

CHƯƠNG 1

ĐỘ PH

1.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Thuật ngữ pH được sử dụng rộng rãi để biểu diễn tính acid hoặc tính kiềm của dung dịch. pH là chỉ số biểu diễn nồng độ của ion – hydro, hay nói chính xác hơn là nồng độ hoạt tính của ion – hydro. pH có vai trò quan trọng trong hầu hết các quá trình của lĩnh vực kỹ thuật môi trường. Trong lĩnh vực cấp nước, pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình keo tụ hóa học, khử trùng, làm mềm và kiểm soát tính ăn mòn của nước. Trong xử lý nước thải bằng các quá trình sinh học, pH phải được duy trì trong giới hạn tối ưu cho sự phát triển của vi sinh vật. Các quá trình hóa học sử dụng để keo tụ nước thải, làm khô bùn hoặc oxy các hợp chất như ion cyanua, thường đòi hỏi pH phải được duy trì trong một giới hạn hẹp. Vì những lý do trên và vì các mối quan hệ cơ bản giữa pH, độ acid và độ kiềm, cần phải hiểu biết về lý thuyết cũng như thực tế pH.

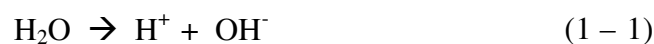
1.2 LÝ THUYẾT pH

Khái niệm về pH được phát triển từ hàng loạt các nghiên cứu dẫn đến hiểu biết đầy đủ hơn về acid và base. Với sự khám phá của Cavendish năm 1366 về hydro, ngay sau đó mọi người đều biết tất cả acid chứa nguyên tố hydro. Các nhà hóa học đã tìm thấy rằng các phản ứng trung hòa giữa acid và base luôn luôn tạo thành nước. Từ khám phá trên và các thông tin liên quan, người ta kết luận rằng base chứa các nhóm hydroxyl.

Năm 1887 Arrhenius thông báo lý thuyết của ông về sự phân ly thành ion (ionization). Từ đó đến nay acid được coi là các chất khi phân ly tạo thành ion – hydro và base khi phân ly tạo thành ion hydroxyl. Theo khái niệm của Arrhenius, trong dung dịch, acid mạnh và base mạnh có khả năng phân ly cao, acid yếu và base yếu có khả năng phân ly kém trong dung dịch nước. Sự ra đời và phát triển các thiết bị thích hợp đo nồng độ hoặc hoạt tính của ion – hydro đã chứng minh lý thuyết trên.

Đo hoạt độ của ion hydro

Điện cực hydro là thiết bị thích hợp để đo độ hoạt tính của ion – hydro. Cùng với việc sử dụng điện cực hydro, người ta tìm thấy rằng nước tinh khiết phân ly cho nồng độ ion hydro cân bằng khoảng 10^{-7} mol/l.



Vì nước phân ly tạo thành một ion – hydroxyl và một ion – hydro nên rõ ràng rằng có khoảng 10^{-7} mol/l ion – hydroxyl cũng được tạo thành. Thay thế vào phương trình cân bằng ta có:

$$\frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}} = K \quad (1 - 2)$$

Nhưng vì nồng độ của nước là rất lớn ($[6,02 \times 10^{23} \times 1.000/18]$ mol/l) và giảm đi rất ít do bị phân ly nên có thể được xem là hằng số (hoạt tính của nó tương đương với 1,0) và phương trình (1 – 2) có thể được viết thành:

$$\{H^+\}\{OH^-\} = K_n \quad (1 - 3)$$

và đối với nước tinh khiết ở 200C,

$$\{H^+\}\{OH^-\} = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

Hằng số này là tích ion hoặc hằng số phân ly của nước.

Khi cho vào nước một acid, nó phân ly trong nước và hoạt tính ion – hydro tăng lên; tiếp theo, hoạt tính ion – hydroxyl phải giảm xuống tuân theo hằng số phân ly. Ví dụ, nếu acid được cho vào nước để tăng nồng độ hoạt tính $\{H^+\}$ đến 10^{-1} thì nồng độ hoạt tính $\{OH^-\}$ phải giảm đến 10^{-13} , để có:

$$10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14}$$

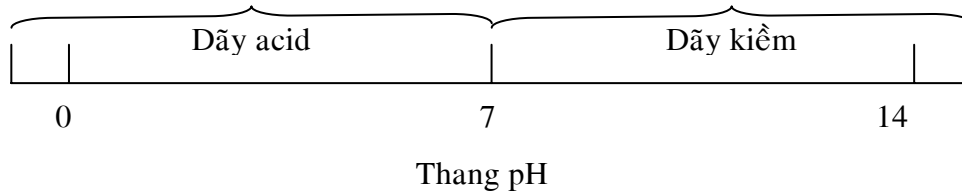
Ngược lại, nếu base được cho vào nước để tăng nồng độ $\{OH^-\}$ đến 10^{-3} thì nồng độ $\{H^+\}$ giảm đến 10^{-11} . Và một ghi nhớ quan trọng là $\{OH^-\}$ và $\{H^+\}$ không bao giờ giảm đến zero.

Khái niệm cơ bản pH

Việc biểu diễn hoạt tính ion – hydro dưới dạng nồng độ mol là không thuận tiện. Để khắc phục khó khăn này, năm 1909 Sorenson kiến nghị biểu diễn nồng độ hoạt tính của ion – hydro dưới dạng logarithm âm và kí hiệu là pH+. Kí hiệu của ông được thay thế bằng ký hiệu đơn giản hơn là pH và được biểu diễn bằng

$$pH = - \log\{H^+\} \text{ hoặc } pH = \log \frac{1}{\{H^+\}} \quad (1 - 5)$$

và pH thường nằm trong dãy từ 0 đến 14, với pH 7 ở 250C biểu diễn tính trung hòa tuyệt đối.



Vì hằng số Kn thay đổi theo sự thay đổi nhiệt độ, nên pH của tính trung hòa cũng thay đổi cùng với nhiệt độ, là 7,5 ở 00C và 6,5 ở 600C. Tính acid tăng khi giá trị pH giảm và tính kiềm tăng khi giá trị pH tăng.

1.3 ĐO pH

Điện cực hydro là tiêu chuẩn tuyệt đối để đo pH. Nhưng nó không thuận lợi và không thích ứng được việc sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong các nghiên cứu ngoài hiện trường hoặc đối với các dung dịch có chứa các chất hấp phụ lên platin đen. Sự thay đổi của các chất chỉ thị được chuẩn độ với điện cực để xác định tính chất độ màu của chúng ở các mức độ thay đổi của pH. Từ những nghiên cứu này, có thể xác định một cách chính xác việc chọn chất chỉ thị có khả năng thay đổi độ màu một cách đáng kể trong dãy pH có liên quan. Việc sử dụng chất chỉ thị được thay thế bằng việc phát triển điện cực thủy tinh.

Khoảng năm 1925, người ta đã tìm thấy điện cực có thể được chế tạo bằng thủy tinh và có khả năng đo được hoạt tính của ion – hydro mà không bị ảnh hưởng của hầu hết các ion khác. Việc sử dụng nó trở thành phương pháp tiêu chuẩn để đo pH.

Đo bằng điện cực thủy tinh

Các loại máy đo pH sử dụng điện cực thủy tinh do nhiều công ty chế tạo. Chúng thay đổi từ các loại máy pH công trường sử dụng pin với giá vài trăm USD đến các loại thiết bị có độ chính xác cao với giá hơn ngàn USD. Các loại máy đo pH sử dụng điện 110V được chế tạo từ những năm 1940 và đáp ứng được hầu hết các yêu cầu của phòng thí nghiệm, chúng có khả năng đo được pH với độ chính xác 0,1 đơn vị. Các máy đo pH di động sử dụng pin thích hợp với việc đi công trường.

Việc đo pH có thể được thực hiện trong rất nhiều loại vật liệu và ở các điều kiện rất khác nhau, điều này cho thấy phải lưu ý đến loại điện cực. Việc đo các giá trị pH cao hơn 10 và ở nhiệt độ cao tốt nhất được thực hiện với các điện cực thủy tinh đặc biệt. Các thiết bị đo pH thường được chuẩn độ bằng các dung dịch pH chuẩn.

1.4 PHÂN TÍCH SỐ LIỆU pH

Số liệu pH luôn luôn được phân tích dưới dạng hoạt tính của ion – hydro, là số đo của tính acid hoặc kiềm của dung dịch. Một cách gần đúng, có thể giả thiết nồng độ của ion – hydro $\{H^+\} = \{H^+\}$ nồng độ hoạt tính của ion – hydro. Vì vậy,

$$\begin{aligned} \text{ở pH} = 2 & \quad \{H^+\} = 10^{-2} \\ \text{ở pH} = 10 & \quad \{H^+\} = 10^{-10} \\ \text{ở pH} = 4,5 & \quad \{H^+\} = 10^{-4,5} \end{aligned}$$

pH không đo độ acid tổng cộng hoặc độ kiềm tổng cộng. Điều này có thể được trình bày bằng việc so sánh pH của dung dịch acid sulfuric và acid acetic N/10. pH của dung dịch acid sulfuric khoảng 1 vì nó có phân ly mạnh hơn và pH của dung dịch acid acetic khoảng 3 vì nó phân ly yếu hơn.

Trong một vài thí dụ pOH, hoặc hoạt tính của ion-hydroxyl, của dung dịch là mối quan tâm chính. Người ta thường tính pOH bằng cách sử dụng mối quan hệ đã cho trong Phương trình (1-3). Phép tính gần đúng được thực hiện từ mối quan hệ:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14 & (1 - 6) \\ \text{hoặc} & & \\ \text{pOH} &= 14 - \text{pH} & (1 - 7) \end{aligned}$$

$[OH^-]$ và $[H^+]$ của dung dịch không bao giờ giảm đến zero.

Khái niệm cơ bản của pOH, hoặc hoạt tính của ion – hydroxyl là đặc biệt quan trọng trong các phản ứng kết tủa liên quan đến việc tạo thành hydroxide. Ví dụ, việc kết tủa Mg^{2+} trong quá trình làm mềm nước bằng vôi và trong quá trình keo tụ hóa học sử dụng phèn sắt và phèn nhôm.