

Chương 4

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HÓA-KHỬ

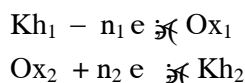
Khác với phương pháp chuẩn độ axit-baz, trong đó phản ứng xảy ra trong quá trình định lượng là sự kết hợp giữa các ion tạo thành phân tử không phân ly của chất điện ly yếu (nước, axit yếu...), trong phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử, ta dùng các phản ứng oxi hóa-khử với sự chuyển dịch các điện tử (có sự cho và nhận điện tử).

Trong phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử, nếu dùng chất chuẩn là chất oxi hóa, ta có thể định lượng các chất khử như hợp chất sắt (II), mangan (II), iodua, sunfit, sunfua, nitrit, arsenit, hydro peroxit, oxalat, và nhiều chất khác; nếu dùng dung dịch chuẩn là chất khử, ta có thể định lượng các chất oxi hóa như hợp chất sắt (III), đồng (II), cromat và dicromat, clo, brom, iot, clorat, bromat, iodat, feroxianua, hydro peroxit. Ngoài ra có những hợp chất không có tính chất oxi hóa-khử nhưng phản ứng hoàn toàn với chất oxi hóa hay chất khử tạo thành kết tủa hoặc phức chất cũng có thể định lượng theo phương pháp này. Ví dụ hợp chất của canxi, kết hợp với ion oxalat tạo thành kết tủa canxi oxalat, sau đó lấy kết tủa này cho tác dụng với axit sunfuric và định lượng bằng permanganat.

Có thể biểu diễn phản ứng chuẩn độ chất khử Kh_1 bằng chất oxi hóa Ox_2 dưới dạng tổng quát:



Phản ứng (a) là sự tổ hợp của 2 phản ứng sau:



Ta chỉ có thể dùng những phản ứng oxi hóa-khử (a) đạt những yêu cầu sau đây để định lượng:

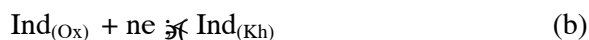
- Phản ứng xảy ra đúng hệ số tỉ lượng.
- Phản ứng thực tế phải hoàn toàn.
- Phản ứng xảy ra tức thời.

Ngoài ra cần phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối chuẩn độ (nếu chất chuẩn có dạng oxi hóa và khử liên hợp có màu sắc giống nhau).

I. CHẤT CHỈ THỊ OXI HÓA-KHỬ

Trong định lượng oxi hóa-khử, có một số trường hợp không cần đến chất chỉ thị nếu dung dịch định lượng đổi màu rõ rệt khi phản ứng kết thúc. Ví dụ trong phương pháp định lượng bằng permanganat khi phản ứng kết thúc, một giọt $KMnO_4$ thừa làm dung dịch từ không màu chuyển sang màu hồng, trong phép định lượng bằng I_2 , một giọt thừa dung dịch I_2 làm dung dịch từ không màu chuyển sang vàng.

Trong những trường hợp khác, ta dùng những chất chỉ thị oxi hóa-khử là những chất mà màu của dạng oxi hóa và dạng khử khác nhau, chúng đổi màu khi điện thế của dung dịch đạt tới một giá trị nhất định ở gần điểm tương đương của phản ứng định lượng. Hai dạng oxi hóa và khử của chỉ thị Ind, trong dung dịch có cân bằng thuận nghịch sau:



Ví dụ: $\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$; Nếu ta định lượng một chất khử bằng một chất oxi hóa mạnh với sự có mặt của I^- thì khi kết thúc phản ứng, I^- sẽ bị oxi hóa sang dạng I_2 có màu.

Tác dụng của chất chỉ thị oxi hóa-khử không phụ thuộc vào tính chất của chất oxi hóa hay chất khử tác dụng với nhau trong lúc chuẩn độ mà chỉ phụ thuộc vào điện thế của cặp oxi hóa-khử của chỉ thị và hệ thống chuẩn độ. Ví dụ trong định lượng Zn^{2+} bằng phương pháp thể tích ở môi trường axit với sự có mặt của ferixianua và dùng chỉ thị diphenylamin. Phản ứng xảy ra theo phương trình:



Điện thế của cặp $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ và $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ được biểu thị bằng phương trình Nernst:

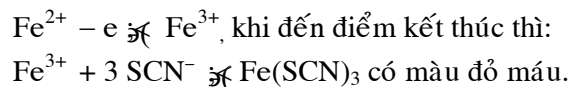
$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$$

Điện thế này lúc đầu rất bé vì trị số log rất nhỏ (vì nồng độ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cao) nên không oxi hóa nổi diphenylamin. Khi thêm từ từ dung dịch Zn^{2+} kết tủa $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ dần dần xuất hiện, trị số sau log tăng dần và đến một lúc nào đó đủ để oxi hóa diphenylamin. Hiện tượng oxi hóa này xảy ra rất chậm, nhưng khi có mặt chất xúc tác như Zn^{2+} thì xảy ra rất nhanh. Đến điểm tương đương khi ta cho thừa một giọt Zn^{2+} thì diphenylamin bị oxi hóa tức thời chuyển từ không màu sang tím xanh.

Căn cứ vào những nhận xét trên, ta chia các loại chỉ thị oxi hóa-khử thành hai loại:

1. Loại thay đổi màu do phản ứng hóa học của thuốc thử

Trường hợp áp dụng trong định lượng bằng phép đo iod hay permanganat mà chỉ thị chính là thuốc thử dùng để chuẩn độ, trong khi chuẩn độ nó bị mất màu do quá trình oxi hóa-khử, khi phản ứng kết thúc, lượng thuốc thử sẽ cho màu của nó. Đó cũng là trường hợp lợi dụng phản ứng của các chất mới tạo thành với thuốc thử. Ví dụ:



Loại này tương đối nhiều và cho kết quả tốt.

2. Loại thay đổi màu phụ thuộc vào điện thế oxi hóa-khử của các chất định lượng

Loại này sử dụng tương đối phức tạp và ít nhiều phụ thuộc vào pH của môi trường.

a) Khoảng thế chuyển màu của chỉ thị oxi hóa-khử:

Phương trình Nernst áp dụng cho phản ứng (b):

$$E = E_{(\text{Ind})}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Kh}}}$$

Cũng như trường hợp chuẩn độ axit-baz, màu của chỉ thị phụ thuộc tỉ số: $\frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Kh}}}$

* Nếu $\frac{[\text{Ind}]_{\text{Ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{Kh}}} \approx 10$: ta thấy màu của dạng oxi hóa, và lúc đó:

$$E_1 = E_{(\text{Ind})}^0 + \frac{0,059}{n} \log 10 = E_{(\text{Ind})}^0 + \frac{0,059}{n}$$

* Nếu $\frac{[\text{Ind}]_{\text{ox}}}{[\text{Ind}]_{\text{kh}}} \square 10$: ta thấy màu của dạng khử, và lúc đó:

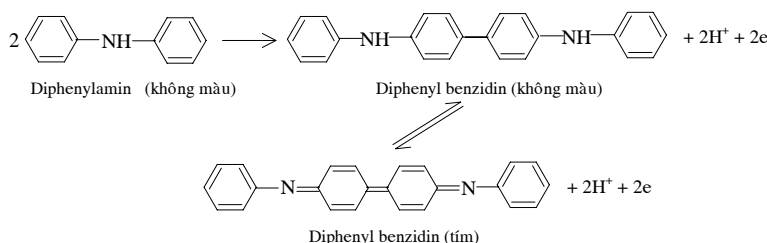
$$E_2 = E_{(\text{Ind})}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{10} = E_{(\text{Ind})}^{\circ} - \frac{0,059}{n}$$

Vây khoảng chuyển màu của chỉ thi là từ E_1 đến E_2

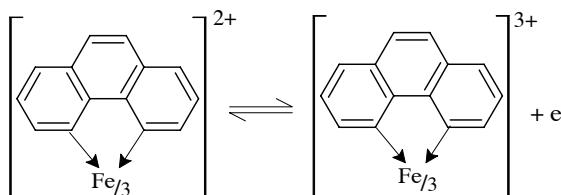
b) Một số chất chỉ thị oxi hóa-khử thông dụng:

* **Diphenylamin:** $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH--C}_6\text{H}_5$, diphenylamin không màu, đầu tiên bị oxi hóa không thuận nghịch đến diphenylbenzidin không màu, chất này bị oxi hóa tiếp tục đến benzidin màu tím

Điện thế chuẩn E^0 của chỉ thị hầu như không phụ thuộc vào pH của dung dịch, trong môi trường H_2SO_4 0,5M–1M thì $E^0 = 0,76$ V. Chỉ thị thường được dùng trong phép chuẩn độ dicromat, permanganat, vanadat, xeri (IV) bằng Fe (II):

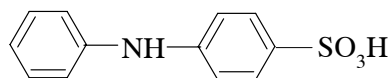


* **Feroin:** là phức của ion Fe^{2+} với o-phenantrolin tạo thành ion phức tri-(1,10-phenantrolin) $\text{Fe}(\text{II})$. Ferroin có màu đỏ, khi bị oxi hóa thì chuyển thành phức của Fe^{3+} có màu xanh nhạt.



Phản ứng của chất chỉ thị là thuận nghịch. Điện thế chuẩn của nó trong dung dịch axit nồng độ 1M (HCl hay H₂SO₄) là 1,06 V, sự chuyển màu xảy ra rõ ở thế 1,12 V. Chất chỉ thị được dùng để chuẩn độ Fe²⁺ bằng Ce⁴⁺.

***Axit diphenylamin sunfonic**



Được dùng dưới dạng muối Na hay Ba trong nước với nồng độ từ 0,2% đến 0,5%. Chỉ thị khi bị oxi hóa có màu đỏ tím như màu của KMnO_4 . Sự chuyển màu rất rõ như trong trường hợp diphenylamin. Thế thực của chỉ thị ở pH = 0 là 0,84 V. Có thể dùng chất chỉ thị này trong phép chuẩn độ các chất oxi hóa bằng Fe^{2+} .

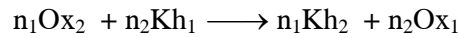
II. TRƯỜNG HỢP TRONG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG CHUẨN ĐỘ DẠNG OXI HÓA VÀ DẠNG KHỦ LIÊN HỢP CÓ HÊ SỐ BẰNG NHAU

Trong quá trình chuẩn độ oxi hóa-khử, nồng độ các chất oxi hóa và chất khử luôn thay đổi

nên điện thế cũng thay đổi. Do đó, ta có thể biểu diễn sự biến thiên điện thế đó trên một đồ thị.

1. Phương trình đường chuẩn độ

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch chất khử Kh_1 có nồng độ đương lượng N_0 bằng chất oxi hóa Ox_2 có nồng độ đương lượng N theo phản ứng:



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

* Hai phương trình bảo toàn nồng độ:

$$n_1 [Kh_1] + n_1 [Ox_1] = \frac{N_0 V_0}{V + V_0} \quad (1)$$

$$n_2 [Kh_2] + n_2 [Ox_2] = \frac{NV}{V + V_0} \quad (2)$$

* Phương trình bảo toàn electron:

$$n_1 [Ox_1] = n_2 [Kh_2] \quad (3)$$

* Hai phương trình Nernst ở $25^\circ C$:

$$E = E_{Kh}^o + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \quad (4)$$

$$E = E_{Ox}^o + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} \quad (5)$$

Đặt $P = \frac{NV}{N_0 V_0}$ = mức độ chất khử đã được chuẩn độ. Lập tỉ số với biểu thức (2) và (1):

$$P = \frac{NV}{N_0 V_0} = \frac{n_2 [Kh_2] + n_2 [Ox_2]}{n_1 [Kh_1] + n_1 [Ox_1]} \quad (6)$$

Do (3) ta có thể chia tử của (6) cho $n_2 [Kh_2]$ và mẫu số cho $n_1 [Ox_1]$:

$$P = \frac{1 + \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}}{1 + \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}} \Rightarrow P - 1 = \frac{\frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} - \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}}{1 + \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}} \quad (7)$$

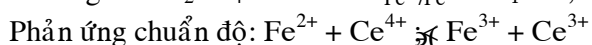
Thay các biểu thức E của $[Ox_2]/[Kh_2]$ và $[Kh_1]/[Ox_1]$ từ (4) và (5) ta được phương trình đường chuẩn độ:

$$P - 1 = \frac{10^{\frac{n_2(E - E_{Ox}^o)}{0,059}} - 10^{\frac{n_1(E_{Kh}^o - E)}{0,059}}}{1 + 10^{\frac{n_1(E_{Kh}^o - E)}{0,059}}} \quad (8)$$

Trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ, ta có thể đơn giản hóa phương trình trên một cách thích hợp để việc tính E theo P được dễ dàng hơn. Nếu trong phản ứng chuẩn độ, có ion H^+ tham gia trực tiếp thì trị số E^o (điện thế thực) ứng với pH của dung dịch sẽ thay cho E^o trong phương trình trên.

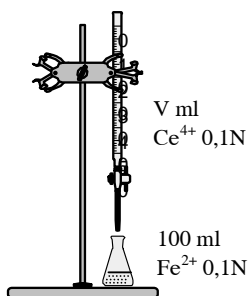
2. Dựng đường cong chuẩn độ

Ví dụ: Vẽ đường cong chuẩn độ 100 ml dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1M trong môi trường axit H_2SO_4 1M. Biết $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o = E_1 = 0,68$ V và $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o = E_2 = 1,44$ V



Nếu K là hằng số cân bằng của phản ứng, ta có:

$$\log K = \frac{(E_2 - E_1)}{0,059} = 12,85 \Rightarrow K = 10^{12,85} \text{ khá lớn, phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn.}$$



– Trước điểm tương đương: $0 < P < 1$.

Do phản ứng xảy ra hoàn toàn nên $[Ce^{4+}]$ không đáng kể, từ (7) ta suy ra:

$$P - 1 = \frac{-\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}{1 + \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}} \Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{P}{1 - P}$$

Thay vào biểu thức tính E của dung dịch theo (4), ta được phương trình đường chuẩn độ trước điểm tương đương:

$$E = E_1 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{P}{1 - P} = E_1 + 0,059 \log \frac{NV}{N_0V_0 - NV}$$

Khi $V = 10 \text{ ml}$, $P = 0,1 \Rightarrow E = 0,623 \text{ V}$

Tương tự những giá trị khác của V trước điểm tương đương.

– Tại điểm tương đương: $P = 1$.

Từ (7) suy ra: $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

Nhân phương trình (4) với n_1 và (5) với n_2 rồi cộng lại:

$$(n_1 + n_2)E = n_1E_{Kh} + n_2E_{Ox} + 0,059 \log \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \times \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$

$$\text{Ở đây : } 2E = E_1 + E_2 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \times \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$= E_1 + E_2 + 0,059 \log 1$$

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

– Sau điểm tương đương: $P > 1$; $[Fe^{2+}]$ không đáng kể, từ (7) ta có:

$$P - 1 = \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} \Leftrightarrow P - 1 = \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}, \text{ thay vào (5):}$$

$$\Rightarrow E = E_2 + 0,059 \log (P - 1)$$

Khi $V = 150 \text{ ml}$, $P = 1,5 \Rightarrow E = 1,42 \text{ V}$, tương tự với các giá trị khác của V sau điểm tương đương. Ta có bảng kết quả sau:

Bảng 4.1: Giá trị E (V) theo P trong phép chuẩn độ $Fe^{2+} 0,1M$ bằng $Ce^{4+} 0,1M$

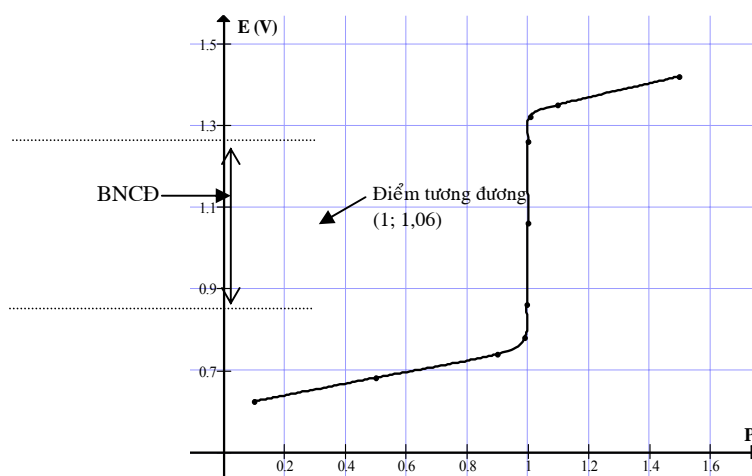
V ml Ce^{4+}	P	V+ V_0 ml	E (V)
10,00	0,1	110,00	0,623
50,00	0,5	150,00	0,680
90,00	0,9	190,00	0,740
99,00	0,99	199,00	0,780
99,90	0,999	199,90	0,860

100,00	1,0	200,00	1,060
100,10	1,001	200,10	1,260
101,00	1,01	201,00	1,320
110,00	1,1	210,00	1,350
150,00	1,5	250,00	1,420

Đường biểu diễn và nhận xét về đường cong chuẩn độ:

- Đường biểu diễn không phụ thuộc vào độ pha loãng của dung dịch vì tỉ số nồng độ dạng oxi hóa và dạng khử không thay đổi khi pha loãng. Tính chất này phân biệt đường biểu diễn trong phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử với phương pháp chuẩn độ axit-baz.

- Ở giai đoạn đầu của quá trình chuẩn độ và gần điểm tương đương, thế biến đổi nhiều, giá trị độ dốc rất lớn, còn ở vùng $P = 0,5$ thế thay đổi rất chậm, độ dốc cực tiểu, dung dịch có tính chất đệm thế.



Hình 4.1: Đường cong chuẩn độ Fe^{2+} 0,1M bằng Ce^{4+} 0,1M

- Dạng đường chuẩn độ không phụ thuộc pH. Tuy nhiên khi pH thay đổi có thể làm thay đổi dạng tồn tại của Fe^{3+} và Ce^{4+} do thủy phân hoặc tạo phức, nên có thể làm thay đổi thế tiêu chuẩn. Ngoài ra hoạt độ cũng có thể thay đổi và do đó thế cũng thay đổi theo.

- Đường biểu diễn trong phương pháp oxi hóa-khử cũng có dạng như trong phương pháp trung hòa. Ở gần điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột của điện thế: xuất hiện bước nhảy chuẩn độ. Do đó có thể xác định điểm tương đương nhờ các chất chỉ thị. Trị số bước nhảy phụ thuộc vào hiệu số điện thế oxi hóa-khử tiêu chuẩn của hai cặp oxi hóa-khử: nếu càng lớn thì bước nhảy càng dài.

- Đường biểu diễn đối xứng ($n_1 = n_2$). Tuy nhiên nếu $n_1 \neq n_2$, phép chuẩn độ sẽ không đối xứng và điểm tương đương sẽ lệch về phía có n (số e cho hay nhận) lớn.

3. Sai số chuẩn độ

Sai số chỉ thị tương đối q, theo định nghĩa:

$$q = \frac{NV - N_o V_o}{N_o V_o} = P - 1$$

P ứng với thế tại điểm cuối của sự chuẩn độ. Từ phương trình đường chuẩn độ ta suy ra các

phương trình tính sai số khi biết E.

Chọn chỉ thị có khoảng thế đổi màu nằm trong bước nhảy chuẩn độ tức trong khoảng thế tương ứng với $P = 1,001$ và $P = 1,001$

Ví dụ: Tính sai số chuẩn độ trong phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} ở trên nếu ngừng chuẩn độ ở thế $E = 0,85 \text{ V}$ hoặc ở thế $E = 1,25 \text{ V}$.

* Vì $E_{\text{TD}} = 1,06 \text{ V}$ nên nếu dừng chuẩn độ ở thế $E_c = 0,85 \text{ V}$ tức trước điểm tương đương, ta phải áp dụng công thức của E ở trước điểm tương đương để tính sai số:

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0,059 \log \frac{P}{1-P} = E^{\circ} + 0,059 \log \frac{1+q}{-q} \quad (\text{vì } q = P - 1 \text{ nên } -q = 1 - P)$$

$$0,085 = 0,68 + 0,059 \log \frac{1+q}{-q} \Rightarrow q = -1,32 \times 10^{-3}$$

$$\text{hay } q = -0,132\%$$

* Nếu dừng ở thế $E = 1,25 \text{ V}$ tức sau điểm tương đương, ta phải áp dụng công thức tính E ở sau điểm tương đương để tính sai số:

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} + 0,059 \log (P - 1) = E_{\text{Ce}}^{\circ} + 0,059 \log q$$

$$1,25 = 1,44 + 0,059 \log q \Rightarrow q = 6,02 \cdot 10^{-4} \text{ hay } q = 0,06\%$$

Chỉ thị dùng thích hợp trong phép chuẩn độ này là Feroin.

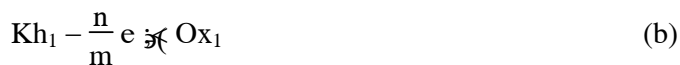
III. TRƯỜNG HỢP TRONG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG CHUẨN ĐỘ DẠNG OXI HÓA VÀ DẠNG KHỬ LIÊN HỢP CÓ HỆ SỐ KHÔNG BẰNG NHAU

1. Phương trình đường chuẩn độ

Giả sử ta chuẩn V_0 ml dung dịch chất khử Kh_1 có nồng độ đương lượng là N_0 bằng chất oxy hóa Ox_2 có nồng độ đương lượng là N . Thế oxy-hóa khử chuẩn của cặp Ox_1/Kh_1 là E_{Kh}° và thế của cặp Ox_2/Kh_2 là E_{Ox}° . Phản ứng chuẩn độ:



Phản ứng (a) là sự tổ hợp của hai nửa phản ứng sau:



Trong đó, n là số electron cho-nhận xảy ra trong phản ứng (a)

Sau khi thêm V ml dung dịch chuẩn ta có:

* Hai phương trình bảo toàn nồng độ:

$$\frac{n}{m} ([\text{Ox}_1] + [\text{Kh}_1]) = \frac{N_0 V_0}{V + V_0} \quad (1)$$

$$\frac{n}{p} ([\text{Ox}_2] + [\text{Kh}_2]) = \frac{NV}{V + V_0} \quad (2)$$

* Phương trình bảo toàn electron:

$$m [\text{Kh}_2] = q [\text{Ox}_1] \quad (3)$$

* Hai phương trình Nernst ở 25°C :

$$E = E_{Kh}^{\circ} + \frac{0,059}{\frac{n}{m}} \log \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \quad (4)$$

$$E = E_{Ox}^{\circ} + \frac{0,059}{\frac{n}{p}} \log \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]^{q/p}} \quad (5)$$

Chia phương trình (2) cho (1) theo từng vế rồi đưa $P = \frac{NV}{N_o V_o}$ vào, ta có:

$$P = \frac{\frac{[Ox_2]}{m} + \frac{[Kh_2]}{m}}{\frac{[Ox_1]}{m} + \frac{[Kh_1]}{m}} \quad (6)$$

Chia tử số cho $[Kh_2]/q$ và mẫu số cho $[Ox_1]/m$, kết hợp với (3), ta được:

$$P = \frac{\frac{q[Ox_2]}{p[Kh_2]} + 1}{\frac{[Kh_1]}{[Ox_1]} + 1} \Rightarrow P - 1 = \frac{\frac{q[Ox_2]}{p[Kh_2]} - \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}}{1 + \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}} \quad (7)$$

Kết hợp phương trình (7) với các phương trình (4) và (5) ta sẽ được phương trình tổng quát của đường chuẩn độ. Tuy vậy, dùng phương trình đó để tính E theo P rất phức tạp. Chúng ta có thể đơn giản hóa phương trình (7) trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

– *Trước điểm tương đương*: $[Ox_2]$ xem như không đáng kể, vì phản ứng (a) xảy ra hoàn toàn, ta có:

$$P - 1 = \frac{-\frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}}{1 + \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}} \Rightarrow \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} = \frac{P}{1 - P} \quad (8)$$

Thay (8) vào (4) ta được phương trình đường chuẩn độ trước điểm tương đương:

$$E = E_{Kh}^{\circ} + \frac{0,059}{\frac{n}{m}} \log \frac{P}{1 - P} \quad (9)$$

– *Tại điểm tương đương*: $P = 1$ nên theo (7):

$$\frac{q[Ox_2]}{p[Kh_2]} = \frac{[Kh_1]}{[Ox_1]} \quad (10)$$

Nhân hai vế của phương trình (4) với n/m , hai vế của phương trình (5) với n/p , rồi cộng từng vế của hai phương trình, ta được:

$$\left(\frac{n}{m} + \frac{n}{p}\right)E = \frac{n}{m}E_{Kh}^{\circ} + \frac{n}{p}E_{Ox}^{\circ} + 0,059 \log \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1][Kh_2]^{q/p}} \quad (11)$$

Để tính thế ở điểm tương đương ta cần tính tỉ số sau log ở điểm tương đương.

Kết hợp các phương trình (3) và (10) ta được:

$$p[Kh_1] = m[Ox_2] \quad (12)$$

Từ các phương trình (3) và (12), ta có:

$$\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_1][\text{Kh}_2]^{q/p}} = \frac{p}{q} [\text{Kh}_2]^{1-q/p}$$

Thay tỉ số trên vào phương trình (11) ta được phương trình tính thế ở điểm tương đương:

$$E_{\text{TD}} = \frac{pE_{\text{Kh}}^{\circ} + mE_{\text{Ox}}^{\circ}}{p + m} + \frac{mp}{n(p + m)} 0,059 \log \frac{p}{q} [\text{Kh}_2]^{1-q/p} \quad (13)$$

Như vậy, trong trường hợp này, thế tại điểm tương đương phụ thuộc vào nồng độ cân bằng của sản phẩm phản ứng là Kh_2 .

– Tại điểm tương đương $[\text{Ox}_2]$ không đáng kể so với $[\text{Kh}_2]$ nên theo phương trình (2) thì:

$$[\text{Kh}_2] = \frac{q}{n} \times \frac{N V_{\text{td}}}{V_{\text{td}} + V_o} = \frac{q}{n} \times \frac{N_o V_o}{V_{\text{td}} + V_o} \quad (14)$$

Thay (14) vào phương trình (13) sẽ tính được E_{TD}

– Sau điểm tương đương ta có thể bỏ qua $[\text{Kh}_1]$ và phương trình (7) thành:

$$P - 1 = \frac{q[\text{Ox}_2]}{p[\text{Kh}_2]} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} = \frac{p}{q} (P - 1)$$

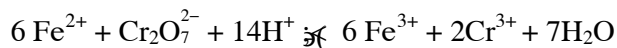
Để tính E sau điểm tương đương ta dùng phương trình (5):

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ox}}^{\circ} + \frac{0,059p}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]^{q/p}} \\ &= E_{\text{Ox}}^{\circ} + \frac{0,059p}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} [\text{Kh}_2]^{1-q/p} \\ &= E_{\text{Ox}}^{\circ} + \frac{0,059p}{n} \log \frac{p}{q} (P - 1) + \frac{0,059p}{n} \log [\text{Kh}_2]^{1-q/p} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\text{Với } [\text{Kh}_2] = \frac{q}{n} \frac{N V_{\text{td}}}{V_{\text{td}} + V_o} = \frac{q}{n} \frac{N_o V_o}{V_{\text{td}} + V_o}$$

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ trong phép chuẩn độ 100ml dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2N trong môi trường axit có pH = 0 không đổi. Cho thế tiêu chuẩn của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là 0,68 V và của cặp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ là 1,33 V.

Phản ứng chuẩn độ:



Vì $[\text{H}^+]$ trong quá trình chuẩn độ không thay đổi bằng 1 nên có thể áp dụng các công thức (9), (13), (15) để tính E. Đối với phản ứng này, $m = 6$, $p = 1$, $q = 2$, $n = 6$ và $E_{\text{Kh}}^{\circ} = 0,68 \text{ V}$; $E_{\text{Ox}}^{\circ} = 1,33 \text{ V}$.

– Trước điểm tương đương, theo (9) phương trình đường chuẩn là:

$$E = 0,68 + 0,059 \log \frac{P}{1 - P}$$

– Tại điểm tương đương, theo công thức (13) thì E_{TD} được tính:

$$E_{\text{TD}} = \frac{0,68 + (6 \times 1,33)}{7} + 0,0085 \log \frac{1}{2} \frac{1}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

$$\text{với } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} \times \frac{(0,1 \times 100)}{100 + 100} = \frac{0,1}{6}$$

$$E_{\text{TD}} = 1,25 \text{ V}$$

– Sau điểm tương đương, theo công thức (15) phương trình đường chuẩn là:

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{2}(P - 1) + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

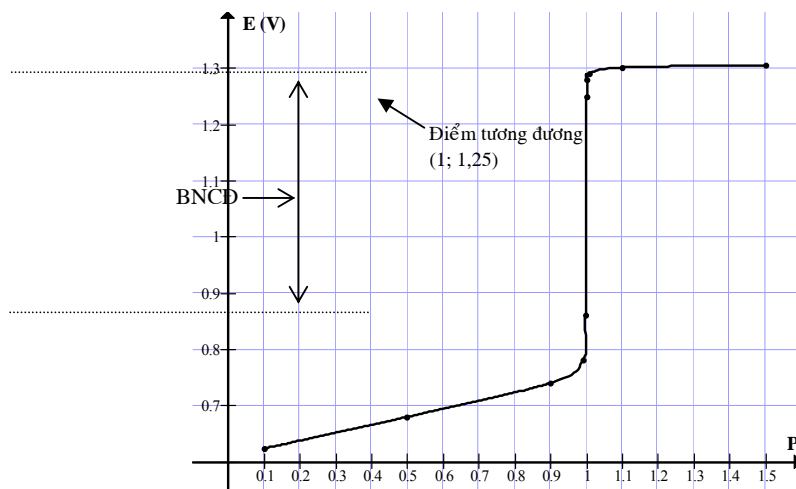
$$\text{với } [\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} \times \frac{(0,1 \times 100)}{100 + V}$$

Dựa vào cách tính trên, ta có bảng giá trị sau:

Bảng 4.2: Giá trị E (V) theo P trong phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2N

V ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	P	V+V ₀ ml	E (V)
10,00	0,1	110,00	0,623
50,00	0,5	150,00	0,680
90,00	0,9	190,00	0,740
99,00	0,99	199,00	0,780
99,90	0,999	199,90	0,860
100,00	1,0	200,00	1,250
100,10	1,001	200,10	1,280
101,00	1,01	201,00	1,290
110,00	1,1	210,00	1,300
150,00	1,5	250,00	1,305

Đường biểu diễn:



Hình 4.2: Đường cong chuẩn độ Fe^{2+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2N