

CHƯƠNG 7

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

NỘI DUNG (2LT+2BT)

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

II. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ THÔNG DỤNG

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT
THỂ TÍCH

IV. SAI SỐ HỆ THỐNG TRONG PPPT THỂ
TÍCH

V. CÁC PHẢN ỨNG CHUẨN ĐỘ THÔNG
DỤNG TRONG PHÂN TÍCH

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

1. Chuẩn độ (sự định phân)

2. Đường chuẩn độ

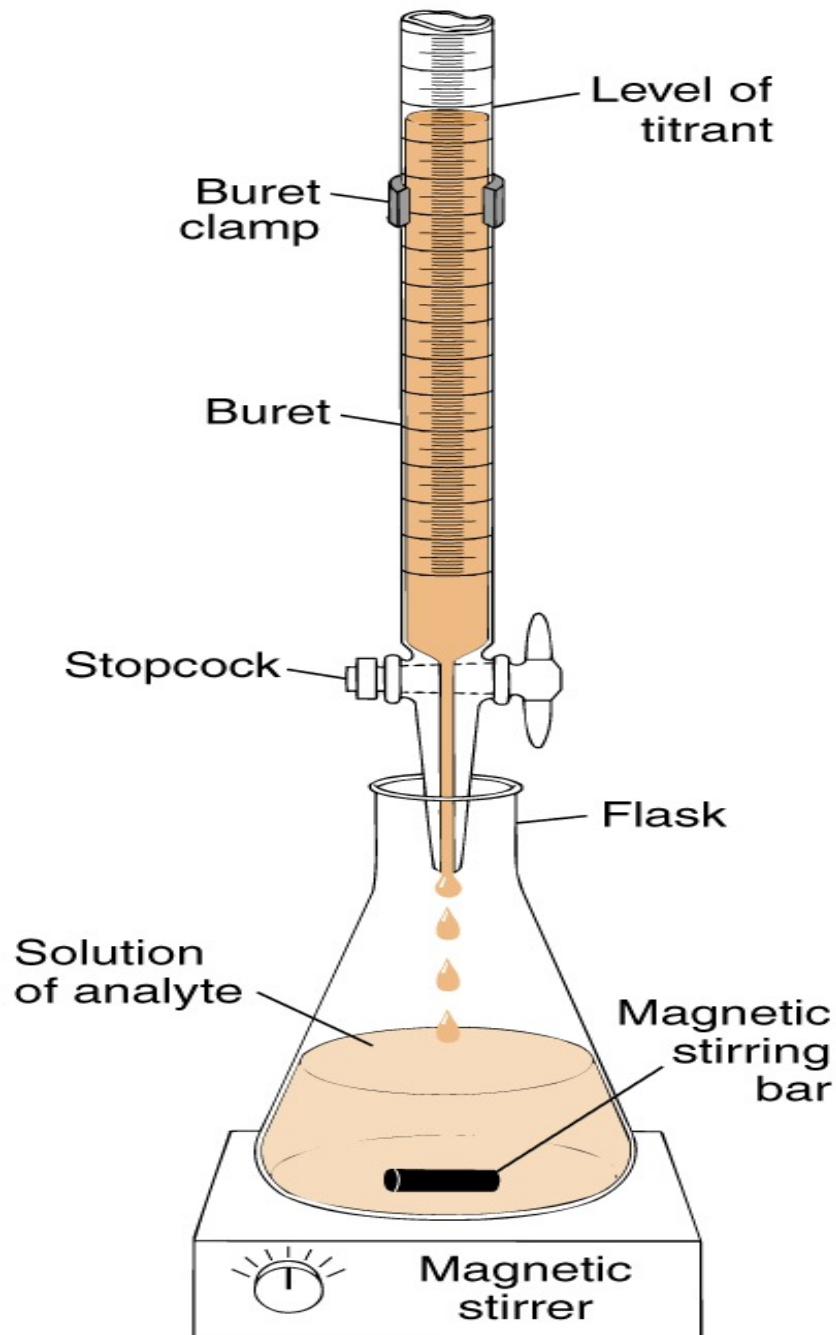
3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

1. Chuẩn độ (sự định phân)

- Là quá trình định lượng cấu tử X bằng thuốc thử C dựa trên phép đo thể tích.
- X lấy chính xác bằng pipet chứa trong erlen, thuốc thử C chứa trong buret và nhỏ từ từ vào dd X.
- Phản ứng chuẩn độ:
- Điểm tương đương:

**Buret
(C)**

**Erlen
(X)**



1. Chuẩn độ (sự định phân)

- Sự chuẩn độ chấm dứt khi có dấu hiệu kết thúc phản ứng

- **Chất chỉ thị:**

2. Đường chuẩn độ

- Phản ứng chuẩn độ:



- Định nghĩa:

2. Đường chuẩn độ

Có 2 cách biểu diễn đường chuẩn độ trong thực tế:

- Biểu diễn sự biến thiên $\log[C]$, $\log[X]$, $pX = -\log[X]$, $pC = -\log[C]$ theo V_c thêm vào.
- Biểu diễn sự biến thiên của $[X]$, $[C]$, $[A]$, $[B]$ theo V_c

2. Đường chuẩn độ

Phản ứng chuẩn độ:



2. Đường chuẩn độ

- **Có bước nhảy:** một phần đường chuẩn độ có giá trị trực tung thay đổi lớn khi Vc thêm vào nhỏ.
- **Độ dài bước nhảy tỷ lệ:** hằng số cân bằng của phản ứng chuẩn độ và nồng độ C, X.
- **Điểm tương đương nằm trên bước nhảy,** gần trùng điểm uốn.
- **Khi dùng chỉ thị:** chọn chỉ thị có điểm chuyển màu trong vùng bước nhảy.

2. Đường chuẩn độ

Cách 2: $C + X \rightarrow A + B$

Biểu diễn sự biến thiên của $[X]$, $[C]$, $[A]$, $[B]$ theo V_c

2. Đường chuẩn độ

- Nếu hằng số cân bằng của phản ứng chuẩn độ đủ lớn thì đường biểu diễn là hai đường thẳng cắt nhau ở điểm tương đương.

2. Đường chuẩn độ

Cách thành lập đường chuẩn độ:

- **Đường chuẩn độ thực nghiệm:** vẽ từ trị số đo thực nghiệm trên máy trong quá trình chuẩn độ.
- **Đường chuẩn độ lý thuyết:** tính theo trị số lý thuyết của nồng độ và thể tích.

2. Đường chuẩn độ

Ưu điểm của **Đường chuẩn độ lý thuyết**:

- Mô tả chính xác, đầy đủ các yếu tố, các giai đoạn của quá trình chuẩn độ mà không cần làm thực nghiệm.
- Thu nhận từ sự kết hợp nhiều phương trình thành một pt tổ hợp duy nhất.

2. Đường chuẩn độ

Công dụng đường chuẩn độ:

- Xác định điểm tương đương → chọn chỉ thị thích hợp.
- So sánh đánh giá các phương pháp chuẩn độ khác nhau vì giúp xác định mức chính xác của quá trình chuẩn độ.
- Theo dõi sự biến đổi các chỉ tiêu hóa lý và nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau.

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Định nghĩa:

- Là hợp chất vô cơ hay hữu cơ có cấu trúc thay đổi theo cấu tử Z nào đó trong dd
- Ký hiệu là: **Ind** hay **In**

Cân bằng chỉ thị:



dạng tự do

dạng kết hợp

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích



Sự biến đổi cấu trúc chỉ thị:

- Tương ứng với sự chuyển từ dạng **Ind** sang **IndZ** hoặc ngược lại.
- Thể hiện qua dấu hiệu đặc trưng (sự thay đổi màu của dd hay sự xuất hiện, biến mất một tử nào đó).

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

- **Chỉ thị trong:** luôn luôn nằm trong dd chuẩn độ.
- **Chỉ thị ngoài:** nhỏ dd chuẩn độ lên chỉ thị (tẩm trên giấy lọc hay mặt kính đồng hồ)

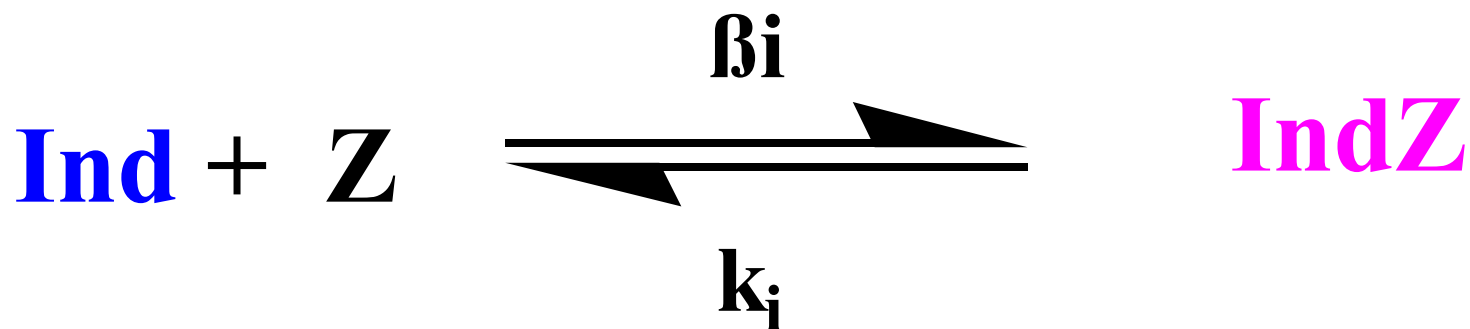
3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

- **Chỉ thị thuận nghịch:** biến đổi 2 chiều theo sự thay đổi thông số hóa lý của dd
- **Chỉ thị bất thuận nghịch:** cung cấp điểm cuối theo một chiều nhất định do cấu tạo và thành phần hóa học của chất chỉ thị thay đổi bất thuận nghịch.

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Cơ chế chỉ thị

Chỉ thị thuận nghịch - khoảng chuyển màu:



3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Cân bằng chỉ thị:

- Luôn luôn tồn tại hai dạng Ind và IndZ trong dd \rightarrow tạo nên tỉ lệ $[\text{Ind}]/[\text{IndZ}]$.
- Tính chất dd được quyết định bởi một dạng nào đó có nghĩa là tỷ lệ dạng đó trên dạng kia là khá lớn (**khoảng từ 3-10 lần**).

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

- DD chuyển từ màu này sang màu kia khi $[Ind]/[IndZ]$ chuyển từ tỷ lệ này sang tỷ lệ khác.

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích



- \rightarrow [Z] thay đổi \rightarrow [Ind]/[IndZ] thay đổi theo \rightarrow dd đổi màu.
- Mỗi chỉ thị thuận nghịch có một khoảng chuyển màu từ dạng Ind sang IndZ hoặc ngược lại.

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Điều kiện chọn chất chỉ thị

- Bền và nhạy trong môi trường sử dụng.
- Phù hợp bản chất phản ứng chuẩn độ.

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Điều kiện chọn chất chỉ thị

- **Xác định điểm cuối với độ chính xác cao:**

3. Chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích

Phân loại chất chỉ thị (theo bản chất cấu tử Z)

- **Chỉ thị oxy hóa khử**
- **Chất chỉ thị nồng độ ion**
 - Chỉ thị acid – baz
 - Chỉ thị tạo tủa
 - Chỉ thị tạo phức
- **Chất chỉ thị hấp phụ**

Chỉ thị oxy hóa khử

■ $Z =$

- Có cơ cấu và màu sắc thay đổi theo khả năng cho nhận e^- của môi trường, theo sự thay đổi thế oxy hóa khử.



Chỉ thị oxy hóa khử

Ở một pH xác định

$$E_{dd} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind(ox)]}{[Ind(kh)]}$$

- Vì nồng độ chỉ thị rất bé → Thế dd quyết định bằng thế các đôi oxy hóa khử tác chất hoặc sản phẩm.

Chỉ thị oxy hóa khử

- Thế dd thay đổi \rightarrow tỉ lệ $[\text{Ind(ox)}]/[\text{Ind(kh)}]$ thay đổi \rightarrow dd có màu của dạng ox hay kh khi nồng độ của chúng hơn kém nhau khoảng **10 lần** \rightarrow khoảng chuyển màu là :

Chỉ thị oxy hóa khử

- Khoảng chuyển màu bị giới hạn khá hẹp → thời điểm dừng chuẩn độ là một trong 2 đầu mút tùy vị trí C, X và C, X là dạng oxy hóa hay dạng khử.

Chỉ thị oxy hóa khử



Chỉ thị oxy hóa khử

- Để không xảy ra pứ giữa KhX và chỉ thị \rightarrow chỉ thị tồn tại trong dd ở dạng khử $Ind(kh)$ là chủ yếu.
- Ban đầu tỷ lệ $[Ind(ox)]/[Ind(kh)]$ rất bé.
- Thêm OxC thì sẽ sinh ra OxX do đó E càng tăng.

Chỉ thị oxy hóa khử

- E_{dd} tăng \rightarrow Đường chuẩn độ đi lên
- Tỷ lệ $[Ind(ox)]/[Ind(kh)]$ tăng lên = 10.
Vậy dùng chuẩn độ ở giới hạn trên chuyển màu

$$E_{\text{chuyển màu}} = E^0_{\text{chỉ thị}} + 0,059/n$$

Chỉ thị oxy hóa khử



Chỉ thị oxy hóa khử

- Để không xảy ra pứ giữa OxX và chỉ thị \rightarrow chỉ thị tồn tại trong dd ở dạng khử $Ind(ox)$ là chủ yếu.
- Ban đầu tỷ lệ $[Ind(ox)]/[Ind(kh)]$ rất lớn.
- Thêm KhC thì sẽ sinh ra KhX do đó E càng giảm.

Chỉ thị oxy hóa khử

- E_{dd} giảm \rightarrow Đường chuẩn độ đi xuống
- Tỷ lệ $[Ind(ox)]/[Ind(kh)]$ giảm = 1/10.

Vậy dùng chuẩn độ ở giới hạn dưới chuyển màu

$$E_{\text{chuyển màu}} = E^0_{\text{chỉ thị}} - 0,059/n$$

Chỉ thị nồng độ ion

- Có cơ cấu và tính chất thay đổi theo nồng độ ion nào đó trong dd.
- Chia làm 3 loại nhỏ :
 - * Chỉ thị acid – baz: Z là H^+ (OH^-) → xác định pH môi trường.
 - * Chỉ thị tạo tủa: Z là M^{n+} và IndZ là tủa.
 - * Chỉ thị tạo phức: Z là M^{n+} và IndZ là phức.

Chất chỉ thị acid – baz

- Là acid hoặc baz hữu cơ yếu có thể thay đổi màu sắc theo pH dd.
- Nguyên nhân là do sự thay đổi cấu trúc của chỉ thị.
- Cân bằng chỉ thị : $\text{HInd} \leftrightarrow \text{Ind}^- + \text{H}^+$

Chất chỉ thị acid – baz

$$k_i = \frac{[In][H^+]}{[HIn]}$$

$$\Rightarrow [H^+] = k_i \frac{[HIn]}{[In]} \Rightarrow pH = pki + \lg \frac{[In]}{[HIn]}$$

■ Màu dd cũng quyết định bởi tỉ số $[In]/[HIn]$

■ \rightarrow pH môi trường thay đổi \rightarrow dd đổi màu

Chất chỉ thị acid – baz

- Màu dd quyết định bởi dạng nào hơn hoặc kém dạng kia **khoảng 10 lần**
- → khoảng chuyển màu của chỉ thị pH là:

$$\text{pH}_{\text{chuyển màu}} = \text{p}k_i \pm 1$$

Với k_i : hằng số phân ly của chỉ thị pH

Chất chỉ thị acid – baz

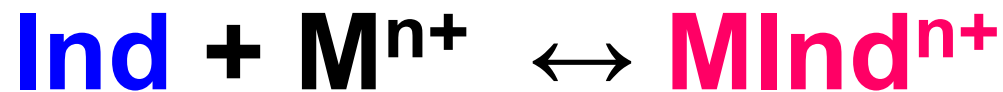
- Lý thuyết: điểm cuối là một trong hai đầu mút chuyển màu.
- Thực tế: điểm cuối nằm trong khoảng chuyển màu sao cho màu chuyển đổi rõ nhất tại pH đó.
- pH cuối $\rightarrow pT \approx pK_i$ (chỉ số chuẩn độ của chất chỉ thị).
 \rightarrow gây ra các sai số chỉ thị khác nhau

Chất chỉ thị acid – baz

VD: chỉ thị **Bromocresol lục** (3,8 – 5,4) với
(HIn: vàng; In: xanh dương)

Chất chỉ thị tạo phức

- Thường là hợp chất hữu cơ có khả năng tạo phức với ion kim loại có màu khác màu chỉ thị tự do.
- Cân bằng chỉ thị:



Chất chỉ thị tạo phức

$$\beta_i = \frac{[MInd]}{[Ind]} * \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$\Rightarrow [M^{n+}] = \frac{[MInd]}{[Ind]} * \frac{1}{\beta_i}$$

$$\Rightarrow pM^{n+} = \lg \beta_i + \lg \frac{[Ind]}{[MInd]}$$

Chất chỉ thị tạo phức

- Màu dd do tỉ số $[\text{Ind}]/[\text{MInd}]$ quyết định.
- Màu phụ thuộc pM^{n+} của môi trường.
- Khi tỉ số này bằng 3 (hay 1/3) hoặc 5 (hay 1/5) thì màu dd do dạng trội quyết định.

Chất chỉ thị tạo phức

■ Khoảng chuyển màu:

$$\Delta pM^{n+}_{\text{chuyển màu}} = \lg \beta_i \pm \lg 3 \quad (5)$$

β_i là hằng số bền của phức (chỉ thị kết hợp kim loại)

Chất chỉ thị hấp phụ

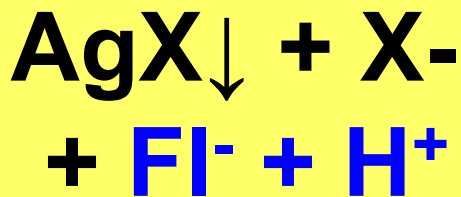
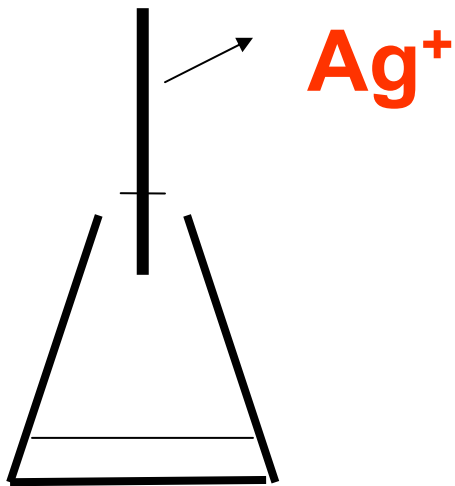
- Thuộc phẩm nhuộm hữu cơ có tính acid hay baz yếu, **hấp phụ lên bề mặt tủa → nhuộm màu tủa.**

Vd: chỉ thị Fluorescein (HFI) trong chuẩn độ X^- bằng Ag^+ . FI có thể bị $AgCl \downarrow$ hấp phụ lên bề mặt và làm đổi màu $AgCl \downarrow$. Hiện tượng chỉ xảy ra ngay tại điểm tương đương.

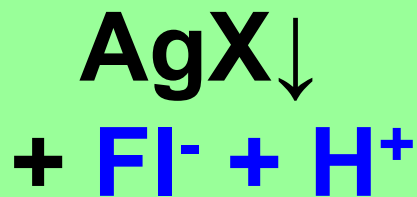
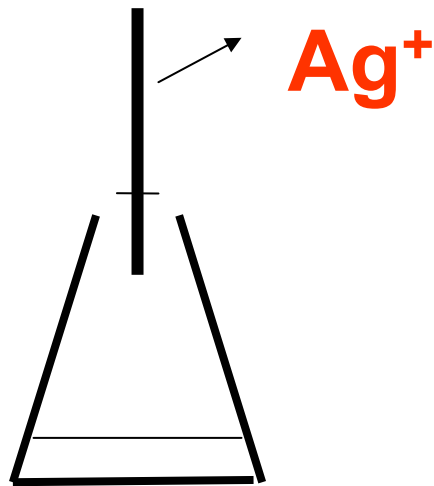
Chất chỉ thị hấp phụ

■ Tùy pH môi trường: $\text{HFI} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{FI}^-$

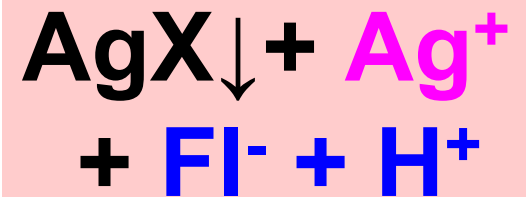
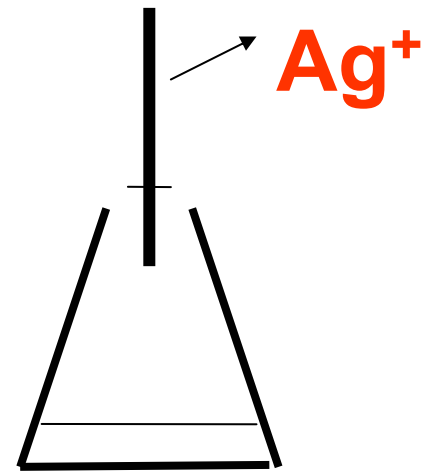
< ĐTĐ



= ĐTĐ



> ĐTĐ



Chất chỉ thị hấp phụ

- **Trước ĐTĐ:** DD có ($\text{AgX}\downarrow + \text{X}^- + \text{FI}^- + \text{H}^+$)
 $\text{AgX}\downarrow|\text{X}^-$: có màu của $\text{AgX}\downarrow$
($\text{AgCl}\downarrow$: trắng đục; $\text{AgBr}\downarrow$: vàng nhạt; $\text{AgI}\downarrow$: vàng)
- **Tại ĐTĐ:** $\text{AgX}\downarrow + \text{FI}^- + \text{H}^+ \rightarrow$ màu của $\text{AgX}\downarrow$
- **Ngay sau ĐTĐ:** $\text{AgX}\downarrow + \text{FI}^- + \text{H}^+ + \text{Ag}^+$
 $\text{AgX}\downarrow|\text{Ag}^+\text{FI}^-$: có màu của **AgFI**

Chất chỉ thị bất thuận nghịch

- Giúp xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ một lần do sự biến đổi thành phần hóa học và cấu trúc chỉ thị một cách bất thuận nghịch.
- **Metyl da cam, metyl đỏ, congo đỏ** ... bị phân hủy trong phản ứng oxy hóa khử → pH phải thích hợp vì đây cũng là chỉ thị acid – baz.
- Chỉ thị tạo tủa → khi tạo tủa thì không biến đổi thuận nghịch.

Chất chỉ thị tạo thành trong quá trình chuẩn độ

- Bản thân tác chất hay sản phẩm của phản ứng chuẩn độ → tạo ra dấu hiệu cho phản ứng.

Ví dụ: chuẩn độ các chất khử không màu bằng KMnO_4 khi dư một giọt KMnO_4 làm dd có **màu hồng nhạt**.

II. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ THÔNG DỤNG

- 1. Chuẩn độ trực tiếp*
- 2. Chuẩn độ ngược*
- 3. Chuẩn độ thế*
- 4. Chuẩn độ gián tiếp*
- 5. Chuẩn độ liên tiếp hay phân đoạn*

1. Chuẩn độ trực tiếp

Thuốc thử C cho dần vào dd có X đến điểm cuối chuẩn độ.

2. Chuẩn độ ngược

- PP sử dụng khi **không có chỉ thị thích** hợp cho $C + X$, phản ứng $C+X$ **tiến hành ở điều kiện khó khăn.**
- Cho **lượng thừa C xác định** tác dụng hết với X.
- **Xác định lượng thừa C bằng dd chuẩn C1**

3. Chuẩn độ thế

- PP sử dụng khi không có thuốc thử hay chỉ thị cho X.
- Cho $AC1 + X \rightarrow C1 + AX$
- Chuẩn độ C1 bằng thuốc thử C

4. Chuẩn độ gián tiếp

- **X** được chuyển thành hợp chất khác có công thức xác định. $A_2B_3Y_4X_5\dots$
- Chuẩn độ cấu tử **Y** nào đó trong hợp chất bằng thuốc thử và chỉ thị thích hợp.
- Khác chuẩn độ thể là cấu tử Y và X trong công thức phân tử có thể giống hoặc không giống hệ số tỉ lượng.

5. Chuẩn độ liên tiếp hay phân đoạn

- Hỗn hợp chứa X_1, X_2, \dots, X_n lần lượt chuẩn độ bằng thuốc thử C (hoặc nhiều thuốc thử C_1, C_2, \dots, C_n) và chất chỉ thị thích hợp.
- **Yêu cầu:** chỉ có 1 cấu tử tham gia phản ứng trong mỗi lần chuẩn độ.

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THẺ TÍCH

Nguyên tắc :

- Dựa vào định luật tác dụng đương lượng:
Tại điểm tương đương: số đương lượng C bằng số đương lượng của X.

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

Mẫu rắn:

- Cân $a(g)$ mẫu, hòa tan và chuẩn độ bằng $V_c (ml)$ dd chuẩn C_c :

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

Mẫu rắn:

- Cân $a(g)$ mẫu, hòa tan và định mức thành V_1 ml dd loãng, lấy V_x ml đem chuẩn độ bằng V_c ml dd chuẩn C_c :

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

Mẫu lỏng:

- Lấy V_x ml dd mẫu, chuẩn độ bằng V_c ml dd chuẩn C_c :

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

Mẫu lỏng:

- Lấy V ml mẫu đậm đặc, pha loãng thành V_1 ml dd loãng. Dùng V_x ml dd chuẩn độ bằng V_c ml dd chuẩn C_c .

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

KHÁI NIỆM ĐỘ CHUẨN:

- **Độ chuẩn của một chất T_x :** số gam hay mg chất X có trong 1 lít DD.

III. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PPPT THỂ TÍCH

KHÁI NIỆM ĐỘ CHUẨN:

- **Độ chuẩn theo chất xác định $T_{C/X}$:** số gam hay mg chất X tác dụng vừa đủ 1 ml DD chuẩn C có nồng độ C_C .

IV. CÁC PHẢN ỨNG CHUẨN ĐỘ THÔNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH

1. Chuẩn độ acid - baz

- Chuẩn độ **acid mạnh** bằng **baz mạnh**
- Chuẩn độ **acid yếu** bằng **baz mạnh**
- Chuẩn độ **baz yếu** bằng **acid mạnh**
- Chuẩn độ **đa acid** bằng **baz mạnh**
- Chuẩn độ **đa baz** bằng **acid mạnh**

2. Chuẩn độ tạo tủa

3. Chuẩn độ oxy hóa khử

4. Chuẩn độ tạo phức

CHUẨN ĐỘ ACID - BAZ

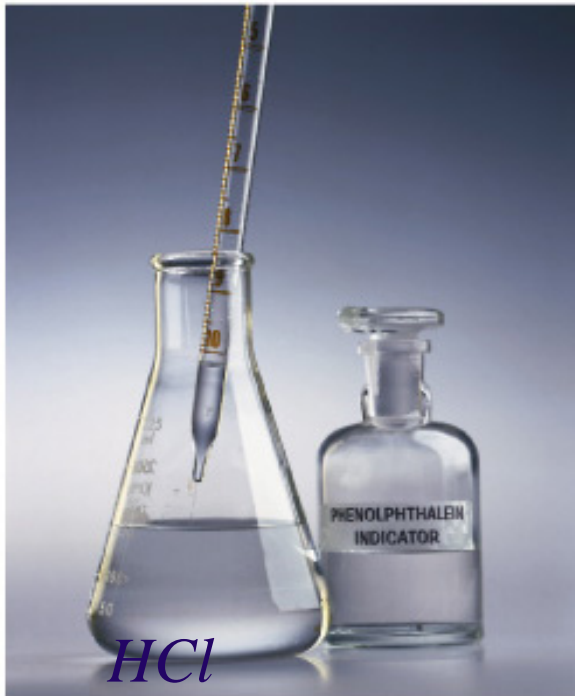
Chuẩn độ **acid mạnh** bằng **baz mạnh**

- Phản ứng chuẩn độ: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

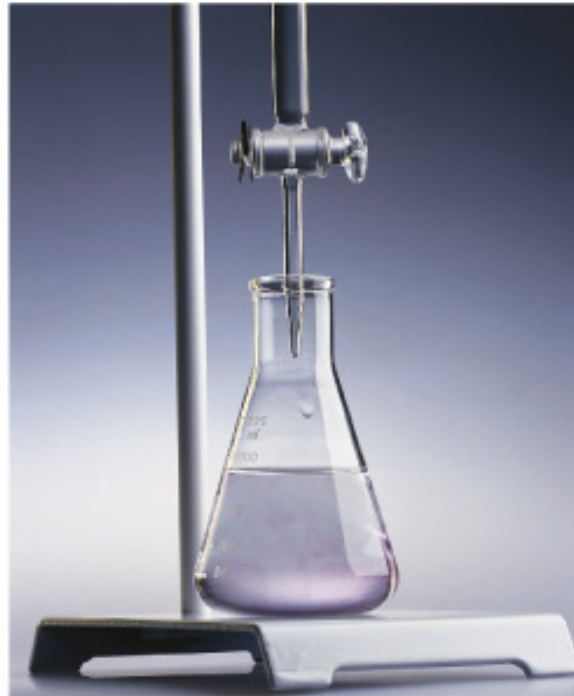
Một số chỉ thị pH thông dụng

Chỉ thị	pH chuyển màu	Màu HIn	Màu In
Phenolphthalein	8,2 – 10	Không màu	Tím
Bromothymol xanh	6,0 – 7,6	Vàng	Xanh
Bromocresol lục	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh
Metyl da cam	3,1 – 4,4	Hồng cam	Vàng
Metyl đỏ	4,2 – 6,2	Đỏ	Vàng

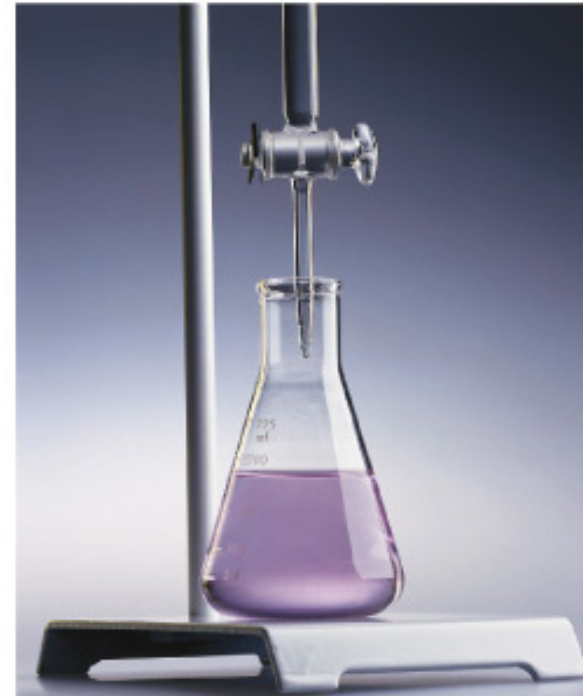
NaOH



(a)



(b)



(c)

Chuẩn độ **acid yếu** bằng **baz mạnh**



Chuẩn độ baz yếu bằng acid mạnh



Chuẩn độ đa acid bằng baz mạnh

Điều kiện chuẩn độ từng nấc:

- $k_i > 10^{-10}$
- $\Delta pK \geq 4$

Cách tính các pH tương đương:

$$pH_{tđ\ 1} = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

$$pH_{tđ\ 2} = \frac{1}{2} (pK_{a_2} + pK_{a_3})$$

.....

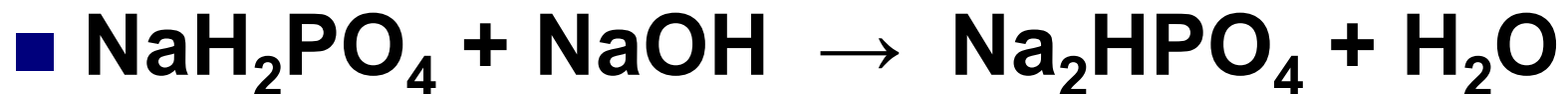
$$pH_{tđ\ n} = \frac{1}{2} (pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}})$$

Chuẩn độ đa acid bằng baz mạnh

$$k_1 = 10^{-2,12}$$



$$k_2 = 10^{-7,21}$$



$$k_3 = 10^{-12,38}$$



Chuẩn độ **đa acid** bằng **baz mạnh**

Chuẩn độ đa baz bằng acid mạnh

Điều kiện chuẩn độ từng nấc:

- $k_i > 10^{-10}$
- $\Delta pK \geq 4$

Cách tính các pH tương đương:

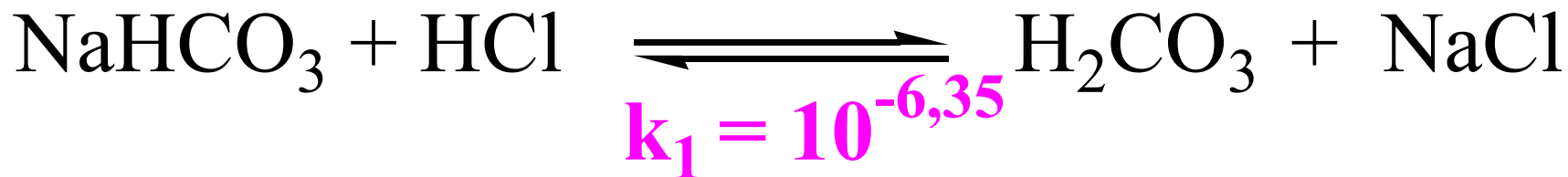
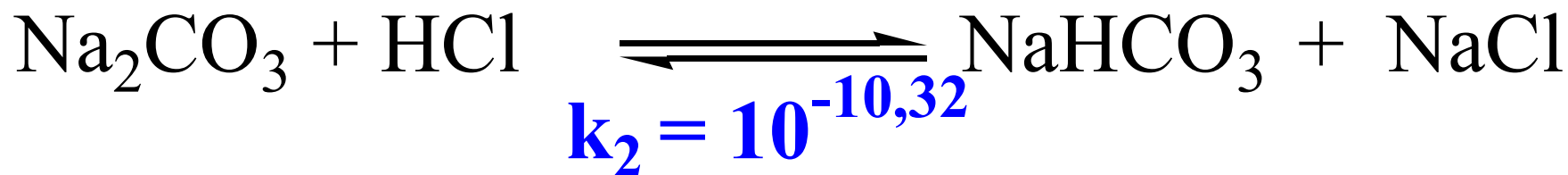
$$pH_{t1} = \frac{1}{2} (pK_{a_{n-1}} + pK_{a_n})$$

$$pH_{t2} = \frac{1}{2} (pK_{a_{n-2}} + pK_{a_{n-1}})$$

.....

$$pH_{tn} = \frac{1}{2} (pK_{a_1} - \lg C_{H_nA})$$

Chuẩn độ đa baz bằng acid mạnh



Chuẩn độ đa baz bằng acid mạnh

Chuẩn độ đa baz bằng acid mạnh

XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM CỦA MỘT MẪU NƯỚC

- Một mẫu nước được gọi là nước kiềm khi chứa **1 hay 2** trong số 3 ion (**OH^- ; CO_3^{2-} ; HCO_3^-**).
- Có thể dùng acid mạnh để chuẩn độ mẫu kiềm:
 - Mẫu nước chỉ chứa **OH^-**
 - Mẫu nước chỉ chứa **HCO_3^-**
 - Mẫu nước chỉ chứa **CO_3^{2-}**
 - Mẫu nước chứa **OH^- & CO_3^{2-}**
 - Mẫu nước chứa **CO_3^{2-} & HCO_3^-**

Mẫu nước chỉ chứa OH^-



\Rightarrow Có 1 ĐTĐ

với $\text{pH}_{\text{td}} = 7$

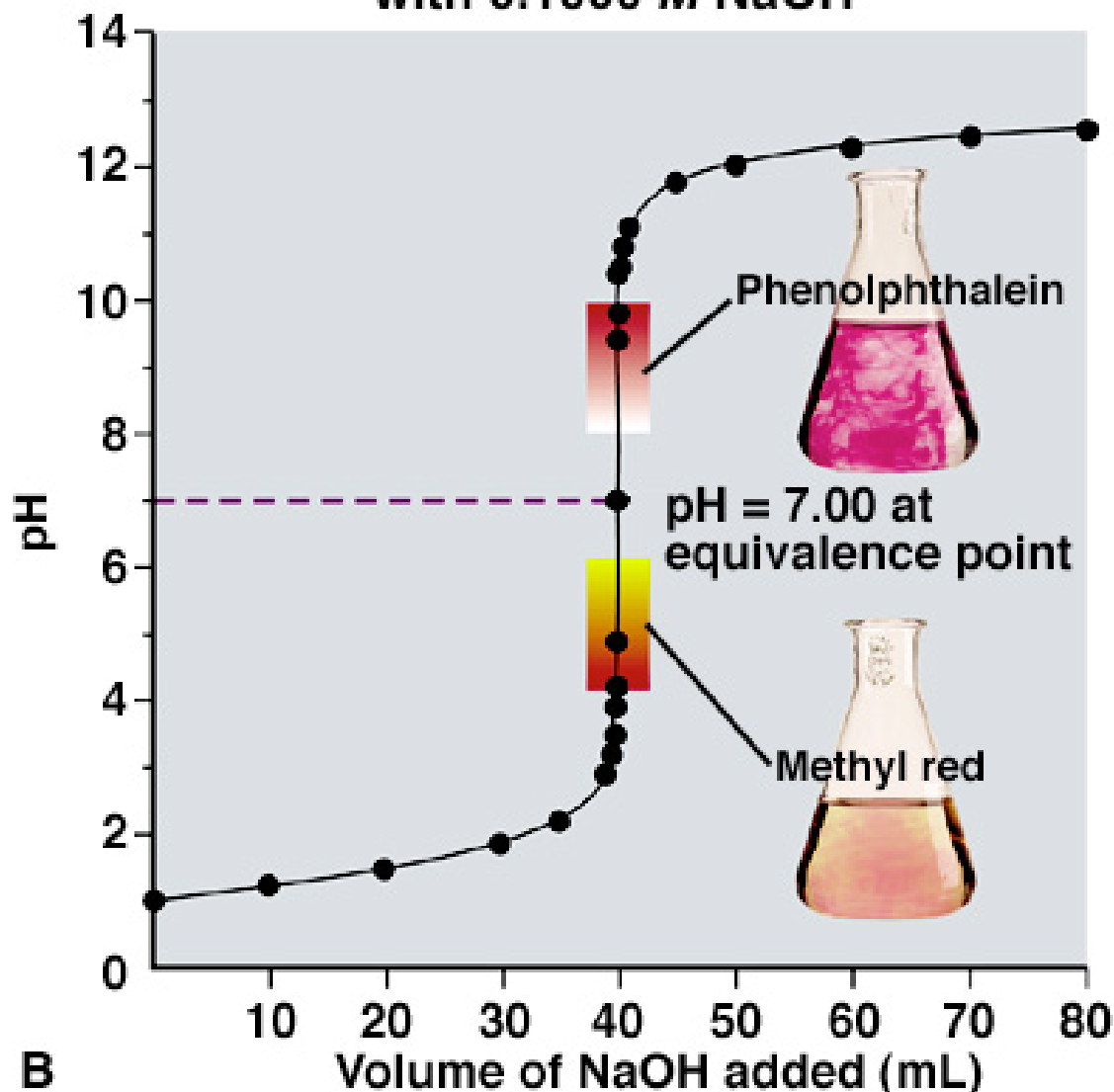
Strong Acid-Base Titration Curve

Volume of NaOH

added (mL) pH

00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl
with 0.1000 M NaOH



A

B

Mẫu nước chứa HCO_3^-

Mẫu nước chứa CO_3^{2-}

Mẫu nước chứa OH^- & CO_3^{2-}

Mẫu nước chứa OH^- & CO_3^{2-}

OH^-

V_P : V_{HCl} trung hòa OH^-
và nấc 1 của CO_3^{2-}

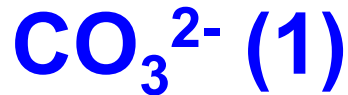
$(V_M - V_P)$: V_{HCl} trung hòa
nấc 2 của CO_3^{2-}

- V_{HCl} trung hòa CO_3^{2-} : $2(V_M - V_P)$
- V_{HCl} trung hòa OH^- : $V_P - (V_M - V_P) = 2V_P - V_M$

$$2V_P > V_M$$

Mẫu nước chứa HCO_3^- & CO_3^{2-}

Mẫu nước chứa HCO_3^- & CO_3^{2-}



V_P : V_{HCl} trung hòa nấc 1 của CO_3^{2-}



$(V_M - V_P)$: V_{HCl} trung hòa nấc 2 của CO_3^{2-} và HCO_3^-

- V_{HCl} trung hòa CO_3^{2-} : $2V_P$
- V_{HCl} trung hòa HCO_3^- : $(V_M - V_P) - V_P = V_M - 2V_P$

$$2V_P < V_M$$

TÓM TẮT

- Mẫu nước chứa OH^- : $V_P \approx V_M$
- Mẫu nước chứa HCO_3^- : $V_P = 0; V_M \neq 0$
- Mẫu nước chứa CO_3^{2-} : $2V_P = V_M$
- Mẫu nước chứa OH^- & CO_3^{2-} : $2V_P > V_M$
- Mẫu nước chứa CO_3^{2-} & HCO_3^- : $2V_P < V_M$

CHUẨN ĐỘ TẠO TỬA

CHUẨN ĐỘ TẠO TỬA

- Pứ chuẩn độ: $C + X \rightarrow CX\downarrow$
- X: Cl^- ; Br^- ; I^- ;.....
- C: Hg^+ ; Ag^+
- Điều kiện của pứ tạo tửa:
 - Vận tốc pứ lớn \rightarrow tạo tửa nhanh
 - $CX\downarrow$ có T_{ST} nhỏ ($< 10^{-7} - 10^{-8}$)
 - Tửa ít hấp phụ bản.
- Có 3 PP chuẩn độ thông dụng: PP Mohr; PP Volhard; PP Fajans.

PHƯƠNG PHÁP MOHR

- Là PP chuẩn độ trực tiếp.
- Pứ chuẩn độ: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}\downarrow$
- Pứ chỉ thị: $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$
($T_{\text{ST}} = 10^{-12}$)
- Điểm cuối: **Vàng** → **hồng đào**
- Điều kiện chuẩn độ:
 - pH = 6,5 – 8 (có NH_3)
 - pH = 6,5 – 10 (không có NH_3)
 - $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$



(a)



(b)



(c)

Analyte: Cl^-

Titrant: Ag^+

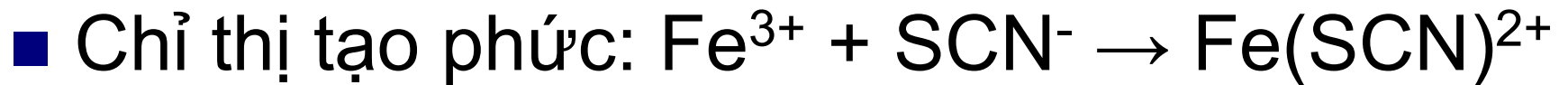
Indicator: CrO_4^{2-}

GV: Trần T Phương Thảo
ĐHBK

At endpoint, red precipitate
 Ag_2CrO_4 formed.

PHƯƠNG PHÁP VOLHARD

- Là PP chuẩn độ ngược.



- Điểm cuối: tủa trắng đục \rightarrow DD cam nhạt

- Điều kiện: **pH < 3**

PHƯƠNG PHÁP FAJANS

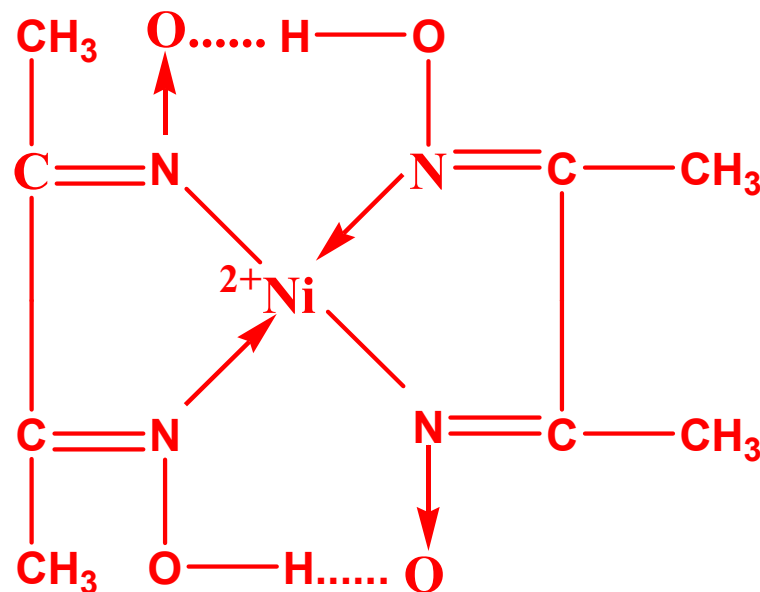
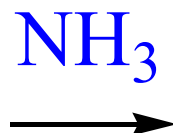
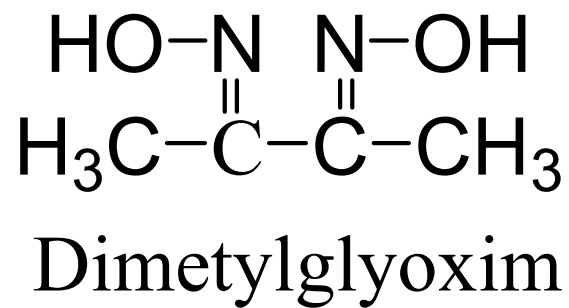
- Là PP chuẩn độ trực tiếp.
- Pứ chuẩn độ: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}\downarrow$
- Pứ chỉ thị (chỉ thị hấp phụ):
Fluorescein (HFI)
(xem lại phần 3. (chất chỉ thị hấp phụ))

CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

CẤU TẠO PHỨC CHẤT:

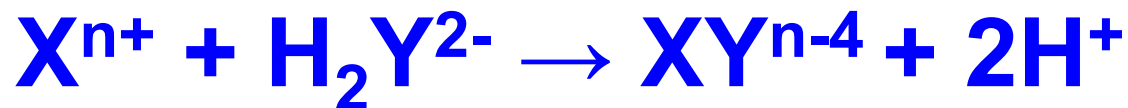
- Ion trung tâm: là ion kim loại có phụ tầng d còn trống
- Ligand: nhóm phân tử, ion có nguyên tố còn điện tử tự do n .
- Ion trung tâm và ligand nối với nhau:
 - Liên kết cộng hóa trị
 - Liên kết phối trí



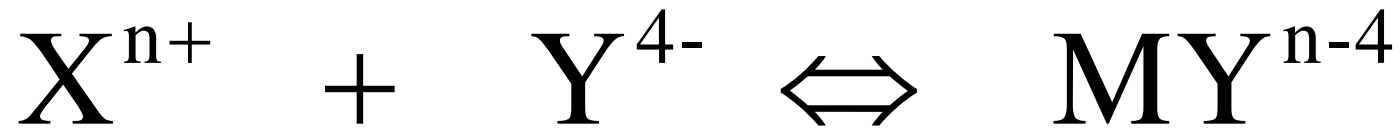
(TỦA ĐỎ SƠN)

CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

- **Mục đích:** xác định hàm lượng ion kim loại trong DD
- **DD chuẩn:** DD ligand tạo phức với ion KL (thường sử dụng EDTA Y^{4-})
- **CB chuẩn độ:**



- $\beta'(XY^{n-4}) > 10^7$



$$n_M = n \quad n_Y = n$$

$$C_N(X).V(X) = C_N(Y).V(Y)$$

$$\Rightarrow [X].n.V(X) = [Y].n.V(Y)$$

$$\Rightarrow C_M(X).V(X) = C_M(Y).V(Y)$$

ĐẶC ĐIỂM CHUẨN ĐỘ VỚI EDTA

- Tạo phức theo tỉ lệ mol 1:1
- Giải phóng H^+ \rightarrow pH thay đổi $\rightarrow \beta'_{\text{phức}}$ thay đổi \rightarrow **phải dùng đệm pH**
- Phức của chỉ thị với KL cũng bền nhưng phải kém bền hơn phức chính.
- Loại bỏ những ion kim loại khác cùng tạo phức với EDTA:
 - Tạo tủa bền và lọc bỏ tủa
 - Thay đổi pH
 - Che dưới dạng phức khác, bền hơn dạng phức với EDTA.

CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC VỚI EDTA

- Định lượng Mg^{2+} hay hỗn hợp ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$): pH 10, chỉ thị Erio – đen - T
- Định lượng Ca^{2+} : pH 12,5; chỉ thị Murexide; Fluorescein.
- Định lượng Fe^{3+} : pH 2,5-3; chỉ thị sulfosalicylic
- Định lượng Al^{3+} : pH 5; chỉ thị P.A.N; xylenol da cam.

ĐỊNH LƯỢNG Mg

- CB chuẩn độ trực tiếp (pH 10):



- CB chỉ thị: Erio – đen – T

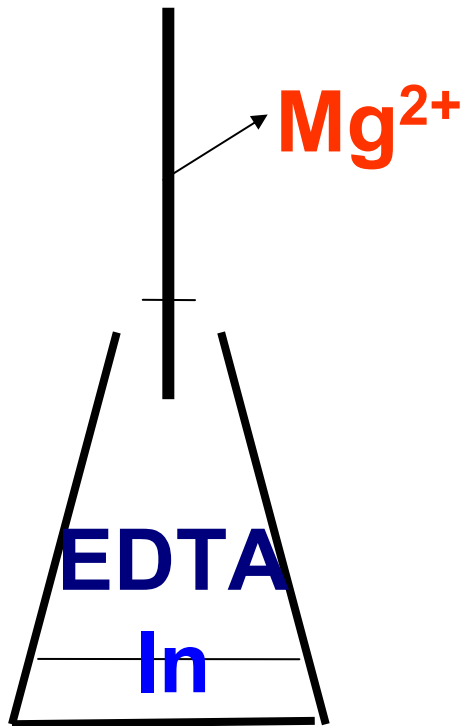


(xanh)

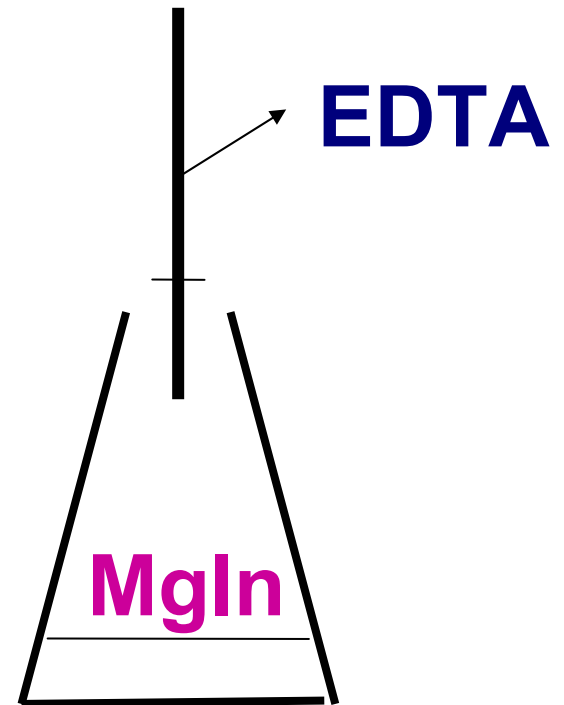
(Hồng, tím)

- Khi chuẩn độ Mg^{2+} ở pH 10: không được có mặt của Ca^{2+} .
- **Nếu có mặt của Ca^{2+} :** V_{EDTA} là tổng thể tích EDTA tác dụng với Mg^{2+} và Ca^{2+}

ĐỊNH LƯỢNG Mg



Xanh → **Hồng, tím**



Tím → **Xanh**

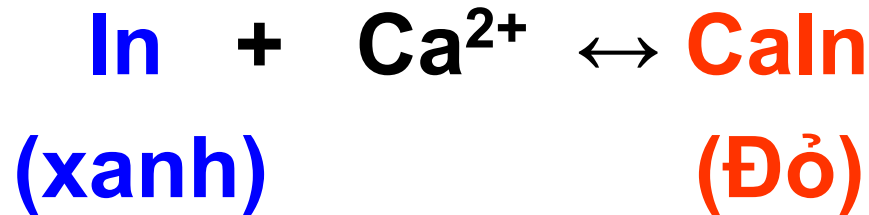
ĐỊNH LƯỢNG Ca

- CB chuẩn độ trực tiếp (pH 12,5):

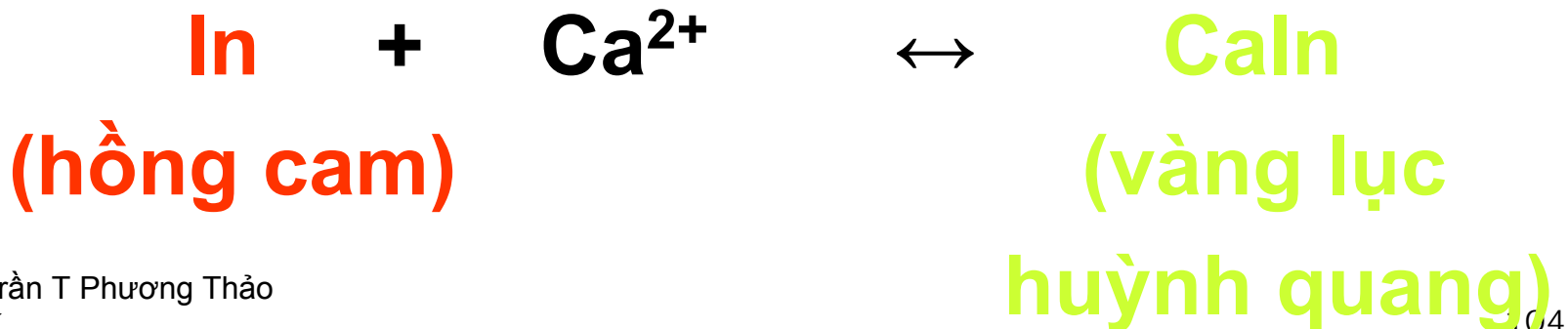


- CB chỉ thị:

- Murexide

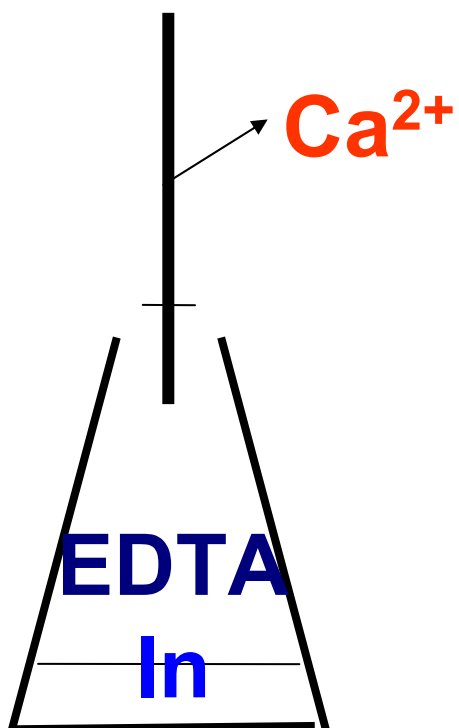


- Fluorescein

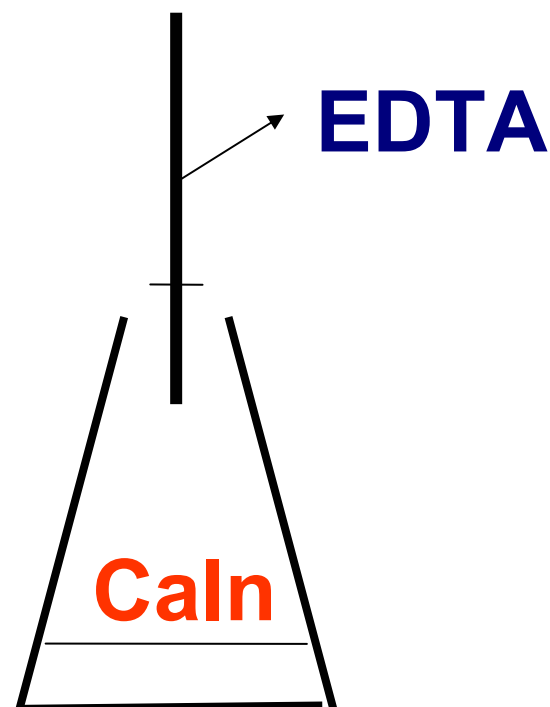


ĐỊNH LƯỢNG Ca

■ Chỉ thị Murexide (pH 12,5):



Xanh → Đỏ



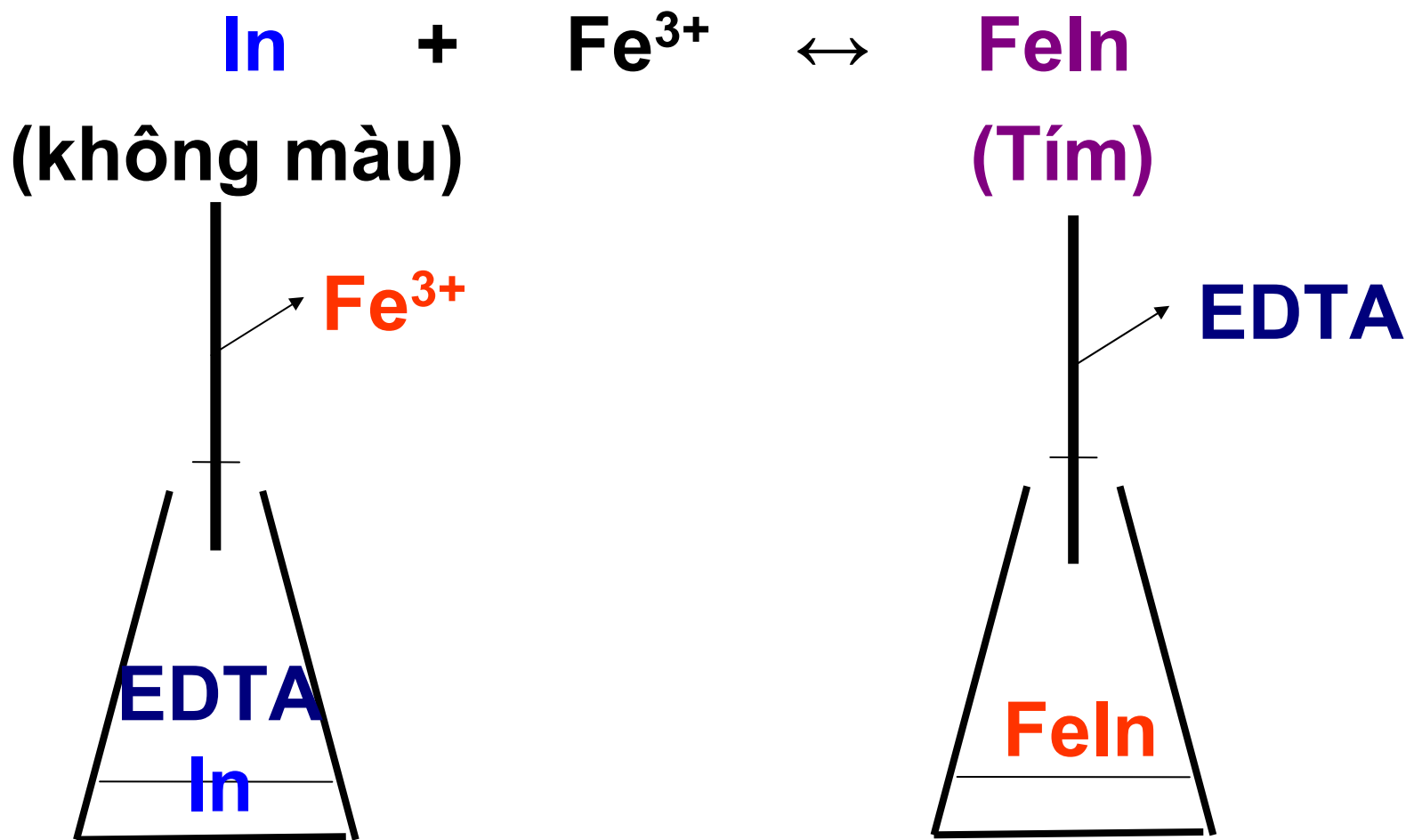
Đỏ → Xanh

ĐỊNH LƯỢNG Fe^{3+} & Al^{3+}

- Chuẩn độ liên tiếp:
 - pH 2,5: chuẩn độ trực tiếp Fe^{3+}
($\beta'_{FeY} = 10^{12,7}$; $\beta'_{AlY} = 10^{4,2}$)
 - pH 5: chuẩn độ Al^{3+} ($\beta'_{AlY} = 10^{9,6}$)
theo cách chuẩn độ ngược.

ĐỊNH LƯỢNG Fe^{3+}

- CB chỉ thị: sulfosalicylic



Không màu → tím

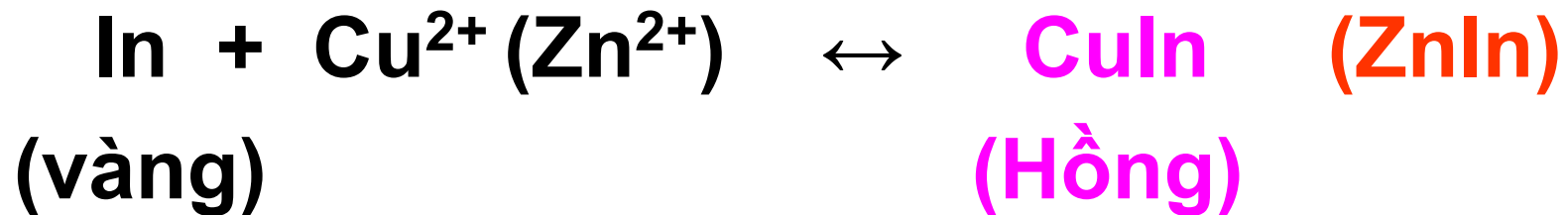
Tím → mất màu tím

ĐỊNH LƯỢNG Al^{3+}



$$C_{\text{Al}} \cdot V_{\text{Al}} = C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} - C_{\text{Cu}} V_{\text{Cu}}$$

■ CB chỉ thị: PAN



CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

Tên phương pháp là tên chất oxy hóa:

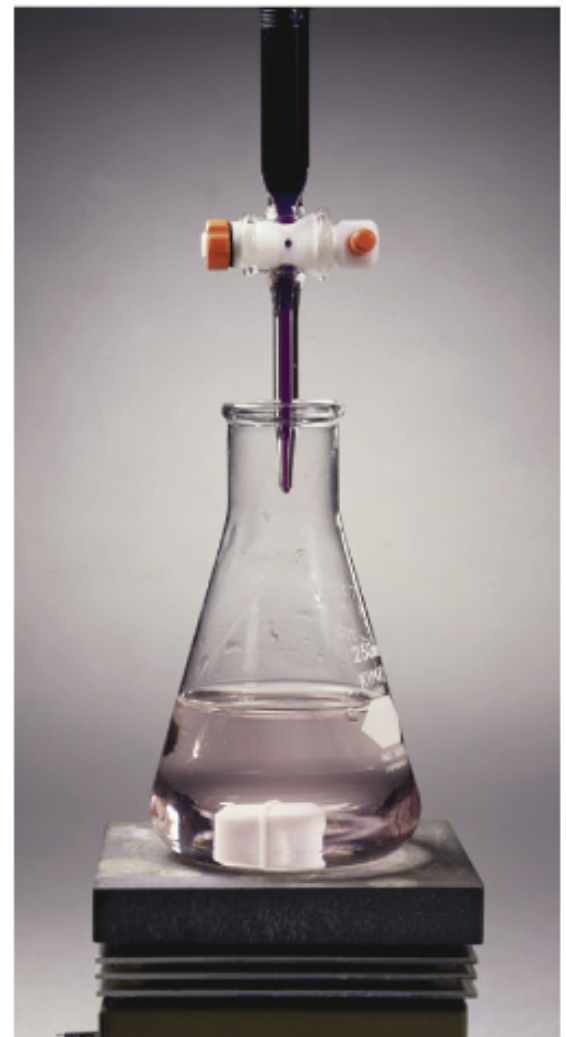
- PP permanganat (KMnO_4)
- Phương pháp dicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- Phương pháp iod
- Phương pháp bromat (BrO_3^-)
- Phương pháp ceri (Ce^{4+})



(a)



(b)



(c)

