến ngập bâu điện cực, bật máy khuấy từ, bật nút pH, vặn nút điều chỉnh kim điện kế về vị trí pH = 6,86. Đợi 1 – 2 phút kim điện kế vẫn chỉ ở pH = 6,86 chuyển sang bật nút đo thế (E). Để cho kim điện kế ổn định ghi giá trị sức điện động khi đo dung dịch đậm.

$$E_{\text{std}}^d = E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}^* - E_H^d \quad (2.76)$$

Nâng kẹp giá bộ điện cực lên, dùng nước cất rửa điện cực, lấy giấy mềm thấm những giọt nước còn đọng lại trên điện cực. Cho cốc đựng dung dịch cần đo pH vào hạ giá đỡ bộ điện cực xuống ngập bâu điện cực, bật nút đo thế (E) đọc giá trị sức điện động:

$$E_{\text{std}}^X = E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}^* - E_H^X \quad (2.77)$$

$$\text{Từ (2.76) rút ra được: } E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}^* = E_{\text{std}}^d + E_H^d \quad (2.78)$$

$$\text{Cũng từ (2.77) ta có: } E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}^* = E_{\text{std}}^X + E_H^X \quad (2.79)$$

$$\text{Vì đã chuẩn hoá cho nên: } E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}^* = E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}}$$

$$\text{nên ta có: } E_{\text{std}}^X + E_H^X = E_{\text{std}}^d + E_H^d \quad (2.80)$$

$$E_H^X = E_{\text{std}}^d + E_H^d - E_{\text{std}}^X \quad (2.81)$$

$$\text{Ta đã biết: } E_H^X = \frac{RT}{F} \ln(H^+)^X \quad (2.82)$$

$$E_H^d = \frac{RT}{F} \ln(H^+)^d \quad (2.83)$$

Thay (2.82), (2.83) vào (2.80) được:

$$\frac{RT}{F} \ln(H^+)^X = E_{\text{std}}^d - E_{\text{std}}^X + \frac{RT}{F} \ln(H^+)^d \quad (2.84)$$

Thay các giá trị và đổi logarit tự nhiên sang logarit thập phân và ở 25°C có

$$pH_X = pH_d + \frac{(E_{\text{std}}^X - E_{\text{std}}^d)}{0,059} \quad (2.85)$$

6.2.2. Sử dụng điện cực quinhydrone

Sơ đồ mạch đo:

$$\text{Pt} | \text{Q}, \text{H}_2\text{Q} | \text{Dung dịch đo pH}_X \parallel \text{KCl bão hòa} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} \quad (2.86)$$

Biện luận tương tự như trường hợp 6.2.1, chỉ thay điện cực chỉ thị hiđrô bằng điện cực quinhydrone và pH của dung dịch cần xác định theo công thức (2.85).

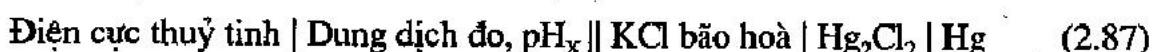
Ví dụ: Tính pH của dung dịch X, khi đo súc điện động của dung dịch này với mạch đo (2.75) được $E_{\text{std}}^X = -0,2015V$ thay dung dịch X bằng dung dịch đệm có $\text{pH}_d = 4,01$; đo được $E_{\text{std}}^d = -0,2264V$, đều ở 30°C .

Áp dụng công thức (2.75) tính được:

$$\text{pH}_X = 4,01 + \frac{-0,2015 + 0,2264}{0,06} = 4,425$$

6.2.3. Sử dụng điện cực thuỷ tinh

Sơ đồ mạch đo:



Khi dùng mạch đo này để xác định pH của dung dịch X thì súc điện động được xác định như sau:

$$E_{\text{std}}^X = E_{\text{cal}} + E_{\text{kt}} - E_{\text{trong}} = a + b \cdot \text{pH}_X \quad (2.88)$$

$$\text{Vậy } \text{pH}_X = \frac{E_{\text{std}}^X - a}{b} \quad (2.89)$$

Từ (2.88) cho thấy muốn xác định được pH_X cần phải xác định được a và b. Về mặt toán học phải có 2 phương trình với hai ẩn số a và b mới giải được. Để giải quyết vấn đề này về mặt thực nghiệm hoá học sẽ dùng 2 dung dịch đệm có pH chính xác để chuẩn hoá điện cực thuỷ tinh với điều kiện:

- Các dung dịch đệm có pH_d gần với giá trị pH_X của dung dịch cần xác định.
- Chọn 2 dung dịch đệm thỏa mãn điều kiện: $\text{pH}_{d(1)} < \text{pH}_X < \text{pH}_{d(2)}$

Đo súc điện động của mạch (2.87) với dung dịch đệm (1) được:

$$E_{\text{std}}^{d(1)} = a + b \cdot \text{pH}_{d(1)} \quad (2.90)$$

Với đệm (2) được:

$$E_{\text{std}}^{d(2)} = a + b \cdot \text{pH}_{d(2)} \quad (2.91)$$

Rút b từ phương trình (2.90) và (2.91) được:

$$b = \frac{E_{\text{std}}^{d(1)} - E_{\text{std}}^{d(2)}}{\text{pH}_{d(1)} - \text{pH}_{d(2)}} \quad (2.92)$$

Thay b vào công thức và tính được a:

$$a = E_{\text{std}}^{\text{d}(1)} - b \cdot \text{pH}_{\text{d}(1)} = E_{\text{std}}^{\text{d}(1)} - \frac{E^{\text{d}(1)} - E^{\text{d}(2)}}{\text{pH}_{\text{d}(1)} - \text{pH}_{\text{d}(2)}} \text{pH}_{\text{d}(1)} \quad (2.93)$$

Thay a vào b vào (2.89) được:

$$\text{pH}_x = \frac{\frac{E_x - E^{\text{d}(1)}}{\text{pH}_{\text{d}(1)} - \text{pH}_{\text{d}(2)}} \text{pH}_{\text{d}(1)}}{\frac{E^{\text{d}(1)} - E^{\text{d}(2)}}{\text{pH}_{\text{d}(1)} - \text{pH}_{\text{d}(2)}}} \quad (2.94)$$

Ví dụ: Để đo được pH_x của dung dịch nghiên cứu, trước khi đo tiến hành chuẩn hoá máy bằng 2 dung dịch đệm với mạch đo (2.87) kết quả như sau:

Với dung dịch đệm (1) có $\text{pH}_{\text{d}(1)} = 6,85$, đo được $E_{\text{std}}^{\text{d}(1)} = 0,4528\text{V}$

Với dung dịch đệm (2) $\text{pH}_{\text{d}(2)} = 9,18$, đo được $E_{\text{std}}^{\text{d}(2)} = 0,7186\text{V}$

Và khi đo dung dịch X được sức điện động $E_x = 0,6092\text{V}$, các phép đo đều thực hiện ở 30°C .

– Tính b theo công thức (2.92) được:

$$b = \frac{0,4528 - 0,7186}{6,86 - 9,18} = \frac{-0,2658}{-2,3} = 0,10632$$

Thay giá trị b vào (2.93) tính được a:

$$a = E^{\text{d}(1)} - b \cdot \text{pH}_{\text{d}(1)} = 0,4528 - 0,10632 \cdot 6,86 = -0,2766$$

Thay a vào b vào (2.94) tính:

$$\text{pH}_x = \frac{0,6092 + 0,2766}{0,10632} = 8,3315$$

Thoả mãn điều kiện:

$$\text{pH}_{\text{d}(1)} = 6,86 < \text{pH}_x = 8,33 < \text{pH}_{\text{d}(2)} = 9,18$$

Ngoài các phương pháp xác định pH của dung dịch nghiên cứu bằng phương pháp đo thế còn có thể xác định pH bằng phương pháp đo màu.

BÀI TẬP CHƯƠNG 2

1. Biết rằng khi người ta chuẩn độ 10,0ml dung dịch axit axetic bằng NaOH thì hết 14ml NaOH 0,220M bằng phương pháp chuẩn độ điện thế với điện cực so sánh là calomen bão hòa và điện cực chỉ thị là quinhydrone.

Hãy xác định thế của điện cực quinhydrone ở các thời điểm sau:

- Chuẩn độ hết 70% axit axetic (có và không kể đến sự thay đổi thể tích).
- Tại thời điểm tương đương.

Cho biết ở 30°C: $E_{QH_2Q}^0 = 0,689V$; $E_{Calomen}^0 = 0,224V$; $pK_{HAc} = 4,76$.

Đáp số: a) 0,3864 V; b) 0,162V

2. Hãy tính tích số tan của bạc clorua (K_{AgCl}) ở 25°C. Cho biết thế của điện cực bạc nhúng trong dung dịch bão hòa bạc clorua bằng 0,518V so với điện cực hidro. *Cho biết: $E_{AgCl/Ag}^0 = 0,22V$.*

Đáp số: $K_s = 7,91 \cdot 10^{-11}$.

3. Cho biết sức điện động của mạch: Pt (H₂) | dd do || KCl 1M | Hg₂Cl₂ | Hg ở 25°C là 0,571V. Hãy tính pH của dung dịch do.

Cho biết: $E_{Calomen} = 0,282V$.

Đáp số: pH = 4,9.

4. Người ta đo pH của các dung dịch amoni clorua dùng hai dung dịch đệm đã biết trước pH chính xác và khi đo:

- Dung dịch đệm 1 có pH₁ = 4,0 thì đo được sức điện động: $E_{d-1} = 0,270V$
- Dung dịch đệm 2 có pH₂ = 6,70 đo được sức điện động: $E_{d-2} = 0,450V$
- Dung dịch X (NH₄Cl) có pH_X = ? đo được sức điện động: $E_X = 0,360V$. Hỏi:

- Dùng loại điện cực gì làm điện cực so sánh và chỉ thị?

- Tính nồng độ mol/l ban đầu của NH₄Cl. *Cho biết: $pK_{NH_4^+} = 9,24$*

Đáp số: $10^{-146}M = 0,0346M$.

5. Hãy xác định sức điện động của pin điện sau ở 30°C:

Pt, H₂(p = 1atm) | *Trộn 10ml NaOH 0,02M* || KCl bão hòa | Hg₂Cl₂ | Hg
với 40ml HCN $5 \cdot 10^{-2} M$

Cho biết: $pK_{HCN} = 9,35$. Thế điện cực của điện cực calomen bão hòa là: 0,242V.

Đáp số: $E_{std} = 0,7373V$

6. Hãy tính các đại lượng biến thiên cho kết quả chuẩn độ 100ml dung dịch SnCl_2 bằng $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,0050M sử dụng mạch đo:



và tính V_{Td} của $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nếu kết quả đo được như sau:

TT	$V_{\text{Fe}^{2+}}$ (ml)	ΔV	E (V)	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	V	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
1	99,5		15				
2	99,7		-1,5				
3	99,9		-39				
4	100,1		-104,0				
5	100,3		-134,0				
6	100,5		-154				

$$\text{Đáp số: } V_{Td} = 99,988 \text{ ml}$$

7. Để xác định pH của dung dịch X theo phương pháp điện thế, người ta tiến hành như sau:

Khi chuẩn độ 10,0ml dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,150M thì thu được các kết quả như sau:

TT	V_{NaOH} (ml)	ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	V	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
1	8,72		7,512				
2	8,82		7,652		?		3,8
3	8,92		7,830		?		3,2
4	9,02		8,040		?		-0,8
5	9,12		8,242		?		-2,1
6	9,22		8,423		?		

- a. Hãy điền các số liệu còn thiếu vào cột $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ (vị trí có dấu ?).

b. Tính V_{NaOH} tại điểm tương đương theo phương pháp giải tích và tính nồng độ của axit axetic.

$$\text{Đáp số: } V_{T_{\text{đương}}} = 9,0 \text{ ml}; C = 0,135 \text{ M}$$

8. Chuẩn độ 10,0ml dung dịch HA bằng dung dịch NaOH 0,0010M.

Dùng pin điện sau đây:



Kết quả chuẩn độ được như sau:

TT	V_{NaOH} (ml)	ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	V	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$
1	19,5		9,14				
2	19,6		9,234				
3	19,7		9,347				
4	19,8		9,497				
5	19,9		9,677				
6	20,0		9,897				
7	20,10		10,097				
8	20,20		10,279				
9	20,30		10,429				
10	20,40		10,567				

Hãy tính:

1. Nồng độ mol/l của HA.

2. Hãy tính sức điện động (E) của pin điện:

a. Khi thêm 20,0ml NaOH.

b. Tại điểm tương đương.

c. Nếu cho rằng $pK_{HA} < 5$ thì sai hay đúng? Vì sao?

Cho: $E_{\text{Cal}} + E_{\text{Kt}} = 0,2440 \text{ V}$ ở nhiệt độ phòng thí nghiệm

$$\frac{RT}{F} \lg \dots = 0,05915 \lg \dots$$

$$\text{Đáp số: 1. } C_{HA} = 0,0019964 \text{ M;}$$

$$2. a) 0,8294 \text{ V}; b) 0,824 \text{ V};$$

c) Sai vì $pK = 8,86 > 5$.