

.....o0o.....

Bài giảng: cơ sở hóa học phân tích

Cơ sở hóa học phân tích

Lâm Ngọc Thu



NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2005.

Từ khoá: Cơ sở hóa phân tích, Phân tích định lượng, Chọn mẫu, đo mẫu, Phương pháp phân tích.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 1 Mở đầu	8
1.1 Lĩnh vực ứng dụng phân tích định lượng.....	8
1.2 Thực hành phân tích định lượng.....	9
1.2.1 Chọn mẫu.....	9
1.2.2 Chuẩn bị mẫu để phân tích.....	10
1.2.3 Đo mẫu	10
1.2.4 Hòa tan mẫu.....	10
1.2.5 Tách hỗn hợp cản trở	10
1.2.6 Giai đoạn kết thúc phép phân tích.....	10
1.2.7 Chọn phương pháp phân tích	11
Chương 2 Đánh giá độ tin cậy của những số liệu phân tích	12
2.1 Một số định nghĩa.....	12
2.1.1 Trung bình và trung vị	12

	2
2.1.2 Độ lặp lại	13
2.1.3 Độ đúng	14
2.1.4 Độ lặp lại và độ đúng của những dữ kiện thực nghiệm	15
2.2 Phân loại sai số	16
2.2.1 Sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên	16
2.2.2 Các loại sai số hệ thống	16
2.2.3 Ảnh hưởng của sai số hệ thống đến kết quả phân tích	17
2.3 Biểu hiện của sai số hệ thống	18
2.3.1 Phát hiện sai số dụng cụ và sai số cá biệt	18
2.3.2 Phát hiện sai số phương pháp	18
2.4 Ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên	20
2.4.1 Xem xét ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên lên động tác chuẩn hoá pipet	21
2.4.2 Sự phân bố số liệu của những phép đo song song	22
2.4.3 Những khái niệm cơ bản của thống kê cổ điển	25
2.4.4 Ứng dụng những phương pháp thống kê	27
2.4.5 Sử dụng những phương pháp thống kê	29
2.4.6 Khoảng tin cậy	30
2.4.7 Những phương pháp thống kê kiểm tra giả thuyết	36
2.4.8 Loại trừ số liệu mang sai số thô bạo	40
2.1 Sự lan truyền sai số trên các phép tính	42
2.7.2 Phép cộng sai số hệ thống	42
2.7.2 Cộng sai số ngẫu nhiên	45
2.7.2 Sự lan truyền sai số ở phép tính lũy thừa	47
2.7.2 Sự lan truyền sai số ở phép LOGARIT và ANTI LOGARIT	49
2.2 Điều kiện có nghĩa của chữ số	50
2.3 Bảo hiểm chất lượng (QA) và biểu đồ kiểm tra	52
2.7.2 Sự cần thiết của bảo hiểm chất lượng	53
2.7.2 Ứng dụng biểu đồ kiểm tra	54
Chương 3 Các phản ứng hóa học trong hóa học phân tích	57
3.1 Độ hoàn toàn của phản ứng	57
3.2 Những yêu cầu cụ thể về độ hoàn toàn của một phản ứng phân tích định lượng	60
3.3 Tốc độ phản ứng	61
3.4 Ý nghĩa của tốc độ phản ứng đối với hóa học	63
Chương 4 Phương pháp tính nồng độ các chất trong những dung dịch cân bằng đơn giản	65
4.1 Một số luận điểm cơ sở	65
4.1.1 Thành phần hoá học của dung dịch	65
4.1.2 Tính chất axit - bazơ trong các dung môi khác nhau	67
4.2 Phương pháp tính nồng độ các chất trong những dung dịch cân bằng đơn	

giản.....	69
4.2.1 Trạng thái cân bằng.....	69
4.2.2 Biểu thức hằng số cân bằng	70
4.2.3 Những phương pháp biểu thị hằng số cân bằng.....	70
4.2.4 Biểu thức hằng số cân bằng của những phản ứng thường gặp nhất.....	72
Chương 5 Độ tan của kết tủa.....	90
5.1 Ảnh hưởng của cân bằng cạnh tranh đến độ tan của kết tủa	90
5.1.1 Mô tả cân bằng phức tạp.....	91
5.1.2 Sơ đồ giải bài tập bao gồm một số cân bằng	92
5.2 Ảnh hưởng của pH đến độ tan.....	93
5.2.1 Tính độ tan ở nồng độ ion hydro đã biết.....	94
5.2.2 Tính độ tan ở những nồng độ ion hydro khác nhau.....	96
5.2.3 Độ tan của hidroxit kim loại trong nước	103
5.3 Ảnh hưởng của sự tạo phức đến độ tan.....	105
5.4 Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến độ tan.....	110
5.5 Những yếu tố phụ ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa.....	118
5.6 Phân chia các ion theo nồng độ chất kết tủa (kết tủa phân đoạn).....	119
Chương 6 Quá trình tạo thành kết tủa.....	123
6.1 Nghiên cứu thực nghiệm quá trình tạo kết tủa.....	123
6.2 Lý thuyết cổ điển về sự tạo thành các trung tâm kết tinh.....	126
6.3 Lý thuyết về sự tạo thành các trung tâm kết tinh Becker - Doring.....	127
6.4 Lý thuyết tạo thành các trung tâm kết tinh Christiansen - Nielsen	129
Chương 7 Phân tích trọng lượng.....	131
7.1 Mở đầu.....	131
7.2 Tính kết quả theo dữ kiện phân tích trọng lượng.....	131
7.3 Tính chất của kết tủa và chất tạo kết tủa.....	136
7.5.1 Tính dễ lọc và độ tinh khiết của kết tủa	136
7.5.2 Kết tủa vô định hình.....	139
7.5.3 Những kết tủa tinh thể.....	142
7.5.4 Sai số do cộng kết.....	143
7.5.5 Kết tủa từ dung dịch đồng thể.....	144
7.5.6 Sấy và nung kết tủa.....	144
7.4 Về thiếu sót của phương pháp phân tích trọng lượng	146
7.5.1 Thời gian thực hiện phân tích trọng lượng.....	146
7.5.2 Lĩnh vực ứng dụng của phân tích trọng lượng	147
7.5 Ứng dụng phương pháp phân tích trọng lượng.....	147
7.5.1 Các chất tạo kết tủa vô cơ.....	147
7.5.2 Những thuốc thử có tính chất khử.....	147
7.5.3 Những chất tạo kết tủa hữu cơ	147
7.5.4 Xác định trọng lượng các nhóm chức hữu cơ.....	151

7.5.5 Những phương pháp trọng lượng xác định các hợp chất hữu cơ riêng lẻ	152
7.5.6 Phương pháp chung cất.....	152
Chương 8 Mở đầu về phân tích thể tích	154
8.1 Những khái niệm cơ bản	154
8.2 Phản ứng và thuốc thử dùng trong phân tích chuẩn độ	155
8.2.1 Những chất chuẩn gốc.....	155
8.2.2 Dung dịch chuẩn	156
8.3 Điểm cuối trong các phương pháp chuẩn độ	156
Chương 9 Chuẩn độ kết tủa.....	161
9.1 Đường chuẩn độ kết tủa	161
9.2 Ý nghĩa của chữ số khi tính đường chuẩn độ.....	163
9.3 Những yếu tố ảnh hưởng đến tính rõ ràng của điểm cuối	163
9.4 Đường chuẩn độ hỗn hợp	166
9.5 Những chất chỉ thị hóa học của phương pháp chuẩn độ kết tủa.....	169
Chương 10 Lý thuyết chuẩn độ Axit – Bazơ đối với những hệ đơn giản	177
10.1 Thuốc thử chuẩn để chuẩn độ axit - bazơ.....	177
10.2 Chất chỉ thị để chuẩn độ axit - bazơ.....	177
10.2.1 Lý thuyết về tính chất của chất chỉ thị	178
10.2.2 Những loại chỉ thị axit - bazơ	179
10.2.3 Sai số chuẩn độ với các chỉ thị axit - bazơ.....	183
10.2.4 Những yếu tố ảnh hưởng tới tính chất của chỉ thị.....	183
10.3 Đường chuẩn độ axit mạnh hoặc bazơ mạnh.....	183
10.4.1 Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.....	183
10.4.2 Chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh.....	187
10.4 Đường chuẩn độ axit yếu hoặc bazơ yếu.....	187
10.4.1 Tính pH của dung dịch chứa một cặp axit - bazơ liên hợp.....	187
10.4.2 Ảnh hưởng của lực ion đến cân bằng axit - bazơ	191
10.4.3 Dung dịch đệm	193
10.4.4 Đường chuẩn độ axit yếu.....	200
10.4.5 Đường chuẩn độ bazơ yếu	206
Chương 11 Đường chuẩn độ những hệ Axit – Bazơ phức tạp.....	208
11.1 Đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu hoặc hỗn hợp bazơ mạnh và bazơ yếu.....	208
11.2 Tính toán nồng độ cân bằng của các hệ đa axit - đa bazơ.....	211
11.2.1 Dung dịch muối loại NaHA	212
11.2.2 Dung dịch đa axit	215
11.2.3 Dung dịch đa bazơ.....	218
11.2.4 Dung dịch đệm của các hệ axit yếu và bazơ liên hợp với nó	219

11.3	Đường chuẩn độ đa axit	221
11.4	Đường chuẩn độ đa bazơ.....	227
11.5	Đường chuẩn độ chất điện li lưỡng tính	229
11.6	Thành phần của dung dịch đa axit là hàm số của pH.....	231
Chương 12 Chuẩn độ Axit – Bazơ trong môi trường không nước.....		234
12.1	Dung môi để chuẩn độ không nước.....	234
12.1.1	Phản ứng axit - bazơ trong dung môi lưỡng tính	235
12.1.2	Phản ứng axit - bazơ trong dung môi aprotôn và dung môi hỗn hợp	241
12.1.3	Phát hiện điểm cuối khi chuẩn độ trong dung môi hỗn hợp.....	241
12.2	Ứng dụng phương pháp chuẩn độ trong dung môi không nước.....	242
12.2.1	Chuẩn độ trong axit axetic băng.....	242
12.2.2	Chuẩn độ trong dung môi bazơ.....	244
12.2.3	Chuẩn độ trong dung môi aprotôn hoặc trung tính	245
Chương 13 Chuẩn độ tạo phức		246
13.1	Chuẩn độ bằng các thuốc thử vô cơ	248
13.2	Chuẩn độ bằng các axit aminopolycarboxylic	249
13.2.1	Thuốc thử	249
13.2.2	Phức của EDTA với các cation kim loại.....	251
13.2.3	Xây dựng đường chuẩn độ.....	253
Chương 14 Chuẩn độ Oxi hóa khử		265
14.1	Những khái niệm cơ bản	265
14.1.1	Định nghĩa.....	265
14.1.2	Phương trình Nerst	267
14.2	Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hóa khử.....	267
14.2.1	Ảnh hưởng của độ axit	267
14.2.2	Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức.....	268
14.2.3	Ảnh hưởng của phản ứng kết tủa	269
14.5	Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử	270
14.5	Đường chuẩn độ oxi hóa khử	272
14.5	Các yếu tố ảnh hưởng lên đường chuẩn độ oxi hóa khử.....	274
14.2.1	Nồng độ chất phản ứng.....	275
14.2.2	Độ hoàn toàn của phản ứng	275
14.2.3	Tốc độ phản ứng và thế điện cực	276
14.7	Chuẩn độ hỗn hợp.....	277
14.7	Chất chỉ thị oxi hóa khử.....	279
14.7.1	Những chỉ thị oxi hóa khử thông thường.....	279
14.7.2	Chỉ thị đặc biệt.....	283
Chương 15 Phân hủy và hòa tan mẫu.....		284
15.1	Nguồn sai số trong phân hủy và hòa tan mẫu.....	284

15.1.1	Sự hòa tan không hoàn toàn các chất cần phân tích.....	285
15.1.2	Sự mất đi một phần chất cần phân tích do bay hơi	285
15.1.3	Đưa chất bản dung môi vào chất cần phân tích.....	285
15.1.4	Đưa chất bản từ phản ứng của dung môi với thành bình vào mẫu	285
15.2	Phân hủy mẫu bằng axit vô cơ trong bình mở	285
15.2.1	Axit clohidric	286
15.2.2	Axit nitric	286
15.2.3	Axit sunfuric	286
15.2.4	Axit pecloric.....	286
15.2.5	Các hỗn hợp oxi hóa.....	287
15.2.6	Axit fluoric.....	287
15.3	Phân hủy bằng vi sóng	287
15.4.3	Bình phân hủy mẫu có điều chỉnh áp suất	289
15.4.3	Bình vi sóng áp suất cao.....	289
15.4.3	Lò vi sóng.....	290
15.4.3	Lò thiếu vi sóng.....	290
15.4.3	Sử dụng phân hủy vi sóng trong bình đóng kín	291
15.4	Phương pháp đốt cháy để phân hủy các mẫu hữu cơ.....	291
15.4.1	Đốt cháy trên ngọn lửa mở (tro hóa khô).....	291
15.4.2	Phương pháp đốt trong ống	291
15.4.3	Thiêu nhiệt với oxi trong bình chứa đóng kín.....	292
15.5	Phân hủy các vật liệu vô cơ bằng chất nung chảy	293
15.5.1	Thực hành nung chảy	294
15.5.2	Các loại chất nung chảy.....	294

Chương 16 Loại bỏ các tác dụng cản trở..... 296

16.1	Bản chất của quá trình tách.....	296
16.2	Tách bằng kết tủa.....	297
16.2.1	Tách dựa trên sự kiểm tra độ axit	297
16.2.2	Tách bằng sunfua	298
16.2.3	Tách bằng các chất kết tủa vô cơ khác	299
16.2.4	Tách bằng các chất kết tủa hữu cơ.....	299
16.2.5	Tách các chất tồn tại ở dạng lượng vết bằng kết tủa	299
16.3	Tách bằng chiết.....	300
16.3.1	Lý thuyết	300
16.3.2	Các loại quy trình chiết	304
16.4	Ứng dụng các quy trình chiết.....	306
16.4.1	Chiết tách các ion kim loại ở dạng chelat	306
16.4.2	Chiết các phức clorua kim loại	310
16.4.3	Chiết các muối nitrat	311
16.5	Tách bằng trao đổi ion	311
16.5.1	Tách những ion cản trở có điện tích trái dấu với ion cần phân tích.....	311
16.5.2	Làm giàu vết của chất điện li	311

16.5.3 Chuyển hóa muối thành axit hoặc bazơ.....	312
16.6 Tách các hợp chất vô cơ bằng chưng cất.....	312
Phụ lục.....	313
Tài liệu tham khảo.....	337

Chương 1

Mở đầu

Hóa học phân tích là khoa học của những phương pháp phát hiện và xác định những lượng tương đối của một hoặc một số cấu tử trong mẫu của chất nghiên cứu. Quá trình phát hiện các chất gọi là phân tích định tính, quá trình xác định thành phần định lượng các chất gọi là phân tích định lượng. Trong cuốn sách này, chúng tôi chủ yếu đề cập vấn đề thứ hai.

Những kết quả phân tích định lượng được diễn tả bằng những đại lượng tương đối như phần trăm, phần nghìn, phần triệu hoặc phần tỷ chất cần xác định trong mẫu, lượng gam các chất trong một mililit hoặc một lít dung dịch mẫu; lượng gam chất trong một tấn mẫu hoặc mol phần của cấu tử cần xác định trong mẫu.

1.1 Lĩnh vực ứng dụng phân tích định lượng

Những kết quả phân tích hóa học có ý nghĩa thực tế lớn. Chúng tôi trích dẫn một số ví dụ chỉ rõ, những phép đo định lượng ảnh hưởng như thế nào đến cuộc sống của con người hiện đại. Có những thông báo về phần trăm hàm lượng hidrocarbon, oxit nitơ, cacbon oxit trong khí thải ta có thể đánh giá chất lượng làm việc của các thiết bị trong ô tô. Xác định nồng độ ion canxi trong huyết thanh máu là phương pháp quan trọng để chuẩn đoán bệnh bazơđô. Độ dinh dưỡng của thực phẩm liên quan trực tiếp với hàm lượng nitơ của chúng. Phân tích định lượng theo chu kỳ trong quá trình luyện thép cho phép thu được vật liệu có độ bền, độ rắn, tính dễ rèn hoặc tính chống ăn mòn định trước. Sự phân tích liên tục các mecaptan trong không khí bảo đảm phát hiện rò rỉ nguy hiểm trong hệ thống ống dẫn khí. Phân tích hàm lượng nitơ, photpho, lưu huỳnh và độ ẩm của đất trong thời vụ phát triển và chín của cây trồng tạo cho ta khả năng phân bố phân bón và kế hoạch hóa sự tưới ruộng với hiệu quả cao nhất, đồng thời làm giảm đáng kể những chi phí cho phân bón, nước và làm tăng năng suất.

Ngoài ý nghĩa ứng dụng, những kết quả phân tích định lượng còn rất quan trọng trong các lĩnh vực nghiên cứu hóa học, sinh hóa, sinh vật, địa chất và các khoa học khác. Chúng ta xem xét một số ví dụ làm dẫn chứng: Khái niệm về cơ chế của phần lớn các phản ứng hóa học có được từ những dữ kiện động học là nhờ các phép xác định định lượng các cấu tử trong phản ứng. Người ta biết rằng, cơ chế chuyển các xung động thần kinh ở động vật và sự co lại hoặc làm yếu đi các cơ do sự chuyển ion natri và kali qua màng quyết định. Hiện tượng này được phát hiện nhờ các phép đo nồng độ các ion này ở cả hai phía của màng. Sự nghiên cứu tính chất của các chất bán dẫn đòi hỏi phải phát triển những phương pháp định lượng các tạp chất trong silic và gecmani tinh khiết trong khoảng $10^{-6} - 10^{-10} \%$. Trong một số trường hợp, phép phân tích định lượng các lớp bề mặt của đất cho phép các nhà địa chất phát hiện những vỉa quặng ở tương đối sâu. Phân tích định lượng những lượng rất nhỏ của các mẫu lấy từ các tác

phẩm nghệ thuật giúp các nhà sử học biết được nguyên liệu và kỹ thuật của những công trình của những họa sỹ thời trước và cũng là phương pháp quan trọng để phát hiện sự giả mạo.

Thường khi nghiên cứu trong các lĩnh vực vừa hóa học, hoá sinh và cả trong một số mặt của sinh học, phần lớn công việc trong phòng thí nghiệm là nhằm đạt tới những thông báo về phân tích định lượng. Phân tích là một trong những phương tiện quan trọng của các nhà hóa học. Do đó, hiểu bản chất phân tích định lượng, biết cách hoàn thành chính xác động tác phân tích là những yêu cầu cần thiết cho công cuộc nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực khoa học. Có thể so sánh ý nghĩa của hóa học phân tích đối với quá trình hình thành một nhà hóa học hoặc một nhà sinh hóa với ý nghĩa của kỹ thuật tính và đại số tuyến tính đối với tất cả những ai muốn có thành công trong lĩnh vực vật lý lý thuyết hoặc với ý nghĩa riêng của tiếng cổ Hy Lạp và các ngôn ngữ cổ khác đối với nhà ngôn ngữ học.

1.2 Thực hành phân tích định lượng

Thường những kết quả phân tích định lượng bao gồm những dữ liệu của hai phép đo hoặc đôi khi của hai dãy phép đo: lượng ban đầu của mẫu và lượng hợp phần cần xác định trong mẫu. Ví dụ, có thể đo khối lượng, thể tích, cường độ sáng, độ hấp thụ ánh sáng, cường độ phát huỳnh quang, điện lượng. Nhưng cũng cần phải nói rằng, những phép đo đó chỉ là một phần của phép định lượng thông thường. Hoàn toàn không kém phần quan trọng là những giai đoạn chuẩn bị trước, những giai đoạn này nặng nhọc lâu dài hơn so với phép đo.

Những chương đầu của cuốn sách này chủ yếu đề cập tới các phép đo ở giai đoạn kết thúc phép phân tích. Còn những vấn đề khác chỉ được đề cập tới một cách chi tiết ở cuối sách. Do đó để hợp lý, ngay bây giờ cần hình dung toàn cảnh phép phân tích, tách ra từng giai đoạn riêng biệt của quá trình phân tích và đánh giá ý nghĩa của chúng.

1.2.1 Chọn mẫu

Để thu được kết quả phân tích đúng đắn cần chọn mẫu có thành phần phản ánh đúng thành phần toàn bộ chất cần phân tích. Nếu chất không đồng nhất và có khối lượng lớn, việc chọn mẫu đại diện đòi hỏi nhiều sức lực. Chúng ta xét một trường hợp như vậy. Một công-ten-nơ chứa 25 tấn quặng bạc. Người mua và người giao hàng cần đi đến thỏa thuận về giá trị tương đối của mặt hàng đó, trước hết được xác định bởi hàm lượng bạc. Quặng không đồng nhất và gồm những cục nhỏ kích thước khác nhau, hàm lượng bạc khác nhau. Thực tế thì kết quả phân tích toàn bộ quặng có được là dựa trên cơ sở phân tích một khối lượng khoảng 1 g. Thành phần của nó phải đại diện cho thành phần của 25 tấn quặng hoặc là khoảng 22.700.000 g quặng hàng hóa. Rõ ràng là, việc lựa chọn mẫu nhỏ như thế không thể là một động tác đơn giản, một giai đoạn. Nói một cách ngắn gọn, để chọn mẫu khối lượng 1 g và đủ tin cậy là thành phần của nó đại diện cho 23.000.000 g nguyên liệu từ đó nó được lấy ra, đòi hỏi phải xử lý sơ bộ toàn bộ nguyên liệu.

Thường việc chọn mẫu không phức tạp như nói ở trên. Hơn nữa, nhà hóa học không thể bắt đầu phân tích khi mà chưa có trong tay một phần mẫu phản ánh đúng thành phần toàn bộ nguyên liệu.

1.2.2 Chuẩn bị mẫu để phân tích

Đối với nguyên liệu rắn thường cần phải nghiền và trộn để đảm bảo độ đồng nhất của mẫu. Đôi khi cần phải loại trừ độ ẩm hấp phụ khỏi mẫu rắn. Sự hấp phụ hoặc mất nước dẫn tới sự phụ thuộc thành phần phần trăm của chất vào độ ẩm trong thời gian phân tích. Để tránh sai số liên quan đến sự dao động của độ ẩm, người ta chấp nhận phân tích mẫu sấy khô.

1.2.3 Đo mẫu

Kết quả phân tích định lượng thường được diễn tả bằng đơn vị tương đối, nghĩa là lượng hợp phần cần xác định trong một đơn vị khối lượng hoặc thể tích mẫu. Do đó, khối lượng hoặc thể tích của mẫu cần phải biết trước khi phân tích.

1.2.4 Hòa tan mẫu

Thường phép phân tích được tiến hành trong dung dịch mẫu. Trong trường hợp lý tưởng, dung môi cần phải hòa tan hoàn toàn mẫu ban đầu (chứ không phải chỉ hợp phần cần xác định) nhanh và đủ êm dịu để không xảy ra sự mất mát chất cần xác định. Đáng tiếc là đối với nhiều hoặc chính xác hơn là đối với phần lớn các nguyên liệu không có những dung môi như vậy. Thường những nhà hóa phân tích phải làm việc với những chất khó chế hóa như quặng, các chất cao phân tử, các tế bào sống. Chuyên hợp phần cần xác định của những nguyên liệu như vậy vào trạng thái hòa tan thường là công việc phức tạp đòi hỏi nhiều thời gian.

1.2.5 Tách hỗn hợp cản trở

Chỉ có rất ít những tính chất hóa học và vật lý quan trọng được sử dụng làm đặc trưng trong hóa học phân tích cho một chất. Ngược lại, những phản ứng được sử dụng và những tính chất của các chất lại đặc trưng đối với cả loạt các nguyên tố hoặc hợp chất. Sự thật là, không có những phản ứng và tính chất đặc biệt. Sự thực đó đặt các nhà hóa phân tích trước một khó khăn mới: Phải nghiên cứu những sơ đồ phân tích để tách hợp phần cần quan tâm khỏi các chất lạ có trong nguyên liệu thử và có thể ảnh hưởng đến kết quả phép đo cuối cùng. Những hợp chất hoặc những nguyên tố ảnh hưởng đến phép đo trực tiếp cần xác định gọi là chất cản trở. Tách các chất cản trở trước phép đo là giai đoạn quan trọng trong phần lớn các phép phân tích. Không thể chọn một phương pháp tổng quát, cứng nhắc nào đó để loại bỏ hỗn hợp cản trở và chính vì thế nhiệm vụ này là rất quan trọng trong hóa phân tích.

1.2.6 Giai đoạn kết thúc phép phân tích

Tất cả những giai đoạn chuẩn bị phân tích cần phải đảm bảo để thu được kết quả tin cậy khi đo ở giai đoạn cuối cùng.

Trong các chương tiếp theo sẽ nói tới các loại phép đo ở giai đoạn kết thúc và bàn luận về những cơ sở hóa học của những phương pháp đó.

1.2.7 Chọn phương pháp phân tích

Theo các nhà hóa học hoặc các nhà bác học quan tâm đến những dữ kiện phân tích, có cả loạt phương pháp để thu được kết quả mong muốn. Cơ sở để chọn phương pháp là các chỉ tiêu như tốc độ, sự thuận lợi, độ chính xác, sự hiện có những thiết bị thích hợp, số mẫu phân tích, lượng mẫu, hàm lượng hợp phần cần xác định. Phân tích thành công hoặc không thành công là tùy thuộc vào việc lựa chọn phương pháp. Đáng tiếc là không có một phương pháp chung tổng quát. Để lựa chọn phương pháp đúng cần phải có suy nghĩ minh mẫn và trực giác mà điều ấy chỉ có được thông qua thực nghiệm.

Chương 2

Đánh giá độ tin cậy của những số liệu phân tích

Mỗi phép đo đều có sai số, xác định giá trị sai số này thường phức tạp, đòi hỏi nhiều nỗ lực, sáng tạo và cả trực giác. Những kết quả phân tích được hoàn thành với độ tin cậy chưa biết sẽ không có giá trị khoa học. Ngược lại, những kết quả phân tích không chính xác cũng có thể rất quan trọng nếu có thể xác định được giới hạn sai số với độ tin cậy cao.

Không có một phương pháp tổng quát, đơn giản và chính xác nào để đánh giá, cho dù chỉ là định tính, những kết quả thực nghiệm. Vì vậy, xử lý kết quả thường là một nhiệm vụ không kém phần phức tạp so với việc thu được những kết quả đó. Công việc đó bao gồm nghiên cứu tài liệu, chuẩn hoá thiết bị, những thực nghiệm phụ được tiến hành một cách đặc biệt để tìm những nguyên nhân của những sai số có thể có và phân tích thống kê những dữ kiện thu được.

Muốn tăng độ nhạy lên mười lần có thể phải thêm một công tác phụ trong nhiều giờ, nhiều ngày, thậm chí nhiều tuần. Do đó, cần phải xác định yêu cầu về độ tin cậy cho mỗi kết quả phân tích, không nên tiêu phí nhiều thời gian để đạt độ nhạy cao cho những công việc không cần độ nhạy đó.

Trong chương này sẽ đề cập đến những loại sai số này sinh khi thực hành phân tích, phương pháp phát hiện, phương pháp đánh giá và cách biểu diễn giá trị đó.

2.1 Một số định nghĩa

Thông thường, nhà phân tích phải lặp lại phép phân tích mẫu từ hai đến năm lần. Những kết quả riêng biệt trong dãy đo song song đó ít khi phù hợp với nhau nên cần phải chọn giá trị trung tâm “tốt nhất” của dãy. Sự cần thiết của những phép đo song song là do hai nguyên nhân. Một là, giá trị trung tâm được lựa chọn đáng tin cậy hơn so với mỗi kết quả riêng biệt khác. Hai là, sự khác nhau về giá trị của những kết quả riêng biệt khác đủ đảm bảo cho sự đánh giá định tính về độ tin cậy của giá trị “tốt nhất” đã được lựa chọn.

Có thể dùng một trong hai điểm xuất phát từ hai đại lượng, trung bình và trung vị làm điểm trung tâm của dãy.

2.1.1 Trung bình và trung vị

Trung bình, trung bình cộng và trung bình mẫu, \bar{x} , là những từ đồng nghĩa và là thương số của phép chia tổng kết quả của những phép đo riêng biệt cho số lần đo mẫu.

Trung vị của dãy là kết quả ở giữa, có số kết quả có giá trị lớn hơn và số kết quả có giá trị nhỏ thua bằng nhau. Nếu mẫu có số phép đo không chẵn, có thể lấy điểm trung tâm là trung vị còn đối với mẫu có số phép đo chẵn, có thể lấy trung bình của cặp phép đo trung tâm làm trung vị.

Ví dụ, hãy tính trung bình và trung vị của dãy số: 10,06; 10,20; 10,08; 10,10.

$$\text{Trung bình} = \bar{x} = \frac{10,06 + 10,20 + 10,08 + 10,10}{4} = 10,11$$

Vì mẫu có số phép đo chẵn nên trung vị là trung bình của cặp số trung tâm:

$$\text{Trung vị} = x = \frac{10,08 + 10,10}{2} = 10,09$$

Trong trường hợp lý tưởng, trung vị và trung bình phải trùng nhau nhưng thường điều đó không xảy ra, đặc biệt là nếu số lần đo không lớn.

2.1.2 Độ lặp lại

Thuật ngữ độ lặp lại được dùng để đánh giá định lượng sự tản mạn của kết quả. Đại lượng này đặc trưng cho sự gần nhau theo giá trị tuyệt đối của hai hoặc một số phép đo lớn hơn được thực hiện trong cùng điều kiện. Độ lặp lại được diễn tả bằng một số cách:

Các cách biểu diễn độ lặp lại tuyệt đối: cách diễn tả độ lặp lại đơn giản nhất là bằng độ lệch khỏi giá trị trung bình $x_i - \bar{x}$, không kể dấu. Để minh họa, chúng tôi dẫn ra những kết quả phân tích clorua của một mẫu ở bảng 2.1 dưới đây.

Bảng 2.1. Kết quả phân tích clorua một mẫu

Thông số đo mẫu	Các kết quả [%]	Độ lệch khỏi giá trị trung bình $ x - \bar{x} $	Độ lệch khỏi trung vị
x_1	24,39	0,077	0,03
x_2	24,19	0,123	0,17
x_3	24,36	0,047	0,00
	3 [72,94]	3 [0,247]	3 [0,20]
$\bar{x} = 24,313 = 24,31$		Độ lệch trung bình khỏi giá trị trung bình 0,082 \approx 0,08	Độ lệch trung bình khỏi trung vị 0,067 \approx 0,07

$$\omega = x_{\max} - x_{\min} = 24,39 - 24,19 = 0,20.$$

Giá trị trung bình của các kết quả là 24,31%; độ lệch của kết quả thứ hai khỏi giá trị trung bình là 0,12%; độ lệch trung bình của các kết quả khỏi giá trị trung bình là 0,08%. Phép tính độ lệch trung bình được tiến hành đến chữ số thứ ba sau dấu phẩy mặc dù mỗi kết quả thu được chỉ với độ chính xác đến chữ số thứ hai sau dấu phẩy. Sự làm tròn giá trị trung bình và độ lệch trung bình đến lượng con số hợp lý sau dấu phẩy được thực hiện sau khi phép tính đã kết thúc. Biện pháp đó cho phép làm giảm sai số khi làm tròn.

Cũng có thể diễn tả độ lặp lại bằng độ lệch khỏi trung vị, 24,36% (xem bảng trên). Số đo độ lặp lại cũng chính là biên độ biến đổi hoặc biên độ dãy số liệu, ω , nghĩa là hiệu số giữa kết quả lớn và nhỏ nhất (0,20%).

Độ lệch tiêu chuẩn và độ phân tán được dùng làm hai tiêu chuẩn cho độ lặp lại. Cách xác định các đại lượng này sẽ được đề cập đến trong các mục tiếp theo của chương này.

Độ lặp lại tương đối

Ngoài độ lặp lại tuyệt đối, để thuận tiện hơn, người ta còn đề nghị khái niệm độ lặp lại tương đối theo số trung bình hoặc theo trung vị, biểu diễn bằng phần trăm. Ví dụ, đối với phép đo x_3 :

$$\text{Độ lệch tương đối khỏi giá trị trung bình} = \frac{0,08 \times 100}{24,31} = 0,32 \approx 0,3\%$$

$$\text{Độ lệch trung bình tương đối khỏi trung vị} = \frac{0,067 \times 100}{24,36} = 0,3\%$$

2.1.3 Độ đúng

Độ đúng biểu thị sự gần đúng của giá trị thu được với giá trị được chấp nhận là thật. Độ đúng thường được diễn tả bằng sai số tuyệt đối và có thể định nghĩa sai số này như sau: $E = x_i - x_t$.

Sai số tuyệt đối E là hiệu số giữa giá trị quan sát được, x_i và x_t là giá trị được chấp nhận là thật. Giá trị được chấp nhận là thật cũng có thể không đáng tin cậy. Do đó việc đánh giá sai số thực sự của phép đo thường là công việc khá khó khăn.

Trở lại ví dụ đã dẫn ra trên đây, chúng ta giả thiết rằng, kết quả thật của mẫu là 24,36%. Khi đó sai số tuyệt đối của số trung bình sẽ là:

$$24,31\% - 24,36\% = -0,05\%.$$

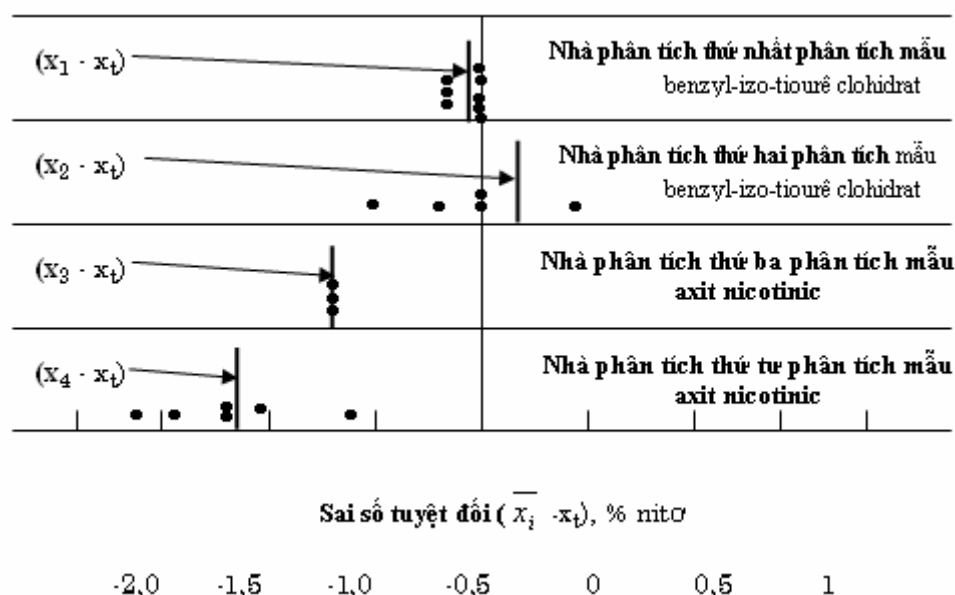
Trong những trường hợp như thế này người ta thường đặt dấu cho sai số để chỉ rõ kết quả được nâng cao lên hay bị hạ thấp xuống.

Thường đại lượng có lợi hơn, không phải là sai số tuyệt đối mà là sai số tương đối, biểu diễn độ lệch khỏi giá trị thật bằng phần trăm. Đối với phép phân tích đã xét trên:

$$\text{Sai số tương đối} = \frac{-0,05 \times 100}{24,36} = -0,21 \approx -0,2\%$$

2.1.4 Độ lặp lại và độ đúng của những dữ kiện thực nghiệm

Độ lặp lại của phép đo có thể dễ dàng xác định bằng cách lặp lại thực nghiệm trong những điều kiện đồng nhất để đánh giá độ đúng thì không đơn giản như vậy bởi vì để làm việc đó cần phải biết giá trị thật. Theo dõi mối quan hệ trực tiếp giữa độ đúng và độ lặp lại là công việc rất hấp dẫn. Sự thận trọng trong xem xét mối quan hệ đó được minh họa trên hình 2.1. Trên hình này người ta dẫn ra những kết quả xác định nito trong hai hợp chất tinh khiết của bốn nhà phân tích khác nhau. Những điểm phân bố trên đồ thị xác nhận sai số tuyệt đối của những phép đo song song trong mỗi mẫu mà mỗi nhà phân tích đã mắc phải.



Hình 2.1

Sai số tuyệt đối của phép xác định vi lượng ni tơ theo phương pháp Ken-dan

Trên mỗi vạch thẳng đứng đứng với dòng $(\bar{x}_i - x_t)$ là độ lệch tuyệt đối của giá trị trung bình khỏi giá trị thật

Đáng chú ý là nhà phân tích thứ nhất đạt được độ lặp lại tương đối cao và độ đúng cao. Ngược lại, nhà phân tích thứ hai đạt độ lặp lại xấu nhưng độ đúng khá. Nhà phân tích thứ ba đạt độ lặp lại rất cao nhưng giá trị trung bình của các kết quả mắc sai số rất đáng kể. Còn nhà phân tích thứ 4 đạt độ lặp lại và độ đúng đều tồi.

Các kết quả phân tích và phân bố như trên hình 2.1 là do nhà phân tích đã mắc phải hai loại sai số cơ bản.

2.2 Phân loại sai số

2.2.1 Sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên

Có thể phân chia những sai số sinh ra trong quá trình phân tích hoá học thành hai nhóm lớn không phụ thuộc vào nguồn gốc của chúng.

Sai số hệ thống là sai số mà giá trị của nó, nếu như không phải trong thực tế thì cũng là về nguyên tắc, có thể đo được và tính toán được.

Sai số ngẫu nhiên là sai số xuất hiện trong kết quả của những phép đo lặp lại nhiều lần. Nguồn gốc của sai số này không rõ, còn giá trị thì dao động tùy ý và không thể đo được. Sự tán mạn của những kết quả gần giá trị trung bình (hình 2.1) là hệ quả trực tiếp của sai số ngẫu nhiên. Ngược lại, hiệu số giữa giá trị thật và giá trị trung bình thu được của các nhà phân tích thứ 3 và thứ 4 ($\bar{x}_3 - x_t$) là do một hoặc một số sai số hệ thống gây nên.

2.2.2 Các loại sai số hệ thống

Không thể kể tất cả mọi nguồn gốc có thể có của sai số hệ thống nhưng có thể coi sai số cá biệt của người thực nghiệm, sai số của thiết bị đo, sai số của phương pháp phân tích và cả những tổ hợp bất kỳ của chúng là cơ sở của loại sai số này.

Sai số cá biệt: Sai số này xuất hiện do không hiểu biết, do cầu thả, do định kiến hoặc do khuyết tật về sức khoẻ của người thực nghiệm. Ví dụ, chúng có thể xuất hiện do vận chuyển mẫu không đúng cách, do bỏ qua bộ chính nhiệt độ đối với thiết bị đo, do rửa kết tủa hoặc do ghi không chính xác chỉ số của thiết bị

Sai số cá biệt còn thường gặp ở những người mù màu ở các mức độ khác nhau nên khó thấy sự chuyển màu. Điều này rất quan trọng trong phân tích.

Sự định kiến cá nhân cũng là nguồn sai số quan trọng phải luôn luôn đề phòng. Người thực nghiệm vô tình cố gắng có được những chỉ số của thiết bị nhằm nâng cao độ lặp lại của dãy kết quả hoặc là cố gắng đạt kết quả cao cho càng gần càng tốt với một giá trị định kiến trước được coi là giá trị thật của phép đo. Để tránh sai số hệ thống loại đó cần luôn nhớ những khuyết tật của cơ thể con người và cố gắng khách quan hơn khi quan sát.

Sai số thiết bị: Sai số thiết bị do sự không hoàn thiện của thiết bị mà nhà phân tích sử dụng gây nên hoặc là do ảnh hưởng của những yếu tố bên ngoài lên thiết bị. Ví dụ, thể tích của những dụng cụ định mức (buret, pipet, bình định mức) thường khác một chút so với thể tích được xác định khi chuẩn hoá chúng, đặc biệt là nhiệt độ của các dụng cụ này khi sử dụng khác nhiều với nhiệt độ khi chuẩn hoá. Có thể loại trừ sai số hệ thống loại này bằng cách chuẩn hóa dụng cụ định mức ở nhiệt độ tương ứng

Sai số phương pháp: Sai số hệ thống thường xuất hiện do sự sai lệch của tính chất thuộc thử hoặc phản ứng dùng làm cơ sở cho phép xác định khỏi tiêu chuẩn lý tưởng. Nguyên nhân

của những sai lệch này có thể là: tốc độ phản ứng nhỏ, phản ứng xảy ra không hoàn toàn, sự không bền của các chất nào đó, sự không đặc trưng của thuốc thử và sự không xảy ra các phản ứng phụ cản trở quá trình xác định. Ví dụ, trong phân tích trọng lượng, nhiệm vụ đặt ra đối với nhà phân tích là tách nguyên tố cần xác định vào dạng kết tủa càng tinh khiết càng tốt.

Nếu không rửa kết tủa tốt thì kết tủa sẽ bị bẩn bởi các chất lạ và trọng lượng của nó sẽ tăng lên. Mặt khác, sự rửa cần thiết để tách các chất bẩn có thể dẫn tới sự mất đi một lượng đáng kể kết tủa do độ tan và do đó xuất hiện sai số hệ thống âm. Trong bất kể trường hợp nào, sự cẩn thận thực hiện các động tác sẽ làm mất đi sai số hệ thống do phương pháp phân tích gây nên.

Trong phân tích chuẩn độ thường gặp sai số phương pháp gắn liền với việc thêm dư thuốc thử so với lượng lý thuyết cần thiết để làm chuyển màu của chỉ thị là dấu hiệu đánh giá điểm cuối của phản ứng. Kết cục, độ đúng của toàn bộ phép phân tích được xác định bằng chính hiện tượng đặc trưng đó.

Còn một loại sai số phương pháp nữa được minh họa trên hình 2.1, phép xác định nitơ trong hợp chất hữu cơ, theo Ken-đan, dựa trên cơ sở oxi hoá mẫu bằng axit sunfuric đặc, nitơ thường chuyển thành amoni sunfat. Những hợp chất chứa vòng piridin, ví dụ, axit nicotinic, có thể không bị oxi hoá hoàn toàn trong những điều kiện phân tích. Sai số âm trong những kết quả của các nhà phân tích thứ 3 và thứ 4 chắc là gắn liền với sự oxi hoá không hoàn toàn.

Sai số phương pháp là nhóm sai số hệ thống nghiêm trọng nhất bởi vì thông thường chúng không bị phát hiện.

2.2.3 Ảnh hưởng của sai số hệ thống đến kết quả phân tích

Sai số hệ thống thường được chia thành hai loại: loại hằng định và loại biến đổi. Giá trị sai số hằng định không phụ thuộc vào lượng được đo. Ngược lại, sai số biến đổi tuyến tính giảm hoặc tăng theo giá trị tuyệt đối, tỷ lệ với lượng mẫu lấy để phân tích.

Sai số hằng định: Trong một phép phân tích cụ thể bất kỳ, sai số hằng định càng lớn nếu lượng chất được đo càng nhỏ, có thể dùng hiện tượng mất khi rửa kết tủa do độ tan của nó làm ví dụ.

Ví dụ, chúng ta giả thiết rằng theo phương pháp cần rửa kết tủa bằng 200 ml nước và khi đó mất đi 0,50 mg kết tủa. Nếu trọng lượng kết tủa là 500 mg thì sai số tương đối do độ tan là $-(0,05 \cdot 100/500) = -0,1\%$. Mất một lượng chất như vậy khi rửa 50 mg kết tủa tương ứng với sai số tương đối $-1,0\%$

Thể tích thuốc thử dùng dư so với lượng cần thiết để làm đổi màu trong phân tích chuẩn độ là một ví dụ khác về sai số hằng định. Thể tích đó thường nhỏ và không phụ thuộc vào thể tích chung của thuốc thử tiêu tốn cho phép chuẩn độ và một lần nữa sai số tương đối sẽ càng lớn nếu thể tích chung càng nhỏ. Rõ ràng là, một trong các cách hạ thấp sai số hằng định là lựa chọn một lượng mẫu hợp lý, tất nhiên là tương ứng với phương pháp phân tích.

Sai số biến đổi: Những hỗn hợp lạ, nếu ảnh hưởng của chúng không bị loại trừ bằng một phương pháp nào đó, sẽ có thể dẫn tới một trong các dạng của sai số biến đổi tuyến tính. Ví dụ, một phương pháp xác định đồng đã được biết rộng rãi bao gồm phản ứng của ion đồng (II) với kali iodua và tiếp sau đó là phép đo lượng iot tách ra. Nếu khi đó có mặt sắt (III) thì nó cũng đẩy được iot ra từ kali iodua. Nếu không thực hiện biện pháp ngăn ngừa ảnh hưởng của sắt (III), phép phân tích sẽ cho hàm lượng phần trăm của đồng cao bởi vì iot tách ra tương ứng với hàm lượng tổng cộng của đồng và sắt trong mẫu. Giá trị của sai số được xác định bằng độ nhiễm bẩn của mẫu và hiệu ứng tương đối không phụ thuộc vào lượng mẫu phân tích. Nếu, ví dụ, tăng gấp đôi lượng mẫu thì lượng iot tách ra do đồng cũng như do hỗn hợp sắt cũng tăng gấp đôi. Sai số tuyệt đối khi đó tăng gấp đôi trong khi đó sai số tương đối vẫn giữ nguyên

2.3 Biểu hiện của sai số hệ thống

Sai số hệ thống thường khá lớn. Hơn nữa, việc phát hiện chúng cũng khó khăn bởi vì không có một phương pháp đơn giản và tin cậy nào cho phép phát hiện, có hay không có loại sai số này.

2.3.1 Phát hiện sai số dụng cụ và sai số cá biệt

Người ta thường phát hiện sai số dụng cụ và bỏ chính khi chuẩn hoá thiết bị. Tốt nhất là chuẩn hoá định kỳ thiết bị bởi vì với thời gian, chỉ số của phần lớn thiết bị sai lệch do bị hao mòn, ăn mòn hoặc do sự sử dụng cầu thả.

Có thể giảm phần lớn sai số cá biệt đến cực tiểu bằng sự cẩn thận trong công tác và tự kiểm tra. Nhiều nhà nghiên cứu đã tự rèn luyện cho mình thói quen kiểm tra các loại chỉ số của thiết bị, sự ghi chép trong nhật ký và sự tính toán. Sai số liên quan với những khuyết tật về thể lực của con người có thể tránh được bằng cách lựa chọn đúng phương pháp, tất nhiên là trong điều kiện đã biết trước.

2.3.2 Phát hiện sai số phương pháp

Phát hiện sai số phương pháp đặc biệt khó khăn. Ngoài ra việc bỏ chính ảnh hưởng của chúng thường cũng rất khó. Có thể phát hiện sai số loại này nhờ các biện pháp dưới đây:

Phân tích các mẫu tiêu chuẩn. Để phát hiện sai số hệ thống của phương pháp người ta phân tích những mẫu nhân tạo, có thành phần biết trước và gần với thành phần vật liệu cần phân tích. Mẫu tiêu chuẩn cần phải được chuẩn bị rất cẩn thận để nồng độ của hợp phần cần xác định được biết trước với độ tin cậy cao. Đáng tiếc là, việc chuẩn bị mẫu có thành phần đúng hết như một chất tự nhiên phức tạp, thường khó khăn hoặc nói chung không thể làm được.

Phân tích bằng những phương pháp độc lập. Hoàn thành việc phân tích bằng một phương pháp độc lập với độ chính xác đã biết trước song song với phương pháp được sử dụng trong

nghiên cứu là đặc biệt quan trọng nếu không có mẫu với độ sạch biết trước. Phương pháp độ lập không cần gần với phương pháp sử dụng nhằm làm giảm xác suất ảnh hưởng đồng nhất của một yếu tố nào đó lên cả hai phương pháp.

Bảng 2.2

Ảnh hưởng của sai số cố định, bằng 2 mg đến kết quả xác định bạc trong hợp kim

Lượng cân, g	Lượng bạc tìm được	
	g	%
0,2000	0,0378	18,90
0,5000	0,0979	19,58
1,0000	0,1981	19,81
2,0000	0,3982	19,91
5,0000	0,9980	19,96

Thí nghiệm trắng. Thường có thể loại trừ sai số cố định trong các phép đo vật lý bằng cách tiến hành thí nghiệm trắng, trong đó tất cả các giai đoạn phân tích đều được thực hiện khi không có chất nghiên cứu. Kết quả thí nghiệm dùng để bỏ chính phép đo thật. Thí nghiệm trắng đặc biệt có lợi khi đánh giá sai số gắn liền với sự lẫn trong mẫu thử những tạp chất cản trở từ thuốc thử và bình.

Biến đổi lượng mẫu. Có thể phát hiện sai số cố định bằng cách phân tích những lượng chất khác nhau. Những kết quả phân tích với giả thiết, những lượng mẫu hợp kim khác nhau chứa chính xác 20% bạc được dẫn ra ở bảng 2.2. Mỗi phép xác định có kèm theo sai số cố định bằng 2 mg và dẫn tới sự hạ thấp kết quả. Ảnh hưởng của sai số đó giảm dần khi tăng lượng mẫu.

Bảng 2.3

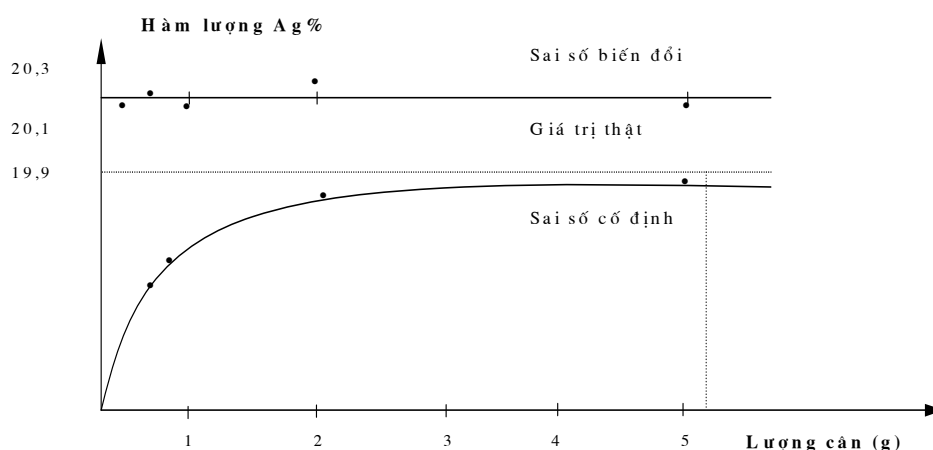
Ảnh hưởng của sai số biến đổi tuyến tính, bằng 0,5%, đến kết quả xác định trong hợp kim

Lượng cân, g	Tìm được
--------------	----------

	g	%
0,2000	0,0402	20,10
0,5000	0,1006	20,12
1,0000	0,2009	20,09
2,0000	0,4021	20,11
5,0000	1,0051	20,10

Rõ ràng là, từ hình 2.2 ta thấy lượng mẫu càng lớn kết quả càng gần với giá trị thật.

Ngược lại, sự biến đổi sẽ không cho phép phát hiện sai số biến đổi tuyến tính. Hình 2.2 cũng minh họa những kết quả phân tích những mẫu khác nhau của cùng một hợp kim bằng một phương pháp với sai số biến đổi tuyến tính bằng 0,5%. Những kết quả cũng được dẫn ra ở bảng 2.2. Đồ thị là đường thẳng. Rõ ràng là, không biết được hàm lượng thật của bạc trong hợp kim có tồn tại loại sai số như vậy hay không? Có thể là không nhận biết được.



Hình 2.2

Ảnh hưởng của sai số cố định và sai số biến đổi tuyến tính đến kết quả xác định bạc (xem bảng 2.2 và 2.3)

2.4 Ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên

Rõ ràng là xuất phát từ cái tên của nó, sai số ngẫu nhiên xuất hiện là do những sai số không biết được và không kiểm tra được của phép đo, những sai số đó là nguyên nhân của sự tán mạn kết quả khi đo lặp lại, như đã được chỉ rõ trên hình 2.1 ở ví dụ dãy thí nghiệm thứ 4.

2.4.1 Xem xét ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên lên động tác chuẩn hoá pipet

Ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên lên động tác chuẩn hoá pipet tương đối đơn giản, bao gồm việc xác định trọng lượng nước (với độ chính xác đến miligam) chảy ra từ pipet được minh họa ở bảng 2.4.

Bảng 2.4 Những kết quả đo song song khi chuẩn hoá pipet thể tích 10 ml

Số thí nghiệm	Thể tích nước chảy ra, ml	Số thí nghiệm	Thể tích nước chảy ra, ml	Số thí nghiệm	Thể tích nước chảy ra, ml
1	9,991	9	9,988	17	9,978
2	9,986	10	9,976	18	9,980
3	9,973	11	9,980	19	9,976
4	9,983	12	9,973	20	9,986
5	9,980	13	9,970 ^b	21	9,986
6	9,988	14	9,988	22	9,983
7	9,993 ^a	15	9,980	23	9,978
8	9,970 ^b	16	9,986	24	9,988

Thể tích trung bình = $9,9816 = 9,982$ ml

Độ lệch trung bình khỏi giá trị trung bình = $0,0054$ ml

Biên độ dao động = $9,993 - 9,970 = 0,023$ ml

Độ lệch tiêu chuẩn = $0,0065$ ml ?

^a Giá trị lớn nhất.

^b Giá trị nhỏ nhất.

Cần đo nhiệt độ của nước để xác định trọng lượng riêng của nó. Trọng lượng được xác định bằng thực nghiệm, sau đó tính ra thể tích nước chảy ra từ pipet. Nếu những sai số được phát hiện và loại trừ, những kết quả đo của cộng tác viên có kinh nghiệm sành sỏi trên cân phân tích chuẩn với độ chính xác 1 mg (tương ứng với khoảng 0,001 ml) có thể được thấy trên hình 2.3.

Tuy vậy, độ lệch trung bình khỏi trung bình số học của 24 lần đo là $\pm 0,0054$ ml và biên độ dao động là 0,023 ml. Sự tán mạn kết quả là hệ quả trực tiếp của sai số ngẫu nhiên.

Có thể giải thích được sự không trùng lặp kết quả của những phép đo lặp lại (bảng 2.4) khi giả thiết rằng mỗi phép đo có kèm theo nhiều sai số không biết được, gây ra do sự không trùng lặp những điều kiện không được kiểm tra thực nghiệm. Hiệu ứng tổng cộng của những sai số đó cũng là một đại lượng ngẫu nhiên. Thường sai số bù trừ nhau nên tác dụng của chúng là cực tiểu. Nhưng đôi khi cũng cộng hợp với nhau cho sai số dương hoặc âm cao hơn. Nguồn sai số khi chuẩn hoá pipet có thể là những sai số gắn liền với sai số kiểm tra bằng mắt mức chất lỏng ở vạch, mức thủy ngân trong nhiệt kế và chỉ số của cân: những nguồn sai số khác bao gồm sự dao động trong thời gian dốc hết nước từ pipet, sự biến đổi của góc nghiêng khi nước chảy, sự dao động của nhiệt độ phụ thuộc vào cách cầm pipet. Chắc chắn rằng, ngoài những sai số kể trên còn tồn tại nhiều sai số khác. Rõ ràng là, ngay cả một động tác giản đơn như chuẩn hoá pipet cũng kèm theo nhiều biến đổi không lớn không kiểm tra được. Mặc dù chúng ta không vạch rõ ảnh hưởng của mỗi sai số trong số những sai số đó nhưng cũng có thể diễn tả hiệu ứng tổng cộng của chúng dưới dạng sai số ngẫu nhiên phản ánh qua sự phân tán số liệu quanh giá trị trung bình.

2.4.2 Sự phân bố số liệu của những phép đo song song

Khác với sai số hệ thống, không thể loại trừ sai số ngẫu nhiên khỏi phép đo. Ngoài ra, nhà nghiên cứu không có quyền bỏ qua chúng, coi chúng là nhỏ. Chắc chắn là có thể công nhận rằng, giá trị trung bình của 24 lần đo thể tích được dẫn ra ở bảng 2.4 gần với thể tích thật hơn so với bất kỳ giá trị riêng biệt nào. Nhưng chúng tôi giả thiết rằng, người ta tiến hành chuẩn hoá chỉ hai lần và một cách ngẫu nhiên hai lần đo phù hợp với kết quả của thí nghiệm 1 và 7. Giá trị trung bình từ hai giá trị đó bằng 9,992, khác với giá trị trung bình của 24 phép đo là 0,010 ml. Chúng ta cũng nhận thấy rằng độ lệch trung bình của hai phép đo đó khỏi giá trị trung bình riêng của chúng chỉ là 0,0010 ml. Trên cơ sở giá trị độ lệch khỏi giá trị trung bình nhỏ như vậy có thể xuất hiện sự lạc quan quá đáng về sai số ngẫu nhiên. Kết cục nếu xuất hiện sự cần thiết gửi kiểm tra giá trị thể tích chảy ra từ pipet với độ chính xác $\pm 0,002$ ml có thể người ta sẽ bỏ qua sự thiếu chính xác nghiêm trọng. Trong trường hợp này, sự không biết giá trị thật của sai số ngẫu nhiên đã tạo ra cảm giác giả về độ tin cậy vào chất lượng tốt của pipet. Thực tế có thể chỉ ra rằng nếu sử dụng pipet 1000 lần thì chắc chắn trong 2 – 3 trường hợp thể tích chất lỏng chảy ra sẽ khác giá trị trung bình bằng 9,982 ml, là 0,002 ml, và hơn 100 trường hợp là 0,01 ml và lớn hơn, bất chấp tất cả mọi biện pháp phòng ngừa của nhà phân tích.

Để phân tích những sai số nhỏ ảnh hưởng như thế nào đến kết quả của những phép đo song song, chúng ta xét một tình hình tưởng tượng trong đó sai số ngẫu nhiên được hình thành từ 4 sai số như vậy. Chúng ta quy ước rằng mỗi loại sai số đó được đặc trưng bằng xác suất xuất hiện như nhau và có thể ảnh hưởng đến kết quả cuối cùng gây nên sai số dương hoặc âm được xác định bằng đại lượng U là đồng nhất đối với tất cả 4 loại sai số.

Bảng 2.5 Những phương pháp tổ hợp có thể có 4 loại sai số khác nhau U_1 ; U_2 ; U_3 và U_4

Tổ hợp sai số	Đại lượng sai số ngẫu nhiên	Tần số tương đối của sai số
$+ U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+ 4U$	1

$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ $+ U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+ U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $+ U_1 + U_2 + U_3 - U_4$	+ 2U	4
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+ U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $+ U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $- U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $- U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ $+ U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	0	6
$+ U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ $- U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $- U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $- U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	-2U	4
$- U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	-4U	1

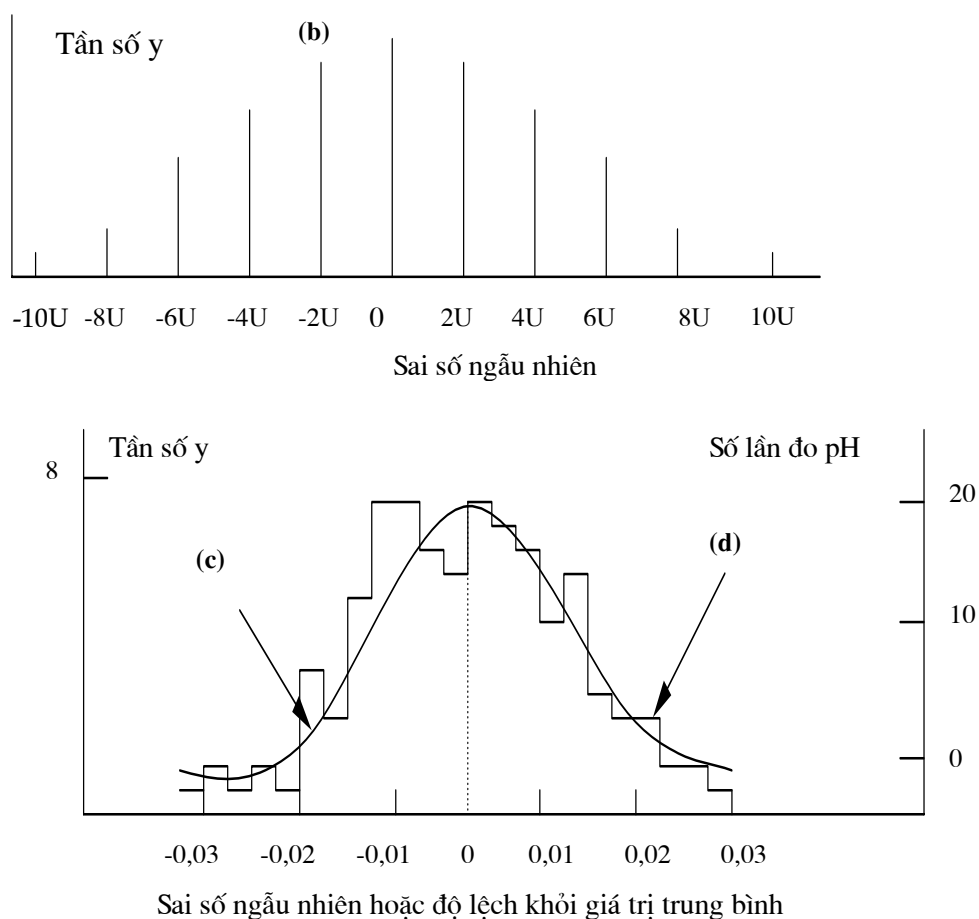
Tất cả các tổ hợp có thể có của 4 loại sai số có thể dẫn tới sai số ngẫu nhiên đã nói trên được dẫn ra ở bảng 2.5. Chú ý rằng chỉ có một tổ hợp có thể dẫn tới sai số dương cực đại $4U$, bốn tổ hợp dẫn tới sai số dương $2U$ và 6 tổ hợp dẫn tới sai số không, quan hệ tương tự như vậy cũng xảy ra đối với sai số ngẫu nhiên âm. Đó là tỷ số $6 : 4 : 1$. Tỷ số này phản ánh xác suất sai số của mỗi vùng. Khi số phép đo đủ lớn có thể hy vọng sự xuất hiện sai số được phân bố theo tần số tương tự như đã được mô tả trên hình 2.3a. Sự phân bố 10 sai số bằng giá trị số được chỉ rõ ở hình 2.3b. Một lần nữa chúng ta thấy rằng sự xuất hiện "sai số không" với xác suất lớn nhất trong khi đó sai số cực đại bằng $10U$ rất hiếm hoi xuất hiện (khoảng 1 lần cho 500 phép đo).

Nếu chúng ta phát triển tiếp theo những bàn luận trên đây cho số rất lớn sai số ở quy mô ngày càng nhỏ, số đường cong phân bố nhận được được dẫn ra trên hình 2.3c. Đường cong hình quả chuông đó được gọi là sự phân bố Gauss hay phân bố chuẩn của sai số (khi xây dựng đường cong Gauss không cần thiết phải giả thiết sự đồng nhất của những sai số riêng biệt. Đường cong có những đặc trưng:

1. Tần số xuất hiện "sai số ngẫu nhiên không" là cực đại.

2. Đối xứng qua cực đại, nghĩa là xác suất hiện sai số âm và sai số dương bằng nhau.

3. Xác suất xuất hiện giảm dần giá trị sai số ngẫu nhiên của phép phân tích hoá học tiến tới rất gần với đường cong phân bố Gauss. Ví dụ, nếu xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tần số xuất hiện mỗi độ lệch khỏi giá trị trung bình của hàng trăm phép đo pH của một mẫu vào giá trị độ lệch thì thu được đường cong tiến gần tới đường cong được diễn tả trên hình 2.3d.



Hình 2.3

Sự phân bố lý thuyết sai số ngẫu nhiên xuất hiện khi tính

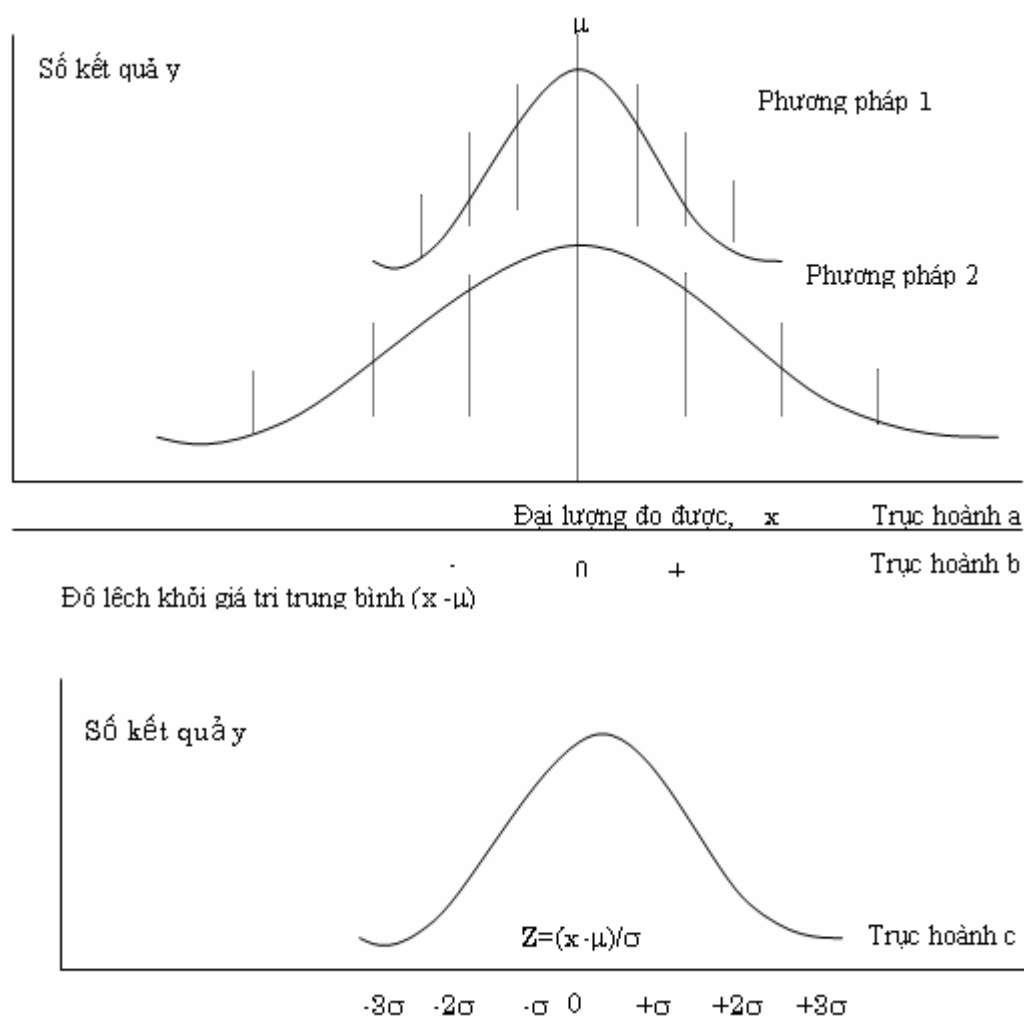
a) 4 sai số; b) 10 sai số; c) Số rất lớn sai số

Những quan sát thực nghiệm khẳng định giả thiết cho rằng, có thể hình dung sai số ngẫu nhiên của phép đo phân tích dưới dạng tích lũy số lớn những sai số nhỏ độc lập và không kiểm tra được. Điều quan trọng là sự phân bố phần lớn những dữ kiện phân tích theo đường cong Gauss cho phép ứng dụng phương pháp thống kê để đánh giá giới hạn sai số ngẫu nhiên theo độ lặp lại.

Đường c là đường cong phân bố chuẩn hoặc phân bố Gauss. Đường d là đường phân bố thực nghiệm có thể thu được khi đặt độ lệch khỏi giá trị trung bình của khoảng 250 phép đo pH song song trên trục hoành và số phép đo pH tương ứng với mỗi độ lệch quan sát được trên trục tung.

2.4.3 Những khái niệm cơ bản của thống kê cổ điển

Thống kê cho phép mô tả toán học những quá trình ngẫu nhiên, Ví dụ, ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên đến kết quả phân tích hoá học. Nhưng điều quan trọng là nhận thức rằng, chỉ có thể mô tả chính xác bằng các phương pháp thống kê cổ điển khi số quan sát lớn vô hạn.



Hình 2.4

Những đường chuẩn phân bố sai số được xây dựng đối với một và chỉ một đại lượng được đo bằng hai phương pháp. Phương pháp 1 tin cậy hơn do đó đại lượng σ nhỏ hơn.

Cần chú ý đến ba loại trục hoành:

a) Đại lượng đo được x với cực đại ở μ .

b) Đại lượng Z từ phương trình (2.2).

Trục hoành c hợp nhất hai đường cong làm một (phương pháp 1 và 2 cho những đường cong đồng nhất khi sử dụng Z làm trục hoành).

Phương pháp đó cho 2 – 5 phép phân tích song song được một nhà phân tích hoàn thành thì những kết luận về sai số ngẫu nhiên có thể có, có thể mắc sai lầm nghiêm trọng và quá lạc quan. Trong những trường hợp này cần thiết phải biến dạng các phương pháp cổ điển. Trước hết phải xem xét các loại thực tế đó và vì vậy xuất hiện ý nghĩ dừng lại một chút ở một số quy luật quan trọng của thống kê cổ điển.

Tính chất của đường cong phân bố chuẩn: Hai đường cong trên của hình 2.4 là những đường cong phân bố sai số chuẩn của hai phương pháp phân tích khác nhau. Đường cong trên cùng phản ánh những dữ kiện của phương pháp chính xác hơn bởi vì những kết quả được tập hợp lại gần với giá trị trung tâm hơn.

Như đã chỉ rõ trên hình 2.4, có thể diễn tả đường cong phân bố chuẩn bằng ba phương pháp khác nhau. Trong mỗi phương pháp đó, trên trục tung đặt tần số xuất hiện y của mỗi giá trị đặt trên trục hoành. Trên trục hoành a đặt những kết quả đo x tìm được bằng thực nghiệm; trong trường hợp này giá trị trung bình là giá trị trung tâm được ký hiệu là μ . Trên trục hoành b là những độ lệch khỏi giá trị trung bình, $x - \mu$. Rõ ràng là xác suất xuất hiện "độ lệch không" là lớn nhất. Chúng ta sẽ phân tích ba loại khái niệm được dẫn ra trên trục hoành c .

Cần nhấn mạnh rằng, những đường cong đang xét là lý tưởng bởi vì chúng là sự phân bố lý thuyết kỳ vọng những kết quả thực nghiệm khi số lần phân tích tiến dần tới vô hạn. Đối với mẫu thực hiện trong thực tế, sự phân bố rời rạc như được mô tả trên hình 2.3d là có xác suất lớn. Thống kê cổ điển dựa trên những đường cong được dẫn ra trên hình 2.4, chứ không phải dựa trên những đường cong được diễn tả trên hình 2.3d.

Có thể mô tả một cách toán học sự phân bố những dữ kiện được dẫn ra trên hình 2.4 nhờ ba thông số của phương trình sau:

$$y = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{-\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-\frac{Z^2}{2}}}{-\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (2.2)$$

Độ lệch tiêu chuẩn: Từ phương trình 2.2 ta thấy rằng, mỗi giá trị độ lệch tiêu chuẩn phải tương ứng với đường cong phân bố của mình. Tuy vậy, có thể nói rằng, không phụ thuộc vào đại lượng σ , 86,30% diện tích nằm dưới đường cong trong giới hạn một độ lệch tiêu chuẩn ($\pm 1\sigma$) khỏi giá trị trung bình μ . Do đó 86,30% tất cả mọi giá trị nằm trong giới hạn đó. Khoảng 95,50% tất cả mọi giá trị sẽ $\leq \pm 2\sigma$; 99,70% giá trị $\leq \pm 3\sigma$. Những giá trị $(x - \mu)$,

tương ứng $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ và $\pm 3\sigma$ được biểu thị bằng những đường thẳng đứng đứt đoạn trên những đường cong phía trên của hình 2.4. Trên đường cong ở phía dưới những giá trị Z mang đơn vị $\pm \sigma$ được đặt trên trục hoành.

Những tính chất đó của đường cong phân bố chuẩn rất quý giá, vì nó cho phép rút ra những kết luận về giá trị xác suất của những sai số ngẫu nhiên của một phép đo nếu biết được độ lệch tiêu chuẩn của phương pháp đo. Vì nếu biết đại lượng σ thì có thể khẳng định được rằng trong 68,30 trường hợp trong số 100 trường hợp sai số ngẫu nhiên của một phép đo duy nhất bất kỳ đã cho sẽ $< \pm\sigma$, 95,5 trường hợp trong số 100 trường hợp sai số ngẫu nhiên đó sẽ $< \pm 2\sigma$,... Rõ ràng rằng độ lệch tiêu chuẩn của một phương pháp đo là một thông số rất quý để đánh giá và hình dung giá trị sai số ngẫu nhiên có thể có.

Độ lệch tiêu chuẩn của một số rất lớn lần đo (n) được diễn tả như sau :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2.4)$$

Độ phân tán: σ^2 là một đặc trưng khác của độ lặp lại thường được sử dụng rộng rãi trong thống kê. Phần lớn các nhà nghiên cứu ưa thích dùng đại lượng σ chứ không phải là σ^2 bởi vì độ chênh lệch tiêu chuẩn được diễn tả chính bằng đơn vị của đại lượng được đo.

2.4.4 Ứng dụng những phương pháp thống kê

Người ta phát hiện rằng, ứng dụng trực tiếp những phương pháp thống kê cổ điển cho một số không lớn những phép đo song song (từ 2 đến 20) thường dẫn tới kết luận sai lầm về giá trị sai số ngẫu nhiên có thể có. Rất may là người ta đã nghiên cứu được những phương pháp cho phép rút ra những kết luận tin cậy về sai số ngẫu nhiên mà chỉ cần hai hoặc ba phép đo là đủ.

Đối với một số không lớn phép đo lặp lại không thể dùng trực tiếp các phương trình (2.2) và (2.4) bởi giá trị trung bình của một số lớn vô cùng phép đo, μ (nó là giá trị thật không chứa sai số hệ thống) không bao giờ biết được. Để thay thế chúng ta phải dùng giá trị trung bình của số nhỏ phép đo \bar{x} . Trong phần lớn trường hợp \bar{x} khác μ một chút. Hiệu số này tất nhiên là do sai số ngẫu nhiên gây nên và giá trị có thể có của đại lượng này chúng ta đang thử xác định. Điều quan trọng là cần nhấn mạnh rằng, một sai số bất kỳ nào trong xác định x cũng gây nên một sai số tương ứng trong đại lượng σ (phương trình (2.4)). Do đó đối với số nhỏ phép đo thì không chỉ giá trị trung bình \bar{x} khác với μ mà còn một điều rất quan trọng khác là sự đánh giá độ lệch tiêu chuẩn cũng có thể không đáng tin cậy. Như vậy là, chúng ta phải đụng chạm tới hai sai số, một sai số bao hàm trong giá trị trung bình và một sai số khác bao hàm trong giá trị độ lệch tiêu chuẩn. Sai số trong đánh giá σ . Sự giảm số biểu lộ ảnh hưởng kép đến độ lệch tiêu chuẩn. Thứ nhất là số giá trị σ rất lớn và rất nhỏ tăng lên nghĩa là độ lặp lại của σ bị xấu đi. Thứ hai là độ lệch tiêu chuẩn trở thành sự đánh giá độ lặp lại bị dịch chuyển

về phía âm hơn. Sự dịch chuyển diễn tả sự xuất hiện với tần số lớn những giá trị σ nhỏ so với những giá trị σ lớn và sự giảm giá trị σ trung bình khi giảm số phép đo lặp lại.

Sự dịch chuyển âm giá trị σ đối với số lần đo nhỏ là do giá trị trung bình và độ lệch tiêu chuẩn nhận được từ một và chỉ một dãy nhỏ dữ kiện. Có thể chỉ ra rằng, sự dịch chuyển đó ở một mức độ đáng kể được loại trừ khi đưa vào phương trình (2.4) số bậc tự do $n - 1$ thay thế cho n . Như vậy, đối với số lần đo nhỏ, độ lệch tiêu chuẩn được xác định theo công thức:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.5)$$

Cần chú ý tới hai điều khác nhau của phương trình (2.5) so với phương trình (2.4). Thứ nhất là, ở mẫu số bây giờ là $n - 1$. Thứ hai là, thay thế cho đại lượng thật nhưng không biết, μ , là giá trị trung bình của số nhỏ các phép đo, \bar{x} . Để nhấn mạnh rằng độ lệch tiêu chuẩn thu được chỉ là gần đúng với giá trị thật và được chấp nhận ký hiệu bằng chữ số S chứ không phải là σ . Ví dụ, tính độ lệch tiêu chuẩn S đối với dãy gồm 5 giá trị, X_i được dẫn ra ở bảng sau:

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
9,990	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$57,8 \cdot 10^{-6}$
9,986	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-6}$
9,973	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$88,4 \cdot 10^{-6}$
9,983	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
9,980	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
$\bar{x} = 9,9824; (5 [49,992])$	$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 = 165,4 \cdot 10^{-6}$	

Từ phương trình (2.5) ta có:

$$S = \sqrt{\frac{165,4 \cdot 10^{-6}}{5 - 1}} = 6,4 \cdot 10^{-3} = \pm 0,006$$

Sự hợp lý của sự thay thế $(n - 1)$ vào phương trình (2.5) được giải thích như sau. Vì không biết μ , chúng ta phải sử dụng cách tính cho dãy có số ít kết quả để thu được hai giá trị \bar{x} và S . Sự cần thiết xác định giá trị trung bình \bar{x} dẫn đến sự loại trừ một bậc tự do, nghĩa là khi giữ nguyên dấu, tổng của những độ lệch riêng biệt khỏi \bar{x} cần phải bằng 0. Nếu giá trị $(n - 1)$ độ lệch được xác định thì độ lệch cuối cùng tất nhiên là cũng biết. Do đó, khi đánh giá độ lặp lại của mẫu chỉ $(n - 1)$ độ lệch người ta đưa vào những đại lượng độc lập.

Đánh giá đại lượng S theo ω . Đối với dãy có số ít các kết quả (đến 15) cũng có thể tính S , xuất phát từ biên độ dao động ω theo công thức:

$$S = \frac{\omega}{d} \quad (2.6)$$

Ở đây d là hệ số thống kê, phụ thuộc vào số phép đo (xem bảng 2.5). Đánh giá S theo phương trình (2.6) đơn giản hơn nhưng kém tin cậy hơn so với phương trình (2.5).

Bảng 2.6 Hệ số d để tính độ lệch tiêu chuẩn S theo giá trị biên độ dao động ω

n	d	n	d	n	d
2	1,128	7	2,704	12	3,528
3	1,693	8	2,847	13	3,336
4	2,059	9	2,970	14	3,047
5	2,326	10	3,078	15	3,472
6	2,534	11	3,173		

2.4.5 Sử dụng những phương pháp thống kê

Nhà thực nghiệm sử dụng những phép tính thống kê để hoàn thiện sự đánh giá của mình về ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên. Sự đánh giá đó trong giáo trình này bao gồm:

1. Khoảng xung quanh mẫu trung bình, mà trong khoảng đó với một xác suất xác định có giá trị trung bình thật.
2. Số phép đo song song cần thiết để trung bình thực nghiệm với một xác suất nhất định rơi vào khoảng dự đoán xung quanh giá trị trung bình thật.
3. Giải quyết vấn đề, trong tính toán mẫu trung bình có nên giữ lại hay loại trừ những giá trị rơi ra ngoài dãy kết quả song song.
4. Xác suất về việc hai mẫu được phân tích bằng phương pháp tương tự nhưng do kết quả khác nhau về thành phần, nghĩa là sự khác nhau về kết quả thực nghiệm gây nên bởi sai số ngẫu nhiên hay bởi sự khác nhau thật sự trong thành phần.

Tiếp theo chúng ta sẽ xét bốn điểm trên.

2.4.6 Khoảng tin cậy

Trung bình thật μ - một hằng số mà giá trị của nó luôn luôn không biết được nhưng nhờ thống kê có thể xác định giới hạn của vùng xung quanh giá trị trung bình \bar{x} tìm được bằng thực nghiệm mà trong vùng đó hy vọng với một xác suất đã cho tìm được giá trị trung bình thật. Như vậy, những giới hạn thu được được gọi là *giới hạn tin cậy*. Khoảng giới hạn bởi những giới hạn đó được gọi là *khoảng tin cậy*. Cần chú ý một số tính chất của khoảng tin cậy. Đối với một mẫu đã cho, giá trị của khoảng này một phần được xác định bằng độ hy vọng đã cho trước. Rõ ràng là để dự đoán đúng đắn tuyệt đối, chúng ta cần phải chọn một khoảng đủ lớn và bao gồm trong nó các giá trị có thể chấp nhận là x_i có thể có được. Ngược lại, nếu chúng ta chấp nhận rằng, xác suất rơi vào vùng là 99 kết quả đúng so với 100 thì khoảng đó không cần phải lớn đến như thế và có thể làm cho nó nhỏ hơn nếu chấp nhận xác suất là 95%. Nói một cách gọn hơn, xác suất dự đoán độ đúng đắn càng nhỏ thì khoảng giới hạn tin cậy càng nhỏ.

Khoảng tin cậy là đại lượng xuất phát từ độ lệch tiêu chuẩn S của phương pháp đo, phụ thuộc vào độ tin cậy của các giá trị đo được vì từ các giá trị này S được xác định. Thường nhà hoá học có quyền khẳng định rằng giá trị thực nghiệm S mà họ tìm được là gần nhất với σ . Nhưng trong một số trường hợp đại lượng S có thể chứa sai số đáng kể. Trong những trường hợp đó khoảng tin cậy cần phải mở rộng.

Những phương pháp để thu được giá trị gần với σ . Sự thăng giáng khi tính toán đại lượng S theo phương trình (2.5) bị giảm đi cùng với sự tăng số lần đo n . Sự thật, có thể chấp nhận rằng, đối với mục đích thực tế S và σ là đồng nhất nếu n lớn hơn 20. Điều đó cho phép nhà hoá học thu được giá trị gần đúng tốt nhất đối với S nếu phương pháp đó không quá khó và có được lượng mẫu tương ứng. Ví dụ, nếu trong quá trình nghiên cứu cần phải đo pH của một số rất lớn dung dịch thì một cách hợp lý, có thể xác định S trong dãy thí nghiệm đầu. Kỹ thuật thực hiện phép đo đó rất đơn giản, chỉ là nhúng cặp điện cực đã rửa và làm khô vào dung dịch nghiên cứu; hiệu thế giữa các điện cực được dùng làm số đo pH. Để xác định S có thể đo pH trong 20 – 30 phần của dung dịch với giá trị pH đã cố định và xác định tuân theo trình tự đo. Thường có thể chấp nhận rằng, sai số ngẫu nhiên của dãy đó cũng chính là sai số ngẫu nhiên của các phép đo tiếp theo và đại lượng S được tính toán theo phương trình (2.5) là đáng tin cậy và là số đo chính xác của đại lượng σ lý thuyết.

Đối với những phép phân tích tốn nhiều công sức, cách làm mô tả trên đây không thể dùng được trong thực tế. Nhưng trong trường hợp đó những dữ kiện của những mẫu khác nhau có thể liên kết lại để thu được giá trị đáng tin cậy hơn so với giá trị S của mẫu riêng lẻ. Và một lần nữa phải chấp nhận rằng những nguyên nhân của sai số ngẫu nhiên trong phân tích tất cả các mẫu là như nhau. Sự chấp nhận đó thường đúng đắn trong điều kiện là các mẫu gần nhau về thành phần và mỗi mẫu đều được phân tích trong những điều kiện gần giống nhau. Để thu được sự đánh giá thống nhất người ta bình phương độ lệch khỏi giá trị trung bình của mỗi mẫu sau đó cộng các bình phương độ lệch của tất cả các mẫu và chia cho số bậc tự do tương ứng. Lấy căn bậc hai thương số ta thu được đại lượng thống nhất S . Trong mỗi mẫu mất đi một đại lượng tự do. Do đó, số bậc tự do để tính đại lượng S thống nhất bằng số phép đo tổng quát trừ đi số mẫu. Dưới đây dẫn ra ví dụ về cách tính toán đó.

Ví dụ: người ta đã xác định thủy ngân bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử trong các mẫu từ bảy con cá câu được ở hồ ERI. Những kết quả được dẫn ra dưới đây. Hãy tính độ lệch tiêu chuẩn của phương pháp theo kết quả thống nhất.

Số mẫu	Số phép đo song song	Kết quả (hàm lượng Hg) $n \cdot 10^{-4} \%$	Giá trị trung bình $n \cdot 10^{-4} \%$	Tổng số các bình phương độ lệch khỏi giá trị trung bình
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673	0,0259
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13; 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,98; 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130	0,0170

Số phép đo: 28

Tổng bình phương = 0,2196

Giá trị tổng các bình phương độ lệch khỏi giá trị trung bình đối với mẫu 1 được dẫn ra ở cột 5 thu được như sau:

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1,80		0,0161
1,58	0,127	0,0087
1,64	0,093	<u>0,0011</u>
3 [5,02]	0,033	Tổng các bình phương = 0,0259
$\bar{x}_i = 1,673$		

Một cách tương tự thu được những dữ kiện còn lại đã được dẫn ra ở cột 5 bảng trên.

$$S = \sqrt{\frac{0,0259 + 0,0115 + 0,0242 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 7}} = 0,10 \cdot 10^{-4} \text{Hg}$$

Khi số bậc tự do lớn hơn 20 sự đánh giá S có thể được xem như rất gần với σ .

Khoảng tin cậy khi S rất gần với σ . Như đã nói trước đây, chiều rộng của đường cong phân bố chuẩn sai số được xác định bởi đại lượng σ . Z cũng đóng vai trò tương tự σ trong các phương trình (2.2) và (2.3). Theo phương trình (2.2) có thể tính diện tích dưới đường cong phân bố chuẩn sai số theo diện tích chung đối với mỗi giá trị Z .

Bảng 2.7 Xác suất tin cậy đối với những giá trị Z khác nhau

Xác suất tin cậy, %	Z	Xác suất tin cậy, %	Z
50	$\pm 0,67$	96	$\pm 2,00$
68	$\pm 1,00$	99	$\pm 2,58$
80	$\pm 1,29$	99,7	$\pm 3,00$
90	$\pm 1,64$	99,9	$\pm 3,29$
95	$\pm 1,96$		

Tỷ số đó (thường được diễn tả bằng phần trăm) được gọi là xác suất tin cậy và là số đo xác suất của $Z\sigma$, nhỏ hơn độ lệch tuyệt đối ($x - \mu$). Ví dụ diện tích dưới đường cong ở $Z = \pm 1,96\sigma$ là 95% diện tích, và chúng ta có thể khẳng định rằng đối với số lớn phép đo giá trị ($x - \mu$) tính toán được sẽ bằng hoặc nhỏ hơn $\pm 1,96\sigma$ trong 95 trường hợp trong số 100. Ở bảng 2.7 dẫn ra những khoảng tin cậy đối với những giá trị Z khác nhau. Giới hạn tin cậy đối với một phép đo duy nhất có thể thu được bằng cách biến đổi phương trình (2.3) và nhớ rằng Z có thể có dấu cộng hoặc trừ.

Như vậy, giới hạn tin cậy:

$$\mu = x \pm Z\sigma \quad (2.7)$$

Dưới đây dẫn ra ví dụ về cách sử dụng phương trình (2.7).

Ví dụ: Hãy tính giới hạn tin cậy ở xác suất tin cậy 50% và 90% đối với kết quả đầu tiên ($1,80 \cdot 10^{-4}\%$ Hg) trong ví dụ trước đây.

Chúng ta đã biết rằng $S = 0,10 \cdot 10^{-4}\%$ Hg và các dữ kiện với giả thiết $S \approx \sigma$ là đủ. Từ bảng 2.7 ta thấy rằng $Z = \pm 0,67$ và $\pm 1,96$ tương ứng với hai xác suất tin cậy 50 và 95. Do đó theo phương trình (2.8):

Giới hạn tin cậy với xác suất tin cậy 50%:

$$\mu = 1,80 \pm 0,67 \cdot 0,10 = (0,80 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}\%$$

Giới hạn tin cậy với xác suất tin cậy 95%:

$$\mu = 1,80 \pm 1,96 \cdot 0,10 = (1,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}\%$$

Trong 50 trường hợp trong số 100, trung bình thật (hoặc giá trị thật không có sai số hệ thống) μ nằm trong khoảng $(1,73 - 1,87) \cdot 10^{-4}\%$ Hg. Trong 95 trường hợp trong số 100, giá trị thật rơi vào khoảng $(1,60 - 2,00) \cdot 10^{-4}\%$ Hg.

Phương trình (2.7) được ứng dụng để đánh giá kết quả của một phép đo duy nhất. Có thể nói rằng, khoảng tin cậy giảm \sqrt{n} lần đối với giá trị trung bình từ n phép đo song song. Như vậy, ở dạng tổng quát hơn phương trình (2.78) có dạng:

Giới hạn tin cậy:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

Ví dụ: Hãy tính giới hạn tin cậy của giá trị trung bình ($1,67 \cdot 10^{-4}\%$ Hg) của mẫu 1 trong ví dụ thứ nhất của chương này với xác suất tin cậy 50% và 95%.

Một lần nữa $S \approx \sigma = 0,10$.

Đối với 3 phép đo:

Giới hạn tin cậy với xác suất 50%.

$$\mu = 0,67 \pm \frac{0,67 \times 0,10}{\sqrt{3}} = (1,67 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}\%$$

Giới hạn tin cậy với xác suất 95%

$$\mu = 1,96 \pm \frac{1,96 \times 0,10}{\sqrt{3}} = (1,67 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}\%$$

Như vậy: Trong 50 trường hợp trong số 100, giá trị trung bình thật sẽ nằm trong khoảng: $(1,63 - 1,71) \cdot 10^{-4}\%$ Hg và trong 95 trường hợp trong số 100 nó sẽ nằm trong khoảng $(1,56 - 1,78) \cdot 10^{-4}\%$ Hg.

Ví dụ: Hãy tính số phép đo song song cần thiết để làm giảm khoảng tin cậy với xác suất tin cậy 95% đến 0,005 ml khi hiệu chuẩn pipet thể tích 10 ml. Kỹ thuật hiệu chuẩn đã được nói rõ khi thu được những số liệu ở bảng 2.4.

Độ lệch tiêu chuẩn của phép đo bằng 0,0065 ml. Vì giá trị S thu được từ 24 phép đo nên có thể giả thiết rằng $S \approx \sigma = 0,0065$. Khoảng tin cậy được tính toán như sau:

$$\text{Khoảng tin cậy} = \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}};$$

$$0,005 \text{ ml} = \pm \frac{1,96 \times 0,0065}{\sqrt{n}}; \quad n = 6,5$$

Như vậy, sử dụng giá trị trung bình từ bảy phép đo, chúng ta có thể thu được thể tích trung bình tin cậy chảy ra từ pipet với độ chính xác đến $\pm 0,005$ ml với xác suất tin cậy 95%.

Phương trình (2.8) chỉ ra rằng, để làm giảm khoảng tin cậy đi hai lần cần làm 4 phép đo. Để thu hẹp giới hạn của nó thêm hai lần nữa đòi hỏi 16 phép đo. Rõ ràng là khi thu được những số liệu bổ sung, giới hạn khoảng tin cậy giảm đi.

Giới hạn tin cậy khi chưa biết σ . Thường nhà hoá học bắt buộc phải sử dụng những phương pháp phân tích không được nghiên cứu trước. Ngoài ra sự thiếu thốn thời gian và sự giới hạn lượng mẫu được giao làm khó khăn cho việc xác định chính xác đại lượng σ .

Bảng 2.8 Giá trị t ở những xác suất tin cậy khác nhau

Số bậc tự do	Xác suất tin cậy, %				
	80	90	95	99	99,9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,64	1,96	2,58	3,29

Trong trường hợp này, theo một dãy phép đo song song, không chỉ cần xác định giá trị trung bình mà còn cần đánh giá độ lặp lại. Như đã nói trước đây, sự tính toán S theo một số có

hạn những dữ kiện có thể dẫn tới sai số đáng kể. Trong trường hợp này giới hạn tin cậy sẽ rộng ra.

Để tính toán những giá trị S có thể có, người ta đưa vào tiêu chuẩn t được xác định như sau:

$$t = \frac{x - \mu}{S} \quad (2.9)$$

Khác với Z trong phương trình (2.3), t không chỉ phụ thuộc vào xác suất tin cậy đã cho mà còn phụ thuộc số bậc tự do trong công thức để tính S . Chú ý là khi số bậc tự do là vô hạn, giá trị t tiến tới giá trị Z được dẫn ra ở bảng 2.7.

Có thể tính giới hạn tin cậy theo giá trị t khi sử dụng phương trình tương tự (2.8). Như vậy:

Giới hạn tin cậy:

$$\mu = x \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (2.10)$$

Ví dụ: Nhà phân tích nhận được các số liệu sau về hàm lượng rượu trong máu: etanol (tính bằng phần trăm) = 0,084; 0,089; 0,079. Hãy tính khoảng tin cậy đối với giá trị trung bình ở xác suất tin cậy 95%. Giả sử rằng:

1. Người ta không biết gì về độ lặp lại và
2. Trên cơ sở của những thí nghiệm sơ bộ biết được giá trị $S \approx s = 0,005\%$ etanol.

Giải :

$$1. \quad x = \frac{0,084 + 0,089 + 0,079}{3} = 0,0840$$

$$S = \sqrt{\frac{(0,00)^2 + (0,0050)^2 + (0,0050)^2}{3 - 1}} = 0,0050$$

Từ bảng 2.7, rõ ràng là ở hai bậc tự do, $t = \pm 4,30$ với xác suất tin cậy 95%.

$$\text{Khoảng tin cậy ở xác suất 95\%} = 0,084 \pm \frac{4,3 \times 0,0050}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,012$$

2. Vì có giá trị tin cậy σ với xác suất 95%

$$\text{Khoảng tin cậy ở xác suất ở 95\%} = 0,084 \pm \frac{1,96 \times 0,0050}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,006$$

Rõ ràng là, biết giá trị σ sẽ thu hẹp khoảng tin cậy đi một nửa.

2.4.7 Những phương pháp thống kê kiểm tra giả thuyết

Nhiều nghiên cứu khoa học và kỹ thuật được thực hiện để kiểm tra giả thuyết. Để hiểu rõ bản chất những quan sát mà từ đó mô hình lý thuyết được hình thành cần thực hiện những thực nghiệm để kiểm tra độ đúng đắn của nó.

Nếu kết quả của những thực nghiệm không khẳng định mô hình thì người ta bỏ nó đi và tìm kiếm mô hình mới.

Ngược lại, nếu quan sát thấy sự phù hợp giữa thực nghiệm và những kết quả mong đợi thì mô hình giả thiết có thể được dùng làm cơ sở cho những thực nghiệm tiếp theo. Nếu giả thiết được khẳng định bằng một lượng đủ lớn những dữ kiện thực nghiệm thì giả thiết được chấp nhận là lý thuyết cho tới khi những dữ kiện thực nghiệm khác không bác bỏ nó.

Ít khi những dữ kiện thực nghiệm phù hợp với những dữ kiện chính xác của mô hình. Do đó, người nghiên cứu cần thường xuyên quan sát khi giải quyết vấn đề, sự bất đồng đó là dấu hiệu sai lầm của giả thuyết hay chỉ là kết quả của sai số ngẫu nhiên không thể tránh khỏi của phép đo. Khi đó một số phương pháp kiểm tra thống kê tỏ ra có ích.

Thuộc các phương pháp kiểm tra loại đó có phương pháp “giả thuyết không” dựa trên sự so sánh những giá trị bằng số của hai đại lượng thực tế bằng nhau. Sau đó người ta đánh giá xác suất xuất hiện sự khác nhau quan sát được do sai số ngẫu nhiên theo những quy luật của thống kê. Nếu sự khác nhau bằng hoặc lớn hơn sự khác nhau có thể xuất hiện 5 lần trong số 100, tùy thuộc vào độ tin cậy đòi hỏi của kết luận.

Những nhà hoá học rất hay dùng các phương pháp kiểm tra, như so sánh hai giá trị trung bình của hai mẫu (x_1 và x_2); so sánh giá trị trung bình của phép phân tích x_1 và đại lượng μ được chấp nhận là thật; so sánh những độ lệch tiêu chuẩn S_1 và S_2 , hoặc σ_1 và σ_2 của hai dãy đo và cả độ lệch tiêu chuẩn S của mẫu nhỏ và độ lệch tiêu chuẩn σ của mẫu lớn. Trong các mục tiếp theo chúng ta sẽ xét tới những phương pháp thực hiện những phép so sánh như vậy.

So sánh giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm với giá trị thật, ứng dụng một phương pháp phân tích đã biết cho một mẫu đã biết chính xác thành phần là phương pháp thường dùng để phát hiện sai số ngẫu nhiên. Theo tất cả mọi xác suất, giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm x sẽ khác với giá trị thật μ .

Vấn đề cần giải quyết là, sự khác nhau đó do sai số hệ thống của phương pháp.

Giải thống kê bài toán này bao hàm sự so sánh hàm số $(x - \mu)$ với hiệu số cần phải có trong những điều kiện bình thường có kể tới sai số ngẫu nhiên. Nếu hiệu số quan sát được nhỏ hơn hiệu số tính toán ở xác suất tin cậy đã lựa chọn thì xem như “giả thuyết không” (x và μ không khác nhau) được khẳng định. Và khi đó có thể rút ra kết luận, không có sai số hệ thống trong thực nghiệm. Ngược lại, nếu $(x - \mu)$ tương đối lớn hơn so với giá trị mong đợi hay giá trị chuẩn thì có thể cho rằng, hiệu số có nghĩa và sai số hệ thống được chấp nhận.

Giá trị chuẩn để phủ định “giả thuyết không” có thể thu được sau khi viết lại phương trình (2.11) dưới dạng :

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (2.11)$$

ở đây n là số phép đo song song được thực hiện trong kiểm tra. Nếu đánh giá được độ tin cậy σ , thì có thể biến đổi phương trình (2.11) bằng cách thay thế t và S bằng Z và σ tương ứng.

Ví dụ: Một phương pháp mới xác định nhanh lưu huỳnh trong dầu hoả, được kiểm tra bằng cách dùng để phân tích mẫu có hàm lượng lưu huỳnh biết trước, bằng 0,123%. Đã thu được những kết quả xác định lưu huỳnh theo phần trăm như sau: 0,112; 0,118; 0,115; 0,119. Có phải chăng những dữ kiện đó chỉ ra sai số hệ thống âm của phương pháp mới?

$$\bar{x} = \frac{0,122 + 0,118 + 0,115 + 0,119}{4} = 0,116$$

$$\bar{x} - \mu = 0,116 - 0,123 = -0,007$$

$$S = \frac{\sqrt{(0,00040)^2 + (0,0020)^2 + (0,0010)^2 + (0,0030)^2}}{4 - 1} = 0,0032$$

Từ bảng (2.8) ta tìm thấy rằng, ở xác suất tin cậy 95% và ba bậc tự do t có giá trị 3,18. Do đó: $\frac{tS}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \times 0,0032}{\sqrt{3}} = \pm 0,0059$

Nhưng $\bar{x} - \mu = -0,007$.

Có thể hy vọng rằng 5 lần trong số 100, trung bình tìm được bằng thực nghiệm sẽ sai lệch $\pm 0,0059$ hoặc lớn hơn. Như vậy là nếu chúng ta kết luận rằng, 0,007 là hiệu số có nghĩa thì trung bình, kết luận đó đúng trong 95 trường hợp và sai trong 5 trường hợp trong số 100.

So sánh hai trung bình thực nghiệm. Nhà hoá học thường sử dụng những số liệu phân tích để khẳng định tính đồng nhất hay không của hai vật liệu. Trong trường hợp đó cần phải biết, sự khác nhau của kết quả phân tích là do sai số ngẫu nhiên của cả hai dãy đo hay là do sự khác nhau thật sự của nguyên liệu gây nên. Để thấy rõ chúng ta giả thiết rằng đã làm n_1 phép phân tích song song vật liệu 1 và n_2 phép phân tích vật liệu 2. Dùng phương trình (2.10) chúng ta có thể viết:

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{tS}{\sqrt{n_1}}$$

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{tS}{\sqrt{n_2}}$$

ở đây x_1 và x_2 là những trung bình tìm được bằng thực nghiệm. Để khẳng định, có tồn tại hay không sự khác nhau giữa x_1 và x_2 , chúng ta phải đưa ra “giả thiết không” nghĩa là μ_1 và μ_2 là đồng nhất. Sau đó làm cân bằng hai phương trình ta thu được:

$$\bar{x}_1 = \pm \frac{tS}{\sqrt{n_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{tS}{\sqrt{n_2}}$$

Đẳng thức đó dễ dàng được chuyển thành:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm tS \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \quad (2.12)$$

Giá trị bằng số của biểu thức ở bên phải được tính toán với sự sử dụng giá trị t ứng với xác suất tin cậy đã cho (số bậc tự do để tìm t bằng $n_1 + n_2 - 2$). Nếu hiệu số $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ tìm được bằng thực nghiệm nhỏ hơn đại lượng tính toán được thì “giả thiết không” được khẳng định và có thể cho rằng giữa những giá trị trung bình không có sự khác biệt có ý nghĩa. Ngược lại, nếu hiệu số tìm được bằng thực nghiệm lớn hơn đại lượng tính toán có sử dụng t thì sự khác nhau là có nghĩa.

Nếu độ tin cậy σ đã được đánh giá thì có thể biến đổi phương trình (2.12) bằng cách thay thế t và S bằng Z và σ .

Ví dụ 1: Người ta so sánh thành phần sơn mà vết của nó được phát hiện trên quần áo của nạn nhân trong tai nạn ô tô với sơn trên chiếc ô tô mà người lái nó bị nghi ngờ là thủ phạm của trường hợp bất hạnh này. Những số liệu của phép xác định quang phổ Ti trong sơn được dẫn ra dưới đây nói được gì về sự khác nhau trong thành phần của hai nguyên liệu. Theo những số liệu sơ bộ, độ lệch tiêu chuẩn của phép phân tích được biết trước và bằng 0,35% Ti, nghĩa là $S \rightarrow \sigma = 0,35\% \text{ Ti}$.

Hàm lượng Ti, %

Sơn trên quần áo: 4,0; 4,6.

Sơn trên ô tô: 4,5; 5,3; 5,5; 5,0; 4,9.

$$\bar{x}_1 = \frac{4,6 + 4,0}{2} = 4,3$$

$$\bar{x}_2 = \frac{4,5 + 5,3 + 5,0 + 4,9 + 5,5}{5} = 5,04$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 4,3 - 5,05 = -0,74\% \text{ Ti}$$

Chú ý rằng $S \rightarrow \sigma$, biến đổi phương trình (2.12) một cách tương ứng và tiến hành tính toán với xác suất tin cậy 95 và 99%:

$$\begin{aligned} \pm Z\sigma \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} &= 1,96 \times 0,35 \sqrt{\frac{2+5}{2 \times 5}} = \pm 0,57 \\ &= 2,58 \times 0,35 \sqrt{\frac{2+5}{2 \times 5}} = \pm 0,76 \end{aligned}$$

Chúng ta thấy rằng, chỉ 5 trường hợp trong số 100 kết quả khác 0,57% Ti và lớn hơn; và chỉ có một trường hợp trong số 100 hiệu số lớn hơn 0,76% Ti. Như vậy, hoàn toàn chắc chắn rằng sự khác nhau quan sát được -0,74% không phải là hậu quả của sai số ngẫu nhiên mà do sự khác nhau thật sự về thành phần của hai mẫu sơn gây nên. Do đó chúng ta cần rút ra kết luận là, người lái xe bị nghi ngờ không tham dự vào trường hợp bất hạnh nêu trên.

Ví dụ 2: Người ta phân tích hàm lượng rượu trong rượu vang từ hai thùng gỗ lớn để khẳng định có phải chăng chúng có cùng một nguồn gốc. Hàm lượng etanol trung bình trong thùng thứ nhất bằng 12,61% được xác nhận trên cơ sở 6 phép phân tích. Giá trị trung bình từ 4 phép phân tích rượu vang trong thùng gỗ thứ hai là 12,53% rượu. Giá trị thống nhất S đối với 10 phép phân tích bằng 0,070%. Phải chăng những số liệu đó chỉ ra rằng, rượu vang ở hai thùng là khác nhau?

Trong trường hợp này chúng ta sử dụng phương trình (2.12), dùng giá trị t đối với 8 bậc tự do (10 - 2) ở xác suất tin cậy bằng 95%.

$$\pm tS \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} = 2,31 \times 0,70 \sqrt{\frac{6+4}{6 \times 4}} = \pm 0,10\%$$

Hiệu số quan sát được bằng:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12,61 - 12,53 = -0,08\%$$

Năm trường hợp trong số 100, hiệu số 0,10% gây nên bởi sai số ngẫu nhiên. Do đó ở xác suất tin cậy ấy sự khác nhau không được xác nhận.

Trong ví dụ cuối cùng, ở xác suất tin cậy 95% không phát hiện được sự khác nhau có nghĩa của những kết quả. Cần nhận xét rằng, điều đó không có nghĩa là \bar{x}_1 và \bar{x}_2 bằng nhau. Còn phải đòi hỏi cả những bằng chứng khác về sự đồng nhất của rượu vang ở hai thùng. Vì thực chất, hoàn toàn có khả năng, một là vang đỏ một là vang trắng.

Để xác nhận với xác suất có thể chấp nhận được rằng, cả hai thứ vang đều từ cùng một và chỉ một nguồn mà thôi đòi hỏi phải kiểm tra nhiều đặc tính khác nữa như vị, mùi, chỉ số khúc xạ, hàm lượng axit axetic, đường và vết các nguyên tố. Nếu trong kết quả của tất cả các đặc tính ấy và cả những phép thử khác không phát hiện thấy một sự khác nhau nào có nghĩa thì có thể khẳng định rằng cả hai thứ vang có cùng một nguồn gốc chung. Ngược lại, sự phát hiện dù chỉ là một sự khác nhau có nghĩa cũng đủ chỉ rõ rằng hai thứ vang đó có nguồn gốc khác nhau. Như vậy, sự khẳng định một sự khác nhau có nghĩa trong một thử nghiệm duy nhất trở thành tiêu biểu hơn nhiều so với sự khẳng định không có sự khác nhau.

2.4.8 Loại trừ số liệu mang sai số thô bạo

Nếu dãy số liệu chứa kết quả vượt ra ngoài, nghĩa là kết quả này khác giá trị trung bình (hoặc trung tuyến) tương đối nhiều thì cần phải quyết định giữ nó hoặc loại bỏ. Lựa chọn tiêu chuẩn để loại trừ kết quả đáng nghi ngờ có khó khăn của nó. Nếu lấy tiêu chuẩn chặt chẽ để loại trừ kết quả vượt ra ngoài dãy sẽ gây khó khăn cho việc vứt bỏ phép đo đáng nghi ngờ, làm cho những kết quả sai có thể còn lại trong dãy, ảnh hưởng quá đáng đến giá trị trung bình của dãy. Mặt khác, những đòi hỏi mềm về độ lặp lại cùng với phương pháp không chặt chẽ về loại trừ những kết quả có thể vứt bỏ thì chúng vẫn tồn tại trong mẫu, nghĩa là đưa thêm độ lệch vào dãy số liệu. Đáng tiếc là không tồn tại một quy luật vạn năng có thể hướng dẫn giải quyết vấn đề loại trừ kết quả.

Từ nhiều tiêu chuẩn thống kê đã được đề nghị, người ta yêu thích tiêu chuẩn Q hơn cả. Sắp xếp dãy số liệu thu được theo trật tự, ví dụ, tăng dần và tính Q_{tn} (Q thực nghiệm) theo công thức:

$$Q_{tn} = \frac{|x_n - x_{n\pm 1}|}{x_{max} - x_{min}}$$

trong đó: x_n là giá trị nghi ngờ, x_{max} là giá trị lớn nhất, x_{min} là giá trị bé nhất trong dãy kết quả thu được, $x_{n\pm 1}$ là giá trị lân cận của x_n . Giá trị Q_{tc} (Q tiêu chuẩn) ở xác suất tin cậy 90% được dẫn ra ở bảng 2.9 để so sánh Q_{tn} với Q_{tc} , nếu $Q_{tn} > Q_{tc}$ thì số liệu nghi ngờ bị loại trừ và ngược lại.

Bảng 2.9 Giá trị chuẩn của tiêu chuẩn Q^a

Số quan sát	Q_{tc} (xác suất 90%)	Số quan sát	Q_{tc}
2	—	7	0,51
3	0,94	8	0,47
4	0,76	9	0,44
5	0,64	10	0,41
6	0,56		

^a Theo Dean R.B., Dixon W.J. Anal.Chem. 23, 636 (1951)

Ví dụ: Khi phân tích mẫu canxit thu được hàm lượng CaO (biểu diễn bằng phần trăm): 55,95; 56,00; 56,04; 56,08; 56,23. Giá trị cuối cùng dường như là bất thường. Nên giữ hay nên loại trừ nó?

Hiệu số giữa 56,23 và giá trị gần nó là 56,08 bằng 0,15%; $x_{max} - x_{min}$ của mẫu (56,23 – 55,95) là 0,28%. Do đó:

$$Q_{tn} = \frac{0,15}{0,28} = 0,54$$

Đối với 5 lần đo $Q_{tc} = 0,64$. Vì $0,54 < 0,64$ nên kết quả cần phải giữ lại.

Mặc dù tiêu chuẩn Q có ưu thế so với những tiêu chuẩn khác nhưng việc ứng dụng nó cũng cần phải thận trọng. Ví dụ, thường xảy ra tình trạng có phương sai của mẫu, một cách ngẫu nhiên, là đại lượng nhỏ và sự ứng dụng không chuẩn tiêu chuẩn Q dẫn tới sự loại trừ những giá trị mà thực chất cần phải giữ lại. Sự thật là nếu trong mẫu có 3 giá trị mà hai giá trị đồng nhất thì giá trị thực nghiệm Q trở thành lớn không xác định. Mặt khác, khi sử dụng giá trị của bảng tiêu chuẩn Q đối với mẫu nhỏ những số liệu sai lầm có thể vẫn được giữ lại.

Sự ứng dụng mò mẫm những tiêu chuẩn thống kê để giải quyết vấn đề loại trừ những phép đo đáng nghi ngờ từ mẫu nhỏ tốt hơn một chút so với cách giải quyết tùy tiện. Phương pháp trực giác dựa trên sự đánh giá độ lặp lại mong đợi, đặc biệt là nêu sự đánh giá đó dựa trên sự thử toàn diện phương pháp phân tích, là phương pháp chín chắn hơn. Kết cục, sự loại trừ kết quả thực nghiệm từ mẫu nhỏ cần phải dựa trên sự tin cậy chính xác đủ đảm bảo, nếu không sẽ dẫn tới sai lầm. Nếu độ tin cậy như vậy không có, sự loại trừ kết quả cần phải thận trọng.

Chúng tôi xin trình bày một số đề nghị để xử lý mẫu nhỏ chứa kết quả không thể đánh giá được.

1. Kiểm tra cẩn thận tất cả những số liệu liên quan đến kết quả đáng nghi ngờ để xem xét, có phải chẳng đã cho sai số thô bạo xuất hiện ở kết quả này. Quản lý tốt nhật ký phòng thí nghiệm, ghi chép chi tiết tất cả mọi quan sát là điều rất có lợi.

2. Tùy theo khả năng hãy đánh giá có bằng chứng xác đáng về độ lặp lại mong đợi của phương pháp để đảm bảo là, kết quả rơi ra ngoài quả thật đáng bị nghi ngờ.

3. Nếu có thời gian và lượng mẫu đủ, hãy lặp lại phép phân tích. Sự tương ứng một lần nữa kết quả thu được với những kết quả dường như là đúng đắn sẽ củng cố thêm dự định của bạn về sự loại trừ kết quả rơi ra ngoài. Hơn nữa, kết quả nghi ngờ dường như ảnh hưởng ít đến giá trị trung bình của mẫu lớn nếu cuối cùng buộc phải giữ nó.

4. Nếu không có khả năng thu được những số liệu bổ sung hãy ứng dụng tiêu chuẩn Q cho mẫu và trên cơ sở đó giải quyết vấn đề về sự loại trừ kết quả nghi ngờ.

5. Nếu theo tiêu chuẩn Q, kết quả cần được giữ lại thì khi xử lý số liệu hãy sử dụng trung vị chứ không phải là số trung bình. Trung vị có độ tin cậy lớn bởi vì nó giữ được giá trị dôi ra ngoài trong mẫu mà không thể hiện ảnh hưởng đáng kể đến nó. Ngoài ra, có thể chỉ ra rằng trung vị của mẫu với sự phân bố chuẩn gồm 3 phép đo cho sự đánh giá kết quả đúng, tin cậy hơn so với giá trị trung bình của mẫu sau khi tùy ý loại trừ giá trị dôi ra ngoài.

2.1 Sự lan truyền sai số trên các phép tính

Nhà nghiên cứu thường đánh giá sai số của kết quả thu được qua phép tính với hai hoặc một số kết quả đo lớn hơn mà mỗi kết quả này đều mang theo sai số của mình. Phương pháp cộng các sai số riêng biệt phụ thuộc vào các phép tính số học được thực hiện với các đại lượng có bao hàm sai số và đại lượng được tính toán ra. Ngoài ra ảnh hưởng của sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên đến đại lượng tính toán được cũng khác nhau.

2.7.2 Phép cộng sai số hệ thống

Phương pháp đánh giá sai số hệ thống đối với tổng hoặc hiệu khác với phương pháp đánh giá chúng đối với phép nhân hoặc chia.

2.5.1.1 Sai số của tổng hoặc hiệu

Chúng ta xét mối quan hệ:

$$y = a + b - c$$

Ở đây a, b và c là những giá trị của ba đại lượng đo được. Nếu Δa , Δb và Δc là những sai số hệ thống tuyệt đối gắn liền với những phép đo của những đại lượng ấy. Những kết quả thật của những phép đo bằng $(a + \Delta a)$, $(b + \Delta b)$ và $(c + \Delta c)$. Sai số cộng trong phép xác định Y khi đó bằng Δy và $y + \Delta y = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) - (c + \Delta c)$.

Trừ phương trình thứ hai cho phương trình thứ nhất có thể thu được sai số trong tính toán kết quả, nghĩa là:

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c \quad (2.13)$$

Rõ ràng là *khi cộng hoặc trừ, sai số tuyệt đối của tổng hoặc hiệu được xác định bằng sai số tuyệt đối của các số hạng.*

Ví dụ: Hãy tính sai số khi tính kết quả

$$+ 0,50 (+ 0,02)$$

$$+ 4,10 (- 0,03)$$

$$- 1,97 (- 0,05) \quad \text{_____}$$

$$2,63$$

Ở đây số ở trong ngoặc là sai số hệ thống tuyệt đối. Sai số của tổng:

$$\Delta y = 0,02 + (- 0,03) - (- 0,05) = 0,04$$

2.5.1.2 Sai số nhân hoặc chia

Đầu tiên chúng ta xét phép nhân

$$y = a.b$$

Một lần nữa chúng ta giả thiết rằng, Δy thu được do sai số hệ thống Δa và Δb . Như vậy:

$$y + \Delta y = (a + \Delta a)(b + \Delta b) = ab + a\Delta b + b\Delta a + \Delta a\Delta b$$

Trừ phương trình thứ hai cho phương trình thứ nhất ta thu được:

$$\Delta y = b\Delta a + a\Delta b + \Delta a\Delta b$$

Bây giờ chia phương trình này cho phương trình thứ nhất, ta có:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta a\Delta b}{ab}$$

Thành phần thứ 3 trong vế phải của phương trình thường nhỏ hơn nhiều so với hai thành phần khác bởi vì tử số là tích của hai số nhỏ và mẫu số là tích của hai số rất lớn. Vì $\Delta a\Delta b/ab \ll (\Delta a/b + \Delta b/b)$, nên:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \tag{2.14}$$

Chú ý là cả ba thành phần đều là sai số hệ thống tương đối chứ không phải là sai số tuyệt đối như khi tính toán sai số của tổng hoặc hiệu.

Quan hệ tương tự cũng có thể rút ra đối với sai số của phép chia:

$$y = \frac{a}{b}$$

Khi đó:

$$y + \Delta y = \frac{(a + \Delta a)}{(b + \Delta b)}$$

Để thu được kết quả có thể viết hai phương trình trên dưới dạng:

$$yb = a$$

$$yb + b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = a + \Delta a$$

Từ hai phương trình cuối cùng ta thu được:

$$b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = \Delta a$$

Sau khi chia cho $yb = a$ và biến đổi ta thu được:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y\Delta b}{yb}$$

Một lần nữa chúng ta chấp nhận rằng: $(\Delta y\Delta b/yb) \ll (\Delta a/a - \Delta b/b)$.

Khi đó:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$$

Đối với trường hợp tổng quát hơn:

$$y = \frac{ab}{c}$$

Bằng cách lý luận tương tự có thể chỉ ra rằng:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c} \quad (2.15)$$

Như vậy, khi nhân hoặc chia sai số tương đối của phép nhân hoặc chia được xác định bằng sai số tương đối của các thành phần tham gia vào kết quả được tính toán.

Ví dụ: Hãy tính kết quả của những phép tính sau (trong ngoặc là những giá trị sai số hệ thống tuyệt đối):

$$y = \frac{4,10(-0,02) \times 0,0050(+0,0001)}{1,97(-0,04)} = 0,010406$$

Trong trường hợp này, trong tính toán cần phải tính sai số tương đối. Như vậy:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{-0,02}{4,10} + \frac{0,0001}{0,0050} - \frac{(-0,04)}{1,97} = -0,0049 + 0,020 + 0,020 = 0,035$$

Để thu được sai số tuyệt đối Δy trong tính toán y chúng ta viết:

$$\Delta y = 0,035 \cdot y = 0,035 \cdot 0,010406 = 0,0004$$

$$y = 0,0104 (+ 0,0004)$$

2.7.2 Cộng sai số ngẫu nhiên

Như chúng ta đã nhận xét trước đây, độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối là phương pháp thuận lợi nhất để đánh giá sai số ngẫu nhiên của những kết quả thực nghiệm. Khác với sai số hệ thống không nên ghi dấu cho độ lệch tiêu chuẩn bởi vì nó có thể dương hoặc âm với xác suất như nhau, do đó độ lệch tiêu chuẩn của kết quả tính được nằm trong một số vùng.

Ví dụ, chúng ta xét phép cộng:

$$+ 0,50 (\pm 0,02)$$

$$+ 4,10 (\pm 0,03)$$

$$- 1,97 (\pm 0,05)$$

$$2,63$$

(Các số ở trong ngoặc là độ lệch tiêu chuẩn). Chúng ta nhận xét rằng nếu hai sai số đầu là dương và sai số thứ ba là âm thì độ lệch tiêu chuẩn của kết quả phải là:

$$s_y = + 0,02 + 0,03 - (- 0,05) = 0,10$$

Mặt khác, trong những tình huống bất ngờ sai số tổng cộng có thể bằng không. Kết quả sẽ như thế nếu 3 đại lượng đều dương:

$$s_y = + 0,02 + 0,03 - (+0,05) = 0,00$$

Trong bất kỳ trường hợp nào cũng không nên chấp nhận một tổ hợp bất kỳ của độ lệch dẫn tới một giá trị nào đó giữa các cực trị làm sai số.

Thông kê chỉ rõ rằng giá trị tốt hơn hoặc đáng tin cậy hơn của độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối, s_y , của tổng hoặc hiệu được xác định bằng phương trình:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + \dots} \quad (2.16)$$

ở đây s_a ; s_b ; $s_c \dots$ là độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối của những số tham gia vào tổng hoặc hiệu. Chúng ta nhận thấy rằng độ tán mạn tuyệt đối của kết quả là tổng độ tán mạn tuyệt đối thành phần. Cũng có thể viết phương trình (2.16) dưới dạng:

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

Như vậy là khi nhân và chia, độ lệch tiêu chuẩn tương đối được tổ hợp lại. Ví dụ, để nhận được độ lệch tiêu chuẩn đối với y trong tỷ số:

$$y = \frac{ab}{c}$$

có thể viết:
$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (2.17)$$

Ví dụ: Hãy tính độ lệch tiêu chuẩn của tổng đã dẫn ra trong ví dụ đã xét trên. Vì tính toán tổng, độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối được tổ hợp lại:

$$s_y = \sqrt{(\pm 0,02)^2 + (\pm 0,03)^2 + (\pm 0,05)^2} = \pm 0,06$$

Từ đó: $y = 2,63 (\pm 0,06)$

Trong trường hợp này xác suất tương đối nhỏ hơn so với sai số cực đại:

$$(0,02 + 0,03 - 0,05 = 0,00)$$

Ví dụ: Hãy tính độ lệch tiêu chuẩn xác suất đối với kết quả của phép tính:

$$y = \frac{(4,10 \pm 0,02)(0,0050 \pm 0,0001)}{1,97 \pm 0,04} = 0,01041 \pm ?$$

Trong trường hợp này chúng ta cần phải sử dụng độ lệch tiêu chuẩn tương đối. như vậy:

$$(s_y)_{td} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,02}{4,10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,0001}{0,0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,04}{1,97}\right)^2} = \sqrt{(\pm 0,0049)^2 + (\pm 0,020)^2 + (\pm 0,020)^2} = 0,029$$

Độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối được diễn tả như sau:

$$s_y = y \cdot (s_y)_{td} = 0,0104 \cdot 0,029 = 0,0003$$

Do đó: $y = 0,0104 (\pm 0,0003)$

Ví dụ: Hãy tính độ lệch tiêu chuẩn kết quả của phép tính:

$$y = \frac{[14,3(\pm 0,02) - 11,6(\pm 0,2)] \times 50(\pm 0,16)}{42,3(\pm 0,4)} = 3,191 \pm ?$$

Ban đầu cần tính độ lệch tiêu chuẩn đối với hiệu ở tử số:

$$s_1 = \sqrt{(\pm 0,2)^2 + (\pm 0,2)^2} = \pm 0,28$$

Sau đó phương trình được viết lại thành:

$$y = \frac{2,7(\pm 0,28) \times 50,0(\pm 0,1)}{42,3(\pm 0,4)} = 3,191$$

Tiếp đó chúng ta tính độ lệch tiêu chuẩn tương đối của thương số:

$$(s_y)_{td} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,28}{2,7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,1}{50,0}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,4}{42,3}\right)^2} = 0,10$$

Độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối của kết quả:

$$s_y = 3,191 \cdot 0,10 = 0,32$$

$$y = 3,2 (\pm 0,3)$$

Rất lý thú nhận xét rằng, trong giai đoạn tính ở tử số, sai số đã tăng.

2.7.2 Sự lan truyền sai số ở phép tính lũy thừa

Để thấy rõ, sai số trong trường hợp khi cần phải nâng lũy thừa giá trị của kết quả thực nghiệm hoặc khai căn nó thì sai số lan truyền như thế nào, chúng ta xét:

$$y = a^x$$

ở đây x là chỉ số lũy thừa hoặc căn số, số không chứa sai số.

Lấy vi phân phương trình đó:

$$dy = xa^{(x-1)} da$$

Chia cho phương trình xuất phát ta được:

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{(x-1)} da}{a^x}$$

nhưng:

$$\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$$

do đó:

$$\frac{dy}{y} = \frac{x da}{a}$$

hoặc là đối với lượng tăng hữu hạn :

$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a} \tag{2.18}$$

ở đây Δ_y là sai số tuyệt đối của phép xác định y , sinh ra do sai số Δ_a trong phép xác định a . Rõ ràng là, sai số tương đối Δ_y/y của kết quả tính toán là sai số tương đối của giá trị thực nghiệm Δ_a/a nhân với chỉ số lũy thừa, x . Ví dụ, sai số tương đối của số bình phương hai lần lớn hơn sai số của phép xác định chính số đó, còn sai số tương đối của một số nằm dưới dấu căn bậc 3 bằng một phần ba sai số của phép xác định số đó.

Điều quan trọng cần chú ý là, quy luật lan truyền sai số ngẫu nhiên khi tăng chỉ số bằng lũy thừa khác với quy luật lan truyền sai số khi nhân bởi vì trong trường hợp đó không tồn tại khả năng giảm ước tương hỗ. Chúng ta nhớ lại rằng, độ lệch tiêu chuẩn của hai số và có thể tính giá trị xác suất bằng cách lấy căn bậc hai của tổng bình phương sai số chúng ta áp dụng phương pháp đó cho phép nhân một số với chính nó (a.a). Ở đây dấu tất nhiên là đồng nhất bởi vì chính những đại lượng này là đồng nhất. Do đó sai số tương đối của phép xác định a^2 phải bằng hai lần sai số xác định a . Phương trình (2.18) cũng được dùng để tính sai số ngẫu nhiên; khi đó ta thay thế Δ_y và Δ_a bằng s_y và s_a .

Ví dụ 1: Độ lệch tiêu chuẩn khi đo đường kính d của quả cầu bằng $\pm 0,2$ cm. Độ lệch tiêu chuẩn bằng bao nhiêu khi tính thể tích quả cầu, nếu $d = 10,0$ cm?

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{10}{2}\right)^3 = 523,6 \text{ cm}^3$$

Có thể viết:

$$(s_y)_{td} = \frac{s_y}{V} = \frac{3s_d}{d} = 3 \times \frac{0,2}{10} = 0,06$$

Vậy độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối của thể tích:

$$s_y = 523,6 \cdot 0,06 = 31$$

Do đó:

$$V = 524 (\pm 31) \text{ cm}^3 = 5,2 (\pm 0,1) \cdot 10^2 \text{ cm}^3$$

Ví dụ 2: Tích số tan (T) của muối bạc AgX bằng $4,0 (\pm 0,4) \cdot 10^{-8}$.

Sai số tính toán độ tan AgX trong nước bằng bao nhiêu?

Trong trường hợp này (xem chương 3):

$$\text{Độ tan} = (4,0 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

$$(s_x)_{td} = \frac{0,4 \times 10^{-8}}{4,0 \times 10^{-8}}$$

$$(s_y)_{td} = \frac{1}{2} \times \frac{0,4}{4,0} = 0,05$$

$$s_y = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 0,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Độ tan} = 2,0 (\pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

2.7.2 Sự lan truyền sai số ở phép LOGARIT và ANTI LOGARIT

Để thấy rõ sai số ở phép tính LOGARIT và ANTI LOGARIT được lan truyền như thế nào chúng ta lấy ví phân phương trình:

$$y = \log a = 0,434 \cdot \ln a$$

ở đây \ln là logarit tự nhiên. Như vậy:

$$dy = 0,434 \frac{da}{a}$$

Chuyển sang gia lượng hữu hạn, ta được:

$$\Delta y = 0,434 \frac{\Delta a}{a} \quad (2.19)$$

Chú ý là, sai số tuyệt đối của đại lượng y được xác định bằng sai số tương đối của đại lượng a và ngược lại. Cũng như trước đây, có thể sử dụng phương trình (2.19) sau khi thay thế $\Delta a/a$ bằng độ lệch tiêu chuẩn tương đối còn Δy bằng độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối của đại lượng y .

Ví dụ: Hãy tính độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối các kết quả của các phép tính sau. Độ lệch tiêu chuẩn tuyệt đối đối với mỗi đại lượng được cho ở trong ngoặc.

a) $y = \log[2,00(\pm 0,02) \cdot 10^{-3}] = -2,6990 \pm ?$

b) $a = \text{antlog}[1,200 (0,003)] = 15,849 \pm ?$

c) $a = \text{antlog}[45,4 (\pm 0,3)] = 2,5119 \cdot 10^{45} \pm ?$

Giải:

a) Theo phương trình (2.19) chúng ta thấy rằng cần nhân độ lệch tiêu chuẩn tương đối với 0,434, nghĩa là:

$$\Delta y = \pm 0,434 \times \frac{0,02 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-3}} = \pm 0,004 = s_y$$

Như vậy:

$$\log[2,00 (\pm 0,002).10^{-3}] = -2,699 \pm 0,004$$

b) Biến đổi phương trình (2.19) và thay thế Δa và Δy bằng độ lệch tiêu chuẩn tương ứng:

$$\frac{s_a}{a} = \frac{s_y}{0,434} = \frac{\pm 0,003}{0,434} = \pm 0,0069$$

$$s_a = \pm 0,0069.a = \pm 0,0069.15,849 = 0,11$$

Như vậy:

$$\text{antlog}[1,200 (\pm 0,002)] = 15,8 \pm 0,1$$

c)

$$\frac{s_a}{a} = \frac{\pm 0,3}{0,434} = 0,69$$

$$s_a = 0,69.a = 0,69.2,5119.10^{45} = 1,7.10^{45}$$

Do đó:

$$\text{antlog}[45,4 (\pm 0,3)] = 2,5 (\pm 1,7).10^{45}$$

Cần chú ý đến giá trị lớn của sai số tuyệt đối trong antilogarit của số có lượng nhỏ số sau dấu phẩy. Sai số lớn trong trường hợp này được giải thích là số bên trái dấu phẩy (phần đặc tính) chỉ dùng để chỉ chỗ của dấu phẩy. Trong ví dụ cuối cùng, sai số lớn trong antilogarit là hệ quả của sai số lớn trong phần định trị của số (nghĩa là $0,4 \pm 0,3$).

2.2 Điều kiện có nghĩa của chữ số

Trong báo cáo về phép đo, nhà thực nghiệm không những cần đưa ra số liệu mà họ cho là tốt nhất, có thể là số trung bình hoặc trung vị, mà còn cần đưa ra cả sự đánh giá về độ tin cậy của nó. Vì độ tin cậy, tốt nhất là, diễn tả bằng độ lệch tiêu chuẩn của kết quả. Đôi khi có thể gặp cả độ lệch khỏi giá trị trung bình, độ lệch khỏi trung vị hoặc là biên độ dao động bởi vì những thông số này của độ lặp lại dễ tính hơn. Sự làm tròn kết quả thực nghiệm cũng là quy luật tổng quát, như vậy chính xác là chỉ còn lại những giá trị đã biết, nhưng trong mỗi giá trị đó còn có một chữ số đáng nghi ngờ. Quy luật đó được hiểu như là *điều kiện có nghĩa của chữ số*.

Ví dụ, giá trị trung bình của các giá trị thực nghiệm 61,60; 61,46; 61,55; 61,61 bằng 61,555. Độ lệch tiêu chuẩn của tổng là $\pm 0,0069$. Rõ ràng là, số thứ hai sau dấu phẩy trong phần thập phân là đáng nghi ngờ. Trong trường hợp này ghi tất cả các chữ số liên tiếp không có ý nghĩa nên chúng ta phải làm tròn một cách tương ứng số trung bình. Cần phải bàn vấn

đề, lấy giá trị 61,55 hay 61,56 bởi vì giá trị 61,555 vừa đúng nằm giữa chúng. Có một quy luật có ích: làm tròn số 5 luôn luôn dẫn tới số chẵn gần nhất. Khi đó xu hướng làm tròn theo hướng định trước bị loại trừ bởi vì trong tình huống đã cho, số chẵn gần nhất sẽ có giá trị lớn hơn hoặc nhỏ hơn có xác suất như nhau. Như vậy có thể cho giá trị sơ bộ: $61,56 \pm 0,07$.

Sự đánh giá độ tin cậy của độ lặp lại. Nếu có cơ sở để nghi ngờ $\pm 0,07$, thì có thể đưa ra kết quả dưới dạng $61,6 \pm 0,1$

Thường điều kiện có nghĩa của chữ số làm biến đổi sự đánh giá đặc biệt đối với độ lặp lại của kết quả. Trong ví dụ nêu trên, kết quả bằng 61,6; về thực chất chúng ta nói rằng, chúng ta bảo đảm các chữ số 6 và 1 nhưng giá trị số 6 thứ hai còn đáng nghi ngờ. Những thiếu sót của phương pháp đó là hiển nhiên. Tất nhiên độc giả có thể đề nghị rằng, khoảng sai số nằm từ $\pm 0,05$ đến $\pm 0,5$

Khi sử dụng điều kiện có nghĩa của chữ số, điều quan trọng cần hiểu là, số 0 không chỉ có chức năng như một chữ số mà còn được dùng để chỉ vị trí của dấu phẩy trong những số rất nhỏ và rất lớn. Có thể dùng số Avogadro làm ví dụ. Ba số đầu tiên 6, 0 và 2 được biết một cách tin cậy. Những chữ số tiếp theo đáng nghi ngờ nhưng có thể hơn cả, đó là số 3. Bởi vì những chữ số tiếp sau 6023, không biết, sau số 3 chúng ta đặt 19 số 0. Ở đây những số không chỉ chỉ rõ trật tự của số thôi chứ không có nghĩa khác. Rõ ràng là, cần phân biệt những chữ số có nghĩa vật lý (nghĩa là những chữ số có nghĩa) và những chữ số hoặc không biết hoặc không có nghĩa do phép đo không đáng tin cậy.

Những chữ số 0 liền sát với các chữ số đứng ở bên trái cũng có thể có nghĩa và không có nghĩa. Ví dụ, trọng lượng của quả cân là 20 mg, không cần phải bỏ chính đến phần mười miligam, được biết với độ chính xác đến ba chữ số có nghĩa là 20,0. Nếu trọng lượng đó được biểu diễn là 0,0200 g thì số chữ số có nghĩa không thay đổi. Nếu chúng ta muốn diễn tả thể tích cốc hai lít dưới dạng 2000 ml thì số đó chỉ có một chữ số có nghĩa. Những con số 0 chỉ chỉ rõ thứ tự của chỉ số. Nhưng có thể xảy ra trường hợp, thể tích của cốc được xác định bằng thực nghiệm bằng 2,0 l. Trong trường hợp này số 0 sau dấu phẩy có nghĩa và chỉ rõ là thể tích được biết với độ chính xác ít nhất là $\pm 0,5$ l và cũng có thể là $\pm 0,05$ l. Nếu như thể tích đó được diễn tả bằng mililit, số 0 đứng sau số 2 là có nghĩa còn hai số 0 khác không có nghĩa. Sự thực hiện phép ghi dưới dạng lũy thừa loại bỏ được khó khăn đó. Khi đó chúng ta có thể diễn tả thể tích dưới dạng $2,0 \cdot 10^3$ ml.

Từ những điều kiện trình bày trên ta thấy, sự thận trọng khi xác định số chữ số có nghĩa của kết quả thu được qua một phép tính số học với hai hoặc một số lớn hơn số hạng mũ. Khi cộng hoặc trừ, số chữ số có nghĩa có thể xác định ngay. Ví dụ:

$$3,4 + 0,02 + 1,31 = 4,73$$

Rõ ràng là chữ số thứ hai sau dấu phẩy không có nghĩa, do đó sai số tổng quát được xác định bằng sai số ở số lẻ thứ nhất sau dấu phẩy trong số hạng 3,4.

Khi nhân hoặc chia các số liệu người ta thường chấp nhận quy tắc lấy số chữ số có nghĩa của kết quả bằng số chữ số có nghĩa của đại lượng chứa số chữ số có nghĩa nhỏ nhất. Ví dụ:

$$\frac{24 \times 0,452}{100,0} = 0,108 = 0,11$$

Trong trường hợp này, số 24 có hai chữ số có nghĩa và kết quả đã được làm tròn tương ứng với số này. Đáng tiếc quy luật đã nêu trên không phải luôn luôn ứng dụng được. Chúng ta giả thiết rằng, sai số của số 24 có thể nhỏ, ví dụ là 0,5 hoặc lớn hơn, ví dụ là 5. Sai số của phép chia đối với giới hạn ấy được xác định như sau:

Sai số tuyệt đối giả thiết của số 24	Sai số tương đối	Sai số tuyệt đối của số 0,108	Làm tròn
> 0,5	$0,5/24 = 0,02$	$0,108 \cdot 0,02 = 0,002$	0,108
< 5	$5/24 = 0,2$	$0,108 \cdot 0,2 = 0,02$	0,11

Cần phải thận trọng đặc biệt khi làm tròn logarit và antilogarit đến số có nghĩa thích hợp. Chúng ta chú ý tới ví dụ đã dẫn ra ở trên về sự lan truyền sai số phép tính logarit và antilogarit; sự làm tròn tương ứng của đại lượng $\log 2,00 \cdot 10^{-3}$ dẫn tới kết quả $-2,699$. Thì ra phép tính đã làm tăng chữ số có nghĩa. Nhưng thực chất chữ số thứ ba xuất phát từ kết quả chỉ chỉ rõ vị trí của dấu phẩy trong số xuất phát. Thông tin về số 2,00 cho 3 chữ số: 0,699. Như vậy có sự tương ứng giữa số chữ số có nghĩa của phần đó của kết quả và chữ số xuất phát.

Như đã chỉ rõ trong ví dụ được dẫn ra ở mục 2.5.4 khi tính antilogarit, có sự giảm số chữ số có nghĩa. Nguyên nhân của hiện tượng dường như dị thường đó nằm trong chức năng của phần đặc tính của logarit.

2.3 Bảo hiểm chất lượng (QA) và biểu đồ kiểm tra

Khi sử dụng những phương pháp phân tích để giải quyết những vấn đề phức tạp của thực tế thì chất lượng của những kết quả thu được bằng những phương pháp này cũng như của những dụng cụ và thiết bị được sử dụng để hoàn thành các phép đo cần phải được đánh giá liên tục. Chúng ta thường gặp 3 thuật ngữ trong bản luận về chất lượng của phép đo: bảo hiểm chất lượng, kiểm tra chất lượng và đánh giá chất lượng. Ba thuật ngữ này đã được Taylor định nghĩa trong bài viết của mình về đề tài chất lượng của phép đo như sau:

Bảo hiểm chất lượng (QA): Những hoạt động của một hệ thống tổ chức nhằm mục đích chuyển đến cho nhà sản xuất hoặc người tiêu dùng một sản phẩm hoặc một dịch vụ quyền được bảo hiểm.

Kiểm tra chất lượng (QC): Những hoạt động của một hệ thống tổ chức nhằm kiểm tra chất lượng một sản phẩm hoặc một dịch vụ theo yêu cầu của người tiêu dùng. Cụ thể là làm họ mãn nguyện một cách đầy đủ và đáng tin cậy.

Đánh giá chất lượng: Những hoạt động của một hệ thống tổ chức đảm bảo rằng công việc kiểm tra đã được thực hiện có hiệu quả. Công việc đó khẳng định sự đánh giá tiếp theo là những sản phẩm đã được sản xuất và sự thực hiện của cơ sở sản xuất đã được chấp nhận.

2.7.2 Sự cần thiết của bảo hiểm chất lượng

Đo đạc các chỉ tiêu hoá học là để phục vụ cuộc sống vốn rất đa dạng của loài người và cố gắng thực hiện những nhiệm vụ bức thiết như ngăn ngừa và xử lý một số bệnh tật, bảo vệ môi trường, bảo đảm an toàn cho sản xuất và sự lưu thông những vật liệu có ích, đồng thời thực thi một số lớn các nghiên cứu khoa học. Những số liệu về các chỉ tiêu hoá học phải đáng tin cậy và đó cũng phải là bằng chứng hiển nhiên về sự tồn tại của chúng. Những nghiên cứu về bảo hiểm chất lượng hoàn toàn khẳng định những số liệu đó.

Có hai cách đánh giá chất lượng:

- Cách thứ nhất là sự đánh giá độ đúng và độ chính xác của phương pháp đo.
- Cách thứ hai là xem xét chất lượng một sản phẩm đã được sản xuất một cách phổ biến.

Sau đây là ví dụ cho mỗi loại:

Một ví dụ về sự cần thiết phải bảo hiểm chất lượng phương pháp đo. Công việc được bắt đầu bằng việc kiểm tra các số liệu đo các thiết bị của bệnh viện cung cấp để xác định số hiệu của máu. Các thiết bị đó phải được chuẩn hoá cùng tần số với các mẫu chuẩn để đảm bảo rằng những kết quả thu được có độ đúng đủ tin cậy và độ chính xác hoàn toàn đủ cho bệnh viện. Nếu phương pháp đo không đủ độ đúng và không chính xác sẽ dẫn tới chẩn đoán sai, không thích hợp cho sự chăm sóc bệnh nhân hoặc thậm chí bị tử vong. Đó là những sản phẩm kết thúc của phòng thí nghiệm, là thước đo chính họ.

Một ví dụ khác về sự cần thiết phải bảo hiểm chất lượng: bàn về phép xác định florua trong thuốc đánh răng. Có ít nhất 3 lý do để giải thích vì sao phải đo cẩn thận và kiểm tra hàm lượng florua trong thuốc đánh răng; hơn nữa kiểm tra là công việc quan trọng. Đầu tiên là florua độc ở nồng độ cao nên chính phủ phải điều chỉnh. Thêm vào đó, tính hiệu quả của sản phẩm thường phụ thuộc vào sự duy trì một khoảng nồng độ xác định của hợp phân có hoạt tính. Nếu hàm lượng florua trong thuốc đánh răng quá nhỏ thì có thể không bảo vệ răng tránh sâu có hiệu quả. Nếu thừa nhiều florua sẽ bị thải ra ngoài và trong trường hợp thừa ở mức độ cao, florua sẽ trở thành nguy hiểm. Cuối cùng, công thức có hiệu quả có thể đã trở thành bằng phát minh của một nhà sản xuất hoặc cũng có thể là của một người trong số những người đang cạnh tranh nhau. Nếu công thức là bằng phát minh của một người thì công ty của người đó muốn giữ hoàn toàn bí mật nồng độ florua, sao cho nồng độ này không nằm trong các dãy của bằng phát minh. Nếu một cơ sở sản xuất đang nắm giữ bằng phát minh, họ có thể mong muốn phân tích nhiều mẫu sản phẩm của những đối thủ cạnh tranh để đảm bảo không có sự xâm phạm bằng phát minh.

Để đánh giá chất lượng người ta thường sử dụng biểu đồ kiểm tra. Chúng ta đề cập đến hai ví dụ điển hình, trong đó công cụ thống kê được sử dụng.

2.7.2 Ứng dụng biểu đồ kiểm tra

Biểu đồ kiểm tra là đồ thị diễn tả sự biến đổi liên tục theo thời gian hoặc trong địa điểm của một tiêu chuẩn chất lượng nào đó đặc trưng và quan trọng trong bảo hiểm chất lượng. Biểu đồ còn chỉ rõ giới hạn thống kê của dao động, đó là sự chấp nhận đối với một phép đo đặc thù đã được thực hiện.

Biểu đồ kiểm tra để giám sát chức năng thực hiện của một thiết bị phân tích

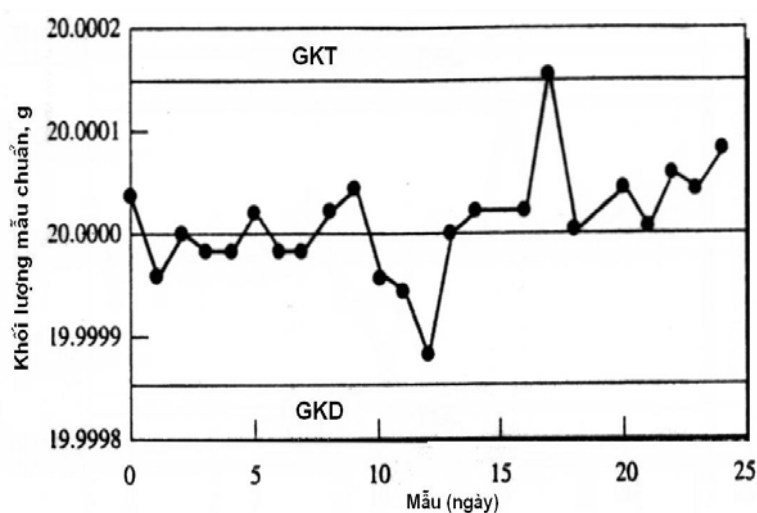
Trong ví dụ đầu tiên về đánh giá chất lượng, chúng ta sẽ bàn về vấn đề, làm thế nào để có thể giám sát chức năng thực hiện của một thiết bị phân tích rất cơ sở - một cái cân phân tích. Có thể giám sát cả độ đúng và độ chính xác của cân bằng phép xác định định kỳ trọng lượng của một mẫu chuẩn. Sau đó là những phép đo trong những ngày liên tục trong giới hạn xác định của một trọng lượng mẫu chuẩn. Những giới hạn này được gọi là giới hạn kiểm tra trên (GKT) và giới hạn kiểm tra dưới (GKD). Chúng được định nghĩa như sau:

$$GKT = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$GKD = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

μ là giá trị trung bình của phép đo trọng lượng a , σ là độ lệch chuẩn của phép đo, N là số kết quả thu được của mỗi mẫu. Giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của một trọng lượng chuẩn cần phải được xác định ngay từ những nghiên cứu ban đầu.

Ngoài độ lệch chuẩn nói trên, cần ghi chú thêm rằng, GKT và GKD cũng là độ lệch chuẩn trên một khía cạnh khác của giá trị trung bình, chúng tạo thành một hành lang thích hợp mà trọng lượng a đã đo được, hy vọng nằm trong khuôn khổ đó tới 99,7% thời gian.



Hình 2.5. Biểu đồ kiểm tra một cân phân tích hiện đại

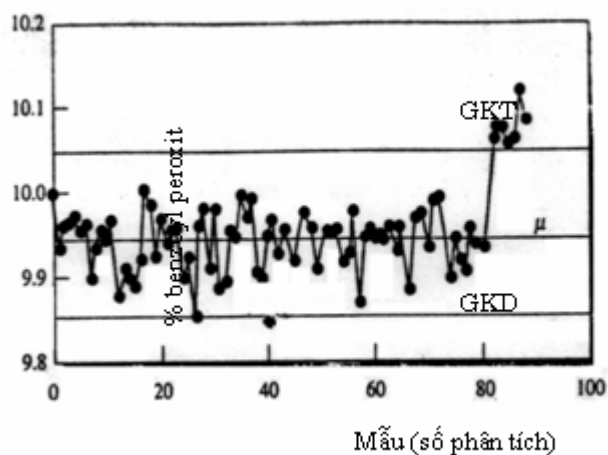
Hình 2.5 là biểu đồ kiểm tra điển hình đối với một cân phân tích. Để xây dựng biểu đồ này, chúng tôi đã tập trung những số liệu về trọng lượng đo trong 20 ngày liên tục một trọng lượng chuẩn 20,000 g do Viện Tiêu chuẩn và Kỹ thuật Quốc gia cung cấp. Để thu được các số liệu, cân đã được đưa về giá trị “0”, trọng lượng chuẩn đã được đặt trên đĩa cân và trọng lượng đã được xác định. Toàn bộ quá trình đã được lặp lại 4 lần và mỗi ngày đo lại 5 lần. Từ những thực nghiệm độc lập, người ta đã xác định được giá trị trung bình $\mu = 20,000$ g và độ lệch chuẩn $\sigma = 0,00012$ g, giá trị trung bình của năm phép đo là $3.0,00012\sqrt{5} = 0,00016$ nên $GKT = 20,00016$ g và $GKD = 19,99984$ g. Với những giá trị đó và giá trị trung bình trọng lượng của mỗi ngày chúng ta xây dựng được biểu đồ kiểm tra được dẫn ra trên hình 2.5.

Ghi chú, giá trị trung bình trọng lượng của mỗi ngày được diễn tả trên đồ thị bằng một chấm đen. Theo cách đó, bất kỳ một xu hướng có tính chất hệ thống nào trong các phép đo cũng có thể dễ dàng phát hiện. Vì trung bình trọng lượng của mẫu giữa GKD và GKT nên cân phân tích được coi là đã qua kiểm tra thống kê. Khi giá trị trung bình mẫu nằm ngoài giới hạn như đã xảy ra trong ngày thứ 17, cân phân tích được coi là không qua được kiểm tra. Khi một thiết bị hoặc một hệ thống thiết bị không qua được kiểm tra, lúc đó chúng ta sẽ phải cố gắng tìm ra nguyên nhân cho tình huống đó. Ví dụ như, trong trường hợp của ngày thứ 17, cân đã được phát hiện là không được sạch do đĩa cân bị bẩn và các bước sẽ phải thực hiện để đảm bảo sự việc sẽ không tái diễn. Những độ lệch có hệ thống do giá trị trung bình sẽ được phát hiện tương đối dễ dàng trên biểu đồ kiểm tra trong ví dụ tiếp theo.

Biểu đồ kiểm tra để đánh giá chất lượng một dược phẩm

Như đã nói trên đây, có thể dùng biểu đồ kiểm tra kết hợp với kỹ thuật phân tích để kiểm tra quá trình sản xuất. Có một ví dụ rất hay về cách làm này, cả về việc kê đơn và một loại thuốc đặc trị chứa benzoyl peoxit được dùng để điều trị mụn ở mặt và da. Benzoyl peoxit là một loại thuốc sát trùng đã được chỉ dẫn là có hiệu quả cho da khi sử dụng ở dạng kem hay ở dạng thuốc mỡ chứa 10% thành phần hoạt tính. Vì mỗi loại thuốc đều được cơ quan quản lý thực phẩm và thuốc điều chỉnh nên nồng độ của benzoyl peoxit cần phải được kiểm tra và xác nhận theo kiểm tra thống kê. Benzoyl peoxit là một chất oxi hóa nên có thể hoá hợp với một lượng dư iodua sinh ra iot. Sau đó iot sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch natri tiosunfat chuẩn để thực hiện phép đo benzoyl peoxit trong mẫu.

Biểu đồ kiểm tra trên hình 2.6 chỉ rõ, những kết quả phân tích 89 sản phẩm thông qua những phép đo kem chứa 10% benzoyl peoxit danh định trong những ngày liên tiếp. Mỗi mẫu là một đại diện tượng trưng bằng giá trị trung bình phần trăm benzoyl peoxit khác nhau của kem thu được từ những điều kiện rất cụ thể để thực hiện.



Hình 2.6

Sử dụng biểu đồ kiểm tra để giám sát nồng độ benzoyl peoxit trong pha chế thuốc chống mụn ở da bán ở thị trường

Biểu đồ kiểm tra cho biết, cho đến ngày thứ 83, đã qua kiểm tra thống kê với sự thay đổi ngẫu nhiên bình thường về lượng benzoyl peoxit, nghĩa là nằm trong vùng giữa GKD và GKT. Trước ngày thứ 83 chỉ có kết quả của ngày thứ 26 lệch khỏi giá trị trung bình nồng độ 9,94% và tiến sát tới giới hạn kiểm tra với sự tăng hệ thống đột biến cao hơn giới hạn kiểm tra trên. Sự tăng đó là do điều kiện cụ thể của sản xuất gây nên, chỉ bị loại trừ khi nguyên nhân được phát hiện và tổ chức sửa sai. Mẫu này gắn bó với ví dụ về cân phân tích đã nói trên đây, chỉ rõ, sử dụng biểu đồ kiểm tra thuận lợi ra sao và những biện pháp hữu hiệu được thực hiện để bảo hiểm chất lượng những số liệu ở những tình huống khác nhau.

Những ví dụ này tập trung xác định độ đúng của thiết bị và những quá trình dẫn tới đạt tiêu chuẩn. Cũng có thể sử dụng biểu đồ kiểm tra để giám sát độ chính xác. Hãy đọc thêm những ví dụ bổ sung về phương pháp luận bảo hiểm chất lượng trong sách của Taylor và tài liệu tham khảo trong đó*.

* *K.Taylor, Quality Assurance of Chemical Measurements. Chelsea, MI: Lewis, 1987.*

Chương 3

Các phản ứng hóa học trong hóa học phân tích

Các phản ứng hoá học được sử dụng nhiều trong hoá học phân tích: trong các phương pháp phân tích hoá học cổ điển, trong các phương pháp phân tích hoá học và phân tích công cụ hiện đại, trong các phương pháp tách, trong các phép đo.

Hóa học của các phản ứng đó là cơ sở lý thuyết cho sự phát triển các phương pháp phân tích công cụ và hoá học hiện đại. Vì vậy, cần phải đặc biệt chú ý bàn luận về các phản ứng này.

Một phản ứng hoá học muốn được sử dụng trong hoá phân tích trước hết cần phải thoả mãn hai điều kiện sau:

1. Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn.
2. Tốc độ phản ứng phải đủ nhanh.

Độ hoàn toàn của phản ứng

Nói một cách chặt chẽ thì không có phản ứng hoá học nào xảy ra hoàn toàn, kể cả phản ứng dị thể. Phản ứng nào cũng chỉ đạt tới trạng thái cân bằng ở những điều kiện cụ thể cho trước. Chúng ta bàn về độ hoàn toàn của phản ứng hoá học ở trạng thái cân bằng. Năng lượng Gibbs (năng lượng Helmholtz - E) diễn tả trạng thái cân bằng của phản ứng đẳng áp bằng biểu thức nhiệt động học. Năng lượng Gibbs là tổng các hoá thế $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ của các chất i tham gia vào phản ứng.

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i \quad (3.1)$$

n_i : số mol của chất i .

Đại lượng $\Delta G^0 = \sum n_i \mu_i^0$ diễn tả entalpi tự do chuẩn bằng công có ích chuẩn. Chú ý sự phụ thuộc của hoá thế vào hoạt độ, đối với trạng thái cân bằng chúng ta có:

$$\Delta G^0 = -RT \sum n_i \ln a_i = -RT \ln K \quad (3.2)$$

Từ phương trình trên, chỉ số hằng số cân bằng của phản ứng, pK , được sử dụng như tiêu chuẩn trực tiếp cho trạng thái cân bằng.

$$pK = -\log K = \frac{M}{RT} \Delta G^{\circ}; (M = \log e) \quad (3.3)$$

Trạng thái cân bằng của phản ứng:



được biểu diễn bằng phương trình:

$$pK_a = -\log \frac{a_c^{n_C} \times a_d^{n_D}}{a_A^{n_A} \times a_B^{n_B}} \quad (3.5)$$

Hằng số nhiệt động của cân bằng K_a hoặc chỉ số cân bằng tương ứng pK_a , ở nhiệt độ nhất định, không phụ thuộc vào nồng độ và điện tích của các hạt được đặc trưng bằng trạng thái không xảy ra sự biến đổi hữu hiệu nào đối với thành phần của hệ.

Vì hoạt độ a là đại lượng tương đối nên cần phải xác lập trạng thái chuẩn đối với chúng. Các chất rắn hoặc chất lỏng tinh khiết một cách gần đúng, có hoạt độ không đổi được coi như bằng đơn vị. Người ta chấp nhận hoạt độ của chất tinh khiết bằng đơn vị cả khi một phần của chất hoà tan. Một cách tương tự, có thể chấp nhận hoạt độ của dung môi trong dung dịch loãng bằng đơn vị. Hoạt độ của các chất tan được chuẩn hoá theo nồng độ mol/l tương ứng với hệ thức:

$$\lim_{\sum c \rightarrow 0} \frac{a}{c} = 1 \quad (3.6)$$

Nếu nồng độ chung c của tất cả các chất tan tiến tới không thì hệ số hoạt độ $f = \frac{a}{c}$ đạt tới giá trị giới hạn, bằng đơn vị và hoạt độ bằng nồng độ phân tử $a = c$. Các chất tan ở dạng phân tử tương tác yếu với các hạt khác trong hệ dù mang hoặc không mang điện tích. Nếu nồng độ của chúng không quá cao, người ta chấp nhận $f = 1$ trong tính toán. Một cách tương tự, hoạt độ của chất khí xấp xỉ áp suất riêng phần p của nó. Nếu áp suất chung của hỗn hợp khí tiến tới không thường có thể xem $a = p$.

Không có khả năng xem xét riêng biệt hệ số hoạt độ của anion (f_-) và cation (f_+) nên người ta sử dụng hoạt độ trung bình (f_{\pm}). Đối với chất điện li loại $A_m B_n$, giá trị f_{\pm} được tính theo công thức sau:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_m^m \times f_n^n} \quad (3.7)$$

Hệ số hoạt độ của các ion là hàm số của các chất điện li tồn tại trong dung dịch nên có thể tính ảnh hưởng tổng hợp của chúng theo phương trình lực ion của dung dịch:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 c_i \quad (3.8)$$

Z_i và c_i là điện tích và nồng độ tương ứng của ion i .

Trong dung dịch nước có $\mu < 0,01$ ở 20°C , có thể tính hệ số hoạt độ theo công thức Debye – Huckel:

$$\log f_i = -0,5Z_i^2\sqrt{\mu} \quad (3.9)$$

Ở lực ion cao hơn, các chất điện li khác nhau biểu diễn những sai lệch cá biệt. Ở $\mu = 0,1$ có thể xác định hệ số hoạt độ đủ tin cậy theo công thức:

$$\log f_i = -0,5Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (3.10)$$

Thay $a = fc$ vào phương trình (3.5) để diễn tả trạng thái cân bằng ta có:

$$pK_a = -\log \frac{C_c^{n_C} \times C_d^{n_D}}{C_A^{n_A} \times C_B^{n_B}} - \log \frac{f_c^{n_C} \times f_d^{n_D}}{f_A^{n_A} \times f_B^{n_B}} \quad (3.11)$$

Chỉ số cân bằng nồng độ:

$$pK_c = \log \frac{C_c^{n_C} \times C_d^{n_D}}{C_A^{n_A} \times C_B^{n_B}} \quad (3.12)$$

Ngay cả ở giá trị lực ion tương đối thấp cũng có thể khác pK_a đáng kể. Do đó cần phải luôn luôn kiểm tra xem giá trị chỉ số hằng số cân bằng tính toán được bị giảm xuống bao nhiêu khi thay thế hoạt độ bằng nồng độ phân tử. Khi $n_A = n_B = n_C = n_D = 1$, từ các phương trình (3.10) và (3.11) ta có :

$$pK_c = pK_a + 0,5(Z_A^2 + Z_B^2 - Z_C^2 - Z_D^2) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (3.13)$$

Nếu phương trình (3.10) là đúng đắn thì hướng biến đổi của pK_c do lực ion gây nên phụ thuộc vào tổng bình phương điện tích các ion ở cả hai phần của phương trình phản ứng.

Giá trị pK được sử dụng khá thuận tiện để đánh giá trạng thái cân bằng trong hệ phản ứng liên tiếp. Chiều của phản ứng do dấu của chỉ số hằng số cân bằng quyết định. Chỉ số hằng số cân bằng của phản ứng thuận bằng giá trị âm của chỉ số hằng số cân bằng của phản ứng nghịch. Chỉ số hằng số cân bằng tổ hợp của những phản ứng liên tiếp (pK_{TH}) là tổng các chỉ số hằng số cân bằng của những thành phần.

$$pK_{TH} = \sum n_i K_i \quad (3.14)$$

Vị trí cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ. Đối với phản ứng đẳng áp, phương trình Van't Hoff đã được nghiệm đúng.

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.15)$$

Theo nguyên lý Le Chatelier, chỉ số hằng số cân bằng tăng hoặc giảm tùy thuộc vào dấu của entalpi (ΔH^0) phản ứng. Đối với các tính toán gần đúng pK trong một khoảng hẹp nhiệt độ, có thể bỏ qua sự phụ thuộc của entalpi phản ứng vào nhiệt độ và sử dụng phương trình tích phân:

$$pK_1 - pK_2 = -\frac{\Delta H}{4,573} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.16)$$

Trong đó chỉ một giá trị ΔH đồng nhất được dùng cho cả khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 . Nếu cần thiết phải xác định chỉ số hằng số cân bằng cho cả khoảng lớn nhiệt độ cần phải kể đến sự phụ thuộc của ΔH vào nhiệt độ. Xuất phát từ phương trình cơ bản về năng lượng Gibbs suy ra từ điểm gốc thứ nhất đến thứ hai của nhiệt động học.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.17)$$

và phương trình Gibbs - Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (3.18)$$

Người ta đã tìm ra nhiều phương pháp tính ΔH . Rõ ràng là, cả entalpi và entropi cũng thể hiện ảnh hưởng của mình trên sự phụ thuộc của pK vào nhiệt độ. Để tính toán nồng độ cân bằng các chất trong hoá phân tích chúng ta chỉ cần sử dụng K cân bằng (xem tiếp chương IV).

Những yêu cầu cụ thể về độ hoàn toàn của một phản ứng phân tích định lượng

Sau đây là những yêu cầu đối với một phản ứng phân tích định lượng:

1. Phản ứng phải hợp thức. Nếu ngược lại sẽ không có cơ sở để tính toán lượng chất sinh ra trong phản ứng.
2. Phản ứng phải xảy ra nhanh. Nếu không nhanh, thời gian cần thiết để hoàn thành phép phân tích sẽ quá dài. Tính chất đó đặc biệt quan trọng trong các quy trình chuẩn độ, bởi vì phản ứng phải hoàn toàn sau mỗi lần thêm chất chuẩn.
3. Phản ứng phải định lượng. Nghĩa là phản ứng phải đạt độ hoàn toàn ít nhất là 99,9%.
4. Có một phương pháp thích hợp để theo dõi sự tiến triển của phản ứng hoặc để xác định khi nào phản ứng đã hoàn thành.

Chúng ta sẽ bàn về quy trình định lượng 1,3-butadien bằng cách brom hoá làm ví dụ:



Phản ứng sinh ra 2 sản phẩm brom hoá khác nhau. Tỉ số theo lượng của hai sản phẩm có thể biến đổi tùy thuộc vào môi trường thực nghiệm nhưng tỉ số 1 : 1 của 1,3-butadien và Br₂ được sử dụng trong phản ứng luôn là một hằng số. Do đó có thể tính lượng butadien trong mẫu.

Một phản ứng xảy ra với tỉ lệ phản ứng cố định và lặp lại nhưng với sản phẩm tạo thành là một hỗn hợp hoặc không hợp thức thì không thể dùng được cho phân tích định lượng. Mặc dù một vài sản phẩm do kinh nghiệm mà có đã được sử dụng thành công trong phân tích định lượng nhưng điều đó chỉ xảy ra khi những điều kiện thực nghiệm được kiểm tra nghiêm ngặt. Vì vậy, chỉ những phản ứng hợp thức mới được ưu tiên lựa chọn cho mục đích lựa chọn các chất.

Nói chung, một phản ứng chỉ xảy ra hoàn toàn khi các sản phẩm sau đây được tạo thành:

1. Tạo thành các phân tử ít phân li;
2. Tạo thành kết tủa;
3. Tạo thành phức vòng càng;
4. Tạo thành khí.

Tốc độ phản ứng

Không phải tất cả các phản ứng đều đạt tới điểm cân bằng sau cùng một thời gian, nghĩa là cùng với một tốc độ. Tốc độ phản ứng là đặc trưng định lượng quan trọng của nó. Các phản ứng khác nhau diễn ra với tốc độ khác nhau. Có phản ứng nhanh tới mức gần như tức khắc, thí dụ phản ứng phân huỷ chất nổ có thể kết thúc trong 10⁻⁵ giây. Một số phản ứng ion trong dung dịch cũng thuộc loại đó và có thể còn nhanh hơn, thí dụ phản ứng điện li của nước và phản ứng tái hợp các ion H⁺ và OH⁻ thành nước.

Nhiều phản ứng khác kéo dài hàng phút, hàng giờ, hàng ngày. Đa số phản ứng hữu cơ thường chậm, có thể kéo dài hàng tuần, hàng tháng. Những quá trình trong vỏ quả đất có thể kéo dài hàng vạn, hàng triệu năm.

Không phải chỉ tốc độ của các phản ứng khác nhau mới khác nhau nhiều mà tốc độ của một phản ứng bất kì cũng có thể thay đổi rất nhiều tùy theo ta xét phản ứng ở giai đoạn nào.

Nhiều phản ứng đồng thể với những phân tử thông thường có tốc độ phản ứng giảm dần theo thời gian, càng về cuối phản ứng càng chậm lại. Các phản ứng ion trong dung dịch cũng tương tự.

Sự đánh giá định lượng trạng thái cân bằng qua K_c cho phép biết được phản ứng hoá học, về nguyên tắc có có xảy ra hay không nhưng sự đánh giá đó không cho một thông tin nào về tốc độ đạt tới cân bằng. Cũng không cho biết những quá trình nhiệt động nào sẽ xuất hiện.

Khi đánh giá khả năng xảy ra phản ứng cũng như khi mô tả trạng thái cân bằng hoạt độ (chứ không phải là nồng độ phân tử) mới có ý nghĩa quyết định. Nếu hệ là tập hợp các phân tử thì trong phần lớn các trường hợp người ta chấp nhận $a \approx c$.

Khi bỏ qua ảnh hưởng của hoạt độ thì tốc độ phản ứng $V = dc/dt$ xảy ra thực tế về một hướng và có thể diễn tả bằng sự biến đổi nồng độ của mỗi chất tham gia phản ứng.

$$V = -\frac{1}{n_i} \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{n_j} \frac{dC_j}{dt} \quad (3.19)$$

trong đó: i là chất tham gia vào phản ứng thuận; j là chất tham gia vào phản ứng nghịch; n là hệ số hợp thức.

Nếu phản ứng chỉ xảy ra một phần và giá trị pK rơi vào vùng $+3 \dots -3$ thì cần phải kể tới phản ứng nghịch. Mỗi quan hệ giữa tốc độ phản ứng với hoạt độ hoặc nồng độ phân tử của các chất tham gia phản ứng được biểu thị qua bậc phản ứng. Tốc độ phản ứng xảy ra theo phương trình (3.4) bằng:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \times C_A^{n_A} \times C_B^{n_B} - k' \times C_C^{n_C} \times C_D^{n_D} \quad (3.20)$$

Nếu nồng độ ban đầu của các chất phản ứng bằng nhau thì tốc độ phản ứng xảy ra từ trái sang phải được xác định bằng phương trình sau:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \times C_A^n$$

trong đó tổng các chỉ số mũ $n = n_A + n_B$ là bậc phản ứng.

Phản ứng bậc 1, bậc 2 thường gặp nhất, phản ứng bậc 3 rất ít gặp. Tốc độ phản ứng bậc không không phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng.

Phần lớn các phản ứng xảy ra theo từng nấc. Quy luật thực nghiệm về bậc phản ứng tự nó không cho ta một thông tin nào về cơ chế phản ứng.

Khác với tốc độ phản ứng, tính phân tử của phản ứng mô tả sự xảy ra thực sự của những phản ứng (riêng biệt) đơn lẻ hoặc cơ bản ở mức phân tử và chỉ rõ số hạt tham gia vào một va chạm hữu hiệu. Tốc độ của một phản ứng phức tạp được xác định bằng một giai đoạn giới hạn trung gian chậm nhất. Nếu tốc độ của phản ứng nối tiếp không khác nhau đáng kể thì tập hợp tốc độ của những phản ứng thành phần là tốc độ của phản ứng phức hợp toàn phần. Điều đó dẫn tới sự xuất hiện chỉ số bậc phản ứng là phân số. Phản ứng dây chuyền là loại phản ứng nối tiếp đặc biệt. Sự tạo thành những hạt hoạt động, ở môi trường tương tác cơ bản dẫn tới sự lặp lại cả dây phản ứng. Đối với mục đích phân tích, những phản ứng mạch mới chỉ có ý nghĩa rất nhỏ.

Nếu những chất tham gia phản ứng tham dự vào những chuyển hoá khác nhau có khả năng về mặt nhiệt động làm xảy ra trong hệ đồng thời những phản ứng không phụ thuộc lẫn

nhau thì những phương trình phản ứng trở nên phức tạp. Hằng số tốc độ của một phản ứng xác định không biến đổi do sự xảy ra các phản ứng song song khác. Nhưng sự biến đổi nồng độ các chất phản ứng do sự xảy ra các phản ứng khác được phản ánh lên tốc độ của phản ứng song song.

Nhiều phản ứng giữa các chất hữu cơ kèm theo những quá trình xảy ra song song. Do tính đa dạng của những phản ứng xảy ra nên không có khả năng sử dụng những quá trình như thế để định lượng một chất phản ứng nào đó. Đó là lý do giải thích tại sao các phương pháp phân tích hoá học các hợp chất phân tử không có được ý nghĩa giống như khi phân tích các hệ ion.

Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng thường tăng tuân theo phương trình Arrhenius:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2} \quad (3.21)$$

hoặc:

$$\ln K = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$

Không phải mỗi va chạm của các hạt các chất phản ứng đều hữu hiệu và dẫn tới tương tác. Vì vậy, cần phải dư năng lượng so với giá trị trung bình ở một nhiệt độ đã cho, nghĩa là cần năng lượng hoạt hoá E_A . E_A càng nhỏ thì số hạt có khả năng tham gia phản ứng càng nhiều. Khi năng lượng hoạt hoá bằng không, hằng số tốc độ có giá trị lớn nhất. Đại lượng A được gọi là thừa số tần số, $\log A$ là chỉ số tần số.

Những phản ứng ion giữa các hạt tích điện trái dấu xảy ra thực tế là tức thời nên sự đóng góp của năng lượng hoạt hoá là rất thấp. Ngược lại, đối với những ion tích điện cùng tên có thể đo được tốc độ phản ứng đặc trưng. Ảnh hưởng rất đáng kể của lực ion đến tốc độ phản ứng là đặc điểm của các phản ứng ion. Nhiều phản ứng ion xảy ra rất nhanh và đạt tới trạng thái cuối cùng xác định. Đó là nguyên nhân chủ yếu làm cho những phương pháp phân tích hoá học được phổ biến rộng rãi và có ưu thế trong phân tích các chất vô cơ.

Ngoài nhiệt độ, các chất xúc tác cũng ảnh hưởng nhiều đến tốc độ phản ứng. Chất xúc tác không đưa năng lượng vào hệ phản ứng do đó vị trí của cân bằng hoá học được giữ không đổi: phản ứng thuận và phản ứng nghịch đều được tăng tốc độ ở mức bằng nhau. Kết cục chất xúc tác không biến đổi, sự tham gia nhất thời của nó vào phản ứng tạo ra cơ chế phản ứng mới. Trong phần lớn trường hợp làm tăng tốc độ phản ứng dẫn tới kết quả làm giảm năng lượng hoạt hoá. Phức trung gian được tạo thành với xúc tác đòi hỏi năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn so với sự tạo thành sản phẩm cuối cùng khi không có xúc tác. Phức này không phải hợp chất theo ý nghĩa thông thường của từ này.

Ý nghĩa của tốc độ phản ứng đối với hóa học

Tốc độ phản ứng có ý nghĩa lớn đối với hoá học phân tích trong một số vấn đề sau:

1. Sự xảy ra chậm của một phản ứng hợp thức là một trở ngại lớn cho sự sử dụng vào phân tích, đặc biệt là trong chuẩn độ.
2. Xác định định lượng có thể dựa trên phép đo tốc độ phản ứng, ví dụ như khi phân tích hỗn hợp hai chất rất giống nhau, phản ứng như nhau nhưng với tốc độ khác nhau.
3. Tốc độ của những phản ứng xúc tác đồng thể thường tỷ lệ với nồng độ chất xúc tác, do đó có thể sử dụng để xác định nồng độ chất xúc tác.
4. Đo hằng số động học thường cho phép hiểu cơ chế phản ứng và do đó giải thích được nguyên nhân không hợp thức.

Những phản ứng cộng hưởng thường là nguồn sai số rất đáng tiếc, đôi khi có thể chuyển hoá thành những phản ứng định lượng có lợi. Chỉ có thể sử dụng được những phản ứng loại này bằng cách nghiên cứu toàn diện để hiểu cơ chế của chúng.

Chương 4

Phương pháp tính nồng độ các chất trong những dung dịch cân bằng đơn giản

4.1 Một số luận điểm cơ sở

Phần lớn những phép định lượng được thực hiện trong dung dịch. Do đó, đối tượng của hoá phân tích bao hàm lý thuyết về dung dịch. Tổng quan về những luận điểm cơ bản của lý thuyết về dung dịch được trình bày trong chương này và các chương tiếp theo.

4.1.1 Thành phần hoá học của dung dịch

Trong hoá học phân tích người ta sử dụng rộng rãi cả dung môi nước và dung môi hữu cơ. Những dung môi không phân cực như tetraclorua cacbon và các dẫn xuất halogen của nó được sử dụng trong trường hợp nếu chính chất cần phân tích không phân cực. Nhưng dung môi hữu cơ với độ phân cực trung gian có khả năng tạo liên kết hidro với những chất tan (rượu, xeton, etc) được sử dụng phổ biến hơn so với những hợp chất ít phân cực hơn, bởi vì số lớn các chất hữu cơ và các chất vô cơ đều tan được trong chúng. Dường như các dung dịch nước, trong số đó có dung dịch axit và bazơ vô cơ được sử dụng phổ biến nhất trong thực tế phân tích. Do đó, trong khi trình bày luận điểm chúng ta đặc biệt chú ý đến tính chất của các chất tan trong nước. Những phản ứng trong môi trường phân cực không nước sẽ được đề cập đến kém chi tiết hơn.

4.1.1.1 Các chất điện li

Chất điện li là những chất ion hoá trong dung môi tạo thành môi trường dẫn điện. Chất điện li mạnh ion hoá hoàn toàn, những chất điện li yếu chỉ ion hoá một phần. Những chất điện li mạnh và yếu điển hình được dẫn ra ở bảng 4.1.

4.1.1.2 Phân loại các chất điện li

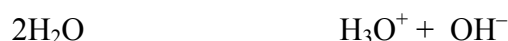
Bảng 4.1. Những chất điện li mạnh và yếu điển hình

Chất điện li mạnh	Chất điện li yếu
-------------------	------------------

<ol style="list-style-type: none"> 1. Các axit vô cơ: HNO₃, HClO₄, H₂SO₄^a, HCl, HI, HBr, HClO₃, HB₂O₃. 2. Hidroxit của các kim loại kiềm và kiềm thổ. 3. Phần lớn các muối 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nhiều axit vô cơ như H₂CO₃, H₃BO₃, H₃PO₄, H₂S, H₂SO₃. 2. Phần lớn các axit hữu cơ. 3. Amoniac và phần lớn các bazơ hữu cơ. 4. Halogenua, xianat, thioxianat Hg, Zn, và Cd.
^a H ₂ SO ₄ phân li hoàn toàn thành ion HSO ₄ ⁻ và H ₃ O ⁺ và do đó được xếp vào các chất điện li mạnh. Nhưng cũng cần nhận xét rằng ion HSO ₄ ⁻ là chất điện li yếu, chỉ phân li một phần.	

4.1.1.3 Quá trình ion hoá của dung môi

Nhiều dung môi điển hình là những chất điện li yếu, những phân tử của chúng phản ứng với nhau tạo thành những ion (quá trình đó được gọi là quá trình proton phân). Chúng ta dẫn ra một số ví dụ:



Ion dương tạo thành khi nước tự phân li được gọi là ion hidroxoni. Proton này liên kết với phân tử nước bằng liên kết cộng hoá trị tạo nên bởi đôi điện tử không phân chia của oxi. Trong dung dịch còn tồn tại cả những ion hydrat hoá mạnh hơn như H₅O₂⁺ và H₇O₃⁺ nhưng những ion này kém bền hơn H₃O⁺. Ion hydro không hydrat hoá không thể tồn tại trong dung dịch nước.

Để nhấn mạnh độ bền cao của proton hydrat hoá đơn giản, khi viết phương trình phản ứng với sự tham gia của proton nhiều nhà hoá học đã sử dụng ký hiệu H₃O⁺. Để tiện lợi những người khác lại ký hiệu proton bằng biểu tượng H⁺ không kể tới mức hydrat hoá thật sự của nó. Ký hiệu đó đơn giản hoá việc viết phương trình phản ứng có proton tham gia.

4.1.2 Tính chất axit - bazơ trong các dung môi khác nhau

Sự phân loại mang tính lịch sử các chất thành axit và bazơ được hình thành trên cơ sở những tính chất đặc trưng của các dung dịch nước của những hợp chất ấy. Sự hiện màu đỏ hoặc màu xanh của quỳ, mùi vị xốc của dung dịch axit loãng, vị đắng và tính xà phòng của các dung dịch bazơ, sự tạo muối khi tương tác axit với kiềm là những tính chất điển hình đó.

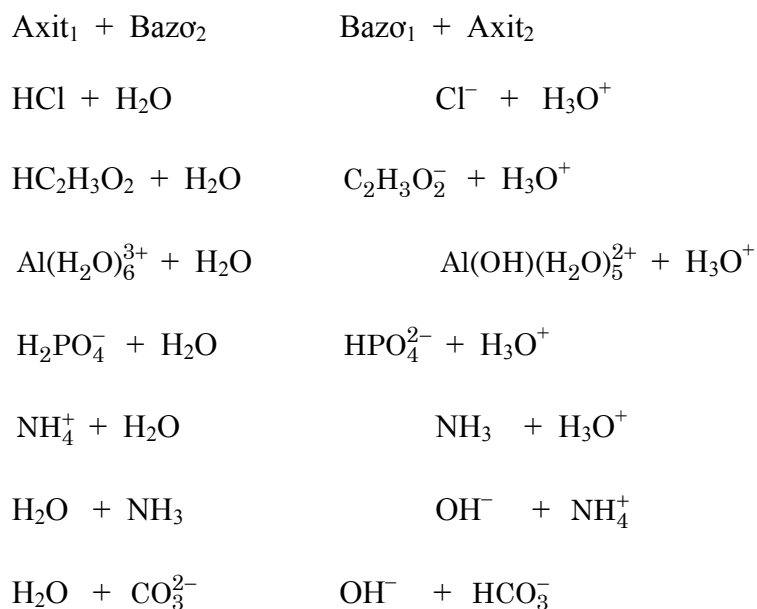
Cuối thế kỷ 19, Arrhenius đã đề nghị một cách phân loại chặt chẽ. Ông định nghĩa axit là chất chứa hiđro và phân li trong nước thành ion hiđro và anion; còn bazơ là hợp chất chứa nhóm hiđroxyl, cho ion hiđroxyl và cation khi hoà tan trong nước. Khái niệm rất bổ ích đó đã cho phép hình thành những cơ sở định lượng của thuyết axit - bazơ. Có thể đánh giá cường độ axit - bazơ theo mức độ phân li của chúng trong dung dịch nước. Ngoài ra, thuyết Arrhenius đã đặt cơ sở cho sự mô tả toán học cân bằng thiết lập do kết quả tương tác của axit và bazơ.

Thiếu sót nghiêm trọng của thuyết Arrhenius là không đánh giá được vai trò của dung môi trong quá trình phân li. Bronsted và một người hoàn toàn độc lập với ông là Lowry (năm 1923) đã đưa ra quan niệm tổng quát hơn về axit - bazơ. Theo thuyết Bronsted - Lowry, axit là chất có khả năng cho proton. Mất proton, nghĩa là chuyển thành bazơ. Bazơ được gọi là bazơ liên hợp với axit ban đầu. Có thể dùng phản ứng giữa axit và nước làm ví dụ điển hình.



Cần nhấn mạnh rằng, những tính chất axit của một chất bất kỳ nào đó chỉ thể hiện khi có mặt chất nhận proton và tương tự như vậy, một chất chỉ thể hiện tính bazơ khi có mặt chất cho proton.

Theo thuyết Bronsted - Lowry, có thể diễn tả phản ứng trung hoà bằng phương trình sau:



Ta nhận thấy rằng axit có thể là anion, là cation hoặc hợp chất trung hoà điện. Rõ ràng rằng, nước đóng vai trò chất nhận proton (bazo) đối với năm hợp chất đầu và đóng vai trò chất cho proton (axit) đối với hai hợp chất cuối cùng. Những dung môi có cả tính axit và tính bazo được gọi là dung môi lưỡng tính.

Axit (và cả bazo) khác biệt nhau về cả mức độ tương tác với dung môi.

Ví dụ, phản ứng giữa axit clohidric và nước, thực tế xảy ra đến cùng, do đó axit clohidric thuộc loại axit mạnh trong dung môi nước. Axit axetic và ion amoni phản ứng với nước ở mức độ yếu hơn, do đó hai chất này là hai axit yếu.

Mức độ tương tác của axit tan (hoặc bazo) với dung môi, thực chất tùy thuộc vào khả năng cho hoặc nhận proton của nó. Ví dụ, axit pecloric, clohidric, bromhidric trong dung dịch nước thuộc loại axit mạnh. Nếu lấy axit axetic (bằng axit axetic tinh khiết 100%, thường được gọi là axit axetic băng; nó được kết tinh ở 16,7°C ở dạng băng; lượng nhỏ tạp chất của nước làm hạ điểm đóng băng xuống rõ rệt) làm dung môi thay cho nước, là chất nhận proton yếu hơn thì chỉ có axit pecloric phân li hoàn toàn trong nó thành ion và là axit mạnh. Quá trình phân li có thể diễn tả bằng phương trình:



Các axit clohidric, bromhidric trong axit axetic băng chỉ phân li một phần và là các axit yếu.

Theo thuyết của Bronsted - Lowry, những chất cho proton mạnh nhất (nghĩa là những axit mạnh nhất) cho proton để tạo thành những chất nhận proton yếu nhất (những bazo liên hợp yếu nhất). Trở lại phản ứng của axit clohidric, axit axetic và ion amoni với nước, ta thấy rằng ion clorua là bazo yếu nhất, ion axetat là bazo mạnh hơn, còn amoniac là bazo mạnh nhất.

Lý thuyết tổng quát về dung dịch bao hàm không chỉ các chất có khả năng cho hoặc nhận proton (axit và bazo theo Bronsted - Lowry), mà còn được mở rộng cho cả những hợp chất không nhất thiết phải chứa proton. Ứng dụng cho những hệ như thế, lý thuyết proton phân tử ra đặc biệt có ích. Trong trường hợp này, axit là chất bất kỳ hoặc là có chứa trong thành phần của mình cation đặc trưng đối với một dung môi nhất định hoặc là phản ứng với dung môi để tạo thành ion đó. Một cách tương tự, bazo là chất cho anion đặc trưng đối với dung môi đã cho.

Còn có một quan điểm tổng quát hơn về bản chất của axit và bazo do Lewis đưa ra. Ông định nghĩa axit là chất nhận đôi điện tử và bazo là chất cho đôi điện tử. Quan điểm của Lewis còn đi xa hơn, không gán chặt những tính chất axit - bazo của các chất với sự có mặt proton trong chúng và do đó mở rộng đáng kể phạm vi của những quá trình có thể xếp vào loại phản ứng axit - bazo. Quan niệm của Lewis thuận lợi cho việc giải thích cơ chế phản ứng hữu cơ và phản ứng tạo phức. Còn với phản ứng axit - bazo trong hoá phân tích, thuyết Bronsted - Lowry đủ khả năng giải quyết các vấn đề lý thuyết và thực nghiệm.

Khi xem xét các vấn đề axit - bazơ chúng ta sẽ dựa trên những khái niệm của Bronsted - Lowry và sử dụng ký hiệu H_3O^+ . Mặt khác, khi viết phương trình hoá học hoặc là trong các tính toán về quan hệ trọng lượng, trong đó proton có ý nghĩa H^+ là ký hiệu thuận lợi hơn cũng sẽ được sử dụng.

4.2 Phương pháp tính nồng độ các chất trong những dung dịch cân bằng đơn giản

Phần lớn các phản ứng được sử dụng trong hoá phân tích đều nhanh chóng đạt tới trạng thái cân bằng hoá học là trạng thái mà ở đó các chất phản ứng và sản phẩm của phản ứng có tỉ lệ xác định và không đổi. Biết những mối tương quan đó trong những điều kiện thực nghiệm khác nhau, trong phần lớn trường hợp có thể giải quyết được vấn đề, phản ứng có thuận lợi cho mục đích phân tích không và cả vấn đề lựa chọn những điều kiện cho phép làm giảm đến cực tiểu sai số phân tích.

Biểu thức đối với hằng số cân bằng là phương trình đại số, trong đó nồng độ của các chất phản ứng và sản phẩm của phản ứng liên hệ với nhau qua một vài đại lượng gọi là hằng số cân bằng. Nhà hoá học cần phải biết khai thác thông báo có lợi từ hằng số cân bằng. Trong chương này chúng ta sẽ nghiên cứu những tính toán dùng cho những hệ có một cân bằng chiếm ưu thế. Những phương pháp tính toán cân bằng trong những hệ phức tạp sẽ được xét tới sau.

4.2.1 Trạng thái cân bằng

Ví dụ, chúng ta xét cân bằng:



Về tốc độ và chiều sâu của phản ứng này về bên phải có thể dễ dàng xét đoán theo màu đỏ da cam, của ion triiodua (ở nồng độ thấp, ba chất còn lại của phản ứng thực tế không màu). Nếu, ví dụ, thêm 2 mmol sắt (III) vào một lít dung dịch chứa 3 mmol iodua kali, màu xuất hiện ngay sau một giây hoặc ít hơn, cường độ màu trở thành hằng định theo thời gian. Điều đó chứng tỏ rằng nồng độ triiodua không biến đổi.

Dung dịch với cường độ màu như vậy (và do đó, với nồng độ triiodua như vậy) có thể điều chế được bằng cách thêm 2 mmol sắt (II) vào một lít dung dịch chứa 1 mmol ion triiodua. Trong trường hợp này thấy cường độ màu bị giảm đi nhanh chóng do kết quả của phản ứng:



Có thể lấy cấu tử của phản ứng đó cả trong những tổ hợp khác nhưng những dung dịch thu được thì đồng nhất như vừa mô tả. Khi thực hiện chỉ đòi hỏi một điều kiện: lượng các thuốc thử thêm vào trong một lít dung dịch phải có tỉ lệ sau đây:

$$\text{Số mmol Fe}^{2+} = 2 \text{ số mmol I}_3^-$$

$$\text{Số mmol Fe}^{3+} = 2/3 \text{ số mmol I}^-$$

$$\text{Số mmol Fe}^{3+} + \text{số mmol Fe}^{2+} = 2,00$$

Ví dụ, để thu được một dung dịch đồng nhất với dung dịch đã mô tả, có thể trộn 0,8 mmol sắt (II), 1,2 mmol sắt (III), 0,4 mmol ion triiodua và 1,8 mmol kali iodua trong một lít dung dịch.

Những ví dụ dẫn ra chỉ rõ mối quan hệ nồng độ ở trạng thái cân bằng hoá học, nghĩa là trạng thái cân bằng không phụ thuộc vào con đường đạt tới trạng thái đó. Mặt khác, dễ dàng chỉ ra rằng, mối quan hệ nồng độ biến đổi dưới tác dụng của một số yếu tố. Ví dụ, khi biến đổi nhiệt độ, áp suất (nếu chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng là khí) hoặc nồng độ tổng quát của một trong số các cấu tử. Những biến đổi đó có thể dự đoán một cách định tính trên cơ sở quy tắc Le Chatelier: *Cân bằng hoá học luôn luôn chuyển về phía chống lại tác dụng áp đặt lên nó*. Ví dụ như khi nâng nhiệt độ sẽ dẫn tới sự biến đổi nồng độ kèm theo sự hấp thụ nhiệt; sự làm tăng áp suất sẽ dẫn tới sự tạo thành các chất có thể tích chung nhỏ. Trong hoá học phân tích, hiệu ứng quan trọng nhất là hiệu ứng được gây nên do sự thêm vào hỗn hợp phản ứng một lượng bổ sung của một trong các chất tham gia phản ứng. Trong trường hợp này, cân bằng chuyển về phía làm mất đi một phần chất thêm vào. Ví dụ, đối với cân bằng ta đang nghiên cứu, thêm sắt (III) vào sẽ làm tăng cường độ màu của ion triiodua và làm tăng lượng sắt (II) tạo thành; ngược lại, thêm sắt (II) vào sẽ gây nên hiệu ứng ngược lại. Chuyển dịch cân bằng do biến đổi lượng của một trong các chất tham gia phản ứng được gọi là hiệu ứng tác dụng trọng lượng.

Nếu như có thể nghiên cứu một hệ bất kỳ ở mức phân tử chúng ta sẽ phát hiện được rằng, tương tác giữa các chất tham gia phản ứng không dừng lại ngay cả khi cân bằng đã thiết lập. Sự hằng định của tỷ lệ nồng độ ta quan sát thấy là kết quả của sự cân bằng giữa tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch. Điều đó có nghĩa là, cân bằng hoá học là *quá trình động học*.

4.2.2 Biểu thức hằng số cân bằng

Để mô tả định lượng ảnh hưởng của nồng độ hoặc áp suất, nếu các chất phản ứng ở trạng thái khí, đến trạng thái cân bằng hoá học, thuận tiện nhất là sử dụng hằng số cân bằng. Có thể dễ dàng rút ra biểu thức hằng số cân bằng từ những khái niệm nhiệt động. Hằng số cân bằng có ý nghĩa thực tế quan trọng bởi vì nó cho phép nhà hoá học tiên đoán hướng và chiều sâu của phản ứng hoá học. Nhưng cần thiết phải nhận xét rằng, biểu thức hằng số cân bằng không cho một thông tin nào về tốc độ phản ứng.

4.2.3 Những phương pháp biểu thị hằng số cân bằng

Có hai phương pháp biểu thị hằng số cân bằng: cách biểu thị chính xác (được gọi là cách biểu thị nhiệt động học) và cách biểu thị gần đúng, chỉ đúng trong điều kiện rất giới hạn.

Nhưng những hằng số gần đúng lại có ứng dụng rộng rãi bởi vì sử dụng chúng rất đơn giản, mặc dù có khả năng phạm sai số.

4.2.3.1 Những giả thiết được chấp nhận khi rút ra biểu thức gần đúng cho hằng số cân bằng

Khi rút ra hệ thức gần đúng cho hằng số cân bằng, người ta giả thiết rằng nồng độ của ion hoặc phân tử là yếu tố đồng nhất thể hiện ảnh hưởng của chúng đến trạng thái cân bằng, nghĩa là mỗi hạt xử sự một cách độc lập với hạt bên cạnh. Ví dụ, trong phản ứng (4.1) người ta giả thiết rằng, ảnh hưởng của mỗi ion sắt (III) đến trạng thái cân bằng là đồng nhất trong những dung dịch rất loãng (khi mà ion chủ yếu bị bao quanh bởi phân tử nước trung hoà) và cả trong những dung dịch rất đặc (khi mà ngay sát ion có những hạt tích điện khác). Dung dịch hoặc khí có những ion hoặc phân tử xử sự một cách độc lập đối với nhau được gọi là dung dịch lý tưởng hoặc dung dịch thật. Dung dịch lý tưởng và tính chất lý tưởng rất ít gặp trong thực tế.

4.2.3.2 Biểu thức gần đúng cho hằng số cân bằng

Chúng ta xét trường hợp tổng quát của cân bằng hoá học:



ở đây những chữ hoa ký hiệu các chất tham gia phản ứng, còn những chữ thường là hệ số hợp thức. Phương trình chỉ rõ rằng m mol chất M phản ứng với n mol chất N tạo thành p mol chất P và q mol chất Q. Hằng số cân bằng của phản ứng này được biểu diễn như sau:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[M]^m [N]^n} \quad (4.4)$$

ở đây dấu ngoặc vuông là ký hiệu biểu diễn nồng độ phân tử của các chất tan hoặc áp suất riêng phần trong khí quyển nếu chất phản ứng là khí.

Trong phương trình (4.4), K là đại lượng bằng số, phụ thuộc vào nhiệt độ, được gọi là hằng số cân bằng. Nồng độ sản phẩm phản ứng, viết dưới dạng phương trình (4.3), được đặt ở tử số và nồng độ các chất ban đầu được đặt ở mẫu số. Mỗi nồng độ đều được nâng lũy thừa lên bậc bằng hệ số hợp thức trong phương trình phản ứng. Hệ quả lý thuyết của biểu thức hằng số cân bằng chỉ rõ rằng, trong các dấu ngoặc vuông là nồng độ tức thời đạt được ở trạng thái cân bằng là động chứ không phải là nồng độ không thay đổi. Ở mẫu số của biểu thức là nồng độ chất ở trạng thái tiêu chuẩn. Dung dịch 1,00 mol/l của chất tan được xem là trạng thái tiêu chuẩn của nó. Đối với nguyên tố hoặc các hợp chất tinh khiết thì đó là trạng thái (rắn, lỏng hoặc khí) của nó ở 25°C và áp suất 1 at. Ví dụ, nếu P trong phương trình (4.4) là chất tan:

$$[P] = \frac{\text{Nồng độ P, mol/l}}{1,00 \text{ mol/l}}$$

Ở mẫu số là nồng độ chất tan ở trạng thái chuẩn. Hệ quả quan trọng của tính tương đối của $[P]$ là tính không thứ nguyên của đại lượng này cũng như của hằng số cân bằng. Phương trình (4.4) có thể dễ dàng rút ra từ những khái niệm nhiệt động học với giả thiết là các cấu tử của phản ứng là lý tưởng.

Hằng số cân bằng nhiệt động, phương trình (4.4), được sử dụng để xác định thành phần gần đúng của các dung dịch loãng ở trạng thái cân bằng. Để đánh giá chính xác hơn cần phải sử dụng hằng số nhiệt động (hằng số nhiệt động được xét tới ở chương 5). Những tính toán theo các hằng số gần đúng không phức tạp và trong nhiều trường hợp cho các nhà khoa học thông tin khá đủ về hệ.

4.2.4 Biểu thức hằng số cân bằng của những phản ứng thường gặp nhất

Trong mục này chúng ta sẽ xét những loại cân bằng thường gặp nhất trong hoá phân tích và nêu lên những đặc điểm của những hằng số tương ứng.

4.2.4.1 Sự phân li của nước

Những dung dịch nước luôn luôn có một lượng nhỏ các ion hiđroxoni và hiđroxyl do sự phân li của nước theo phản ứng:



Để hình dung hằng số cân bằng của phản ứng này, chúng ta sử dụng phương trình (4.4):

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Trong các dung dịch loãng trong nước, nồng độ nước rất lớn so với chất tan nên có thể xem là hằng định. Ví dụ, nếu cho 0,1 mol hiđro clorua sục qua một lít nước [1000 g : 18 g/mol = 55,6 mol H_2O], cân bằng (4.5) chuyển về bên trái và số mol nước không phân li tăng từ 55,6 đến 55,7; như vậy, nếu nồng độ axit clohidric không quá lớn, nồng độ nước rõ ràng không biến đổi. Do đó, $[\text{H}_2\text{O}]$ trong phương trình (4.5), trong phần lớn trường hợp có thể xem là đại lượng hằng định; khi đó có thể viết:

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (4.6)$$

ở đây hằng số $K_{\text{H}_2\text{O}}$ được gọi là tích số ion nước.

Ở 25°C tích số ion nước có giá trị bằng số là $1,01 \cdot 10^{-14}$ (để thuận tiện chúng ta thường sử dụng đại lượng gần đúng $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$). Sự phụ thuộc của hằng số đó vào nhiệt độ được dẫn ra ở bảng 4.1.

Nhờ tích số ion nước ta dễ dàng tính được nồng độ các hydroxyl và hydroxoni (ion hidro) trong các dung dịch nước.

Bảng 4.1

Nhiệt độ, °C	K_{H_2O}
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$
25	$1,010 \cdot 10^{-14}$
50	$5,470 \cdot 10^{-14}$
100	$49,000 \cdot 10^{-14}$

Ví dụ: Tính nồng độ ion hidro và ion hydroxyl trong nước nguyên chất ở 25°C và 100°C.

Vì OH^- và H_3O^+ được tạo thành chỉ là do sự phân li của nước nên nồng độ của chúng phải bằng nhau:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Thay vào phương trình (4.6) ta có:

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_{H_2O}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ ion.g/l}$$

$$\text{Ở } 100^\circ\text{C} \quad [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = \sqrt{49 \cdot 10^{-14}} = 7,00 \cdot 10^{-7} \text{ ion.g/l}$$

Ví dụ: Tính nồng độ ion hidro và ion hydroxyl trong dung dịch NaOH 0,200M trong nước.

Vì natri hydroxit là chất điện li mạnh, sự đóng góp của nó vào nồng độ ion hydroxyl là 0,200M. Sự phân li của nước cũng tạo thành những ion hydroxyl ở lượng bằng lượng ion hidro. Do đó có thể viết:

$$[OH^-] = 0,200 + [H_3O^+]$$

ở đây $[H_3O^+]$ là phần đóng góp do dung môi phân li vào nồng độ tổng cộng của ion hydroxyl. So với 0,200M nồng độ ion OH^- của nước nhỏ, do đó:

$$[OH^-] \cong 0,200 \text{ ion.g/l}$$

Bây giờ chúng ta có thể tính nồng độ ion hidro theo phương trình (4.6):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{0,200} = 5,00 \cdot 10^{-14} \text{ ion.g/l}$$

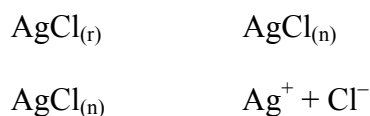
Nhận thấy rằng, sự gần đúng:

$$[\text{OH}^-] = 0,200 + 5,00 \cdot 10^{-14} \approx 0,200 \text{ ion.g/l}$$

không dẫn đến sai số đáng kể.

4.2.4.2 Cân bằng trong dung dịch bão hòa chất điện li ít tan

Trong dung dịch nước bão hòa muối ít tan, một hoặc một số cân bằng được thiết lập. Ví dụ, trong dung dịch bão hòa bạc clorua:



Ở đây, $\text{AgCl}_{(n)}$ là những phân tử không phân li trong dung dịch. Có thể diễn tả hằng số cân bằng của quá trình đầu tiên như sau:

$$K = \frac{[\text{AgCl}]_n}{[\text{AgCl}]_r} \quad (4.7)$$

Nồng độ AgCl ở trạng rắn là một hằng số bởi vì nồng độ của hợp chất ở trạng thái rắn không biến đổi (giá trị của hằng số này theo định nghĩa, bằng 1,00). Từ đây:

$$K[\text{AgCl}]_r = K_1 = [\text{AgCl}]_n \quad (4.8)$$

Từ phương trình (4.8) rõ ràng là nồng độ AgCl trong dung dịch bão hòa là không đổi ở một nhiệt độ nhất định.

Hằng số cân bằng của phản ứng thứ hai được diễn tả như sau:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]_n} \quad (4.9)$$

Để thuận tiện ta nhân phương trình (4.8) với (4.9) và rút gọn $[\text{AgCl}]_n$:

$$K_1 K_2 = T = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (4.10)$$

Tích số của hai hằng số, T , được gọi là tích số tan. Như vậy, tích số tan là hằng số cân bằng của phản ứng tổng cộng:



Cần nhắc một điều rất quan trọng là, các phương trình (4.8) và (4.10) chỉ dùng được cho các dung dịch bão hoà nằm cân bằng với chất rắn dư không tan.

Phần lớn các muối vô cơ ít tan, thực tế phân li hoàn toàn trong các dung dịch nước, do đó so với nồng độ của các ion, nồng độ của các phân tử không phân li gần bằng không⁽¹⁾. Ở điều kiện đó, phản ứng tổng cộng mô tả một cách thích hợp nhất cân bằng của phản ứng hoà tan. Do nguyên nhân này nên đối với phần lớn các chất vô cơ, trong các tài liệu chỉ dẫn ra một hằng số (tích số tan) (xem mục lục). Ví dụ, không có cơ sở để cho rằng trong dung dịch bão hoà bari iôđat có $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ hoặc BaIO_3^+ không phân li. Do đó, cân bằng:



Sẽ là cân bằng duy nhất tồn tại và do đó chỉ cần chú ý tới hằng số cân bằng đó, nghĩa là:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = T$$

Dưới đây dẫn ra những ví dụ điển hình sử dụng biểu thức tích số tan. Một số ví dụ khác sẽ được xét tới trong chương 5 và 8.

Ví dụ 1: Có thể hoà tan bao nhiêu gam bari iôđat trong 500 ml nước ở 25°C? Cho biết tích số tan của $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ bằng $1,57 \cdot 10^{-9}$.



$$[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \cdot 10^{-9} = T$$

Từ phương trình mô tả cân bằng, mỗi mol $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ tan, phân li tạo thành một mol Ba^{2+} , nghĩa là:

$$\text{Độ tan (tính bằng mol) của } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

Mặt khác, rõ ràng là, nồng độ iôđat lớn hơn nồng độ bari hai lần.

$$[\text{IO}_3^-] = 2[\text{Ba}^{2+}]$$

Thay nồng độ iôđat bằng nồng độ Ba^{2+} vào phương trình hằng số cân bằng ta có:

$$[\text{Ba}^{2+}](2[\text{Ba}^{2+}])^2 = 1,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{hoặc: } [\text{Ba}^{2+}] = (1,57 \cdot 10^{-9}/4)^{1/3} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Độ tan} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

⁽¹⁾ Quan điểm này rất phổ biến, tuy nhiên không phải lúc nào cũng đúng. Có nhiều muối ít tan và ít phân li. Trong số đó, ví dụ có dãy sunfua.

Để biết được độ tan của $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ tính bằng gam trong 500 ml, ta viết:

$$\text{Độ tan} = 7,3 \cdot 10^{-4} [\text{mmol Ba}(\text{IO}_3)_2/\text{ml}] \cdot 500\text{ml} [0,487\text{g}/\text{mmol Ba}(\text{IO}_3)_2] = 0,178\text{g}/500\text{ml}$$

Ở đây 0,487 là mili trọng lượng phân tử của $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

Ví dụ sau đây minh họa ảnh hưởng của ion cùng tên đã được nguyên lý Le Chatelier dự đoán.

Ví dụ 2: Tính độ tan phân tử của $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ trong dung dịch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,02M.

Trong trường hợp này cần tính độ tan theo $[\text{IO}_3^-]$:

$$\text{Độ tan của Ba}(\text{IO}_3)_2 = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$$

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ cùng sinh ra ion bari trong dung dịch. Phần đóng góp của chất thứ nhất là 0,02M, còn phần đóng góp của chất thứ hai bằng độ tan phân tử hoặc bằng $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$.

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,02\text{M} + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$$

Thay thế đại lượng đó vào phương trình tích số tan:

$$(0,02 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]) [\text{IO}_3^-] = 1,57 \cdot 10^{-9}$$

Muốn được nồng độ chính xác $[\text{IO}_3^-]$ cần giải phương trình bậc 3. Để đơn giản các phép tính đại số, xuất hiện ý đồ tìm cách giải gần đúng. Đại lượng T nhỏ nên độ tan của $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ nhỏ, do đó có thể giả định rằng, nồng độ ion bari, thu được do sự hòa tan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ rắn không đáng kể so với nồng độ ion bari từ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Nói cách khác, $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] \ll 0,02$, vì vậy $0,02 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] \approx 0,02$.

Phương trình đã dẫn ra trên đây, lúc này được rút gọn :

$$0,02[\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Giả thiết rằng:

$$[0,02 + \frac{1}{2} \cdot 2,8 \cdot 10^{-4}] \approx 0,02$$

không dẫn tới sai lầm nghiêm trọng, bởi vì thành phần thứ hai chỉ bằng khoảng 0,7% của 0,02. Thường giả thiết loại này có thể được coi như là đúng đắn nếu sự khác biệt nhỏ hơn 5 – 10%. Vậy:

$$\text{Độ tan của Ba(IO}_3)_2 = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] = \frac{1}{2} \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

So sánh kết quả thu được với kết quả độ tan của iốtat bari trong nước nguyên chất, chúng ta nhận thấy rằng sự có mặt một lượng nhỏ ion đồng dạng đã hạ thấp độ tan phân tử của $\text{Ba(IO}_3)_2$ xuống khoảng 5 lần.

Ví dụ 3: Lấy một ví dụ khác phức tạp hơn, tính độ tan của $\text{Ba(IO}_3)_2$ trong dung dịch thu được bằng cách trộn 200 ml dung dịch $\text{Ba(NO}_3)_2$ 0,01M với 100 ml dung dịch NaIO_3 0,1M.

Trước hết chúng ta cần xác định xem trong số các thuốc thử, thuốc thử nào dư? Lượng ban đầu của các thuốc thử là như sau:

$$\text{Lượng mmol Ba}^{2+} = 200\text{ml} \cdot 0,01\text{mmol/ml} = 2,00$$

$$\text{Lượng mmol IO}_3^- = 100\text{ml} \cdot 0,1\text{mmol/ml} = 10,00.$$

Sau khi kết tủa $\text{Ba(IO}_3)_2$:

$$\text{IO}_3^- \text{ dư} = 10,0 - 2(2,00) = 6,00 \text{ mmol}$$

$$\text{Từ đây: } [\text{IO}_3^-] = 6,00\text{mmol}/300\text{ml} = 0,02 \text{ M}$$

Cũng như trong ví dụ đầu tiên:

$$\text{Độ tan phân tử của Ba(IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

Nhưng trong trường hợp này:

$$[\text{IO}_3^-] = 0,02 + 2[\text{Ba}^{2+}]$$

Ở đây $2[\text{Ba}^{2+}]$ là phần đóng góp của độ tan kết tủa vào nồng độ iốtat. Sau khi giả thiết rằng:

$$[\text{IO}_3^-] \approx 0,02$$

Có thể nhận được lời giải sơ bộ:

$$\text{Độ tan của Ba(IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{T}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1,57 \cdot 10^{-9}}{0,02^2} = 3,9 \cdot 10^{-6}$$

Giả thiết đã đề ra khi tính toán là hoàn toàn chấp nhận được.

So sánh những kết quả thu được trong hai ví dụ trên, ta nhận thấy rằng dư iodat làm giảm độ tan $Ba(IO_3)_2$ ở mức lớn hơn so với sự dư như vậy của ion bari.

4.2.4.3 Sự phân li của axit yếu và bazơ yếu

Khi hoà tan axit yếu hoặc bazơ yếu trong nước, xảy ra sự phân li một phần. Ví dụ đối với axit nitơ ta có thể viết:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

ở đây K_a là hằng số phân li axit của axit nitơ. Hằng số phân li bazơ của amoniac được biểu diễn tương tự:



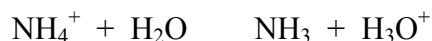
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Ta nhận thấy rằng, nồng độ nước không tham gia vào một phương trình nào trong số các phương trình trên. Cũng như đối với tích số ion nước, người ta chấp nhận rằng nồng độ dung môi là đại lượng lớn và hằng định, do đó bao gồm hàm trong hằng số cân bằng K_a và K_b .

Quan hệ giữa hằng số phân li của một cặp axit - bazơ liên hợp. Chúng ta xét biểu thức hằng số phân li của amoniac và axit liên hợp của nó là ion amoni. Có thể viết:



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Nhân hai biểu thức, ta có:

$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Bởi vì:

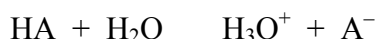
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_n \Rightarrow K_a K_b = K_n \quad (4.11)$$

Mối quan hệ đó đúng đối với tất cả các cặp axit - bazơ liên hợp. Trong phần lớn các bảng hằng số phân li, người ta đưa ra hoặc hằng số axit hoặc hằng số bazơ liên hợp, bởi vì dễ dàng tính một trong hai hằng số theo giá trị của hằng số kia bằng phương trình (4.11).

Ứng dụng của hằng số phân li axit. Hằng số phân li của nhiều axit yếu phổ biến nhất được dẫn ra ở phụ lục IV.

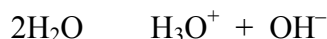
Những hằng số này được sử dụng phổ biến để tính nồng độ ion hydro và hydroxyl trong dung dịch của các axit và bazơ yếu.

Ví dụ, khi hoà tan một axit yếu HA trong nước ta có, cân bằng:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Ngoài ra ion hydro còn phân li từ nước:



Thường những ion hydro sinh ra do phản ứng thứ nhất ngăn cản sự phân li của nước đến mức có thể bỏ qua, nồng độ ion hydro và hydroxyl phân li ra từ nước. Ở điều kiện đó, rõ ràng là, axit phân li, cứ mỗi ion H_3O^+ tạo thành một ion A^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] \quad (4.12)$$

Ngoài ra, tổng nồng độ phân tử của axit yếu và bazơ liên hợp của nó phải bằng nồng độ của phân tử axit ban đầu bởi vì trong dung dịch không có các chất khác cho A^- . Do đó:

$$C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (4.13)$$

Sau khi thay phương trình (4.12) vào (4.13) và chuyển về ta có:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4.14)$$

Nếu thay thế $[\text{A}^-]$ và $[\text{HA}]$ bằng các biểu thức của chúng từ các phương trình (4.12) và (4.14) thì hằng số phân li axit có dạng:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4.15)$$

Phương trình (4.15) có thể chuyển thành:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

Giải phương trình bậc hai ở trên ta thu được:

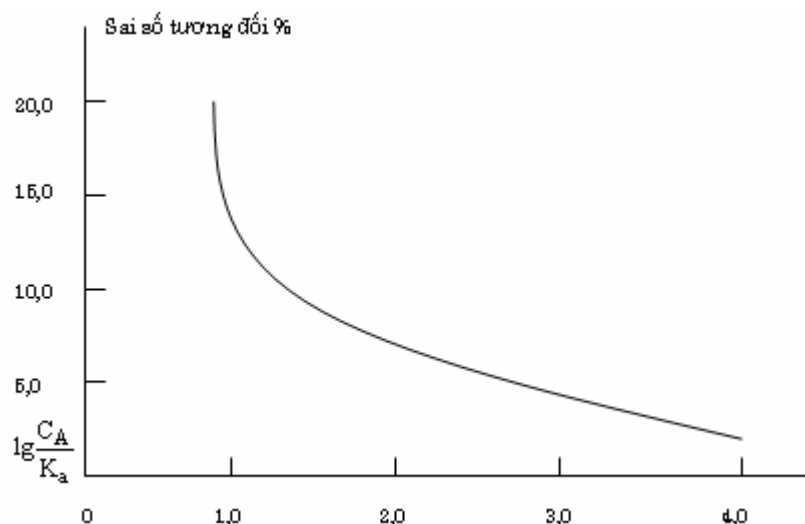
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a + 4K_a C_{\text{HA}})}}{2} \quad (4.16)$$

Giả thiết rằng $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nhỏ hơn rất nhiều so với C_{HA} thì phương trình (4.15) có thể rút gọn:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} \quad (4.17)$$

Sai số gây ra do giả thiết này sẽ càng lớn nếu nồng độ axit càng nhỏ và hằng số phân li càng lớn. Sự khẳng định này được chứng minh bằng những dữ liệu của bảng 4.2. Ta nhận thấy rằng, sai số do giả thiết nêu trên gây ra khoảng 0,5% khi tỷ số $(C_{\text{HA}}/K_a) = 10^4$. Sai số này tăng đến khoảng 1,6% khi tỷ số này bằng 10^3 và đến $\approx 5\%$ nếu tỷ số đó bằng 10^2 và đến $\approx 17\%$ nếu tỷ số đó bằng 10. Những dữ kiện này được dẫn ra bằng đồ thị trên hình 4.1. Đáng chú ý là, khi tỷ số $(C_{\text{HA}}/K_a) \ll 1$, nồng độ ion hydro tính được theo phương trình gần đúng sẽ không dẫn tới sai số có nghĩa.

Trong thực tế, thường người ta thực hiện sự rút gọn giả thiết và thu được giá trị gần đúng của $[\text{H}_3\text{O}^+]$, sau đó cần phải so sánh giá trị này với nồng độ C_{HA} trong phương trình (4.15). Nếu giá trị $[\text{H}_3\text{O}^+]$ thu được làm biến đổi $[\text{HA}]$ một đại lượng nhỏ hơn sai số cho phép trong các phép tính (trong sách này, phần lớn trường hợp là 5–10%).



Sai số tương đối gây nên do giả thiết $C_{HA} - [H_3O^+] \approx C_{HA}$ (phương trình (4.15)) có thể xem như thoả mãn. Để nhận được giá trị $[H_3O^+]$ chính xác hơn cần giải phương trình bậc 2.

Ví dụ: Hãy tính nồng độ ion hydro trong dung dịch axit nitơ 0,12 M trong nước. Cân bằng cơ bản trong dung dịch:



Trong phụ lục IV ta tìm thấy:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

Vì: $[H_3O^+] = [NO_2^-]; [HNO_2] = 0,12 - [H_3O^+]$

Từ đó:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0,12 - [H_3O^+]} = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

Giả thiết rằng $[H_3O^+] \ll 0,120 \text{ mol/l}$ ta tìm được:

$$[H_3O^+] = \sqrt{0,120 \times 5,1 \cdot 10^{-4}} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Bây giờ cần kiểm tra tính đúng đắn của giả thiết ($0,12 - 0,0078$) $\approx 0,12$; sự khác nhau khoảng 7%. Sai số tương đối cho phép tính $[H_3O^+]$ nhỏ thua đại lượng đó, vì $\log(C_{HA}/K_a) = 2,4$. Từ hình 4.1, ta thấy rằng sai số khoảng 3%. Nếu cần độ chính xác cao hơn, cần phải giải phương trình bậc hai và ta thu được giá trị $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Bảng 4.2 Sai số gây ra do giả thiết cho rằng H_3O^+ nhỏ so với C_{HA} khi sử dụng phương trình (4.15)

Đại lượng K_a	Đại lượng C_{HA}	Đại lượng $[H_3O^+]$ tính theo giả thiết	Đại lượng $[H_3O^+]$ tính theo phương trình chính xác	Sai số (%)
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$	244
	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	61
	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	17

1,00.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁴	0,62.10 ⁻⁴	61
	1,00.10 ⁻³	3,16.10 ⁻⁴	2,70.10 ⁻⁴	17
	1,00.10 ⁻²	1,00.10 ⁻³	0,95.10 ⁻³	5,3
	1,00.10 ⁻¹	3,16.10 ⁻³	3,11.10 ⁻³	1,6
1,00.10 ⁻⁶	1,00.10 ⁻⁵	3,16.10 ⁻⁶	2,70.10 ⁻⁶	17
	1,00.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻⁵	0,95.10 ⁻⁵	5,3
	1,00.10 ⁻³	3,16.10 ⁻⁵	3,11.10 ⁻⁵	1,6
	1,00.10 ⁻²	1,00.10 ⁻⁴	9,95.10 ⁻⁵	0,5
	1,00.10 ⁻¹	3,16.10 ⁻⁴	3,16.10 ⁻⁴	0,0

Ví dụ: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch hydroclorua anilin C₆H₅NH₃Cl 2,0.10⁻⁴ M.

Trong dung dịch nước, hợp chất phân li hoàn toàn ra Cl⁻ và C₆H₅NH₃⁺. Axit yếu C₆H₅NH₃⁺ phân li như sau:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

Trong phụ lục IV không có hằng số phân li của C₆H₅NH₃⁺ nhưng trong phụ lục V ta tìm thấy hằng số bazơ của anilin C₆H₅NH₂.



$$K_b = 3,94.10^{-10}$$

Để tính K_a chúng ta sử dụng phương trình (3.11):

$$K_a = \frac{1,00.10^{-14}}{3,94.10^{-10}} = 2,54.10^{-5}$$

Làm như trong ví dụ trước:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 2,0 \cdot 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Giả thiết rằng $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 2,0 \cdot 10^{-4}$. Thay giá trị gần đúng của $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$ vào biểu thức hằng số phân li:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 2,54 \cdot 10^{-5}$$

Ta tìm thấy: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

So sánh những đại lượng $7,1 \cdot 10^{-5}$ và $2,0 \cdot 10^{-4}$ ta thấy rằng, khi tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ta đã bỏ qua sai số lớn (sử dụng hình 4.1 ta tìm thấy sai số lớn hơn 20%). Sai số lớn đến như vậy nên phải sử dụng phương trình chính xác hơn.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 2,54 \cdot 10^{-5}$$

Sau khi biến đổi thành:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,54 \cdot 10^{-5}[\text{H}_3\text{O}^+] - 5,08 \cdot 10^{-9} = 0$$

Giải ra ta thu được:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-2,54 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(2,54 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 5,08 \cdot 10^{-9}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ứng dụng hằng số phân li của bazơ yếu. Những tính toán đã dẫn ra trong các phần trước có thể dễ dàng vận dụng để tính nồng độ ion hydroxyl trong các dung dịch bazơ yếu.

Dung dịch nước của amoniac biểu lộ tính bazơ trong phản ứng:



Đễ dàng chỉ ra rằng, hạt chiếm ưu thế trong dung dịch là NH_3 . Hơn nữa, đôi khi người ta gọi những dung dịch đó là dung dịch hydroxit amoni theo thuật ngữ còn được công nhận cho đến khi NH_4OH còn được coi là dạng chưa phân li của bazơ chứ không phải là NH_3 . Theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Giá trị hằng số cân bằng tan không phụ thuộc vào công thức của hợp chất ở mẫu số, đó là NH_3 công thức đúng hơn hay NH_4OH là công thức dùng trước đây.

Ví dụ: Hãy tính nồng độ ion hiđro trong dung dịch NH_3 0,075M.

Cân bằng chiếm ưu thế trong dung dịch là:



Từ các bảng ta tìm thấy hằng số phân li của bazơ (phụ lục V):

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Từ phương trình phân li trên:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

và

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 0,075$$

Thay thế $[\text{OH}^-]$ bằng $[\text{NH}_4^+]$ và biến đổi phương trình thứ hai ta tìm được:

$$[\text{NH}_3] = 0,075 - [\text{OH}^-]$$

Thay các giá trị đó vào phương trình hằng số phân li:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{7,5 \cdot 10^{-2} - [\text{OH}^-]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Nếu giả thiết rằng $[\text{OH}^-] \ll 7,5 \cdot 10^{-2}$, phương trình trên được rút gọn:

$$[\text{OH}^-]^2 \approx (7,5 \cdot 10^{-2})(1,76 \cdot 10^{-5})$$

$$[\text{OH}^-] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Ví dụ: Tính nồng độ ion hiđroxyl trong dung dịch hipoclorit natri 0,01M.

Từ phản ứng tương tác giữa OCl^- và nước:



có thể viết:

$$K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]}$$

Trong phụ lục V không giá trị K_b nhưng trong phụ lục IV chúng ta tìm được hằng số phân li axit của HClO là $3,0 \cdot 10^{-8}$. Sử dụng phương trình (4.11) chúng ta có:

$$K_b = \frac{K_n}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

Giải như trong ví dụ trên:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HOCl}]$$

$$[\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}] \approx 0,01$$

nên:

$$[\text{OCl}^-] = 0,01 - [\text{OH}^-] \approx 0,01 \text{ mol/l}$$

Giả thiết rằng $[\text{OH}^-] \ll 0,01 \text{ mol/l}$ và thay vào phương trình hằng số cân bằng ta được:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0,01} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Rõ ràng là, giả thiết không dẫn tới sai số lớn.

4.2.4.4 Sự tạo phức

Phản ứng tạo phức của các ion phức tan là loại phản ứng phân tích quan trọng. Chúng ta dẫn ra hai ví dụ:



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$



$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2}$$

K là hằng số tạo phức hoặc hằng số bền của phức. Hằng số không bền mô tả cân bằng phân li của ion phức. Hằng số không bền là nghịch đảo của hằng số bền, ví dụ:

$$K_{\text{kb}} = \frac{1}{K} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$$

Cần nhận xét rằng, hằng số bền của $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ chỉ dùng cho dung dịch bão hoà hiđroxit kẽm ít tan. Đồng thời cũng cần nêu rõ nồng độ hiđroxit kẽm không tham gia vào phương trình hằng số bền bởi vì nồng độ chất rắn là hằng định và bao hàm trong hằng số bền. Với quan điểm như vậy, tất cả mọi lập luận tương tự sẽ được vận dụng đối với phương trình tích số tan.

Hằng số bền của nhiều ion phức đã biết được dẫn ra trong phụ lục VI. Ứng dụng hằng số bền sẽ được minh họa bằng ví dụ sau đây:

Ví dụ: Có thể nhận thấy màu đỏ thông thường của FeSCN^{2+} trong dung dịch nước ở nồng độ phức $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ hoặc lớn hơn. Nồng độ KSCN nhỏ nhất, cần thiết là bao nhiêu để phát hiện 1 mg/ml sắt (III) trong nước tự nhiên. Chúng ta tìm được trong phụ lục VI.



$$K = 1,4 \cdot 10^2$$

nghĩa là:

$$\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1,4 \cdot 10^2$$

Chúng ta biểu diễn nồng độ sắt (III) bằng mol:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1 \text{ mg}}{1} = \frac{1}{1000 \text{ mg/g}} = \frac{1}{55,8 \text{ g/trọng lượng mol}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Ở điều kiện giới hạn phát hiện của phức $[\text{FeSCN}^{2+}] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Ở trạng thái cân bằng, sắt (III) ở hai trạng thái: Fe^{3+} và FeSCN^{2+} . Do đó :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,8 \cdot 10^{-5} - [\text{FeSCN}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

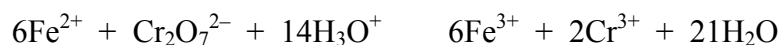
Thay nồng độ tìm được vào phương trình hằng số bền ta xác định được nồng độ SCN^- cần thiết.

$$\frac{6 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-5} [\text{SCN}^-]} = 1,4 \cdot 10^2 \rightarrow [\text{SCN}^-] = 0,0036 \text{M}$$

Như vậy, nhờ dung dịch KSCN có nồng độ 0,0036 M hoặc lớn hơn có thể phát hiện sắt (III) có nồng độ 1 mg/ml hoặc lớn hơn theo phản ứng tạo thành FeSCN^{2+} .

4.2.4.5 Phản ứng oxi hoá khử

Có thể biểu diễn hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá khử bằng phương pháp thông thường. Ví dụ:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}$$

Như trước đây chúng ta nhận xét, nồng độ nước không tham gia vào phương trình. Nói chung, các hằng số cân bằng của các phản ứng oxi hoá khử không được thiết lập bởi vì dễ dàng thu được các hằng số này từ các hằng số cơ bản hơn là thế điện cực tiêu chuẩn. Những tính toán chi tiết sẽ được xét tới trong chương 13.

4.2.4.6 Sự phân bố chất giữa hai chất lỏng không hoà lẫn

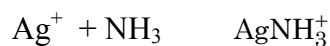
Còn một dạng cân bằng nữa được sử dụng trong phân tích đó là sự phân bố chất giữa hai tương lỏng. Ví dụ, nếu ta lấy dung dịch iot trong nước với một dung môi hữu cơ không hoà tan trong nước như hexan hoặc clorofom thì một phần iot được chiết vào lớp hữu cơ. Cuối cùng cân bằng được thiết lập giữa hai tương và có thể hình dung cân bằng như sau:



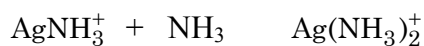
K, hằng số cân bằng của phản ứng này, thường gọi là hằng số phân bố hoặc hệ số phân bố. Cân bằng phân bố có ý nghĩa lớn trong nhiều quá trình phân chia.

4.2.4.7 Cân bằng từng nấc

Nhiều chất điện li yếu liên hợp hoặc phân li từng nấc, có thể viết hằng số cân bằng đối với mỗi nấc. Ví dụ, nếu thêm amoniac vào dung dịch của ion bạc thì cuối cùng hai cân bằng được thiết lập, Ag^+ và NH_3 tham gia vào các cân bằng sau:

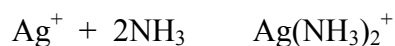


$$K_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]}$$

ở đây K_1 và K_2 là những hằng số bền từng nấc của hai phức chất. Nếu nhân hai số K_1 , K_2 với nhau ta thu được hằng số bền tổng quát của phức:



$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Hằng số bền tổng quát được kí hiệu là β_n , ở đây n là số mol của thuốc thử tạo phức liên kết với một mol cation. Ví dụ:



$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_3^-]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^3}$$



$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$$

ở đây K_1 , K_2 , K_3 , K_4 là những hằng số từng nấc tương ứng.

Nhiều axit và bazơ rất quen biết, phân li từng nấc. Ví dụ, trong dung dịch axit photphoric tồn tại những cân bằng sau đây:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,11 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,34 \cdot 10^{-8}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

Từ ví dụ dẫn ra, rõ ràng là giá trị bằng số K_n của mỗi nấc phân li liên tiếp của axit hoặc bazơ giảm dần. Cân bằng loại này được xét ở **chương 10**.

Chương 5

Độ tan của kết tủa

Những phản ứng tạo những hợp chất ít tan có nhiều ứng dụng rộng rãi trong ba quá trình hoá phân tích quan trọng:

1. Trong quá trình tách chất cần xác định dưới dạng kết tủa khỏi các chất tan cản trở cho phép đo ở giai đoạn kết thúc.
2. Trong phân tích trọng lượng dựa trên sự tạo thành kết tủa mà trọng lượng của nó đặc trưng cho lượng chất cần xác định.
3. Trong phương pháp phân tích chuẩn độ dựa trên sự đo thể tích của dung dịch thuốc thử chuẩn tiêu tốn cho sự kết tủa định lượng cấu tử cần xác định.

Để ứng dụng thành công phản ứng này trong mỗi trường hợp, kết tủa cần phải có độ tan tương đối nhỏ, đủ tinh khiết và gồm những hạt có kích thước thích hợp. Trong chương này chúng ta sẽ xét những yếu tố ảnh hưởng đến tính chất thứ nhất trong số những tính chất vật lý của kết tủa đã nêu trên.

Những ví dụ về sử dụng tích số tan để tính toán độ tan trong nước của kết tủa có cấu tạo ion, kể cả khi có mặt ion đồng dạng đã được bàn luận ở **chương IV**. Sinh viên cần làm quen tốt với những tài liệu ấy trước khi bắt đầu nghiên cứu chương này. Trong chương này chúng ta sẽ xem xét những yếu tố như pH, nồng độ thuốc thử tạo phức và nồng độ của những chất điện li ảnh hưởng như thế nào đến độ tan của kết tủa.

5.1 Ảnh hưởng của cân bằng cạnh tranh đến độ tan của kết tủa

Độ tan của kết tủa tăng lên khi có mặt những ion hoặc phân tử của các chất tạo với các ion kết tủa những hợp chất tan hoặc phức chất. Ví dụ, độ tan của florua canxi trong môi trường axit cao hơn trong môi trường trung tính bởi ion flo phản ứng với ion hiđro. Do đó, trong dung dịch bão hoà florua canxi, hai cân bằng được thiết lập:

Để xác định độ tan của AB trong hệ đó cần phải biết nồng độ của các chất C và D thêm vào và hằng số cân bằng của ba cân bằng. Nói chung, để mô tả hoàn toàn hệ thức nồng độ trong dung dịch đã cho cần phải thiết lập một số phương trình đại số. Để tính độ tan cần phải giải hệ phương trình. Đó thường là nhiệm vụ khó khăn hơn nhiều so với việc thiết lập chúng.

Khi mô tả những cân bằng phức tạp cần phải luôn biết rằng giá trị và dạng diễn tả hằng số của một cân bằng đã cho, bằng bất cứ cách nào cũng không phụ thuộc vào sự xảy ra trong dung dịch những phản ứng cạnh tranh phụ. Như trong ví dụ ta đang xét, tích số tan AB mô tả hệ thức giữa những nồng độ cân bằng A và B và không phụ thuộc vào việc trong dung dịch có hay không có những ion C và D. Nói cách khác, ở nhiệt độ không đổi trong dung dịch bão hoà AB, tích số $[A][B]$ là một đại lượng hằng định. Tất nhiên là khi có mặt C hoặc D, lượng AB bị hoà tan tăng lên nhưng điều đó xảy ra không phải do sự biến đổi tích số ion $[A][B]$, mà do sự chuyển một phần kết tủa thành AC và BD.

Dưới đây là sơ đồ giúp giải quyết các bài tập về một số cân bằng. Sau đó sơ đồ sẽ được minh họa bằng một số ví dụ.

5.1.2 Sơ đồ giải bài tập bao gồm một số cân bằng

1. Viết các phương trình của tất cả mọi phản ứng có thể có quan hệ với bài tập.
2. Xác định nồng độ cân bằng của những chất cần phải tìm.
3. Viết các biểu thức cho hằng số cân bằng của tất cả các phản ứng đã viết (điểm 1). Tìm các giá trị hằng số cân bằng trong các bảng tương ứng.
4. Viết các phương trình cân bằng vật chất của hệ, các phương trình liên kết nồng độ cân bằng của các dạng khác nhau của các chất, liên kết giữa nồng độ cân bằng mỗi dạng với nồng độ tổng quát của nó trong dung dịch. Các điều kiện cân bằng.
5. Viết phương trình trung hoà điện. Trong một dung dịch bất kỳ, tổng số điện tích dương của cation phải bằng tổng số điện tích âm của anion, nghĩa là trung hoà điện. Những hệ thức đó được diễn tả bằng phương trình trung hoà điện⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Chẳng hạn xét dung dịch thu được bằng cách hoà tan NaCl trong nước. Về toan cực, điện tích của dung dịch bằng không mặc dù rằng trong dung dịch có các ion tích điện dương và âm. Điều kiện trung hoà điện cần được thực hiện trực tiếp từ hệ thức: $[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$. Dung dịch NaCl trung hoà, bởi vì tổng nồng độ các hạt tích điện dương bằng tổng nồng độ các hạt tích điện âm. Bởi vì chẳng hạn xét dung dịch nước $MgCl_2$. Đối với dung dịch này cần phải viết: $2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$. Để tính điện tích ion bằng hai, chẳng hạn nồng độ của ion magie với 2. Cân bằng điện tích sẽ được tuân theo bởi vì nồng độ của ion clorua gấp đôi nồng độ của ion magie ($[Cl^-]=2[Mg^{2+}]$). Theo nguyên nhân ấy, nồng độ của ion 3 điện tích được nhân với 3. Ví dụ, đối với dung dịch chứa $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$ trong nước ta có phương trình trung hoà điện như sau:

6. Đếm số ẩn số trong các phương trình được thiết lập theo các điểm 3, 4, 5 và so sánh ẩn số đó với số phương trình độc lập. Nếu số ẩn số và số phương trình bằng nhau thì có thể giải bài tập một cách chính xác nhờ những phép tính đại số tương ứng. Nếu số phương trình ít hơn số ẩn thì hãy thử cố gắng thiết lập những phương trình độc lập phụ. Nếu như không làm được điều đó thì cần phải thừa nhận rằng không thể giải chính xác được, nhưng có thể giải gần đúng.

7. Làm các giả thiết cần thiết để giải bài tập với mục đích đơn giản những phương trình đại số hoặc giảm ẩn số.

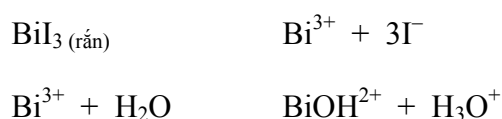
8. Giải những phương trình đại số tương đối theo những nồng độ cân bằng cần phải xác định (điểm 2).

9. Sử dụng nồng độ cân bằng đã thu được ở điểm 8 để kiểm tra độ đúng của những giả thiết đã đề ra ở điểm 7.

Trong sơ đồ đề nghị cần đặc biệt chú ý tới điểm 6 bởi vì điểm này nói về khả năng chính để giải chính xác bài tập. Nếu số phương trình độc lập bằng số ẩn số, bài tập trở thành hoàn toàn đại số, nghĩa là đi tới giải hệ một số phương trình. Ngược lại, nếu số phương trình nhỏ hơn số ẩn số thì cần thiết phải tìm những phương trình khác hoặc đề ra những giả thiết có thể làm giảm số ẩn số. Sinh viên không cần tốn thời gian để tìm giải những bài tập phức tạp về cân bằng trước khi khẳng định được rằng đã có đủ số liệu để giải hay chưa.

5.2 Ảnh hưởng của pH đến độ tan

Độ tan của nhiều kết tủa có ý nghĩa quan trọng trong phân tích định lượng, phụ thuộc trước hết vào nồng độ ion hydro trong dung dịch. Trong phân tử của những kết tủa đó chứa hoặc anion có tính bazơ, hoặc cation có tính axit, hoặc đồng thời cả hai. Bazơ tham gia vào thành phần canxi florua là ion florua, phản ứng với ion hydro tạo thành axit flohydric. Do đó độ tan của florua canxi tăng lên khi axit hoá. Chúng ta lấy bismut iotua làm ví dụ về hợp chất trong thành phần có cation có tính axit tham gia. Trong dung dịch bão hoà BiI_3 cân bằng sau được thiết lập:



Chúng ta nhận thấy rằng, khác với độ tan của canxi florua, độ tan của bismut iotua giảm khi độ axit tăng.



5.2.1 Tính độ tan ở nồng độ ion hiđro đã biết

Trong thực tế phân tích thường cần phải kết tủa ở nồng độ ion hiđro xác định cho sẵn. Chúng ta minh họa phép tính độ tan trong những điều kiện đó ở những ví dụ sau đây.

Ví dụ: Tính độ tan của CaC_2O_4 ở nồng độ ion hiđro bằng $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Giai đoạn 1. Thiết lập những phương trình hoá học:



Vì $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ là axit yếu, những ion oxalat liên kết một phần với ion hiđro được thêm vào để tạo độ axit đã nêu trên.



Giai đoạn 2. Xác định ẩn số. Sự thật cần tìm cái gì? Chúng ta muốn xác định độ tan của CaC_2O_4 biểu diễn bằng mol/l. Vì CaC_2O_4 là hợp chất ion, nồng độ của nó bằng nồng độ của ion canxi và cũng bằng nồng độ cân bằng những dạng khác nhau của ion oxalat.

$$\text{Độ tan} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Điều đó có nghĩa là, nếu chúng ta có thể tính một đại lượng bất kì nào trong những đại lượng ấy, chúng ta sẽ giải được bài tập.

Giai đoạn 3. Biểu diễn hằng số cân bằng.

$$T = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9} \quad (5.4)$$

Để dàng hình dung phương trình (5.2) như phản ứng phân li của HC_2O_4^- . Do đó để liên hệ giữa $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ và $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ có thể sử dụng giá trị K_2 của axit oxalic.

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \quad (5.5)$$

Một cách tương tự đối với phương trình (5.3):

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,36 \cdot 10^{-2} \quad (5.6)$$

Giai đoạn 4. Thiết lập phương trình cân bằng vật chất CaC_2O_4 tan là nguồn duy nhất của Ca^{2+} và các dạng khác của oxalat. Do đó:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (5.7)$$

Ngoài ra, theo điều kiện của bài tập, khi cân bằng:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad (5.8)$$

Giai đoạn 5. Thiết lập phương trình trung hoà điện. Đối với hệ này không nên viết phương trình trung hoà điện ngay, bởi vì để tạo ra $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ đã phải đưa vào một lượng axit chưa biết HX. Phương trình dựa trên điều kiện trung hoà điện của dung dịch cần phải bao hàm cả nồng độ ion của axit chưa biết. Sự thiết lập phương trình như thế chứa một thành phần phụ chưa biết như vậy nói chung là không bắt buộc.

Giai đoạn 6. So sánh số phương trình và số ẩn số. Chúng ta có 4 ẩn số: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ và $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Chúng ta cũng có 4 hệ thức đại số độc lập: các phương trình (5.4), (5.5), (5.6), (5.7). Do đó, về nguyên tắc có thể giải chính xác và bài tập được quy về phép biến đổi đại số.

Giai đoạn 7. Sự gần đúng. Vì các số liệu đủ nên có thể giải chính xác.

Giai đoạn 8. Giải phương trình. Sự thay thế tương ứng vào phương trình (5.7) để liên kết $[\text{Ca}^{2+}]$ và $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ là phương pháp thuận lợi để giải. Ban đầu chúng ta cần diễn tả $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ và $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ qua $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$.

Sau đó thay vào phương trình (5.5) giá trị $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$:

$$\frac{(1,00 \cdot 10^{-4}) \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,42 \cdot 10^{-5}$$

Từ đó:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{(1,00 \cdot 10^{-4}) \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,42 \cdot 10^{-5}} = 1,84 \cdot 10^{-2} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Sau khi thay thế các hệ thức thu được và nồng độ ion hiđro vào phương trình (5.6) ta thu được:

$$\frac{1,00 \cdot 10^{-4} \times 1,84 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,36 \cdot 10^{-2}$$

Từ đó:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{1,00 \cdot 10^{-4} \times 1,84 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,36 \cdot 10^{-2}} = 0,0034 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Thay thế những giá trị $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ và $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ tìm được vào phương trình (5.7):

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1,84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 0,0034 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Vậy:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{2,84}$$

Thay $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ bằng kết quả trên vào phương trình (5.4):

$$[\text{Ca}^{2+}] \times \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{2,84} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = 6,53 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Từ đó, sau khi nhớ lại giai đoạn 2 chúng ta đi tới kết luận là:

$$\text{Độ tan của } \text{CaC}_2\text{O}_4 = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

5.2.2 Tính độ tan ở những nồng độ ion hiđro khác nhau

Những kết tủa chứa anion bazơ, ví dụ canxi oxalat hoặc cation axit, ví dụ như bismut iotua đã đóng góp phần của mình vào nồng độ ion hiđro trong dung dịch nước. Do đó, nếu nồng độ ion hiđro không được giữ hằng định nhờ một cân bằng nào đó nó sẽ phụ thuộc vào độ tan của kết tủa. Ví dụ, dung dịch bão hoà của canxi oxalat có phản ứng kiềm vì tồn tại những cân bằng:



Khác với trường hợp ở trên, nồng độ của ion hiđroxyl trong trường hợp này chưa biết nên cần thiết phải thiết lập phương trình đại số phụ.

Trong phần lớn trường hợp không nên bỏ qua tương tác của kết tủa với nước, vì không chấp nhận được những sai số trong các phép tính. Theo bảng 5.1, giá trị sai số phụ thuộc vào độ tan của kết tủa và hằng số phân li bazơ của anion. Độ tan của kết tủa MA có kể tới phản ứng của A^- với nước được giới thiệu ở cột thứ tư. Ở cột thứ năm dẫn ra những kết quả tính không kể tính bazơ của A^- ; độ tan trong trường hợp này, một cách đơn giản, bằng căn bậc hai của tích số tan. Những tính toán đó được thực hiện đối với hai kết tủa với tích số tan $1,0 \cdot 10^{-10}$ và $1,0 \cdot 10^{-20}$ ở một giá trị hằng số bazơ của A^- . Rõ ràng là sự bỏ qua tương tác của anion với nước dẫn tới sai số âm; sai số này càng trở thành rõ ràng hơn khi độ tan của kết tủa càng lớn, nghĩa là T càng lớn và anion của kết tủa là bazơ càng mạnh.

Bảng 5.1 Độ tan của kết tủa MA, được tính ở những giá trị T và K_b khác nhau

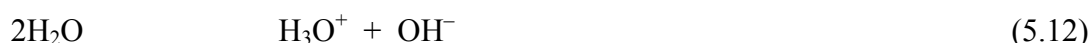
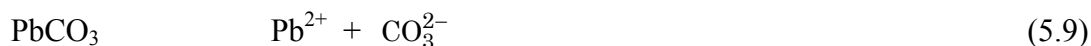
Tích số tan MA	Hằng số phân li của HA, K_{HA}	Hằng số bazơ của A^- $K_b = K_w/K_{HA}$	Độ tan của MA tính được, mol/l	Độ tan của MA tính được khi không kể tới phản ứng với nước, mol/l
$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-20}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$32 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$290 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Thiết lập những phương trình đại số để tích số tan của kết tủa không có gì khó khăn nhưng giải chúng tốn nhiều công sức. Rất may mắn là để đơn giản những phép tính đại số, thường có thể thực hiện một trong hai giả thiết. Giả thiết thứ nhất được ứng dụng đối với những kết tủa có độ tan trung bình, anion tham gia vào thành phần kết tủa phản ứng với nước. Trong trường hợp này, giả thiết rằng nồng độ ion hydroxyl đủ có thể bỏ qua nồng độ của ion hydro trong các phép tính, nói một cách khác nồng độ của ion hydroxyl được xác định một cách đặc biệt bằng phản ứng của anion với nước, còn sự đóng góp ion hydroxyl do sự phân li của nước có thể bỏ qua.

Giả thiết loại thứ hai dùng cho kết tủa có độ tan rất thấp, đặc biệt là các kết tủa chứa anion phản ứng yếu với nước. Trong những trường hợp đó có thể giả thiết rằng sự hoà tan kết tủa làm biến đổi nồng độ ion hydro hoặc hydroxyl trong dung dịch một đại lượng không đáng kể và nồng độ đó thực tế bằng 10^{-7} M. Phép tính độ tan khi đó trở thành tương tự như đã làm trong ví dụ trước đây.

Dưới đây dẫn ra các ví dụ tính toán theo mỗi loại của những loại kể trên.

Ví dụ 1. Hãy tính độ tan của PbCO_3 trong nước. Để giải bài tập chúng ta thiết lập những phương trình mô tả hệ:



Độ tan của PbCO_3 có thể diễn tả như sau:

$$\text{Độ tan} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Những hằng số cân bằng được diễn tả như sau:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = T = 3,3 \cdot 10^{-14} \quad (5.13)$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} = 2,13 \cdot 10^{-2} \quad (5.14)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8} \quad (5.15)$$

Ngoài ra:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (5.16)$$

Chúng ta viết phương trình cân bằng vật chất:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (5.17)$$

Đối với hệ đó cũng có thể thiết lập phương trình trung hoà điện:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.18)$$

Như vậy, chúng ta có sáu phương trình với sáu ẩn số, đó chính là: $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Để giải hệ phương trình đó cần những phép tính đại số rất phức tạp. Điều đó bắt buộc chúng ta phải tìm cách giải dễ dàng hơn nhờ một số phép gần đúng. Trong ví dụ này, phán xét theo giá trị hằng số cân bằng của các phản ứng (5.13), (5.14),

(5.15) ta thấy, kết tủa khó tan, chứa anion dễ dàng phản ứng với nước. Do đó chúng ta có thể hi vọng rằng khi hoà tan kết tủa nồng độ của ion hydroxyl tăng lên đáng kể và nồng độ của ion hydro bị giảm đi tương ứng. Sau đó, rõ ràng là trong phương trình (5.18) $[H_3O^+] \ll 2[Pb^{2+}]$ và nồng độ của ion hydro có thể bỏ qua. Giả thiết thứ hai dựa trên sự kiện là cân bằng tạo thành H_2CO_3 (phương trình (5.11)) tương đối không đáng kể so với cân bằng tạo thành HCO_3^- (phương trình (5.10)). Do đó nồng độ H_2CO_3 nhỏ hơn rất nhiều so với nồng độ HCO_3^- . Giả thiết đó hoàn toàn có cơ sở vì đại lượng K_{H_2O}/K_1 bằng $K_{H_2O}/10000 K_2$ (xem phương trình (5.14) và (5.15)).

Nếu $[H_3O^+]$ thực tế nhỏ hơn một thành phần bất kì trong phương trình (5.18), và $[HCO_3^-] \gg [H_2CO_3]$ thì phương trình (5.17) được đơn giản:

$$[Pb^+] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (5.19)$$

Phương trình (5.18) có dạng sau:

$$2[Pb^{2+}] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (5.20)$$

Sự cần thiết của các phương trình (5.15) và (5.16) bây giờ không còn nữa. Như vậy chúng ta đơn giản số phương trình và số ẩn số đến 4.

Nhân phương trình (5.19) với 2 và trừ đi phương trình (5.20):

$$0 = [OH^-] - [HCO_3^-]$$

hoặc là:

$$[OH^-] = [HCO_3^-] \quad (5.21)$$

Thay $[OH^-]$ bằng $[HCO_3^-]$ vào phương trình (5.14):

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_2}$$

$$[HCO_3^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_2} \times [CO_3^{2-}]}$$

Phương trình thu được cho phép loại trừ $[HCO_3^-]$ của phương trình (5.19):

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_2} \times [CO_3^{2-}]} \quad (5.22)$$

Từ phương trình (5.13) chúng ta thu được:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{T}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

Thay phương trình đối với $[\text{CO}_3^{2-}]$ vào phương trình (5.22).

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{T}{[\text{Pb}^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T}{K_2 [\text{Pb}^{2+}]}}$$

Đồng mẫu số và sắp xếp lại các thành phần:

$$[\text{Pb}^{2+}] \times \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T [\text{Pb}^{2+}]}{K_2}} \times T = 0$$

Và cuối cùng, sau khi thay thế giá trị bằng số của các hằng số ta được:

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2,65 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{Pb}^{2+}]^{1/2} - 3,3 \cdot 10^{-14} = 0$$

Để dàng giải phương trình được rút ra bằng phương pháp gần đúng liên tiếp. Ví dụ, chúng ta giả thiết rằng $[\text{Pb}^{2+}] = 0$, khi đó phần bên phải của phương trình có giá trị $3,3 \cdot 10^{-14}$. Mặt khác nếu $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-5}$ M chúng ta thu được giá trị $9 \cdot 10^{-11}$. Thực chất:

$$(10^{-5})^2 - (2,65 \cdot 10^{-9}) (10^{-5})^{1/2} - 3,3 \cdot 10^{-14} = 9 \cdot 10^{-11}$$

Nếu $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6}$ M thì:

$$(10^{-6})^2 - (2,65 \cdot 10^{-9}) (10^{-6})^{1/2} - 3,3 \cdot 10^{-14} = -2 \cdot 10^{-12}$$

Rõ ràng là, $[\text{Pb}^{2+}]$ nằm giữa 10^{-6} và 10^{-5} M. Giá trị thử $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ M cho giá trị $+1,9 \cdot 10^{-11}$ M. Ở đây dấu cộng chỉ rõ ràng là giá trị thử quá lớn. Những sai số gần đúng tiếp theo dẫn tới giá trị $[\text{Pb}^{2+}] = 1,9 \cdot 10^{-6}$ M.

$$\text{Độ tan PbCO}_3 = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Để kiểm tra độ đúng đắn của những giá trị cần thiết đã nêu chúng ta cần phải tính nồng độ của phần lớn các ion trong dung dịch. Tính $[\text{CO}_3^{2-}]$ từ phương trình (5.13):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{3,3 \cdot 10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-6}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Sau đó từ phương trình (5.19) ta được:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-8} \approx 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

và từ phương trình (5.21):

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Theo phương trình (5.15):

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1,9 \cdot 10^{-6}}{1,9 \cdot 10^{-6}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,25 \cdot 10^{-8} \text{ ion.g/l}$$

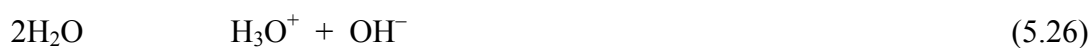
Cuối cùng, tương ứng với phương trình (5.16)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-6}} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ ion.g/l}$$

Chúng ta thấy rằng những giả thiết được chúng ta chấp nhận không dẫn tới sai số đáng kể. $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ bằng khoảng 1/90 $[\text{HCO}_3^-]$, còn $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rõ ràng nhỏ hơn nhiều nồng độ tổng cộng của các ion cacbonat và hidrocacbonat trong phương trình (5.18).

Và cuối cùng, nếu như không kể tới tính chất bazơ của CO_3^{2-} chúng ta thu được độ tan $1,8 \cdot 10^{-7}$ chỉ bằng một phần mười đại lượng tính bằng phương pháp chính xác hơn.

Ví dụ 2. Tính độ tan của bạc sunfua trong nước tinh khiết. Những phương trình cơ bản là:



Có thể hình dung độ tan như sau:

$$\text{Độ tan} = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

Các phương trình cho các hằng số cân bằng:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-50} \quad (5.27)$$

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-13}} = 8,3 \quad (5.28)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-8}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \quad (5.29)$$

Những phương trình cân bằng vật chất và trung hoà điện:

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (5.30)$$

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.31)$$

Tích số tan của Ag_2S rất nhỏ, do đó chắc chắn là sự hoà tan kết tủa không gây nên một sự biến đổi đáng kể nồng độ ion hydroxyl trong dung dịch. Vì vậy, chúng ta chấp nhận rằng khi cân bằng:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ ion.g/l}$$

Giả thiết đó đúng ở điều kiện là trong phương trình (5.31):

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ và } (2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-]) \ll [\text{OH}^-]$$

Chúng ta thay $[\text{OH}^-]$ trong các phương trình (5.28) và (5.29) bằng giá trị $1,0 \cdot 10^{-7}$:

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-7}} = 8,3 \cdot 10^7$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7}} = 1,8$$

Sau khi thay thế những hệ thức đó vào phương trình (5.30) ta được:

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + 8,3 \cdot 10^7 [\text{S}^{2-}] + 14,9 \cdot 10^7 [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2,16 \cdot 10^{-9} [\text{Ag}^+]$$

Thay hệ thức cuối cùng vào phương trình tích số tan ta được:

$$2,16 \cdot 10^{-9} [\text{Ag}^+]^3 = 6 \cdot 10^{-50}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ ion.g/l}$$

$$\text{Độ tan} = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Giả thiết cho rằng $[Ag^+]$ nhỏ hơn nhiều so với $[H_3O^+]$ rõ ràng là có cơ sở. Chúng ta có thể dễ dàng tính $(2[S^{2-}] + [HS^-])$ và khẳng định được rằng tổng số đó cũng nhỏ hơn $[OH^-]$ rất nhiều. Từ đó chúng ta đi đến kết luận là những giả thiết đã nêu là chấp nhận được và cách giải gần đúng là thoả mãn.

5.2.3 Độ tan của hidroxit kim loại trong nước

Để xác định độ tan của hidroxit kim loại cần xét hai cân bằng. Ví dụ, đối với hidroxit kim loại hoá trị (II) M^{2+} :



có thể dễ dàng mô tả quá trình đó bằng phương trình đại số:

$$[M^{2+}] [OH^-]^2 = T \quad (5.32)$$

$$[H_3O^+] [OH^-] = K_n \quad (5.33)$$

và phương trình cuối mô tả theo điều kiện trung hoà điện:

$$2[M^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] \quad (5.34)$$

Nếu hidroxit tan khá, nồng độ ion hydro sẽ nhỏ và phương trình (5.34) được đơn giản hoá:

$$2[M^{2+}] \approx [OH^-]$$

Thay hệ thức đó vào phương trình (5.32) và sau khi biến đổi ta được:

$$[M^{2+}] = (T/4)^{1/3} = \text{Độ tan} \quad (5.35)$$

Mặt khác, ở độ tan rất thấp của $M(OH)_2$, đại lượng $2[M^{2+}]$ nhỏ hơn $[H_3O^+]$ rất nhiều và phương trình (5.34) trở thành:

$$[H_3O^+] \approx [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Thay kết quả thu được vào phương trình (5.32) một lần nữa và sắp xếp lại các thành phần của phương trình:

$$[M^{2+}] = \frac{T}{[OH^-]^2} = \frac{T}{1,0 \cdot 10^{-14}} = \text{Độ tan} \quad (5.36)$$

Ví dụ: Tính độ tan $Fe(OH)_3$ trong nước.

Chúng ta chấp nhận rằng phương trình trung hoà điện có thể đơn giản đến phương trình sau:



làm giả thiết để giải.

Thay $[\text{OH}^-]$ vào phương trình tích số tan:

$$[\text{Fe}^{3+}] (3[\text{Fe}^{3+}])^3 = 4.10^{-38}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = (4.10^{-38}/27)^{1/4} = 2.10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{Độ tan} = 2.10^{-10} \text{ M}$$

Nhưng chúng ta giả thiết rằng:

$$[\text{OH}^-] \approx 3[\text{Fe}^{3+}] = 3.2.10^{-10} = 6.10^{-10} \text{ M}$$

Từ đó suy ra rằng:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00.10^{-14}}{6.10^{-10}} = 1,7.10^{-5} \text{ M}$$

Rõ ràng là không nên xem $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nhỏ hơn $3[\text{Fe}^{3+}]$ rất nhiều. Sự thật, trong trường hợp này quan sát thấy hiện tượng ngược lại:

$$3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

và phương trình trung hoà điện được quy về phương trình sau:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0.10^{-7} \text{ M}$$

Sau khi thay $[\text{OH}^-]$ vào phương trình tích số tan ta được:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{4.10^{-38}}{[1,00.10^{-7}]^3} = 4.10^{-17} \text{ M}$$

$$\text{Độ tan} = 4.10^{-17} \text{ M}$$

Giả thiết cho rằng $3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ rõ ràng là đúng đắn. Cần nhấn mạnh rằng, trong phép tính đầu, khi đã đưa ra một giả thiết không đáng tin cậy thì đã nhận được sai số rất lớn.

Ví dụ trên đây chỉ rõ độ tan của hidroxit kim loại được tính toán tương tự cách tính độ tan của hợp chất chứa bazơ yếu. Sau khi chấp nhận một trong hai phép tính gần đúng thì những phép tính đó có thể được đơn giản hoá. Nhưng chắc chắn là sẽ có một vùng giá trị tích số tan, ở đó không một phép tính gần đúng nào ứng dụng được và đối với trường hợp đó cần phải

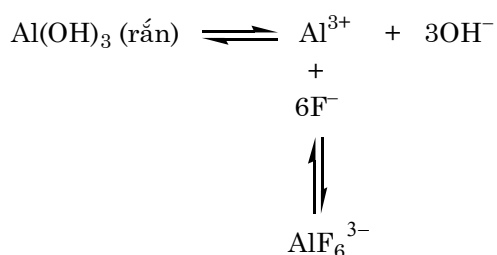
giải các phương trình (5.32), (5.33) và (5.34) theo ba ẩn số, ở bảng 5.2 chỉ ra những giới hạn của vùng đó đối với những kết tủa loại $M(OH)_2$.

Bảng 5.2 Sai số tương đối của những phép tính gần đúng độ tan của kết tủa

Giá trị T được chấp nhận	Độ tan tính được không sử dụng phép gần đúng	Độ tan tính được theo phương trình (5.35)	Sai số gây ra do sử dụng phương trình (5.35), %	Độ tan tính được theo phương trình (5.36)	Sai số gây ra do sử dụng phương trình (5.36), %
$1,00.10^{-18}$	$6,3.10^{-7}$	$6,3.10^{-7}$	0,00	$1,00.10^{-4}$	$1,6.10^4$
$1,00.10^{-20}$	$1,24.10^{-7}$	$1,36.10^{-7}$	9,7	$1,00.10^{-6}$	$7,1.10^2$
$1,00.10^{-22}$	$8,4.10^{-9}$	$2,92.10^{-8}$	$2,5.10^2$	$1,00.10^{-8}$	$1,9.10^1$
$1,00.10^{-24}$	$1,00.10^{-10}$	$6,3.10^{-9}$	$6,2.10^3$	$1,00.10^{-10}$	0,00
$1,00.10^{-26}$	$1,00.10^{-12}$	$1,36.10^{-9}$	$1,4.10^5$	$1,00.10^{-12}$	0,00

5.3 Ảnh hưởng của sự tạo phức đến độ tan

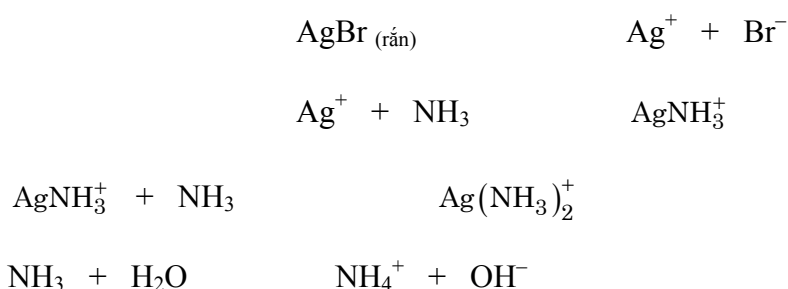
Độ tan của kết tủa có thể biến đổi nhiều khi có mặt một số chất tạo phức tan với anion và cation của kết tủa. Ví dụ sự kết tủa nhôm bằng bazơ không bao giờ hoàn toàn khi có mặt ion florua mặc dù độ tan của hydroxit nhôm cực nhỏ. Phức florua nhôm khá bền cản trở sự xuất hiện định lượng cation Al^{3+} trong dung dịch. Khi đó thiết lập những cân bằng sau:



Như vậy, ion florua đẩy cạnh tranh thắng lợi với ion hydroxyl để phản ứng với nhôm (III). Nồng độ ion florua càng cao thì độ tan của kết tủa càng lớn do sự tạo thành $[AlF_6]^{3-}$.

Nếu biết hằng số bền của phức, có thể tính độ tan của kết tủa khi có mặt thuốc thử tạo phức. Khi đó những biện pháp được sử dụng tương tự những phương pháp đã được mô tả trong phần trên.

Ví dụ: Hãy tính độ tan của AgBr trong dung dịch NH₃ 0,1 M. Những cân bằng trong dung dịch:



Chúng ta xác định ẩn số:

$$\text{Độ tan của AgBr} = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+]$$

Những hằng số cân bằng tương ứng:

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = T = 5,2 \cdot 10^{-13} \qquad (5.37)$$

$$\frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_1 = 2,0 \cdot 10^3 \qquad (5.38)$$

$$\frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = K_2 = 6,9 \cdot 10^3 \qquad (5.39)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} \qquad (5.40)$$

Phương trình cân bằng vật chất:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+] \qquad (5.41)$$

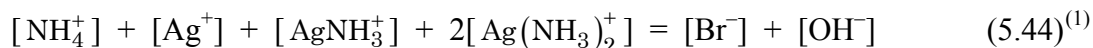
Vì nồng độ đầu của amoniac bằng 0,10 M, nên có thể viết:

$$0,10 = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag(NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] \qquad (5.42)$$

Ngoài ra, trong tương tác của amoniac với nước, cứ mỗi ion NH₄⁺ xuất hiện, một ion OH⁻ được tạo thành. Như vậy:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{NH}_4^+] \qquad (5.43)$$

Phương trình trung hoà điện:



Sự nghiên cứu cẩn thận tám phương trình trên chỉ rõ rằng, 7 trong số đó là phương trình độc lập vì phương trình (5.44) suy ra được từ phương trình (5.41) và (5.43). Nhưng vì số ẩn số bằng 7 nên có thể giải được.

Giả thiết:

a/ $[\text{NH}_4^+]$ nhỏ hơn rất nhiều so với các thành phần khác của phương trình (5.42). Giả thiết đó là có cơ sở nếu kể tới giá trị bằng số khá nhỏ của hằng số bazơ của amoniac (phương trình (5.40)).

b/ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{AgNH}_3^+]$ và $[\text{Ag}^+]$. Loại trừ những dung dịch amoniac rất loãng, giả thiết đó là có cơ sở. Điều đó được suy ra từ giá trị hằng số cân bằng của các phương trình (5.38) và (5.39).

Thực hiện những giả thiết ấy dẫn tới sự đơn giản các phương trình.

$$[\text{Br}^-] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (5.45)$$

$$[\text{NH}_3] \approx 0,10 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (5.46)$$

Sau khi thay phương trình (5.45) vào phương trình (5.46) ta được:

$$[\text{NH}_3] = 0,10 - 2[\text{Br}^-] \quad (5.47)$$

Nhân phương trình (5.38) với (5.39):

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_1 K_2 = 1,38.10^7 \quad (5.48)$$

Thay thế các phương trình (5.47) và (5.45) vào phương trình cuối cùng ta được:

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+](0,10 - 2[\text{Br}^-])^2} = 1,38.10^7$$

Thay thế $[\text{Ag}^+]$ bằng giá trị tương đương từ phương trình (5.37) vào phương trình trên ta có:

⁽¹⁾ Chứng ta bỏ qua $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bởi vì nồng độ của ion hidro trong dung dịch amoniac 0,10 M l khụng đồng kể.

$$\frac{[\text{Br}^-]}{\left(\frac{5,2 \cdot 10^{-13}}{[\text{Br}^-]}\right)(0,10 - 2[\text{Br}^-])} = 1,38 \cdot 10^7$$

hoặc:

$$\frac{[\text{Br}^-]^2}{(0,10 - 2[\text{Br}^-])^2} = 7,2 \cdot 10^{-6}$$

Có thể biến đổi phương trình đó để thu được phương trình bậc hai:

$$[\text{Br}^-]^2 + 2,88 \cdot 10^{-6}[\text{Br}^-] - 7,2 \cdot 10^{-8} = 0$$

Từ đó:

$$[\text{Br}^-] = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Độ tan} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Sự kiểm tra chỉ rõ rằng những giả thiết đề ra là có cơ sở.

Sự tạo phức với ion cùng tên của kết tủa. Nhiều kết tủa có thể phản ứng với một trong số những ion của kết tủa tạo thành những phức tan. Ví dụ, bạc clorua tạo những phức clorua có thành phần AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} ..., ở những nồng độ ion cùng tên cao những phản ứng này làm tăng độ tan của kết tủa. Sự tăng độ tan khi có dư ion cùng tên hoàn toàn không phải là hiếm hoi. Người ta đặc biệt chú ý tới những hidroxit lưỡng tính như hidroxit nhôm và kẽm. Những hidroxit này ở dạng kết tủa ít tan, dưới tác dụng của bazơ trở thành những dung dịch ion. Chúng hoà tan khi dư ion hidroxyl tạo thành phức hidroxơ của nhôm và kẽm. Đối với nhôm có thể hình dung cân bằng như thế này:



Như trong trường hợp bạc clorua, độ tan của hidroxit nhôm và kẽm trải qua cực tiểu và sau đó tăng lên đột ngột khi tăng nồng độ ion cùng tên. Có thể dễ dàng tính nồng độ ion hidroxyl tương ứng với độ tan cực tiểu khi biết các hằng số cân bằng của phản ứng.

Ví dụ: Ở nồng độ OH^- bằng bao nhiêu thì độ tan của Zn(OH)_2 là cực tiểu. Hãy tính độ tan cực tiểu.

Các cân bằng:





Chúng ta kí hiệu độ tan của Zn(OH)_2 là S. Khi đó:

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \quad (5.49)$$

Hằng số cân bằng:

$$T = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-17} \quad (5.50)$$

$$K = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 0,13 \quad (5.51)$$

Thay phương trình (5.50) và (5.51) vào phương trình (5.49):

$$S = \frac{T}{[\text{OH}^-]^2} + K[\text{OH}^-]^2 \quad (5.52)$$

Để thu được độ tan cực tiểu chúng ta lấy vi phân phương trình (5.52) và cho đạo hàm của S theo $[\text{OH}^-]$ tiến tới không:

$$\frac{dS}{d[\text{OH}^-]} = \frac{2T}{[\text{OH}^-]^3} - 2K[\text{OH}^-]$$

Nếu:

$$\frac{dS}{d[\text{OH}^-]} = 0$$

$$\text{thì:} \quad \frac{2T}{[\text{OH}^-]^3} = 2K[\text{OH}^-]$$

Từ đó:

$$[\text{OH}^-] = \left[\frac{2T}{2K} \right]^{1/4} = \left[\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{0,13} \right]^{1/4} = 9,8 \cdot 10^{-5}$$

Người ta thu được độ tan cực tiểu khi thay thế nồng độ ion hydroxyl tính toán được vào phương trình (5.52):

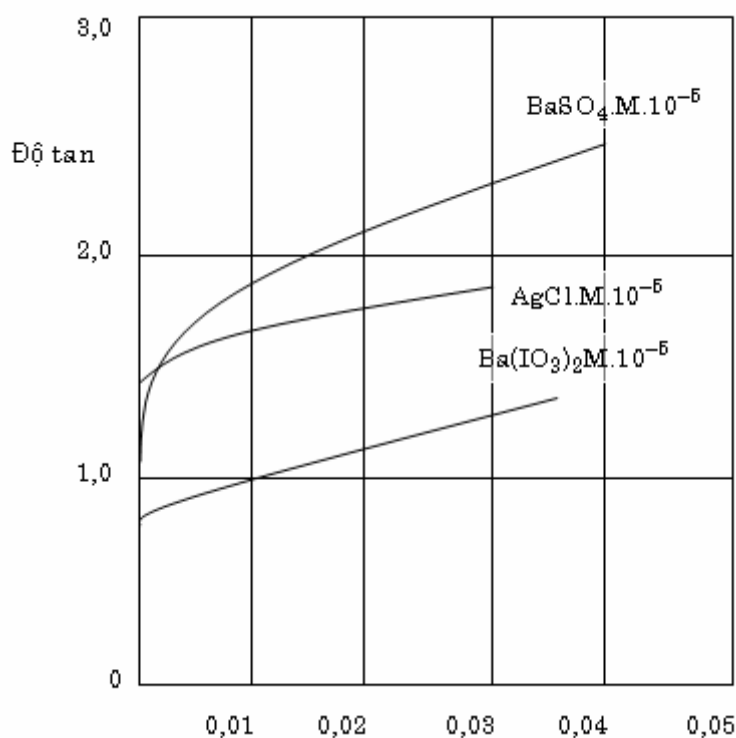
$$S_{\text{cực tiểu}} = \left[\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{(9,8 \cdot 10^{-5})^2} \right] + 0,13(9,8 \cdot 10^{-5})^2 = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

5.4 Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến độ tan

Bằng thực nghiệm người ta phát hiện rằng, kết tủa thường tan trong dung dịch chất điện li nhiều hơn so với trong nước, tất nhiên là ở điều kiện chất điện li không chứa ion cùng tên với kết tủa. Hình 5.1 minh họa ảnh hưởng của chất điện li đến độ tan của ba kết tủa.

Khi tăng nồng độ kali nitrat trong dung dịch từ 0 đến 0,02 M, độ tan của bari sunfat tăng gấp đôi. Độ tan của bari iodat cũng ở khoảng biến đổi nồng độ chất điện li như vậy chỉ tăng 1,25 lần và của bạc clorua tăng 1,20 lần.

Ảnh hưởng của chất điện li tới độ tan được giải thích bằng sức hút tích điện giữa các ion của kết tủa và các ion lạ tích điện trái dấu. Những tương tác đó gây nên sự chuyển dịch cân bằng của phản ứng hoà tan. Điều quan trọng là, cần hiểu rằng hiện tượng đó không chỉ quan sát thấy trong các cân bằng hoà tan - kết tủa mà còn trong tất cả các dạng còn lại của cân bằng. Ví dụ, những dữ kiện trong bảng 5.3 chỉ rõ rằng, khi có mặt natri clorua mức độ phân li của axit axetic tăng lên đáng kể. Những hằng số phân li dẫn ra thu được bằng cách đo thực nghiệm những nồng độ cân bằng của ion hydro và ion axetat trong dung dịch chứa muối ở nồng độ đã nêu. Trong trường hợp này, sự chuyển dịch cân bằng rõ rệt cũng có thể được xếp vào loại do lực hút của ion chất điện li với những ion hydro và ion axetat.



Hình 5.1

Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến độ tan của một số muối

Từ những dữ liệu đó có thể rút ra một kết luận: Định luật cân bằng ở công thức đã được dẫn ra trước đây có giới hạn và chúng ta chỉ ứng dụng cho những dung dịch rất loãng, trong đó nồng độ chất điện li không đáng kể (nghĩa là dung dịch lý tưởng, xem **chương IV**). Bây giờ xét tới công thức chặt chẽ hơn của định luật có thể dùng cho những dung dịch không lý tưởng.

Bảng 5.3 Hằng số phân li của axit axetic trong các dung dịch natri clorua ở 25°C

Nồng độ NaCl, M	K'_a biểu kiến
0,00	$1,75 \cdot 10^{-5}$
0,02	$2,29 \cdot 10^{-5}$
0,11	$2,85 \cdot 10^{-5}$
0,51	$3,31 \cdot 10^{-5}$
1,01	$3,16 \cdot 10^{-5}$

Nhiều công trình nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến cân bằng hoá học cho phép rút ra những khái quát quan trọng. Một trong những khái quát đó là, hiệu ứng nồng độ chất điện li phụ thuộc nhiều vào điện tích của các hạt tham gia vào cân bằng. Nếu các hạt trung hoà điện thì hằng số cân bằng biến đổi ít nhưng khi điện tích của các hạt tham gia phản ứng hoặc sản phẩm của phản ứng càng lớn thì hiệu ứng đó càng trở nên rõ rệt. Ví dụ, khi thêm lượng vừa phải kali nitrat thì trong hai cân bằng:



cân bằng thứ hai chuyển mạnh về bên phải hơn cân bằng thứ nhất (xem hình 5.1).

Điều khái quát quan trọng thứ hai là ảnh hưởng của chất điện li trong một khoảng rộng nồng độ thực tế không phụ thuộc vào bản chất của nó mà chỉ phụ thuộc vào thông số nồng độ ion của dung dịch qua lực ion μ :

$$\text{Lực ion } \mu = \frac{1}{2} (m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + m_3 Z_3^2 + \dots) \quad (5.53)$$

ở đây $m_1, m_2, m_3 \dots$ là nồng độ phân tử của các ion khác nhau trong dung dịch; còn $Z_1, Z_2, Z_3 \dots$ là điện tích của các ion tương ứng.

Ví dụ: Lực ion của dung dịch KNO_3 0,1 M của dung dịch Na_2SO_4 0,1 M là bao nhiêu?

Trong dung dịch KNO_3 , m_{K^+} và $m_{\text{NO}_3^-}$ đều bằng 0,1 và:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

Trong dung dịch Na_2SO_4 , $m_{\text{Na}^+} = 0,2$ và $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$, do đó:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3$$

Ví dụ: Lực ion của dung dịch KNO_3 0,05 M và Na_2SO_4 0,1 M bằng bao nhiêu?

$$\mu = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,35$$

Từ các ví dụ đó ta thấy rằng, lực ion của các dung dịch chất điện li mạnh được tạo thành từ các ion một điện tích bằng nồng độ phân tử của chúng. Trong các dung dịch của các hợp chất tạo thành từ những ion nhiều điện tích, lực ion lớn hơn nồng độ phân tử.

Người ta phát hiện rằng trong các dung dịch có lực ion nhỏ hơn 0,1, ảnh hưởng của chất điện li không phụ thuộc vào bản chất ion và được xác định chỉ bằng lực ion. Do đó, độ phân li của axit axetic là đồng nhất khi có mặt natri clorua, kali nitrat hoặc bari iodua ở điều kiện nồng độ của các chất điện li đó đảm bảo lực ion đồng nhất. Cần nhận xét rằng, quy luật đó ở lực ion cao bị phá vỡ.

Hoạt độ và hệ số hoạt độ. Để mô tả định lượng ảnh hưởng của lực ion đến cân bằng, các nhà hoá học sử dụng thông số hoạt độ. Hoạt độ được xác định như sau:

$$a_a = [A] \cdot f_A$$

ở đây a_a là hoạt độ của chất A, $[A]$ là nồng độ phân tử, f_A là đại lượng không thứ nguyên, được gọi là hệ số hoạt độ. Hệ số hoạt độ (và do đó, cả hoạt độ) của chất A biến đổi khi lực ion biến đổi. Như vậy là khi thay thế $[A]$ bằng a trong phương trình hằng số cân bằng, giá trị bằng số của hằng số cân bằng không phụ thuộc vào lực ion. Chúng ta minh họa điều đó ở ví dụ về sự phân li của axit axetic:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Ax}^-}}{a_{\text{HAX}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ax}^-]}{[\text{HAX}]} \times \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \times f_{\text{Ax}^-}}{f_{\text{HAX}}}$$

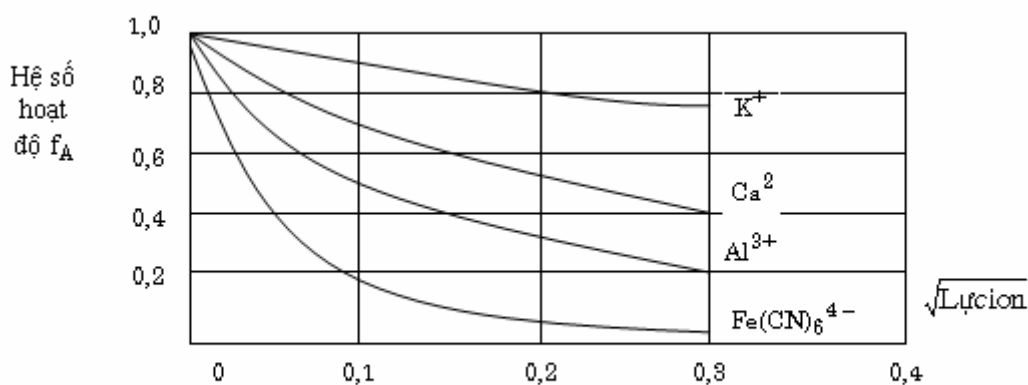
ở đây $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$, f_{Ax^-} và f_{HAX} biến đổi theo sự biến đổi của lực ion để cho K_a hằng định trong một khoảng rộng giá trị lực ion, khác với K'_a biểu kiến được dẫn ra ở bảng 5.3.

Những tính chất của hệ số hoạt độ. Hệ số hoạt độ có những tính chất sau:

1. Có thể hình dung hệ số hoạt độ như thước đo sự tham gia của các chất điện li vào cân bằng hoá học. Trong các dung dịch rất loãng, khi lực ion nhỏ nhất, đại lượng đó trở thành hằng định và hệ số hoạt độ nhận giá trị bằng đơn vị, ở điều kiện đó hoạt độ và nồng độ phân tử là đồng nhất. Khi tăng lực ion, sự tham gia của ion vào cân bằng giảm xuống và hệ số hoạt độ của nó giảm xuống. Tổng kết và sử dụng những đại lượng đưa vào phương trình (5.54) có thể nói: ở lực ion vừa phải $f_A < 1$; khi pha loãng vô hạn $f_A \rightarrow 1$ và do đó $a_A \rightarrow [A]$. Ở những lực ion cao, hệ số hoạt độ đối với một số chất tăng lên và thậm chí có thể trở thành lớn hơn đơn vị; giải thích tính chất của các dung dịch trong vùng đó khá phức tạp. Chúng ta giới hạn trong phần lớn những bàn luận trong vùng giá trị lực ion (khi $M < 0,1$) thấp hoặc vừa. Những đường cong điển hình biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ vào lực ion được dẫn ra trên hình 5.2.

2. Trong những dung dịch không quá đậm đặc, hệ số hoạt độ của một chất đã cho không phụ thuộc vào bản chất chất điện li và được xác định chỉ bằng lực ion.

3. Ở lực ion đã cho điện tích của ion càng lớn thì hệ số hoạt độ của nó khác đơn vị càng lớn. Điều đó được minh họa trên hình 5.2. Hệ số hoạt độ của những phân tử không tích điện gần như không phụ thuộc vào lực ion.



Hình 5.2

Sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ vào lực ion

4. Ở lực ion xác định, hệ số hoạt độ của những ion có số điện tích giống nhau xấp xỉ bằng nhau. Sự sai lệch không lớn gắn liền với kích thước hiệu dụng của ion hydrat hoá.

5. Hệ số hoạt độ mô tả tính chất thực sự của một ion trong cân bằng mà nó tham gia. Ví dụ, ở lực ion xác định một và chỉ một hệ số hoạt độ mô tả ảnh hưởng của ion xianua đến cân bằng bất kì trong số những cân bằng được dẫn ra dưới đây:



Tính hệ số hoạt độ. Năm 1923, P. Debye và E. Huckel đã đưa ra phương trình lý thuyết sau đây cho phép tính hệ số hoạt độ của ion:

$$\lg f_A = \frac{0,5085 \times Z_A^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + 0,3281 \times a_A \times \sqrt{\mu}} \quad (5.55)$$

ở đây: f_A là hệ số hoạt độ của A, Z_A là điện tích của A, μ là lực ion của dung dịch, a_A là bán kính hiệu dụng của ion hydrat hoá đo bằng anstron, Å (1 anstron = 10^{-8} cm). Những hằng số 0,5085 và 0,3281 đúng với dung dịch ở 25°C, ở những nhiệt độ khác thì phải sử dụng những giá trị khác.

Đáng tiếc là giá trị a_A trong phương trình (5.55) mang tính không xác định lớn. Giá trị a_A của phần lớn các ion một điện tích gần với 3 Å, do đó đối với những hợp chất tương ứng, mẫu số của phương trình Debye - Huckel được đơn giản đến $(1 + \sqrt{\mu})$. a_A của các ion điện tích cao có thể đạt tới 10 Å. Cần nhận xét thêm rằng, ở lực ion nhỏ hơn 0,01, thành phần thứ hai ở mẫu số trở thành nhỏ so với thành phần thứ nhất. Trong điều kiện đó tính không xác định trong giá trị a_A không ảnh hưởng lớn trong tính toán hệ số hoạt độ.

Kielland tính giá trị a_A cho số lớn ion từ nhiều dữ kiện thực nghiệm. Những giá trị tốt nhất của bán kính ion hiệu dụng được dẫn ra ở bảng 5.4. Ở đây cũng giới thiệu cả hệ số hoạt độ được tính toán theo phương trình (5.55) có sử dụng các kích thước đó.

Sự kiểm tra thực nghiệm những giá trị hệ số hoạt độ của những ion riêng biệt được dẫn ra ở bảng 5.4, rất đáng tiếc là không thể thực hiện. Tất cả các phương trình thực nghiệm chỉ cho giá trị hệ số hoạt độ trung bình của các ion tích điện dương và âm trong dung dịch. Nhưng cần chú ý rằng hệ số hoạt độ trung bình tính toán được nhờ các dữ kiện của bảng 5.4 khá phù hợp với những giá trị tìm được bằng thực nghiệm.

Hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li A_mB_n được xác định như sau:

$$\text{Hệ số hoạt độ trung bình } f_{\pm} = (f_A^m \cdot f_B^n)^{1/(m+n)}$$

Bảng 5.4 Hệ số hoạt độ của các ion ở 25°C

Ion	Bán kính	Hệ số hoạt độ ở lực ion tương ứng
-----	----------	-----------------------------------

	hiệu dụng a_A , Å	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,860	0,830
Li^+ , $C_6H_5COO^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,840	0,800
Na^+ , IO_3^- , HSO_3^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, Ax^-	4 – 4,5	0,964	0,928	0,902	0,820	0,780
OH^- , F^- , SCN^- , HS^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , MnO_4^-	3,5	0,964	0,926	0,900	0,810	0,760
K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , $HCOO^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,800	0,760
Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+	2,5	0,964	0,924	0,898	0,800	0,750
Mg^{2+} , Be^{2+}	8	0,872	0,755	0,690	0,520	0,450
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cs^{2+} , Phtalat $^{2-}$	6	0,870	0,749	0,675	0,480	0,400
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	5	0,868	0,744	0,670	0,460	0,380
Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-}	4,5	0,868	0,742	0,665	0,460	0,370
Hg^{2+} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-}	4,0	0,867	0,740	0,660	0,440	0,360
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}	9	0,738	0,540	0,440	0,240	0,180
PO_4^{3-} , $Fe(CN)_6^{3-}$	4	0,725	0,500	0,400	0,160	0,095
Th^{4+} , Zn^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}	11	0,588	0,350	0,255	0,100	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	5	0,570	0,310	0,200	0,048	0,021

Có thể đo được hệ số hoạt độ trung bình bằng một số phương pháp nhưng không nên quy giá trị thực nghiệm tìm được làm hệ số hoạt độ cho một ion riêng biệt f_A hoặc f_B . Ví dụ, đối với kết tủa A_mB_n có thể viết:

$$T = [A]^m [B]^n f_A^m f_B^n = [A]^m [B]^n f_{\pm}^{(m+n)}$$

Đo độ tan của A_mB_n ở nồng độ chất điện li tiến tới không, nghĩa là ở f_A và $f_B \rightarrow 1$ chúng ta có thể thu được giá trị T . Đo độ tan lần thứ hai ở lực ion μ ta được giá trị $[A]$ và $[B]$. Những dữ kiện thu được cho phép tính $f_A^m \cdot f_B^n = f_{\pm}^{(m+n)}$ ở lực ion μ . Điều quan trọng là cần hiểu rằng, những dữ kiện thực nghiệm đó không đủ để tính giá trị riêng f_A và f_B và cũng không thể thu được một thông báo thực nghiệm phụ nào cho phép đánh giá những giá trị đó. Có một quy luật tổng quát: Xác định bằng thực nghiệm hệ số hoạt độ riêng có lẽ là không thực hiện nổi.

Nhờ công thức Debye - Huckel và những dữ kiện của bảng 5.4 có thể tính toán được hệ số hoạt độ ở lực ion nhỏ hơn 0,1. Ở giá trị cao hơn sự tính toán theo công thức đó dẫn tới sai số và cần phải sử dụng những giá trị hệ số hoạt độ trung bình tìm được bằng thực nghiệm.

Tính toán độ tan có sử dụng hệ số hoạt độ. Sử dụng hoạt độ thay thế cho nồng độ phân tử khi tăng hằng số cân bằng cho phép ta thu được thông báo chính xác hơn. Nếu không có những quy ước đặc biệt trước những giá trị T trong bảng thường là tích số hoạt độ. (Những hằng số được diễn tả bằng hoạt độ, đôi khi người ta gọi là hằng số nhiệt động học). Như vậy, đối với kết tủa A_mB_n có thể viết:

$$T = a_A^m a_B^n = [A]^m [B]^n f_A^m f_B^n$$

hoặc:

$$[A]^m [B]^n = \frac{T}{f_A^m \times f_B^n} = T'$$

ở đây, trong ngoặc vuông là nồng độ phân tử của A và B. Khi chia hằng số nhiệt động T cho tích số hệ số hoạt độ của các ion A và B (hoặc cho hệ số hoạt độ trung bình) được hằng số nồng độ T' dùng cho các dung dịch với lực ion xác định. Có thể sử dụng hằng số đó để tính cân bằng đang xét trong chương này. Chúng ta trình bày một loạt phép tính ở ví dụ sau.

Ví dụ: Hãy tính độ tan của $Ba(IO_3)_2$ trong dung dịch $Mg(IO_3)_2$ 0,033 M. Tích số tan động học của $Ba(IO_3)_2$ bằng $1,57 \cdot 10^{-9}$.

Trước hết ta viết :

$$[Ba^{2+}] [IO_3^-]^2 = \frac{1,57 \cdot 10^{-9}}{f_{Ba^{2+}} \times f_{IO_3^-}^2} = T'$$

Sau đó tính hệ số hoạt độ của Ba^{2+} và IO_3^- theo giá trị lực ion của dung dịch.

$$\mu = \frac{1}{2} [m_{Mg^{2+}} \times 2^2 + m_{IO_3^-} \times 1^2]$$

$$= \frac{1}{2} [0,33.4 + 0,066.1] = 0,099 \approx 0,1$$

Khi tính μ chúng ta giả thiết rằng, các ion Ba^{2+} và IO_3^- từ kết tủa không thể hiện ảnh hưởng đáng kể đến lực ion của dung dịch. Sự đơn giản đó là có cơ sở bởi vì bari iodat có độ tan nhỏ. Trong những trường hợp, khi giả thiết đó là không thỏa mãn cần tính gần đúng nồng độ của cả hai ion bằng cách thông thường với giả thiết là hoạt độ và nồng độ phù hợp với nhau. Cần tính những nồng độ đó khi thu được những giá trị μ xác định hơn.

Theo bảng 5.4 chúng ta tìm thấy là ở lực ion 0,1.

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,38 \quad ; \quad f_{\text{IO}_3^-} = 0,78$$

Nếu giá trị lực ion tính toán được không phù hợp với một trong số những giá trị được dẫn ra trong bảng để tính $f_{\text{Ba}^{2+}}$ và $f_{\text{IO}_3^-}$ thì cần phải sử dụng phương trình (5.55).

Bây giờ có thể viết:

$$\frac{1,57 \cdot 10^{-9}}{(0,38) \times (0,78)} = 6,8 \cdot 10^{-9} = T'$$

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 6,8 \cdot 10^{-9}$$

Chúng ta làm tiếp như thường lệ khi tính độ tan (chương IV).

$$\text{Độ tan } S = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$[\text{IO}_3^-] \approx 0,066 \quad ; \quad S (0,066)^2 = 6,8 \cdot 10^{-9} \quad ; \quad S = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Rất lý thú nhận thấy rằng, độ tan tính toán được không kể lực ion bằng $3,60 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Bỏ qua hệ số hoạt độ trong các phép tính cân bằng. Một cách đơn giản thường chúng ta bỏ qua hệ số hoạt độ trong các phương trình cân bằng, sử dụng nồng độ phân tử. Điều đó làm đơn giản các phép tính và làm giảm đi đáng kể lượng thông tin cần thiết. Trong phần lớn trường hợp sai số gây nên do việc cho hệ số hoạt độ bằng đơn vị không lớn đến mức làm sai lệch kết quả tính toán. Nhưng từ ví dụ trên rõ ràng là, sự bỏ qua hệ số hoạt độ trong các tính toán loại đó có thể dẫn đến sai số đáng kể. Sai số tương đối 100% hoặc lớn hơn trong trường hợp này không phải là hiếm hoi.

Sinh viên cần chú ý trong tính toán bởi vì đôi khi sự thay thế hoạt độ bằng nồng độ có thể dẫn tới những sai số lớn. Sự khác biệt lớn được quan sát thấy trong trường hợp lực ion lớn (0,01 và lớn hơn) hoặc ion nhiều điện tích (xem bảng 5.4). Đối với các dung dịch loãng (lực ion < 0,01) của các chất không điện li hoặc các ion một điện tích, việc sử dụng nồng độ trong tính toán theo định luật tác dụng trọng lượng thường cho kết quả khá chính xác.

Cũng cần nhấn mạnh rằng, sự giảm độ tan khi có mặt ion cùng tên với ion của kết tủa được bù trừ một phần bằng sự tăng độ tan đồng thời do nồng độ lớn của các chất điện li chứa ion cùng tên. Hiện tượng đó được minh họa trong ví dụ vừa phân tích.

5.5 Những yếu tố phụ ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa

Nhiệt độ, phần lớn các chất rắn khi tan hấp thụ nhiệt. Do đó, khi tăng nhiệt độ thường độ tan và tích số tan tương ứng của phần lớn chất ít tan tăng lên.

Thành phần dung môi. Độ tan của phần lớn các chất vô cơ trong hỗn hợp nước với các dung môi hữu cơ nhỏ hơn rõ rệt so với nước tinh khiết. Những dữ kiện về độ tan của canxi sunfat được dẫn ra ở bảng 5.5 là điển hình đối với loại ảnh hưởng này.

Bảng 5.5 Độ tan của canxi sunfat trong các dung dịch rượu etylic trong nước

Nồng độ rượu etylic theo phần trăm trọng lượng	Độ tan, g CaSO ₄ /100 g dung môi
0	0,208
6,2	0,100
13,6	0,044
23,8	0,014
33,0	0,0052
41,0	0,0029

Tốc độ tạo kết tủa. Cần nhấn mạnh rằng, không nên suy đoán về tốc độ phản ứng. Nhiều phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng với hằng số lớn nhưng với tốc độ rất nhỏ.

Phản ứng kết tủa thường xảy ra chậm. Để đạt tới cân bằng cần một số phút, thậm chí một vài giờ. Đôi khi nhà hoá học có thể được lợi trong các phản ứng kết tủa chậm vì sự phân chia không thể thực hiện được trong các phản ứng đạt cân bằng nhanh. Ví dụ, có thể tách canxi khỏi magie bằng cách kết tủa oxalat, mặc dù magie cũng tạo thành oxalat có độ tan không khác nhiều với độ tan của canxi oxalat.

Sự phân chia có thể thực hiện được nhờ tốc độ thiết lập cân bằng tạo magie oxalat nhỏ hơn rất nhiều so với tốc độ tạo canxi oxalat. Nếu lọc canxi oxalat ngay sau khi kết tủa thì kết tủa thực tế sẽ không bị lẫn magie, nhưng nếu để kết tủa trong dung dịch thì sẽ bị lẫn magie.

5.6 Phân chia các ion theo nồng độ chất kết tủa (kết tủa phân đoạn)

Nếu hai ion phản ứng với một ion thứ ba nào đó tạo thành những kết tủa có độ tan khác nhau, thì hợp chất ít tan hơn sẽ kết tủa ở nồng độ thuốc thử thấp hơn. Khi độ tan khác nhau đủ lớn có thể tách định lượng ion đầu ra khỏi dung dịch trước khi ion thứ hai bắt đầu kết tủa. Để phân chia như vậy, cần thiết giữ cẩn thận nồng độ chất kết tủa ở giới hạn đã được xác định trước. Một loạt phương pháp phân chia phân tích quan trọng, dựa trên biện pháp này trong đó có phương pháp phân chia bằng ion sunfua, bằng ion hydroxyl và các thuốc thử hữu cơ.

Đánh giá khả năng phân chia dựa trên phản ứng kết tủa ở nồng độ thuốc thử được kiểm tra trước là một ứng dụng quan trọng của quy luật tích số tan. Quy luật này còn được sử dụng để tính toán những điều kiện tối ưu cho sự phân chia. Điều đó được minh họa bằng hai ví dụ sau đây.

Ví dụ 1. Có khả năng về mặt lý thuyết để phân chia định lượng Fe^{3+} và Mg^{2+} bằng kết tủa phân đoạn bằng OH^- từ dung dịch 0,1 M cho mỗi ion hay không? Nếu sự phân chia ấy là có khả năng thì giới hạn nồng độ OH^- cho phép là bao nhiêu?

Tích số tan của các hydroxit tương ứng bằng:

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

Tất nhiên là có thể cho rằng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sẽ kết tủa ở nồng độ OH^- thấp hơn bởi vì T của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nhỏ hơn rất nhiều so với T của $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Để trả lời vấn đề đã được nêu trên, cần tính toán nồng độ OH^- cần thiết để kết tủa định lượng Fe^{3+} từ dung dịch đã cho, xác định nồng độ OH^- khi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bắt đầu kết tủa. Nếu nồng độ OH^- trong trường hợp thứ nhất nhỏ hơn so với trường hợp thứ hai thì sự phân chia là có khả năng và khoảng nồng độ OH^- được sử dụng sẽ là đáp số của bài toán thứ nhất và bài toán thứ hai.

Để xác định giá trị thứ nhất, chúng ta cần bắt đầu bằng việc xác lập tiêu chuẩn tách định lượng Fe^{3+} từ dung dịch. Bởi vì không ở điều kiện nào có thể đạt được việc kết tủa tất cả các ion sắt (III) nên chúng ta cần phải xác định giới hạn, mà dưới giới hạn đó, sự có mặt của ion này thực tế là có thể bỏ qua. Nếu nồng độ của nó hạ thấp đến 10^{-6} mol/l, trong dung dịch chỉ còn bằng 1/100.000 lượng ban đầu và trong phần lớn trường hợp, sự kết tủa như thế có thể xem như là định lượng.

Dễ dàng tính được nồng độ OH^- nằm cân bằng với $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l Fe^{3+} trong phương trình tích số tan.

$$1,0 \cdot 10^{-6} [\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-11}$$

Như vậy, nếu giữ nồng độ OH^- ở mức $3,4 \cdot 10^{-11}$ mol/l, nồng độ Fe^{3+} hạ đến $1,0 \cdot 10^{-6}$ ion.g/l. Rất lý thú nhận xét rằng, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa định lượng trong dung dịch khá axit.

Bây giờ chúng ta chú ý đến đại lượng thứ hai, nghĩa là tới nồng độ OH^- lớn nhất mà ở đó $\text{Mg}(\text{OH})_2$ còn chưa tạo thành. Để cho $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bắt đầu kết tủa, tích số nồng độ Mg^{2+} và nồng độ OH^- bình phương phải lớn hơn tích số tan $1,8 \cdot 10^{-11}$. Sau khi thay thế 0,1 (nồng độ phân tử của Mg^{2+} trong dung dịch) vào phương trình tích số tan, có thể tính được nồng độ OH^- cực đại cho phép mà ở đó $\text{Mg}(\text{OH})_2$ còn chưa tạo thành.

$$0,1 [\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ ion.g/l}$$

Nếu nồng độ OH^- cao hơn giá trị đó dung dịch trở thành quá bão hoà $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và kết tủa bắt đầu lắng xuống.

Những phép tính đã thực hiện chỉ rõ rằng, sự tách định lượng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ xảy ra ở nồng độ OH^- lớn hơn $3,4 \cdot 10^{-11}$ mol/l và cho tới khi nồng độ OH^- chưa đạt tới $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l thì $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sẽ còn chưa kết tủa. Do đó để tách Fe^{3+} và Mg^{2+} cần giữ nồng độ OH^- ở khoảng giữa các giá trị đó.

Ví dụ 2. Phân chia dưới dạng sunfua. Trong một loạt phương trình quan trọng dùng để tách các ion kim loại, người ta giữ nồng độ cần thiết của chất kết tủa amoni bằng cách điều chỉnh nồng độ ion hydro trong dung dịch. Những phương pháp như thế có sức hấp dẫn đặc biệt, bởi vì trong các phương pháp này tương đối dễ giữ nồng độ ion hydro ở mức xác định nhờ dung dịch đệm thích hợp⁽¹⁾. Có lẽ phương pháp được biết tới nhiều nhất trong số các phương pháp đó là phương pháp dựa trên sự ứng dụng hydro sunfua làm chất kết tủa.

Hydro sunfua là axit yếu phân li như sau:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

⁽¹⁾ Điều chế và tính chất của các dung dịch đệm được xét tới ở chương IX. Khả năng giữ nồng độ ion hydro ở mức xác định khụng biến đổi l tính chất quan trọng của dung dịch đệm.

Cộng những phương trình đó, ta thu được phương trình tổng cộng của sự phân li sunfua hidro đến ion sunfua.



$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

Người ta thu được hằng số của phản ứng cuối cùng bằng cách nhân K_1 với K_2 .

Khi phân chia dưới dạng sunfua, người ta thường làm dung dịch bão hoà hidro sunfua liên tục cho tới khi phản ứng kết tủa kết thúc. Vì vậy, nồng độ của thuốc thử trong quá trình kết tủa thực tế là không đổi. Vì hidro sunfua là axit yếu, nồng độ cân bằng xấp xỉ bằng độ tan trong nước của nó, bằng khoảng 0,1 M. Như vậy chúng ta có thể giả thiết rằng, trong quá trình kết tủa một sunfua nào đó:

$$[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,1 \text{ M}$$

Thay thế giá trị đó vào phương trình hằng số phân li ta được:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{0,10} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6,8 \cdot 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Do đó, nồng độ của ion sunfua tỷ lệ ngược với bình phương nồng độ ion hidro. Hệ thức đó được ứng dụng để tính điều kiện tối ưu cho kết tủa các cation dưới dạng sunfua.

Ví dụ 3. Hãy tìm những điều kiện tách định lượng Pb^{2+} và Tl^+ bằng cách dùng H_2S kết tủa từ dung dịch chứa mỗi ion 0,1 mol/l.

Hằng số cân bằng của hai phản ứng chính:



$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 7 \cdot 10^{-28}$$



$$[\text{Tl}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-22}$$

PbS kết tủa ở nồng độ S^{2-} nhỏ hơn nồng độ S^{2-} để kết tủa Tl_2S . Chúng ta giả thiết rằng sự hạ thấp nồng độ ion Pb^{2+} đến 10^{-6} mol/l hoặc thấp hơn có nghĩa là đã tách định lượng nó ra

khởi dung dịch và chúng ta thay giá trị đó vào phương trình tích số tan. Khi đó có thể tính được nồng độ ion sunfua cần thiết:

$$10^{-6} [S^{2-}] = 7.10^{-28}$$

$$[S^{2-}] = 7.10^{-22}$$

Bây giờ cần so sánh giá trị thu được với nồng độ S^{2-} mà ở đó sự kết tủa Tl_2S từ dung dịch 0,1 M bắt đầu.

$$(0,1)^2 [S^{2-}] = 1.10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 1.10^{-20}$$

Như vậy, muốn phân chia cần giữ nồng độ S^{2-} giữa 7.10^{-22} và 1.10^{-20} mol/l. Chúng ta cần tính nồng độ H_3O^+ mà ở đó nồng độ S^{2-} sẽ nằm trong giới hạn đã nói trên. Thay vào hệ thức đã rút ra trước đây:

$$[S^{2-}] = \frac{6,8.10^{-24}}{[H_3O^+]^2}$$

Ta thu được hai giá trị nồng độ giới hạn của S^{2-} :

$$[H_3O^+] = \frac{6,8.10^{-24}}{7.10^{-22}} = 0,97.10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+] = 0,0097 \approx 0,01 \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6,8.10^{-24}}{1.10^{-20}}$$

$$[H_3O^+] = 0,026 \approx 0,03 \text{ mol/l}$$

Khi giữ nồng độ $[H_3O^+]$ giữa 0,03 và 0,01 mol/l có thể kết tủa được PbS trước khi kết tủa Tl_2S bắt đầu. Nhưng với quan điểm thực tế, thật đáng ngờ khả năng kiểm tra độ axit đủ chính xác để phân chia được.

Chương 6

Quá trình tạo thành kết tủa

Cơ chế quá trình tạo thành kết tủa là đề tài tranh luận trong nhiều năm. Có nhiều ý kiến rất khác nhau về vấn đề này. Vì vậy, chúng ta bắt đầu ở những quan sát thực nghiệm, sau đó xem xét những giải thích lý thuyết những quan sát đó.

6.1 Nghiên cứu thực nghiệm quá trình tạo kết tủa

Có thể xem thời kỳ tiếp xúc kéo dài từ lúc trộn các thuốc thử đến khi xuất hiện kết tủa nhìn thấy được, là giai đoạn luôn xảy ra và là hiện tượng đáng chú ý nhất. Thời lượng của thời kỳ tiếp xúc thường rất khác nhau: khi kết tủa bari sunfat thời kỳ tiếp xúc rất dài trong khi kết tủa bạc clorua giai đoạn đó lại rất ngắn. Hai muối này được nghiên cứu rất cẩn thận, vì chúng có độ tan tính theo mol gần như đồng nhất. Điều đó tạo nên mối quan tâm lớn khi nghiên cứu so sánh hai kết tủa.

Nielsen đã so sánh những thời kỳ tiếp xúc của những kết tủa khác nhau theo những dữ kiện của nhiều nhà nghiên cứu và đã rút ra được phương trình thực nghiệm sau:

$$t_i C_0^n = k \quad (6.1)$$

t_i là thời kỳ tiếp xúc;

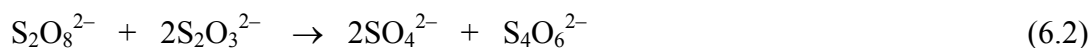
C_0 là nồng độ ban đầu ngay sau khi trộn lẫn các thuốc thử;

n, k là các hằng số thực nghiệm.

Đối với các kết tủa $AgCl$, Ag_2CrO_4 , CaF_2 , CaC_2O_4 và $KClO_4$, giá trị n thu được từ nhiều nhà nghiên cứu khá phù hợp và bằng các giá trị tương ứng 5; 4,7; 9; 3,3 và 2,6; còn đối với bari sunfat những giá trị thu được rất khác nhau.

Thời lượng của thời kỳ tiếp xúc không phụ thuộc vào phương pháp quan sát. Khi quan sát trực tiếp bằng mắt cũng thu được kết quả giống như khi sử dụng các thiết bị quang học có độ nhạy cao hoặc đo độ dẫn điện. Theo các số liệu của Johnson và O'Rourke, độ dẫn điện trong thời kỳ tiếp xúc hầu như không biến đổi. Do vậy, trong thời gian đó chỉ một phần nhỏ chất tan ở dạng cặp ion hoặc những liên hợp ion lớn hơn.

Khi kết tủa bari sunfat, thời lượng của thời kỳ tiếp xúc phụ thuộc vào phương pháp trộn thuốc thử. Từ những số liệu của Lamer và Dinegar có thể rút ra kết luận, trong trường hợp điều chế ion sunfat trong dung dịch đồng thể theo phản ứng:



Khi có mặt ion Ba^{2+} , dung dịch tạo thành ở mức độ quá bão hòa xác định không sinh ra kết tủa trong khoảng thời gian tương đối dài so với chính dung dịch đó nhưng được điều chế bằng cách trộn trực tiếp các thuốc thử. Sử dụng phương pháp kết tủa đồng thể, Lamer và Dinegar đã đi đến kết luận, kết tủa chỉ xuất hiện khi độ quá bão hòa đạt mức xác định:

$$\frac{a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_M} = 21,5$$

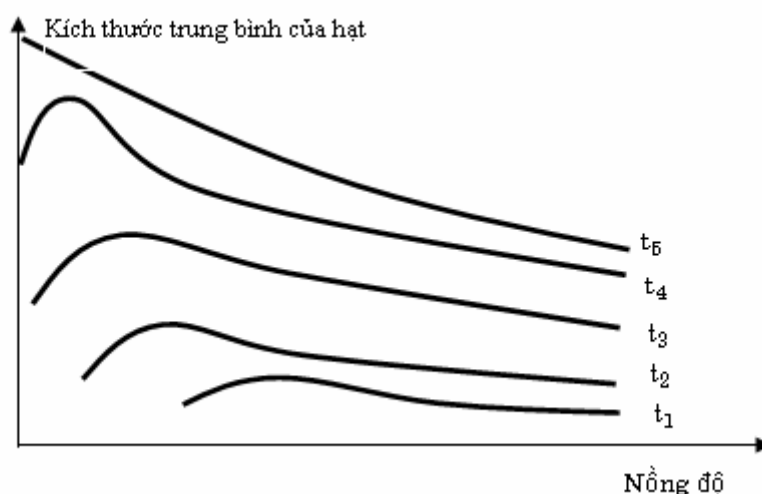
không phụ thuộc vào nồng độ ion bari hoặc tốc độ tạo thành ion sunfat.

Trong công trình muộn hơn, Collins và Leineweber chỉ rõ rằng giá trị mức độ quá bão hòa chuẩn phụ thuộc vào độ tinh khiết của thuốc thử. Khi kết tinh lại nhiều lần và lọc các dung dịch thuốc thử, các tác giả trên đã thu được giá trị mức độ quá bão hòa chuẩn bằng 32. Các tác giả đã rút ra kết luận, trong trường hợp này không tạo thành các trung tâm kết tinh đồng thể và sự kết tinh bắt đầu trên những trung tâm lạ, có thể là lưu huỳnh nguyên tố tồn tại trong dung dịch tiosunfat là trung tâm kết tinh. Nielsen cho rằng, khi làm sạch cẩn thận bình kết tủa bằng cách xử lý hơi trong thời gian dài, lượng tinh thể bari sunfat trên một đơn vị thể tích giảm đi 10 lần và có thể trên 10 lần. Do đó ông ta quả quyết rằng, ở những điều kiện kết tủa bình thường, phần lớn trung tâm kết tinh được tạo thành trên thành bình thủy tinh.

Ngoài ra, nhiều bằng chứng đáng tin cậy về sự tạo thành những trung tâm kết tinh lạ trong các dung dịch bari clorua vừa mới được điều chế đã được công bố và sự khẳng định về sự giảm lượng, đồng thời tăng kích thước hạt bari sunfat được tạo thành khi sử dụng các dung dịch bari clorua già hóa và đã được lọc cũng đã được xác nhận. Còn có một nhóm quan sát rất quan trọng khác về sự phụ thuộc của kích thước và lượng hạt kết tủa vào nồng độ chất kết tủa. Von Weimarn đã hoàn thành công trình nghiên cứu cổ điển về sự tạo thành kết tủa: đo kích thước tinh thể bari sunfat thu được bằng cách trộn nhanh những dung dịch bari tioxianat và mangan(II) sunfat có nồng độ phân tử bằng nhau. Ở độ loãng $\approx 10^{-4}$ M, nói chung kết tủa không xuất hiện. Khi tăng nồng độ trong giới hạn $10^{-4} - 10^{-3}$ M, kết tủa được tạo thành, ban đầu là những hạt “*vô định hình*”, sau đó chuyển từ từ thành tinh thể. Nhưng những biến đổi này của kết tủa xảy ra rất chậm, đến mức để tạo thành những tinh thể hoàn chỉnh cần tới 6 tháng. Kích thước của những hạt tạo thành ban đầu tăng lên cùng với sự tăng nồng độ, ngược lại, kích thước của những tinh thể cuối cùng giảm đi khi nồng độ ban đầu tăng.

Tính chất của một số kết tủa điển hình nhất trong những khoảng thời gian khác nhau tăng từ t_1 đến t_5 được dẫn ra trên hình 6.1. Khi nồng độ ban đầu biến đổi từ 10^{-3} đến 1 M, những tinh thể mới được tạo thành kém hoàn chỉnh, xuất hiện những tinh thể lớn có dạng hình kim và hình bộ khung; ở nồng độ lớn hơn 1 M, ban đầu tạo thành một khối đồng tụ, khối này dần dần chuyển thành kết tủa hạt nhỏ có thể tích lớn. Từ đầu thế kỷ 20, Weimarn đã khẳng định rằng, những kết tủa được gọi là “*vô định hình*” về thực chất cũng chỉ là kết tủa tinh thể nhưng bao gồm những hạt cực kỳ nhỏ ở dạng chưa hoàn chỉnh, sau đó đã được xác nhận nhờ những nghiên cứu phổ Ronghen. Những nghiên cứu này chỉ rõ rằng, những ảnh Debye của những kết tủa mới và những kết tủa đã được già hóa thường là đồng nhất; sự khác nhau duy nhất là những vạch trên ảnh Debye của những kết tủa mới có đặc tính khuếch tán hơn. Weimarn đã

không hình dung được một cách rõ ràng những khác nhau giữa sự tạo thành các hạt kết tủa và những sự biến đổi tiếp theo với chúng mà ngày nay chúng ta gọi là “hiện tượng già hóa”.



Hình 6.1

Kích thước hạt là hàm số của nồng độ (theo Weimarn)

Oden và Werner đo kích thước tinh thể bari sunfat bằng phương pháp trầm tích. Các tác giả đã rút ra kết luận, trong giới hạn nồng độ $10^{-3} - 10^{-1}$, kích thước hạt tăng cùng với sự pha loãng và đồng thời độ đồng nhất của sự phân bố kích thước cũng tăng lên.

Mặt khác, ở những điều kiện xác định, kích thước hạt có thể tăng cùng với sự tăng nồng độ. Quy luật đó Weimarn đã phát hiện khi kết tủa từ những dung dịch rất loãng. O'Rourke và Johnson nhận thấy rằng, khi trộn nhanh các dung dịch bari clorua và natri sunfat đủ già hóa, tổng lượng các hạt bari sunfat tạo thành không phụ thuộc vào nồng độ đầu của bari sunfat trong giới hạn $2,5 - 25 \cdot 10^{-4}$ M. Fisher và Rhinehammer chỉ rõ rằng, khi kết tủa từ dung dịch HCl ở pH = 1, kích thước hạt bari sunfat tăng cùng với sự tăng nồng độ trong giới hạn $2,6 - 26 \cdot 10^{-3}$ M. Các tác giả nhận xét rằng, trong những điều kiện đó những tinh thể khá lớn ($4,3 - 16 \mu\text{m}$) được tạo thành. Ở những pH cao hơn, kích thước tinh thể tăng lên nhưng những tinh thể này là những liên hợp lớn của những hạt nhỏ.

Sự tăng kích thước hạt cùng với sự tăng nồng độ được quan sát thấy cả khi kết tủa bạc cromat, bạc tiocyanat và niken đimetylglioximat.

Đáng chú ý là những kết quả nghiên cứu kết tủa bari sunfat của Turnbull. Tác giả nghiên cứu mức độ kết tủa X như là hàm số của thời gian t sau khi trộn nhanh các dung dịch. Turnbull đưa vào “hệ số tỉ lệ” f – là hệ số tỉ lệ của thời gian để có được sự phụ thuộc: $X = F(ft)$. Mặc dù hệ số tỉ lệ biến đổi từ thí nghiệm này đến thí nghiệm khác đôi khi đến 5 lần, hàm số F theo thang chuẩn thời gian vẫn được giữ không đổi trong tất cả các thí nghiệm. Hàm số F loại trừ quá trình lớn lên của hạt tinh thể, còn hệ số tỉ lệ f loại trừ số trung tâm kết tinh, biến đổi từ thí nghiệm này đến thí nghiệm khác.

Khác với bari sunfat, bạc clorua kết tủa nhanh ngay cả trong các dung dịch quá bão hoà không lớn. Davies và Jones tìm thấy giới hạn dưới của sự quá bão hoà; dưới giới hạn dưới này, các trung tâm kết tinh có lẽ nói chung không được tạo thành. Phương pháp của hai tác giả trên là quan sát tốc độ biến đổi độ dẫn điện theo thời gian như hàm số của nồng độ dung dịch, sau đó ngoại suy đến giá trị không của tốc độ biến đổi. Các tác giả chỉ rõ rằng, giá trị bão hoà giới hạn phụ thuộc vào tỷ số nồng độ của ion bạc và clorua và ở tỷ số bằng đơn vị, giá trị giới hạn đó đạt cực tiểu ở 1,32. Nhưng sử dụng phương pháp ngoại suy gây nên những nghi ngờ bởi vì tốc độ biến đổi độ dẫn điện đúng ra liên quan đến độ lớn của tinh thể chứ không phải với quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh. Bạc clorua và bạc halogenua khác thường được gọi là “*kết tủa sữa đóng cục*” (kết tủa phomat) bởi vì được tạo thành từ sự tích góp các hạt keo, còn trái lại bari sunfat lại được tạo thành từ những tinh thể riêng biệt, bất kể lúc nào nếu kết tủa từ các dung dịch loãng.

6.2 Lý thuyết cổ điển về sự tạo thành các trung tâm kết tinh

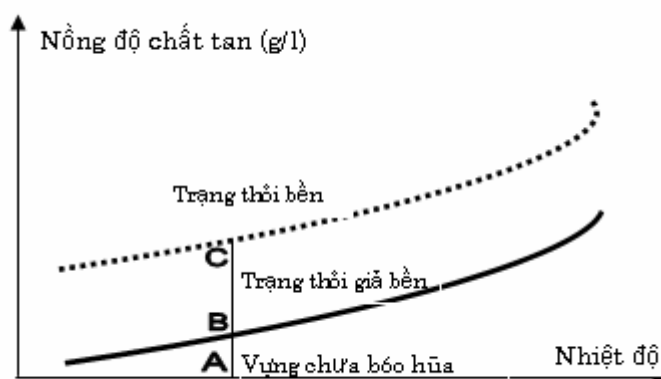
Rõ ràng là, hợp phần những hạt nhỏ của kết tủa được quyết định bởi tốc độ tương đối của 2 quá trình:

1. Quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh.
2. Quá trình lớn lên của các trung tâm kết tinh.

Theo Ostwald, dung dịch quá bão hoà có thể là giả bền nên vẫn ở trạng thái đồng thể lâu vô hạn. Cho đến khi người ta cho vào muối thích hợp với các trung tâm kết tinh. Khi sự quá bão hoà cao hơn một giá trị xác định (giới hạn giả bền) dung dịch được xem như *bền*, nghĩa là có khả năng tự kết tinh. Một số nhà bác học đầu thế kỷ 20, đặc biệt là Miers, đề nghị đưa vào cụm từ đường cong “*siêu tan*”. Nhưng trạng thái bền và giả bền là hàm số của nhiệt độ được các đường cong siêu tan phân chia thành những vùng riêng biệt. Những đường cong và những vùng như vậy được dẫn ra trên hình 6.2 và 6.3.

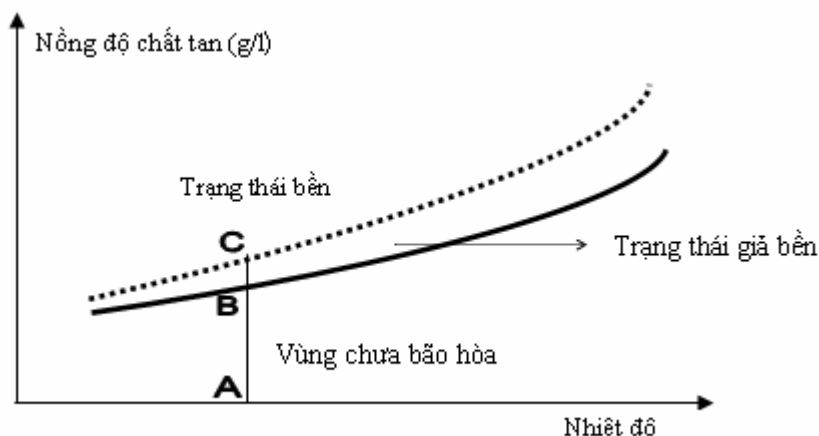
Dựa trên những quan điểm đó, có thể giải thích sự tạo thành kết tủa như sau: Nếu ở nhiệt độ A, ta tăng dần nồng độ chất bị kết tủa, ví dụ như bằng cách vừa khuấy mạnh vừa thêm dần dần chất kết tủa vào (hoặc là tăng dần nồng độ các chất kết tủa được tạo thành do một phản ứng đồng thể) thì cho đến điểm C trên đường cong siêu tan kết tủa không được tạo thành. Nếu ở thời điểm tương ứng với điểm C ta dừng thêm thuốc thử, nồng độ của nó sẽ bị hạ thấp đến điểm B trên đường cong tan. Thêm thuốc thử tiếp tục cũng không dẫn tới sự tạo thành các trung tâm kết tinh mới nếu nồng độ ở lúc đó không đạt tới điểm C. Do đó, kết tủa tạo thành khi đó phải là hạt tương đối lớn và đồng nhất về kích thước.

Nếu do thêm thuốc thử kết tủa nhanh hoặc do khuấy không đủ nhanh, nồng độ điểm ở một lúc nào đó vượt quá C thì trong quá trình kết tủa những trung tâm kết tinh mới có thể được tạo thành và do đó số hạt tăng đồng thời kích thước và độ đồng nhất của chúng giảm. Nếu những đường cong tan và siêu tan khá gần nhau như trên hình 6.3 thì hoàn toàn chắc chắn rằng khó có thể thu được kết tủa có hạt to và đồng nhất.



Hình 6.3

Đường cong quá bão hoà tương ứng với vùng giả bền hẹp



Hình 6.3

Đường cong quá bão hoà tương ứng với vùng giả bền hẹp

Nói chung, tính chất của bari sunfat tương ứng với những đường cong trên hình 6.2. Như đã nói trên đây, những dung dịch với độ quá bão hoà tương đối lớn có thể tồn tại trong thời gian khá lâu mới xuất hiện kết tủa và bari sunfat thu được từ dung dịch rất loãng thực tế bao gồm những hạt tương đối lớn và đồng nhất. Trong khi đó bạc clorua có độ tan tính theo mol/l cũng gần như thế nhưng biểu lộ khuynh hướng tạo thành dung dịch quá bão hoà khá nhỏ và những hạt sơ cấp của kết tủa và cả khi kết tủa từ dung dịch loãng cũng bị khuếch tán rất mịn.

6.3 Lý thuyết về sự tạo thành các trung tâm kết tinh Becker - Doring

Có thể xem xét quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh dưới quan điểm của nhiệt động học và động học. Những kiến giải nhiệt động học đầu tiên của Gibbs đã được Rudebush sử

dụng để giải thích sự tạo thành giọt nước từ hơi nước. Ái lực lớn lên (làm giảm năng lượng tự do bề mặt) của tập hợp phân tử cân bằng với ái lực phân li (làm lớn entropi) của trung tâm đông tụ để có được chính xác độ lớn của tập hợp là 100 phân tử. Kích thước đó của tập hợp phân tử hoặc giá trị chuẩn của trung tâm đông tụ được đặc trưng bằng năng lượng tự do cực đại xảy ra ở 1 mol, do đó những tập hợp phân tử nhỏ hơn sẽ hướng tới sự phân li, còn những tập hợp lớn hơn sẽ hướng tới sự phát triển.

Khi tạo thành các trung tâm kết tinh, về cơ bản tình huống cũng như thế nhưng còn phức tạp hơn. Trung tâm kết tinh có kích thước xác định chỉ có thể lớn lên khi đồng thời xảy ra quá trình dehidrat hóa từng phần những ion đang tham gia liên kết với trung tâm kết tinh hoặc đã nằm trong trung tâm kết tinh. Như vậy là, năng lượng của hệ thoát ra tương ứng với năng lượng mạng lưới tinh thể và năng lượng tiêu phí (quá trình không tự diễn biến) tương ứng với năng lượng dehidrat hóa. Hướng tới quá trình tăng cường sắp xếp lại khi kết tinh kèm theo quá trình giảm entropi và đồng thời xảy ra quá trình tăng entropi do mức độ mất trật tự trong chuyển động của các phân tử dung môi tăng lên. Vì vậy, có thể cho rằng, có một thông số năng lượng và một thông số entropi có khả năng làm cho hạt lớn lên và một cặp thông số tương tự như vậy có khả năng tăng cường sự phân li. Ở một kích thước chuẩn xác định của hạt, năng lượng tự do đạt giá trị cực đại.

Có thể xem quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh giống như quá trình đã trình bày trên đây với quan điểm động học.

Volmer, Werber và Becker, Doring đã xem xét quá trình tạo thành các trung tâm ngưng tụ khi chuyển một chất từ trạng thái hơi về trạng thái lỏng. Các tác giả này xem quá trình đó bao hàm một loạt các phản ứng bậc lưỡng phân tử dẫn tới sự tạo thành các tập hợp và các tập hợp này cũng trong thời gian đó có thể tự làm giảm kích thước của mình do mất đi những phân tử riêng biệt. Từ đây, tần số tạo thành các trung tâm ngưng tụ chính là tốc độ tạo thành các trung tâm ngưng tụ có kích thước chuẩn khi các tập hợp phân tử va chạm với các phân tử riêng biệt. Volmer và Werber cho rằng nồng độ của các phân tử tương ứng với một số trạng thái cân bằng. Nhưng Becker và Doring đã hoàn chỉnh thêm lý thuyết đó và cho rằng, không phải xuất hiện trạng thái cân bằng mà là trạng thái dừng. Do đó những trung tâm ngưng tụ có kích thước chuẩn phát triển nhanh và tạo thành các giọt trong lúc đó nồng độ tương ứng với trạng thái dừng thấp hơn rất đáng kể so với nồng độ nó cần phải có để tương ứng với trạng thái cân bằng nếu có.

Theo lý thuyết của Becker và Doring, tốc độ tạo thành các trung tâm ngưng tụ phụ thuộc nhiều vào nồng độ và do đó phụ thuộc vào độ bão hoà chuẩn. Kích thước chuẩn của trung tâm ngưng tụ chất lỏng thể hiện gần như đồng nhất đối với các chất khác nhau, khoảng 50 – 100 phân tử.

Để so sánh lý thuyết với thực nghiệm, người ta đã tìm được giá trị chuẩn của mức độ quá bão hoà. Giá trị chuẩn này cùng với phương trình Gibbs - Tomson đã được sử dụng để tính sức căng bề mặt của trung tâm ngưng tụ và so sánh giá trị thu được với sức căng bề mặt thông thường. Turnbull trong một trong những công trình cuối cùng của mình đã so sánh những dữ kiện thực nghiệm với lý thuyết và đã đi đến kết luận, sự phù hợp của các kết quả xấu hơn so với những gì đã được chấp nhận trên cơ sở công trình cổ điển của Volmer và Flood về sự tạo thành các trung tâm của những giọt nước nhưng không có một lý thuyết khác đã được xây

dựng tốt hơn. Khó khăn đáng kể là ở chỗ, cho đến bây giờ chưa có một lý thuyết mô tả sự phụ thuộc của biến đổi sức căng bề mặt vào biến đổi độ cong của hạt.

Becker đã sử dụng “*giả định hợp phân lân cận gần nhất*”. Giả định này kể tới sự khác nhau về số phối trí giữa các phân tử trên bề mặt và các phân tử ở bên trong tương. Trong các tập hợp phân tử nhỏ, số phối trí của các phân tử bề mặt bằng số phối trí của các ion nằm trên mặt phẳng. Theo các dữ kiện của Benson và Shuttleworth khi nghiên cứu các tương tác thứ cấp, sức căng bề mặt của các tập hợp không lớn phân tử có thể thấp hơn sức căng bề mặt phẳng 15%.

Liên quan đến các hạt rắn, vấn đề sức căng bề mặt còn phức tạp hơn nhiều do khó khăn về phương pháp đo đại lượng này ngay cả đối với các tinh thể lớn. Hơn nữa trong trường hợp này lý thuyết gần đúng của Becker cũng được sử dụng và kết quả thu được một lần nữa khẳng định rằng, kích thước chuẩn của trung tâm kết tinh có giá trị khoảng 100 ion. Từ đó cần thiết phải rút ra kết luận, tốc độ tạo thành trung tâm kết tinh là hàm bậc cao của nồng độ. Những quan điểm của Turnbull phù hợp với lý thuyết đó. Ông đã chỉ rõ rằng, thời kỳ tiếp xúc (cộng hưởng) khi kết tủa bari sunfat có đặc tính biểu kiến hơn là hiện thực; thời kỳ đó tương ứng với thời kỳ phát triển rất chậm vì bị giới hạn bởi bề mặt nhỏ. Turnbull cho rằng, trung tâm kết tinh được tạo thành ở thời điểm trộn lẫn thuốc thử ở các điểm mà ở đó nồng độ cao hơn nồng độ chuẩn để tạo thành các trung tâm kết tinh. Giá trị khác nhau của thông số quy mô (đã được nói đến trên đây) là do độ lặp lại không đạt yêu cầu của quá trình trộn lẫn. Thời kỳ cộng hưởng tương đối dài khi chất kết tủa được cung cấp một cách đồng thể có thể được giải thích nhờ lý thuyết khẳng định rằng, sự lớn lên của hạt chỉ xảy ra khi có mặt những trung tâm kết tinh lạ. Để giải thích kết quả thu được một lượng đồng nhất hạt trong kết tủa theo quan sát của O'Rourke và Johnson, chắc là phải giả thiết rằng, trong một thể tích dung dịch xác định có một lượng không đổi trung tâm kết tinh lạ không phụ thuộc vào nồng độ chất tan trong vùng dung dịch rất loãng. Những kết quả khác của những nhà nghiên cứu khác cũng được giải thích bằng những lượng trung tâm kết tinh lạ khác nhau.

6.4 Lý thuyết tạo thành các trung tâm kết tinh Christiansen - Nielsen

Christiansen và Nielsen đưa ra lý thuyết tạo thành các trung tâm kết tinh trên cơ sở giải thích thời gian của thời kỳ cộng hưởng. Hai ông cho rằng, thời kỳ cộng hưởng liên quan chặt chẽ với bậc của phản ứng tạo thành các trung tâm kết tinh. Tương tự như Becker và Doring, họ cho rằng, các tập hợp ion được tạo thành nhờ các phản ứng lưỡng phân tử cho tới khi tạo thành trung tâm có kích thước chuẩn rồi sau đó các trung tâm này tự phát triển. Nhưng vì thời kỳ cộng hưởng là hàm số bậc không cao (bậc 3 – 9) của nồng độ nên dẫn tới kết quả là, trung tâm kết tinh chuẩn chỉ bao gồm một số tương đối không lớn ion.

Johnson và O'Rourke chính xác hóa lý thuyết đó. Chú ý tới đặc điểm, nồng độ trong thời kỳ cộng hưởng được giữ hằng định, hai tác giả này đã đi đến kết luận, tốc độ tạo thành các trung tâm kết tinh cũng cần phải không đổi trong suốt thời kỳ đó. Chỉ ở cuối thời kỳ cộng hưởng mới cần chú ý tới sự lớn lên của hạt còn trong suốt thời kỳ cộng hưởng cần chú ý tới sự tạo thành trung tâm kết tinh cũng như sự phát triển của chúng. Hai ông đã rút ra một kết luận rất hay là, tổng số các trung tâm kết tinh bari sunfat khi kết tủa từ các dung dịch rất loãng không nhất thiết phụ thuộc vào nồng độ. Tổng kết đó được rút ra trên cơ sở, tốc độ tạo thành

trung tâm kết tinh tỷ lệ thuận với nồng độ theo bậc 4 và trở thành hằng định trong suốt thời kỳ cộng hưởng. Thời gian của thời kỳ cộng hưởng tỷ lệ nghịch với giá trị nồng độ theo bậc 4. Như vậy, có thể dễ dàng giải thích, số hạt hằng định trong kết tủa thu được được quan sát thấy trong thực nghiệm. Theo các số liệu của Christiansen và Nielsen, số ion trong các trung tâm kết tinh chuẩn của BaSO_4 , Ag_2CrO_4 và CaF_2 tương ứng là 8, 6 và 9. Peisach và Brescia công bố, trung tâm kết tinh chuẩn của oxalat magiê có thành phần $(\text{MgC}_2\text{O}_4)_2$.

Duke và Brown khẳng định rằng, số hạt bị kết tủa phụ thuộc vào nồng độ đầu của ion chất kết tủa. Xuất phát từ kết quả, tốc độ tạo thành các trung tâm kết tinh và tốc độ lớn lên của nó quyết định số hạt cuối cùng, các tác giả trên đã đề nghị một vài quy luật về sự phát triển và đưa ra kích thước của trung tâm kết tinh chuẩn. Và cũng trong chính công trình đó, xuất phát từ bậc không cao của sự phụ thuộc số hạt vào nồng độ các thuốc thử, một kết luận khá logic về kích thước không lớn của trung tâm kết tinh chuẩn đã được rút ra.

Nếu chấp nhận rằng, sự lớn lên của hạt xảy ra theo quy luật bậc nhất thì trung tâm chuẩn của tetraphenylasoni peclorat phải bao gồm các cặp triion, còn nếu chấp nhận sự lớn lên của hạt tuân theo quy luật bậc 2 thì trung tâm kết tinh chuẩn của chất đó phải được tạo thành từ các cặp tetraion. Rất đáng chú ý đến nhận xét cho rằng, thành phần trung tâm niken nioximat chuẩn phụ thuộc vào điều kiện, trong hai ion phản ứng, nioxim và niken, ion nào dư. Khi chấp nhận quy luật lớn lên là bậc nhất ở điều kiện dư ion nioxim, thành phần của trung tâm chuẩn tương ứng với công thức $(\text{NiNiOX})_3$. Còn khi dư ion niken, công thức tương ứng là $\text{Ni}(\text{NiOX})_3$. Thuyết của Duke và Brown cho rằng, sau khi tạo thành các trung tâm kết tinh ban đầu, những trung tâm mới sẽ không được tạo thành nữa.

Quan điểm về trung tâm chuẩn không lớn được đưa ra theo linh cảm, nó chỉ được chấp nhận trong những trường hợp khi số bậc tạo thành trung tâm kết tinh không lớn. Nhưng Turnbull bác bỏ giả thuyết cơ bản của thuyết Christiansen-Nielsen bởi vì ông ta cho rằng, sự tồn tại của trung tâm chuẩn không lớn có kích thước không phụ thuộc vào độ quá bão hoà không có một chút cơ sở lý thuyết nào cả.

Những phân tích về “trung tâm lớn” và “trung tâm nhỏ” dẫn tới vấn đề bậc lớn hay nhỏ của sự phụ thuộc tốc độ tạo thành các trung tâm vào độ quá bão hoà. Nếu sự tạo thành các trung tâm là quá trình bậc cao thì quá trình ấy chỉ xảy ra trong trường hợp nồng độ cục bộ cao hơn nồng độ chuẩn. Trong trường hợp khác, sự lớn lên của tinh thể có thể bắt đầu trên các trung tâm lạ, Turnbull đưa ra dẫn chứng sau: thường những giọt nhỏ của chất lỏng hoặc của dung dịch nước có thể chậm đông đáng kể so với lượng lớn của chính các chất lỏng ấy. Hiện tượng ấy xảy ra là do ít khả năng có, dù chỉ là một trung tâm lạ trong một giọt nhỏ chất lỏng. Chắc chắn là, trên cơ sở nghiên cứu kỹ dạng đường cong độ dẫn điện trong thời kỳ lớn lên của tinh thể cũng có thể rút ra kết luận rõ ràng về cơ chế kết tinh. Nhưng cả hai thuyết đều giống nhau ở điểm là, trong suốt thời kỳ cộng hưởng, sự lớn lên của các mầm ban đầu chậm chạp và chỉ ở cuối giai đoạn đó phần lớn các ion tự do mới tách khỏi dung dịch.

Chương 7

Phân tích trọng lượng

7.1 Mở đầu

Phân tích trọng lượng dựa trên phép đo trọng lượng của hợp chất có thành phần đã biết, liên quan về mặt hóa học với cấu tử cần xác định. Có hai nhóm các phương pháp phân tích trọng lượng: nhóm các phương pháp kết tủa và nhóm các phương pháp chưng cất. Trong nhóm các phương pháp kết tủa, cấu tử cần xác định tham gia vào phản ứng hóa học với thuốc thử tạo thành sản phẩm ít tan; sau đó lọc và thực hiện những động tác cần thiết khác và cuối cùng cân kết tủa rắn có thành phần hóa học đã biết. Trong nhóm các phương pháp chưng cất, cấu tử cần xác định được tách ra khỏi mẫu ở dạng khí: trong trường hợp này, phép phân tích hoặc là dựa trên phép xác định trọng lượng chất đã được cất ra, hoặc là dựa trên phép xác định trọng lượng chất còn lại. Chúng ta sẽ chủ yếu xem xét phương pháp kết tủa bởi vì phương pháp này thường được sử dụng.

7.2 Tính kết quả theo dữ kiện phân tích trọng lượng

Phương pháp phân tích trọng lượng bao gồm hai phép đo thực nghiệm: cân mẫu và cân sản phẩm đã biết thành phần hóa học, thu được từ lượng mẫu đó. Trên cơ sở của những dữ kiện đó, bằng những phép tính đơn giản, ta thường thu được hàm lượng theo phần trăm của cấu tử cần xác định.

Nếu A là cấu tử cần xác định thì có thể viết:

$$\%A = \frac{\text{Trọng lượng A}}{\text{Trọng lượng mẫu}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

Thông dụng hơn cả là không đo trực tiếp trọng lượng của A. Thay thế cho động tác đó người ta tách và cân chất hoặc chứa A hoặc liên quan về mặt hóa học với A. Trong trường hợp nào đi nữa cũng cần dùng hệ số chuyển để tính trọng lượng của A tương ứng với trọng lượng kết tủa. Có thể thấy rõ bản chất của hệ số chuyển một cách thuận tiện qua những ví dụ sau:

Ví dụ 1: Có bao nhiêu gam Cl chứa trong 0,2040 g kết tủa AgCl?

Từ công thức rõ ràng là:

$$\text{Số mol AgCl} = \frac{1}{2} \text{ số mol Cl}_2;$$

vì

$$\text{Số mol AgCl} = \frac{0,2040}{\text{Khối lượng phân tử AgCl}} = \frac{1}{2} \text{ số mol Cl}_2$$

nên:

$$\begin{aligned} \text{Trọng lượng của Cl} &= 0,2040 \frac{1/2 \text{ trọng lượng phân tử Cl}_2}{\text{Trọng lượng phân tử AgCl}} \\ &= 0,2040 \frac{35,45}{143,3} = 0,2040 \cdot 0,2474 = 0,0505 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Trọng lượng AlCl_3 tương ứng với 0,2040 g AgCl bằng bao nhiêu?

Chúng ta biết rằng, từ mỗi phân tử AlCl_3 thu được 3 phân tử AgCl .

$$\text{Do đó: số phân tử AlCl}_3 = \frac{1}{3} \text{ số phân tử AgCl} = \frac{1}{3} \frac{0,2040}{\text{Trọng lượng phân tử AgCl}}$$

Thực hiện những phép tính tương tự như đã mô tả trên chúng ta được:

$$\begin{aligned} \text{Trọng lượng AlCl}_3 &= 0,2040 \frac{\text{Trọng lượng phân tử AlCl}_3}{3 \text{ trọng lượng phân tử AgCl}} \\ &= 0,2040 \frac{133,3}{3 \times 143,3} = 0,0633 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Chúng ta nhận thấy sự giống nhau của những phép tính đã dẫn. Trong cả hai ví dụ, trọng lượng của một chất được diễn tả qua tích số trọng lượng đã biết của một chất khác với tỷ số trọng lượng phân tử tương ứng với hai chất đó. Tỷ số đó được gọi là hệ số chuyển. Trong ví dụ thứ hai, cần phải nhân trọng lượng phân tử của bạc clorua với 3 để làm cho lượng clorua ở tử số và mẫu số của hệ số chuyển bằng nhau.

Ví dụ 3: Có thể thu được bao nhiêu gam Fe_2O_3 từ 1,63 g Fe_3O_4 ? Hãy tìm hệ số chuyển K.

Trong trường hợp này cần thiết phải giả thiết rằng, Fe_3O_4 chuyển định lượng thành Fe_2O_3 và có hoàn toàn đủ oxi để chuyển:



Chúng ta thấy rằng, từ một mol Fe_3O_4 thu được $3/2$ mol Fe_2O_3 . Như vậy, số mol Fe_2O_3 lớn hơn số mol Fe_3O_4 $3/2$ lần hoặc là:

Số mol $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3/2$ số mol Fe_3O_4 ;

$$\frac{\text{Trọng lượng } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{3}{2} \frac{\text{Trọng lượng } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\text{Trọng lượng } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2} \frac{\text{Trọng lượng } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_3\text{O}_4} \times \text{trọng lượng phân tử } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Sau khi biến đổi ta có:

$$\text{Trọng lượng } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{trọng lượng } \text{Fe}_3\text{O}_4 \times \frac{3 \text{ Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_3\text{O}_4}$$

và thay các giá trị bằng số ta được:

$$\text{Trọng lượng } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,63 \frac{3 \times 159,7}{2 \times 231,5} = 1,687 = 1,69 \text{ g}$$

Trong ví dụ này:

$$\text{Hệ số chuyển} = \frac{3 \text{ Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ Trọng lượng phân tử } \text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,035.$$

Trong trường hợp tổng quát, hệ số chuyển K được xác định như sau:

$$\text{Hệ số chuyển} = \frac{a \text{ Trọng lượng phân tử của chất cần xác định}}{b \text{ Trọng lượng phân tử của chất được cân}}.$$

Ở đây a và b là những hệ số nguyên không lớn, cần phải nhân trọng lượng phân tử với những số này để cho số mol trong tử số và mẫu số tương đương về mặt hóa học.

Bây giờ có thể hình dung phương trình (7.1) dưới dạng thuận tiện hơn cho việc vận dụng thực tế:

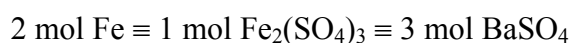
$$\%A = \frac{\text{Trọng lượng} \left(\frac{a \text{ Trọng lượng phân tử của chất cần xác định}}{b \text{ Trọng lượng phân tử của chất được cân}} \right)}{\text{Trọng lượng cân}} \times 100$$

Một số hệ số chuyển được dẫn ra ở bảng 7.1. Trong phần lớn các số tra cứu hóa học đều có các bảng các hệ số chuyển và logarit của chúng.

Bảng 7.1 Những ví dụ điển hình về hệ số chuyển

Chất cần xác định	Dạng cân	Hệ số chuyển
In	In_2O_3	$\frac{2 \times \text{Trọng lượng mol In}}{\text{Trọng lượng mol In}_2\text{O}_3}$
HgO	$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$	$\frac{5 \times \text{Trọng lượng mol HgO}}{\text{Trọng lượng mol Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$
I	$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$	$\frac{2 \times \text{Trọng lượng mol I}}{\text{Trọng lượng mol Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$
K_3PO_4	K_2PtCl_6	$\frac{2 \times \text{Trọng lượng mol K}_3\text{PO}_4}{3 \times \text{Trọng lượng mol K}_2\text{PtCl}_6}$

Ví dụ 4: Chúng ta xem xét phép xác định gián tiếp sắt trong sắt (III) sunfat bao gồm phép kết tủa và phép cân bari sunfat. Trong trường hợp này ở tử số và mẫu số của công thức hệ số chuyển không có nguyên tố chung và chúng ta phải tìm một cách khác để diễn tả sự tương đương hóa học giữa các đại lượng đó. Chúng ta nhận thấy rằng:



Hệ số chuyển để tính toán phần trăm hàm lượng sắt sẽ được diễn tả như sau:

$$\text{Hệ số chuyển} = \frac{2 \times \text{Trọng lượng mol Fe}}{3 \times \text{Trọng lượng mol BaSO}_4}$$

Như vậy, mặc dù hợp chất đứng trong công thức để tính hệ số chuyển không có liên quan trực tiếp qua nguyên tố chung, chúng ta vẫn có thể xác định sự tương đương của chúng, khi biết quan hệ hợp thức giữa chúng.

Chúng ta minh họa việc áp dụng hệ số chuyển để tính kết quả phân tích qua những ví dụ sau đây:

Ví dụ 5: Người ta nung 0,703 g một sản phẩm đã được rửa sạch để phá hủy chất hữu cơ. Sau đó chế hóa phần còn lại bằng HCl nóng để chuyển P thành H_3PO_4 . Kết tủa phát phát dưới dạng $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bằng cách thêm Mg^{2+} vào và trung hoà tiếp theo bằng dung dịch nước của NH_3 . Sau khi rửa và lọc, kết tủa chuyển thành $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bằng cách nung ở 1000°C . Trọng lượng của kết tủa thu được là 0,432 g. Hãy tính hàm lượng phần trăm P trong mẫu:

$$\%P = \frac{0,432 \left(\frac{2 \times \text{Trọng lượng mol P}}{\text{Trọng lượng mol Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \right)}{0,703} \times 100$$

$$= \frac{0,432 \times 0,2783 \times 100}{0,703} = 17,1$$

Vi dụ 6: Ở nhiệt độ cao natri oxalat chuyển thành cacbonat:



Khi nung 1,3906 g natri oxalat bản thu được trọng lượng chất còn lại là 1,1436 g. Hãy xác định độ tinh khiết của mẫu.

Trong trường hợp đã cho cần giả thiết rằng sự khác nhau giữa trọng lượng ban đầu và trọng lượng cuối cùng tương ứng với sự mất oxit cacbon khi nung. Đo lường mất đi đó là cơ sở của phép phân tích. Từ phương trình phản ứng chúng ta thấy rằng:

$$\text{Số mol CO} = \text{số mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Như vậy:

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \frac{\text{Trọng lượng CO} \frac{\text{Trọng lượng mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Trọng lượng mol CO}}}{\text{Trọng lượng cân}} \times 100 \\ &= \frac{(1,3906 - 1,1436) \times 4,784 \times 100}{1,3906} = 84,97 \end{aligned}$$

Vi dụ 7: Người ta đốt 0,2795 g mẫu thuốc trừ sâu chỉ chứa lindan $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ (trọng lượng mol = 290,8) và DDT $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ (trọng lượng mol = 354,5) trong dòng oxi trong ống thạch anh và sản phẩm (CO_2 , H_2O và HCl) được cho qua dung dịch NaHCO_3 . Sau khi axit hóa, tách Cl^- ra khỏi dung dịch dưới dạng AgCl có trọng lượng 0,7161 g. Hãy tính hàm lượng phần trăm lindan và DDT trong mẫu.

Ở đây có hai ẩn số, do đó chúng ta cần thiết lập hai phương trình độc lập và giải chung:

$$\text{Trọng lượng C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + \text{trọng lượng C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 0,2795 \text{ g và}$$

$$\text{Trọng lượng AgCl từ C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + \text{trọng lượng AgCl từ C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 0,7161 \text{ g}$$

hoặc:

$$\text{Trọng lượng C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 \cdot 2,957 + \text{trọng lượng C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 \cdot 2,021 = 0,7161$$

Chúng ta thay trọng lượng của $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ rút ra từ phương trình thứ nhất:

$$2,957 \cdot \text{trọng lượng C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + 2,021(0,2795 - \text{trọng lượng C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6) = 0,7161$$

Từ đó, trọng lượng $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 = 0,1616 \text{ g và}$

$$\% \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 = \frac{0,1616}{0,2795} \times 100 = 57,82 ;$$

$$\% \text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 42,18.$$

7.3 Tính chất của kết tủa và chất tạo kết tủa

Chất tạo kết tủa lý tưởng trong phân tích trọng lượng cần phải phản ứng với cấu tử cần xác định, tạo kết tủa thỏa mãn các điều kiện sau:

1. Có độ tan đủ thấp để có thể bỏ qua sự mất đi do độ tan.
2. Dễ lọc và dễ rửa các chất bẩn kèm theo.
3. Không bị tác dụng của môi trường xung quanh và có thành phần đã biết sau khi sấy khô hoặc sau khi nung nếu cần thiết.

Chỉ có số rất ít kết tủa và chất tạo kết tủa thỏa mãn tất cả các yêu cầu đó, do đó nhà hóa học thường phải sử dụng những sản phẩm hoặc phản ứng còn xa mới đạt tiêu chuẩn lý tưởng để phân tích.

Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa đã được xét trong **chương 5**. Bây giờ chúng ta cần bàn luận, làm thế nào để thu được kết tủa tinh khiết và dễ lọc.

7.5.1 Tính dễ lọc và độ tinh khiết của kết tủa

Kích thước hạt của tương rắn quyết định tính dễ lọc và tính dễ tinh chế. Giữa kích thước hạt và tính dễ lọc có mối quan hệ trực tiếp. Kết tủa hạt lớn dễ bị các vật liệu xộp giữ lại; điều đó đảm bảo lọc nhanh. Khi phải lọc kết tủa nhỏ, phân tán phải dùng giấy lọc mịn và do đó tốc độ lọc bị giảm xuống. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ tinh khiết của kết tủa còn phức tạp hơn. Thường khi tăng kích thước hạt kèm theo sự giảm độ bẩn của kết tủa.

Để nói tới vấn đề độ tinh khiết của kết tủa, chúng ta sẽ dùng từ cộng kết. Danh từ đó đặc trưng cho quá trình kéo vào kết tủa những cấu tử, trong điều kiện thường cùng tồn tại trong dung dịch. Sinh viên cần hình dung rõ ràng rằng sự làm bẩn kết tủa do các chất có tích số tan đã đạt tới, đúng ra không phải là hiện tượng cộng kết.

Những yếu tố quyết định kích thước hạt kết tủa. Kích thước hạt kết tủa khác nhau rất nhiều tùy thuộc vào cấu trúc và điều kiện tạo thành nó. Ở một đầu của thang kích thước là hệ keo. Những hạt riêng biệt của hệ này nhỏ đến mức không thể phân biệt được bằng mắt thường (bán kính $10^{-6} - 10^{-4}$ mm). Những hạt như vậy không kết tủa được từ dung dịch và không giữ lại được bằng các giấy lọc thông thường. Ở một đầu khác của thang là những hạt kích thước cỡ một vài chục milimet. Hệ không bền theo thời gian chứa những hạt đó phân bố trong pha lỏng được gọi là huyền phù tinh thể. Những hạt huyền phù tinh thể nhanh chóng lắng xuống và dễ lọc.

Khi chuyển từ keo sang tinh thể điển hình không có một sự biến đổi đột ngột nào về tính chất vật lý, chỉ tùy thuộc vào kích thước hạt ở tương rắn. Trong thực tế tồn tại những kết tủa có tính chất trung gian điển hình. Nhưng có thể dễ dàng sắp xếp phần lớn kết tủa vào loại tinh keo chiếm ưu thế hoặc vào loại tinh tinh thể chiếm ưu thế. Như vậy, mặc dù tính không triệt để của cách phân loại đó vẫn có thể sử dụng thành công cho phần lớn tương rắn.

Mặc dù hiện tượng kết tủa đã từ lâu thu hút sự chú ý của các nhà hóa học, nhiều vấn đề quan trọng có liên quan đến cơ chế của quá trình vẫn còn chưa hoàn toàn sáng tỏ (xem chương 6). Và lại có thể xem, kích thước hạt ở tương rắn được tạo thành một phần được quyết định bởi những điều kiện thực nghiệm đã được thiết lập như nhiệt độ, độ tan trong môi trường đã cho, nồng độ và tốc độ khuấy thuốc thử. Có thể giải thích ảnh hưởng của các yếu tố này, trong mỗi trường hợp một cách định tính. Khi giả thiết rằng kích thước hạt gắn liền với một trong các tính chất của hệ gọi là tính quá bão hoà tương đối.

$$\text{Tính quá bão hoà tương đối} = \frac{Q - S}{Q} \quad (7.2)$$

ở đây Q là nồng độ chất tan ở một thời điểm nào đó; S là độ tan của nó lúc cân bằng.

Lý thuyết quá bão hoà tương đối và ảnh hưởng của nó đến kích thước hạt gắn liền với tên tuổi của Phôn Veimarn. Từ lý thuyết của Veimarn, người ta rút ra được những điều kiện cơ bản để thu được kết tủa với kích thước hạt thoả mãn yêu cầu. Quá trình kết tủa được nghiên cứu chi tiết hơn trên cơ sở các lý thuyết khác nhau.

Trong quá trình tạo thành kết tủa ít tan, sự thêm mỗi phần chất tạo kết tủa dẫn tới sự quá bão hoà chớp nhoáng của dung dịch (nghĩa là $Q > S$). Trong phần lớn trường hợp trạng thái không bền đó, qua một thời gian ngắn sẽ bị phá hủy do tạo thành kết tủa. Những quan sát thực nghiệm chỉ rõ rằng, kích thước hạt của kết tủa thu được tỷ lệ nghịch với hiện tượng quá bão hoà tương đối trung bình sau khi thêm mỗi phần thuốc thử. Như thế là, nếu $(Q - S)/S$ lớn, kết tủa biểu lộ khuynh hướng tạo thành keo; nếu tỷ số đó nhỏ thì sẽ thu được tương rắn tinh thể.

Cơ chế tạo kết tủa. Để giải thích ảnh hưởng của hiện tượng quá bão hoà tương đối đến kích thước hạt, chúng ta tách quá trình kết tủa thành hai giai đoạn: giai đoạn tạo thành các trung tâm kết tinh và giai đoạn lớn lên của hạt. Kích thước hạt của chất vừa mới kết tủa được quyết định bởi sự kiện là, giai đoạn nào trong hai giai đoạn đó chiếm ưu thế.

Sự tạo thành các trung tâm kết tinh là quá trình hợp nhất một số cực tiểu ion hoặc phân tử (có thể đến bốn năm cả thủy) để tạo thành tương thứ hai bền vững. Sự kết tủa tiếp theo có thể được thực hiện hoặc là bằng cách tạo thành những trung tâm mới hoặc là bằng cách chuyển kết tủa đến những mầm tinh thể đã được tạo thành. Nếu sự kết tủa xảy ra theo con đường thứ nhất là chủ yếu thì kết tủa thu được là số lớn các hạt nhỏ; nếu quá trình lớn lên của tinh thể chiếm ưu thế thì sẽ thu được số nhỏ các hạt lớn.

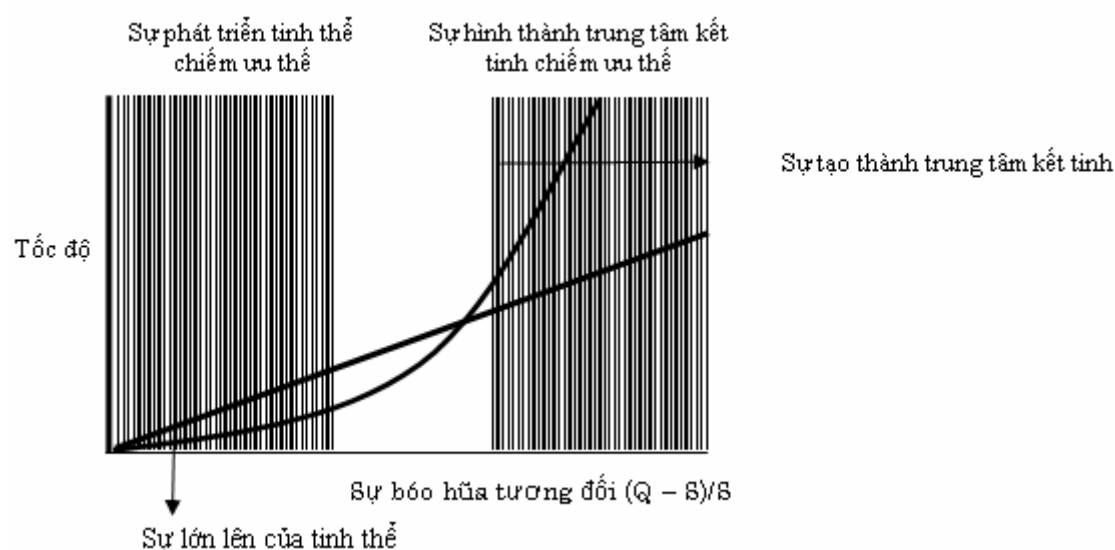
Giả thiết rằng tốc độ tạo thành các trung tâm kết tinh tăng với sự tăng của quá trình quá bão hoà tương đối theo quy luật hàm số mũ, trong khi đó tốc độ lớn lên của hạt lại liên quan với thông số đó bằng quan hệ gần như tuyến tính:

$$\text{Tốc độ tạo thành mầm} = k_1 \left(\frac{Q-S}{Q} \right)^n$$

ở đây n khoảng 4 và:

$$\text{Tốc độ lớn lên của hạt} = k_2 \left(\frac{Q-S}{Q} \right).$$

Thường k_2 lớn hơn k_1 , do đó khi sự quá bão hoà tương đối thấp thì quá trình phát triển tinh thể chiếm ưu thế. Nếu sự quá bão hoà lớn, nhờ đặc tính hàm số mũ, quá trình tạo trung tâm kết tinh có thể thực tế lấn át quá trình lớn lên của hạt. Hình 7.1 minh họa hiện tượng đó.



Hình 7.1

Ảnh hưởng của hiện tượng quá bão hòa tương đối đến quá trình kết tủa

Sự điều chỉnh kích thước hạt. Sự nâng nhiệt độ (để tăng S), sự pha loãng dung dịch để giảm Q và sự thêm chất tạo kết tủa chậm trong điều kiện khuấy mạnh (để giảm giá trị Q trung bình) là những điều kiện thực nghiệm cho phép làm cho độ quá bão hoà giảm đến cực tiểu và đó cũng chính là những điều kiện để thu được kết tủa tinh thể.

Để tăng kích thước hạt kết tủa có độ tan phụ thuộc vào pH môi trường, thường người ta làm tăng S trong quá trình kết tủa. Ví dụ, để thu được những tinh thể canxi oxalat lớn, dễ lọc, phần chủ yếu của kết tủa cần được tạo thành trong dung dịch axit, khi đó muối tan khá. Ở cuối quá trình kết tủa người ta thêm chậm dung dịch amoniac đến pH mà ở đó xảy ra sự tách định lượng canxi oxalat. Kết tủa được tạo thành ở giai đoạn đó được chuyển lên những hạt rắn đã được tạo thành.

Làm việc với kết tủa tinh thể thuận lợi hơn so với kết tủa vô định hình. Vì nguyên nhân đó, quá trình lớn lên của tinh thể thường được ưa thích hơn quá trình tạo những trung tâm kết

ting mới trong quá trình kết tủa. Nhưng nếu độ tan S của kết tủa rất nhỏ, để tránh hiện tượng quá bão hoà chớp nhoáng tương đối lớn trong khi khuấy dung dịch thực tế là không có khả năng. Ví dụ, trong những điều kiện phân tích hidroxit sắt (III), nhôm, crom (III) và cả sunfua của phần lớn kim loại nặng, do độ tan của chúng nhỏ nên chỉ có thể thu được ở trạng thái keo. Các halogenua bạc cũng thuộc loại kết tủa này (nhân tiện cũng cần nói, ở ví dụ bạc clorua, những thiếu sót của thuyết quá bão hoà tương đối được thấy rõ, kết tủa thường được tạo thành ở dạng keo; trong khi đó độ tan của nó khác biệt không đáng kể độ tan của các hợp chất khác đã biết, ví dụ như bari sunfat lại thường được tạo thành ở dạng tinh thể).

7.5.2 Kết tủa vô định hình

Những hạt keo riêng biệt nhỏ đến mức không giữ được khi lọc, chuyển động Braou cũng cản trở sự kết tủa chúng từ dung dịch nhờ tác dụng của trọng lực (sự lắng đọng). May mắn là có thể làm đông tụ hoặc là làm lớn lên những hạt của phần lớn hệ keo và khi đó trọng lượng không phải là tinh thể lắng xuống nhanh và dễ lọc.

Sự đông tụ keo là quá trình đông tụ được làm nhanh lên khi đun nóng, khuấy và thêm chất điện li. Để hiểu tác dụng của những yếu tố đó cần thiết phải phân tích nguyên nhân tính bền vững của những hệ keo.

Do sự hấp phụ trên bề mặt của mình những cation hoặc anion nên mỗi hạt keo đều mang điện tích dương hoặc âm. Có thể dễ dàng theo dõi bằng thực nghiệm sự có mặt của điện tích bằng cách quan sát sự điện chuyển hạt dưới tác dụng của dòng điện một chiều.

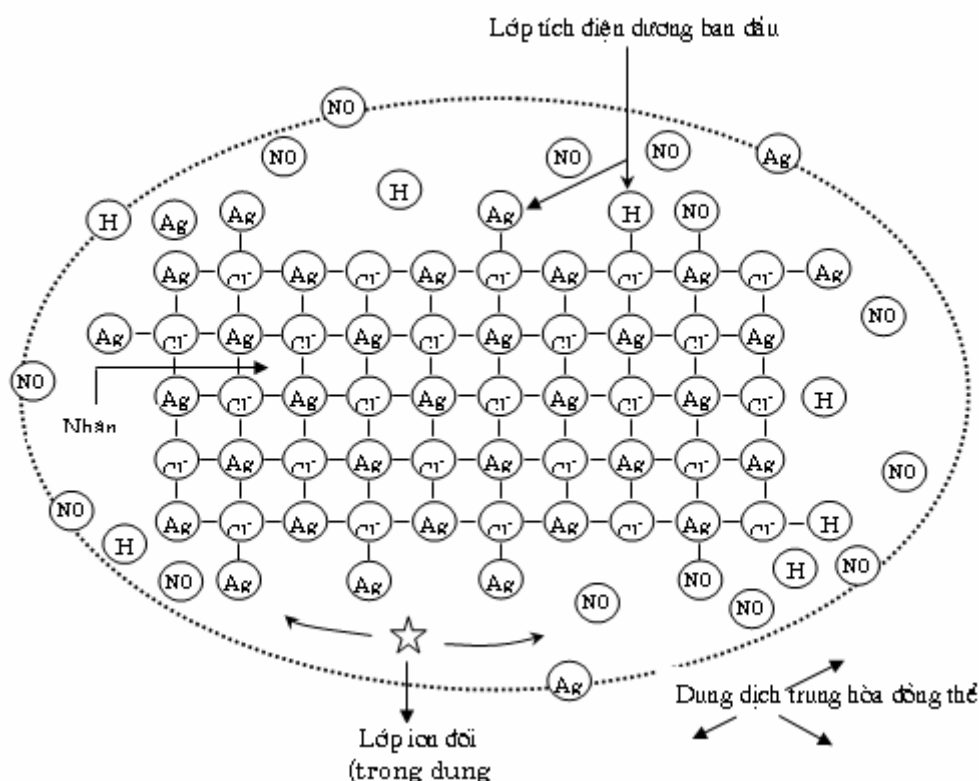
Sự hấp phụ các ion trên kết tủa rắn có cấu trúc ion được gây nên bởi chính những lực tạo ra sự phát triển tinh thể. Như ion bạc phân bố trên bề mặt hạt bạc clorua mang một phần điện tích không được bù trừ. Những ion tích điện âm bị kéo về phía những phần đó bởi chính những lực giữ ion clorua trong mạng lưới bạc clorua. Những ion clorua trên bề mặt hạt thể hiện tác dụng tương tự lên cation có mặt trong dung dịch.

Bản chất và giá trị điện tích của hạt keo phụ thuộc một cách phức tạp vào một loạt yếu tố. Nhưng đối với những hệ keo đáng chú ý trên quan điểm phân tích thì có thể dễ dàng dự đoán, những chất nào sẽ bị hấp phụ và do đó xác định được điện tích của hạt khi sử dụng quy luật thực nghiệm. Những ion tham gia vào thành phần mạng lưới tinh thể thường bị hấp phụ mạnh hơn so với những ion lạ. Ví dụ, hạt bạc clorua sẽ tích điện dương trong dung dịch chứa dư ion bạc nhờ sự hấp phụ ưu tiên ion đó. Do nguyên nhân đó nó sẽ mang điện tích âm khi dư ion clorua. Rất lý thú nhận xét rằng những hạt bạc clorua tạo thành khi xác định trọng lượng clorua, ban đầu mang điện tích âm và sau khi thêm dư chất kết tủa trở thành điện tích dương.

Mức độ hấp phụ tăng lên nhanh với sự tăng nồng độ ion hấp phụ. Nhưng cuối cùng bề mặt của mỗi hạt được bão hoà, trong điều kiện đó sự tăng tiếp tục nồng độ hoặc là không ảnh hưởng đến mức độ hấp phụ hoặc là ảnh hưởng rất không đáng kể.

Trên hình 7.2 dẫn ra hình ảnh diễn tả bằng sơ đồ hạt keo bạc clorua trong dung dịch chứa dư ion bạc. Những ion bạc liên kết trực tiếp với bề mặt tạo thành lớp hấp phụ thứ nhất. Xung quanh hạt tích điện tạo thành một lớp đối ion, trong đó chứa lượng dư ion âm để làm trung

hoà điện tích của các ion dương bị hấp phụ trên bề mặt. Lớp ion đối được tạo thành dưới tác dụng của lực tĩnh điện.



Hình 7.2

Hạt keo AgCl trong dung dịch AgNO₃

Những ion bị hấp phụ đầu tiên và những ion đối của chúng nằm trong dung dịch tạo thành lớp điện kép quyết định độ bền vững của hệ keo. Nhờ sự có mặt của lớp đó, những hạt keo đẩy lẫn nhau, lực hút giữa các hạt với nhau không đủ lớn để thắng lực đẩy của lớp điện kép. Muốn làm đông tụ keo cần phải làm giảm lực đẩy đến cực tiểu.

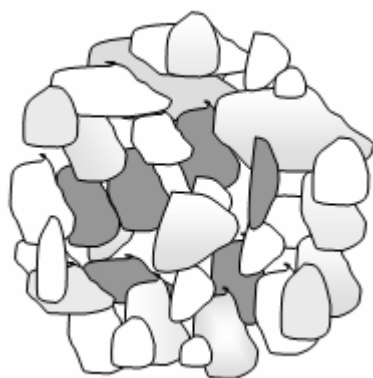
Để dàng chỉ ra ảnh hưởng của lớp điện kép đến độ bền của hệ keo ở ví dụ kết tủa ion clorua bằng ion bạc. Ở đầu quá trình kết tủa, khi thêm bạc nitrat vào, bạc clorua được tạo thành ở điều kiện nồng độ ion clorua cao, do đó trên những hạt bạc clorua xuất hiện điện tích âm cao. Kích thước của lớp điện tích dương của ion đối bao quanh mỗi hạt cần phải tương đối lớn và chứa một lượng ion dương, ví dụ ion hiđro hoặc natri, đủ để trung hoà điện tích âm của hạt. Sự đông tụ trong những điều kiện đó không xảy ra. Theo mức độ thêm ion bạc, điện tích của hạt thấp dần vì nồng độ của ion clorua bị giảm xuống và số hạt tăng lên, tác dụng đẩy của lớp điện kép khi đó giảm xuống. Khi thêm đủ lượng thuốc thử ta quan sát thấy sự đông tụ keo xảy ra nhanh chóng. Khi đó số ion clorua bị hấp phụ trên hạt bị giảm nhanh và lớp điện kép bị giảm xuống đến mức là những hạt riêng biệt có thể tiến gần lại nhau đến khoảng cách mà ở đó có khả năng xảy ra sự kết tụ. Đáng chú ý là quá trình kết tụ là thuận nghịch, khi thêm dư nhiều ion bạc, sự tạo keo lại một lần nữa xảy ra. Tất nhiên điện tích của lớp điện kép bây giờ biến đổi vì lớp ion đối tích điện âm.

Sự đông tụ thường xảy ra khi đun nóng trong một thời gian ngắn, đặc biệt là kèm theo khuấy. Sự nâng nhiệt độ làm giảm sự hấp phụ và do đó làm giảm điện tích chung của hạt; ngoài ra các hạt có được năng lượng động học đủ để vượt qua hàng rào ngăn cản chúng tiến gần lại nhau.

Sự làm tăng nồng độ chất điện li trong dung dịch bằng cách thêm hợp chất có đặc tính ion thích hợp là phương pháp đông tụ hiệu quả hơn. Trong trường hợp này, để trung hoà điện tích của hạt đòi hỏi một thể tích nhỏ dung dịch chứa ion tích điện ngược dấu. Do sự thêm chất điện li gây nên sự bóp méo lớp ion đôi và do kết quả đó điện tích trên bề mặt hạt được trung hoà hoàn toàn hơn. Sự hạ thấp điện tích hiệu dụng dẫn tới sự xích lại gần nhau của các hạt.

Cộng kết trên kết tủa vô định hình. Những kết tủa vô định hình bị làm bản chủ yếu do cộng kết theo cơ chế hấp phụ. Đối với những kết tủa tinh thể những dạng cộng kết khác là đặc trưng.

Kết tủa vô định hình gồm những hạt có cấu trúc không trật tự tạo thành khối rỗng, xốp. Kết tủa đó có bề mặt bên trong lớn nằm tiếp xúc với nước cái (xem hình 7.3). Bề mặt đó giữ phần lớn ion đã bị hấp phụ ban đầu trên bề mặt những hạt keo không đông tụ. Mặc dù lớp ion đôi bao quanh hạt keo ban đầu, nói đúng ra là một phần của dung dịch, nên cần nói rằng để bảo đảm tính trung hoà điện của hệ trong quá trình đông tụ và lọc cần phải giữ một lượng tương đối ion đủ lớn ở gần các hạt (lớp chất lỏng bao quanh nó). Do kết quả của sự hấp phụ, các chất trong những điều kiện đã cho đáng lẽ phải tồn tại trong dung dịch lại rơi vào kết tủa và làm bản bề mặt.



Hình 7.3

Cấu tạo của kết tủa vô định hình

Sự peptit hóa keo. Peptit hóa là quá trình làm cho keo đã đông tụ lại được chuyển thành trạng thái khuếch tán ban đầu. Hiện tượng peptit hóa thường được quan sát thấy khi rửa kết tủa vô định hình bằng nước tinh khiết. Mặc dù rửa không phải là phương pháp có hiệu quả để tách chất bản, hơn nữa nó còn dẫn tới sự tách chất điện li làm đông tụ từ lớp chất lỏng nằm tiếp xúc với tương rắn. Theo mức độ tách chất điện li, kích thước của lớp ion đôi được tăng lên. Lực đẩy gây nên sự tạo thành keo được phục hồi và các hạt được tách ra từ khối đã được

đông tụ. Chất lỏng rửa trở nên đục bởi vì những hạt khuếch tán lại một lần nữa đi qua giấy lọc.

Khi làm việc với những kết tủa keo, nhà hóa học phải đụng chạm tới một tình huống khó xử: cần phải làm sạch kết tủa khỏi các chất bẩn nhưng đồng thời không làm mất đi một phần kết tủa do hiện tượng peptit hóa. Có thể giải quyết tình huống khó xử đó bằng cách chọn đúng chất lỏng rửa cho kết tủa vô định hình. Thường người ta sử dụng dung dịch chất điện li bay hơi, nó được tách ra khi nung nóng tiếp theo. Ví dụ, thường rửa bạc clorua bằng dung dịch axit nitric loãng. Kết tủa đã rửa còn nhiễm bẩn nhiều axit nhưng điều đó không ảnh hưởng đến kết quả phân tích bởi vì axit nitric bay hơi khi sấy kết tủa ở 110°C.

Tách định lượng kết tủa vô định hình.

Thường khi khuấy, kết tủa vô định hình được tạo thành từ dung dịch nóng có đủ chất điện li để đông tụ keo. Trong nhiều trường hợp, để hoàn thiện những tính chất vật lý của kết tủa đông tụ tương rắn, người ta giữ kết tủa tiếp xúc với dung dịch nóng mà từ đó quá trình kết tủa được tiến hành. Trong thời gian của quá trình được gọi là già hóa đó, chắc là nước liên kết yếu được tách ra từ kết tủa và do đó kết tủa trở thành mịn hơn và dễ lọc hơn.

Khi lọc kết tủa người ta rửa bằng dung dịch loãng chất điện li bay hơi. Những ion bị hấp phụ trước ít bị tách ra khi rửa bởi vì chúng liên kết chặt với chất kết tủa rắn. Nhưng giữa những ion đối trong kết tủa và một trong những ion của chất lỏng rửa có thể trao đổi. Khi kể tới tất cả những điều đó, khó mà hy vọng rằng kết tủa không bị bẩn đến mức độ nào đó thậm chí cả ngay sau khi rửa tích cực. Sai số phân tích do nguyên nhân đó có thể dao động từ $(1 - 2) \cdot 10^{-4}\%$ (ví dụ như bạc nitrat cộng kết trên bạc clorua) đến những đại lượng không thể chấp nhận được (ví dụ như hidroxit các kim loại nặng cộng kết trên oxit hydrat hóa sắt hóa trị ba hoặc nhôm).

Kết tủa lại là biện pháp hiệu quả nhất để làm giảm hấp phụ. Trong trường hợp này người ta hoà tan kết tủa đã được lọc và kết tủa lại một lần nữa. Như thường lệ, kết tủa thu được ngay từ đầu chỉ chứa một phần nhỏ lượng chất bẩn tổng quát tồn tại ban đầu. Do đó, nồng độ hỗn hợp bẩn trong dung dịch thu được khi hoà tan kết tủa sẽ nhỏ hơn rất rõ rệt so với nồng độ chất bẩn trong dung dịch ban đầu. Khi lặp lại động tác kết tủa có thể mong đợi sự hấp phụ thấp. Kết tủa lại làm kéo dài đáng kể động tác phân tích, nhưng mặc dù vậy, động tác ấy hầu như không thể tránh khỏi đối với những kết tủa như hidroxit sắt (III) và nhôm có khuynh hướng hấp phụ đặc biệt lớn các hidroxit các kim loại nặng như kẽm, cadimi và mangan.

7.5.3 Những kết tủa tinh thể

Chế hóa các kết tủa tinh thể nói chung dễ hơn so với kết tủa vô định hình. Trong trường hợp này có thể điều chỉnh kích thước hạt kết tủa đến một mức độ nhất định. Như vậy, nhà hóa học có thể điều khiển những tính chất vật lý và độ tinh khiết của kết tủa thông qua những điều kiện thực nghiệm.

Những biện pháp làm cho hạt lớn và nâng cao tính dễ lọc của kết tủa: Theo thường lệ, có thể làm tăng kích thước hạt kết tủa tinh thể khi giữ trạng thái quá bão hòa tương đối trong quá

trình kết tủa ở mức độ thấp. Như đã thấy trên hình 6.2, có thể đạt tới điều đó bằng cách hạ thấp Q hoặc nâng cao S hoặc điều chỉnh cả hai yếu tố đó.

Dùng dung dịch loãng, thêm chất kết tủa chậm và khuấy mạnh người ta có thể làm giảm sự quá bão hòa ở từng nơi trong dung dịch. Thường có thể nâng cao S khi kết tủa từ dung dịch nóng. Nhờ biện pháp đơn giản đó, hoàn toàn có thể thành công về kích thước hạt.

Độ sạch của các kết tủa tinh thể: Bề mặt riêng của kết tủa tinh thể (được xác định bằng diện tích cho một đơn vị trọng lượng tính theo cm^2/g) thường nhỏ, do đó sự cộng kết theo cơ chế hấp phụ không đáng kể. Nhưng những dạng khác của sự cộng kết liên quan đến sự làm bẩn bên trong tinh thể có thể dẫn đến sai số nghiêm trọng.

Người ta biết có hai loại cộng kết trên kết tủa tinh thể: loại hấp tắng và loại hấp lưu; chúng khác biệt nhau ở đặc tính phân bố tạp chất bên trong tương rắn. Tạp chất hấp tắng ở dạng các ion hoặc phân tử đơn lẻ được phân bố đồng thể trên toàn tinh thể. Ngược lại, sự hấp lưu là sự phân bố không đồng đều, nhiều ion hoặc phân tử tạp chất rơi vào tinh thể do sự không hoàn chỉnh của mạng lưới tinh thể.

Sự hấp lưu xuất hiện trong những trường hợp khi mà những giọt nhỏ hoàn chỉnh của dung dịch chứa tạp chất gây bẩn bị kéo vào và bị bao quanh rất nhanh chóng bởi sự lớn lên của tinh thể. Vì tạp chất nằm bên trong tinh thể nên khó tách chúng bằng cách rửa, có thể giảm mức độ hấp lưu đáng kể bằng cách kết tủa chậm hơn để cho những hạt nhỏ tạp chất kịp tách ra khỏi bề mặt tương rắn trước khi chúng bị rơi vào bên trong tinh thể. Còn một phương pháp hiệu quả hơn để làm giảm tạp chất hấp lưu đó là phương pháp làm già kết tủa.

Làm già những kết tủa tinh thể: Đun nóng những kết tủa tinh thể (không khuấy) trong một thời gian sau khi kết tủa thường cho phép ta thu được sản phẩm tinh khiết và khá dễ lọc. Không còn nghi ngờ gì nữa, sự làm sạch kết tủa gắn liền với những quá trình hoà tan và kết tinh lại xảy ra liên tiếp mà tốc độ của chúng tăng lên khi nhiệt độ tăng. Trong thời gian đó nhiều lỗ hổng của tinh thể được dung dịch hoàn chỉnh, khả năng tách chất bẩn khỏi tương rắn xuất hiện và do đó tinh thể trở thành hoàn chỉnh hơn.

Sự hoà tan và kết tinh lại khi làm già còn tạo khả năng nâng cao tính dễ lọc. Sự xuất hiện cầu giữa những hạt gần nhau dẫn tới sự thu được những liên hợp (chùm tinh thể) tinh thể dễ lọc hơn. Giả thiết đó khẳng định rằng sự khuấy kết tủa với dung dịch khi làm già thực tế không ảnh hưởng đến tính dễ lọc của kết tủa.

7.5.4 Sai số do cộng kết

Sự cộng kết tạp chất có thể làm nâng cao hoặc hạ thấp kết quả phân tích. Nếu tạp chất không tạo hợp chất với ion cần xác định, sai số sẽ luôn luôn dương. Ví dụ, khi xác định ion clorua sẽ thấy sai số dương do hấp phụ bạc nitrat trên kết tủa bạc clorua vô định hình. Ngược lại, nếu tạp chất chứa ion cần xác định, sai số có thể là dương hoặc âm. Ví dụ, khi xác định bari bằng cách kết tủa dưới dạng bari sunfat người ta quan sát thấy sự hấp lưu muối bari. Nếu bari clorua là tạp chất bị hấp lưu thì xuất hiện sai số âm bởi vì phân tử lượng của nó nhỏ hơn phân tử lượng của bari sunfat.

7.5.5 Kết tủa từ dung dịch đồng thể

Khi kết tủa từ dung dịch đồng thể sự sinh ra chất kết tủa trong dung dịch phải đủ chậm để sự quá bão hoà tương đối luôn luôn thấp. Vì chất kết tủa được phân bố đều trong toàn bộ thể tích dung dịch nên sự quá bão hoà ở một chỗ không xảy ra. Theo thường lệ, những kết tủa cả vô định hình và tinh thể thu được từ dung dịch đồng thể có những tính chất phân tích quý giá hơn so với những kết tủa thu được bằng cách thêm trực tiếp chất kết tủa vào.

Thường để thu được ion hydroxyl đồng thể người ta dùng ure cho phản ứng theo phương trình sau:

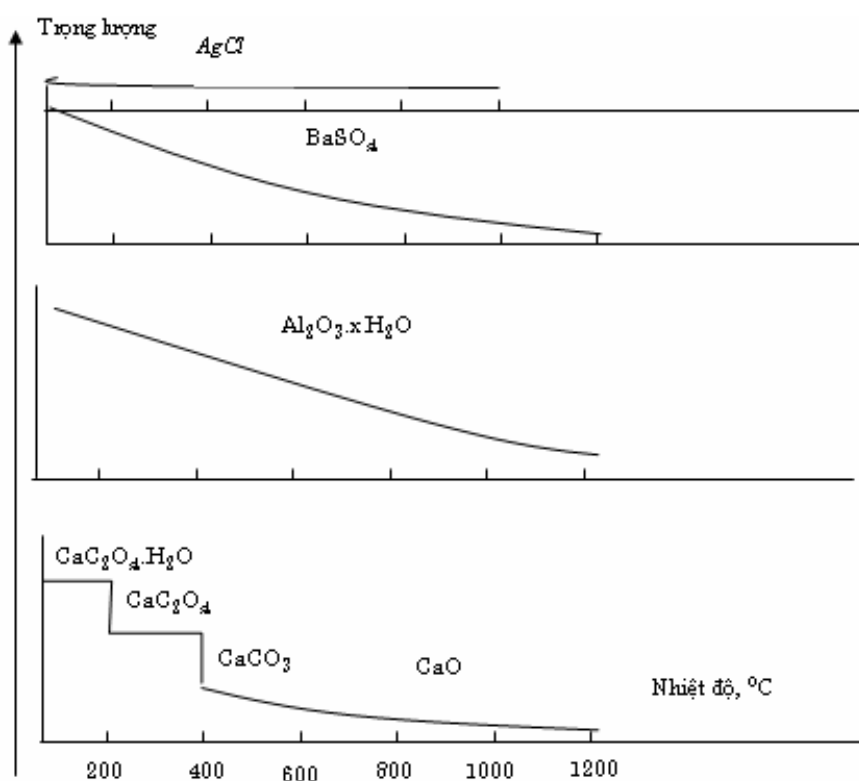


Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi một chút, phản ứng này xảy ra chậm. Thông thường, để có đủ lượng thuốc thử để kết tủa hoàn toàn phải cần từ một đến hai giờ. Phương pháp đó đặc biệt thuận tiện khi kết tủa hydroxit hoặc muối bazơ. Ví dụ, hydroxit sắt (III) và nhôm được kết tủa bằng cách thêm bazơ trực tiếp vào là một khối keo xốp rất bền và khó lọc. Người ta thu được cũng chính những sản phẩm đó nhưng mịn hơn, dễ lọc hơn và tinh khiết hơn rất nhiều nếu phép kết tủa được thực hiện bằng những ion hydroxyl từ dung dịch đồng thể.

Sự kết tủa các kết tủa tinh thể từ dung dịch đồng thể cũng dẫn tới sự tăng kích thước tinh thể lên rõ rệt: sự phát triển tinh thể thường kèm theo độ tinh khiết cao. Những ví dụ về những phép xác định dựa trên sự kết tủa từ dung dịch đồng thể được dẫn ra ở bảng 7.2.

7.5.6 Sấy và nung kết tủa

Sau khi lọc kết tủa người ta nung đến khi trọng lượng không đổi. Mục đích của động tác nung là tách dung môi và những chất điện li bay hơi bị kết tủa đồng thời với kết tủa. Ngoài ra, phép chế hóa đó đôi khi dẫn tới sự phân hủy kết tủa với sự tạo thành sản phẩm có thành phần đã biết.



Hình 7.4

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến trọng lượng kết tủa

Nhiệt độ cần thiết để thu được sản phẩm mong muốn phụ thuộc vào bản chất của kết tủa. Trên hình 7.4 giới thiệu sự phụ thuộc của sự mất trọng lượng vào nhiệt độ đối với một số kết tủa thường dùng trong phân tích. Những dữ kiện đó thu được trên cân nhiệt tự động, cân liên tục, liên tục đo trọng lượng của chất theo nhiệt độ trong lò tăng với tốc độ không đổi. Khi nung ba kết tủa: bạc clorua, bari sunfat và nhôm hidroxit, nước bị tách ra và có thể cả những chất điện li bay hơi bị kết tủa trong quá trình thu được kết tủa. Để đưa những kết tủa đã được khử nước đến trọng lượng không đổi người ta sử dụng một khoảng rộng nhiệt độ. Như để tách hoàn toàn độ ẩm khỏi bạc clorua đòi hỏi nhiệt độ từ 110 đến 120°C; sự dehidrat hóa hoàn toàn nhôm hidroxit đạt được ở nhiệt độ cao hơn 1000°C. Rất lý thú nhận xét rằng, nhôm hidroxit thu được bằng phương pháp kết tủa đồng thể từ dung dịch ure, có thể mất nước hoàn toàn ở nhiệt độ khoảng 650°C.

Rõ ràng là nhiệt trọng lượng đồ của canxi oxalat phức tạp hơn nhiều nhiệt trọng lượng đồ của các chất khác được diễn tả trên hình 6.4. Ở nhiệt độ thấp hơn ~ 135°C độ ẩm hấp phụ được tách ra, monohidrat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ được tạo thành và ở ~ 225°C nó chuyển thành oxalat khan. Ở khoảng 450°C sự biến đổi đột ngột trọng lượng chỉ rõ sự phân hủy canxi oxalat, tạo thành canxi cacbonat và oxit cacbon. Bạc cuối cùng trên nhiệt trọng lượng đồ tương ứng với sự chuyển cacbonat thành canxi oxit và khí CO_2 . Hiển nhiên là dạng trọng lượng được sử dụng đối với canxi oxalat phụ thuộc vào điều kiện nung.

7.4 Về thiếu sót của phương pháp phân tích trọng lượng

Hiện nay một số nhà hóa học có khuynh hướng làm giảm ý nghĩa của những phương pháp trọng lượng, viện cứ rằng chúng có hiệu suất thấp và đã già cỗi. Chúng tôi cho rằng, những phương pháp trọng lượng có mặt mạnh, mặt yếu và nó đã thực hiện một số khá lớn những nhiệm vụ phân tích (và cả những nhiệm vụ khác nữa, khi mà phân tích trọng lượng là phương pháp tốt nhất để giải quyết những nhiệm vụ đó).

7.5.1 Thời gian thực hiện phân tích trọng lượng

Kết cục, trong tất cả các phương pháp phân tích người ta đều đo một tính chất vật lý M nào đó biến đổi theo sự biến đổi lượng hoặc nồng độ C_A của cấu tử cần xác định A trong mẫu đầu. Trong trường hợp lý tưởng, nhưng hoàn toàn không phải là luôn luôn, sự phụ thuộc hàm số giữa C_A và M là tuyến tính, nghĩa là:

$$C_A = kM$$

Trong phần lớn các phương pháp phân tích cần thiết phải xác định k bằng cách chuẩn hóa hoặc là bằng đường chuẩn thực nghiệm trong đó người ta đo M đối với một hoặc một số lớn hơn mẫu chuẩn có C_A đã biết. Có hai ngoại lệ đặc biệt lệch ra khỏi quy luật đó: phương pháp phân tích điện trọng lượng và culông (các phương pháp phân tích công cụ). Trong các phương pháp này có thể tính k trực tiếp từ những hằng số tổng quát đã biết. Như vậy, sự cần thiết phải hiệu chỉnh hoặc chuẩn hóa không còn nữa.

Trong phân tích trọng lượng k là yếu tố lượng có thể tính được theo bảng phân tử lượng. Như sẽ được chỉ rõ sau đây, đôi khi tình hình đó làm cho phân tích trọng lượng trở thành phương pháp hiệu quả nhất để giải quyết những nhiệm vụ phân tích.

Khi đề cập đến vấn đề thời gian thực hành phân tích, cần thiết phải phân biệt thời gian xác định và thời gian nhà phân tích tiêu phí cho phép xác định. Thời gian xác định là số giờ hoặc phút kể từ lúc bắt đầu phân tích đến khi thu được kết quả. Còn thời gian nhà phân tích tiêu phí là thời gian thực tế tiêu phí cho sự hoàn thành các động tác cần thiết để hoàn thành phép phân tích và tính toán kết quả. Khi so sánh với các phương pháp khác, ta thấy phương pháp phân tích trọng lượng có đặc điểm là có sự khác nhau lớn giữa thời gian xác định và thời gian nhà phân tích tiêu phí, bởi vì phần lớn những giai đoạn phân tích dài không cần thiết phải luôn luôn chú ý. Ví dụ, những động tác như đưa chất đến trọng lượng không đổi, làm bay hơi dung dịch, làm già kết tủa và nung sản phẩm chiếm mất một số giờ nhưng nhà phân tích tiêu phí cho tất cả những động tác đó nhiều nhất cũng chỉ là một số phút và do đó thời gian còn lại có thể dùng để hoàn thành những nhiệm vụ khác.

Nếu so sánh với những phương pháp khác, về nguyên tắc, việc hình thành một phép xác định nào đó theo thời gian mà nhà phân tích phải tiêu tốn cho việc thực hiện chúng thì phân tích trọng lượng thường tỏ ra hiệu quả nhất đặc biệt là khi chỉ phân tích một hoặc hai mẫu bởi vì không cần tốn thời gian cho đường chuẩn hoặc chuẩn hóa (nghĩa là xác định k). Khi tăng số mẫu phân tích thời gian tiêu tốn cho đường chuẩn tính cho một mẫu trong những phương pháp không trọng lượng trở nên ngày càng nhỏ hơn và thường khi phân tích 8 đến 10 mẫu nói

chung là có thể bỏ qua. (Tất nhiên là giả thiết rằng một đường chuẩn đủ để phân tích tất cả các mẫu). Khi phân tích một số lớn mẫu, để lọc kết tủa, rửa và cân có thể cần thời gian lớn hơn so với việc thực hiện những động tác tương đương trong các phương pháp không trọng lượng. Do đó, nếu phải phân tích một số lớn mẫu, phương pháp trọng lượng thường (nhưng không phải là luôn luôn) không thích hợp.

7.5.2 Lĩnh vực ứng dụng của phân tích trọng lượng

Những phương pháp trọng lượng được nghiên cứu cho phần lớn các anion và cation vô cơ và cả cho các hợp chất trung hòa như nước, đioxit lưu huỳnh, khí CO₂ và iốt. Cả một loạt các hợp chất hữu cơ cũng dễ dàng xác định bằng phương pháp trọng lượng, ví dụ như xác định lactoza trong các sản phẩm sữa, salixilat trong dược phẩm, phenolphthalein trong thuốc sô, nicotin trong hóa chất độc, cholesterol trong huyết thanh và benzandehit trong dịch chiết quả hạnh nhân. Phân tích trọng lượng là một trong những phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi nhất.

7.5 Ứng dụng phương pháp phân tích trọng lượng

7.5.1 Các chất tạo kết tủa vô cơ

Bảng 7.3 liệt kê những chất kết tủa vô cơ thường dùng nhất. Những thuốc thử này thường được sử dụng để điều chế những muối và hidroxit ít tan. Hoặc là chính muối hoặc là oxit được dùng làm dạng cân. Nhiều hợp chất được gạch dưới trong bảng chỉ rõ tính không đủ chọn lọc của phần lớn các thuốc thử vô cơ.

7.5.2 Những thuốc thử có tính chất khử

Bảng 7.4 dẫn ra một số thuốc thử khử cấu tử cần xác định đến nguyên tố là dạng được dùng làm dạng cân.

7.5.3 Những chất tạo kết tủa hữu cơ

Một loạt các chất hữu cơ được đề nghị để xác định trọng lượng các chất vô cơ. Những thuốc thử loại này có độ lựa chọn cao hơn so với nhiều thuốc thử vô cơ được dẫn ra ở bảng 7.3.

Bảng 7.3 Một số chất tạo kết tủa vô cơ

Chất kết tủa	Nguyên tố bị kết tủa
NH ₃ (nước)	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Sc (Sc ₂ O ₃), Cr (Cr ₂ O ₃)*, Fe (Fe ₂ O ₃), Ga (Ga ₂ O ₃), Zn (ZnO ₂), In (In ₂ O ₃), Sn (SnO ₂), U (U ₃ O ₈),

H ₂ S	Cu(CuO)*, Zn (ZnO hay ZnSO ₄), Ge (GeO ₂), As (<u>As₂O₃</u> hay As ₂ O ₅), Mo (MoO ₃), Sn(SnO ₂)*, Sb (<u>Sb₂O₃</u>) hay Sb ₂ O ₅), Bi (Bi ₂ S ₃)
(NH ₄) ₂ S	Hg (<u>HgS</u>), Co (Co ₃ O ₄).
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Zr, (Zr ₂ P ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄).
H ₂ SO ₄	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (tất cả ở dạng sunfat)
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆), hoặc Pt) rb (<u>Rb₂PtCl₆</u>), Cs (<u>Cs₂PtCl₆</u>)
H ₂ C ₂ O ₄	Ca(CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Cd (Cd MoO ₄)*, Pb (<u>PbMoO₄</u>)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂), Na (ở dạng NaCl trong butanol), Si (SiO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (<u>AgBr</u>), I (<u>AgI</u>)
(NH ₄) ₂ CO ₃	Bi (Bi ₂ O ₃)
(NH ₄) ₂ SCN	Cu [Cu ₂ (SCN) ₂]
NaHCO ₃	Ru, Os, Ir (kết tủa dưới dạng hidroxit bị khử đến trạng thái kim loại, H ₂)
HNO ₃	Sn (SnO ₂)
H ₅ IO ₆	Hg[Hg ₅ (IO ₆) ₂]
NaCl, Pb(NO ₃) ₂	F, (PbClF)
BaCl ₂	SO₄²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO₄³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

Chữ đậm ký hiệu trong bảng 7.3 chỉ nguyên tố hoặc ion mà đối với chúng phương pháp trọng lượng là phương pháp xác định chiếm ưu thế nhất. Dạng cân của chúng được chỉ ra ở trong ngoặc. Dấu sao có nghĩa là phương pháp trọng lượng ít được dùng. Gạch dưới chỉ dạng cân thích hợp nhất.

Có hai loại thuốc thử hữu cơ. Những thuốc thử loại thứ nhất tạo phức chất ít tan có đặc tính khó ion hóa gọi là các hợp chất phối trí. Những thuốc thử loại thứ hai tạo những sản

phẩm trong đó liên kết giữa những ion vô cơ và thuốc thử mang đặc tính ion ở mức độ đáng kể.

Những thuốc thử hữu cơ tạo những hợp chất phối trí ít tan thường chứa ít nhất hai nhóm tạo phức, trong đó một nhóm có khả năng cho cation kim loại đôi điện tử không phân chia.

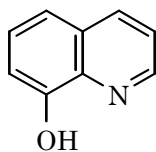
Những nhóm tạo phức phân bố trong phân tử như thế nào đó để cho kết quả phản ứng là vòng năm hoặc sáu thành phần. Những hợp chất tạo phức loại đó được gọi là những thuốc thử tạo vòng càng. Còn sản phẩm tương tác giữa chúng với các cation kim loại được gọi là phức vòng càng (chelate).

Bảng 7.4 Một số chất khử được ứng dụng trong phân tích trọng lượng

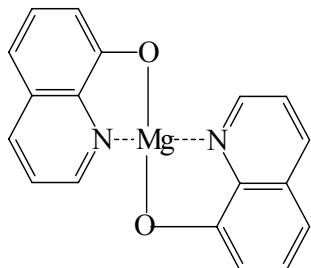
Chất khử	Nguyên tố cần xác định
SO ₂	Se, Au
SO ₂ + NH ₂ OH	Te
NH ₂ OH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
H ₂	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNO ₂	Au
TiCl ₂	Rh
SnCl ₂	Hg
Khử bằng điện phân	Cs, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

Những hợp chất phối trí không tích điện có độ phân cực tương đối thấp, do đó chúng ít tan trong nước và tan tốt trong dung môi hữu cơ. Thường các phức vòng càng có phân tử gam lớn và có màu đậm. Những hợp chất phối trí không bị tẩm ướt bằng nước và do đó dễ mất độ ẩm ở nhiệt độ thấp nhưng đồng thời những kết tủa kị nước của chúng biểu lộ tính chất không thể chấp nhận được theo quan điểm phân tích, đó là tính chất bám vào thành giấy lọc khi rửa. Vì vậy, nếu không thực hiện những biện pháp ngăn ngừa có thể mất kết tủa theo cơ chế cơ học. Dưới đây chúng ta xét 3 thuốc thử tạo phức vòng càng.

8-oxiquinolin: thuốc thử này còn có tên oxin, tạo hợp chất phối trí ít tan với hơn hai chục cation:

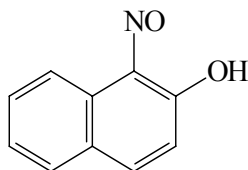


Dùng hợp chất của oxin với magie làm ví dụ điển hình:



Độ tan của oxiquinolinat kim loại biến đổi trong một giới hạn rộng tùy thuộc vào bản chất của cation và giá trị pH, bởi vì phản ứng tạo phức kèm theo sự đẩy ra proton. Do đó, điều chỉnh pH khi kết tủa 8-oxiquinolinat có thể đạt được độ lựa chọn khá.

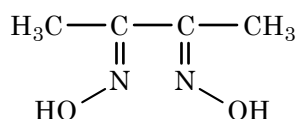
1-nitroso-2-naphтол: đó là một trong những thuốc thử hữu cơ lựa chọn đầu tiên, được đề nghị năm 1885; công thức của nó như sau:



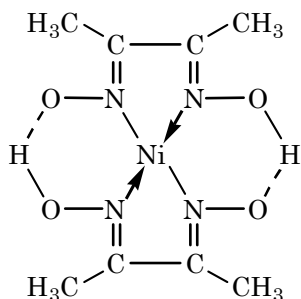
Khi tương tác với coban (II) nó tạo thành phức vòng càng của coban (III) không dẫn điện có thành phần CoA_3 , ở đây A^- là bazơ liên hợp của thuốc thử. Chúng ta nhận thấy rằng, sự tạo kết tủa kèm theo sự oxi hóa coban bằng 1-nitroso-2-naphтол nên kết tủa thường bị bắn bởi sản phẩm khử của thuốc thử. Do đó, nếu chấp nhận nung phức vòng càng trong khí quyển oxi hóa thì đến Co_3O_4 ; còn nếu như dùng coban ở trạng thái nguyên tố là dạng cân thì phải nung trong khí quyển khử.

Xác định coban khi có mặt niken là trường hợp quan trọng nhất của 1-nitroso-2-naphтол. Một số ion khác bao gồm bismut (III), crom (III), thủy ngân (II), thiếc (IV), titan (III), vonfram (VI), uran (VI), vanadi(V) cũng tạo kết tủa với thuốc thử này.

Dimetylglyoxim:



là thuốc thử hữu cơ có độ lựa chọn rất cao. Ví dụ, trong môi trường axit chỉ có paladi tạo hợp chất phối trí ít tan với thuốc thử này, còn trong môi trường kiềm yếu chỉ có hợp chất của niken lắng xuống. Kết tủa dimethylglyoximat niken có màu hồng tươi, có cấu tạo như sau:

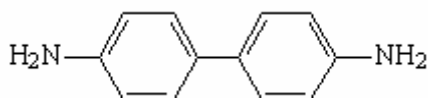


và có thể tích lớn đến mức là có thể kết tủa cả một lượng niken rất nhỏ. Kết tủa này có một tính chất đáng ghét là bò lên thành giấy lọc khi rửa. Hợp chất phối trí này bị sấy khô ở 110°C và tương ứng với thành phần trong công thức nêu trên.

Natri tetraphenylborat: natritetraphenylborat là một đại diện quan trọng của các chất kết tủa hữu cơ tạo kết tủa dạng muối. Trong các dung dịch axit vô cơ lạnh, thuốc thử đó thực tế có tác dụng đặc trưng với các ion kali và amoni.

Những kết tủa của muối kali hoặc amoni là hợp thức, dễ lọc trong chân không và đạt trọng lượng không đổi ở nhiệt độ 105 – 120°C. Chỉ có thủy ngân (II), rubiđi và xezi cản trở phép xác định nên cần phải tách trước.

Benzidin:



là một thuốc thử tạo muối khác. Benzidin kết tủa ion sunfat trong môi trường axit yếu dưới dạng $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$. Độ tan của kết tủa tăng nhanh khi nâng nhiệt độ và axit hóa; phải kiểm tra nghiêm ngặt cả hai yếu tố đó. Có thể thay đổi tác cân kết tủa bằng động tác chuẩn độ bằng dung dịch NaOH chuẩn. Theo một phương pháp khác, phép phân tích được kết thúc bằng cách chuẩn benzidin bằng dung dịch chuẩn pemanganat. Những phương pháp kết tủa sử dụng benzidin được áp dụng thành công khi có mặt các ion đồng, coban, niken, kẽm, mangan (II), sắt (II), crom (III) và nhôm. Phương pháp nêu trên được dùng để xác định nhanh hàng loạt mẫu sunfat.

7.5.4 Xác định trọng lượng các nhóm chức hữu cơ

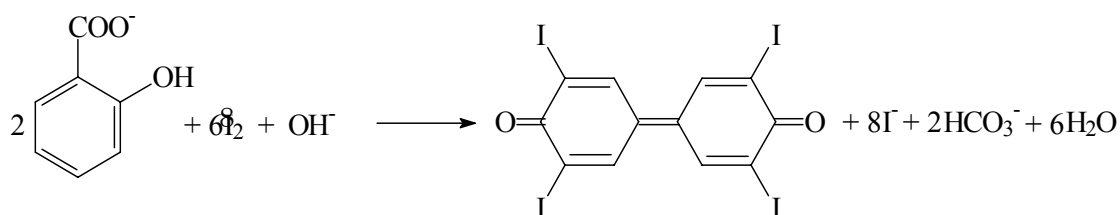
Hàng loạt thuốc thử phản ứng lựa chọn với một số nhóm chức hữu cơ đã được đề nghị. Điều đó cho phép xác định phần lớn các hợp chất có chứa trong thành phần của mình các nhóm chức đó. Danh sách các thuốc thử kết tủa các hợp chất có các nhóm chức tương ứng được dẫn ra ở bảng 7.5. Nhiều phản ứng trong số những phản ứng đã nêu có thể được sử dụng

trong các phương pháp phân tích chuẩn độ và đo màu. Khi thực hiện những phép phân tích đơn nhất, phương pháp trọng lượng thường chiếm ưu thế bởi vì trong trường hợp này không cần thiết lập đường chuẩn.

7.5.5 Những phương pháp trọng lượng xác định các hợp chất hữu cơ riêng lẻ

Những ví dụ điển hình xác định một số hợp chất hữu cơ được mô tả trong phần này.

Xác định axit salixilic: Hòa tan axit salixilic trong dung dịch natri cacbonat và sau khi thêm iot vào, để yên. Khi đó xảy ra phản ứng:



lọc, sấy và cân kết tủa vàng của tetraiotphenylenquinon. Bằng phương pháp này có thể xác định axetylsalixilic axit (aspirin) sau khi thủy phân nó đến axit salixilic.

Xác định nicotin: Sau khi cất lồi cuộn hơi nước nicotin khỏi mẫu, có thể xác định hợp chất này trong các hóa phẩm độc hoặc trong các sản phẩm của công nghệ thuốc lá bằng cách kết tủa với axit silicovonphramic. Lọc, rửa, nung kết tủa đến hỗn hợp oxit $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ và sau đó cân.

Xác định phenolphtalein: Phương pháp chuẩn xác định phenolphtalein trong thuốc tẩy bao gồm động tác chiết bằng rượu và làm bay hơi tiếp theo đến khô. Sau đó hòa tan phenolphtalein trong dung dịch kiềm loãng và kết tủa dưới dạng tetraiodua bằng cách thêm dung dịch iot vào. Có thể sấy sản phẩm đến trọng lượng không đổi ở 110°C .

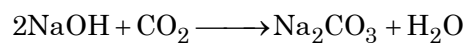
7.5.6 Phương pháp chung cất

Hai phương pháp trọng lượng phổ biến nhất dựa trên phép chung cất là phép xác định nước và phép xác định khí CO_2 .

Nước bị tách định lượng ra khỏi phần lớn các chất vô cơ khi nung chúng. Phương pháp xác định trực tiếp dựa trên sự tăng trọng lượng chất làm khô rồi suy ra trọng lượng nước.

Phương pháp gián tiếp dựa trên sự mất trọng lượng mẫu khi nung cho kết quả kém thoả mãn hơn. Trong trường hợp này buộc phải giả thiết, nước là cấu tử duy nhất bị tách. Giả thiết đó thường không có cơ sở bởi vì khi nung, nhiều chất bị phân hủy và khi đó dẫn tới sự mất trọng lượng không liên quan với sự có mặt của nước.

Các cacbonat thường bị phân hủy bởi các axit tạo thành khí CO₂ dễ dàng tách ra khỏi dung dịch khi đun nóng. Như trong phương pháp trực tiếp xác định nước, trọng lượng khí CO₂ được xác định theo sự tăng trọng lượng của chất hấp thụ rắn. Askanit và amiang tằm kiềm natri được dùng làm chất hấp thụ khí CO₂.



Ống hấp thụ khí cũng cần chứa chất hút nước để ngăn ngừa sự mất nước tách ra.

Cũng có thể xác định sunfua và sunfit bằng phương pháp chung cất. Trong trường hợp này, sau khi chế hóa mẫu bằng axit, sunfua hiđro hoặc đioxit lưu huỳnh được tách ra từ dung dịch, được hấp thụ bằng chất hấp thụ thích hợp.

Chương 8

Mở đầu về phân tích thể tích

Trong nhiều trường hợp, để giải quyết nhiệm vụ phân tích, phương pháp phân tích trọng lượng là phương pháp tốt nhất. Tuy vậy, thời gian thực hiện phép phân tích trọng lượng thường quá dài nên nhiều khi không đáp ứng nhu cầu của sản xuất công nghiệp. Đó là lý do ra đời của phương pháp phân tích thể tích.

Phương pháp định lượng dựa trên phép đo thể tích được gọi là phương pháp phân tích thể tích hay phương pháp chuẩn độ. Phương pháp chuẩn độ được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp trọng lượng vì phương pháp này nhanh hơn, thuận tiện hơn mà độ nhạy lại không thua kém.

8.1 Những khái niệm cơ bản

Chuẩn độ là quá trình định lượng chất cần phân tích theo lượng thuốc thử tiêu chuẩn tiêu tốn. Phép chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm một cách thận trọng dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ vào dung dịch chất cần xác định cho tới khi phản ứng giữa chúng kết thúc, sau đó đo thể tích dung dịch thuốc thử chuẩn. Đôi khi, nếu điều đó không thuận tiện hoặc cần thiết, người ta thêm dư thuốc thử và sau đó chuẩn độ ngược bằng một thuốc thử khác đã biết nồng độ để xác định lượng dư thuốc thử thứ nhất không tham gia phản ứng.

Dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác đã biết dùng để chuẩn độ được gọi là *dung dịch chuẩn*. Độ chính xác của nồng độ dung dịch chuẩn hạn chế độ chính xác chung của phương pháp, do đó cần đặc biệt chú ý việc điều chế các dung dịch chuẩn. Nồng độ dung dịch chuẩn được xác định hoặc trực tiếp hoặc gián tiếp:

1. Trực tiếp bằng cách hoà tan hoàn toàn một lượng cân chính xác thuốc thử chuẩn gốc và pha loãng đến thể tích chính xác đã biết bằng nước cất.
2. Chuẩn độ dung dịch chứa một lượng cân xác định của một hợp chất tinh khiết bằng dung dịch thuốc thử chuẩn là cách gián tiếp.

Hợp chất hóa học được dùng làm chất chuẩn phải có độ tinh khiết cao được gọi là *chất chuẩn gốc*. Quá trình xác định nồng độ dung dịch chuẩn theo cách chuẩn độ bằng dung dịch chất chuẩn gốc được gọi là *phép chuẩn hóa*.

Mục đích của một phép chuẩn bất kỳ nào cũng là tìm lượng dung dịch chuẩn tương đương về mặt hóa học với lượng chất phản ứng với nó (chất cần xác định). Điều đó đạt được ở điểm tương đương. Ví dụ, trong phép chuẩn độ dung dịch natri clorua bằng dung dịch bạc nitrat, điểm tương đương đạt được khi một mol bạc nitrat được thêm vào một mol natri clorua trong mẫu. Khi chuẩn axit sunfuric bằng natri hidroxit điểm tương đương là lúc đã thêm hai phân tử gam kiềm vào một phân tử gam axit.

Điểm tương đương là một khái niệm lý thuyết. Để xác định vị trí thực tế của nó, phải quan sát sự biến đổi tính chất vật lý liên quan với điểm tương đương. Những biến đổi đó chỉ trở thành rõ ràng ở điểm cuối của phép chuẩn. Thường người ta cho rằng hiệu số thể tích ở điểm tương đương và ở điểm cuối nhỏ nhưng luôn tồn tại do sự không tương ứng giữa quá trình biến đổi tính chất vật lý và phương pháp chúng ta quan sát nó; do đó xuất hiện sai số chuẩn độ.

Thông thường, để xác định điểm cuối phép chuẩn độ người ta sử dụng hóa chất phụ có khả năng biến đổi màu của mình theo sự biến đổi nồng độ ở gần điểm tương đương. Những chất như vậy gọi là chất chỉ thị.

8.2 Phản ứng và thuốc thử dùng trong phân tích chuẩn độ

Tùy thuộc vào loại phản ứng dùng làm cơ sở cho mỗi phương pháp người ta chia các phương pháp chuẩn độ thành 4 loại: phương pháp kết tủa, phương pháp trung hòa (axit - bazơ), phương pháp complexon và phương pháp oxi hóa khử. Các phương pháp này khác nhau về bản chất của cân bằng được sử dụng, về chỉ thị, về thuốc thử, về chất chuẩn gốc.

8.2.1 Những chất chuẩn gốc

Độ đúng của kết quả phân tích chuẩn độ phụ thuộc rất nhiều vào chất chuẩn gốc được dùng để thiết lập (trực tiếp hoặc gián tiếp) nồng độ dung dịch chuẩn. Các chất được chấp nhận là chất chuẩn gốc tốt cần phải thỏa mãn một loạt những đòi hỏi quan trọng:

1. Chúng phải có độ tinh khiết cao nhất, hơn nữa phải có những phương pháp đơn giản, tin cậy để khẳng định độ tinh khiết của chúng.
2. Phải bền, nghĩa là không tác dụng với các cấu tử của khí quyển.
3. Không chứa nước hydrat. Không phải là chất hút ẩm hoặc có xu hướng phong hoá khó làm khô và khó cân.
4. Phải dễ kiếm (giá thành vừa phải).
5. Có phân tử gam mol đủ cao. Khối lượng chất cần thiết để chuẩn hóa hoặc để điều chế dung dịch có nồng độ đã cho sẽ càng lớn nếu phân tử gam của nó càng lớn. Khi khối lượng tăng sai số của phép cân sẽ giảm, phân tử gam càng cao có khả năng làm giảm sai số cân càng lớn.

Chỉ có một số ít chất thỏa mãn hoặc hầu như thỏa mãn các yêu cầu đó và do đó số chất đủ quy cách dùng làm chất chuẩn gốc bị hạn chế.

Trong một số trường hợp, thay thế cho chất chuẩn thứ nhất phải dùng chất kém tinh khiết hơn. Độ tinh khiết của chất chuẩn thứ hai đó cần phải được xác định bằng con đường phân tích cẩn thận.

Việc sử dụng các từ ngữ chất chuẩn “*thứ nhất*” và “*thứ hai*” là nguồn gốc sự bất đồng giữa các nhà hóa học. Một số gọi một số tương đối ít hợp chất có các tính chất được kể ra ở đầu mục này là các chất chuẩn gốc và các chất chuẩn có thành phần được biết một cách tin cậy là chất chuẩn thứ hai. Một số khác ưa thích xem tất cả các chất loại đã biết là các chất chuẩn thứ nhất và các dung dịch với nồng độ đã biết là các chất chuẩn thứ hai. Chúng ta chọn hệ các thuật ngữ thứ nhất.

8.2.2 Dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn lý tưởng để phân tích chuẩn độ cần phải có những tính chất sau:

1. Sau khi điều chế nồng độ của nó phải không biến đổi trong thời gian bảo quản lâu (trong một vài tháng hoặc hàng năm), không cần phải chuẩn hóa lại.
2. Phản ứng nhanh với chất cần xác định để thời gian chờ đợi sau khi thêm từng phần nhỏ thuốc thử phải ngắn.
3. Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định cần phải xảy ra đủ hoàn toàn để có thể xác định điểm cuối đủ thỏa mãn.
4. Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định cần phải xảy ra hợp thức, nếu khác đi thì không thể tính trực tiếp khối lượng chất cần xác định.
5. Cần phải có phương pháp xác định điểm tương đương của phản ứng giữa thuốc thử với chất cần xác định, nghĩa là có phương pháp xác định điểm cuối đủ thỏa mãn.

Hiện nay, chỉ có một số ít trong những thuốc thử đã được sử dụng thỏa mãn hoàn toàn tất cả các yêu cầu đó.

8.3 Điểm cuối trong các phương pháp chuẩn độ

Người ta xác định điểm cuối của phép chuẩn độ bằng cách quan sát sự biến đổi một tính chất vật lý nào đó ở điểm tương đương. Có thể xác định điểm cuối theo sự biến đổi màu của thuốc thử, của chất cần xác định hoặc của chỉ thị. Để tìm điểm tương đương người ta sử dụng sự biến đổi cả của các tính chất vật lý khác như thế điện cực, độ dẫn, nhiệt độ và chỉ số khúc xạ.

Sự biến đổi nồng độ trong quá trình chuẩn độ

Ở điểm cuối của phép chuẩn độ xảy ra sự biến đổi nồng độ rất lớn ít nhất của một trong các chất phản ứng. Trong phần lớn (nhưng không phải là tất cả) trường hợp, xác định điểm cuối nghĩa là xác định những biến đổi xảy ra ở vùng lân cận điểm tương đương là đặc biệt quan trọng. Để minh họa ý này trong cột thứ hai và thứ ba của bảng 8.1 dẫn ra những dữ kiện chỉ rõ sự biến đổi nồng độ ion hydro và hydroxyl khi chuẩn độ 50,0 ml dung dịch axit clohidric 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M. Để nhấn mạnh rằng, chúng ta đặc biệt chú ý tới những biến đổi nồng độ đáng kể, nên ta thêm vào từng thể tích thuốc thử đủ gây nên sự tăng hoặc giảm 10 lần nồng độ chất phản ứng.

Để làm giảm nồng độ ion hydro từ 0,100 M đến 0,0100 M cần phải thêm vào 40,9 ml kiềm. Để hạ thấp nồng độ đến 0,00100 M đòi hỏi phụ thêm 8,1 ml. Ở giai đoạn sau, để làm giảm nồng độ 10 lần chỉ cần phải thêm vào 0,89 ml ... đồng thời quan sát thấy sự biến đổi tương tự nồng độ ion hydroxyl. Từ các dữ kiện của bảng 8.1, ta thấy gần điểm tương đương sự biến đổi nồng độ các chất phản ứng là cao nhất. Trong nhiều trường hợp, sự xác định thành công điểm cuối được thực hiện nhờ chính giá trị của sự biến đổi đó. Trên hình 8.1 dẫn ra đồ thị biến đổi được xây dựng theo các dữ kiện của bảng 8.1. Mỗi độ chia trên hệ trục của đồ thị đó có giá trị lớn để toàn thang bao trùm một khoảng lớn của sự biến đổi nồng độ thuốc thử. Do đó, những biến đổi quan sát được trong vùng chúng ta quan tâm nhất - vùng điểm tương đương - còn chưa được rõ ràng.

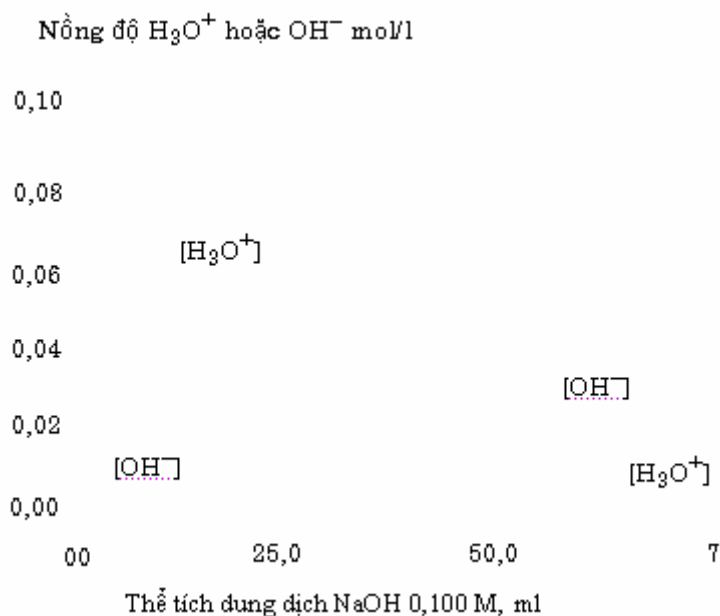
Bảng 8.1 Sự biến đổi nồng độ khi chuẩn^a

Thể tích dung dịch NaOH 0,100 M, ml	Nồng độ H_3O^+ , mol/l	Nồng độ OH^- mol/l	pH	pOH
0,0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	1,00	13,00
40,9	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	2,00	12,00
49,01	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	3,00	11,00
49,90	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	4,00	10,00
49,990	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	5,00	9,00
49,9990	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	6,00	8,00
50,0000	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00	7,00
50,0010	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	8,00	6,00
50,010	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	9,00	5,00
50,10	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	10,00	4,00
51,01	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	11,00	3,00

61,1	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,00	2,00
------	----------------------	---------------------	-------	------

^a Những dữ kiện trong bảng 8.1 chỉ dùng để minh họa nên cũng dễ dàng hiểu rằng: không có khả năng thu được những dữ kiện như thế trong phòng thí nghiệm bởi vì đo thể tích và nồng độ dung dịch đến 6 chữ số có nghĩa thường là điều không thể làm được.

Để hình dung rõ ràng hơn sự biến đổi trong vùng đó, biểu diễn nồng độ không phải ở dạng tuyến tính mà ở dạng logarit sẽ thuận lợi hơn. Vì chúng thường nhỏ hơn đơn vị nên sử dụng logarit âm là hợp lý và vì vậy hàm số đó diễn tả nồng độ dưới dạng số dương nhỏ. Logarit âm (cơ số 10) của nồng độ phân tử được biết dưới dạng hàm số p. Những giá trị pH và pOH được đưa ra ở 2 cột cuối của bảng 8.1.



Hình 8.1

Sự biến đổi nồng độ các chất phản ứng khi chuẩn 50,00 ml dung dịch HCl 0,0100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M

Ví dụ: Hãy tính hàm số p của mỗi ion trong dung dịch 0,020 M theo NaCl và 0,0054 M theo HCl.

$$1. \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0054 = 5,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[5,4 \cdot 10^{-3}] = 2,27$$

Cần nhớ rằng trong kết quả tìm được có 3 chữ số có nghĩa để xây dựng đồ thị theo hàm số p (hình 8.2) mặc dù đối với $[\text{H}_3\text{O}^+]$ chỉ có 2 chữ số.

$$2. \quad [\text{Na}^+] = 0,020 = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pNa} = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = 1,70.$$

$$3. \quad [\text{Cl}^-] = 0,020 + 0,0054 = 0,0254$$

$$\text{pCl} = -\log(2,54 \cdot 10^{-2}) = 1,6.$$

Ví dụ: Hãy tính $[\text{Ag}^+]$ trong dung dịch nếu $\text{pAg} = 6,372$.

$$\text{pAg} = -6,372 = -7,000 + 0,628$$

$$[\text{Ag}^+] = \text{antlog}(-7,000) \cdot \text{antlog}(0,628) = 10^{-7} \cdot 4,246 = 4,25 \cdot 10^{-7}.$$

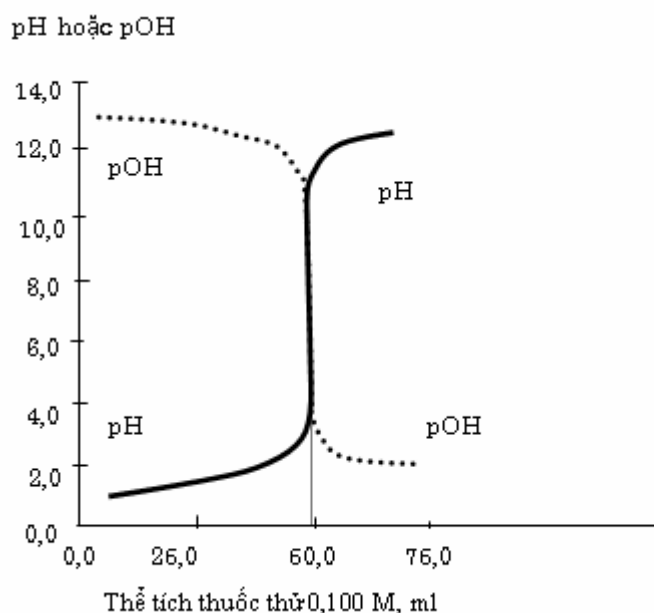
Nếu nồng độ ion lớn hơn 1 mol/l, hàm số p của nó sẽ là số âm. Ví dụ, trong dung dịch HCl 2,0 M:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \text{ ion.g/l}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,0 = -0,30.$$

Nếu những giá trị pH và pOH được dẫn ra ở bảng 8.1 được mang lên đồ thị theo thể tích thuốc thử thêm vào thì thu được đường cong cho bức tranh rõ ràng hơn về sự biến đổi nồng độ xảy ra trong dung dịch ở gần điểm tương đương: ở đây quan sát thấy sự tăng đột ngột pH và sự giảm tương ứng pOH.

Những đường cong tương tự như đường cong được diễn tả trên hình 8.2 được gọi là *đường chuẩn độ*. Đồ thị được xây dựng theo những dữ kiện tương tự đối với các phép chuẩn oxi hóa khử, kết tủa hoặc complexon cũng có những đặc tính ấy. Trong các chương sau sẽ dẫn ra và bàn luận những ví dụ điển hình về đường chuẩn độ.



Hình 8.2

Đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch HCl 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M

Điều chú ý lớn nhất đối với nhà hóa học phân tích là dạng đường chuẩn độ và đặc biệt là giá trị bước nhảy, trong trường hợp này là bước nhảy pH ở điểm tương đương, bởi vì chính yếu tố đó quyết định có thể xác định điểm cuối đúng và dễ dàng đến mức nào. Có thể dễ dàng phát hiện sự biến đổi tính chất vật lý và do đó phát hiện chính điểm cuối, điểm đó thường gắn liền trực tiếp với giá trị và tốc độ biến đổi hàm số p. Theo lẽ thường, xác định điểm cuối dễ hơn cả là khi hàm số p biến đổi lớn trong một vùng nhỏ thể tích thuốc thử.

Chương 9

Chuẩn độ kết tủa

Những phương pháp chuẩn độ dựa trên sự tạo thành muối bạc ít tan là những phương pháp phân tích đã được biết từ lâu. Cho đến bây giờ, những phương pháp đó vẫn thường được sử dụng để xác định bạc và những ion như clorua, bromua, iodua và tioxianat. Ứng dụng những phương pháp chuẩn độ kết tủa trong đó chất chuẩn không phải là muối bạc mà là những hợp chất khác còn tương đối hạn chế.

9.1 Đường chuẩn độ kết tủa

Trước khi nghiên cứu chương này, sinh viên cần ôn lại những luận điểm cơ sở về độ tan của kết tủa ở chương 5.

Đường chuẩn độ có ích cho việc lựa chọn chỉ thị và cả phép tính sai số trong chuẩn độ. Ví dụ sau đây sẽ chỉ rõ cách xây dựng đường chuẩn độ kết tủa xuất phát từ tích số tan của kết tủa tạo thành.

Vi dụ: Hãy dựng đường chuẩn độ 50 ml dung dịch KBr 0,005 M bằng dung dịch AgNO₃ 0,010 M.

Chúng ta tính pBr và pAg mặc dù thường chỉ cần tính một trong 2 đại lượng ấy là đủ (lựa chọn đại lượng nào là do ảnh hưởng của các ion đến tính chất của chỉ thị quyết định).

Điểm đầu: Ở đầu phép chuẩn độ chúng ta có dung dịch Br⁻ 0,00500 M, Ag⁺ chưa có. Do đó pBr⁻ = -log(5,00.10⁻³) = 2,30; giá trị pAg không xác định được.

Điểm sau khi thêm 5 ml thuốc thử: Nồng độ ion bromua trong trường hợp này hạ thấp do kết tủa được tạo thành và do cả sự pha loãng dung dịch. Do đó:

$$C_{\text{NaBr}} = \frac{50,00 \times 0,005 - 5,00 \times 0,010}{50,00 + 5,00} = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Thành phần đầu ở tử số là lượng milimol NaBr ban đầu, thành phần thứ 2 là lượng milimol AgNO₃ thêm vào. Ion bromua tồn tại trong dung dịch do phần NaBr chưa bị chuẩn và do độ tan của AgBr, do đó nồng độ chung của Br⁻ lớn hơn nồng độ NaBr chưa bị chuẩn một lượng bằng độ tan của kết tủa, nghĩa là:

$$[\text{Br}^-] = 3,64 \cdot 10^{-3} + [\text{Ag}^+]$$

Số hạng thứ 2 trong tổng số đó phản ánh sự đóng góp của AgBr vào nồng độ Br⁻, mà mỗi ion Br⁻ được tạo thành từ một ion Ag⁺. Nếu nồng độ NaBr không quá nhỏ thì có thể bỏ qua số hạng thứ 2, nghĩa là nếu:

$$[\text{Ag}^+] \ll 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ ion.g/l}$$

thì

$$[\text{Br}^-] \approx 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ ion.g/l}$$

$$\text{pBr}^- = -\log(3,64 \cdot 10^{-3}) = 2,439 = 2,44$$

Có thể tính đại lượng pAg một cách thuận tiện khi sử dụng logarit âm để diễn tả tích số tan của AgBr:

$$-\log([\text{Ag}^+][\text{Br}^-]) = -\log T = -\log(5,2 \cdot 10^{-13});$$

$$-\log[\text{Ag}^+] - \log[\text{Br}^-] = -\log T = 12,28$$

hoặc

$$\text{pAg} + \text{pBr} = \text{pT} = 12,28$$

$$\text{pAg} = 12,28 - 2,44 = 9,84$$

Có thể tính một cách tương tự nồng độ Br⁻ và Ag⁺ ở các điểm khác của đường chuẩn độ cho đến điểm tương đương.

Điểm tương đương: Ở điểm này không có dư cả AgNO₃ và NaBr, do đó:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

Thực hiện những phép thay thế tương ứng trong phương trình tích số tan chúng ta có:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{5,2 \cdot 10^{-13}} = 7,21 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pAg} = \text{pBr} = -\log(7,21 \cdot 10^{-7}) = 6,14$$

Điểm sau khi thêm 25,10 ml thuốc thử: Trong dung dịch có dư AgNO₃, do đó:

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{25,10 \times 0,010 - 50,00 \times 0,005}{75,10} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

và

$$[\text{Ag}^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} + [\text{Br}^-] \approx 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ ion.g/l}$$

Thành phần thứ 2 bên phải phản ánh lượng ion Ag^+ đi vào dung dịch do độ tan của AgBr , thường có thể bỏ qua đại lượng đó:

$$p\text{Ag} = -\log(1,33 \cdot 10^{-5}) = 4,876 = 4,88$$

$$p\text{Br}^- = 12,28 - 4,88 = 7,40$$

Những điểm bổ sung để xây dựng đường chuẩn độ sau điểm tương đương có thể thu được bằng cách tương tự.

9.2 Ý nghĩa của chữ số khi tính đường chuẩn độ

Tính đường chuẩn độ ở gần điểm tương đương thường không có độ chính xác cao bởi vì nó dựa trên cơ sở sử dụng hiệu số hai số lớn gần nhau về giá trị. Ví dụ, khi tính nồng độ AgNO_3 sau khi thêm 25,10 ml dung dịch AgNO_3 0,010 M; tử số trong công thức tính ($0,2510 - 0,2500$) chỉ chứa 2 chữ số có nghĩa. Do đó, nồng độ AgNO_3 trong trường hợp tốt nhất cũng chỉ có thể tính với độ chính xác đến 2 chữ số có nghĩa. Hơn nữa để làm giảm sai số khi làm tròn, chúng ta kiểm tra phép tính đó với độ chính xác đến 3 số lẻ và làm tròn sau khi tính $p\text{Ag}$.

Khi làm tròn hàm số p , cần nhớ rằng (chương 2) logarit gồm có phần đặc tính (những chữ số ở bên trái dấu phẩy ngăn cách với số lẻ thập phân) và phần định trị; phần đặc tính được diễn tả chỉ bằng số số nguyên trong giá trị lấy logarit. Do đó chỉ có thể làm tròn phần định trị đến số tương ứng của chữ số có nghĩa.

Trong ví dụ đã được phân tích trên đây, các điểm của đường chuẩn độ đủ tách biệt khỏi bước nhảy chuẩn độ. Chúng ta có khả năng tính bước nhảy với độ chính xác cao. Chúng ta có thể đưa ra $p\text{Ag}$ ở điểm đầu bằng 2,301, nhưng độ chính xác đó ít có ý nghĩa bởi vì, trước hết chúng ta quan tâm đến vùng gần điểm tương đương. Do đó, ở đây cũng như khi xây dựng các đường chuẩn độ khác, chúng ta sẽ làm tròn hàm số p đến 2 số sau dấu phẩy. Độ chính xác không cao cũng hoàn toàn thỏa mãn bởi vì điều quan trọng cần biết là sự biến đổi của hàm số p chứ không phải là giá trị tuyệt đối của nó. Những biến đổi đó đủ lớn và ít phụ thuộc vào sai số trong phép tính.

9.3 Những yếu tố ảnh hưởng đến tính rõ ràng của điểm cuối

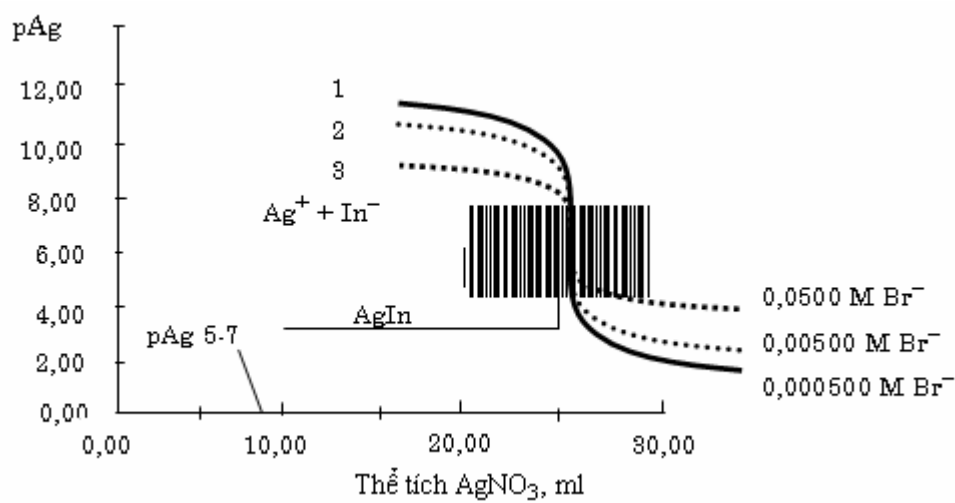
Để có sự rõ ràng và do đó dễ dàng xác định được điểm cuối của phép chuẩn, điều cần thiết nhất cần biết là ở gần điểm tương đương chỉ cần thêm một lượng nhỏ chất chuẩn cũng làm cho hàm số p biến đổi rõ rệt. Do đó, cần thiết phải xét những yếu tố ảnh hưởng đến giá trị bước nhảy của hàm số p trong quá trình chuẩn độ.

Nồng độ thuốc thử: bảng 9.1 dẫn ra những kết quả tính theo phương pháp đã được phân tích trong ví dụ dẫn ra trên đây. Tính toán được tiến hành đối với 3 nồng độ ion bromua và ion bạc khác nhau 10 lần. Những kết quả tính toán $p\text{Ag}$ đối với cả 3 trường hợp được diễn tả trên hình 9.1, minh họa rõ ràng ảnh hưởng của nồng độ đến đường chuẩn độ. Khi tăng nồng

độ chất cần chuẩn và chất chuẩn, sự biến đổi pAg ở vùng gần điểm tương đương trở nên rõ hơn.

1. Chuẩn độ dung dịch Br^- 0,0500 M bằng dung dịch Ag^+ 0,100 M.
2. Chuẩn độ dung dịch Br^- 0,00500 M bằng dung dịch Ag^+ 0,0100 M.
3. Chuẩn độ dung dịch Br^- 0,000500 M bằng dung dịch Ag^+ 0,00100 M.

Hiện tượng tương tự cũng được quan sát thấy nếu thay thế pAg trên trục tung bằng pBr.



Hình 9.1

Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử đến đường chuẩn độ 25,0 ml dung dịch NaBr

Bảng 9.1 Sự biến đổi pAg và pBr trong quá trình chuẩn độ những dung dịch có nồng độ khác nhau

Thể tích AgNO_3 (ml)	Chuẩn 25,0 ml Br^- 0,0500 M bằng AgNO_3 0,100 M		Chuẩn 25,0 ml Br^- 0,00500 M bằng AgNO_3 0,010 M		Chuẩn 25,0 ml Br^- 0,000500 M bằng AgNO_3 0,001 M	
	pAg	pBr	pAg	pBr	pAg	pBr
0,00	—	1,30	—	2,30	—	3,30
10,00	10,68	1,60	9,68	2,60	8,68	3,60
20,00	10,13	2,15	9,13	3,15	8,13	4,15
23,00	9,72	2,56,	8,72	3,56	7,72	4,56
24,90	8,41	3,87	7,41	4,87	6,50	5,78 ^a

24,95	8,10	4,18	7,10	5,18	6,33	5,95 ^a
25,00	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14
25,05	4,18	8,10	5,18	7,10	5,95	6,33 ^b
25,10	3,88	8,40	4,88	7,40	5,78	6,50 ^b
27,00	2,58	9,70	3,58	8,70	4,58	7,70
30,00	2,20	10,08	3,20	9,08	4,20	8,08

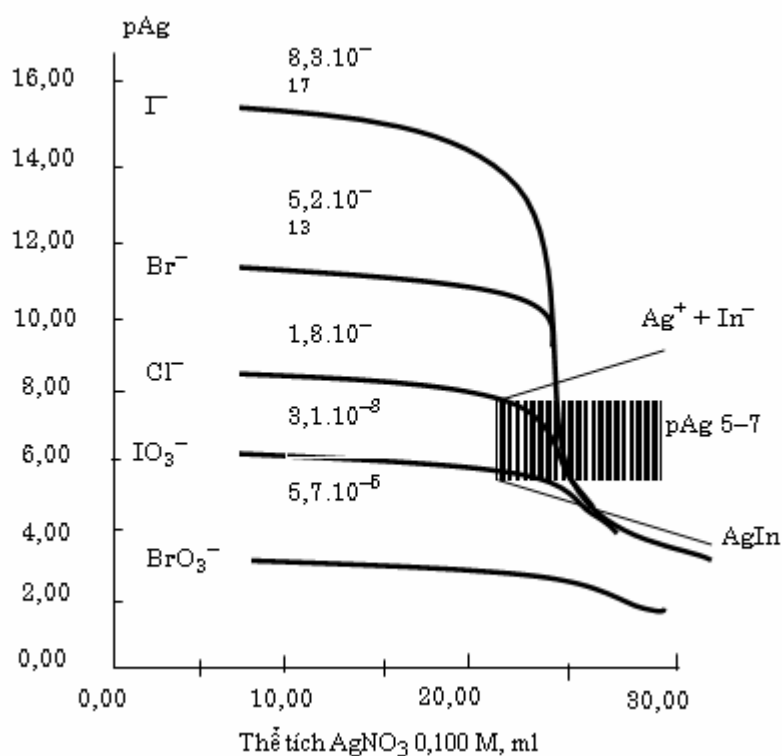
^a Trong trường hợp này giả thiết $[Ag^+] \ll C_{NaBr}$ không đúng

^b Trong trường hợp này giả thiết $[Br^-] \ll C_{AgNO_3}$ không đúng

Hiệu ứng đó có ý nghĩa thực tế khi chuẩn ion bromua. Nếu nồng độ bromua đủ lớn để sử dụng dung dịch bạc nitrat 0,100 M thì điểm cuối được xác định dễ dàng và sai số chuẩn độ sẽ cực tiểu. Ngược lại, đối với các dung dịch có nồng độ 0,001 M, sự biến đổi pAg hoặc pBr nhỏ đến mức là, khó khăn xác định điểm cuối. Trong trường hợp đó sai số chuẩn độ phải lớn.

Nồng độ thuốc thử ảnh hưởng tương tự đến bước nhảy của phép chuẩn độ theo các loại phản ứng khác.

Độ xảy ra hoàn toàn của phản ứng: Hình 9.2 minh họa ảnh hưởng của độ tan của sản phẩm phản ứng đến đường chuẩn độ khi dùng dung dịch $AgNO_3$ 0,1 M làm chất chuẩn. Rõ ràng là sự biến đổi pAg lớn nhất được quan sát thấy khi chuẩn độ ion iotua. Ion iotua tạo hợp chất với bạc ít tan nhất so với tất cả các anion đang nghiên cứu. Điều đó đảm bảo phản ứng xảy ra hoàn toàn nhất. Bước nhảy kém đột ngột nhất được quan sát thấy ở phản ứng xảy ra kém hoàn toàn nhất nghĩa là ở phép chuẩn độ ion bromat. Bước nhảy trên đường chuẩn độ theo phản ứng mà sản phẩm là hợp chất của bạc có độ tan trung gian, cũng sẽ có giá trị trung gian. Một lần nữa, chúng ta nhận xét rằng, ảnh hưởng đó là đặc trưng đối với đường chuẩn độ theo các loại phản ứng khác.



Hình 9.2

Ảnh hưởng của độ hoàn toàn của phản ứng xảy ra đến đường chuẩn độ 25,0 ml dung dịch anion 0,050 M bằng dung dịch AgNO₃ 0,100 M

9.4 Đường chuẩn độ hỗn hợp

Những phương pháp được xét trong mục trước có thể mở rộng cho hỗn hợp ion tạo với chất chuẩn những kết tủa có độ tan khác nhau. Chúng ta xét phép chuẩn độ 50,0 ml dung dịch chứa 0,080 M iotua và 0,100 M clorua bằng dung dịch bạc nitrat 0,200 M.

Vì bạc iotua ít tan hơn nhiều so với bạc clorua nên khi thêm chất chuẩn vào, ở đầu phép chuẩn độ chỉ riêng bạc iotua tạo thành. Đường chuẩn độ sẽ tương tự đường chuẩn độ iotua được mô tả trên hình 9.2. Cần đặc biệt chú ý đến việc thiết lập giới hạn mà ở đó, kết tủa bạc iotua xảy ra khi sự tạo thành bạc clorua không đáng kể.

Khi xuất hiện những phần đầu tiên của kết tủa bạc clorua thì tích số tan của cả 2 kết tủa đã đạt được. Chia hệ thức này cho hệ thức kia, ta có:

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,82 \cdot 10^{-10}} = 4,56 \cdot 10^{-7}$$

$$[I^-] = 4,56 \cdot 10^{-7} \cdot [Cl^-]$$

và thu được hệ thức

$$[I^-] = 4,56 \cdot 10^{-7} \cdot [Cl^-]$$

Rõ ràng là trước khi kết tủa bạc clorua xuất hiện, nồng độ của ion iodua phải hạ thấp đến giá trị chỉ bằng một phần rất nhỏ nồng độ ion clorua. Nói một cách khác, bạc clorua không được tạo thành gần như đến chính điểm tương đương của ion iodua hoặc cho tới khi thêm khoảng 20 ml chất chuẩn. Trong trường hợp này nồng độ ion clorua có kể tới cả sự pha loãng bằng khoảng:

$$C_{Cl^-} \approx [Cl^-] = \frac{50,0 \times 0,100}{70,0} = 0,0714 \text{ mol/l}$$

và

$$[I^-] = 4,56 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0714 = 3,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Phần trăm iodua không kết tủa ở điểm đó có thể tính như sau:

$$\text{Lượng milimol ban đầu của } I^- = 50,0 \cdot 0,080 = 4,00$$

$$\% I^- \text{ không kết tủa} = \frac{3,26 \cdot 10^{-8} \times 70,0 \times 100}{4,0} = 5,7 \cdot 10^{-5}$$

Như vậy là cho đến khi nồng độ iodua chưa bị chuẩn độ bằng khoảng $6 \cdot 10^{-5}\%$ lượng ban đầu, bạc clorua vẫn chưa tạo thành nên đường chuẩn độ phải tương tự đường chuẩn độ một mình iodua. Xuất phát từ đó, nửa đầu của đường chuẩn độ được dẫn ra bằng đường đậm nét trên hình 9.3.

Ngay khi kết tủa AgCl bắt đầu xuất hiện, sự giảm nhanh chóng pAg đột ngột dừng lại. Thuận tiện nhất là tính pAg từ tích số tan của bạc clorua:

$$[Cl^-] \approx 0,0714$$

$$[Ag^+] = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{0,0714} = 2,55 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$pAg = -\log(2,55 \cdot 10^{-9}) = 8,59$$

Tiếp tục thêm bạc nitrat sẽ làm giảm nồng độ ion clorua và đường cong chuyển thành đường cong đặc trưng cho phép chuẩn độ một mình clorua. Ví dụ, sau khi thêm 25,00 ml chất chuẩn:

$$C_{Cl^-} \approx [Cl^-] = \frac{50,0 \times 0,10 + 50,0 \times 0,080 - 25,0 \times 0,200}{75,0}$$

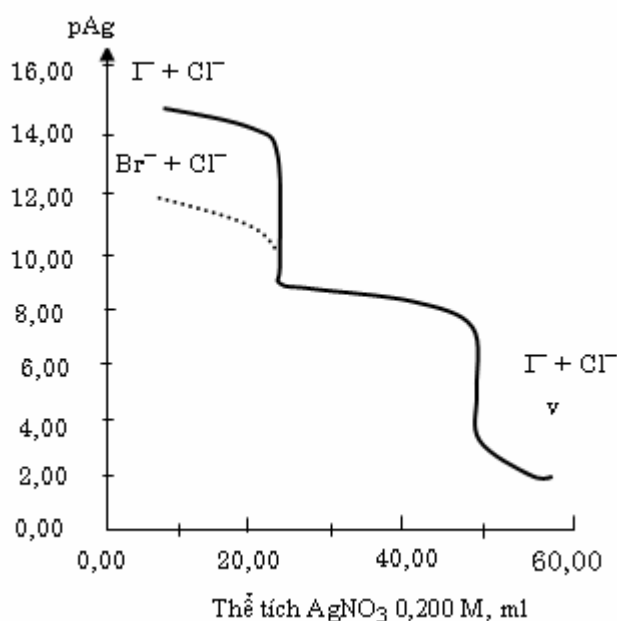
Hai số hạng đầu tiên ở tử số là số milimol của clorua và iotua tương ứng, còn số hạng thứ 3 là số milimol chất chuẩn thêm vào. Như vậy:

$$[\text{Cl}^-] = 0,0533$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$\text{pAg} = 8,47$$

Có thể tính phần còn lại của đường cong như trường hợp chuẩn một mình clorua.



Hình 9.3

Những đường chuẩn độ 50 ml dung dịch chứa 0,100 M Cl^- và 0,0800 M Br^- hoặc I^-

Hình 9.3 chỉ rõ rằng, đường chuẩn độ hỗn hợp là liên hợp hai đường chuẩn độ riêng biệt. Trên đường cong ta thấy hai bước nhảy chuẩn độ. Có thể hy vọng rằng, sự biến đổi pAg ở gần điểm tương đương thứ nhất sẽ càng nhỏ nếu độ tan của hai kết tủa càng gần nhau. Hiện tượng đó được quan sát thấy khi chuẩn độ hỗn hợp các ion clorua và bromua. Điều đó được thấy rõ ràng trên hình vẽ. Trong trường hợp này giá trị pAg ở đầu phép chuẩn độ sẽ thấp hơn bởi vì độ tan của bạc bromua cao hơn độ tan của bạc iotua. Sau điểm tương đương, hai đường cong trùng nhau. Những đường cong thực nghiệm tương tự được diễn tả trên hình 9.3 có thể thu được bằng cách đo thế của điện cực bạc nhúng vào dung dịch. Bằng phương pháp đó có thể xác định những cấu tử riêng biệt trong hỗn hợp.

9.5 Những chất chỉ thị hóa học của phương pháp chuẩn độ kết tủa

Tác dụng của chất chỉ thị hóa học thường dựa trên sự xác định bằng mắt sự biến đổi màu hoặc độ đục của dung dịch. Chất chỉ thị phản ứng lựa chọn hoặc là với chất chuẩn hoặc là với chất cần chuẩn hoặc là với sản phẩm của phản ứng chuẩn độ. Ví dụ, khi chuẩn độ chất A bằng thuốc thử B với chất chỉ thị (In) có khả năng phản ứng với B, các phản ứng có thể xảy ra như sau:



Tất nhiên là tính chất của InB cần thiết phải khác biệt đáng kể với tính chất của In. Ngoài ra mắt phải nhận biết được một lượng InB nhỏ đến mức là sau khi tạo thành InB, sự tiêu tốn B không nhận thấy được và cuối cùng hằng số cân bằng của phản ứng với sự tham gia của chỉ thị cần phải có một giá trị như thế nào đó để ở gần điểm tương đương, khi [B] (hoặc pB) biến đổi sẽ xảy ra sự biến đổi đột ngột $[InB]/[In]$. Điều kiện cuối cùng để thực hiện nhất khi pB biến đổi lớn.

Chúng ta xét sự chuẩn độ 3 dung dịch (bảng 9.1 và hình 9.1) với chất chỉ thị biến đổi hoàn toàn màu trong vùng $pAg = 7 - 5$ làm ví dụ. Rõ ràng là để chiếm vùng pAg đã nêu, trong mỗi trường hợp đòi hỏi một thể tích chất chuẩn khác nhau. Như, từ những dữ kiện của hệ chuẩn ở cột thứ 2 bảng 9.1, rõ ràng là chỉ cần ít hơn 0,10 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,100 M, nghĩa là sự biến đổi màu bắt đầu sau khi thêm 24,95 ml chất chuẩn và kết thúc trước khi thêm vào 25,05 ml. Khi đó có thể hy vọng sự biến đổi màu đột ngột và sai số chuẩn độ cực tiểu. Ngược lại, khi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,001 M sự biến đổi màu bắt đầu khi thêm vào khoảng 24,5 ml và khi kết thúc thêm vào 25,8 ml. Trong trường hợp này không có khả năng xác định điểm tương đương. Khi chuẩn độ bằng dung dịch 0,010 M, để màu biến đổi ở điểm cuối đòi hỏi một lượng nhỏ hơn 0,2 ml một chút, trong trường hợp này có thể dùng chất chỉ thị nhưng sai số xác định điểm tương đương sẽ khá lớn.

Bây giờ chúng ta xét, cũng chính chất chỉ thị đó đối với các trường hợp của những phép chuẩn được mô tả bằng các đường cong trên hình 9.2, sẽ thuận tiện và có hiệu quả đến nhường nào. Khi chuẩn các ion bromua và ioda, chỉ thị sẽ về cơ bản ở dưới dạng $AgIn$, do đó sau khi thêm những phần bạc nitrat đầu tiên, sự biến đổi màu không quan sát thấy.

Vì bạc bromua và ioda có độ tan thấp nên đến trước điểm tương đương không xảy ra sự tạo thành một lượng đáng kể $AgIn$. Theo hình 9.2, pAg còn thực tế lớn hơn 7 đến tận trước điểm tương đương khi chuẩn độ bromua và thậm chí sau điểm tương đương khi chuẩn ioda. Trong cả 2 trường hợp, sự dư ion bạc là cần thiết để màu biến đổi hoàn toàn tương ứng với ít hơn 0,01 ml chất chuẩn. Do đó sai số chuẩn độ không đáng kể.

Chất chỉ thị với khoảng $pAg = 5 - 7$ không thích hợp để chuẩn clorua bởi vì sự tạo thành một lượng đáng kể $AgIn$ bắt đầu ở khoảng 1 ml trước điểm tương đương và tiếp tục cho tới khi thêm vào dư khoảng 1 ml. Trong trường hợp này không có khả năng xác định chính xác điểm cuối của phép chuẩn độ. Ngược lại, với khoảng chỉ thị pAg từ 4 đến 6 hoàn toàn thích

hợp. Không có chỉ thị hóa học thích hợp để chuẩn iốt và bromat bởi vì bước nhảy chuẩn độ quá nhỏ (hình 9.2).

Những ví dụ về sử dụng các chất chỉ thị để chuẩn độ kết tủa bằng ion bạc được dẫn ra trong các mục sau.

Sự tạo thành kết tủa thứ 2 - phương pháp Mohr: Sự tạo thành kết tủa thứ 2 có màu khác với màu của hợp chất kết tủa là cơ sở để xác định điểm cuối theo phương pháp Mohr.

Phương pháp Mohr được ứng dụng rộng rãi khi chuẩn clorua và bromua bằng dung dịch bạc nitrat chuẩn. Ion cromat được dùng làm chỉ thị, ở điểm cuối phép chuẩn độ xuất hiện kết tủa bạc cromat Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch.

Độ tan của bạc cromat cao hơn nhiều độ tan của bạc halogenua. Do đó, khi chuẩn độ theo phương pháp Mohr, bạc cromat chưa được tạo thành khi thực tế tất cả halogenua chưa kết tủa hết. Điều chỉnh nồng độ cromat có thể ngăn ngừa sự tạo thành bạc cromat cho tới khi nồng độ ion bạc chưa đạt tới nồng độ tính toán lý thuyết đối với vùng điểm tương đương khi chuẩn độ halogen.

Vi dụ: Sai số $\pm 0,1\%$ tương ứng với $\pm 0,025$ ml đối với thể tích 25 ml chất chuẩn. Nồng độ ion bạc được tính toán như ở chương 5 bằng $4,78 \cdot 10^{-6}$ mol/l sau khi thêm 24,975 ml dung dịch Ag^+ 0,100 M và bằng $3,81 \cdot 10^{-5}$ mol/l sau khi thêm 25,025 ml cũng dung dịch đó vào dung dịch Cl^- 0,05 M. Có thể thay đổi nồng độ ion cromat cần thiết để tạo thành Ag_2CrO_4 trong khoảng nào để chuẩn độ quá hoặc chuẩn độ chưa tới không lớn hơn 0,025 ml.

Khi thêm 24,975 ml chất chuẩn, kết tủa Ag_2CrO_4 có thể xảy ra nếu:

$$[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 \geq T$$

$$\text{Nếu: } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{T}{[\text{Ag}]^2} > \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(4,78 \cdot 10^{-6})^2} = 0,048 \text{ mol/l}$$

và khi thêm 25,025 ml chất chuẩn, nếu:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(3,81 \cdot 10^{-5})^2} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

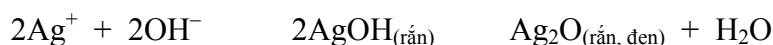
Những tính toán đó chỉ rõ rằng, để chuẩn độ chính xác theo phương pháp Mohr, có thể giữ nồng độ chất chỉ thị trong một khoảng khá rộng, giữa 0,0008 và 0,05 M. Nhưng trong thực tế ở nồng độ lớn hơn 0,005 M màu vàng đậm của ion cromat sẽ cản trở màu đỏ của bạc cromat. Người ta thường sử dụng nồng độ cromat nhỏ hơn 0,005 M một chút. Không thể tính toán lượng tối thiểu cromat cần phải được tạo thành mà mắt có thể nhận biết mà chỉ xác định được bằng thực nghiệm. Trước khi phát hiện màu đỏ của bạc cromat, dung dịch đã bị chuẩn độ quá trung bình 0,05 ml dung dịch 0,1 M. Chú ý sai số đó trong sai số kết quả của phép chuẩn độ, nên trong thời gian phân tích người ta thường làm thí nghiệm trắng. Để đạt mục đích đó người ta xác định sự tiêu tốn ion bạc cho một thể tích như vậy huyền phù canxi

carbonat không chứa ion clo với chính chất chỉ thị đó. Dung dịch và kết tủa thu được sau phép chuẩn độ trắng được dùng làm chuẩn rất thuận tiện để chuẩn độ lặp lại. Phép chuẩn hóa dung dịch bạc nitrat bằng cách chuẩn natri clorua tinh khiết theo phương pháp Mohr là một biện pháp khác làm giảm đi đáng kể sai số chỉ thị. Xác định "*nồng độ đương lượng để chuẩn độ*" như vậy sẽ không những giúp tính toán sự tiêu tốn quá dung dịch chuẩn mà còn cân nhắc cả những khả năng khác xác định sự đổi màu của nhà phân tích.

Cần chú ý đến độ axit của môi trường bởi vì khi tăng nồng độ ion hydro, cân bằng:



sẽ chuyển dịch về bên phải. Độ tan của dicromat bạc cao hơn khá nhiều độ tan của cromat bạc, do đó đối với phản ứng chỉ thị trong môi trường axit đòi hỏi nồng độ ion bạc lớn đáng kể nếu phản ứng nói chung có thể xảy ra. Trong môi trường kiềm có thể lắng xuống oxit bạc:



Như vậy, phép xác định clorua theo phương pháp Mohr cần phải được tiến hành trong môi trường trung tính hoặc gần trung tính ($\text{pH} = 7 - 10$). Có thể giữ nồng độ ion hydro trong khoảng đó một cách thuận tiện bằng cách thêm vào natri bicacbonat, canxi cacbonat hoặc natri tetraborat.

Sự tạo thành phức màu - phương pháp Volhard: Để chuẩn bạc theo phương pháp Volhard có thể sử dụng dung dịch tioxianat chuẩn:



Ion sắt (III) làm cho dung dịch có màu đỏ khi thêm những giọt dung dịch tioxianat dư đầu tiên được dùng làm chỉ thị:



Phép chuẩn cần được thực hiện trong môi trường axit để ngăn ngừa sự kết tủa sắt (III) dưới dạng hidroxit. Có thể dễ dàng tính được nồng độ chỉ thị mà ở đó sai số chuẩn độ tiến tới không như sẽ được chỉ rõ trong ví dụ sau đây.

Ví dụ: Bằng thực nghiệm người quan sát có thể phát hiện màu đỏ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ở nồng độ trung bình là $6,4 \cdot 10^{-6}$ M. Cần tạo ra nồng độ Fe^{3+} bằng bao nhiêu để khi chuẩn độ 50 ml dung dịch Ag^+ 0,050 M bằng dung dịch KSCN 0,100 M, sai số chuẩn độ tiến tới không?

Để sai số chuẩn độ bằng không, màu của $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ cần phải xuất hiện ở nồng độ Ag^+ , còn trong dung dịch bằng nồng độ tổng cộng của tioxianat:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = [\text{SCN}^-] + 6,4 \cdot 10^{-6}$$

hoặc:

$$\frac{T}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6,4 \cdot 10^{-6}$$

Biến đổi:

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6,4 \cdot 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1,1 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$[\text{SCN}^-] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ ion.g/l}$$

Hằng số bền của $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:

$$K = 1,4 \cdot 10^2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

Bây giờ chúng ta thay thế nồng độ $[\text{SCN}^-]$ bảo đảm tạo thành một lượng $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ đủ nhận biết bằng mắt ở điểm tương đương vào phương trình hằng số bền:

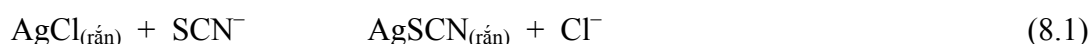
$$1,4 \cdot 10^2 = \frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}] \times 1,7 \cdot 10^{-7}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,27 \text{ mol/l}$$

Khi chuẩn theo phương pháp Volhard, nồng độ đó không bắt buộc phải chặt chẽ. Thật vậy, những tính toán tương tự như vừa được tiến hành chỉ rõ rằng ở nồng độ sắt (III) trong khoảng 0,002 – 1,6 mol/l một cách lý thuyết, sai số sẽ không vượt quá 0,1%. Trong thực tế người ta cũng phát hiện rằng, ở nồng độ vượt quá 0,2 mol/l, màu riêng của chất chỉ thị gây trở ngại cho sự phát hiện phức tioxianat. Do đó người ta tạo ra nồng độ sắt (III) thấp hơn (thường là khoảng 0,01 mol/l).

Ứng dụng phương pháp Volhard để xác định ion clorua: Thường người ta ứng dụng phương pháp Volhard để xác định gián tiếp clorua. Thêm vào mẫu clorua dư một lượng xác định dung dịch bạc nitrat chuẩn và lượng dư ion bạc được xác định bằng phép chuẩn độ ngược bằng dung dịch tioxianat chuẩn. Ưu thế đặc biệt của phương pháp Volhard trước các phương pháp xác định clorua khác là ở khả năng chuẩn độ trong môi trường axit mạnh bởi vì những ion như cacbonat, oxalat và asenat (tạo muối bạc ít tan trong môi trường trung tính) không cản trở.

Khác với các halogenua bạc khác, bạc clorua tan nhiều hơn bạc tioxianat. Do đó phản ứng:



gây trở ngại cho sự phát hiện điểm cuối phép chuẩn độ theo Volhard. Vì vậy ta quan sát thấy sự tiêu tốn quá mức ion tioxianat và xuất hiện sai số phân tích âm. Giá trị sai số đó phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị.

Để tránh sai số liên quan với phản ứng giữa tiioxianat và bạc clorua người ta sử dụng chủ yếu hai biện pháp. Biện pháp thứ nhất là tạo ra nồng độ chất chỉ thị cực đại được phép (khoảng 0,2 M sắt (III)). Biện pháp thứ hai phổ biến hơn là tách kết tủa bạc clorua trước khi chuẩn độ ngược bằng dung dịch tiioxianat. Phép chuẩn một phần nước lọc sau khi lọc bạc clorua cho kết quả tốt nhất trong điều kiện kết tủa đồng tụ tốt. Sự tiêu tốn thời gian cho phép lọc tất nhiên là nhược điểm của phương pháp này. Dường như phương pháp được ứng dụng rộng rãi nhất là phương pháp Caldwell và Moyer. Theo phương pháp này, người ta phủ lên kết tủa bạc clorua một lớp nitrobenzen để ngăn ngừa nó tiếp xúc với dung dịch. Cô lập kết tủa bằng cách lắc hỗn hợp với một vài mililit nitrobenzen trước khi chuẩn độ ngược.

Chất chỉ thị hấp phụ: Chất chỉ thị hấp phụ là những chất hữu cơ bị kết tủa hấp phụ hoặc được giải hấp từ bề mặt kết tủa được tạo thành trong quá trình chuẩn độ. Trong trường hợp lý tưởng, sự hấp phụ hoặc giải hấp được quan sát thấy ở gần điểm tương đương và kèm theo không chỉ sự biến đổi màu của dung dịch mà còn cả sự tạo thành hợp chất màu trên bề mặt kết tủa. Phương pháp dựa trên sự sử dụng chất chỉ thị hấp phụ đôi khi được người ta gọi là phương pháp Fajans để kỷ niệm nhà bác học đã cống hiến nhiều cho sự phát triển phương pháp này.

Chất màu hữu cơ fluoretxein được dùng khi chuẩn độ ion clorua bằng nitrat bạc là một chất chỉ thị hấp phụ điển hình. Trong dung dịch nước, fluoretxein phân li một phần thành ion hiđro và ion fluoretxeinat tích điện âm, làm cho dung dịch có màu vàng lục. Ion fluoretxeinat tạo muối bạc có màu đậm ít tan. Nhưng khi sử dụng chất màu làm chỉ thị, nồng độ của nó không bao giờ đủ để đạt tích số tan của fluoretxeinat bạc.

Ở đầu phép chuẩn độ clorua bằng các ion bạc theo phương pháp Fajans, các anion chất màu hầu như không bị kết tủa hấp phụ. Thực tế chúng đẩy bề mặt kết tủa tích điện âm do hấp phụ các ion clorua. Sau điểm tương đương, những hạt kết tủa mang điện tích dương do sự hấp phụ mạnh các ion bạc dư; trong những điều kiện đó ion fluoretxeinat đi vào lớp ion đối. Vì vậy, trên bề mặt kết tủa xuất hiện màu đỏ đặc trưng cho fluoretxeinat bạc. Cần nhấn mạnh rằng, sự biến đổi màu xảy ra do quá trình hấp phụ (chứ không phải do quá trình kết tủa), bởi vì tích số tan của fluoretxeinat bạc không đạt được trong thời gian chuẩn độ. Sự hấp phụ là thuận nghịch: chất màu bị giải hấp khi chuẩn độ ngược bằng ion clorua.

Để ứng dụng thành công chất chỉ thị hấp phụ thì chất kết tủa và chỉ thị cần có những tính chất sau:

1. Những hạt kết tủa phải có kích thước của hạt keo bởi vì bề mặt của kết tủa phát triển mạnh, hấp phụ được lượng lớn chất chỉ thị.
2. Kết tủa phải hấp phụ bền các ion riêng biệt. Chúng ta đã thấy (chương 7) tính chất đó là đặc trưng đối với kết tủa keo.
3. Chất màu dùng làm chất chỉ thị cần phải được giữ chắc trong lớp ion đối bao quanh những ion bị hấp phụ đầu tiên. Nói chung sự hấp phụ loại đó được quyết định bởi độ tan thấp của muối tạo thành giữa chất màu với các ion của mạng lưới tinh thể. Đồng thời những hợp chất đó phải có độ tan đủ lớn để không xảy ra sự kết tủa chúng.

4. pH của dung dịch cần phải được giữ ở mức xác định. Ion dùng làm dạng hoạt động của phần lớn các chất chỉ thị hấp phụ là axit hoặc bazơ liên hợp với phân tử chất màu nên có khả năng liên kết với ion hydro hoặc ion hidroxil tạo thành phân tử ban đầu không hoạt động. Do đó, người ta tạo ra giá trị pH nào mà ở đó dạng ion của chất chỉ thị chiếm ưu thế.

Phép chuẩn độ với chất chỉ thị hấp phụ nhanh, chính xác, đáng tin cậy nhưng ứng dụng của nó tương đối bị hạn chế bởi số ít phản ứng kết tủa có kết tủa vô định hình được tạo thành nhanh chóng. Khi có mặt chất điện li ở nồng độ cao, điểm cuối của phép chuẩn độ với chất chỉ thị hấp phụ trở nên kém rõ ràng do sự đông tụ kết tủa làm giảm bề mặt trên đó xảy ra quá trình hấp phụ. Phần lớn các chất chỉ thị hấp phụ là axit yếu, do đó lĩnh vực ứng dụng của chúng bị giới hạn trong các dung dịch trung tính hoặc axit yếu vì ở đó chất chỉ thị chủ yếu tồn tại ở dạng anion. Người ta đã biết một số chỉ thị hấp phụ cation để chuẩn trong các dung dịch axit mạnh. Với những chất chỉ thị đó, sự hấp phụ chất màu và sự nhuộm màu kết tủa được quan sát thấy khi có dư anion kết tủa, nghĩa là khi các hạt mang điện tích âm.

Bảng 9.2 Những phương pháp kết tủa đo bạc điển hình

Cấu tử cần xác định	Phương pháp xác định điểm cuối	Ghi chú
AsO_4^{3-} , Br^- , I^- , CNO^- , SCN^-	Phương pháp Volhard	Không cần tách muối bạc
CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-}	Phương pháp Volhard	Trước khi chuẩn độ ngược lượng Ag^+ dư, cần tách muối bạc
BH_4^-	Phương pháp Volhard biến dạng	Chuẩn độ tiếp theo lượng Ag^+ dư trong phản ứng: $\text{BH}_4 + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^-$ $8\text{Ag}_{(\text{rắn})} + \text{H}_2\text{BO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
Epoxit	Phương pháp Volhard	Chuẩn độ lượng Cl^- dư sau khi chế hóa bằng hydro clorua
K^+	Phương pháp Volhard biến dạng	Kết tủa K^+ bằng lượng dư $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ đã biết, thêm dư Ag^+ tạo kết tủa $\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ và chuẩn độ ngược Ag^+ dư
Br^- , Cl^-	Phương pháp Mohr	
Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-}	Chỉ thị hấp phụ	

$V(OH)_4^+$, các axit béo, các mecaptan	Phương pháp phân tích điện hóa	Chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch Ag^+
Zn^{2+}	Phương pháp Volhard biến dạng	Kết tủa dưới dạng $ZnHg(SCN)_4$. Lọc và hòa tan trong axit, thêm dư Ag^+ ; chuẩn độ ngược Ag^+ dư
F^-	Phương pháp Volhard biến dạng	Kết tủa dưới dạng $PbClF$. Lọc hòa tan trong axit thêm dư Ag^+ ; chuẩn độ ngược Ag^+ dư

Cuối cùng, cần chú ý một số chất chỉ thị hấp phụ phản ứng với kết tủa chứa bạc có tính chất nhạy sáng gây trở ngại khi làm việc với chúng.

Những phương pháp khác xác định điểm cuối: Trong giáo trình các phương pháp phân tích công cụ có mô tả những phương pháp điện hóa phát hiện điểm cuối trong một số phương pháp chuẩn độ kết tủa.

Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ kết tủa: Trong phần lớn trường hợp, phép chuẩn độ kết tủa dựa trên sự sử dụng dung dịch bạc nitrat chuẩn, đôi khi phương pháp này gọi là phương pháp đo bạc. Ở bảng 9.2 dẫn ra những ví dụ điển hình về ứng dụng phương pháp đo bạc. Chúng ta nhận thấy rằng, nhiều phương pháp xác định trong những phép xác định đã nêu dựa trên phép kết tủa cấu tử cần xác định bằng một lượng dư chính xác dung dịch bạc nitrat và chuẩn độ tiếp theo bằng dung dịch kali tioxianat chuẩn theo Volhard. Cả hai thuốc thử đó có thể dùng được dưới dạng chất chuẩn đầu nhưng kali tioxianat hút ẩm một chút gây khó khăn cho phép cân ở độ ẩm cao. Những dung dịch bạc nitrat và kali tioxianat bền trong thời gian lâu không giới hạn.

Bảng 9.3 liệt kê những phương pháp chuẩn độ khác dùng các thuốc thử khác thay thế cho muối bạc.

Bảng 9.3 Những phương pháp chuẩn độ kết tủa khác

Chất chuẩn	Ion cần xác định	Sản phẩm phản ứng	Chất chỉ thị
$K_4[Fe(CN)_6]$	Zn^{2+}	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	Điphenylamin
$Pb(NO_3)_2$	SO_4^{2-}	$PbSO_4$	Eritrozin B
	MoO_4^{2-}	$PbMoO_4$	Eosin E
$Pb(CH_3COO)_2$	PO_4^{3-}	$Pb_3(PO_4)_2$	Đibromfluoretsein
	$C_2O_4^{2-}$	PbC_2O_4	Fluoretsein
$Th(NO_3)_4$	F^-	ThF_4	Alizarin đỏ

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Cl^- , Br^-	Hg_2X_2	Bromophenol chàm
NaCl	Hg_2^{2+}	Hg_2X_2	Bromophenol chàm

Chương 10

Lý thuyết chuẩn độ Axit – Bazơ đối với những hệ đơn giản

Chuẩn độ axit - bazơ là việc xác định điểm cuối dựa trên sự biến đổi pH đột ngột quan sát thấy ở gần điểm tương đương. Giống như những trường hợp chuẩn độ khác, bản chất và nồng độ của cả chất bị chuẩn và chất chuẩn quyết định khoảng biến đổi pH. Để lựa chọn chất chỉ thị thích hợp và xác định sai số chuẩn độ cần phải biết sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ. Như vậy, nghĩa là cần phải biết đường chuẩn độ trong phương pháp axit - bazơ được xây dựng như thế nào.

Trong chương này sẽ xét những axit và bazơ đơn giản, chúng phân li tách ra một ion hydro hoặc một ion hydroxyl. Trong **chương 11** sẽ bàn tới những đường chuẩn độ những axit hoặc bazơ nhiều nấc và hỗn hợp axit.

Để chuẩn bị cho những bài luận sắp tới, sinh viên cần xem lại những kiến thức về axit, bazơ và phương pháp tính toán cân bằng axit - bazơ (**chương 4**).

10.1 Thuốc thử chuẩn để chuẩn độ axit - bazơ

Trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ, các axit hoặc bazơ mạnh luôn luôn được dùng làm thuốc thử chuẩn bởi vì phản ứng với sự tham gia của chúng xảy ra hoàn toàn hơn so với phản ứng với sự tham gia của axit hoặc bazơ yếu. Cũng như trong phép chuẩn độ kết tủa, phản ứng xảy ra càng hoàn toàn, hàm số p biến đổi càng lớn và càng dễ xác định điểm cuối.

10.2 Chất chỉ thị để chuẩn độ axit - bazơ

Nhiều hợp chất tổng hợp cũng như tự nhiên có màu khác nhau tùy thuộc vào pH của dung dịch. Một số trong các chất đó từ lâu đã được sử dụng để chỉ rõ tính kiềm hoặc tính axit của nước. Chúng cũng quan trọng cả đối với những nhà hóa học hiện đại trong việc dùng chúng để xác định pH của dung dịch và để phát hiện điểm cuối trong chuẩn độ axit - bazơ.

10.2.1 Lý thuyết về tính chất của chất chỉ thị

Những chỉ thị axit - bazơ là những hợp chất hữu cơ biểu lộ tính axit yếu hoặc bazơ yếu. Phản ứng phân li hoặc liên hợp của chất chỉ thị kèm theo sự chuyển vị cấu tạo bên trong dẫn tới sự biến đổi màu. Chúng ta đưa ra phản ứng điển hình của chỉ thị axit - bazơ dưới dạng sau:



(màu axit) (màu kiềm)

hoặc



(màu kiềm) (màu axit)

Trong các dung dịch axit mạnh, chỉ thị ở dạng HIn là dạng chiếm ưu thế, tương ứng với "màu axit" và In^- sẽ là "màu kiềm" của nó. Trong các dung dịch kiềm, các hạt In^- sẽ chiếm ưu thế tương ứng với "màu kiềm" của chất chỉ thị đó.

Khi cân bằng, những quá trình đó được đặc trưng bằng những hằng số:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \text{và} \quad K_b = \frac{[\text{InH}][\text{OH}^-]}{[\text{In}^-]}$$

Có thể biến đổi những phương trình đó như sau:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{và} \quad \frac{[\text{InH}]}{[\text{In}^-]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Khi pH biến đổi, dung dịch chứa chất chỉ thị biến đổi liên tục thành phần phần trăm dạng màu của mình. Nhưng mắt người rất không nhạy với những biến đổi đó. Thường một dạng phải hơn từ 5 đến 10 lần dạng kia thì người quan sát mới nhận biết được màu của nó; tiếp tục tăng lượng dư của dạng đó sẽ khó nhận biết. Sự biến đổi màu của chỉ thị chỉ được nhận biết trong vùng mà ở đó một dạng hơn dạng kia 5 – 10 lần. Như vậy "sự biến đổi màu" quan sát được phản ánh sự chuyển dịch cân bằng của chỉ thị. Xét HIn làm ví dụ, có thể nói rằng, chỉ thị thể hiện màu axit hoàn toàn của mình để được người quan sát nhận biết khi:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{và} \quad \text{màu hoàn toàn kiềm khi} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1}$$

Bên trong khoảng được xác định bằng những đại lượng đó, màu là màu hỗn hợp của chỉ thị. Nhưng giới hạn bằng số đã nêu tất nhiên phản ánh tính chất trung bình của chỉ thị. Một số chất chỉ thị biến đổi màu trong khoảng hẹp hơn đối với nồng độ dạng axit và dạng kiềm, một

số khác lại biến đổi trong khoảng rộng hơn. Hơn nữa, khả năng của người quan sát phân biệt màu cũng không đồng nhất. Những người mù màu không phân biệt được một số sắc thái màu.

Nếu thay hai tỷ số nồng độ đó vào phương trình hằng số phân li của chỉ thị thì có thể tính khoảng nồng độ ion hydro cần thiết để chuyển màu chỉ thị. Đối với màu hoàn toàn axit:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 1}{10} = K_a \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \cdot K_a$$

và một cách tương tự đối với màu hoàn toàn kiềm:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 10}{1} = K_a \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a}{10}$$

Để thu được khoảng chuyển màu của chỉ thị chúng ta tìm logarit âm của cả hai phương trình.

Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị:

$$\text{từ } \log 10K_a \text{ đến } -\log \frac{K_a}{10} = \text{từ } -1 + pK_a \text{ đến } -(-1) + pK_a = pK_a \pm 1.$$

Như vậy, sự chuyển màu của chỉ thị với hằng số phân li axit $1 \cdot 10^{-5}$ được quan sát thấy khi pH của dung dịch biến đổi từ 4 đến 6. Dễ dàng rút ra những hệ thức tương tự với chỉ thị loại kiềm.

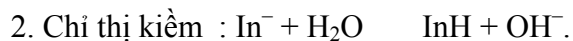
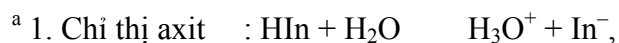
10.2.2 Những loại chỉ thị axit - bazơ

Danh sách những hợp chất có tính chất chỉ thị axit - bazơ là danh sách những chất hữu cơ. Thường có thể tìm chỉ thị có màu biến đổi trong khoảng pH cần thiết bất kỳ. Một số chỉ thị được dẫn ra ở bảng 10.1.

Bảng 10.1 Một số chỉ thị axit - bazơ quan trọng

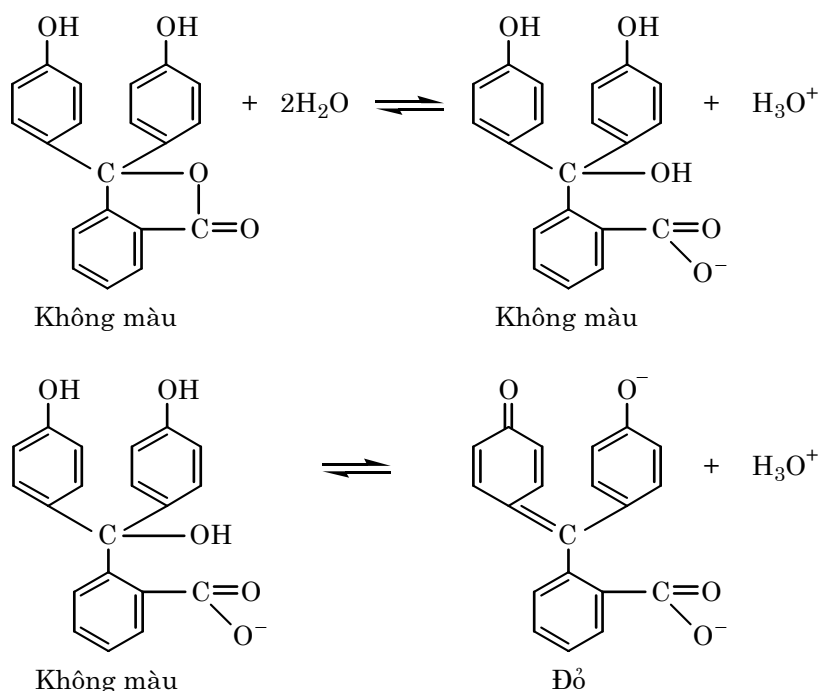
Tên	Khoảng biến đổi pH	Sự biến đổi màu		Loại chỉ thị ^a
		Dạng axit	Dạng kiềm	
Timol chàm	1,2–2,8	Đỏ	Vàng	1
	8,0 – 9,6	Vàng	Xanh biển	
Metyl vàng	2,9 – 4,0	Đỏ	Vàng	2
Metyl da cam	3,1 – 4,4,	Đỏ	Vàng	2

Bromcresol lục	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh biển	1
Metyl đỏ	4,2 – 6,3	Đỏ	Vàng	2
Clophenol đỏ	4,8 – 6,4	Vàng	Đỏ	1
Bromtymol xanh	6,0 – 7,6	Vàng	Xanh biển	1
Phenol đỏ	6,4 – 8,0	Vàng	Đỏ	1
Đỏ trung tính	6,8 – 8,0	Đỏ	Vàng da cam	2
Crezol đỏ	7,4 – 9,0	Vàng	Đỏ gạch	1
	1,2 – 2,8	Đỏ	Vàng	
Phenolphthalein	8,0 – 9,6	Không màu	Đỏ	1
Tymolphthalein	9,3 – 10,5	Không màu	Xanh biển	1
Alizarin vàng	10,1 – 12,0	Không màu	Tím	2



Phần lớn những chỉ thị axit - bazơ có cấu tạo đặc trưng được chia thành 6 loại. Ba trong số các loại đó được đề cập tới dưới đây.

Những chỉ thị phtalein: Phần lớn những chỉ thị phtalein không màu trong dung dịch axit và có màu trong môi trường kiềm. Trong môi trường kiềm mạnh màu của chúng bị mất chậm. Trong một số trường hợp điều đó là không thuận lợi. Thường những chỉ thị phtalein tan vừa phải trong nước. Để chuẩn bị dung dịch chỉ thị người ta thường dùng etanol. Có thể biểu diễn phenolphthalein theo công thức cấu tạo như sau:



Đây là chỉ thị phổ biến nhất trong số những chỉ thị phtalein.

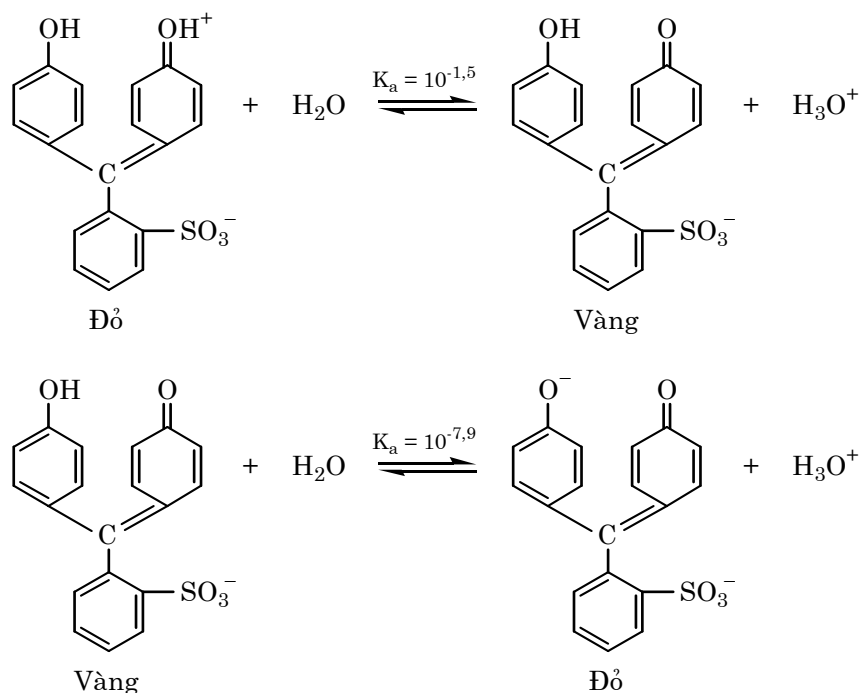
Chúng ta nhận thấy rằng, cân bằng thứ hai dẫn tới sự tạo thành vòng quinon và sự có mặt của vòng này trong phân tử hợp chất thường quyết định màu của nó. Nồng độ đáng kể của ion màu được quan sát thấy ở vùng pH = 8,0 – 9,6; pH mà ở đó quan sát thấy sự xuất hiện màu phụ thuộc vào nồng độ chỉ thị và vào sự nhạy cảm của thị giác người quan sát.

Những chỉ thị phtalein khác, khác với phenolphthalein là có trong vòng phenol các nhóm chức; ví dụ trong phân tử tymolphthalein hai nhóm alkyl được gắn vào mỗi vòng. Những biến đổi cấu trúc cơ bản gắn liền với sự chuyển màu của chỉ thị đó, tương tự như đã mô tả đối với phenolphthalein.

Những chỉ thị sulfophtalein: Đặc trưng của nhiều chỉ thị sulfophtalein là có hai khoảng chuyển màu; một khoảng được quan sát thấy trong dung dịch khá axit, một khoảng khác trong môi trường trung tính hoặc kiềm vừa phải. Khác với các chất màu phtalein, các chỉ thị loại này có dạng kiềm màu đỏ rất bền trong môi trường kiềm mạnh.

Để chuẩn bị các dung dịch chỉ thị, người ta thường sử dụng muối natri của sulfophtalein bởi vì bản thân chỉ thị có tính axit rõ rệt. Có thể điều chế dung dịch trực tiếp từ muối natri hoặc bằng cách hòa tan sulfophtalein trong một thể tích tương ứng dung dịch natri hidroxit loãng trong nước.

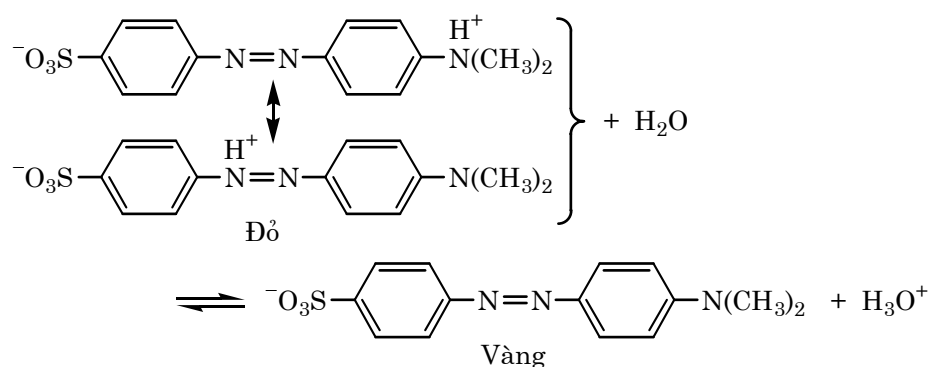
Phenolsulfophtalein được biết dưới tên phenol đỏ là chỉ thị đơn giản nhất. Những cân bằng quan trọng nhất đối với chỉ thị đó là như sau:



Sự quý giá thực tế chỉ là khoảng chuyển màu thứ hai trong hai khoảng chuyển màu quan sát thấy ở khoảng pH = 6,4 – 8,0.

Thay thế các nguyên tử hydro ở vòng phenol của hợp chất ban đầu bằng các halogen hoặc các nhóm alkyl sẽ thu được những sunfophtalein khác nhau về màu sắc và khoảng pH chuyển màu.

Những chỉ thị azo: Khi tăng độ kiềm của môi trường màu của phần lớn các chỉ thị azo biến đổi từ màu đỏ sang vàng; điểm chuyển màu của chỉ thị chuyển dịch một chút về vùng axit. Metyl da cam và metyl đỏ là những đại diện phổ biến nhất của loại chỉ thị đó. Có thể mô tả tính chất của metyl da cam như sau:



Metyl đỏ được đặc trưng bằng công thức tương tự công thức của metyl da cam, chỉ loại trừ nhóm sunfo trong vòng và thay thế bằng nhóm cacboxyl. Thay thế các nhóm thế ở nito

của nhóm amino và ở trong vòng sẽ thu được hàng loạt chỉ thị có tính chất khác nhau một chút.

10.2.3 Sai số chuẩn độ với các chỉ thị axit - bazơ

Cần phân biệt hai loại sai số chuẩn độ. Sai số hệ thống do pH chuyển màu của chỉ thị khác với pH ở điểm tương đương của phản ứng hóa học dùng để chuẩn độ là sai số loại thứ nhất. Có thể giảm sai số đó đến cực tiểu bằng cách lựa chọn cẩn thận chỉ thị. Thí nghiệm trắng sẽ cho bổ chính tương ứng.

Sai số ngẫu nhiên do khả năng của người quan sát phân biệt một cách lặp lại thời điểm chuyển màu bị hạn chế là loại sai số thứ hai. Giá trị của sai số đó phụ thuộc vào sự biến đổi pH trên một mililit thuốc thử ở điểm tương đương, nồng độ chỉ thị và phương pháp nhà phân tích dùng để phân biệt hai màu của chỉ thị. Khi quan sát bằng mắt với chỉ thị axit - bazơ sai số trung bình khoảng $\pm 0,5$ đơn vị pH. So sánh màu của dung dịch bị chuẩn chứa lượng chỉ thị "đối chứng" ở giá trị pH tương ứng thường cho phép hạ thấp sai số đến $\pm 0,1$ đơn vị pH hoặc nhỏ hơn. Rõ ràng, đó là những giá trị gần đúng và ở mức độ đáng kể chúng phụ thuộc vào bản chất của chỉ thị cũng như vào trình độ của người thực hiện.

10.2.4 Những yếu tố ảnh hưởng tới tính chất của chỉ thị

Nhiệt độ, lực ion, sự có mặt của những dung môi hữu cơ và các hạt keo ảnh hưởng đến giá trị khoảng pH chuyển màu của một số chất chỉ thị nhất định. Một số trong những yếu tố đó, đặc biệt là hai yếu tố cuối cùng có thể làm chuyển dịch khoảng đổi màu đi một hoặc một số lớn hơn đơn vị pH.

10.3 Đường chuẩn độ axit mạnh hoặc bazơ mạnh

Nếu cả chất chuẩn và chất bị chuẩn là axit mạnh và bazơ mạnh thì có thể hình dung phản ứng axit - bazơ tổng thể bằng phương trình:



và có thể xây dựng đường chuẩn độ trong trường hợp này tương tự như đã làm trong phương pháp chuẩn độ kết tủa.

10.4.1 Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

Những ion hiđro trong các dung dịch nước của axit mạnh xuất phát từ hai nguồn:

1. Do tương tác của axit tan với nước;

2. Do sự phân li của chính nước. Trong các dung dịch không quá loãng phần đóng góp của phản ứng giữa chất tan với dung môi vào độ axit tổng cộng lớn hơn nhiều phần đóng góp do dung môi phân li. Do đó, đối với dung dịch HCl có nồng độ lớn hơn $1 \cdot 10^{-6}$ M:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} \quad (10.1)$$

Nếu nồng độ dung dịch thấp hơn $1 \cdot 10^{-6}$ M, để tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ có thể sử dụng phương trình chính xác hơn, thu được từ điều kiện trung hòa điện tích:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = C_{\text{HCl}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (10.2)$$

Thành phần đầu tiên ở phần bên phải của phương trình là lượng ion hydro tạo thành do HCl phân li, còn thành phần thứ hai là lượng ion hydro tạo thành do nước phân li.

Những lập luận tương tự cũng đúng dẫn đối với dung dịch bazơ mạnh, ví dụ đối với natri hydroxit:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}}$$

Rõ ràng là đối với bazơ phân li hoàn toàn, $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times C_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$$

Có thể thu được phương trình thuận tiện để tính pH của các dung dịch kiềm bằng cách lấy logarit phương trình biểu thức tích số ion nước:

$$-\log K_{\text{H}_2\text{O}} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C, } \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14,00.$$

Như sẽ được chỉ rõ trong ví dụ dẫn ra dưới đây, việc xây dựng đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh không khó khăn gì bởi vì nồng độ ion hydro hoặc ion hydroxyl được tính toán trực tiếp từ nồng độ chung hoặc axit dư hoặc bazơ dư.

Ví dụ: Hãy xây dựng đường chuẩn độ 50,00 ml dung dịch HCl 0,050 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M. Những giá trị pH thu được được làm tròn đến số lẻ thứ hai sau dấu phẩy.

Giá trị pH đầu: Chúng ta có dung dịch HCl $5 \cdot 10^{-2}$ M. Vì HCl phân li hoàn toàn:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l,}$$

$$\text{pH} = -\log(5,00 \cdot 10^{-2}) = -\log 5,00 - \log 10^{-2}$$

$$= -0,699 + 2 = 1,301 = 1,30$$

Giá trị pH sau khi thêm 10,00 ml dung dịch NaOH: Thể tích dung dịch trở thành 60,00 ml và một phần HCl đã được chuẩn độ, do đó:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50,00 \times 0,050 - 10,00 \times 0,100}{60,00} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 2 - \log 2,50 = 1,60$$

Bằng cách tương tự, người ta tính pH cho đến tận điểm tương đương. Những kết quả tính toán được giới thiệu trong cột 2 của bảng 10.2.

Giá trị pH sau khi thêm 25,00 ml dung dịch NaOH: Ở thời điểm đó trong dung dịch không còn dư HCl và cũng không dư NaOH và pH được xác định bằng sự phân li của nước:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}; \text{pH} = 7$$

Giá trị pH sau khi thêm 25,10 ml NaOH:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{25,10 \times 0,100 - 50,00 \times 0,0500}{75,10} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Giả thiết rằng nồng độ OH^- tạo thành do sự phân li của nước nhỏ hơn so với C_{NaOH} .

$$[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ ion.g/l}$$

$$\text{pOH} = 3,88$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,88 = 10,12$$

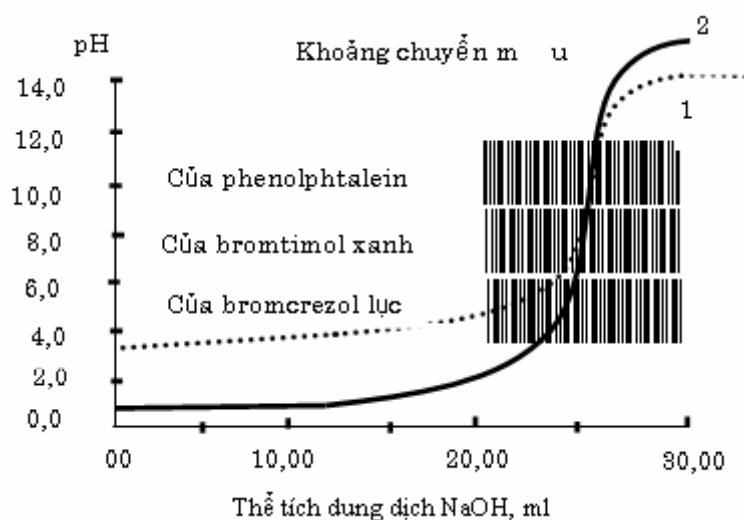
Trong cột thứ hai của bảng 10.2 dẫn ra những dữ kiện bổ sung của phép chuẩn độ trên, được tính toán tương tự.

Bảng 10.2 Sự biến đổi pH khi chuẩn axit mạnh bằng bazơ mạnh

Thể tích dung dịch NaOH, ml	pH	
	Chuẩn 25,0 ml HCl 0,050 M NaOH 0,100 M	Chuẩn 25,0 ml HCl 0,0005 M bằng NaOH 0,0010 M
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87

24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

Ảnh hưởng của nồng độ: Hai loạt dữ kiện được dẫn ra ở bảng 10.2 phản ánh ảnh hưởng của nồng độ chất chuẩn và chất bị chuẩn đến dạng của đường chuẩn độ axit - bazơ. Sự diễn tả bằng đồ thị các dữ kiện đó được giới thiệu trên hình 10.1.



Hình 10.1

Những đường chuẩn độ HCl bằng dung dịch NaOH chuẩn

1. Chuẩn 25,0 ml HCl 0,0005 M bằng NaOH 0,0010 M.
2. Chuẩn 25,0 ml HCl 0,050 M bằng NaOH 0,100 M.

Khi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,100 M (đường cong 1) ở vùng điểm tương đương, quan sát thấy bước nhảy pH lớn, trong trường hợp chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,001 M bước nhảy pH nhỏ hơn nhiều nhưng rút cuộc vẫn hoàn toàn nhận thấy được.

Từ hình 10.1 rõ ràng là ở nồng độ chất chuẩn 0,100 M, việc lựa chọn chỉ thị không khó khăn. Trong trường hợp đó hiệu số thể tích chất chuẩn tiêu tốn cho phép chuẩn khi dùng cả ba chỉ thị được nêu lên trên hình vẽ chỉ bằng sai số đọc trên buret và do đó không đáng kể. Mặt khác, bromcrezol lục rõ ràng là không thích hợp cho phép chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn

0,001 N, không chỉ vì sự chuyển màu chỉ thị được quan sát thấy trong một khoảng lớn thể tích chất chuẩn mà còn vì sự chuyển chỉ thị thành dạng kiềm thực tế xảy ra rất sớm trước khi đạt tới điểm tương đương và do đó xuất hiện sai số xác định lớn. Cũng do chính nguyên nhân đó mà nảy sinh sự bất đồng về sự sử dụng phenolphthalein. Trong số ba chỉ thị đã xét chỉ có bromtimol xanh cho phép xác định điểm cuối với sai số nhỏ nhất.

10.4.2 Chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh

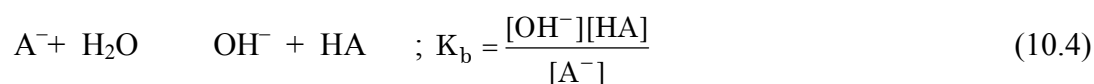
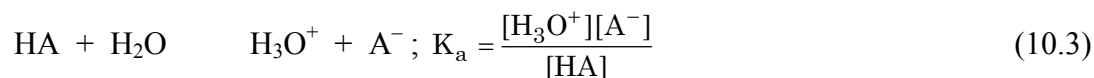
Tình hình tương tự được quan sát thấy khi chuẩn bazơ mạnh bằng axit mạnh. Ở gần điểm tương đương, dung dịch là kiềm mạnh và nồng độ của ion hydroxyl bằng nồng độ của kiềm mạnh chưa được chuẩn độ. Một cách chính xác, cũng theo những nguyên nhân đã xét trên đây, dung dịch ở điểm tương đương trở thành trung hòa. Cuối cùng, dung dịch sau điểm tương đương trở thành axit và trường hợp này người ta tính pH theo lượng axit mạnh dư thêm vào. Đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng HCl 0,100 M được giới thiệu trên hình 10.5. Người ta chọn chỉ thị cũng như trường hợp chuẩn axit mạnh bằng bazơ mạnh.

10.4 Đường chuẩn độ axit yếu hoặc bazơ yếu

Khi xây dựng đường chuẩn độ axit yếu cần phải tính pH của dung dịch chính axit đó liên hợp với bazơ của nó và hỗn hợp của chúng. Những tính toán tương tự cũng cần thiết khi xây dựng chuẩn độ bazơ yếu. Những phương pháp tính pH của dung dịch axit yếu và bazơ liên hợp đã được xem xét ở **chương 4**. Tính pH của các dung dịch chứa một lượng đáng kể cặp axit - bazơ liên hợp sẽ được xem xét trong chương sau.

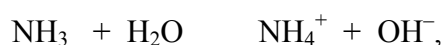
10.4.1 Tính pH của dung dịch chứa một cặp axit - bazơ liên hợp

Dung dịch chứa một cặp axit - bazơ liên hợp có thể là axit, kiềm hoặc trung tính tùy thuộc vào hai cân bằng cạnh tranh tồn tại trong dung dịch. Đối với axit yếu HA và muối natri NaA của nó, những cân bằng đó là:



Nếu cân bằng thứ nhất chuyển dịch về bên phải mạnh hơn cân bằng thứ hai thì dung dịch sẽ axit. Ngược lại, nếu cân bằng thứ hai chiếm ưu thế thì dung dịch sẽ kiềm. Từ các phương trình hằng số cân bằng ấy, rõ ràng là nồng độ tương đối của ion hydro và hydroxyl phụ thuộc không chỉ vào các đại lượng K_a và K_b mà còn phụ thuộc vào tỷ số nồng độ của axit và bazơ liên hợp với nó.

Dung dịch bazơ yếu cũng hoàn toàn tương tự. Trong dung dịch chứa amoniac và amoni clorua, các cân bằng sau đây được thiết lập:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

Vì K_b lớn hơn K_a nhiều nên trong dung dịch cân bằng thứ nhất chiếm ưu thế và dung dịch sẽ kiềm. Nhưng nếu nồng độ NH_4^+ lớn hơn nồng độ NH_3 khoảng 200 lần, sự khác nhau về giá trị hằng số cân bằng được bù trừ và dung dịch trong trường hợp đó sẽ axit.

Tính pH của dung dịch chứa axit yếu và bazơ liên hợp với nó: Chúng ta xét dung dịch có nồng độ axit chung C_{HA} và nồng độ bazơ liên hợp chung C_{NaA} . Những cân bằng quan trọng nhất và những hệ thức hằng số cân bằng ấy được mô tả bằng các phương trình (10.3) và (10.4).

Do kết quả của phản ứng (10.3), nồng độ axit HA giảm xuống một giá trị bằng $[\text{H}_3\text{O}^+]$; mặt khác, do kết quả của phản ứng (10.4) nồng độ axit HA tăng một giá trị bằng $[\text{OH}^-]$. Như vậy, có thể diễn tả nồng độ cân bằng của axit HA bằng phương trình:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (10.5)$$

Một cách tương tự, do kết quả của phản ứng (10.3) $[\text{A}^-]$ tăng lên một giá trị bằng $[\text{H}_3\text{O}^+]$, trong khi đó do kết quả của phản ứng (10.4) $[\text{A}^-]$ giảm đi một giá trị bằng $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (10.6)$$

Dưới đây sẽ chỉ rõ rằng, phương trình (10.5) có thể dễ dàng thu được từ phương trình cân bằng vật chất và điều kiện trung hòa điện. Trong dung dịch, $[\text{HA}]$ và $[\text{A}^-]$ được tạo thành từ hai nguồn HA và NaA mà nồng độ chung của chúng đã biết, do đó:

$$C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (10.7)$$

Điều kiện trung hòa điện đòi hỏi:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

nhưng vì:

$$[\text{Na}^+] = C_{\text{NaA}}$$

nên:

$$C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (10.8)$$

Sau khi biến đổi phương trình đó, chúng ta đi tới phương trình (10.6):

$$[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Lấy phương trình (10.8) trừ phương trình (10.7) và biến đổi ta thu được:

$$[\text{HA}] = C_{\text{NaA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

nghĩa là một phương trình tương tự phương trình (10.5).

Trong phần lớn trường hợp chúng ta sẽ dụng chạm tới vấn đề là hiệu số $([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$ nhỏ hơn rất nhiều so với cả hai nồng độ chung. Trong các điều kiện đó các phương trình (10.5) và (10.6) được đơn giản hóa:

$$[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}} \quad (10.9)$$

$$[\text{A}^-] \approx C_{\text{NaA}} \quad (10.10)$$

Thay các phương trình thu được vào phương trình hằng số phân li, sau khi biến đổi ta được:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}} \quad (10.11)$$

Trong các tài liệu về sinh vật và hóa sinh thường gặp một số dạng khác của phương trình (10.11). Dạng đó thu được khi diễn tả mỗi thành phần của phương trình dưới dạng âm logarit và chuyển chỗ tỷ số nồng độ:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}}$$

Từ đó:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \quad (10.12)$$

Biểu thức này có tên là phương trình Henderson-Schwazebach.

Giả thiết dẫn tới phương trình (10.9) và (10.10) đôi khi không có giá trị đối với axit hoặc bazơ có hằng số phân li lớn hơn 10^{-3} hoặc là trong trường hợp nếu nồng độ chung của axit hoặc bazơ liên hợp của nó (hoặc cả hai cấu tử của cặp axit - bazơ liên hợp) rất nhỏ. Như trong các tính toán trước đây, sau khi thực hiện các giả thiết tương ứng, những giá trị $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và

$[\text{OH}^-]$ tìm được trong các tính toán sơ bộ, cần được sử dụng để kiểm tra độ đúng đắn của những giả thiết đó ⁽¹⁾.

Từ phương trình (10.11) ta thấy rằng, trong dung dịch chứa axit yếu và bazơ liên hợp với nó, nồng độ ion hydro chỉ phụ thuộc vào tỷ số nồng độ chung của các chất này; điều đó đúng trong khoảng nồng độ thỏa mãn những giả thiết, từ đó để rút ra phương trình (10.11) còn có nghĩa. Ngoài ra, giá trị hệ thức đó không phụ thuộc vào sự pha loãng dung dịch, bởi vì khi biến đổi thể tích dung dịch, nồng độ của mỗi cấu tử biến đổi một số lần như nhau. Như vậy, nồng độ ion hydro trong dung dịch chứa một lượng đáng kể axit yếu và bazơ liên hợp với nó, không phụ thuộc vào độ pha loãng và được xác định chỉ bằng tỷ số nồng độ chung của cả hai chất tan. Sự không phụ thuộc của pH vào độ loãng là một trong những biểu hiện tính chất đệm của những dung dịch đó.

Ví dụ: pH của dung dịch chứa 0,400 M axit fomic và 1,00 M natri fomicat bằng bao nhiêu ?

Nồng độ của ion hydro trong dung dịch đó được xác định bằng cân bằng của phản ứng:



hằng số cân bằng của cân bằng đó là:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Theo điều kiện bài tập:

$$[\text{HCOO}^-] \approx C_{\text{HCOO}^-} = 1,00 \text{ M}$$

$$[\text{HCOOH}] \approx C_{\text{HCOOH}} = 0,400 \text{ M}$$

và:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 1,00}{0,400} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

từ đó:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log(7,08 \cdot 10^{-5}) = 4,150 = 4,15$$

⁽¹⁾ Nếu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ có giá trị đủ lớn, dung dịch sẽ axit và có thể bỏ qua giá trị $[\text{OH}^-]$. Ngược lại nếu dung dịch kiềm sẽ có $[\text{OH}^-]$ chủ yếu và có thể khụng cần kể tới giá trị $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Nếu chúng ta so sánh pH của dung dịch đó với pH của dung dịch axit fomic 0,400 M thì thấy rằng, khi thêm natri fomicat, ảnh hưởng của ion cùng tên dẫn tới sự tăng pH từ 2,08 đến 4,15.

Tính pH của dung dịch bazơ yếu và axit liên hợp với nó: Tính pH của một dung dịch chứa bazơ yếu và axit liên hợp với nó không có gì khác với ví dụ đã phân tích ở trên.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch chứa NH_4Cl 0,28 M và NH_3 0,070 M.

Cân bằng chúng ta chú ý là:



được đặc trưng bằng hằng số $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Như thường lệ, chúng ta có thể giả thiết rằng :

$$[\text{NH}_3] \approx C_{\text{NH}_3} = 0,070$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{NH}_4^+} = 0,28$$

Thay thế những giá trị đó vào phương trình hằng số cân bằng chúng ta được:

$$\frac{[\text{OH}^-] \times 0,28}{0,070} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log(4,40 \cdot 10^{-6}) = 5,36;$$

$$\text{pH} = 14 - 5,36 = 8,64.$$

10.4.2 Ảnh hưởng của lực ion đến cân bằng axit - bazơ

Trong **chương 4** đã chỉ rõ mức độ phân li của axit yếu, ví dụ axit axetic tăng lên cùng với sự tăng của lực ion. Nguyên nhân của hiện tượng đó tương tự nguyên nhân gây nên sự chuyển dịch cân bằng kết tủa-dung dịch. Vì dạng không phân li của axit không tích điện nên sự biến đổi lực ion ít ảnh hưởng đến tính chất của nó; mặt khác, vì sự biến đổi lực ion ảnh hưởng đến tính chất các ion của chất điện li, khuynh hướng các ion hydro và ion axetat tái liên hợp bị giảm xuống.

Ví dụ dẫn ra dưới đây chỉ rõ rằng có thể tính toán ảnh hưởng của lực ion nếu biết hệ số hoạt độ của các ion.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch đệm chứa 0,0400 M axit focmic và 0,100 M natri focmiat, theo hoạt độ. So sánh kết quả thu được với kết quả tìm được khi sử dụng nồng độ thay thế cho hoạt độ.

Giả thiết một cách hợp lý rằng, lực ion của dung dịch đó được xác định bằng nồng độ natri focmiat, nghĩa là nồng độ H_3O^+ và ion focmiat tạo thành khi axit focmic phân li nhỏ:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,100.1^2 + 1,00.1^2) = 0,100.$$

Từ bảng 5.4 (xem chương 5) chúng ta tìm thấy rằng đối với $\mu = 0,1$:

$$f_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,83;$$

$$f_{\text{HCOO}^-} = 0,76$$

Như vậy:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \times \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \times f_{\text{HCOO}^-}}{f_{\text{HCOOH}}} = 1,77.10^{-4}$$

Hợp nhất hệ số hoạt độ đối với K_a chúng ta tính được hằng số nồng độ của cân bằng K_a' :

$$K_a' = \frac{1,77.10^{-4} \times f_{\text{HCOOH}}}{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \times f_{\text{HCOO}^-}} = \frac{1,77.10^{-4} \times 1,0}{0,83 \times 0,76} = 2,81.10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Chúng ta nhận thấy rằng hệ số hoạt độ của HCOOH không tích điện được chấp nhận bằng 1,0. Giả thiết đó đối với hạt trung hòa thường là đúng.

Sau này, để tính toán chúng ta sử dụng hằng số cân bằng nồng độ K_a' :

$$[\text{HCOO}^-] = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{HCOOH}] = 0,0400 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 0,100}{0,0400} = 2,81.10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,12.10^{-4} \text{ mol/l};$$

$$\text{pH} = -\log(1,12.10^{-4}) = 3,95.$$

Chú ý rằng, nếu không tính hệ số hoạt độ chúng ta đã thu được $\text{pH} = 4,15$.

10.4.3 Dung dịch đệm

Dung dịch đệm là dung dịch có pH không biến đổi trong các trường hợp:

1. Khi pha loãng;
2. Khi thêm vào một lượng nhỏ axit hoặc bazơ. Dung dịch đó có nồng độ axit và bazơ liên hợp với nó cao và xấp xỉ bằng nhau là tốt nhất.

Ảnh hưởng của sự pha loãng: Giá trị pH của dung dịch đệm thực tế không biến đổi khi pha loãng cho tới khi nồng độ của nó không giảm tới mức là, sự gần đúng được sử dụng để rút ra phương trình (10.9) và (10.10), trở thành mất giá trị. Ví dụ dẫn ra dưới đây minh họa tính chất điển hình của dung dịch đệm khi pha loãng.

Ví dụ: Hãy tính pH của dung dịch đệm có pH = 4,15 khi pha loãng dung dịch đệm (xem ví dụ ở mục 10.4.1):

1. 50 lần;
2. 10.000 lần.

Giải:

1. Sau khi pha loãng 50 lần:

$$C_{\text{HCOOH}} = 0,400/50 = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{HCOONa}} = 1,00/50 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Như trước đây, nếu giả thiết rằng, hiệu số $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$ nhỏ so với C_{HCOOH} và C_{HCOONa} ta có:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 2,00 \cdot 10^{-2}}{8,00 \cdot 10^{-3}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}; \text{ pH} = 4,15.$$

Trong trường hợp đó:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-5}} = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Như vậy giả thiết $(7,08 \cdot 10^{-5} - 1,41 \cdot 10^{-10}) \ll 8,00 \cdot 10^{-3}$ và $2,00 \cdot 10^{-2}$ có đủ cơ sở.

2. Sau khi pha loãng 10.000 lần:

$$C_{\text{HCOOH}} = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{\text{HCOONa}} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Trong trường hợp này cần sử dụng phương trình (10.5) và (10.6), chúng cho những kết quả chính xác hơn:

$$[\text{HCOOH}] = 4,00 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HCOO}^-] = 1,00 \cdot 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Vì dung dịch đó là axit nên chắc chắn phải có $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, như vậy:

$$[\text{HCOOH}] \approx 4,00 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+];$$

$$[\text{HCOO}^-] \approx 1,00 \cdot 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Thay thế các giá trị đó vào phương trình hằng số cân bằng ta được:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (1,00 \cdot 10^{-14} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{4,00 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Đưa phương trình đó đến dạng bậc hai:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,77 \cdot 10^{-4} \times [\text{H}_3\text{O}^+] - 7,08 \cdot 10^{-9} = 0$$

và giải ra:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}; \text{ pH} = 4,63.$$

Như vậy, khi pha loãng 10.000 lần pH tăng từ 4,15 đến 4,63 và khi pha loãng 50 lần pH thực tế không biến đổi.

Trên hình 10.2 dẫn ra sự so sánh ảnh hưởng của sự pha loãng đến pH của các dung dịch đệm và không đệm với nồng độ đầu của mỗi dung dịch bằng 1,00 M. Từ hình vẽ thấy rõ ràng là những dung dịch đệm ít biến đổi pH.

Thêm axit và bazơ vào dung dịch đệm: Khả năng của dung dịch đệm giữ không đổi giá trị pH khi thêm axit hoặc bazơ vào được chúng ta minh họa ở ví dụ sau.

Ví dụ: Hãy tính xem pH biến đổi như thế nào nếu thêm vào 400 ml dung dịch đệm chứa NH_3 0,200 M và NH_4Cl 0,300 M.

1. 100 ml NaOH 0,0500 M;
2. 100 ml HCl 0,500 M.

Chúng ta tính giá trị pH ban đầu, khi giả thiết rằng:

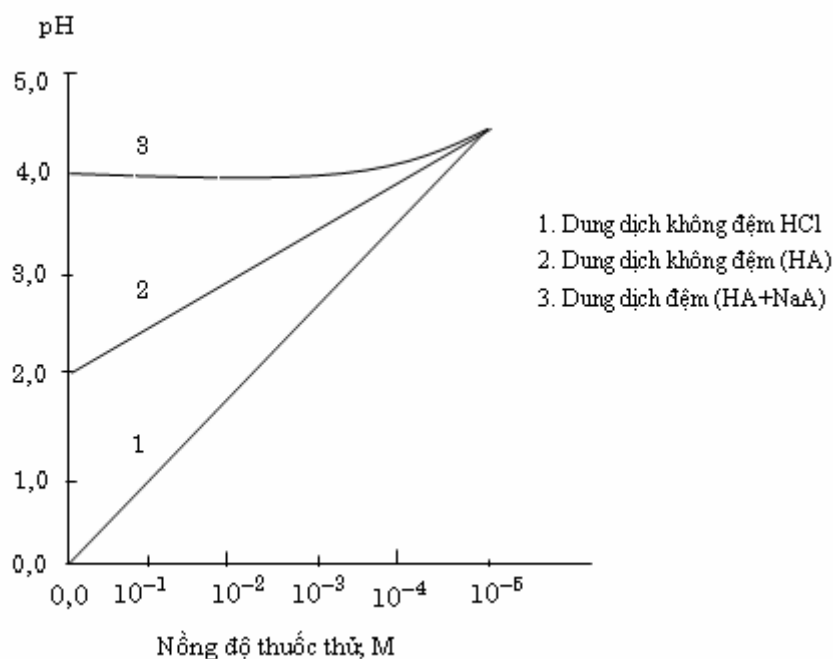
$$[\text{NH}_3] \approx C_{\text{NH}_3} = 0,200 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,300 \text{ M}$$

và thay thế những giá trị đó vào phương trình hằng số phân li:

$$\frac{[\text{OH}^-] \times 0,300}{0,200} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}; \text{pH} = 14,00 - (-\log 1,17 \cdot 10^{-5}) = 9,07$$

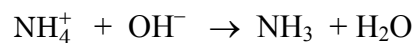


Hình 10.2

Ảnh hưởng của sự pha loãng đến pH của các dung dịch đệm và không đệm.

Hằng số phân li HA bằng $1,00 \cdot 10^{-4}$. Nồng độ đầu đối với tất cả các trường hợp bằng 1,00 M.

1. Thêm NaOH vào gây nên sự chuyển dịch một phần NH_4^+ thành NH_3 :



Nồng độ chung của NH_3 và NH_4Cl sau khi thêm kiềm vào trở thành như sau:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0,200 + 100 \times 0,0500}{500} = 0,170 \text{ M}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \times 0,300 - 100 \times 0,0500}{500} = 0,230 \text{ M}$$

Sau khi thay thế nồng độ đã tìm được vào phương trình hằng số phân li của NH_3 ta thu được:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \times 0,170}{0,230} = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log 1,30 \cdot 10^{-5}) = 9,11$$

$$\Delta\text{pH} = 9,11 - 9,07 = 0,04$$

2. Thêm HCl gây nên sự chuyển một phần NH_3 thành NH_4^+ , do đó:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0,200 - 100 \times 0,0500}{500} = 0,150 \text{ M}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \times 0,300 + 100 \times 0,0500}{500} = 0,250 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \times 0,150}{0,250} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log 1,06 \cdot 10^{-5}) = 9,02$$

$$\Delta\text{pH} = 9,02 - 9,07 = -0,05$$

Ví dụ: Hãy so sánh tính chất của dung dịch không đệm có $\text{pH} = 9,07$ ($[\text{OH}^-] = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$), khi thêm vào cũng một lượng kiềm và axit như trong ví dụ trên.

1. Sau khi thêm kiềm:

$$[\text{OH}^-] = \frac{400 \times 1,17 \cdot 10^{-5} + 100 \times 0,0500}{500} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log 1,00 \cdot 10^{-2}) = 12,00$$

$$\Delta\text{pH} = 12,00 - 9,07 = 2,93$$

2. Sau khi thêm axit clohidric:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{100 \times 0,05 - 400 \times 1,17 \cdot 10^{-5}}{500} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = \log(1,00 \cdot 10^{-2}) = 2,00$$

$$\Delta\text{pH} = 2 - 9,07 = -7,07$$

Khối lượng đệm: những ví dụ đã xét chỉ rõ rằng dung dịch chứa cặp axit - bazơ liên hợp có khả năng giữ pH ổn định khi pH của dung dịch bị biến đổi. Tính chất giữ pH ổn định của dung dịch đệm đối với sự biến đổi đáng kể của pH phụ thuộc cả vào nồng độ chung của các cấu tử của dung dịch đệm cả vào tỷ số của chúng. Ví dụ, nếu thêm vào 400 ml dung dịch đệm thu được bằng cách pha loãng 10 lần dung dịch đệm đã mô tả trong ví dụ trên, cũng một lượng như thể natri hidroxit hoặc axit clohidric thì pH của nó biến đổi khoảng $\pm 0,5$ đơn vị; đối với dung dịch đệm đặc hơn, sự biến đổi pH chỉ khoảng 0,04 đơn vị.

Người ta đo khối lượng đệm của dung dịch bằng số mol axit mạnh hoặc bazơ mạnh cần thiết phải thêm vào một lít dung dịch đệm để làm biến đổi pH của nó một đơn vị. Chúng ta cũng đã thấy rằng, khối lượng đệm phụ thuộc vào nồng độ cặp axit - bazơ liên hợp đồng thời cả vào tỷ số nồng độ của cặp axit - bazơ liên hợp và đạt tới giá trị cực đại khi tỷ số đó bằng đơn vị.

Chúng ta xét dung dịch đệm chứa a mol axit HA và b mol bazơ liên hợp NaA. Nếu thêm vào dung dịch đó n mol axit mạnh, nồng độ chung của axit và bazơ liên hợp sẽ như sau:

$$C_{\text{HA}} = \frac{a+n}{v};$$

$$C_{\text{NaA}} = \frac{b-n}{v}$$

ở đây v là thể tích dung dịch. Chúng ta xác định pH của dung dịch đó theo phương trình (10.12):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} = \text{pK}_a + \log \frac{b-n}{a+n} = \text{pK}_a + \log(b-n) - \log(a+n)$$

Lấy vi phân phương trình theo n ta được phương trình mô tả tốc độ biến đổi pH của dung dịch đệm khi thêm axit:

$$\frac{d\text{pH}}{dn} = 0,434 \times \frac{1}{b-n} - 0,434 \times \frac{1}{a+n}$$

Cho vi phân bậc hai bằng không chúng ta tìm được cực tiểu của hàm $\text{pH} = F(n)$.

$$\frac{d^2\text{pH}}{dn^2} = 0,434 \times \frac{1}{(b-n)^2} - 0,434 \times \frac{1}{(a+n)^2} = 0$$

Sau khi biến đổi ta được:

$$\frac{1}{(b-n)^2} = \frac{1}{(a+n)^2}$$

Khai căn bậc hai cả hai phần của phương trình và sắp xếp lại ta được: $b = a$.

Như vậy, tốc độ biến đổi pH cực tiểu khi thêm axit được quan sát thấy trong trường hợp nếu số mol bazơ liên hợp b bằng số mol axit liên hợp a. Ta cũng có được mối quan hệ như vậy nếu thêm bazơ vào dung dịch đệm được điều chế từ bazơ yếu và axit liên hợp với nó.

Giới hạn ứng dụng phương trình Henderson-Schwazenbach.

Phương trình Henderson-Schwazenbach:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \quad (10.12)$$

được sử dụng rộng rãi để tính pH và điều chế dung dịch đệm. Trong phương trình trên pK_a là hằng số nên tỷ số $\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$ quyết định giá trị pH của dung dịch, nhưng trong thực tế, điều đó chỉ đúng trong một khoảng xác định. Khi tỷ số này rất lớn hoặc rất nhỏ, phương trình trên trở thành không đúng và không thể áp dụng được. Ví dụ, khi $\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 10^{-7}} = 1 \cdot 10^6$ thì đối với hệ $\text{NaCH}_3\text{COO} - \text{CH}_3\text{COOH}$, pH của dung dịch sẽ là:

$$\text{pH} = 4,76 + \log 10^6 = 4,76 + 6,00 = 10,76$$

Kết quả trên là không thể chấp nhận được vì lớn hơn nhiều pH của dung dịch NaCH_3COOH 0,100 M, đồng thời cũng chính là pH ở điểm rất gần với điểm tương đương trong phép chuẩn dung dịch CH_3COOH 0,200 M bằng dung dịch NaOH 0,200 M (xem mục 10.4.4 dưới đây). Vì lúc này $[\text{NaCH}_3\text{COO}] \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]$ nên:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \times C_{\text{NaCH}_3\text{COO}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-4,76}} \times 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-5,12}$$

$$\text{pOH} = 5,12$$

do đó

$$\text{pH} = 14,00 - 5,12 = 8,88$$

Ngược lại, khi $\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} = \frac{10^{-7}}{10^{-1}} = 10^{-6}$ thì đối với hệ $\text{NaCH}_3\text{COO} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ta đang xét pH sẽ là:

$$\text{pH} = 4,76 + \log 10^{-6} = 4,76 - 6,00 = -1,24$$

Kết quả này cũng không thể chấp nhận được vì dung dịch này thực tế là dung dịch CH_3COOH 0,100 M, đồng thời pH của nó cũng chính là pH ở điểm đầu, chính xác hơn là ở điểm "cực kỳ sát" với điểm đầu của đường chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M (vì $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{NaCH}_3\text{COO}^-]$) nên:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{10^{-4,76} \times 10^{-1}} = 10^{-2,88} \text{ (xem 10.4.4)}$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

Khi sinh viên muốn tính pH ở điểm "vô cùng sát" với điểm đầu và điểm "vô cùng sát" với điểm tương đương của phép chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh nhưng lại bằng phương trình phương trình Henderson-Schwazzenbach thì đã phạm phải những sai lầm như trên.

Sự thật là hệ đệm axit yếu và bazơ liên hợp với nó có khối lượng đệm (xem khối lượng đệm ở 10.4.3) cực đại khi $C_{\text{HA}} = C_{\text{NaA}}$ và khối lượng đệm giảm dần về cả hai phía khi C_{HA} và C_{NaA} giảm dần. Khi $C_{\text{HA}} = 10^{-7}$ nghĩa là $C_{\text{HA}} \rightarrow 0$ và $C_{\text{NaA}} = 10^{-7}$ nghĩa là $C_{\text{NaA}} \rightarrow 0$ là lúc khối lượng đệm của hệ tiến tới không nên hệ không còn là hệ đệm nữa và do đó không thể dùng công thức của Henderson-Schwazzenbach để tính pH.

Điều chế dung dịch đệm: Về nguyên tắc có thể điều chế dung dịch đệm có pH cần thiết bất kỳ bằng cách trộn những lượng đã được tính toán trước của những cặp axit - bazơ liên hợp thích hợp.

Ví dụ: Hãy trình bày cách điều chế dung dịch đệm có pH = 5,00 từ dung dịch axit axetic ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) 0,500 M và dung dịch NaOH 0,426 M.

Ta tìm được tỷ số nồng độ axit axetic và anion axetat ở pH = 5,00 từ phương trình hằng số phân li:

$$\frac{[\text{OAx}^-]}{[\text{HOAx}]} = \frac{K_{\text{HOAx}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,00 \cdot 10^{-5}} = 1,75$$

Để có được tỷ số cần trộn V_{HA} ml axit axetic với V_{OH} ml NaOH 0,426 M. Sau khi trộn, nồng độ axit và bazơ liên hợp sẽ tương ứng bằng:

$$C_{\text{OAx}^-} = \frac{0,426 \times V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{OH}^-}} \approx [\text{OAx}^-]$$

$$C_{\text{HOAx}} = \frac{0,500 \times V_{\text{HA}} - 0,426 \times V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{OH}^-}} \approx [\text{HOAx}]$$

Nếu thay thế $[\text{OAx}^-]$ và $[\text{HOAx}]$ bằng những nồng độ đó vào tỷ số ban đầu thì mẫu số được đơn giản hóa:

$$\frac{0,426 \times V_{\text{OH}^-}}{0,500 \times V_{\text{HA}} - 0,426 \times V_{\text{OH}^-}} = 1,75$$

và sau khi sắp xếp lại chúng ta thu được:

$$\frac{V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}}} = 0,747$$

Nếu cần thiết điều chế 100 ml dung dịch đệm thì chúng ta làm như sau:

$$V_{\text{OH}^-} + V_{\text{HA}} = 100$$

$$0,747V_{\text{HA}} + V_{\text{HA}} = 100$$

$$V_{\text{HA}} = 57,2 \text{ ml}; V_{\text{OH}^-} = 100 - 57,2 = 42,8 \text{ ml}$$

Như vậy, nếu thêm 57,2 ml dung dịch axit axetic vào 42,8 ml dung dịch NaOH thì về nguyên tắc phải thu được dung dịch có pH cần thiết. Bằng các tính toán loại tương tự có thể hướng dẫn việc điều chế các dung dịch đệm có pH xấp xỉ pH tương ứng cần thiết. Thường không nên mong đợi các giá trị chính xác bởi vì giá trị của nhiều hằng số phân li có sai số. Còn một điều quan trọng hơn nữa là lực ion của các dung dịch đệm thường lớn dẫn đến mức là không thể thu được giá trị hệ số hoạt độ tin cậy của các ion trong các dung dịch đó từ phương trình Debye-Huckel. Như trong ví dụ đã xét, lực ion khoảng 0,18 vì vậy hằng số phân li nồng độ K'_a cần phải lớn hơn $1,75 \cdot 10^{-5}$ đáng kể nhưng chưa được xác định chính xác (khoảng $3 \cdot 10^{-5}$).

Những hướng dẫn điều chế các dung dịch đệm có pH biết trước có trong các sổ tay tra cứu hóa học. Cần đặc biệt nhớ hai hệ đệm phổ biến nhất: dung dịch đệm Makilvein đối với khoảng pH = 2 – 8 được điều chế bằng cách trộn dung dịch axit xitric và natri hidro-photphat và dung dịch đệm Klark và Labo đối với khoảng pH = 2 – 10 được điều chế bằng cách sử dụng ba hệ: axit phtalic-kali biphtalat, kali dihidro photphat-kali hidro photphat, axit boric và natri borat.

10.4.4 Đường chuẩn độ axit yếu

Để xây dựng đường chuẩn độ axit yếu (hoặc bazơ yếu) cần phải thực hiện bốn loại phép tính tương ứng với bốn phần của đường cong:

1. Trước khi chuẩn, dung dịch chỉ chứa axit yếu, nên pH của dung dịch được tính theo nồng độ chất bị chuẩn.
2. Sau khi thêm một phần bất kỳ thuốc thử (một lượng cho tới trước điểm tương đương nhưng chưa bằng lượng tương đương), các dung dịch sẽ là một loạt hệ đệm; đối với mỗi hệ đệm đó có thể tính pH theo nồng độ chung của sản phẩm phản ứng và của axit hoặc bazơ chưa bị chuẩn.
3. Ở điểm tương đương dung dịch chứa hợp chất liên hợp với axit yếu hoặc bazơ yếu bị chuẩn và pH được tính theo nồng độ chung của hợp chất đó.

4. Cuối cùng, sau điểm tương đương lượng dư axit mạnh hoặc bazơ mạnh được dùng làm chất chuẩn tới mức ngăn cản phản ứng của sản phẩm tạo thành nên pH chủ yếu được xác định theo nồng độ lượng dư chất chuẩn.

Xây dựng đường chuẩn độ: Chúng ta xét những tính toán đó ở ví dụ xây dựng đường chuẩn độ 50,00 ml dung dịch axit axetic ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M.

Giá trị pH ban đầu: Sử dụng phương pháp mô tả trước đây ở chương 4 cho dung dịch HOAx 0,100 M chúng ta được $\text{pH} = 2,88$.

Giá trị pH sau khi thêm 10,00 ml chất chuẩn: Trong trường hợp này chúng ta thu được dung dịch đệm gồm có NaOAx và HOAx. Ta phải tìm nồng độ của cả hai cấu tử của dung dịch đệm:

$$C_{\text{HOAx}} = \frac{50,00 \times 0,1000 - 10,000 \times 0,1000}{60,00} = \frac{4,000}{60,00}$$

$$C_{\text{NaOAx}} = \frac{10,00 \times 0,1000}{60,00} = \frac{1,000}{60,00}$$

Thay thế những giá trị tìm được vào phương trình hằng số phân li HOAx chúng ta thu được:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 1,000}{\frac{4,000}{60,00}} = K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = 4,16$$

Bảng 10.3 Sự biến đổi pH khi chuẩn axit yếu bằng bazơ mạnh

Thể tích dung dịch NaOH ml	pH	
	Chuẩn 50,00 ml CH_3COOH 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M	Chuẩn 50,00 ml CH_3COOH 0,00100 M bằng dung dịch NaOH 0,00100 M
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,45

49,90	7,46	7,46
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,00
51,00	11,00	9,00
60,00	1196	9,96
75,00	12,30	10,30

Những tính toán loại tương tự, thích hợp để xây dựng đường chuẩn độ ở suốt cả vùng đệm. Những kết quả của những tính toán đó được giới thiệu ở cột thứ hai của bảng 10.3. Chú ý là nếu axit bị chuẩn 50% (đôi với phép chuẩn đã cho, điều đó tương ứng với sự thêm vào chính xác 25 ml dung dịch kiềm) nồng độ chung của axit và bazơ liên hợp bằng nhau; trong giới hạn của những giả thiết thông thường, người ta công nhận nồng độ cân bằng bằng nhau của chúng. Do đó trong phương trình hằng số phân li những đại lượng đó đã được đơn giản hóa và nồng độ ion hydro bằng trị số hằng số phân li, nghĩa là pH bằng pK_a . Bằng cách tương tự khi chuẩn bazơ yếu, nồng độ ion hydroxyl ở thời điểm 50% bazơ được chuẩn độ bằng trị số hằng số phân li bazơ.

Giá trị pH ở điểm tương đương: ở điểm tương đương, axit axetic chuyển thành natri axetat nghĩa là chúng ta có dung dịch chỉ chứa bazơ đó. Sau khi tính nồng độ tổng quát của ion axetat người ta tính pH như đã mô tả đối với bazơ yếu (chương 4). Trong ví dụ đã cho, nồng độ bazơ NaOAx là 0,0500 M, do đó:

$$[OH^-] \cong \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \times 0,0500} = \sqrt{\frac{1,00 \times 10^{-14} \times 0,0500}{1,75 \cdot 10^{-5}}}$$

$$[OH^-] = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$pH = 14,00 - (-\log 5,34 \cdot 10^{-6}) = 8,73$$

Giá trị pH sau khi thêm 50,10 ml bazơ mạnh: Sau khi thêm 50,10 ml kiềm, ion hydroxyl được tạo thành do sự phân li của bazơ dư và do tương tác của ion axetat với nước. Sự đóng góp của phản ứng sau quá nhỏ bởi vì lượng dư bazơ mạnh cản trở sự phân li bazơ yếu và có thể không cần kể tới nó. Điều đó đã trở thành rõ ràng khi chúng ta tính được nồng độ ion hydroxyl ở điểm tương đương trong phép chuẩn độ đã cho là $5,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Sự đóng góp $[H_3O^+]$ do phản ứng phân li của axit axetic khi vừa xuất hiện lượng dư bazơ mạnh sẽ còn bé hơn do đó:

$$[OH^-] \cong C_{NaOH} = \frac{50,10 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,1000}{100,1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = 14,00 - (-\log 1,0 \cdot 10^{-4}) = 10,00$$

Chúng ta nhận thấy rằng đường chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh ở sau điểm tương đương giống với đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.

Ảnh hưởng của nồng độ: Trong các cột thứ hai và thứ ba của bảng 10.3 dẫn ra những dữ kiện thu được khi chuẩn độ các dung dịch axit axetic 0,100 M và 0,001 M bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ. Ví dụ dẫn ra dưới đây chỉ rõ rằng khi xây dựng đường chuẩn độ các dung dịch loãng cần tính toán nồng độ ion hydro bằng những phương trình chính xác hơn.

Ví dụ: Hãy tính pH của dung dịch tạo thành khi trộn 50,00 ml dung dịch axit axetic 0,001 M với 10,00 ml dung dịch NaOH 0,001 M.

Chúng ta tính nồng độ HOAx và NaOAx:

$$C_{\text{HOAx}} = \frac{50,00 \times 0,001 - 10,00 \times 0,001}{60,00} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOAx}} = \frac{10,00 \times 0,001}{60,00} = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Nếu chúng ta tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bằng chính những phương trình đã được sử dụng trong trường hợp chuẩn bằng các dung dịch thuốc thử 0,100 M thì tìm thấy: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Rõ ràng là giá trị $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tìm được bây giờ có thể sánh với C_{HOAx} và C_{NaOAx} do đó cần ứng dụng các phương trình (9.5) và (9.6):

$$[\text{HOAx}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OAx}^-] = C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Có thể bỏ qua giá trị $[\text{OH}^-]$ bởi vì dung dịch là axit. Thay thế các giá trị tìm được vào phương trình hằng số phân li ta có:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{(C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

và sau khi chuyển thành phương trình bậc hai:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (C_{\text{NaA}} + K_a) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot C_{\text{HA}} = 0$$

Đối với ví dụ đã cho:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,84 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,17 \cdot 10^{-8} = 0;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

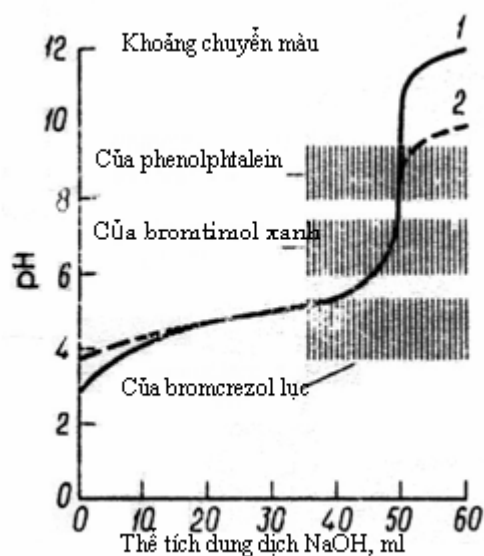
$$\text{pH} = 4,30$$

Giá trị pH đối với những thời điểm chuẩn tương ứng với sự thêm vào từ 10,00 đến 49,00 ml dung dịch bazơ mạnh (bảng 10.3, cột 3) được tính toán tương tự.

Sự diễn tả bằng đồ thị những dữ kiện của bảng 10.3 được giới thiệu trên hình 10.3. Chúng ta nhận thấy rằng đối với dung dịch loãng hơn, giá trị pH ban đầu cao hơn và pH ở điểm tương ứng thấp hơn so với trường hợp dung dịch 0,100 M. Ở các điểm tương ứng với sự thêm vào một thể tích trung gian chất chuẩn, pH biến đổi ít hơn. Trong vùng đó của phép chuẩn, dung dịch đệm chứa axit axetic và natri axetat được tạo thành. Hình 10.3 khẳng định lại rằng, sự pha loãng ít ảnh hưởng đến pH của dung dịch đệm.

Trên hình 10.4 dẫn ra những đường chuẩn độ các dung dịch axit 0,100 M có cường độ khác nhau. Rõ ràng là khi làm giảm cường độ axit, sự biến đổi pH trong vùng điểm tương đương trở nên ít rõ ràng hơn bởi vì phản ứng giữa axit và bazơ xảy ra kém hoàn toàn hơn.

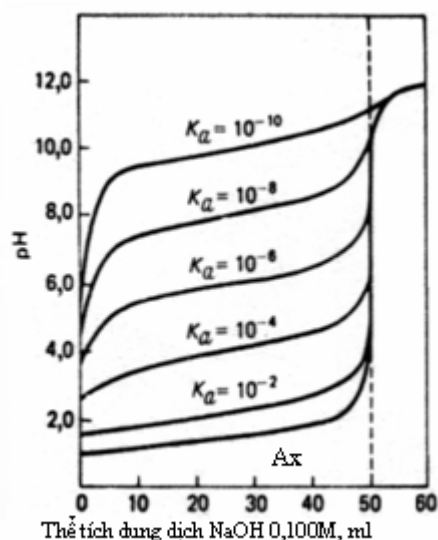
Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử đến độ hoàn toàn của phản ứng (hình 10.3) tương tự như đã được mô tả trước đây đối với đường chuẩn độ kết tủa (*chương 9*).



Hình 10.3

Những đường chuẩn độ axit axetic bằng dung dịch NaOH

1. Chuẩn axit 0,100 M bằng NaOH 0,100 M.
2. Chuẩn axit 0,00100 M bằng NaOH 0,00100 M



Hình 10.4

Ảnh hưởng của cường độ axit đến đặc điểm của đường chuẩn độ.

Mỗi đường cong tương ứng với phép chuẩn 50,00 ml axit 0,1000 M bằng NaOH 0,1000 M

Lựa chọn chỉ thị: Hình 10.3 và 10.4 chỉ rõ rằng, sự lựa chọn chỉ thị cho phép chuẩn axit yếu bị hạn chế hơn so với phép chuẩn axit mạnh. Ví dụ, brom crezol lục hoàn toàn không thích hợp cho phép chuẩn axit axetic 0,100 M; cả brom timol chậm cũng ít thích hợp đối với phép chuẩn độ axit axetic 0,100 M bởi vì sự biến đổi màu của nó được quan sát thấy trong khoảng từ 47 đến 50 ml bazơ mạnh 0,100 M. Nhưng có thể dùng brom timol chậm nếu chuẩn

đến màu hoàn toàn kiềm; biện pháp đó đòi hỏi phải dùng dung dịch kiềm chuẩn chứa cùng một lượng chỉ thị và dung dịch bị chuẩn (đối chứng) để so sánh. Để chuẩn độ, những chỉ thị có sự chuyển màu trong môi trường kiềm như phenolphthalein thích hợp hơn.

Sự biến đổi pH ở điểm cuối khi chuẩn độ axit axetic 0,00100 M (đường cong 2 trên hình 10.3) nhỏ đến mức là có thể gây sai số chuẩn độ lớn. Để xác định điểm cuối với độ lặp lại một vài phần trăm cần sử dụng chỉ thị với sự chuyển màu trong vùng chuyển màu từ phenolphthalein đến brom timol chậm và ngoài ra cần dùng đối chứng.

Từ hình 10.4 rõ ràng là, những vấn đề tương tự nảy sinh theo mức độ giảm cường độ axit. Khi chuẩn axit 0,100 M với hằng số phân li 10^{-8} có thể thu được độ chính xác $\pm 2\%$ ở điều kiện có đối chứng thích hợp. Có thể chuẩn những dung dịch đặc hơn của những axit tương đối yếu với độ chính xác khá.

Sau đây xin dẫn ra một ví dụ về cách tính bước nhảy pH khi chuẩn độ 20,00 ml dung dịch axit 0,100 M có $K_a = 1.10^{-8}$ bằng dung dịch NaOH 0,100 M làm minh chứng.

– Đầu bước nhảy là lúc phép chuẩn độ đang còn thiếu 0,10 ml NaOH 0,100 M, nghĩa là một dung dịch đệm nên $pH = pK_a - \log \frac{0,1}{19,9} = 8,00 + 2,30 = 10,30$.

– Tại điểm tương đương phép chuẩn độ đã thêm đủ 20,00 ml NaOH 0,100 M, hệ trở thành dung dịch bazơ liên hợp của HA là NaA có $V = 40,00$ ml nên $[NaA] = 5.10^{-2}$ M, $K_b = 1.10^{-6}$, $[OH^-] = \sqrt{1.10^{-6} \cdot 5.10^{-2}} = 2,24.10^{-4}$ M, $pOH = 3,65$, $pH = 10,35$.

– Cuối bước nhảy là lúc phép chuẩn độ đã thừa 0,10 ml NaOH 0,100 M nên $[OH^-]$ do NaOH dư tạo ra là:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{0,100 \times 0,10}{40,10} = 2,50.10^{-4} \text{ M và } [OH^-] \text{ do } A^- \text{ tạo ra là} \\ &+ \qquad \qquad \qquad + \\ [OH^-] &\approx \sqrt{1.10^{-6} \cdot 5.10^{-2}} = 2,24.10^{-4} \text{ M} \\ \sum [OH^-] &= 4,74.10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$pOH = -0,68 + 4,00 = 3,32$$

$$pH = 10,68$$

Vậy bước nhảy có $\Delta pH = 0,38$.

Với bước nhảy như trên, kết hợp với khoảng chuyển màu của chỉ thị và ở điều kiện có đối chứng có thể đạt độ chính xác $\pm 2\%$ đã nêu trên là hợp lý.

10.4.5 Đường chuẩn độ bazơ yếu

Xây dựng đường chuẩn độ bazơ yếu không có gì khác với xây dựng đường chuẩn độ axit yếu.

Ví dụ: Chuẩn 50,00 ml dung dịch NaCN 0,050 M bằng dung dịch HCl 0,100 M. Hãy tính pH sau khi thêm:

1. 00,00 ml; 2. 10,00 ml; 3. 25,00 ml; 4. 26,00 ml axit.

1. Thêm 0,00 ml dung dịch chuẩn. Ion xianua là bazơ yếu; tính pH được tiến hành như đã chỉ ra ở chương 4.

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b \times C_{\text{NaCN}}}$$

ở đây:
$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{2,1 \cdot 10^{-9}} = 4,76 \cdot 10^{-6}$$

Giá trị pH tìm được là 10,69.

2. Thêm 10,00 ml dung dịch chuẩn: sự thêm axit dẫn tới sự tạo thành dung dịch đệm chứa:

$$C_{\text{NaCN}} = \frac{50,00 \times 0,050 - 10,00 \times 0,100}{60,00} = \frac{1,500}{60,00}$$

$$C_{\text{HCN}} = \frac{10,00 \times 0,100}{60,00} = \frac{1,00}{60,00}$$

Thay thế các giá trị đó vào phương trình hằng số phân li của HCN ta được:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\frac{2,1 \cdot 10^{-9} \times 1,00}{60,00}}{\frac{1,500}{60,00}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

pH = 8,85.

3. Thêm 25,00 ml dung dịch chuẩn: thêm vào một thể tích như vậy chất chuẩn cho phép đạt tới điểm tương đương; bây giờ trong dung dịch có axit yếu HCN:

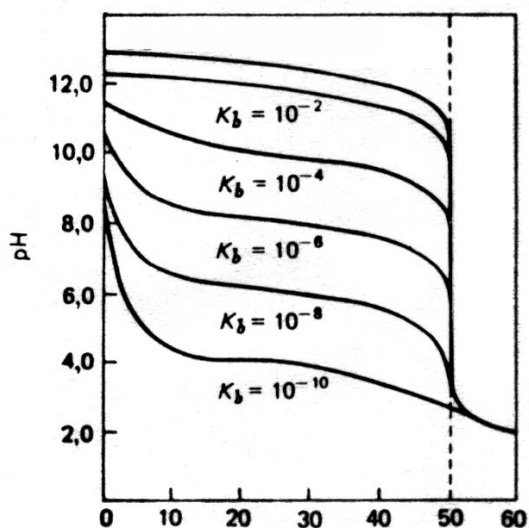
$$C_{\text{HCN}} = \frac{25,00 \times 0,100}{75,00} = 0,03333 \text{ M và do đó (xem chương 4)}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &\approx \sqrt{K_b \times C_{\text{NaCN}}} \\
 &= \sqrt{2,1 \cdot 10^{-9} \times 0,03333} = 8,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \\
 \text{pH} &= 5,08
 \end{aligned}$$

4. Thêm vào 26,00 ml chất chuẩn: lượng dư axit mạnh ngăn cản sự phân li HCN đến mức là sự đóng góp của nó vào giá trị pH không đáng kể và do đó:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HCl}} = \frac{26,00 \times 0,100 - 50,00 \times 0,050}{76,00} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 \text{pH} &= 2,88
 \end{aligned}$$

Trên hình 10.5 dẫn ra những đường chuẩn độ bazơ yếu có cường độ bazơ khác nhau. Rõ ràng là khi chuẩn bazơ yếu có thể sử dụng những chỉ thị với sự chuyển màu trong vùng axit.



Hình 10.5

Ảnh hưởng của cường độ bazơ đến dạng của đường chuẩn độ.

Mỗi đường cong tương ứng với phép chuẩn 50,00 ml dung dịch bazơ 0,1000 M bằng HCl 0,1000 M

Chương 11

Đường chuẩn độ những hệ Axit – Bazơ phức tạp

Trong chương này chúng ta sẽ xem xét những cân bằng được thiết lập trong dung dịch có hai axit hoặc hai bazơ khác nhau về hằng số phân li. Đáng chú ý là hai loại dung dịch:

- Dung dịch hỗn hợp đơn axit hoặc đơn bazơ;
- Dung dịch hỗn hợp đa axit hoặc đa bazơ.

11.1 Đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu hoặc hỗn hợp bazơ mạnh và bazơ yếu

Xây dựng đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu được thực hiện trên ví dụ chuẩn độ hỗn hợp axit clohidric và axit yếu HA.

Ở giai đoạn đầu của phép chuẩn độ, nồng độ ion hiđro được diễn tả bằng phương trình:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

trong đó số hạng đầu thể hiện sự đóng góp của axit mạnh, số hạng thứ hai là sự đóng góp của axit yếu, số hạng thứ ba là sự đóng góp do sự phân li của dung môi vào độ axit tổng cộng của dung dịch. Trong phần lớn các dung dịch axit, sự đóng góp do sự phân li của dung môi quá nhỏ nên có thể bỏ qua trong các phép tính.

Ở giai đoạn đầu của phép chuẩn, axit clohidric ngăn cản sự phân li của axit yếu nên có thể chấp nhận $[\text{A}^-] \ll C_{\text{HCl}}$ và do đó nồng độ ion hiđro của hỗn hợp bằng nồng độ của axit mạnh.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch có $[\text{HCl}] = 0,120 \text{ M}$ và $[\text{HA}] = 0,080 \text{ M}$ ($K_a = 1,00 \cdot 10^{-4}$)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,120 + [\text{A}^-]$$

Giả thiết rằng $[\text{A}^-] \ll 0,120$, khi đó $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,120$ và $\text{pH} = 0,92$. Để kiểm tra độ đúng đắn của giả thiết trên ta tính nồng độ $[\text{A}^-]$:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{0,120} = 8,33 \cdot 10^{-4}$$

Vì:

$$0,080 = C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

nên:

$$0,080 = \frac{[\text{A}^-]}{8,33 \cdot 10^{-4}} + [\text{A}^-]$$

Từ đó: $[\text{A}^-] = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Rõ ràng là $[\text{A}^-] \ll 0,120$, nghĩa là giả thiết nêu trên là đúng.

Như vậy là, có thể dùng những giả thiết tương tự cho tới khi chuẩn hết phần lớn axit mạnh. Từ đó ta thấy rõ, phần đầu của đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu không khác đường chuẩn độ riêng dung dịch axit mạnh. Tất nhiên sự có mặt của axit yếu HA cần phải được kể đến trong trường hợp nồng độ axit mạnh thấp.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch tạo thành khi thêm 29,00 ml dung dịch NaOH 0,100 M vào 25,00 ml dung dịch có $[\text{HCl}] = 0,120 \text{ M}$ và $[\text{HA}] = 0,080 \text{ M}$ ($K_a = 1,00 \cdot 10^{-4}$).

Tính nồng độ HCl và HA sau khi thêm dung dịch NaOH:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \times 0,120 - 29,00 \times 0,100}{54,00} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{HA}} = \frac{25,00 \times 0,080}{54,00} = 3,70 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

nên:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{A}^-] = 1,85 \cdot 10^{-3} + [\text{A}^-] \quad (11.1)$$

Ngoài ra ta có thể viết:

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 3,70 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (11.2)$$

Biến đổi phương trình hằng số phân li axit để có thể tìm được $[\text{HA}]$:

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{1,00 \cdot 10^{-4}} \quad (11.3)$$

Giải đồng thời hai phương trình cuối ta có:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{1,00 \cdot 10^{-4}} + [\text{A}^-] = 3,70 \cdot 10^{-2}$$

Từ đó ta tìm được:

$$[A^-] = \frac{3,70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1,00 \cdot 10^{-4}}$$

Thay $[A^-]$ và C_{HCl} vào phương trình (11.1) ta được:

$$[H_3O^+] = 1,85 \cdot 10^{-3} + \frac{3,70 \cdot 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1,00 \cdot 10^{-4}}$$

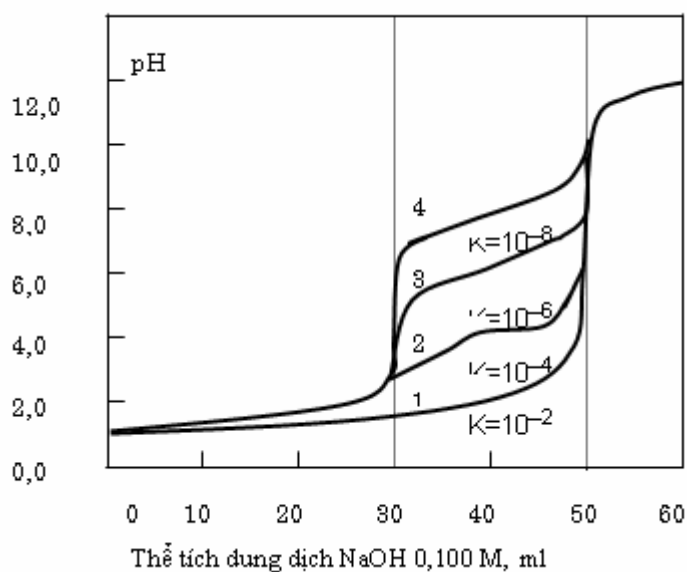
hoặc: $[H_3O^+]^2 - 1,85 \cdot 10^{-3}[H_3O^+] - 3,88 \cdot 10^{-6} = 0$

$$[H_3O^+] = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l; pH} = 2,52$$

Như vậy là, trong tổng số nồng độ H_3O^+ của dung dịch ($3,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), phần đóng góp của axit mạnh là $1,85 \cdot 10^{-3}$, phần đóng góp của axit yếu là $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, hoàn toàn có thể sánh với sự đóng góp của axit mạnh.

Nếu lượng bazơ thêm vào tương đương với lượng axit clohidric ban đầu thì dung dịch thu được về mọi mặt đồng nhất với dung dịch được pha chế bằng cách hoà tan một lượng axit yếu và natri clorua tương ứng vào một lượng nước thích hợp. Natri clorua không ảnh hưởng đến pH của dung dịch và có thể bỏ qua ảnh hưởng của lực ion tới nồng độ ion hydro để xây dựng phần tiếp theo của đường chuẩn độ được tính toán tương tự như khi xây dựng đường chuẩn độ axit yếu loãng HA.

Do đó, dạng của đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu chủ yếu phụ thuộc vào hằng số phân li (cường độ) của axit yếu. Trên hình 11.1 dẫn ra những đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu khác nhau về hằng số phân li. Ta nhận thấy rằng, nếu hằng số phân li của axit yếu tương đối lớn (đường cong số 1), trên đường chuẩn độ thực tế không có bước nhảy ở điểm tương đương thứ nhất. Đối với những hỗn hợp như vậy, trên cơ sở kết quả chuẩn độ chỉ có thể xác định tổng nồng độ axit (nghĩa là $[HCl] + [HA]$). Trong trường hợp hằng số phân li của axit yếu quá nhỏ thì trên đường cong chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu cũng chỉ có một bước nhảy. Nhưng trong trường hợp này chỉ chuẩn được axit mạnh. Khi chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu có giá trị hằng số phân li trung gian thì trên đường chuẩn độ xuất hiện hai bước nhảy riêng biệt. Đường chuẩn độ của phép chuẩn độ hỗn hợp bazơ mạnh và bazơ yếu ở điều kiện của hằng số phân li của bazơ yếu $< 10^{-4}$ nhưng $> 10^{-8}$ cũng có hai bước nhảy giống như trường hợp chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu đã mô tả trên đây.



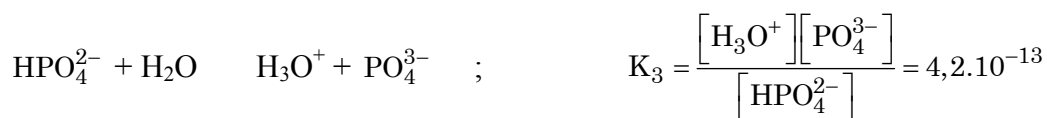
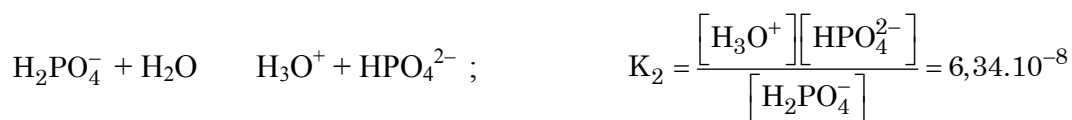
Hình 11.1

Các đường chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu có hằng số phân li axit khác nhau bằng dung dịch NaOH 0,100 M

Mỗi đường chuẩn độ tương ứng với phép chuẩn 25,00 ml dung dịch có $[HCl] = 0,120 M$ và nồng độ axit yếu HA là 0,080 M.

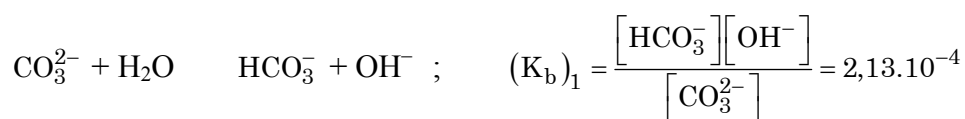
11.2 Tính toán nồng độ cân bằng của các hệ đa axit - đa bazơ

Nhiều axit yếu có khả năng tách ra hai hoặc một số lớn hơn proton. Chúng ta xét cân bằng của axit photphoric trong dung dịch nước:



Đối với axit photphoric, cũng như đối với phần lớn các axit khác, mỗi hằng số tiếp sau luôn nhỏ hơn hằng số trước, nghĩa là $K_3 < K_2 < K_1$.

Cũng thường gặp cả các đa bazơ. Ion cacbonat là bazơ liên hợp của ion bicacbonat tham gia vào các cân bằng từng nấc sau:



Có thể thu được giá trị bằng số của những hằng số phân li bazơ của CO_3^{2-} và HCO_3^- ($(K_b)_1$ và $(K_b)_2$ tương ứng) xuất phát từ những hằng số phân li từng nấc của axit cacbonic (chương 4):

$$(K_b)_1 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{(K_a)_2};$$

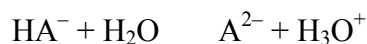
$$(K_b)_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{(K_a)_1}$$

ở đây $(K_a)_1$ và $(K_a)_2$ là những hằng số phân li thứ nhất và thứ hai của H_2CO_3 .

Có thể tính toán khá chính xác pH của các dung dịch đa axit và các dung dịch đệm của các đa axit bằng cách sử dụng biện pháp đối với các hệ đa cấu tử đã được mô tả trước đây (chương 4). Nhiệm vụ đó đòi hỏi phải giải một số phương trình khá vất vả. Nhưng trong những trường hợp khi mà tỷ số những hằng số phân li axit hoặc bazơ từng nấc khoảng 10^3 hoặc lớn hơn thì có thể thực hiện một số giả thiết nhằm đơn giản hóa khá nhiều phép tính. Tiếp theo chúng ta sẽ xem xét những ví dụ trong đó những giả thiết được ứng dụng thành công. Phương pháp tổng quát để tính pH của các dung dịch đó được xem xét ở trường hợp dung dịch muối loại NaHA.

11.2.1 Dung dịch muối loại NaHA

Trong dung dịch muối loại NaHA có khả năng thể hiện cả tính axit cả tính bazơ. Phương trình phân li axit đối với NaHA được viết như sau:



Vì HA^- là bazơ liên hợp của axit H_2A nên cân bằng thứ hai được thiết lập:



Ở một trong hai phản ứng này, ion hiđro được tạo thành, còn trong phản ứng còn lại ion hiđroxyl được sinh ra. Dung dịch HA^- sẽ là axit hoặc bazơ tùy thuộc vào tỉ số hằng số cân bằng của hai quá trình đó:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (11.4)$$

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \quad (11.5)$$

Nếu $K_b > K_2$, dung dịch sẽ kiềm, còn trong trường hợp ngược lại dung dịch sẽ axit. Chất loại NaHA có khả năng thể hiện cả tính axit và tính bazơ được gọi là chất điện li lưỡng tính.

Đối với dung dịch NaHA ta có phương trình cân bằng vật chất:

$$C_{\text{NaHA}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (11.6)$$

và điều kiện trung hoà điện:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Vì nồng độ ion natri bằng nồng độ chung của muối nên có thể chuyển phương trình cuối cùng thành:

$$C_{\text{NaHA}} = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11.7)$$

Thông thường đối với các dung dịch các chất loại NaHA , không nên bỏ qua nồng độ ion hiđroxyl và nồng độ ion hiđro. Do đó để tìm được giá trị của tất cả các ẩn số ($[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$) cần phải giải hệ 5 phương trình. Vì vậy cần cả tích số ion nước:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Tìm phương trình chính xác để tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ suy ra từ 5 phương trình nêu trên rất phức tạp nhưng có thể thực hiện phép gần đúng đủ chính xác để tính pH của các dung dịch của phần lớn các muối loại NaHA . Giải đồng thời các phương trình (11.6) và (11.7) ta có:

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Thay thế các giá trị $[\text{H}_2\text{A}]$ và $[\text{A}^{2-}]$ bằng các phương trình biểu diễn qua $[\text{HA}^-]$ nhờ các phương trình (11.4) và (11.5) vào các phương trình trên ta sẽ thu được:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{HA}^-]}{K_1[\text{OH}^-]} = \frac{K_2[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

và vì

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

nên

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_1} = \frac{K_2[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Sau khi nhân 2 vế của phương trình với $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và biến đổi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{[\text{HA}^-]}{K_1} + 1 \right) = K_2[\text{HA}^-] + K_{\text{H}_2\text{O}}$$

và từ đó ta tìm được giá trị cần tìm:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [\text{HA}^-] + K_1 K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HA}^-] + K_1}} \quad (11.8)$$

Trong phần lớn trường hợp, có thể chấp nhận:

$$[\text{HA}^-] \approx C_{\text{NaHA}} \quad (11.9)$$

và do đó có thể chuyển phương trình (11.8) thành dạng:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{\text{NaHA}} + K_1 K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NaHA}} + K_1}} \quad (11.10)$$

Phương trình (11.9) có nghĩa trong điều kiện hai hằng số cân bằng K_1 và K_2 nhỏ và nồng độ NaHA không quá nhỏ.

Thường $C_{\text{NaHA}} \gg K_1$ và $K_1 K_{\text{H}_2\text{O}} \ll K_1 K_2 C_{\text{NaHA}}$ nên phương trình (11.10) được rút gọn:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_1 K_2} \quad (11.11)$$

Rất đáng chú ý là, có một khoảng nồng độ mà ở đó pH của dung dịch muối loại NaHA không phụ thuộc vào nồng độ.

Ví dụ 1: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch NaHCO_3 0,100 M.

Trước hết ta cần kiểm tra những điều kiện cần thiết để sử dụng phương trình (11.11). H_2CO_3 có $K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$ và $K_2=4,7 \cdot 10^{-11}$. Rõ ràng là, K_1 nhỏ hơn C_{NaHA} rất nhiều; $K_1 K_{\text{H}_2\text{O}} = 4,45 \cdot 10^{-21}$ và $K_1 K_2 C_{\text{NaHA}} = 2 \cdot 10^{-18}$. Do đó chúng ta có thể sử dụng phương trình đã đơn giản hóa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Ví dụ 2: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch Na_2HPO_4 0,001 M.

Để giải bài tập trong trường hợp này cần sử dụng hợp lý các hằng số phân li, $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ và $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$ của H_3PO_4 . Xem xét những điều kiện để sử dụng phương trình (11.11) ta thấy rằng, $K_1 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ nhỏ hơn rất nhiều nồng độ Na_2HPO_4 , do đó có thể đơn giản hóa mẫu số. Mặt khác, không thể bỏ qua đại lượng $K_2 K_{\text{H}_2\text{O}}$ khi so sánh với $K_2 K_3 C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ bởi vì thành phần thứ nhất là $6 \cdot 10^{-22}$ và thành phần thứ hai là $3 \cdot 10^{-23}$. Như vậy ta phải sử dụng phương trình (10.11) ở dạng đơn giản hóa mẫu số:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6,34 \cdot 10^{-8} \times 4,2 \cdot 10^{-13} \times 1,0 \cdot 10^{-3} + 6,34 \cdot 10^{-22}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} = 8,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Khi sử dụng phương trình (11.11) ta thu được kết quả:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l.}$$

Ví dụ 3: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch NaH_2PO_4 0,0100 M.

Trong trường hợp này, $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$ và $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ của H_3PO_4 là những hằng số cần thiết. K_1 và $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ là những đại lượng không khác nhau nhiều nên mẫu số của phương trình (10.11) không thể đơn giản hóa được, nhưng vì $K_1 K_2 C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \gg K_1 K_{\text{H}_2\text{O}}$ nên tử số của phương trình đó được đơn giản hóa đến $K_1 K_2 C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ và tìm được giá trị của ẩn số là:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{7,11 \cdot 10^{-3} \times 6,34 \cdot 10^{-8} \times 1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2} + 7,11 \cdot 10^{-3}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

11.2.2 Dung dịch đa axit

Sự phân li của điaxit H_2A xảy ra theo hai giai đoạn:



được mô tả bằng các hằng số cân bằng tương ứng:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (11.12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (11.13)$$

Đối với dung dịch axit H_2A đã biết nồng độ, phương trình cân bằng vật chất có thể viết dưới dạng:

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (11.14)$$

và điều kiện trung hoà điện:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (11.15)$$

Vì dung dịch là axit nên có thể bỏ qua số hạng cuối cùng trong phương trình (11.15).

Bốn phương trình đại số độc lập trên cho phép tính toán tất cả các giá trị của các ẩn số: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$. Nhưng nếu tỉ số K_1/K_2 đủ lớn thì còn có khả năng đơn giản hóa tiếp theo, nghĩa là giả thiết rằng những ion hydro tạo thành ở giai đoạn phân li thứ nhất ngăn cản sự phân li ở giai đoạn thứ hai đến mức là có thể bỏ qua sự phân li này. Theo giả thiết đó, $[\text{A}^{2-}]$ trong các phương trình (11.14) và (11.15) sẽ nhỏ thua nhiều so với $[\text{HA}^-]$ và $[\text{H}_2\text{A}]$. Nếu giả thiết đó được thực hiện, phương trình (11.14) sẽ trở thành:

$$C_{\text{H}_2\text{A}} \approx [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] \quad (11.16)$$

và phương trình (11.15) được đơn giản đến:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}^-] \quad (11.17)$$

Giải đồng thời các phương trình (11.16), (11.17) và (11.12) sẽ thu được:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = K_1 \quad (11.18)$$

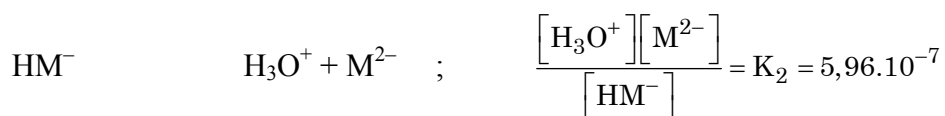
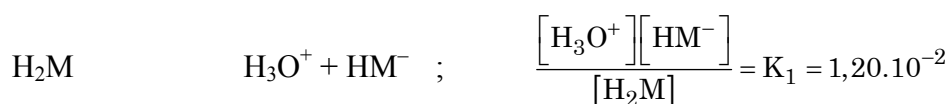
Phương trình cuối cùng tương tự phương trình đã dẫn ra trước đây, để tính nồng độ ion hydro trong dung dịch đơn axit yếu (chương 4) và cũng giống như trường hợp đã được mô tả trước đây có thể giải hoàn toàn hoặc giải theo cách đơn giản hóa nếu $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_{\text{H}_2\text{A}}$.

Sự thích ứng của giả thiết cho rằng, sự phân li ở giai đoạn thứ hai của H_2A là thật sự có thể bỏ qua được minh chứng bằng cách thay thế phương trình (11.17) vào phương trình K_2 (11.13). Kết quả thu được: $[\text{A}^{2-}] \cong K_2$ được sử dụng để so sánh $[\text{A}^{2-}]$ với các kết quả tính toán

được đối với mỗi trường hợp cụ thể của $[H_3O^+]$ hoặc $[HA^-]$. Trong trường hợp tổng quát, sự bỏ qua phân li ở giai đoạn hai của H_2A khi tính toán nồng độ ion hydro có thể dẫn tới sai lầm đáng kể chỉ trong trường hợp nếu tỉ số K_1/K_2 nhỏ hoặc dung dịch axit quá loãng. Trong những trường hợp như vậy cần phải giải hệ từ bốn phương trình.

Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch axit maleic 0,100 M.

Ta ký hiệu axit maleic là H_2M và viết các phương trình phân li:



Bỏ qua sự phân li của H_2M ở giai đoạn 2 và sử dụng phương trình (11.18) để tính $[H_3O^+]$ ta được:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0,100 - [H_3O^+]} = K_1 = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

Hằng số phân li thứ nhất của axit maleic lớn đến mức là phải giải hoàn toàn phương trình bậc 2 để tìm $[H_3O^+]$.

$$[H_3O^+]^2 + 1,20 \cdot 10^{-2}[H_3O^+] - 1,20 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[H_3O^+] = 2,92 \cdot 10^{-2} = [HM^-]$$

$$pH = -\log 2,92 \cdot 10^{-2} = 1,54$$

Để chứng minh rằng, sự phân li của axit maleic ở giai đoạn 2 trong những điều kiện đã cho thật sự có thể bỏ qua ta thay $[H_3O^+] = [HM^-]$ vào phương trình K_2 :

$$\frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]} = 5,96 \cdot 10^{-7}; [M^{2-}] = 5,9 \cdot 10^{-7}$$

Như vậy là, $[M^{2-}]$ thật sự nhỏ thua nhiều so với $[HM^-]$ và giả thiết đưa ra không có thể dẫn tới sai số đáng kể trong tính toán nồng độ ion hydro.

Ví dụ 2: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch H_2SO_4 0,0400 M.

Axit sunfuric phân li hoàn toàn ở giai đoạn thứ nhất và chỉ phân li một phần ở giai đoạn thứ hai. Nếu bỏ qua sự phân li ở giai đoạn thứ hai thì nồng độ ion hydro là:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,0400 \text{ mol/l}$$

Nhưng tính $[\text{SO}_4^{2-}]$ từ phương trình K_2 trên cơ sở giả thiết đó chỉ rõ rằng:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \approx 1,20 \cdot 10^{-2}$$

Rõ ràng là không thể bỏ qua giá trị $[\text{SO}_4^{2-}]$ khi so sánh với giá trị $[\text{HSO}_4^-]$ nên đòi hỏi phải giải chính xác hơn.

Nồng độ ion hydro của dung dịch là do sự phân li của H_2SO_4 nên:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0400 + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] - 0,0400$$

Do điều kiện cân bằng vật chất nên:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0400 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Hợp nhất và biến đổi hai phương trình cuối cùng ta được:

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,0800 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Thay các giá trị $[\text{SO}_4^{2-}]$ và $[\text{HSO}_4^-]$ vào phương trình K_2 sẽ được phương trình:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - 0,0400)}{0,0800 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

Sau khi biến đổi phương trình đó sẽ thu được:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 0,0280[\text{H}_3\text{O}^+] - 9,60 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0480 \text{ mol/l}$$

11.2.3 Dung dịch đa bazơ

Tính toán pH của dung dịch đa bazơ được thực hiện tương tự như đã mô tả đối với dung dịch đa axit.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch natri cacbonat 0,100 M.

Cần thiết phải xem xét các cân bằng sau:



Nếu do kết quả của phản ứng thứ nhất, lượng OH^- tạo thành đủ để ngăn cản sự phân li theo phương trình thứ hai thì $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{HCO}_3^-]$ và $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$. Do đó:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - [\text{OH}^-] \approx C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Thay thế những giá trị $[\text{HCO}_3^-]$ và $[\text{CO}_3^{2-}]$ vào phương trình K_1 ta có:

$$[\text{OH}^-]^2 = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 2,13 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Giả thiết đưa ra không dẫn đến sai số đáng kể trong tính toán pH:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = 2,25 \cdot 10^{-8}$$

Sự thật là, $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{HCO}_3^-]$ và $[\text{CO}_3^{2-}]$. Có thể nói rằng, giả thiết đã đưa ra ($[\text{CO}_3^{2-}] \approx C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) mang lại sai số nhỏ hơn 5%.

11.2.4 Dung dịch đệm của các hệ axit yếu và bazơ liên hợp với nó

Từ đa axit yếu và muối của nó có thể điều chế hai loại dung dịch đệm:

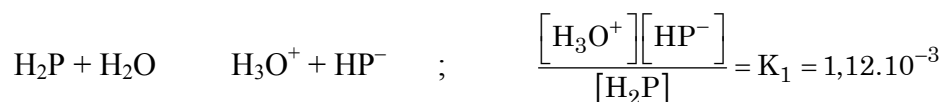
1. Dung dịch đệm của hệ axit yếu tự do H_2A và bazơ liên hợp với nó NaHA .
2. Dung dịch đệm của hệ axit NaHA và bazơ liên hợp với nó Na_2A .

Vì hằng số phân li của HA^- nhỏ hơn hằng số phân li của H_2A nên pH của dung dịch đệm hệ NaHA và Na_2A luôn lớn hơn pH của dung dịch đệm hệ H_2A và HA^- .

Để xác định chính xác nồng độ ion hydro của một hệ đệm bất kỳ, cần thiết lập số phương trình tương ứng. Nhưng để tính toán chỉ cần sử dụng những cân bằng chiếm ưu thế, vì vậy cần đơn giản hóa những cân bằng không chiếm ưu thế. Ví dụ như, trong dung dịch đệm H_2A và $NaHA$ chỉ cần chú ý tới sự phân li của H_2A ở giai đoạn thứ nhất, bỏ qua giai đoạn thứ hai. Trong trường hợp này có thể tính toán nồng độ ion hydro tương tự như dung dịch đệm của đơn axit yếu và bazơ liên hợp với nó (chương 10). Giống như trước đây, để kiểm tra độ đúng của giả thiết đưa ra cần tính nồng độ A^{2-} và so sánh với $[H_2A]$ và $[HA^-]$.

Ví dụ: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch đệm của axit phtaleic 0,100 M (H_2P) và kali biphtalat 0,200 M (KHP).

Cân bằng cơ bản có ý nghĩa quyết định trong dung dịch là:



Bỏ qua sự phân li của H_2P ở giai đoạn thứ hai nghĩa là giả thiết rằng:

$$[P^{2-}] \ll [HP^-] \text{ và } [P^{2-}] \ll [H_2P]$$

nên

$$[H_2P] \approx C_{H_2P} = 0,100$$

$$[HP^-] \approx C_{KHP} = 0,200$$

và do đó:

$$[H_3O^+] = \frac{1,12 \cdot 10^{-3} \times 0,100}{0,200} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Tính $[P^{2-}]$ được thực hiện bằng cách thay thế $[H_3O^+]$ và $[HP^-]$ vào phương trình K_2 . Kết quả tính toán chỉ rõ rằng giả thiết đưa ra là hoàn toàn đúng đắn.

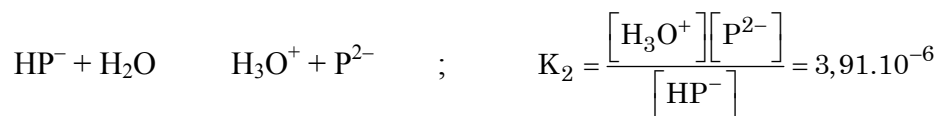
Đối với dung dịch đệm được điều chế từ $NaHA$ và Na_2A thì cân bằng cơ bản là sự phân li của H_2A ở giai đoạn hai và phương trình:



được bỏ qua. Nếu có thể giả thiết rằng, nồng độ H_2A nhỏ đến mức không đáng kể so với nồng độ HA^- và A^{2-} thì có thể tính toán nồng độ ion hydro giống như đối với những dung dịch đệm đơn giản, nghĩa là sử dụng hằng số phân li thứ hai của H_2A . Để kiểm tra độ đúng đắn của giả thiết đưa ra cần so sánh nồng độ H_2A với nồng độ HA^- và A^{2-} .

Ví dụ: Tính nồng độ ion hydro trong dung dịch đệm kali biphtalat (KHP) 0,0500 M và kali phtalat (K_2P) 0,150 M.

Phương trình phân li của axit phtaleic ở giai đoạn hai:



Giả thiết rằng, $[\text{H}_2\text{P}] \ll [\text{HP}^-]$ và $[\text{H}_2\text{P}] \ll [\text{P}^{2-}]$, ta có

$$[\text{HP}^-] \approx C_{\text{KHP}} = 0,0500$$

$$[\text{P}^{2-}] \approx C_{\text{K}_2\text{P}} = 0,150$$

Từ đó:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{3,91 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} = 1,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Để kiểm tra độ đúng đắn của giả thiết thứ nhất ta tính giá trị gần đúng của $[\text{H}_2\text{P}]$ bằng cách thay vào phương trình K_1 những giá trị bằng số của $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và $[\text{HP}^-]$:

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-6} \times 0,0500}{[\text{H}_2\text{P}]} = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

Do đó giả thiết đưa ra là hoàn toàn có thể ứng dụng được. Nồng độ H_2P nhỏ thua rất nhiều so với nồng độ HP^- và P^{2-} , và có thể bỏ qua phản ứng phân li của bazơ HP^- .

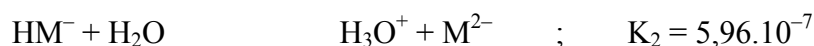
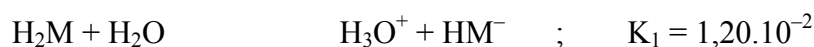
Không phải trong tất cả mọi trường hợp đều có thể chấp nhận trong một dung dịch chỉ tồn tại một cân bằng duy nhất. Điều đó dẫn đến những sai lầm rất đáng kể trong tính toán pH của những dung dịch đệm bao gồm những đa axit nếu nồng độ axit và bazơ liên hợp quá nhỏ hoặc là hằng số phân li của axit ở giai đoạn 1 và giai đoạn 2 gần nhau về giá trị. Trong những trường hợp như vậy cần thiết phải lao động nặng nhọc hơn để tính toán chính xác hơn.

11.3 Đường chuẩn độ đa axit

Đường chuẩn độ đa axit có dạng phức tạp hơn so với tất cả các đường chuẩn độ đã đề cập trước đây. Nếu những hằng số phân li khác nhau đủ lớn thì có thể quan sát thấy một số bước nhảy trên đường chuẩn độ. Có thể sử dụng các bước nhảy đó trong thực tế nếu pH trong vùng bước nhảy biến đổi đủ đột ngột.

Những biện pháp được sử dụng để xây dựng đường chuẩn độ đã được mô tả trước đây đều thích ứng đối với hệ đa axit ở điều kiện tỉ số K_1/K_2 cao hơn 10^3 một chút. Nếu tỉ số K_1/K_2 thấp hơn giá trị đó, sai số, đặc biệt là trong vùng điểm tương đương thứ nhất cao hơn nhiều giá trị có thể chấp nhận được, do đó những tính toán khi giải những cân bằng cần thiết phải chính xác hơn.

Để làm ví dụ, chúng ta xem xét cách tính nồng độ ion hydro ở những thời điểm khác nhau trong phép chuẩn axit maleic - một axit hữu cơ, kép, yếu - có công thức $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$. Ta ký hiệu axit tự do là H_2M và viết cân bằng phân li của axit theo hai giai đoạn:



Vì tỷ số K_1/K_2 có giá trị lớn ($2 \cdot 10^4$) nên ở giai đoạn đầu của phép chuẩn độ có thể bỏ qua sự phân li của H_2M ở giai đoạn 2, nghĩa là:

$$[\text{M}^{2-}] \ll [\text{HM}^-] \text{ và } [\text{M}^{2-}] \ll [\text{H}_2\text{M}]$$

Có thể nói rằng, giả thiết đưa ra trên đây không dẫn tới những sai số đáng kể trong giới hạn một vài phần mười mililit trong vùng điểm tương đương thứ nhất. Sau điểm tương đương thứ nhất, cân bằng chiếm ưu thế là cân bằng phân li của axit maleic ở giai đoạn 2 và khi đó có thể giả định rằng, phản ứng phân li của bazơ HM^- :



không thể hiện ảnh hưởng đáng kể đến pH của dung dịch. Như vậy là, trong các tính toán ta chấp nhận $[\text{H}_2\text{M}] \ll [\text{HM}^-]$ và $[\text{M}^{2-}]$.

Ví dụ: Xây dựng đường chuẩn độ 25,00 ml dung dịch axit maleic 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M.

Giá trị pH của dung dịch axit maleic 0,100 M trước khi bắt đầu phép chuẩn độ đã được tính trước đây (xem ví dụ 1, mục 11.2.2, dung dịch đa axit); $\text{pH} = 1,54$.

Tính pH của dung dịch sau khi thêm 5,00 ml dung dịch NaOH. Sau khi thêm dung dịch kiềm, axit maleic chưa bị chuẩn H_2M và bazơ liên hợp với nó HM^- tạo thành dung dịch đệm. Bỏ qua sự phân li của HM^- và tính pH giống như trường hợp của dung dịch đệm tạo thành từ đơn axit yếu. Ta tìm được nồng độ H_2M ($C_{\text{H}_2\text{M}}$) chưa bị chuẩn và nồng độ của bazơ liên hợp HM^- (C_{NaHM}).

$$C_{\text{H}_2\text{M}} = \frac{25,00 \times 0,100 - 5,00 \times 0,100}{30,00} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{\text{NaHM}} = \frac{5,00 \times 0,100}{30,00} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Nhờ các phương trình (11.9) và (11.10) ta tìm được:

$$[\text{H}_2\text{M}] \approx 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HM}^-] \approx 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Thay thế các giá trị tìm được vào phương trình K_1 ta có $[H_3O^+] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Do đó, giả thiết $[H_3O^+] \ll C_{H_2M}$ hoặc C_{HM^-} đều không đúng nên cần thiết phải sử dụng những phương trình (11.7) và (11.8) chính xác hơn:

$$[H_2M] \approx 6,67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[HM^-] \approx 1,67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Vì dung dịch là axit nên giả thiết cho rằng $[OH^-]$ rất nhỏ là hoàn toàn đúng đắn. Thay thế các giá trị $[HM^-]$ và $[H_2M]$ trên vào phương trình K_1 :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+](1,67 \cdot 10^{-2} + [H_3O^+])}{6,67 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

Sau khi biến đổi ta có:

$$[H_3O^+]^2 + 2,87 \cdot 10^{-2}[H_3O^+] - 8,00 \cdot 10^{-4} = 0$$

và từ đó

$$[H_3O^+] = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l;}$$

$$\text{pH} = 1,76$$

Bằng cách tương tự có thể tính pH ở tất cả các điểm của vùng đệm thứ nhất.

Điểm tương đương thứ nhất: Ở điểm tương đương thứ nhất:

$$[HM^-] \approx \frac{25,00 \times 0,100}{50,00} = 5,00 \cdot 10^{-2}$$

Rõ ràng là, có thể đơn giản hóa tử số phương trình (11.10). Mặt khác, nồng độ HM^- không khác nhiều giá trị K_1 nên

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{HM^-}}{K_1 + C_{HM^-}}} = \sqrt{\frac{1,20 \cdot 10^{-2} \times 5,96 \cdot 10^{-7} \times 5,00 \cdot 10^{-2}}{5,00 \cdot 10^{-2} + 1,20 \cdot 10^{-2}}} = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4,12$$

Vùng đệm thứ hai: Tiếp tục thêm kiềm vào, một dung dịch đệm mới sẽ hình thành, bao gồm axit HM^- chưa chuẩn độ hết và bazơ M^{2-} liên hợp với nó. Nếu bazơ thêm vào đến lượng đủ để bỏ qua phản ứng của HM^- với nước tạo thành OH^- (một vài phần mười mililit), pH của dung dịch có thể tính toán dễ dàng từ K_2 . Chúng ta tính pH của hỗn hợp khi thêm 25,50 ml dung dịch kiềm làm ví dụ:

$$C_{\text{Na}_2\text{M}} \approx \frac{(25,50 - 25,00) \times 0,100}{50,50} = \frac{0,050}{50,50}$$

và nồng độ chung của NaHM sẽ bằng:

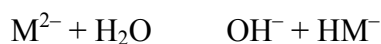
$$C_{\text{NaHM}} \approx \frac{25,00 \times 0,100 - (25,50 - 25,00) \times 0,100}{50,50} = \frac{2,45}{50,50}$$

Thay nồng độ NaHM và M^{2-} bằng các giá trị bằng số tìm được trên đây vào phương trình K_2 :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{2,45}{50,50}} \left(\frac{0,050}{50,50} \right) = K_2 = 5,96 \cdot 10^{-7}$$

Từ đó $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

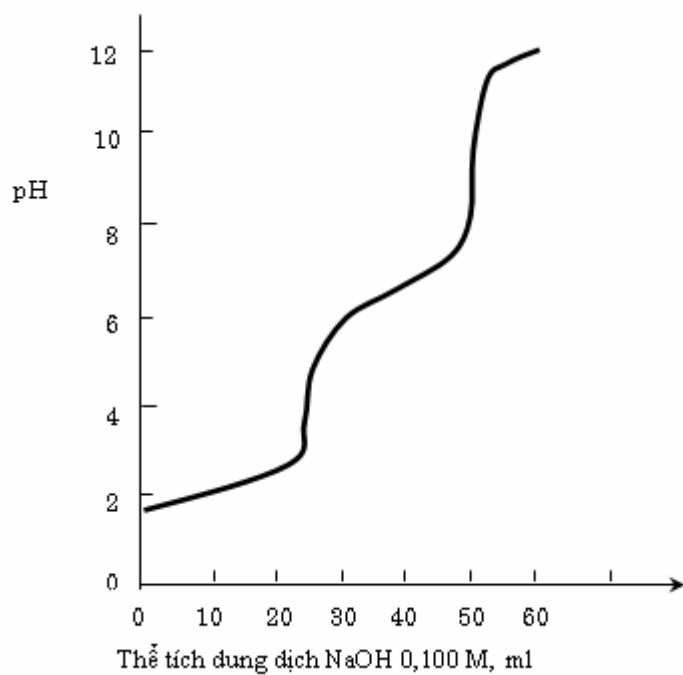
Điểm tương đương thứ hai: sau khi thêm 50,00 ml dung dịch NaOH 0,100 M vào 25,00 ml dung dịch H_2M 0,100 M ta thu được dung dịch Na_2M 0,0333 M. Trong hệ này, phản ứng của M^{2-} với nước là cân bằng chiếm ưu thế nên chỉ cần chú ý đến cân bằng đó mà thôi. Như vậy là:



$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{5,96 \cdot 10^{-7}}$$

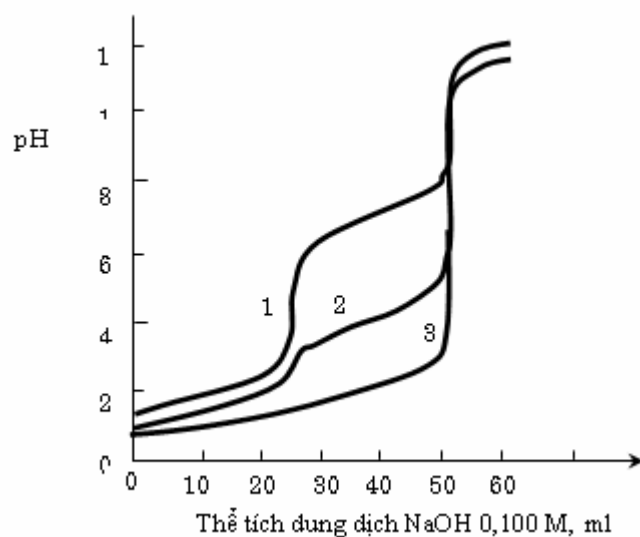
$$[\text{OH}^-] = 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14,00 - (-\log 2,36 \cdot 10^{-5}) = 9,37$$

**Hình11.2**

Đường chuẩn độ 25,00 ml dung dịch axit maleic (H₂M) 0,100 M

Tính pH sau điểm tương đương thứ hai: Tiếp tục thêm kiềm vào, sự phân li của M²⁻ sẽ bị cản trở, do đó pH của dung dịch được tính theo lượng kiềm dư thêm vào.

**Hình 11.3**

Các đường chuẩn độ 25,00 ml các đa axit bằng dung dịch NaOH 0,100 M

1. Dung dịch axit photphoric 0,100 M

2. Dung dịch axit oxalic 0,100 M

3. Dung dịch axit sunfuric 0,100 M

Đường chuẩn độ dung dịch axit maleic 0,100 M bằng dung dịch kiềm NaOH 0,100 M được dẫn ra trên hình 11.2. Đường chuẩn độ đó được xây dựng trên cơ sở những tính toán trong ví dụ trên đây. Những bước nhảy tương ứng với phép chuẩn proton thứ nhất và thứ hai được phân chia rất rõ ràng. Về nguyên tắc, nếu chọn đúng chỉ thị sẽ xác định được hoặc một hoặc cả hai bước nhảy khi chuẩn độ axit maleic. Với quan điểm thực tế, sử dụng bước nhảy thứ 2 thuận tiện hơn bởi vì sự biến đổi pH trong vùng điểm tương đương thứ hai được thể hiện chính xác hơn.

Trên hình 11.3 dẫn ra những đường chuẩn độ 3 đa axit khác. Những đường chuẩn độ này chỉ rõ ràng, bước nhảy tương ứng với điểm tương đương thứ nhất được thể hiện rõ trên hình vẽ chỉ được quan sát thấy trong trường hợp nếu các hằng số phân li K_1 và K_2 của đa axit khác nhau đủ lớn.

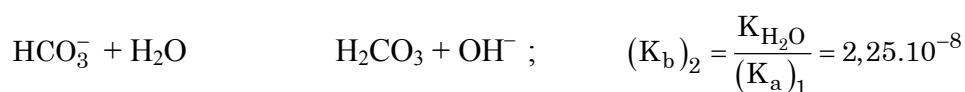
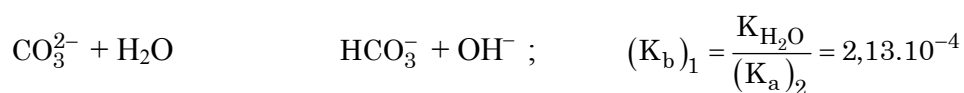
Trong trường hợp của axit oxalic (đường số 2) tỉ số K_1/K_2 bằng khoảng 1000, do đó trong vùng điểm tương đương thứ nhất, điểm uốn của đường cong được quan sát thấy những bước nhảy nhỏ tới mức thực tế không thể xác định được bằng chỉ thị. Kết quả là, để xác định chính xác oxalic chỉ có thể sử dụng điểm tương đương thứ hai.

Đường cong 1 là đường chuẩn độ lý thuyết của axit photphoric, một axit phân li 3 nấc. Trong trường hợp này tỉ số K_1/K_2 bằng khoảng 10^5 , lớn hơn gần 100 lần so với tỉ số đó của axit oxalic, do đó trên đường chuẩn độ, hai bước nhảy được xác định chính xác và mỗi bước nhảy đó đều hoàn toàn thích ứng cho mục đích phân tích. Nếu dùng chỉ thị chuyển màu trong vùng axit cho phép chuẩn thì 1 mol axit tiêu tốn 1 mol kiềm. Nếu chỉ thị đổi màu trong vùng kiềm thì sẽ tiêu tốn 2 mol kiềm cho 1 mol axit. Không nên chuẩn độ proton thứ 3 của axit photphoric bởi vì hằng số phân li ở giai đoạn quá nhỏ ($K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$). Hiệu ứng đệm của giai đoạn phân li thứ 3 của axit photphoric không lớn nhưng theo dạng đường cong 1 trên hình 11.3 ta thấy, dù sao đi nữa hiệu ứng đó cũng gây nên sự giảm pH rõ rệt hơn ở sau điểm tương đương thứ hai so với các đường chuẩn độ của axit 2 nấc (đường cong 2 và 3) trên hình 11.3.

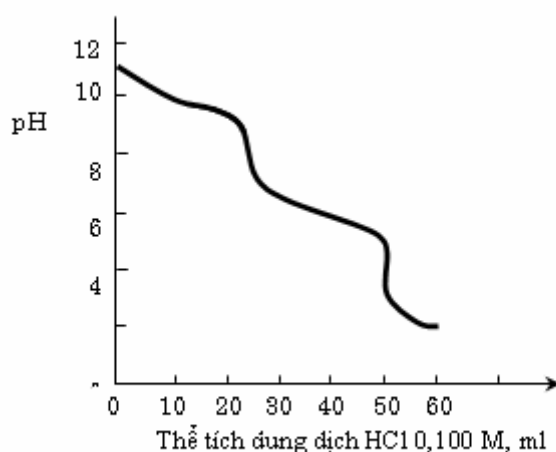
Như vậy là, những bước nhảy tách biệt trên đường chuẩn độ đa axit chỉ được quan sát thấy khi tỉ số 2 hằng số phân li không nhỏ hơn 10^4 . Nếu tỉ số hằng số phân li nhỏ hơn giá trị nêu trên thì sự biến đổi pH trong vùng điểm tương đương thứ nhất sẽ rất nhỏ và bước nhảy đó không nên sử dụng để xác định chính xác. Trong trường hợp này cần cố định hóa điểm tương đương thứ hai.

11.4 Đường chuẩn độ đa bazơ

Xây dựng đường chuẩn độ đa bazơ, nói chung, tương tự cách xây dựng đường chuẩn độ đa axit. Chúng ta xem xét cách xây dựng đường chuẩn độ dung dịch natri cacbonat bằng dung dịch axit clohidric. Trong dung dịch natri cacbonat trong nước những cân bằng sau đây được thiết lập:



Phản ứng diễn tả tương tác của ion cacbonat với nước quyết định pH ban đầu của dung dịch. pH của dung dịch được tính theo phương pháp đã mô tả ở mục 11.2.3. Sau khi thêm những phần axit đầu tiên, dung dịch đậm được tạo thành từ bazơ chưa bị chuẩn CO_3^{2-} và axit liên hợp HCO_3^- . Nồng độ ion hydroxyl được tính từ phương trình $(K_b)_1$ hoặc nồng độ ion hydro được tính từ phương trình $(K_a)_2$. Ở điểm tương đương thứ nhất, natri bicacbonat là hợp chất chủ yếu nên nồng độ ion hydro trong dung dịch được xác định bằng phương trình (11.11). Tiếp tục thêm axit, dẫn tới sự hình thành dung dịch đậm mới từ bicacbonat và axit cacbonic. Nồng độ ion hydroxyl tương ứng được tìm thấy từ phương trình $(K_b)_2$ hoặc nồng độ ion hydro tương ứng được tìm thấy từ phương trình $(K_a)_1$. Ở điểm tương đương thứ 2, dung dịch bao gồm axit cacbonic và natri clorua. Nồng độ ion hydro được tính toán theo phương pháp thông thường, giống như trường hợp các đơn axit yếu, sử dụng $(K_a)_1$. Cuối cùng, nếu thêm dư axit clohidric, sự phân li của axit yếu bị cản trở tới mức, nồng độ ion hydro thực tế do nồng độ axit clohidric quyết định. Trên hình 11.4 dẫn ra đường chuẩn độ dung dịch natri cacbonat. Trên đường cong xuất hiện 2 bước nhảy, bước nhảy thứ hai thể hiện chính xác hơn. Điều đó có nghĩa là, có thể dùng phương pháp chuẩn độ axit - bazơ để xác định cacbonat và bicacbonat khi chúng cùng tồn tại. Phép chuẩn độ theo phenolphthalein cho phép định lượng số mmol cacbonat. Nếu chuẩn độ đến đổi màu bromcrezol lục, lượng axit tiêu tốn tăng gấp 2 lần (lượng milimol cacbonat cộng với số milimol của bicacbonat trong dung dịch bị chuẩn).

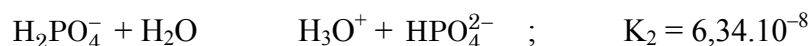


Hình 11.4

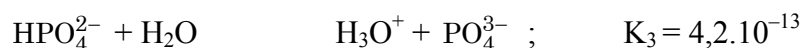
Đường chuẩn độ 25,00 ml dung dịch natri cacbonat 0,100 M bằng dung dịch axit clohidric 0,100 M

11.5 Đường chuẩn độ chất điện li lưỡng tính

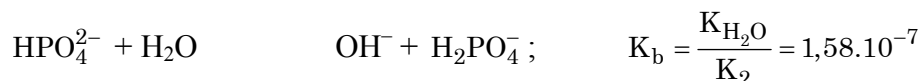
Như đã nói trước đây, trong các dung môi thích hợp, những chất điện li lưỡng tính có khả năng thể hiện cả tính chất axit yếu và cả tính chất bazơ yếu. Tùy thuộc vào điều kiện cụ thể mà tính axit hoặc tính bazơ thể hiện mạnh hơn. Có thể chuẩn độ dung dịch chất điện li lưỡng tính bằng bazơ mạnh hoặc axit mạnh, ví dụ như trong dung dịch dihydrophosphat trong nước, các cân bằng sau đây được thiết lập:



K_b quá nhỏ nên không thể chuẩn độ bằng axit, ngược lại K_2 đủ lớn và do đó có thể chuẩn độ thành công H_2PO_4^- bằng dung dịch kiềm chuẩn. Trong dung dịch natri hydrophosphat, phản ứng xảy ra:

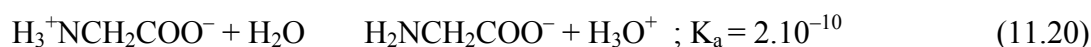


nên không thể chuẩn độ bằng kiềm, nhưng mặt khác:



nên có thể chuẩn độ HPO_4^{2-} bằng dung dịch axit clohidric chuẩn.

Các amino axit đơn giản nhất thuộc loại các chất điện li lưỡng tính quan trọng. Tính chất axit - bazơ của chúng là do trong phân tử có cả nhóm chức axit và nhóm chức bazơ. Trong dung dịch nước của amino axit điển hình, ví dụ glycerin, ba cân bằng quan trọng sau đây được thiết lập.



Phương trình đầu tiên là một biến dạng của phản ứng axit - bazơ - phản ứng axit - bazơ nội phân - và về thực chất tương tự phản ứng của axit cacboxylic với các amin:



Hằng số ion hóa của những amin béo điển hình được đặc trưng bằng những đại lượng trong khoảng $10^{-4} - 10^{-5}$. Hằng số phân li của phần lớn axit cacboxylic cũng nằm trong khoảng đó. Do đó, những cân bằng (11.19) và (11.22) thực tế chuyển dịch về bên phải.

Các hạt amino axit mang đồng thời cả điện tích dương và điện tích âm (phương trình 11.19) được gọi là các ion lưỡng cực. Từ giá trị các hằng số cân bằng (11.20) và (11.21) thì tính chất axit của ion lưỡng cực glixin thể hiện mạnh hơn tính bazơ và do đó dung dịch glixin có phản ứng axit yếu.

Khác với các ion chỉ có điện tích dương hoặc âm, ion lưỡng cực amino axit mang đồng thời cả điện tích dương và điện tích âm nên không điện chuyển tới cả catốt và anốt trong điện trường. Ở pH của dung môi có nồng độ dạng anion và cation bằng nhau, sự điện chuyển của amino axit trong điện trường không quan sát thấy. Giá trị pH đó được gọi là điểm đẳng điện và là đặc tính quan trọng của amino axit. Có thể dễ dàng tìm được điểm đẳng điện khi biết hằng số phân li. Ví dụ như đối với glixin:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COO}^-]} = K_a;$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COOH}]}{[\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COO}^-]} = K_b$$

Ở điểm đẳng điện:

$$[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COOH}]$$

Chia K_a cho K_b ta thu được:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

Sau khi thay $[\text{OH}^-]$ bằng $\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ và biến đổi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}}$$

Đối với glixin, điểm đẳng điện nằm ở pH = 6,0:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-12}} \times 1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-6}$$

Những giá trị K_a và K_b của những amino axit đơn giản thường nhỏ tới mức không thể xác định trực tiếp bằng phương pháp chuẩn độ axit - bazơ. Khi thêm fomaldehyt vào hệ sẽ xảy ra phản ứng phong toả nhóm chức bazơ do đó có thể chuẩn độ sản phẩm bằng dung dịch bazơ chuẩn. Ví dụ như, trong trường hợp glixin:



đường chuẩn độ sản phẩm phản ứng có dạng đặc trưng cho các axit cacboxylic điển hình.

11.6 Thành phần của dung dịch đa axit là hàm số của pH

Để có thể hình dung một cách rõ ràng hơn về sự biến đổi thành phần của dung dịch xảy ra trong quá trình chuẩn độ đa axit, cách biểu diễn lượng tương đối của phân tử axit tự do và tất cả các dạng anion của nó dưới dạng hàm số của pH là rất có ích. Để làm việc đó cần định nghĩa đại lượng α đối với mỗi hạt ở trạng thái cân bằng xuất phát từ nồng độ chung ban đầu của đa axit. Ví dụ, nồng độ chung ban đầu của axit maleic là $C_{\text{H}_2\text{M}}$. Khi đó, cân bằng vật chất sẽ là:

$$C_{\text{H}_2\text{M}} = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}]$$

và theo định nghĩa:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{M}]}{C_{\text{H}_2\text{M}}}; \alpha_1 = \frac{[\text{HM}^-]}{C_{\text{H}_2\text{M}}}; \alpha_2 = \frac{[\text{M}^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{M}}}$$

Rõ ràng là, tổng của tất cả các giá trị α đối với một hệ bất kì cần phải bằng đơn vị:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Chúng ta có thể diễn tả α_0 , α_1 và α_2 qua $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_1 , K_2 . Biến đổi các phương trình hằng số phân li ta có:

$$[\text{HM}^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{M}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}; \quad [\text{M}^{2-}] = \frac{K_1K_2[\text{H}_2\text{M}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Sau khi thay thế các giá trị $[\text{HM}^-]$ và $[\text{M}^{2-}]$ tìm được ở trên đây, phương trình cân bằng vật chất có dạng:

$$C_{\text{H}_2\text{M}} = [\text{H}_2\text{M}] + \frac{K_1[\text{H}_2\text{M}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1K_2[\text{H}_2\text{M}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

và sau khi biến đổi:

$$[\text{H}_2\text{M}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{M}}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_1[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1K_2}$$

Thay giá trị $[H_2M]$ vừa tìm được vào phương trình α_0 ta được :

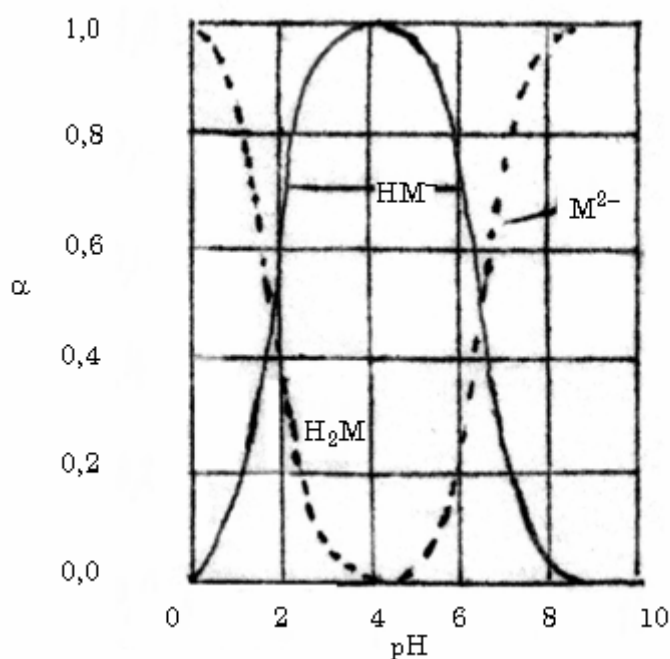
$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (11.23)$$

Bằng cách tương tự, có thể tìm được những giá trị α khác :

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (11.24)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (11.25)$$

Chúng ta nhận thấy rằng, mẫu số trong tất cả các phương trình là đồng nhất và như vậy là, sự tính toán giá trị α ở giá trị pH xác định không phải là công việc phức tạp. Ngoài ra, từ phương trình (11.23) đến (11.25) cần thấy rõ, lượng tương đối của mỗi dạng ở bất kì giá trị pH cố định nào cũng không phụ thuộc vào nồng độ chung của axit (C_{H_2M}).



Hình 11.5

Thành phần của dung dịch axit maleic (H_2M) biến đổi theo pH

Ba đường cong biểu diễn trên hình 11.5 minh họa sự biến đổi các giá trị α của tất cả các hạt ở trạng thái cân bằng xuất phát từ axit maleic phụ thuộc vào pH. Đối chiếu các đường cong đó với đường chuẩn độ axit maleic (hình 11.2) ta sẽ có hình ảnh trực quan về sự biến đổi nồng độ của tất cả các dạng của H_2M trong quá trình chuẩn độ. Ví dụ, từ hình 11.2, pH của dung dịch axit maleic trước khi bắt đầu chuẩn độ phải bằng 1,5. Theo hình 11.5, ở giá trị pH đó α_0 ở khoảng 0,7, còn α_1 của HM^- bằng khoảng 0,3. Do đó α_2 thực tế bằng không. Như vậy là, ở pH 1,5 khoảng 70% axit maleic tồn tại ở dạng không phân li còn 30% tồn tại ở dạng HM^- . Theo mức độ thêm kiềm vào, pH của dung dịch tăng lên, ở điểm tương đương thứ nhất (pH = 4,12) toàn bộ axit maleic tồn tại ở dạng HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). Khi thêm tiếp tục kiềm vào, hợp phần HM^- giảm xuống và hợp phần M^{2-} tăng lên. Hoàn toàn rõ ràng là, ở điểm đạt tới điểm tương đương thứ hai (pH = 9,37) thực tế toàn bộ lượng axit maleic chuyển thành bazơ M^{2-} .

Chương 12

Chuẩn độ Axit – Bazo trong môi trường không nước

Ở *chương 10* chúng ta đã biết không thể chuẩn độ được những axit hoặc bazơ có hằng số phân li nhỏ hơn 1.10^{-8} bởi vì phản ứng xảy ra không hoàn toàn và rất khó xác định điểm cuối. Nhưng có thể chuẩn độ nhiều hợp chất trong số những hợp chất kể trên trong dung môi không nước, bởi vì các dung môi này có khả năng làm tăng tính axit hoặc tính bazơ của các hợp chất đó. Những dung môi không nước đã được sử dụng thành công để chuẩn độ nhiều chất khó tan trong nước.

Đáng tiếc là những dữ kiện định lượng cần thiết để xây dựng đường chuẩn độ trong dung môi không nước thường không có hoặc không đủ, do đó chỉ có thể đánh giá chuẩn độ một cách định tính.

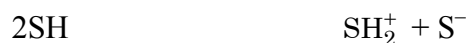
12.1 Dung môi để chuẩn độ không nước

Có thể chia dung môi theo tính chất của chúng thành 3 loại:

- Dung môi lưỡng tính: dung môi lưỡng tính là những dung môi có cả tính axit và tính bazơ, tự ion hóa hoặc proton phân. Mặc dù nước là dung môi lưỡng tính điển hình nhất, nhiều hợp chất khác cũng thể hiện tính chất tương tự thông qua các phản ứng.



hoặc là dưới dạng tổng quát:



ở đây SH là phân tử dung môi lưỡng tính, SH_2^+ là proton solvat hóa; S^- là bazơ.

Trong bảng 12.1 dẫn ra những giá trị hằng số proton phân của một số dung môi phổ biến nhất.

Bảng 12.1 Hằng số proton phân của một số dung môi thông dụng nhất ở 25°C

Dung môi	K_s	Hằng số điện môi
Nước	$1,01 \cdot 10^{-14}$	78,5
Metanol	$2 \cdot 10^{-17}$	32,6
Etanol	$8 \cdot 10^{-20}$	24,3
Axit focmic	$6 \cdot 10^{-7}$	58,5
Axit sunfuric	$1,4 \cdot 10^{-4}$	>84
Axit axetic	$3,6 \cdot 10^{-15}$	6,2
Amoniac (-50°C)	$1 \cdot 10^{-33}$	22
Etilendiamin	$5 \cdot 10^{-16}$	14,2

Khác với nước và rượu, một số dung môi lưỡng tính như axit axetic, sunfuric, focmic thể hiện tính chất axit rõ ràng hơn tính bazơ nhiều và ngược lại, những dung môi như amoniac hoặc dietyldiamin lại có tính bazơ mạnh hơn tính axit.

- Dung môi aproton hoặc dung môi trơ: Những dung môi này không thể hiện tính axit hoặc tính bazơ và không proton phân ở mức độ đáng kể. Benzen, tetraclorua cacbon, pentan thuộc loại dung môi này.

- Cuối cùng còn có một dãy dung môi như xeton, ete, este và những dẫn xuất của pyridin. Những dung môi này có tính bazơ và không biểu lộ tính axit, chúng không có xu hướng proton phân.

12.1.1 Phản ứng axit - bazơ trong dung môi lưỡng tính

Thay thế dung môi thường có ảnh hưởng sâu sắc đến độ hoàn toàn của phản ứng axit - bazơ. Trong mục này, chúng ta sẽ xem xét ảnh hưởng của dung môi lưỡng tính đến độ hoàn toàn của phản ứng axit - bazơ.

Độ hoàn toàn của phản ứng axit - bazơ: có thể hình dung phản ứng xảy ra khi chuẩn độ bazơ yếu B bằng dung dịch chuẩn axit mạnh trong nước ở dạng:



và độ hoàn toàn của phản ứng xảy ra có thể được đặc trưng bằng giá trị của hằng số cân bằng:

$$K_{cb} = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_b}{K_{H_2O}} \quad (12.2)$$

Rõ ràng là, hằng số cân bằng của phản ứng trên bằng tỉ số hằng số phân li bazơ B và tích số ion của nước.

Một cách tương tự, độ hoàn toàn của phản ứng giữa axit yếu HA và bazơ mạnh có thể được biểu diễn bằng hằng số cân bằng:

$$K_{cb} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_{H_2O}} \quad (12.3)$$

Có thể dẫn ra những tỉ số tương tự cho những phản ứng trong dung môi không nước. Ví dụ, nếu chuẩn độ bazơ yếu B bằng axit mạnh trong axit formic không nước, chúng ta có thể viết:



ở đây $HCOOH_2^+$ là proton solvat hóa, tương tự như H_3O^+ trong dung dịch nước. Hằng số cân bằng của phản ứng đó:

$$K_{cb} = \frac{[BH^+]}{[B][HCOOH_2^+]} = \frac{K'_b}{K_S} \quad (12.5)$$

ở đây K'_b là hằng số phân li bazơ B trong axit formic, nghĩa là:



Còn K_S là hằng số proton phân của axit formic:



Vì nồng độ của dung môi HCOOH thực tế không biến đổi nên đại lượng đó, giống như trong trường hợp tích số ion nước, được bao hàm trong K_S .

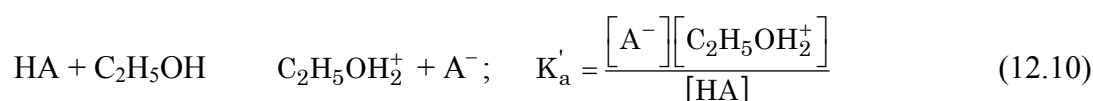
Chuẩn độ axit yếu HA bằng natri etilat trong etanol, có thể dễ dàng hình dung ở dạng:



Ở đây dung dịch natri etilat C_2H_5ONa trong etanol được dùng làm dung dịch chuẩn bazơ mạnh. Giống như trong các ví dụ trên đây, độ hoàn toàn của phản ứng có thể được đặc trưng bằng hằng số cân bằng:

$$K_{cb} = \frac{[A^-]}{[HA][C_2H_5O^+]} = \frac{K'_a}{K_S} \quad (12.9)$$

ở đây K'_a là hằng số phân li của axit HA trong etanol:



và K_S là hằng số proton phân của etanol:



Những ví dụ đó chỉ rõ rằng, độ hoàn toàn của phản ứng phụ thuộc cả vào hằng số phân li của chất bị chuẩn, cả vào hằng số proton phân của dung môi. Sự có mặt của cả hai hằng số phân li trong phương trình chắc chắn sẽ làm dễ hiểu hơn nếu xem mỗi phản ứng axit - bazơ như cuộc chạy đua giành proton. Ví dụ như, chiều sâu của sự xảy ra phản ứng (12.4) phụ thuộc vào việc, những phân tử dung môi $HCOOH$ chạy đua với những phân tử bazơ B để giành lấy những ion hydro H^+ thành công đến mức nào mà chúng ta biết rằng số ion đó lại bị hạn chế do sự hợp thức của phản ứng. Hằng số phân li K_S và K'_b quyết định hiệu quả của mỗi hợp phần trong cuộc cạnh tranh đó. Một cách tương tự, có thể hình dung phản ứng (12.8) như cuộc chạy đua giành ion H^+ giữa các anion A^- và $C_2H_5O^-$ mà giành thắng lợi thuộc về ion nào trong chúng là do các đại lượng K'_a và K_S quyết định.

Từ những bàn luận trên đây, rõ ràng là những phép chuẩn độ axit - bazơ trong các dung môi có hằng số proton phân thấp chiếm ưu thế. Ngoài ra, những phản ứng axit - bazơ sẽ xảy ra hoàn toàn hơn trong các dung môi có giá trị K'_a và K'_b lớn. Hai điều kiện giải trên đây không phải là hoàn toàn độc lập với nhau và cũng không thể độc đoán quyết định sự lựa chọn dung môi lưỡng tính cho phép chuẩn độ không nước.

Ảnh hưởng của cường độ axit hoặc cường độ bazơ của dung môi lên tính chất của chất tan: Hàng loạt những dung môi lưỡng tính như axit formic, axetic, sunfuric dễ dàng cho proton hơn là liên kết proton và do đó được xem như những dung môi axit. Trong những dung môi như thế, tính bazơ của chất tan được tăng lên đồng thời tính axit giảm xuống. Ví dụ như, không nên chuẩn độ anilin $C_6H_5NH_2$ trong dung dịch nước bởi vì hằng số bazơ của nó khoảng 10^{-10} nhưng trong axit axetic băng, alinin là bazơ mạnh hơn nhiều bởi vì khả năng tương tác với dung môi của nó được tăng cường. Ví dụ: hằng số cân bằng K'_b của phản ứng:



cao hơn khá nhiều so với K_b của phản ứng tương tự trong nước.



Trong khi đó, những dung môi axit lại có khả năng làm tăng cường độ bazơ, còn đối với axit chúng biểu lộ tác dụng ngược lại, nghĩa là làm giảm cường độ của chúng. Axit clohidric là axit mạnh trong nước nhưng chỉ phân li một phần trong axit axetic băng. Những axit là yếu trong nước, trong dung môi axit còn trở thành yếu hơn.

Những dung môi như etilendiamin, amoniac lỏng có ái lực mạnh với proton và do đó là những dung môi bazơ. Trong môi trường của chúng, những tính chất axit của chất tan được tăng cường. Ví dụ, phenol có hằng số phân li trong nước khoảng 10^{-10} trở thành axit đủ mạnh trong etilendiamin và có thể chuẩn độ được bằng dung dịch kiềm chuẩn. Cường độ bazơ trong các dung môi loại đó thì ngược lại, bị giảm xuống.

Nước và rượu no mạch thẳng như metanol và etanol được dùng làm ví dụ cho những dung môi lưỡng tính trung tính. Những dung môi này có khả năng cho và nhận proton kém nhất so với những dung môi cùng loại đã xét ở trên. Nhưng điều quan trọng cần nhớ là, điều đó không có nghĩa là tính axit và tính bazơ của chúng chính xác bằng nhau.

Ảnh hưởng của hằng số điện môi lên tính chất của chất tan: Hằng số điện môi đặc trưng cho khả năng tách các hạt mang điện tích trái dấu. Trong dung môi có hằng số điện môi cao, ví dụ trong nước ($D_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$), chỉ đòi hỏi công tối thiểu để tách các ion mang điện tích dương và âm, còn đối với các dung môi có hằng số điện môi thấp, ví dụ axit axetic ($D_{\text{HOAx}} = 6,2$), muốn thực hiện quá trình tách cần tiêu phí năng lượng lớn. Metanol và etanol có hằng số điện môi tương ứng là 33 và 24, theo tính chất của mình chúng chiếm vị trí trung gian. Giá trị hằng số điện môi của một số dung môi được dẫn ra ở bảng 12.1.

Hằng số điện môi của dung môi được thể hiện ảnh hưởng lớn đến cường độ axit hoặc bazơ hòa tan, bởi vì do kết quả của quá trình phân li, những ion tích điện trái dấu được tạo thành. Ví dụ như, nếu axit yếu không tích điện HA hòa tan trong dung môi lưỡng tính SH, quá trình phân li đòi hỏi sinh ra những hạt tích điện.



Một quá trình tương tự cũng được quan sát thấy khi hòa tan bazơ không tích điện B:



Do đó, có thể hy vọng rằng, trong các dung môi như vậy, giống như trong nước, những phản ứng tương tự sẽ chuyển dịch về bên phải ở mức độ lớn hơn so với trong các dung môi như metanol và etanol, bởi vì để xảy ra phản ứng phân li chỉ đòi hỏi một công nhỏ. Hiệu ứng đó có thể rất dễ nhận thấy; ví dụ như, hằng số phân li của axit axetic trong nước khoảng 10^{-5} , còn trong etanol nhỏ hơn, khoảng 10^{-10} . Cường độ của những axit tương tự khác cũng giảm xuống như vậy.

Nếu phản ứng phân li không bao hàm giai đoạn sinh ra điện tích thì cường độ axit hoặc bazơ ít phụ thuộc vào hằng số điện môi của dung môi. Ví dụ, sự biến đổi hằng số điện môi của dung môi SH sẽ không ảnh hưởng đến cân bằng:



Lựa chọn dung môi lưỡng tính để chuẩn độ axit - bazơ: Độ hoàn toàn của phản ứng axit - bazơ tỉ lệ thuận với giá trị hằng số phân li của axit hoặc bazơ hòa tan và tỉ lệ ngược với hằng số proton phân của dung môi. Ngoài ra, hằng số phân li phụ thuộc vào tính axit hoặc tính bazơ và hằng số điện môi của dung môi. Như vậy là, để lựa chọn thành công dung môi cho một phép chuẩn độ cần chú ý 3 yếu tố độc lập.

1. Hằng số proton phân của dung môi. Sao cho đại lượng này càng nhỏ càng tốt.
2. Tính chất axit - bazơ của dung môi. Để chuẩn độ bazơ yếu, dung môi có tính chất cho proton (nghĩa là dung môi axit) là thích hợp. Để chuẩn độ axit yếu cần chọn dung môi có tính chất nhận proton tốt.
3. Hằng số điện môi của dung môi. Tốt nhất là sử dụng dung môi có hằng số điện môi cao.

Ngoài ra, dung môi lựa chọn phải hòa tan tốt chất cần phân tích.

Để chuẩn độ bazơ rất yếu, nên chọn axit axetic băng làm dung môi, bởi vì axit này có khả năng cho proton và làm tăng cường độ bazơ hòa tan. Hằng số proton phân của axit cũng cần thích hợp ($3,6 \cdot 10^{-15}$), thấp hơn của nước một chút. Nhưng độc lập với những ưu thế trên, axit axetic lại có hằng số điện môi thấp. Hai ưu điểm quan trọng hơn một nhược điểm nên axit axetic là dung môi tốt nhất để chuẩn độ bazơ yếu; nhưng khi chuẩn độ axit yếu, axit axetic lại thua nước bởi vì có tính chất nhận proton yếu hơn.

Xem xét khả năng sử dụng axit focmic làm dung môi axit. Tương tự như dung môi axit axetic, nhưng axit focmic có khả năng cho proton mạnh hơn nước. Ngoài ra, khác với axit axetic, axit focmic có hằng số điện môi gần với nước. Phán xét theo hai tính chất đó thì axit focmic dường như sẽ là dung môi lý tưởng cho chuẩn độ bazơ yếu. Nhưng đáng tiếc là, hằng số proton phân của axit focmic lại lớn hơn nhiều so với nước hoặc axit axetic. Do đó, mặc dù có hai phẩm chất rất tốt, axit focmic chỉ có ưu thế cực tiểu so với nước.

Metanol và etanol được sử dụng rộng rãi làm dung môi chuẩn độ axit - bazơ. Cả hai thuộc loại dung môi trung tính bởi vì theo tính chất cho nhận proton, chúng rất gần với nước. Ưu thế của chúng so với nước là ở tính chất, chúng đều có hằng số proton phân thấp hơn. Nhưng hằng số điện môi thấp của cả hai dung môi này đã làm mất đi ưu thế nói trên của chúng. Ví dụ, hằng số phân li của phần lớn những axit không mang điện tích, như axit benzoic, trong etanol giảm xuống hầu như 10^6 lần so với trong nước, nhưng hằng số proton phân lại hầu như bằng số lần như vậy ($8 \cdot 10^6$) thấp hơn so với nước. Do đó tỉ số K'_a/K_S đối với etanol chỉ cao lên không đáng kể so với nước nên ưu thế trong xác định điểm cuối khi sử dụng

dung môi đó rất khiêm tốn. Ngược lại, phép chuẩn độ axit tích điện, như ion amoni, trong etanol lại mang lợi ích lớn. Trong trường hợp này, trong quá trình phân li không xảy ra giai đoạn phân chia điện tích.



Khác với sự phân li của axit benzoic, sự phân li của NH_4^+ trong etanol giảm xuống không đáng kể. Phản ứng của NH_4^+ với bazơ mạnh trong etanol xảy ra hoàn toàn hơn so với trong nước bởi vì hằng số proton phân của etanol thấp hơn so với nước. Do đó, phép chuẩn NH_4^+ trong etanol có ý nghĩa.

Ví dụ sau đây sẽ minh họa điều đó: Tính phần trăm NH_4^+ không bị chuẩn độ ở điểm tương đương khi chuẩn độ dung dịch NH_4^+ 0,20 M.

1. Bằng dung dịch NaOH 0,20 M trong nước.
2. Bằng dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ trong etanol tuyệt đối.

Hằng số proton phân của nước bằng 1.10^{-14} , của etanol tuyệt đối là 8.10^{-20} ; hằng số phân li của NH_4^+ bằng 6.10^{-10} trong nước và 1.10^{-10} trong etanol tuyệt đối.

Khi chuẩn độ trong nước xảy ra phản ứng:



được đặc trưng bằng hằng số cân bằng:

$$K_{\text{cb}} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6.10^{-10}}{1.10^{-14}} = 6.10^4$$

Một cách tương tự, khi chuẩn độ trong etanol:



$$K_{\text{cb}} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K_a'}{K_S} = \frac{1.10^{-10}}{8.10^{-20}} = 1,2.10^9$$

Trong cả hai trường hợp, ở điểm tương đương, nồng độ chung của NH_3 sẽ là 0,10 M. Khi chuẩn độ trong nước:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad ; \quad [\text{NH}_3] = 0,10 - [\text{NH}_4^+]$$

Khi chuẩn độ trong etanol:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]; \quad [\text{NH}_3] = 0,10 - [\text{NH}_4^+]$$

Nếu giả thiết rằng, ở điểm tương đương, trong cả hai trường hợp $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$ ta có:

$$1. \frac{0,10}{[\text{OH}^-]^2} \approx 6.10^4; [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1.10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$2. \frac{0,10}{[\text{OH}^-]^2} \approx 1,2.10^9; [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 9.10^{-6} \text{ mol/l}$$

Như vậy là, khi chuẩn độ trong dung dịch nước, ở điểm tương đương còn lại khoảng 1% NH_4^+ chưa phản ứng, còn trong etanol tuyệt đối, chỉ còn khoảng 0,01% NH_4^+ chưa phản ứng.

Để chuẩn độ những axit rất yếu, một số dung môi lưỡng tính đã được sử dụng. Etilendiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, có những tính chất cơ bản, biểu lộ rõ nét nhất nên được coi là dung môi lưỡng tính tốt nhất làm tăng cường độ axit của chất tan. Hằng số proton phân của etilendiamin khoảng 5.10^{-16} . Đimetylformamit $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ là một bazơ yếu hơn etilendiamin, có hằng số điện môi bằng 27 cũng được sử dụng thành công.

12.1.2 Phản ứng axit - bazơ trong dung môi aprotôn và dung môi hỗn hợp

Những dung môi không lưỡng tính có ưu thế là không chạy đua giành proton với các chất tham gia chuẩn độ; nói cách khác là, hằng số proton phân của những dung môi này tiến dần tới không. Do đó, khi chuẩn độ trong những dung môi này có thể đạt tới độ hoàn toàn của phản ứng lớn.

Những chất vô cơ có độ tan giới hạn trong các dung môi aprotôn, do đó người ta đã nghiên cứu sử dụng nhiều hỗn hợp giữa dung môi aprotôn với các dung môi phân cực hơn. Có thể dẫn ra hỗn hợp benzen-metanol và etilenglicol-hidrocarbon làm ví dụ. Nhưng đáng tiếc là những kiến thức cơ bản về tính chất và về tương tác của axit và bazơ trong các hệ như vậy còn thiếu và nghèo nàn. Do đó, vấn đề sử dụng các dung môi hỗn hợp trong các trường hợp cụ thể được giải quyết chỉ bằng thực nghiệm.

12.1.3 Phát hiện điểm cuối khi chuẩn độ trong dung môi hỗn hợp

Phương pháp phổ biến nhất để phát hiện điểm cuối khi chuẩn độ trong dung môi không nước là đo thế của điện cực thủy tinh như hàm số của nồng độ proton solvat hóa. Điện cực thủy tinh sẽ được bàn chi tiết trong giáo trình phương pháp phân tích công cụ. Nhiều chỉ thị được ứng dụng khi chuẩn độ trong các dung môi nước cũng thích hợp trong dung môi không nước. Tất nhiên là không thể sử dụng tính chất của chỉ thị trong môi trường nước để dự đoán tính chất của nó trong dung môi không nước. Sự hạn chế trong thông báo về tính chất của chỉ

thị trong dung môi không nước dẫn tới việc lựa chọn chỉ thị, trong đa số trường hợp, được thực hiện một cách thực nghiệm.

12.2 Ứng dụng phương pháp chuẩn độ trong dung môi không nước

Chuẩn độ axit - bazơ trong dung môi không nước được ứng dụng để giải quyết nhiều vấn đề. Trong các mục tiếp theo của chương này sẽ bàn luận tới những khả năng đó.

12.2.1 Chuẩn độ trong axit axetic băng

Nhiều bazơ quá yếu, không thể chuẩn độ trong nước nhưng có thể chuẩn độ dễ dàng trong axit axetic băng. Trong dung môi này, dung dịch axit pecloric chuẩn là axit mạnh hơn axit clohidric và axit sunfuric được dùng làm chất chuẩn. Trong axit axetic băng, natri axetat là bazơ mạnh gần như bằng natri hidroxit trong nước. Do đó, khi cần thiết có thể dùng dung dịch natri axetat chuẩn để chuẩn độ ngược.

Hệ số dẫn nở của các dung dịch trong axit axetic băng: Giống như phần lớn các dung môi hữu cơ, axit axetic có hệ số dẫn nở cao hơn đáng kể so với nước (0,11% trên 1°C so với 0,025% trên 1°C của nước). Do đó, cần đặc biệt chú ý để loại bỏ sai số do sự tăng nhiệt độ khi đo thể tích. Trong thực tế, người ta thường phải ghi nhớ nhiệt độ dung dịch axit pecloric trong thời gian chuẩn hóa, ghi chép nhiệt độ trong thời gian chuẩn độ bằng thuốc thử nêu trên và thực hiện phép đo thể tích ở nhiệt độ đã chuẩn hóa tương ứng với phương trình:

$$V_{hc} = V[1 + 0,0011(T_{ch} - T)] \quad (12.12)$$

ở đây T_{ch} là nhiệt độ của thuốc thử trong thời gian chuẩn hóa, T là nhiệt độ trong thời gian hoàn thành phép phân tích, V là thể tích thuốc thử, V_{hc} là thể tích thuốc thử đã được hiệu chuẩn.

Ảnh hưởng của nước: Trong axit axetic, nước xử sự như là bazơ yếu và tham gia cuộc cạnh tranh dành proton với dung môi. Do đó, sự có mặt của nước làm cho sự biến đổi pH ở gần điểm tương đương kém đột ngột, gây khó khăn cho việc xác định điểm cuối trong chuẩn độ axit - bazơ. Lượng nước cho phép phụ thuộc vào dạng chuẩn độ. Khi chuẩn độ axit rất yếu đòi hỏi phải thực tế hoàn toàn không có nước. Ngược lại, khi chuẩn độ bazơ tương đối mạnh trong dung môi đang bàn, hàm lượng nước có mặt thậm chí lên tới 3% (theo thể tích) cũng không gây cản trở.

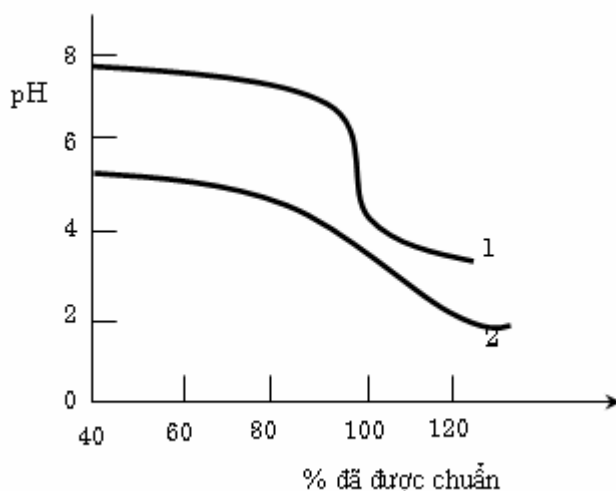
Trong thực tế, có thể điều chế axit axetic bằng cách sử dụng anhidrit axetic. Nước có trong dung môi phản ứng với anhidrit axetic tạo thành axit axetic. Lượng dư anhidrit axetic phải được tách ra bởi vì nó có thể cản trở phép chuẩn độ.

Phát hiện điểm cuối khi chuẩn độ trong axit axetic: Tím tinh thể và metyl tím là hai chỉ thị axit - bazơ thích hợp cho phép chuẩn độ trong axit axetic. Cả hai chỉ thị này có sự chuyển màu phức tạp. Ví dụ như màu của metyl tím, theo mức độ axit hóa, màu của dung dịch biến đổi từ tím qua lục đến vàng. Sự mất màu tím chỉ rõ rằng, đã đạt tới điểm tương đương. Màu

của metyl tím biến đổi không thật rõ ràng như mong muốn, nhưng khi chuẩn độ bazơ đủ mạnh, sai số được hạ thấp. Khi chuẩn độ những bazơ rất yếu, xác định điểm cuối bằng mắt không chính xác, cần xác định bằng phương pháp điện thế với điện cực thủy tinh (xem phương pháp phân tích công cụ).

Tiêu chuẩn hóa dung dịch axit pecloric: Để tiêu chuẩn hóa dung dịch axit pecloric trong axit axetic, kalibiphtalat thường được dùng làm chất chuẩn gốc. Cần chú ý là, kalihidrobiphtalat trong axit axetic là một bazơ đủ mạnh, do đó có thể sử dụng nó để tiêu chuẩn hóa dung dịch axit. Phản ứng xảy ra tạo thành axit ít phân li.

Ứng dụng phép chuẩn độ trong axit axetic: Sử dụng axit axetic không nước làm dung môi cho phép chuẩn độ nhiều hợp chất vô cơ và hữu cơ không thể chuẩn độ được trong dung môi nước. Ví dụ, bằng cách chuẩn độ trong axit axetic bằng có thể xác định những muối natri như clorua, bromua, iodua, nitrat, peclorat và sunfat. Dung dịch axit pecloric chuẩn trong axit axetic bằng hoặc trong đioxan không nước được dùng làm chất chuẩn. Trong dung môi này cũng có thể xác định các muối amoni và các muối kim loại kiềm của phần lớn các axit cacboxylic, ví dụ như amoni benzoat, natri salixilat, natri axetat, kali tacrat, natri xitrat. Đường 1 trên hình 12.1 là đường cong điển hình tương ứng với phép chuẩn độ dung dịch natri axetat trong axit axetic không nước bằng dung dịch axit pecloric cũng trong dung môi đó. Để so sánh, đường chuẩn độ lý thuyết (đường 2) dung dịch natri axetat bằng dung dịch axit pecloric cùng nồng độ với đường 1 nhưng trong nước cũng được dẫn ra trên hình 12.1.



Hình 12.1

Hai đường chuẩn độ dung dịch natri axetat 0,075 M bằng dung dịch HClO_4 0,100 M

1. Đường chuẩn độ thực nghiệm (chất bị chuẩn và chất chuẩn đều trong axit axetic không nước).
2. Đường chuẩn độ lý thuyết của dung dịch natri axetat bằng dung dịch HClO_4 đều trong nước.

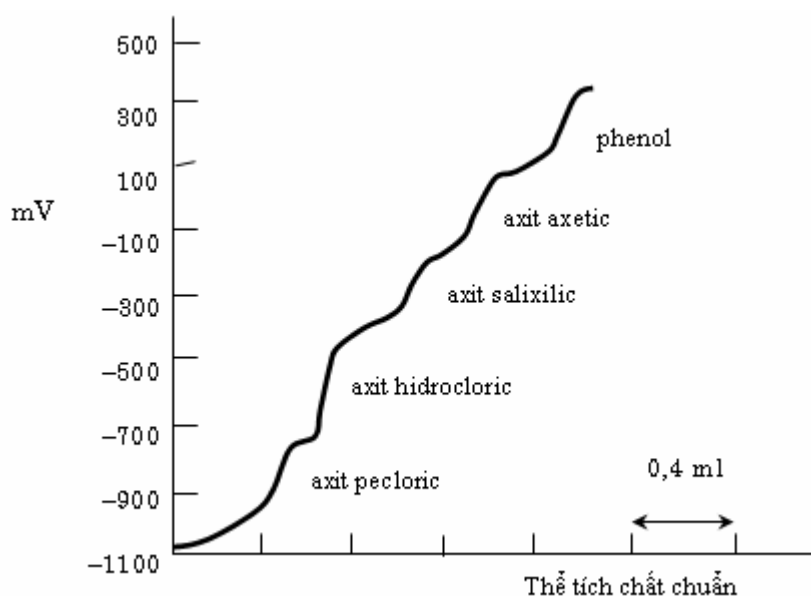
Axit axetic không nước là dung môi đặc biệt thích hợp cho chuẩn độ các chất hữu cơ có nhóm chức amino hoặc amid. Khác với nước, dung môi này thích hợp cho chuẩn độ trực tiếp phần lớn các amino axit bằng các dung dịch axit chuẩn. Như đã nhận xét trong chương 11, các amino axit tồn tại chủ yếu ở dạng ion lưỡng cực là axit hoặc bazơ không đủ mạnh để có thể chuẩn độ. Nhưng trong axit axetic băng, sự phân li của nhóm cacboxilic thực tế hoàn toàn bị cản trở nên có thể chuẩn độ nhóm amino bằng axit pecloric.

Trong nhiều ví dụ đã dẫn ra trên đây, dung dịch natri axetat trong axit axetic đã được sử dụng làm dung dịch chuẩn trong chuẩn độ ngược.

12.2.2 Chuẩn độ trong dung môi bazơ

Để xác định các bazơ quá yếu đối với phép chuẩn độ trong nước, người ta đã sử dụng một số dung môi bazơ. Etilendiamin, pyridin, dimetylfocmamid, axeton, metylisobutylxeton, axetonitryl và hỗn hợp etilenglycol và rượu isopropilic (1 : 1) được dùng làm các dung môi loại đó. Một số bazơ mạnh hòa tan trong các dung môi đó được dùng làm dung dịch chuẩn. Dung dịch natri metilat trong hỗn hợp benzen-metanol được chọn làm dung dịch chuẩn để chuẩn độ axit yếu. Có thể xác định một số phenol và cả những axit cacboxilic yếu nhất bằng dung dịch natri aminoetilal trong etilendiamin. Có thể dùng các dung dịch bazơ mạnh như hidroxit tetrabutylamoni (C_4H_9)₄NOH trong hỗn hợp benzen-metanol, isopropanol, hoặc etanol làm dung dịch bazơ chuẩn thích hợp cho chuẩn độ không nước.

Trong các dung môi bazơ có thể dễ dàng xác định phần lớn các axit cacboxilic cũng như nhiều phenol. Khi chuẩn độ một số muối của các bazơ yếu, ví dụ như, muối amoni, muối của các amin béo và thơm trong etilendiamin hoặc dimetylfocmamid, bước nhảy được quan sát thấy rất rõ ràng. Trong các dung môi có tính bazơ mạnh hơn, có thể chuẩn độ cả một số rượu và imid.



Hình 12.2

Chuẩn độ hỗn hợp axit trong metylisobutylxeton

Trên hình 12.2 dẫn ra đường chuẩn độ thực nghiệm hỗn hợp axit trong metylisobutylxeton bằng dung dịch chuẩn hidroxit của tetrabutylamoni trong rượu isopropilic 0,2 M. Trên trục tung là thế của điện cực thủy tinh biến đổi tuyến tính theo sự biến đổi của pH. Rõ ràng là, trong dung môi này, axit pecloric mạnh hơn axit hidroclic rất nhiều, do đó điểm cuối của mỗi phép chuẩn độ được xác định riêng biệt. Ta cũng nhận thấy rằng, phenol là một axit quá yếu đối với phép chuẩn độ trong nước nhưng trên đường chuẩn độ trong môi trường không nước, bước nhảy được thể hiện rõ rệt.

12.2.3 Chuẩn độ trong dung môi aprotôn hoặc trung tính

Những dung môi aprotôn rất ít được sử dụng để chuẩn độ bởi vì thuốc thử và chất bị chuẩn ít tan trong các dung môi này. Nhưng chúng thường được sử dụng trong hỗn hợp với các dung môi trung tính khác. Ví dụ, hỗn hợp (1 : 1) của etylenglycol hoặc propilenglycol với hidrocarbon hoặc dẫn xuất halogen của hidrocarbon là những dung môi tuyệt vời đối với muối kim loại kiềm của các axit hữu cơ. Để chuẩn các muối đó, người ta sử dụng dung dịch axit pecloric cũng trong các dung môi trên làm dung dịch chuẩn độ. Cũng có thể chuẩn độ các axit yếu trong metanol và etanol.

Chương 13

Chuẩn độ tạo phức

Ion của nhiều kim loại phản ứng với cặp điện tử cho từ một chất khác tạo thành hợp chất phối trí hoặc ion phức. Chất có khả năng cho đôi điện tử được gọi là phối tử (ligan), cần phải có ít nhất một đôi điện tử không phân chia để tạo liên kết. Các phân tử nước, amoniac và các ion halogenua là những phối tử thường gặp.

Mặc dù còn có những ngoại lệ, các cation thường tạo thành số liên kết phối trí cực đại là 2, 4 hoặc 6 và số cực đại đó được chấp nhận là số phối trí. Hợp chất phối trí được tạo thành có thể mang điện tích dương, điện tích âm hoặc trung tính. Ví dụ như, đồng (II) với số phối trí 4 có thể tạo thành phức amoniac cation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, phức glixin trung tính $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2$ hoặc phức anion với ion clorua CuCl_4^{2-} .

Các phương pháp chuẩn độ dựa trên các phản ứng tạo phức đã được sử dụng cả thế kỷ qua. Nhưng chỉ khi một loại hợp chất phối trí đặc biệt được gọi là các phối tử vòng càng được phát hiện, phương pháp chuẩn độ tạo phức mới thực sự bước vào giai đoạn phát triển diệu kỳ. Chelat là phức vòng càng được tạo thành giữa ion kim loại với phối tử có hai (hoặc nhiều hơn) nhóm cho điện tử. Trong phức của đồng với glixin nêu trên, đồng liên kết cả với oxi của nhóm cacboxilic và cả với nguyên tử nitơ của nhóm amino. Phối tử tạo phức vòng càng có 2 nhóm cho điện tử tham gia tạo liên kết phối trí được gọi là phối tử hai răng. Người ta đã biết các phối tử 3 răng, 4 răng, 5 răng và 6 răng.

Trong phân tích chuẩn độ, các thuốc thử tạo phức vòng càng có ưu thế hơn các thuốc thử tạo phức không vòng càng bởi vì sự tạo phức vòng càng thực tế xảy ra trong một giai đoạn, trong khi đó sự tạo phức đơn giản thường phải trải qua một hoặc một số lớn hơn các hợp chất trung gian.

Chúng ta xét cân bằng giữa ion kim loại M có số phối trí bằng 4 và phối tử 4 răng D, điện tích của M và D quyết định điện tích của sản phẩm phản ứng nhưng đối với các bàn luận tiếp theo, điều đó không có ý nghĩa nên điện tích đã được bỏ qua.



Khi cân bằng của quá trình đó được thiết lập:

$$K = \frac{[\text{MD}]}{[\text{M}][\text{D}]}$$

K là hằng số cân bằng.

Một cách tương tự, cân bằng giữa M và hằng số bền tương ứng là kết quả của quá trình 2 giai đoạn, bao hàm sự tạo thành một hợp chất trung gian MB:



Hai cân bằng đó được thể hiện bằng hai hằng số bền:

$$K_1 = \frac{[MB]}{[M][B]} \text{ và } K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$

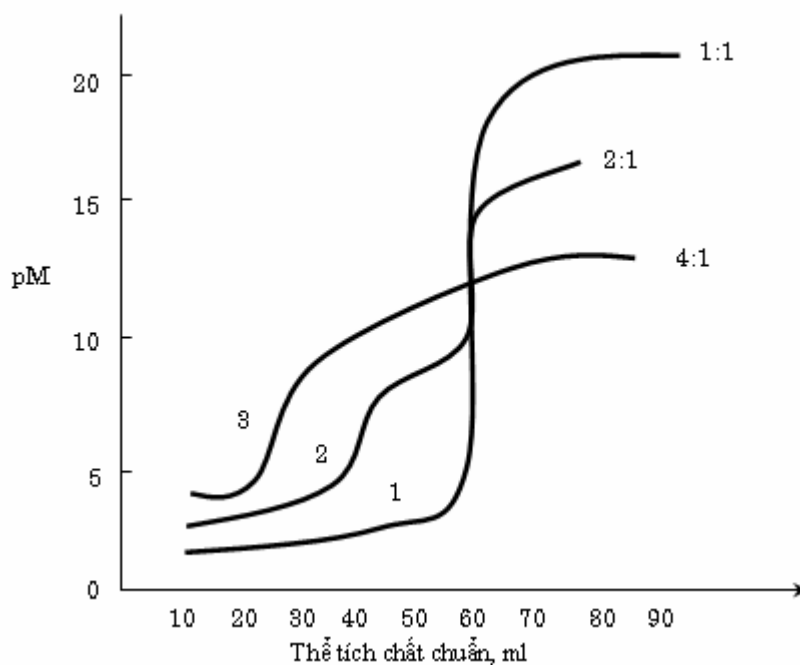
Tích số K_1 và K_2 cho ta phương trình hằng số cân bằng của quá trình tổng hợp:

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[MB]}{[M][B]} \times \frac{[MB_2]}{[MB][B]} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$

Một cách tương tự, phản ứng giữa M và phối tử một răng A có thể viết dưới dạng cân bằng tổng cộng:



và hằng số cân bằng β_4 tương ứng với sự tạo thành MA_4 từ M và A, bằng tích số hằng số cân bằng của 4 giai đoạn riêng biệt.



Hình 13.1

Đường chuẩn độ complexon

1. Chuẩn độ 60,0 ml dung dịch kim loại M 0,020 M bằng dung dịch phối tử D 4 răng với sự tạo thành hợp chất MD.
2. Chuẩn độ bằng dung dịch phối tử 2 răng B 0,040 M với sự tạo thành hợp chất MB₂.
3. Chuẩn độ bằng dung dịch phối tử 1 răng A 0,080 M với sự tạo thành hợp chất MA₄.

Hằng số bền chung của tất cả các hợp chất đã nêu là $1,0 \cdot 10^{20}$.

Mỗi đường chuẩn độ được dẫn ra trên hình 13.1 tương ứng với một phản ứng có hằng số cân bằng chung bằng 10^{20} . Đường số 1 được xây dựng cho quá trình một giai đoạn, tạo thành hợp chất MD, đường số 2 phản ánh quá trình 2 giai đoạn tạo thành MB₂ với các hằng số cân bằng tương ứng $K_1 = 10^{12}$ và $K_2 = 10^8$. Đường số 3 đại diện cho quá trình tạo thành MA₄; các hằng số cân bằng của 4 giai đoạn tương ứng là 10^8 , 10^6 , 10^4 , 10^2 . Các đường cong minh họa ưu thế rất rõ ràng của các phối tử phản ứng với ion kim loại theo tỷ lệ 1 : 1, bởi vì đối với những hệ như vậy, sự biến đổi pM ở vùng điểm tương đương là cực đại. Như vậy là, đối với phép phân tích chuẩn độ, những phối tử đa răng là thích hợp nhất bởi vì, thông thường phản ứng tương tác của chúng với các ion kim loại được đặc trưng bằng hệ số hợp thức đơn giản nhất.

Không phụ thuộc vào loại phản ứng được sử dụng để chuẩn độ, sai số chuẩn độ giảm khi độ hoàn toàn của phản ứng tăng lên. Với quan điểm đó, không còn nghi ngờ gì nữa, những phối tử đa răng có ưu thế rõ rệt so với những phối tử đơn răng bởi vì chúng tạo với ion kim loại những phức bền hơn.

13.1 Chuẩn độ bằng các thuốc thử vô cơ

Chuẩn độ tạo phức là một trong những phương pháp chuẩn độ lâu đời nhất. Phép chuẩn độ ion iodua bằng dung dịch thủy ngân (II) theo phản ứng:



lần đầu tiên được công bố vào năm 1834, phương pháp xác định ion xianua dựa trên phản ứng tạo thành ion phức $\text{Ag}(\text{CN})^-$ cũng đã được công bố vào năm 1851. Trong bảng 13.1 dưới đây dẫn ra những chất chuẩn điển hình không tạo phức vòng càng.

Bảng 13.1 Những ví dụ điển hình về phép chuẩn độ bằng các chất tạo phức vô cơ

Chất chuẩn	Chất cần định lượng	Ghi chú
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , tiorê	Tạo phức trung hòa điện của Hg(II), sử dụng nhiều chỉ thị

AgNO ₃	CN ⁻	Sản phẩm của phản ứng là Ag(CN) ₂ ⁻ , chỉ thị là I ⁻ , chuẩn độ đến xuất hiện đục dung dịch do AgI
KCN	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺	Sản phẩm của phản ứng là Cu(CN) ₄ ²⁻ , Hg(CN) ₄ ²⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , sử dụng nhiều chỉ thị

13.2 Chuẩn độ bằng các axit aminopolicarboxylic

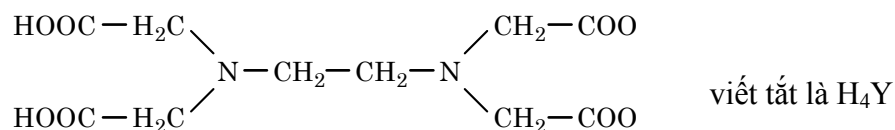
13.2.1 Thuốc thử

Phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng tạo phức của các ion kim loại với nhóm các axit aminopolicarboxylic được gọi là phương pháp chuẩn độ complexon. Các complexon là những dẫn xuất của các axit aminopolicarboxylic:

- Nitritotriaxetic axit hay complexon I:

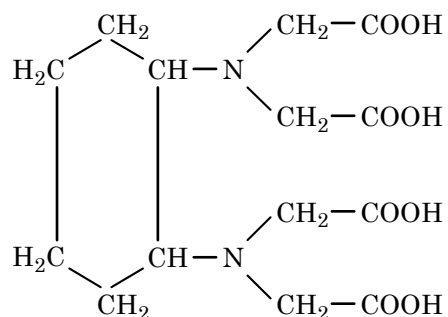


- Etilendiamin tetraaxetic axit (EDTA) hay complexon II:



Vì axit này ít tan trong nước nên trong thực tế người ta thường dùng ở dạng muối đinatri (Na₂H₂Y hay complexon III, trilon B).

- *trans*-1,2-điaminociclohexan tetraaxetic axit, complexon IV:



Các complexon tạo phức bền với nhiều ion kim loại. Các phản ứng tạo phức này thỏa mãn tất cả các điều kiện của phân tích thể tích; do đó, ngày nay phương pháp chuẩn độ complexon trở thành một trong những phương pháp phân tích thể tích phổ biến nhất.

EDTA là thuốc thử được sử dụng nhiều nhất. Đó là một axit yếu có 4 nấc phân li: $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$. Như vậy là, hai proton đầu tách ra khá dễ dàng, hai proton sau tách ra khó khăn hơn nhiều. Ngoài 4 ion hiđro của các nhóm cacboxylic axit, phân tử EDTA còn có hai nguyên tử nitơ, mỗi nguyên tử đều có đôi điện tử không phân chia (tự do), do đó có tiềm năng tạo 6 liên kết với ion kim loại (phối tử 6 răng).

EDTA được kí hiệu là H_4Y và có thể tồn tại ở 5 dạng sau: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} và Y^{4-} .

H_4Y và $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ có thể điều chế được ở dạng tinh khiết dùng làm dung dịch gốc. Muốn vậy phải sấy ở $130 - 150^\circ C$ để làm mất nước.

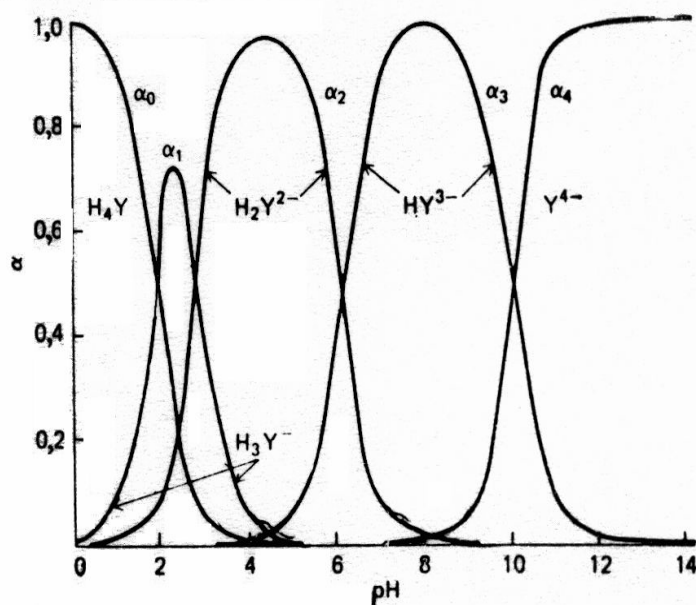
Thành phần của dung dịch EDTA như là một hàm số của pH. Trong dung dịch nước EDTA tồn tại ở 5 dạng. Lượng tương đối của mỗi dạng trong dung dịch này phụ thuộc vào pH. Những tỉ số đó được diễn tả bằng đồ thị qua sự phụ thuộc của giá trị α đối với các dạng khác nhau như là hàm số của pH.

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C}; \alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C}$$

ở đây C là tổng số nồng độ cân bằng của tất cả các dạng. Như vậy α là tỉ số mol của mỗi dạng.

Rõ ràng là vùng axit vừa phải ($pH = 3 - 6$) dạng H_2Y^{2-} là dạng chiếm ưu thế, ở $pH = 6 - 10$ dạng HY^{3-} chiếm ưu thế và chỉ ở $pH > 10$ thì dạng Y^{4-} mới bắt đầu chiếm ưu thế.

Những tỉ số đó ảnh hưởng lớn đến cân bằng trong dung dịch chứa EDTA và các cation khác.



Hình 13.2

Thành phần của dung dịch EDTA biến đổi theo pH

13.2.2 Phức của EDTA với các cation kim loại

Tính chất quý giá nhất của chất chuẩn EDTA là khả năng phản ứng của nó với các ion kim loại theo tỉ lệ 1 : 1 không phụ thuộc vào điện tích cation. Trong các dung dịch axit vừa phải, có thể viết các phản ứng đó dưới dạng:

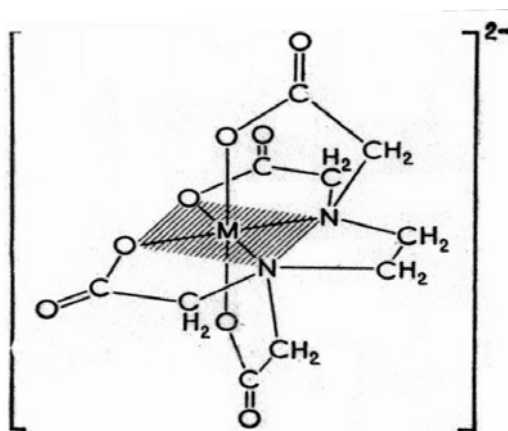


Từ đồ thị phân bố trên, rõ ràng rằng những phản ứng xảy ra trong dung dịch trung tính và kiềm vừa phải viết dưới dạng sau:



EDTA có tính chất cực kỳ quý giá là tạo phức bền và tan trong nước với nhiều ion kim loại. Tất cả các cation phản ứng với EDTA, trừ các kim loại kiềm đều tạo thành các phức đủ bền, đó là cơ sở cho các phương pháp chuẩn độ. Độ bền cao của các phức tạo thành là do sự có mặt trong phân tử EDTA một số nhóm cho: những nhóm này có thể tạo cấu trúc đối xứng

ít sức căng. Một trong các dạng của phức được diễn tả trên hình 13.3. Cần chú ý là, sáu nhóm cho của phân tử EDTA tham gia tạo liên kết với ion kim loại hóa trị 2.



Hình 13.3

Cấu trúc phức của kim loại với EDTA

Cần phải đặc biệt nhấn mạnh rằng, tất cả các hằng số cân bằng đều mô tả tương tác của ion kim loại với Y^{4-} :



$$K_{MeY} = \frac{[MeY^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]} \quad (13.1)$$

Bảng 13.2 Hằng số bền của phức kim loại với EDTA (ở 20°C và lực ion bằng 0,1)

Cation	K_{MY}	$\lg K_{MY}$	Cation	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \cdot 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \cdot 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \cdot 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,1

Co ²⁺	2,0.10 ¹⁶	16,31	V ³⁺	7,9.10 ²⁵	25,9
Ni ²⁺	4,2.10 ¹⁸	18,62	Th ⁴⁺	1,6.10 ²³	23,2

13.2.3 Xây dựng đường chuẩn độ

Xây dựng đường chuẩn độ cho phản ứng giữa ion kim loại và EDTA về cơ bản không khác việc xây dựng đường chuẩn độ trong phương pháp chuẩn độ axit bazơ, nhưng trong trường hợp này phức tạp hơn vì trường hợp chuẩn độ axit bazơ thường chỉ cần nghiên cứu một cân bằng, còn trong trường hợp chuẩn độ complexon cần nghiên cứu một số cân bằng lớn hơn.

13.2.3.1 Ảnh hưởng của pH

Sự nghiên cứu cân bằng trong dung dịch chứa ion kim loại và EDTA chỉ rõ rằng, mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Để chuẩn độ những cation tạo phức kém bền (ví dụ: Mg²⁺, Ca²⁺) người ta phải chuẩn trong môi trường kiềm. Ngược lại, để chuẩn độ những cation tạo phức bền hơn (ví dụ: Zn²⁺, Ni²⁺) có thể thực hiện thành công ngay cả trong môi trường axit vừa phải.

Đặc biệt chú ý tới sự tạo phức phụ thuộc vào pH, nên phép chuẩn độ bằng dung dịch EDTA thường được thực hiện trong các dung dịch đệm với các giá trị pH thích hợp, cố định. Giữ pH không đổi, cho phép đơn giản khá nhiều cách tính toán để xây dựng đường chuẩn.

Để xây dựng đường chuẩn độ ion kim loại bằng EDTA trong dung dịch đệm có thể sử dụng giá trị α_4 một cách rất tiện lợi:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C} \quad (13.2)$$

trong đó C là nồng độ chung của EDTA không tạo phức.

Như vậy:

$$C = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

và α_4 là phần thuốc thử không tạo phức, tồn tại ở dạng Y⁴⁻, α_4 chỉ phụ thuộc vào pH và những hằng số phân li của EDTA K₁, K₂, K₃, K₄.

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (13.3)$$

Bảng 13.3 Các giá trị α_4 của EDTA ở các giá trị pH

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
		12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Thay $[Y^{4-}]$ bằng $\alpha_4 C$ (phương trình (13.2)) vào phương trình hằng số bền của phức (13.1) ta được:

$$K'_{MeY} = \alpha K_{MeY} = \frac{[MeY^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}]C} \quad (13.4)$$

trong đó K'_{MeY} là hằng số bền điều kiện hay biểu kiến mô tả cân bằng chỉ ở giá trị pH đã dùng để tính giá trị α_4 . Hằng số bền điều kiện cho phép tính toán dễ dàng nồng độ cân bằng của ion kim loại và phức ở bất kỳ điểm nào của đường chuẩn độ. Dễ dàng nhận thấy rằng, phương trình hằng số bền điều kiện khác với phương trình hằng số bền đã được sử dụng trước đây chỉ ở một điều duy nhất là nồng độ cân bằng tuyệt đối (toàn phần) của anion phân li $[Y^{4-}]$ được thay thế bằng giá trị C - nồng độ chung của EDTA. Nhưng điều đó cực kỳ quan trọng bởi vì C dễ dàng xác định từ phản ứng hợp thức hơn là $[Y^{4-}]$.

Vi dụ: Vẽ đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Ca^{2+} 0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M trong dung dịch đệm có pH = 10.

- Tính hằng số bền điều kiện ở pH=10: $K'_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY} = 0,35 \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1,75 \cdot 10^{10}$.

• Tính pCa trước điểm tương đương: Cho đến trước điểm tương đương, nồng độ chung của Ca^{2+} bằng tổng số nồng độ ion Ca^{2+} chưa bị chuẩn và nồng độ Ca^{2+} do phức phân li ra. Thông thường, hoàn toàn hợp lí khi chúng ta chấp nhận rằng nồng độ ion Ca^{2+} do phức phân li ra nhỏ thua nồng độ ion Ca^{2+} chưa bị chuẩn nên có thể bỏ qua nồng độ này (Ta cứ chấp nhận giả thiết này bởi vì $[Ca^{2+}]$ do phức phân li ra ở điểm tương đương còn nhỏ thua $[Ca^{2+}]$ do phức phân li ra ở trước điểm tương đương vì nồng độ $[Ca^{2+}]$ chưa bị chuẩn độ còn lớn, ngăn cản sự phân li của phức CaY^{2-} . Khi ta tính toán $[Ca^{2+}]$ ở điểm tương đương dưới đây ta sẽ thấy rõ hơn điều ta giả thiết trên đây là hoàn toàn đúng đắn).

Vi dụ: Sau khi thêm 25,0 ml chất chuẩn thì:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0100 - 25,0 \times 0,0100}{75,0} + C \approx 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

và $\text{pCa} = 2,48$.

• Tính pCa ở điểm tương đương: Ở thời điểm này $[\text{CaY}^{2-}] = 0,00500 \text{ M}$ và sự phân li của phức đó là nguồn duy nhất cung cấp Ca^{2+} . Rõ ràng là $[\text{Ca}^{2+}]$ bằng nồng độ chung của EDTA chưa tạo phức:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{EDTA}}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0,00500 - [\text{Ca}^{2+}] \approx 0,00500 \text{ mol/l}$$

$$K'_{\text{CaY}} \text{ ở pH} = 10 \text{ là } 1,75 \cdot 10^{10}$$

(xem mục trên)

Vậy:

$$\frac{0,00500}{[\text{Ca}^{2+}] C_{\text{EDTA}}} = \frac{0,00500}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 1,75 \cdot 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,35 \cdot 10^{-7} \text{ M};$$

do đó:

$$\text{pCa} = 6,27.$$

Kết quả này khẳng định giả thiết của chúng ta ở mục trên là đúng.

• Tính pCa sau điểm tương đương: Tính nồng độ chung của CaY^{2-} và EDTA sau điểm tương đương rất dễ dàng. Ví dụ, sau khi thêm 60,0 ml chất chuẩn.

$$C_{\text{CaY}^-} = \frac{50,0 \times 0,0100}{110} = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{10,0 \times 0,0100}{110} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Một cách gần đúng có thể viết:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ M} - [\text{Ca}^{2+}] \approx 4,55 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{EDTA}} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ M} + [\text{Ca}^{2+}] \approx 9,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{4,55 \cdot 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] \times 9,1 \cdot 10^{-4}} = 1,75 \cdot 10^{10} = K'_{\text{CaY}}$$

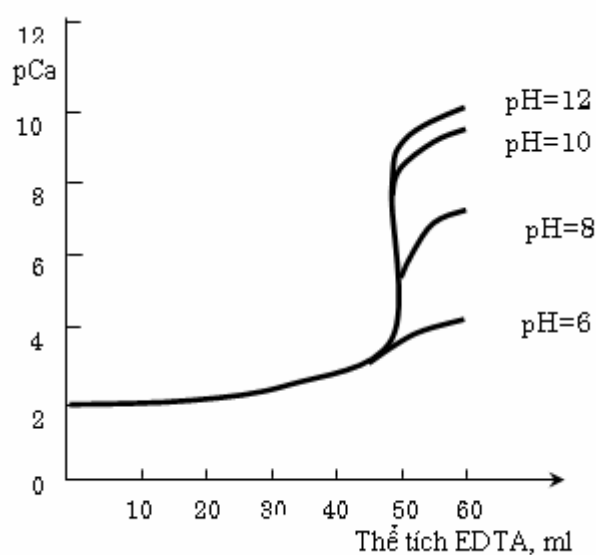
$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

do đó:

$$\text{pCa} = 9,54.$$

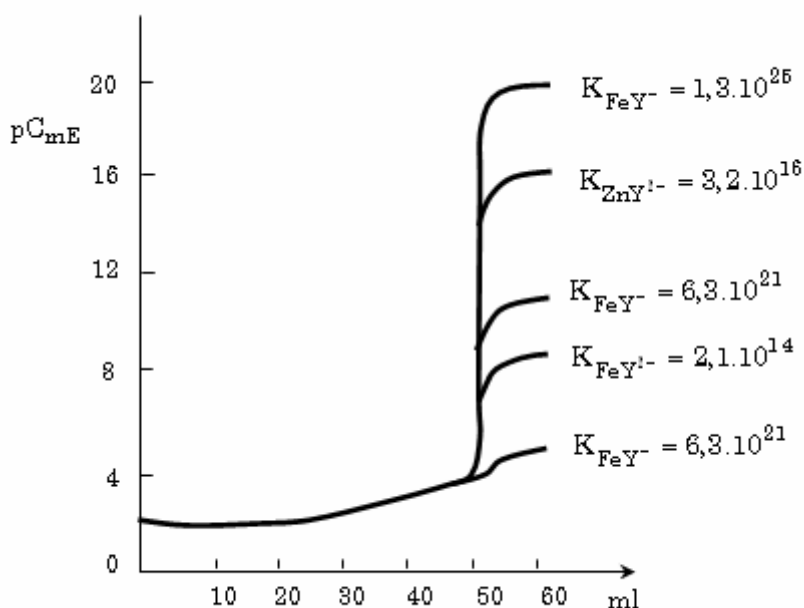
Từ những tính toán như trên ta có thể vẽ đường chuẩn độ ion Ca^{2+} trong những dung dịch đệm có pH khác nhau. Từ hình 13.4, rõ ràng là, sự biến đổi pCa chỉ rõ rệt ở điểm tương đương khi $\text{pH} \geq 8$ (Nhưng tại sao ta không chuẩn ở $\text{pH}=12$ có bước nhảy pCa lớn nhất? Câu hỏi này sẽ được trả lời ở mục sau nói về điểm cuối khi chuẩn độ).

Đối với những cation tạo phức bền hơn, có thể xác định điểm cuối rất rõ, ngay cả trong dung dịch axit.



Hình 13.4

Ảnh hưởng của pH lên đường chuẩn độ dung dịch Ca^{2+} 0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M



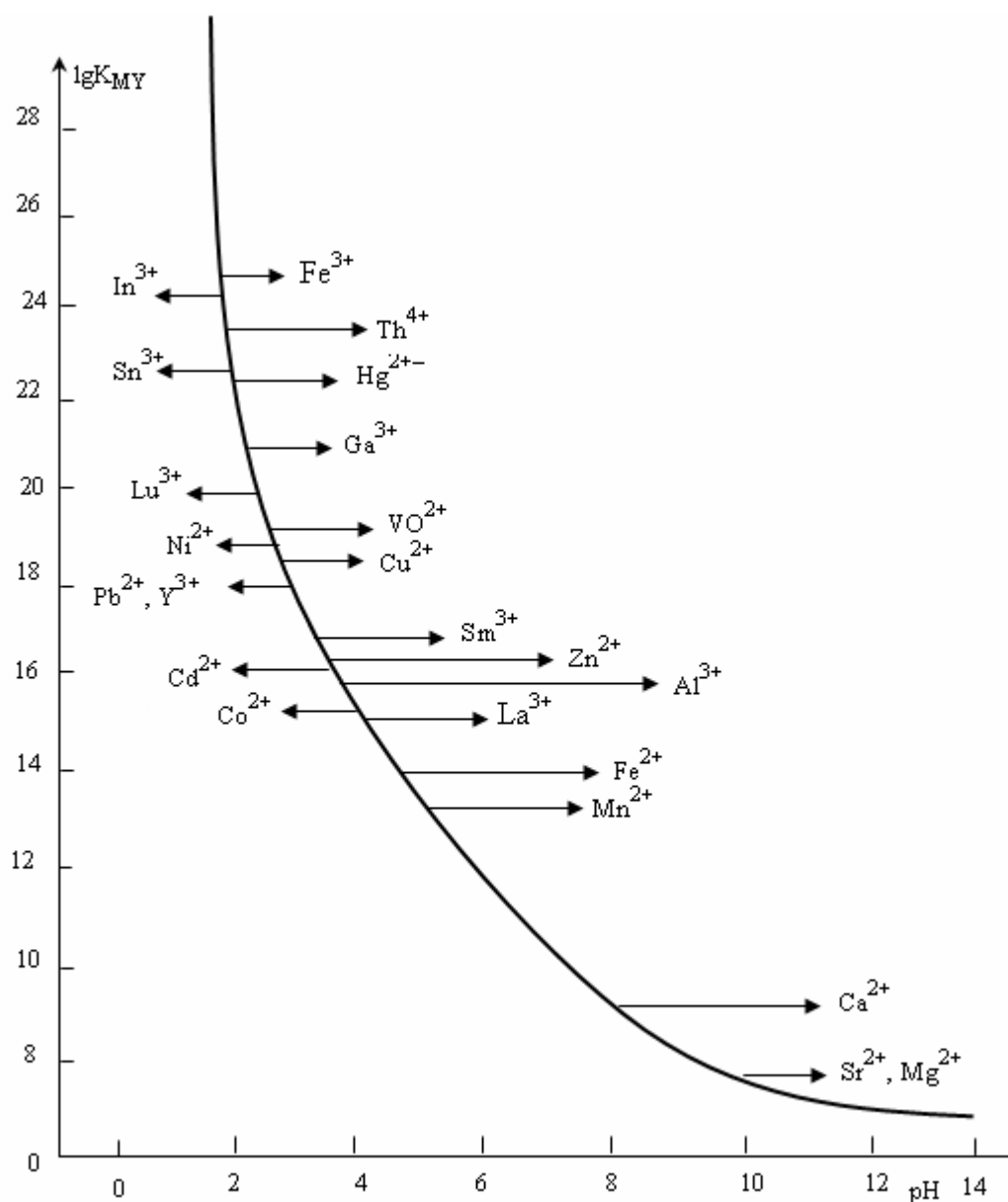
Hình 13.5

Những đường chuẩn độ 50 ml dung dịch các cation 0,0100 M ở pH=6

13.2.3.2 Ảnh hưởng của các thuốc thử tạo phức lạ đến phép chuẩn độ bằng EDTA

Thường quá trình chuẩn độ bằng EDTA trở thành phức tạp do hiện tượng kết tủa một phần ion cần xác định dưới dạng oxit bazơ hay hidroxit ở pH cần thiết cho quá trình chuẩn độ. Để giữ ion kim loại trong dung dịch, đặc biệt là ở giai đoạn đầu của phép chuẩn độ, cần thiết phải thêm chất tạo phức phụ vào dung dịch chất cần định phân. Ví dụ, khi chuẩn độ Zn(II) thường phải dùng một lượng lớn amoniac và amoni clorua. Cặp axit bazơ liên hợp này tạo thành dung dịch đệm có giá trị pH cần thiết. Ngoài ra, amoniac còn ngăn cản sự kết tủa hidroxit kẽm nhờ sự tạo thành các phức amoniacat. Như vậy là, phản ứng chuẩn độ kẽm bằng dung dịch EDTA được diễn tả như sau:





Hình 13.6

Giá trị pH nhỏ nhất, đủ cần thiết để chuẩn độ các dung dịch cation bằng dung dịch EDTA

Trong những hệ tương tự như vậy, độ hoàn toàn của phản ứng và do đó chất lượng xác định điểm cuối không chỉ phụ thuộc vào pH mà còn phụ thuộc vào nồng độ amoniac trong dung dịch.

Ảnh hưởng của của thuốc thử tạo phức phụ đến quá trình chuẩn độ có thể tính toán được giống như tính toán ảnh hưởng pH đến nồng độ các dạng khác nhau của EDTA.

Ta kí hiệu:

$$\beta = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{C_{\text{Me}}} \quad (13.5)$$

với C_{Me} là nồng độ chung của tất cả các dạng chứa ion kim loại cần chuẩn độ, trừ loại phức của EDTA với kim loại cần chuẩn độ. Đối với dung dịch chứa Zn(II) và amoniac ta có thể mô tả như sau:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (13.6)$$

Để dàng tìm được giá trị bằng số của β từ nồng độ của amoniac và hằng số bền của phức tạo thành. Ví dụ:

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

và từ đó:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]$$

Một cách tương tự:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1 K_2 [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

Thay thế những giá trị tìm được vào phương trình (13.6) ta có:

$$C_{\text{M}} = [\text{Zn}^{2+}](1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4)$$

Giải phương trình này cùng với phương trình (13.5) và cho $[\text{Me}^{n+}] = [\text{Zn}^{2+}]$ ta tìm được:

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (13.7)$$

Cuối cùng giải đồng thời các phương trình (13.4) và (13.5) ta tìm được hằng số cân bằng điều kiện của phản ứng EDTA với Zn^{2+} trong dung dịch đệm chứa amoniac và amoni clorua:

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_4 \beta K_{\text{ZnY}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Me}} \cdot C_{\text{EDTA}}} \quad (13.8)$$

ở đây K''_{ZnY} là hằng số bền điều kiện mới chỉ được sử dụng khi giá trị pH là duy nhất và nồng độ amoniac cũng là duy nhất. Ví dụ được xem xét dưới đây sẽ chỉ rõ cách dùng hằng số điều kiện đó để xây dựng đường chuẩn độ.

Ví dụ: Tính pZn trong các dung dịch khi trộn lần 40,0; 50,0; 60,0 ml dung dịch EDTA 0,0010 M với 50,0 ml dung dịch Zn^{2+} 0,0010 M. Giả thiết rằng dung dịch Zn^{2+} và dung dịch

EDTA đều chứa 0,100 M NH_3 và 0,176 M NH_4Cl tạo nên giá trị pH không đổi bằng 9,0. Những hằng số bền của các phức amiacat Zn(II) là như sau: $K_1 = 1,9 \cdot 10^2$; $K_2 = 2,2 \cdot 10^2$; $K_3 = 2,5 \cdot 10^2$; $K_4 = 1,1 \cdot 10^2$; $K_{\text{ZnY}} = 3,2 \cdot 10^6$.

1. Tính hằng số bền điều kiện: để tính được β ta lấy $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$ và thay vào phương trình (13.7) giá trị C_{NH_3} và các giá trị hằng số bền từng nấc K_1, K_2, K_3, K_4 của phức amiacat kẽm:

$$\beta = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1,04 \cdot 10^4 + 1,14 \cdot 10^5} = 8,0 \cdot 10^{-6}$$

Thay vào phương trình (13.8) giá trị $K_{\text{ZnY}} = 3,2 \cdot 10^{16}$; $\alpha_4 = 5,2 \cdot 10^{-2}$ và giá trị $\beta = 8,0 \cdot 10^{-6}$ ta có:

$$K''_{\text{ZnY}} = 5,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,2 \cdot 10^{16} = 1,33 \cdot 10^{10}$$

2. Tính pZn sau khi thêm vào 40,0 ml EDTA. Nồng độ Zn^{2+} chưa phản ứng với EDTA ở thời điểm này với sự gần đúng khá tốt là:

$$C_{\text{Me}} = \frac{50,0 \times 0,00100 - 40,0 \times 0,00100}{90,0} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Chúng ta giả thiết rằng có thể bỏ qua sự phân li của các dạng phức của Zn^{2+} và thay thế vào phương trình (13.5), nồng độ chung của ion kim loại C_{Me} là tổng nồng độ cân bằng của tất cả các phức của Zn^{2+} không chứa EDTA và tính nồng độ cân bằng của ion kẽm:

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}} \beta (1,11 \cdot 10^{-4}) (8 \times 10^{-6}) = 8,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l};$$

do đó: $\text{pZn} = 9,05$.

3. Tính pZn sau khi thêm 50,0 ml EDTA: Ở điểm tương đương $[\text{ZnY}^{2-}] = 5,00 \cdot 10^{-4}$. Tổng nồng độ cân bằng của các dạng phức kẽm không chứa EDTA bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng không tạo phức với EDTA:

$$C_{\text{Me}} = C_{\text{EDTA}}$$

và:

$$[\text{ZnY}^{2-}] = 5,00 \cdot 10^{-4} - C_{\text{Me}} \approx 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Đưa kết quả này vào (13.8) ta được:

$$K''_{\text{ZnY}} = 1,33 \cdot 10^{10} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{C_{\text{Me}}^2};$$

$$C_{\text{Me}} = 1,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Từ (13.5) ta có:

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}}\beta = (1,94 \cdot 10^{-7})(8 \cdot 10^6) = 1,55 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l};$$

do đó: $\text{pZn} = 11,81$

4. Tính pZn sau khi thêm 60,0 ml EDTA: trong trường hợp này dung dịch có dư EDTA:

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{60,0 \times 0,0010 - 50,0 \times 0,0010}{110} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{ZnY}^-] = \frac{50,0 \times 0,0010}{110} = 4,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Thay các kết quả thu được vào (13.8) ta có:

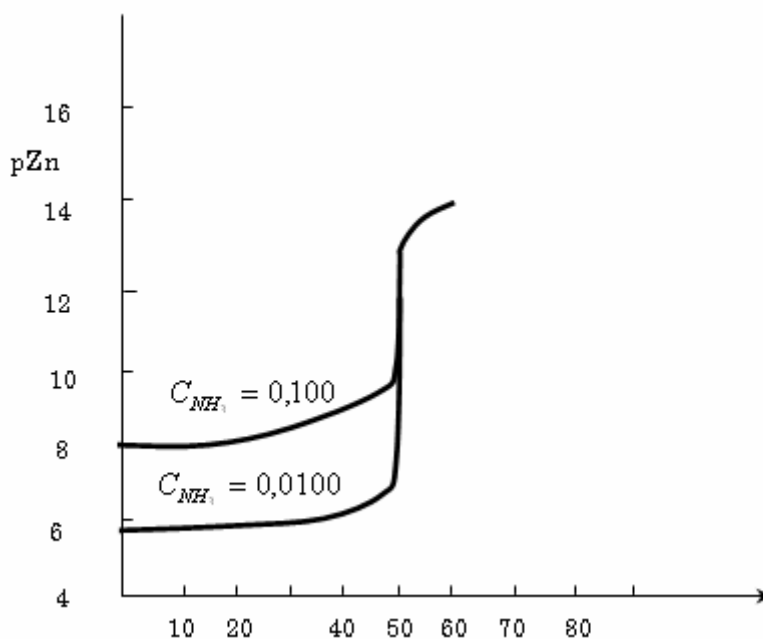
$$1,33 \cdot 10^{10} = \frac{4,55 \cdot 10^{-4}}{9,51 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{Me}}} \rightarrow C_{\text{Me}} = 3,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}}\beta = (3,76 \cdot 10^{-10})(8 \cdot 10^6) = 3,01 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l};$$

do đó: $\text{pZn} = 14,52$.

Từ các tính toán như trên người ta xây dựng được các đường chuẩn độ lý thuyết Zn^{2+} bằng EDTA (pH = 9) ở các nồng độ (cân bằng) amoniac khác nhau.

Trên hình 13.7 dẫn ra hai đường chuẩn độ lý thuyết Zn^{2+} bằng dung dịch EDTA ở pH = 9. Nồng độ cân bằng của amoniac trong trường hợp thứ nhất là 0,100 M và trong trường hợp thứ hai là 0,0100 M. Hình vẽ chỉ rõ, amoniac làm giảm bước nhảy trên đường chuẩn độ. Vì vậy, nồng độ chất tạo phức phụ không được vượt quá nồng độ tối thiểu, đủ để ngăn ngừa tạo hiđroxit. (Chúng ta nhận thấy rằng, giá trị β không ảnh hưởng đến pZn sau điểm tương đương nhưng giá trị α_4 và do đó pH đóng vai trò quan trọng trong sự tạo thành vùng này của đường chuẩn độ).

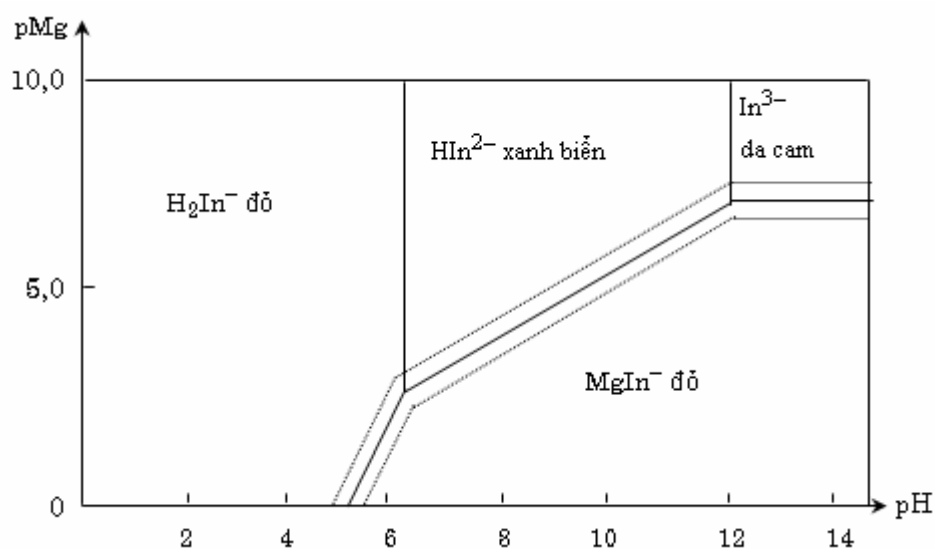
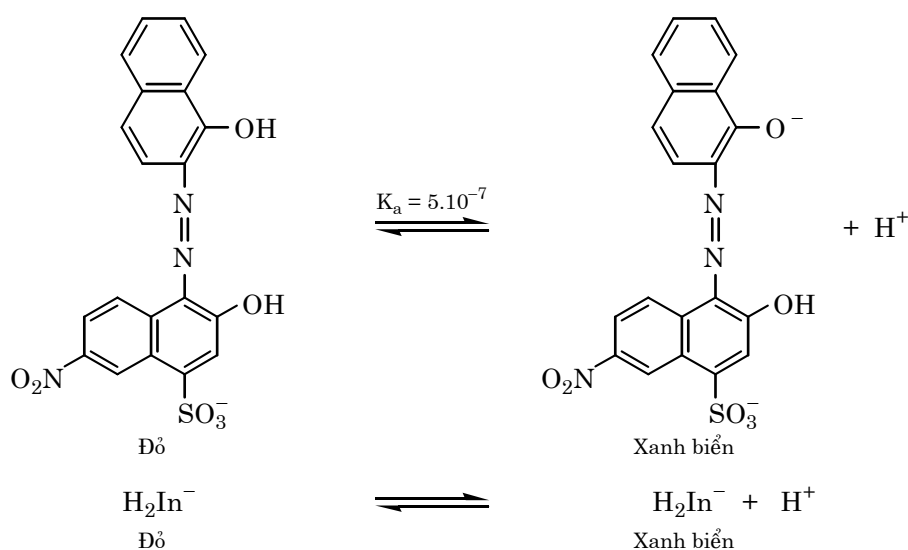


Hình 13.7

Ảnh hưởng của nồng độ amoniac đến phép chuẩn độ dung dịch Zn^{2+} 0,0010 M bằng dung dịch EDTA 0,0010 M. Cả hai phép chuẩn đều được thực hiện ở dung dịch đệm có pH = 9.

13.2.3.3 Điểm cuối trong chuẩn độ complexon

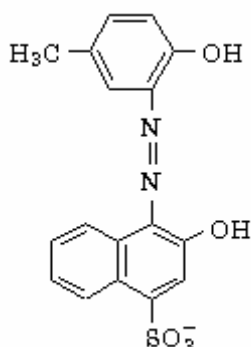
Chỉ thị kim loại: Trong chuẩn độ bằng EDTA hoặc là bằng những thuốc thử tạo phức khác, người ta thường dùng một số chất chỉ thị kim loại để xác định điểm cuối. Những chỉ thị này là những chất màu hữu cơ tạo phức vòng càng (chelate) với các cation kim loại ở những vùng pH xác định, tùy thuộc vào tính chất của cation kim loại và chỉ thị. Những phức này có màu khá đậm, có thể phát hiện ion kim loại ở trong khoảng nồng độ $10^{-6} - 10^{-7}$ M. Phần lớn chỉ thị kim loại có khả năng liên kết proton và tạo thành những hợp chất màu gần như giống màu phức kim loại. Vì vậy, chúng đồng thời cũng là chỉ thị axit bazơ nên chúng chỉ đóng vai trò chỉ thị kim loại một cách thuận lợi ở vùng pH mà ở đó không có phản ứng cạnh tranh của proton. Ericrom T là chỉ thị có tính chất như đã nêu trên và được sử dụng rộng rãi nhất trong chuẩn độ complexon. Trong dung dịch axit và kiềm vừa phải, cân bằng sau đây chiếm ưu thế:



Ở giá trị pH rất cao HIn^{2-} phân li tiếp tạo thành In^{3-} có màu da cam. Sau đây là bức tranh toàn cảnh về màu sắc của Ericrom T đen và phức của nó với Mg phụ thuộc vào pH. Hình 13.8 giải thích vì sao không chuẩn Mg^{2+} , Ca^{2+} ở pH = 12 (vì ở pH này chỉ thị có màu da cam).

Chỉ thị để chuẩn độ complexon cần tạo phức với ion kim loại có hằng số bền 10 lần nhỏ thua hằng số bền của phức kim loại với EDTA. Nếu nhỏ thua quá 10 lần, phép chuẩn độ sẽ kết thúc sớm (sai số âm) hoặc ngược lại, hai hằng số bền khác nhau quá nhỏ, như trường hợp của Ca^{2+} , điểm cuối sẽ được xác định quá muộn (sai số dương). Điểm yếu của Ericrom T đen

là dung dịch của nó kém bền. Để khắc phục, người ta dùng ở dạng rắn (hỗn hợp 1 : 100 với NaCl) hoặc dùng canmagit có tính chất tương tự và có công thức như ở bên.



13.2.3.4 Những phương pháp chuẩn độ complexon

Trong chuẩn độ complexon, người ta sử dụng nhiều biện pháp khác nhau. Sau đây là những cách phổ biến nhất:

Chuẩn độ trực tiếp: Theo Welcher, người ta có thể chuẩn độ trực tiếp 25 ion kim loại. Chuẩn độ trực tiếp chỉ có thể thực hiện với những ion kim loại phản ứng nhanh với EDTA và có chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối. Trong trường hợp ngược lại, người ta có thể sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thay thế.

Chuẩn độ ngược: Chuẩn độ ngược được sử dụng để chuẩn những cation tạo phức rất bền với EDTA nhưng phản ứng chậm hoặc không tìm được chỉ thị thích hợp. Trong trường hợp này, lượng dư EDTA được xác định bằng phép chuẩn độ ngược bằng dung dịch magie chuẩn với chỉ thị Ericrom T đen hoặc canmagit. Phức của ion kim loại cần xác định với EDTA phải bền hơn phức của Mg^{2+} với EDTA, nếu không ion kim loại sẽ bị đẩy ra từ phức.

Chuẩn độ thay thế: Trong chuẩn độ thay thế, người ta đưa vào dung dịch phân tích một lượng dư phức của EDTA với Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} . Nếu cation kim loại cần xác định tạo với EDTA phức bền hơn phức tương ứng của Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} thì phản ứng sẽ diễn ra như sau:



Sau đó người ta chuẩn Mg^{2+} bị đẩy ra khỏi phức bằng dung dịch chuẩn EDTA.

Chuẩn độ axit bazơ: Trong phương pháp chuẩn độ axit bazơ, người ta thêm vào dung dịch trung tính của ion kim loại một lượng dư EDTA. Phản ứng xảy ra như sau:



Chuẩn độ lượng ion hydro được giải phóng ra bằng dung dịch kiềm để suy ra lượng ion kim loại cần xác định.

Chương 14

Chuẩn độ Oxi hóa khử

14.1 Những khái niệm cơ bản

14.1.1 Định nghĩa

– Chất oxi hóa là chất có khả năng nhận electron.

– Chất khử là chất có khả năng cho electron.

Chất oxi hóa (Ox) sau khi đã nhận electron trở thành chất khử (Kh) gọi là chất khử liên hợp với nó. Mỗi cặp oxi hóa khử liên hợp có thể biểu diễn bằng phương trình:



Một vài ví dụ về cặp oxi hóa khử liên hợp:

Dạng oxi hóa	Dạng khử	Cặp oxi hóa khử liên hợp
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	Zn^0	Zn^{2+}/Zn
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}$	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}$	H_2	$2\text{H}^+/\text{H}_2$
$\text{Cl}_2 + \text{e}$	2Cl^-	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
$\text{AgCl}\downarrow + \text{e}$	$\text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	Ag^+/Ag^0

Electron không tồn tại ở trạng thái tự do trong dung dịch, do đó một chất chỉ thể hiện tính oxi hóa khi có chất khử cho electron của nó hay ngược lại.

Phản ứng trao đổi electron giữa các chất oxi hóa và chất khử gọi là phản ứng oxi hóa khử.



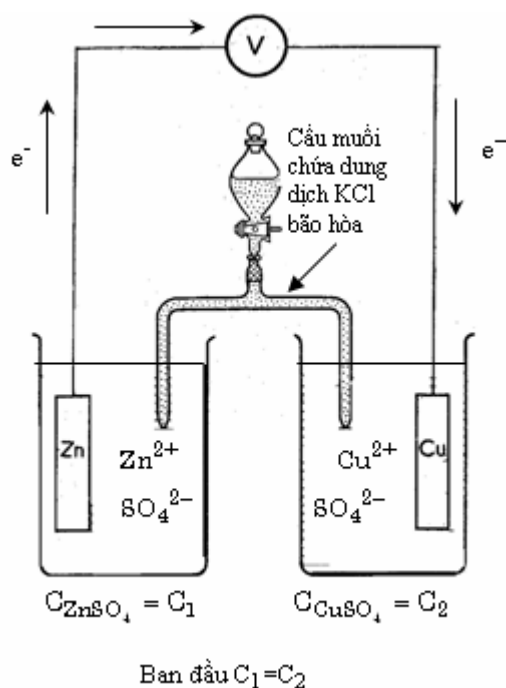
Ví dụ, khi nhúng một thanh kim loại hoạt động hơn đồng, ví dụ kẽm vào dung dịch đồng sunfat thì sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa khử.

Trong phản ứng oxi hóa khử có tính chất hóa học dưới đây, ion Cu^{2+} nhận $2e$ của nguyên tử kẽm, bị khử thành nguyên tử đồng, còn nguyên tử kẽm bị oxi hóa thành ion Zn^{2+} .

Chúng ta có thể làm một thí nghiệm điện hóa để nêu rõ ràng trong phản ứng trên có sự chuyển electron từ chất khử là kẽm kim loại sang chất oxi hóa là ion Cu^{2+} để cách xa nhau, hay nói một cách khác là có một dòng điện đi từ chất oxi hóa là ion đồng sang chất khử là kẽm.

Chiều quay của kim điện kế chỉ rõ ràng có dòng điện đi từ cực đồng sang cực kẽm. Điều đó có nghĩa là thế bên cực đồng lớn hơn thế bên cực kẽm và electron chuyển từ cực kẽm sang cực đồng.

Sau một thời gian, kim điện kế trở về vị trí không, trong hệ không còn dòng điện. Dem các dung dịch ra phân tích thì thấy nồng độ dung dịch kẽm tăng lên và nồng độ dung dịch đồng giảm đi, cực kẽm sáng ra, cực đồng được phủ một lớp đồng kim loại. Chiều của dòng điện trong thí nghiệm trên chứng tỏ rằng Cu^{2+} của cặp oxi hóa khử liên hợp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ có thế cao hơn nên đã oxi hóa kẽm kim loại của cặp $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ có thế thấp hơn. Thế oxi hóa khử của cặp oxi hóa khử liên hợp quyết định chiều của phản ứng:



Hình 14.1

14.1.2 Phương trình Nerst

Thế oxi hóa khử của một cặp oxi hóa khử liên hợp được tính bằng phương trình Nerst.

Đối với hệ đơn giản:



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}}$$

trong đó: E là thế oxi hóa (Von), R là hằng số khí (8,331 Jun), T là nhiệt độ tuyệt đối, F là số Faraday (96500 c), n là số electron trao đổi, E° là thế oxi hóa khử tiêu chuẩn, thế khi biểu thức sau logarit bằng 1, ln là logarit cơ số e (logarit tự nhiên) a_{Ox} , a_{Kh} là hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử. E° chỉ phụ thuộc vào bản chất của hệ oxi hóa khử liên hợp.

Trong thực tế, người ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối thế của một cặp oxi hóa khử liên hợp mà chỉ xác định được giá trị tương đối của nó (xem thí nghiệm trên).

Để so sánh thế của các cặp oxi hóa khử liên hợp với nhau cần phải xác định giá trị tương đối thế của một cặp oxi hóa khử liên hợp được quy ước bằng không. Người ta quy ước thế oxi hóa khử tiêu chuẩn của cặp $2\text{H}^+/\text{H}_2$ bằng không.

14.2 Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hóa khử

Thế oxi hóa khử tiêu chuẩn quyết định chiều của phản ứng oxi hóa khử, nhưng trong thực tế có những yếu tố ảnh hưởng rất mạnh đến thế oxi hóa khử của các cặp oxi hóa khử liên hợp và do đó ảnh hưởng đến chiều của phản ứng. Sau đây ta xét từng trường hợp cụ thể.

14.2.1 Ảnh hưởng của độ axit

Tính thế oxi hóa khử điều kiện của cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ trong môi trường natri hidro carbonat - nghĩa là ở pH = 8; biết E° của cặp này ở pH = 0 là +0,57 V.

Với cặp này có thể xảy ra phản ứng:



Thế oxi hóa khử của cặp này:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{H}^+}^2 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{AsO}_4^{3-}}}{a_{\text{AsO}_3^{3-}}}$$

Thế chuẩn điều kiện E° khi $\text{pH} = 8$ nghĩa là thế khi:

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}] \text{ và } [\text{H}^+] = 10^{-8}$$

$$E' = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log [10^{-8}]^2 = 0,57 + \frac{0,059}{2} [(-8) \times 2] = +0,10 (0,098)$$

Như vậy, pH càng tăng thì thế chuẩn điều kiện càng giảm nghĩa là khả năng oxi hóa của AsO_4^{3-} giảm khi pH tăng, còn khả năng khử của AsO_3^{3-} lại tăng cùng với pH . Chính vì vậy mà thế oxi hóa chuẩn của cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-} = 0,57 \text{ V}$ khi $\text{pH} = 0$ nên AsO_4^{3-} có thể oxi hóa được I^- vì thế chuẩn của cặp $\text{I}_2/2\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$.



Nhưng trong dung dịch NaHCO_3 ($\text{pH} \approx 8$) thì I_2 lại oxi hóa được AsO_3^{3-} vì như trên đã tính là thế chuẩn của cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ chỉ còn là $+0,10 \text{ V}$. Phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại:

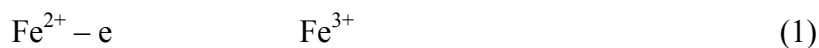


14.2.2 Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức

Khi chất oxi hóa hoặc chất khử của một cặp oxi hóa khử liên hợp tham gia vào phản ứng tạo phức thì thế oxi hóa khử cũng biến đổi. Chúng ta xét một ví dụ cụ thể.

Ví dụ 1: Tính thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ trong dung dịch có dư florua để tạo phức. Phức FeF_6^{3-} có hằng số bền $\beta = 10^{16}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$.

Với hệ này xảy ra hai phản ứng:



$$\text{Lúc này: } E = E^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^6}$$

$$E = E^{\circ} = \text{thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện khi } \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^6} = 1 \quad (3)$$

$$\text{Theo phương trình tạo phức (2): } \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6} = 10^{16} \quad (4)$$

$$\text{Chia (3) cho (4) ta được: } \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{10^{16}}$$

$$E^{\circ} = E^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \log \frac{1}{10^{16}} = -0,17 \text{ V}$$

Như vậy, trong môi trường có dư F^- khả năng oxi hóa của Fe^{3+} giảm đi và khả năng khử của Fe^{2+} lại tăng lên.

14.2.3 Ảnh hưởng của phản ứng kết tủa

Phản ứng kết tủa cũng làm thay đổi thế oxi hóa khử của các cặp oxi hóa khử liên hợp và do đó làm thay đổi chiều của phản ứng.

Vi dụ: Tính thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ khi có dư I^- tạo thành kết tủa CuI , cho biết $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$, $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,17 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ V}$.

Thế oxi hóa khử tiêu chuẩn của cặp $\text{I}_2/2\text{I}^-$ cao hơn cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ nên I_2 sẽ oxi hóa Cu^+ để trở thành I^- và Cu^{2+} nghĩa là phản ứng cần xảy ra theo chiều:



Nhưng trong thực tế phản ứng lại không xảy ra như vậy vì thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ khi có dư I^- đã thay đổi rất nhiều. Ta tính thế đó. Khi không có ion I^- thì thế oxi hóa khử của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ứng với phương trình:



được xác định bằng công thức:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]};$$

trong đó $E^0 = 0,17 \text{ V}$

Khi có iodua làm kết tủa CuI theo phản ứng:



thì

$$E = E^0 + 0,059 \log [Cu^{2+}][I^-]$$

$E = E^0$: thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện khi $[Cu^{2+}][I^-] = 1$

Chia vế với vế của biểu thức này với biểu thức tính tích số tan của CuI:

$$[Cu^+][I^-] = T_{CuI} = 10^{-12}$$

ta được:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \frac{1}{10^{-12}}$$

$$E' = E + 0,059 \log \frac{1}{10^{-12}} = 0,17 + 0,059 \log 10^{12}$$

$$= 0,17 + 0,059 \times 12 = +0,86 \text{ V}$$

Như vậy là khi có I^- dư, $E'_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,88 \text{ V} > E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ V}$ và phản ứng thực tế xảy ra theo chiều sau đây:

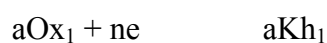


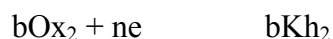
14.5 Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử

Giả sử có phản ứng:



trong đó:





$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Kh}_1]^a}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Kh}_2]^b}$$

Khi phản ứng đạt cân bằng, $E_1 = E_2$ nên:

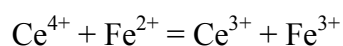
$$E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Kh}_1]^a} = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Kh}_2]^b}$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Kh}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Kh}_2]^b}$$

$$\frac{[\text{Kh}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Kh}_2]^b} = K$$

$$\log K = \frac{n(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,059}$$

Ví dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



Cho biết: $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,55 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$

Áp dụng công thức trên:

$$\log K = \frac{1,55 - 0,77}{0,059} = 13,4 \Rightarrow K = 10^{13,4}$$

Để thấy mức độ hoàn toàn của phản ứng này ta hãy tính các tỉ số nồng độ $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ và $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ khi nồng độ ban đầu bằng nhau.

Khi cân bằng thì $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ và $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, do đó:

$$10^{13,4} = K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]^2}{[\text{Ce}^{4+}]^2};$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = \sqrt{10^{13,4}} = 10^{6,7}$$

Như vậy là khi phản ứng đạt cân bằng lượng Fe^{2+} và lượng Ce^{4+} chỉ còn dưới một phần triệu lượng ban đầu.

14.5 Đường chuẩn độ oxi hóa khử

Ví dụ: Tính thế của dung dịch khi chuẩn độ 50 ml FeSO_4 0,100 M bằng dung dịch KMnO_4 0,020 M ở $[\text{H}^+]$ luôn bằng 1 M. Cho biết $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$.

Trước điểm tương đương tính thế theo cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ theo bán phản ứng:

$$\text{Fe}^{2+} - e \quad \text{Fe}^{3+}$$

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (14.1)$$

Sau khi qua điểm tương đương, lúc này cặp $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ dư nên tính thế theo cặp này dựa vào bán phản ứng:

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \quad \text{Mn}^{2+}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (\text{mà } [\text{H}^+] = 1) \quad (14.2)$$

Ở điểm tương đương thế của 2 cặp bằng nhau, nên thế là thế chung cho 2 cặp và phản ứng đạt cân bằng:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$5E = 5 \cdot 1,51 + 0,059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]} \quad (14.3)$$

Vì ở điểm tương đương, lượng ion MnO_4^- được đưa vào dung dịch tương ứng chính xác với phản ứng:



Vì vậy, $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$ và $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$ nên:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{5[\text{Mn}^{2+}]}{5[\text{MnO}_4^-]}$$

và do đó:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1 \text{ và } [\text{H}^+] = 1 \text{ theo giả thiết.}$$

Thay các giá trị trên vào (14.3) ta có:

$$6E = 0,77 + 5.1,51$$

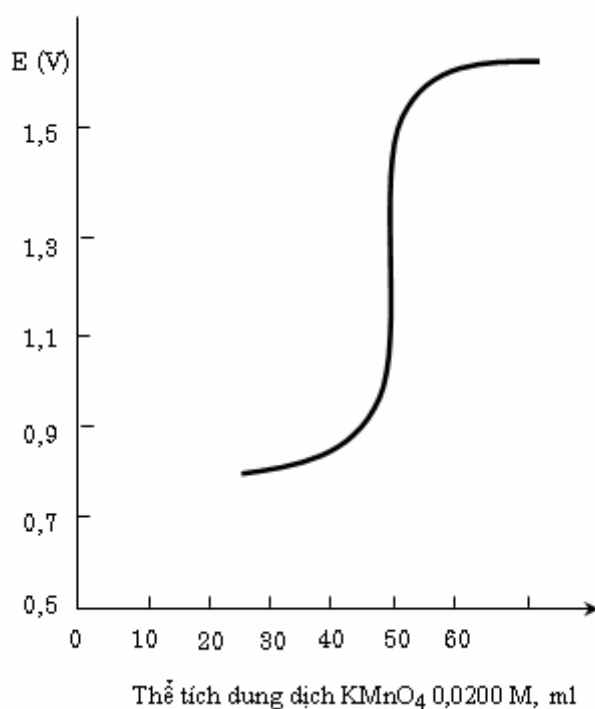
$$\Rightarrow E = \frac{0,77 + 5.1,51}{6} = 1,39$$

Các kết quả chuẩn độ được dẫn ra ở bảng 14.1 và được diễn tả bằng đồ thị trên hình 14.2.

Bảng 14.1

Lượng KMnO_4 thêm vào (ml)	Lượng dư (ml)		$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}$	Công thức tính	E (V)
	FeSO_4	KMnO_4				
25,0	25,0	—	25:25=1	—	$E=0,77+0,059\log 1$	0,77
45,0	5	—	45:5=9	—	$E=0,77+0,059\log 9$	0,83
49,5	0,5	—	49,5:0,5=99	—	$E=0,77+0,059\log 99$	0,89
49,9	0,1	—	49,9:0,1=499	—	$E=0,77+0,059\log 499$	0,93
50,0	—	—	—	$0,1:50,1 = 2.10^{-3}$	$E = \frac{0,77 + 5.1,51}{5 + 1}$	1,39

(điểm TĐ)						
50,1	–	0,1	–		$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log 2 \cdot 10^{-3}$	1,49
51,0	–	1,0	–		$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log 2 \cdot 10^{-2}$	1,50



Hình 14.2

Đường chuẩn độ 50,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,100 M bằng dung dịch KMnO_4 0,020 M

14.5 Các yếu tố ảnh hưởng lên đường chuẩn độ oxi hóa khử

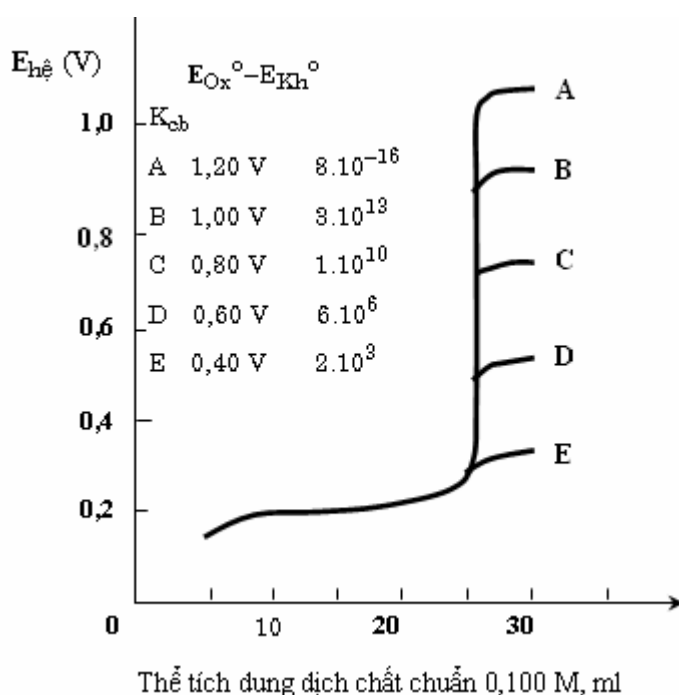
Trong các chương trước đây chúng ta đã nói về hiệu ứng nồng độ chất phản ứng và độ hoàn toàn của phản ứng lên đường chuẩn độ. Trong chương này chúng ta sẽ bàn luận về hiệu ứng của các thông số đó lên đường chuẩn độ oxi hóa khử.

14.2.1 Nồng độ chất phản ứng

Trên đây chúng ta đã thấy rất rõ ràng, E của hệ chuẩn độ oxi hoá khử thông thường không phụ thuộc vào sự pha loãng. Vì vậy, đường chuẩn độ của những phản ứng oxi hóa khử thường không phụ thuộc vào nồng độ chất cần phân tích và chất phản ứng. Điều đó hoàn toàn trái ngược với những điều đã thấy về các đường chuẩn độ loại khác mà chúng ta đã gặp.

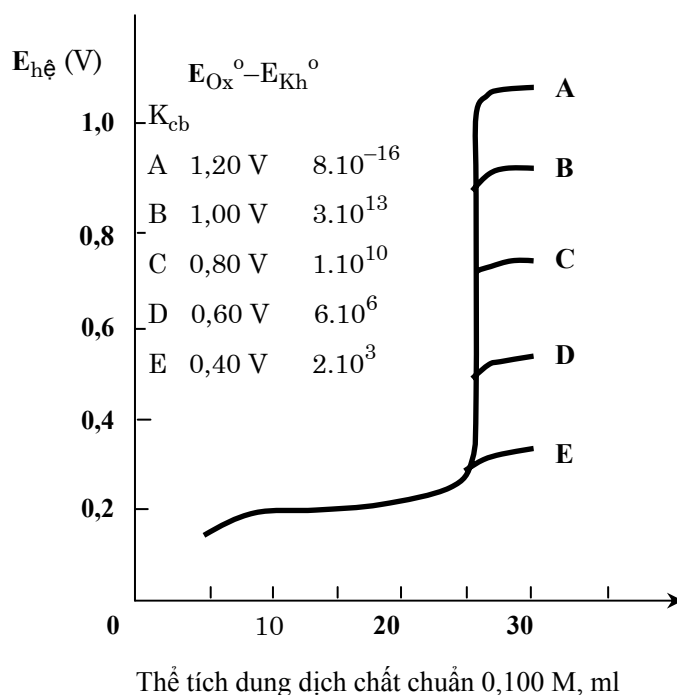
14.2.2 Độ hoàn toàn của phản ứng

Phản ứng của một phép chuẩn độ oxi hóa khử chỉ xảy ra càng hoàn toàn khi sự biến đổi thế của hệ ở vùng điểm tương đương càng lớn. Hiệu ứng về thế điện cực như đã nêu trên đây được minh họa rất đầy đủ trên hình 14.3. Hình 14.3 dẫn ra những đường chuẩn độ một chất khử giả định có thế điện cực là 0,20 V bằng một số chất oxi hóa giả định có thế điện cực chuẩn từ 0,40 đến 1,20 V và hằng số cân bằng tương ứng nằm trong khoảng $2 \cdot 10^3$ đến $8 \cdot 10^{16}$. Rõ ràng là sự biến đổi thế lớn nhất của hệ gắn liền với phản ứng xảy ra hoàn toàn nhất. Về phương diện đó, đường chuẩn độ oxi hóa khử tương tự đường chuẩn độ của những phản ứng loại khác.



Hình 14.3

Hiệu ứng thế điện cực của chất chuẩn lên độ hoàn toàn của phản ứng



14.2.3 Tốc độ phản ứng và thế điện cực

Thế điện cực của các cặp đóng vai trò chất oxi hóa và chất khử cho biết phản ứng xảy ra có đủ hoàn toàn hay không để có thể sử dụng và đặc biệt là cho mục đích phân tích, nhưng thế điện cực không cho một thông tin nào về tốc độ đạt tới trạng thái cân bằng. Kết quả là, một phản ứng xét về mặt thế điện cực có thể xảy ra hoàn toàn thuận lợi nhưng kết cuộc lại không được chấp nhận theo quan điểm động học. Sự oxi hóa arsen (III) bằng xeri (IV) trong dung dịch axit sunfuric loãng là một ví dụ điển hình. Phản ứng đó xảy ra như sau:



Thế hình thức E° đối với hai hệ này:

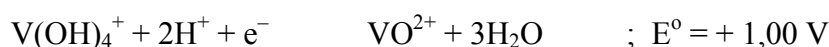


và có thể suy ra hằng số cân bằng khoảng 10^{28} từ các số liệu trên. Thậm chí có thể nghĩ rằng, theo quan điểm cân bằng, phản ứng sẽ xảy ra rất thuận lợi nhưng không thể chuẩn As(III) bằng Ce(IV) nếu không dùng xúc tác, bởi vì sau vài giờ mới đạt tới cân bằng. Rất may mắn là, có một số chất xúc tác cho phản ứng và do đó phép chuẩn được thực hiện dễ dàng.

14.7 Chuẩn độ hỗn hợp

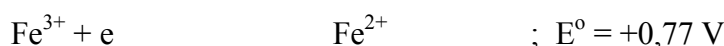
Các dung dịch có hai chất oxi hóa hoặc hai chất khử sinh ra các đường chuẩn độ có hai điểm uốn nếu thế chuẩn của hai chất cần phân tích khác nhau đủ lớn. Nếu sự khác nhau đó lớn hơn 0,2 V thì hai điểm uốn thường được phân biệt đủ rõ ràng để xác định riêng từng hợp phần. Tình huống đó hoàn toàn giống phép chuẩn độ hai axit có hằng số phân li khác nhau đủ lớn hoặc phép chuẩn hai ion tạo kết tủa có độ tan khác nhau đủ lớn.

Thêm vào đó, tính chất của một số ít hệ oxi hóa khử tương tự như tính chất của đa axit. Ví dụ như, xét hai nửa phản ứng:



Đường chuẩn độ V^{3+} bằng chất oxi hóa mạnh, ví dụ như pemanganat, có hai điểm uốn, điểm uốn tương ứng với sự oxi hóa V^{3+} đến VO^{2+} và điểm thứ hai tương ứng với sự oxi hóa VO^{2+} đến $\text{V}(\text{OH})_4^+$. Sự oxi hóa từng bước của molipden (III), bước đầu đến trạng thái oxi hóa +5 và bước tiếp theo đến trạng thái oxi hóa +6, là một ví dụ thông dụng khác. Ở đây, một lần nữa, điểm uốn xuất hiện đủ rõ ràng trên đường chuẩn độ bởi vì sự khác về thế chuẩn của nửa phản ứng tương ứng là 0,4 V.

Phân tích chi tiết nguồn gốc của đường chuẩn độ cho từng chất riêng biệt trong hỗn hợp của những chất phản ứng loại này không có gì khó khăn nếu sự khác biệt về thế chuẩn đủ lớn. Chúng ta lấy phép chuẩn dung dịch chứa ion sắt (II) và titan (III) bằng kali pemanganat làm ví dụ. Thế chuẩn của hai cặp đóng vai trò chất khử trên là:



Những phần thêm pemanganat đầu tiên được dùng cho ion titan (III) vì dễ dàng bị oxi hóa hơn. Cho đến khi nồng độ của chất này còn lớn trong dung dịch, thế của hệ không thể đủ cao để làm biến đổi nồng độ ion sắt (II). Như vậy là, có thể thu được những điểm tạo nên phần thứ nhất của đường chuẩn độ bằng cách thay thế những nồng độ hợp thức của ion titan (III) và titan (IV) vào phương trình:

$$E = +0,099 - 0,059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}$$

Đoạn đầu của đường chuẩn độ titan (III) bằng kali pemanganat là đồng nhất. Sau điểm tương đương thứ nhất, nồng độ cả hai ion sắt (II) và sắt (III) đều lớn nên có thể có các điểm trên đường chuẩn độ một cách thuận lợi nhất theo hệ thức:

$$E = E^{\circ} - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Khắp cả vùng đó và vùng sau điểm tương đương thứ hai, đường chuẩn độ thực chất là đồng nhất với đường chuẩn độ ion sắt(II) riêng biệt. Những phép tính như vậy không tính được thế ở điểm tương đương thứ nhất. Có một cách thuận tiện để tính giá trị đó là cộng các phương trình Nerst biểu diễn thế của sắt(II) và titan(III). Vì thế điện cực của hai hệ bằng nhau ở điểm cân bằng nên ta có thể viết:

$$2E = +0,099 + 0,77 - 0,059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^2}$$

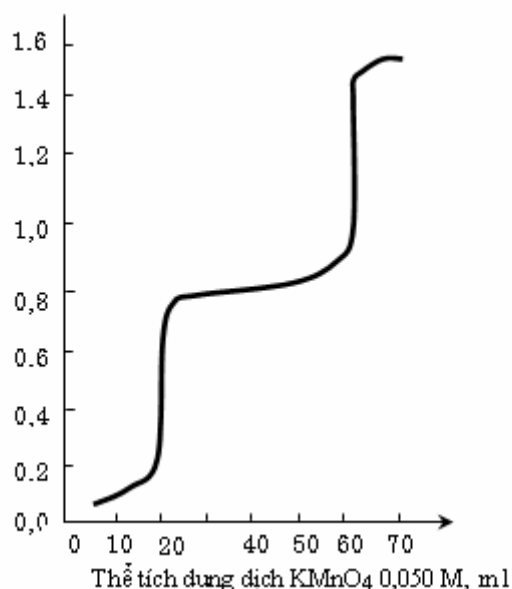
Các ion sắt (III) và titan (III) tồn tại ở lượng nhỏ và bằng nhau do kết quả của cân bằng:



nên $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$

Thay kết quả này vào phương trình thế trên đây ta có:

$$E = +\frac{0,87}{2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}_2][\text{H}^+]^2}$$



Hình 14.4

Đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch hỗn hợp Ti^{3+} 0,050 M và Fe^{2+} 0,200 M bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,050 M. Nồng độ H^+ của dung dịch luôn bằng 1,0 M

Cuối cùng, nếu $[TiO_2^{2+}]$ và $[Fe^{2+}]$ được giả định là có nồng độ phân tích đồng nhất ta có thể tính thể tương đương.

Đường chuẩn độ hỗn hợp sắt (II) và titan (III) bằng dung dịch pemanganat được dẫn ra trên hình 14.4.

14.7 Chất chỉ thị oxi hóa khử

Có hai loại chỉ thị hóa học được sử dụng để phát hiện điểm cuối của những phép chuẩn độ oxi hóa khử: những chất chỉ thị oxi hóa khử thông thường và những chỉ thị oxi hóa khử đặc biệt.

14.7.1 Những chỉ thị oxi hóa khử thông thường

Những chỉ thị oxi hóa khử thông thường là những chất chuyển màu khi bị oxi hóa hoặc khử. Khác với các chất chỉ thị đặc biệt có màu biến đổi phụ thuộc nhiều vào bản chất hóa học của chất cần phân tích và chất chuẩn, sự chuyển màu của các chất chỉ thị thật sự oxi hóa khử phụ thuộc vào sự biến đổi thế điện cực của hệ xuất hiện do sự tiến triển của phép chuẩn độ.

Có thể viết nửa phản ứng tương ứng với sự chuyển màu của một chất chỉ thị oxi hóa khử thông thường như sau:



Nếu phản ứng chỉ thị thuận nghịch, có thể viết:

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[In_{Kh}]}{[In_{Ox}]} \quad (14.4)$$

Mắt người chỉ có khả năng nhận biết sự biến đổi màu khi

$$\frac{[In_{Kh}]}{[In_{Ox}]} \leq \frac{1}{10} \text{ chuyển thành } \frac{[In_{Kh}]}{[In_{Ox}]} \geq 10$$

Có thể tìm thấy sự biến đổi thế cần thiết để tạo nên sự chuyển màu hoàn toàn của chất chỉ thị thông thường điển hình bằng cách thay thế hai giá trị trên đây vào phương trình (14.4).

$$E = E_{In}^o \pm \frac{0,059}{n}$$

Phương trình trên chỉ rõ rằng, một chất chỉ thị thông thường chỉ có thể biểu lộ khả năng phát hiện sự chuyển thể của mình khi chất chuẩn độ gây nên sự chuyển dịch thể của hệ từ $E_{In}^o + 0,059/n$ đến $E_{In}^o - 0,059/n$ hoặc khoảng $(0,118/n)$ V. Đối với nhiều chỉ thị $n = 2$ và sự chuyển dịch 0,059 V là đủ.

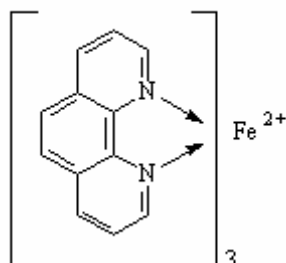
Bảng 14.2 dưới đây liệt kê thể dịch chuyển của một số chất chỉ thị oxi hóa khử. Cấu trúc và phản ứng của một số chỉ thị đã được liệt kê trong bảng nêu trên sẽ được bàn luận ở mục dưới đây.

Bảng 14.2 Các chất chỉ thị oxi hóa khử lựa chọn

Chất chỉ thị	Màu		Thế chuyển dịch	Điều kiện
	Dạng ox hóa	Dạng khử		
Phức Fe(II)-5-nitro-1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ tím	+1,25	H ₂ SO ₄ 1 M
Axit điphenylamin dicarboxilic	Xanh tím	Không màu	+1,12	H ₂ SO ₄ 7 – 10 M
Phức Fe(II)-1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ	+1,11	H ₂ SO ₄ 1 M
Phức Fe(III)-5-metyl,1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ	+1,02	H ₂ SO ₄ 1 M
Erioglancin A	Xanh đỏ	Vàng lục	+0,98	H ₂ SO ₄ 0,5 M
Điphenylamin sunfomic axit	Đỏ tím	Không màu	+0,85	Axit loãng
Điphenylamin	Tím vàng	Không màu	+0,76	Axit loãng
<i>p</i> -Etoxicrisidin	Vàng	Đỏ	+0,76	Axit loãng
Metylen xanh	Xanh	Không màu	+0,53	Axit 1 M
Indigo tetrasunfonat	Xanh	Không màu	+0,36	Axit 1 M
Phenosafuranin	Đỏ	Không màu	+0,28	Axit 1 M

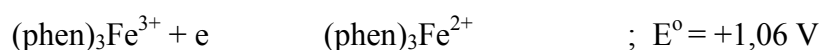
Phức của sắt (II) với o-phenantrolin

Một lớp các hợp chất hữu cơ đã được biết như 1,10-phenantrolin (hoặc *o*-phenantrolin) tạo phức bền với sắt (II) và một vài ion khác. Hợp chất này có hai nguyên tử nitơ được phân bố ở vị trí có thể tạo liên kết cộng hóa trị với ion sắt (II). Ba phân tử *o*-phenantrolin liên kết với một ion sắt (II) tạo thành phức có cấu trúc:



Phức này đôi khi được gọi là "feroin" được công thức hóa ở dạng $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$.

Phức sắt feroin tham gia phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch:



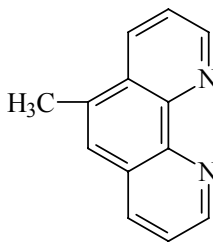
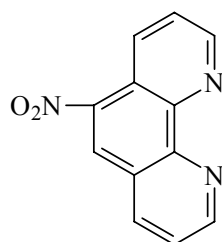
Xanh nhạt

Đỏ

Trong thực tế màu của dạng oxi hóa rất nhạt, khó phát hiện nên sự chuyển màu liên hợp với dạng khử là từ dạng gần như không màu đến màu đỏ. Vì sự khác nhau về cường độ màu như vậy nên điểm cuối thường là lúc chỉ 10% chỉ thị ở dạng phức với sắt (II). Thế dịch chuyển khoảng +1,11 V trong axit sunfuric 1 M.

Trong tất cả các chỉ thị oxi hóa khử, feroin là chất gần nhất với chỉ thị oxi hóa khử lý tưởng. Chỉ thị này phản ứng nhanh và thuận nghịch, chuyển màu rõ ràng, dung dịch chỉ thị bền và được điều chế sẵn. Khác với nhiều chỉ thị oxi hóa khử khác, dạng oxi hóa của feroin đặc biệt trơ đối với các chất oxi hóa mạnh. Ở nhiệt độ khoảng 60°C feroin bị phân hủy.

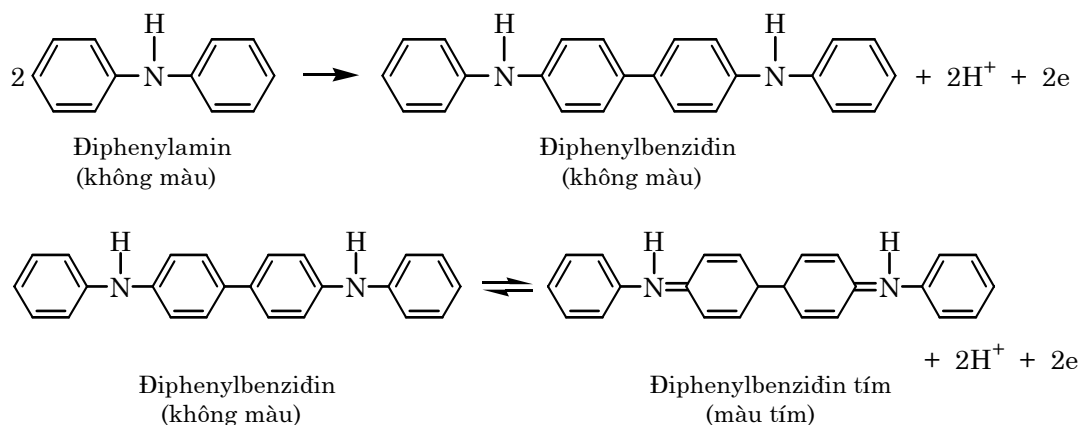
Những tính chất chỉ thị của một số dẫn xuất của phenantrolin cũng đã được nghiên cứu và một số trong chúng đã chứng tỏ rằng, cũng hữu dụng như hợp chất gốc. Trong số đó, đáng chú ý là các dẫn xuất 5-nitro và 5-metyl:



Thế dịch chuyển tương ứng của chúng là +1,25 V và +1,02 V.

Diphenylamin và các dẫn xuất của nó

Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$, là một trong những chất chỉ thị oxi hóa khử đã được phát hiện đầu tiên và đã được Knop sử dụng năm 1924 để chuẩn sắt (II) bằng kali đicromat. Khi có mặt chất oxi hóa mạnh, chắc chắn là diphenylamin sẽ trải qua những phản ứng:

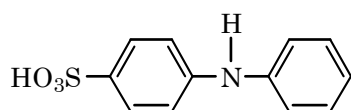


Phản ứng thứ nhất không thuận nghịch, nhưng phản ứng thứ hai là thuận nghịch và tạo nên phản ứng chỉ thị thật sự.

Thế khử của phản ứng thứ hai vào khoảng 0,76 V. Do ion hydro xuất hiện trong phương trình, sự dao động về độ axit có ảnh hưởng nhẹ đến giá trị thế, có lẽ do sản phẩm màu là chất proton hóa.

Diphenylamin không phải là chất tan nhiều trong nước, nên phải điều chế dung dịch chỉ thị trong axit sunfuric. Cần chú ý là, không được dùng chỉ thị cho các dung dịch có chứa ion wonfram vì sự tạo thành kết tủa màu tím. Ion Hg(II) cũng gây cản trở vì kim hãm phản ứng chỉ thị.

Dẫn xuất sunfonic hóa diphenylamin có cấu trúc:



không gặp phải những trở ngại nêu trên. Dung dịch chỉ thị trong nước được điều chế từ muối kali hoặc natri của axit này có những tính chất cơ bản giống như diphenylamin. Tuy vậy, sự chuyển màu hơi khác một chút: chuyển từ không màu qua lục sang tím thẫm. Thế dịch chuyển khoảng +0,8 V và phụ thuộc vào nồng độ axit. Ngày nay, dẫn xuất sunfonic được sử dụng rộng rãi trong chuẩn độ oxi hóa khử.

Diphenylbenzidin, sản phẩm trung gian của phản ứng oxi hóa diphenylamin, có tính chất giống như diphenylamin trong các phản ứng oxi hóa khử nhưng tiêu thụ ít chất oxi hóa hơn. Đáng tiếc là, do độ tan thấp trong nước và trong axit sunfuric nên diphenylbenzidin không được sử dụng rộng rãi. Có thể hy vọng rằng, dẫn xuất sunfonic hóa của diphenylbenzidin sẽ là chất chỉ thị thích hợp.

Dung dịch iot-hồ tinh bột

Hồ tinh bột tạo thành một phức màu xanh trời với triiodua, nên được sử dụng rộng rãi làm chất chỉ thị đặc biệt trong các phản ứng oxi hóa khử sinh ra iod⁻ do một chất oxi hóa hoặc sinh ra iodua do một chất khử. Vì vậy, một dung dịch hồ tinh bột chứa một lượng nhỏ ion triiodua hoặc iodua cũng có thể làm chức năng của một chất chỉ thị oxi hóa khử thực sự. Khi dư chất oxi hóa, tỉ số nồng độ iot trên iodua cao làm cho dung dịch có màu xanh. Khi dư chất khử, nồng độ ion iodua chiếm ưu thế nên màu xanh biến mất. Như vậy là, hệ chỉ thị biến đổi từ không màu đến xanh trong phép chuẩn độ nhiều chất khử bằng các chất oxi hóa. Sự chuyển màu này hoàn toàn độc lập với thành phần hóa học của các chất phản ứng, chỉ phụ thuộc vào thế của hệ tại điểm tương đương.

Lựa chọn chất chỉ thị oxi hóa khử

Từ hình 14.3, rõ ràng là tất cả chỉ thị ở bảng 14.2, trừ chỉ thị đầu tiên và cuối cùng, đều có thể sử dụng với thuốc thử A. Ngược lại, với thuốc thử D chỉ có thể sử dụng indio tetrasunfonat. Thế chuyển đổi (dịch chuyển) với thuốc thử E quá nhỏ nên để phát hiện được chỉ có một chỉ thị.

14.7.2 Chỉ thị đặc biệt

Một chỉ thị đặc biệt đã được biết đến nhiều nhất là hồ tinh bột. Chỉ thị này tạo phức xanh thẫm với triiodua. Phức này cho tín hiệu về điểm cuối của phép chuẩn độ nhờ phản ứng làm xuất hiện hoặc biến mất iot.

Một chỉ thị đặc biệt khác là kali tioxianat. Có thể sử dụng tioxianat, ví dụ như, để chuẩn sắt (III) bằng titan (III) sunfat. Điểm cuối được phát hiện theo sự biến mất phức màu đỏ sắt (III)-tioxianat do nồng độ sắt (III) bị giảm tại điểm tương đương.

Chương 15

Phân hủy và hòa tan mẫu

Hầu hết các phép đo phân tích đều được thực hiện trong các dung dịch (thường là dung dịch nước) của chất cần phân tích. Trong khi một số mẫu có thể tan tốt trong nước hoặc trong các dung dịch nước của axit hoặc bazơ thông thường thì một số mẫu lại đòi hỏi các thuốc thử có tác dụng mạnh và cách xử lý chính xác, nghiêm ngặt. Ví dụ như, khi cần xác định lưu huỳnh hoặc halogen trong một hợp chất hữu cơ, cần phải xử lý mẫu ở nhiệt độ cao và bằng hóa chất có tác dụng mạnh để phá vỡ những liên kết bền vững giữa các nguyên tố này với cacbon. Một cách tương tự, những điều kiện đảm bảo có tác dụng mạnh, có hiệu quả cao cũng thường được sử dụng để phá vỡ cấu trúc silicat của các khoáng liệu silic để đưa các cation của mẫu về trạng thái tự do, tạo điều kiện thuận lợi cho phép phân tích.

Sự lựa chọn thuốc thử và kỹ thuật thích hợp để phân hủy và hòa tan mẫu phân tích có ý nghĩa quyết định, đảm bảo thành công cho phép phân tích, đặc biệt là khi phải sử dụng vật liệu chịu nhiệt và chịu sự tấn công bằng các hoá chất có tác dụng mạnh hoặc khi chất cần phân tích tồn tại ở lượng vết. Trong chương này, đầu tiên, chúng ta bàn luận về các loại sai số xuất hiện trong quá trình phân hủy và hòa tan mẫu phân tích, sau đó sẽ trình bày 4 phương pháp phân hủy các mẫu rắn và lỏng để thu được các chất cần phân tích trong dung dịch nước. Các phương pháp đó khác nhau ở nhiệt độ phân hủy mẫu và cường độ của hóa chất được sử dụng. Chúng bao gồm:

1. Đun dung dịch các axit mạnh (hoặc đôi khi là các bazơ) trong cốc mở.
2. Đun bằng vi sóng dung dịch các axit trong bình nút kín.
3. Đốt cháy ở nhiệt độ cao trong không khí hoặc trong oxi.
4. Nung chảy trong môi trường muối nóng chảy.

15.1 Nguồn sai số trong phân hủy và hòa tan mẫu

Một vài nguồn sai số thường gặp trong phân hủy mẫu. Nguồn sai số này làm giới hạn độ chính xác của phép phân tích được thực hiện. Những nguồn sai số như thế được dẫn ra dưới đây:

15.1.1 Sự hòa tan không hoàn toàn các chất cần phân tích

Phép xử lý mẫu lý tưởng là phép xử lý hòa tan hoàn toàn mẫu, bởi vì mọi cố gắng để tách định lượng chất cần phân tích từ bã không tan thường không thành công, do một phần chất cần phân tích còn lại bên trong phần không tan của mẫu.

15.1.2 Sự mất đi một phần chất cần phân tích do bay hơi

Một điều quan trọng cần chú ý khi hòa tan mẫu là một phần chất cần phân tích có khả năng bị bay hơi. Ví dụ như CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2Se , H_2Te thường bị bay hơi khi hòa tan mẫu trong axit mạnh, nhưng ngược lại amoniac lại thường mất khi sử dụng thuốc thử bazơ. Một cách tương tự, axit fluoric phản ứng với silicat và các hợp chất chứa bo tạo thành hợp chất bay hơi florua. Các dung môi oxi hóa thường gây ra sự bay hơi clo, brom, iot. Các dung môi khử có thể dẫn tới sự bay hơi các hợp chất như asin, photphin, stibin.

Một số nguyên tố tạo thành các clorua bay hơi nên bị mất một phần hay hoàn toàn từ các dung dịch axit clohidric nóng. Những hợp chất đó là: thiếc (IV), gecmani (IV), antimon (III), asen (III), thủy ngân (II) clorua. Những oxiclорua của selen và telua cũng bị bay hơi đến một mức độ nào đó từ dung dịch axit clohidric nóng. Sự có mặt của ion clorua trong dung dịch axit sunfuric hoặc pecloric đậm đặc và nóng có thể làm mất do bay hơi bismut, mangan, tali, molypden, vanadi và crom.

Axit boric, axit nitric và các axit halogen đều bị mất từ các dung dịch nước đun sôi. Các oxit bay hơi như tetraoxit osmi, ruteni, heptaoxit ruteni cũng có thể bị mất từ các dung dịch axit nóng.

15.1.3 Đưa chất bản dung môi vào chất cần phân tích

Thông thường khối lượng của dung môi cần thiết để hòa tan một mẫu phải dư hơn khối lượng mẫu hàng chục hoặc hàng trăm lần. Kết quả là, chất cần phân tích tồn tại trong dung môi ngay cả khi chỉ có nồng độ thấp cũng có thể gây sai số đáng kể, đặc biệt là khi chất cần phân tích chỉ có hàm lượng vết trong mẫu.

15.1.4 Đưa chất bản từ phản ứng của dung môi với thành bình vào mẫu

Nguồn sai số đó thường gặp khi phân hủy mẫu, ví dụ như nung chảy ở nhiệt độ cao. Hơn nữa, nguồn sai số đó lại trở thành mối quan tâm đặc biệt trong phân tích lượng vết.

15.2 Phân hủy mẫu bằng axit vô cơ trong bình mở

Hầu hết các thuốc thử dùng để phân hủy các mẫu phân tích vô cơ trong bình mở là các axit vô cơ (amoniac và các dung dịch nước của hidroxit kim loại kiềm ít được sử dụng hơn). Thông thường, huyền phù của mẫu trong axit được đun nóng bằng ngọn lửa hoặc bằng một

bản kim loại nóng cho đến khi sự hoà tan mẫu được thực hiện hoàn toàn được biểu thị bằng sự biến mất của pha rắn. Nhiệt độ phân hủy là điểm sôi (hoặc phân hủy) của thuốc thử axit.

15.2.1 Axit clohidric

Axit clohidric đậm đặc là một dung môi tốt nhất cho các mẫu vô cơ nhưng chỉ được ứng dụng hạn chế để phân hủy các vật liệu hữu cơ. Axit này được sử dụng rộng rãi để hòa tan nhiều oxit kim loại cũng như các kim loại dễ bị oxi hóa hơn hydro và thường là dung môi cho các oxit tốt hơn các axit oxi hóa. Nồng độ của axit clohidric đặc khoảng 12 M, nhưng khi bị đun nóng, hydro clorua bị mất đi cho tới khi còn lại một dung dịch 6 M sôi hằng định (điểm sôi khoảng 110°C).

15.2.2 Axit nitric

Axit nitric đặc và nóng là một chất oxi hóa mạnh, hòa tan tất cả các kim loại thông thường, trừ nhôm và crom trở thành thụ động với thuốc thử do sự tạo thành oxit trên bề mặt. Khi những hợp kim chứa thiếc, vonfram hoặc antimon được xử lý bằng thuốc thử nóng, những oxit hydrat hóa ít tan, ví dụ như $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được tạo thành. Sau khi làm đông tụ, có thể tách các hợp chất keo này khỏi các hợp chất của các kim loại khác bằng cách lọc.

Axit nitric nóng riêng một mình, hoặc với hỗn hợp các axit khác và các chất oxi hóa khác như hydro peoxit và brom được sử dụng rộng rãi để phân hủy các mẫu hữu cơ trước khi xác định hàm lượng vết kim loại. Quá trình phân hủy đó được gọi là sự tro hóa ướt, làm biến đổi mẫu hữu cơ thành cacbon đioxit và nước. Nếu không thực hiện trong bình đóng kín, các nguyên tố phi kim như halogen, lưu huỳnh và nitơ sẽ bị mất đi hoàn toàn hay một phần do bay hơi.

15.2.3 Axit sunfuric

Nhiều vật liệu bị phân hủy và hòa tan bằng axit sunfuric đặc nóng nhờ tính hiệu quả của nó như một dung môi ở điểm sôi cao (khoảng 340°C). Hầu hết các hợp chất hữu cơ bị dehidrat hóa và oxi hóa ở nhiệt độ đó và sau đó lại bị loại trừ khỏi mẫu ở dạng cacbon đioxit và nước nhờ phép xử lý tro hóa ướt đó. Hầu hết các kim loại và nhiều hợp kim bị hòa tan bằng axit nóng này.

15.2.4 Axit pecloric

Axit pecloric đặc nóng, một chất oxi hóa có hiệu quả mạnh, hòa tan được một số hợp kim sắt và thép không gỉ là những chất không hòa tan được trong những axit vô cơ khác. Cần đặc biệt chú ý khi sử dụng hóa chất này vì tính gây nổ tiềm tàng của nó. Axit đặc lạnh không gây nổ, axit loãng nóng cũng không gây nổ. Nổ mạnh xảy ra khi axit pecloric đặc nóng tiếp xúc

với các vật liệu hữu cơ dễ bị oxi hóa. Vì tính chất đó nên axit pecloric chỉ được đun nóng trong những cái chup đặc biệt.

Trên nhãn chai axit pecloric thường ghi hàm lượng từ 60% đến 72%. hỗn hợp sôi hằng định (72,4% HClO₄) thu được ở 203°C.

15.2.5 Các hỗn hợp oxi hóa

Đôi khi có thể tro hóa ướt nhanh hơn bằng cách sử dụng hỗn hợp axit hoặc có thể thêm các chất oxi hóa vào một axit vô cơ. Cường thủy là một hỗn hợp gồm 3 thể tích axit clohidric đặc trộn với một thể tích axit nitric đặc. Thêm brom hoặc hidro peoxit vào axit vô cơ thường nâng cao được hoạt tính của dung môi và thúc đẩy sự oxi hóa các vật liệu hữu cơ trong mẫu. Hỗn hợp của axit nitric và pecloric cũng có lợi cho mục đích đó nhưng ít nguy hiểm hơn so với axit pecloric được dùng riêng biệt. Tuy vậy, với hỗn hợp này cũng cần chú ý tránh sự bay hơi của toàn bộ axit nitric trước khi sự oxi hóa các vật liệu hữu cơ xảy ra hoàn toàn. Sự giải thích một cách rõ ràng là cần thiết và những thiệt hại sẽ là tất yếu do những thiếu sót trong tuân thủ biện pháp đề phòng.

15.2.6 Axit fluoric

Ứng dụng chủ yếu của axit fluoric là để phân hủy quặng silicat và các khoáng liệu dùng để phân tích các chất khác ngoài silic đioxit. Trong phép xử lý đó, silic được tách ra ở dạng tetrafluorua. Sau khi phép phân hủy đã hoàn thành, lượng axit fluoric dư được tách ra bằng cách làm bay hơi nhờ axit sunfuric hoặc axit pecloric. Tách hoàn toàn axit fluoric là rất cần thiết, để đảm bảo cho phép phân tích thành công bởi vì ion florua phản ứng với một số cation tạo thành phức bền gây cản trở cho việc xác định các ion này. Ví dụ, kết tủa nhôm (dưới dạng Al₂O₃.xH₂O) bằng amoniac rất không hoàn toàn nếu ion florua có mặt dù chỉ ở lượng nhỏ. Thông thường, sự loại bỏ những lượng vết cuối cùng của ion florua khỏi mẫu là rất khó khăn nên thời gian tiêu phí cho động tác nói trên chính là lời phủ nhận đặc tính vô cùng hấp dẫn của axit fluoric trong chức năng làm dung môi cho silicat.

Axit fluoric được dùng cùng với các axit khác để hòa tan những thép khó tan trong các dung môi khác.

Vì axit fluoric rất độc nên cần hòa tan mẫu và làm bay hơi để loại bỏ thuốc thử trong một cái chup được thông hơi tốt. Axit fluoric gây ra những tổn thất nghiêm trọng, tạo ra vết thương đau đớn khi tiếp xúc với da. Tác dụng của nó có thể không rõ ràng tới hàng giờ sau khi ở trần. Nếu axit tiếp xúc với da cần rửa ngay vùng bị tác dụng bằng lượng nước lớn. Xử lý bằng dung dịch canxi loãng để kết tủa ion florua cũng có tác dụng tốt.

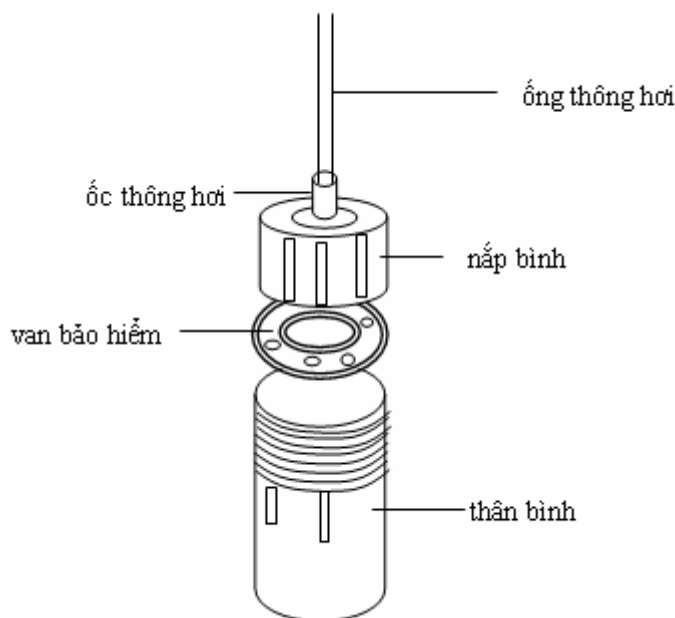
15.3 Phân hủy bằng vi sóng

Sử dụng lò vi sóng để phân hủy cả mẫu vô cơ và hữu cơ đã được đề nghị lần đầu tiên giữa những năm 70 và đến nay nó đã trở thành một phương pháp quan trọng để phân hủy

mẫu. Sử dụng vi sóng có thể ở dạng bình đóng và dạng bình mở, nhưng dạng bình đóng được ưa chuộng hơn vì áp suất cao hơn và do đó nhiệt độ cũng cao hơn. Những bàn luận của chúng ta chủ yếu tập trung vào vấn đề phân hủy mẫu bằng vi sóng trong bình đóng.

Một trong những tiên bộ chủ yếu của phân hủy vi sóng so với các phương pháp thông thường khác như sử dụng ngọn lửa hoặc bản kim loại được nung nóng là tốc độ. Ví dụ như, phân hủy vi sóng thậm chí những mẫu khó phân hủy có thể được hoàn tất trong 5 đến 10 phút. Ngược lại, để có được những kết quả như trên phải cần nhiều giờ khi thực hiện bằng cách đốt trên ngọn lửa hoặc trên bản kim loại được nung nóng. Sự khác nhau về tốc độ phân hủy mẫu của 2 phương pháp nêu trên là do cơ chế và dạng năng lượng được chuyển tới mẫu của chúng khác nhau. Trong phương pháp thông thường, nhiệt được chuyển tới nhờ tính dẫn nhiệt. Bình được sử dụng trong phương pháp này thường có độ dẫn nhiệt kém nên cần thời gian để nung nóng bình và sau đó mới chuyển nhiệt tới dung dịch cũng bằng độ dẫn nhiệt. Hơn nữa, do sự đối lưu trong dung dịch nên chỉ một phần nhỏ của dung dịch có được nhiệt độ của bình và tình hình cũng như vậy ở tại điểm sôi của dung dịch. Ngược lại, năng lượng vi sóng được chuyển trực tiếp tới toàn bộ các phân tử của dung dịch gần như cùng một lúc, không có giai đoạn đốt nóng bình. Như vậy là, toàn bộ dung dịch đạt tới điểm sôi rất nhanh.

Như đã nhận xét trước đây, thuận lợi của việc sử dụng bình đóng kín để phân hủy vi sóng là có được nhiệt độ cao hơn do áp suất tăng lên. Thêm vào đó, vì tránh được mất mát do bay hơi nên lượng thuốc thử cần thiết ít hơn và do đó giảm được tác dụng cản trở do tạp chất của thuốc thử gây nên. Một thuận tiện nữa của việc phân hủy loại này là, các hợp phần bay hơi của mẫu hầu như không bị mất. Cuối cùng, phân hủy vi sóng trong bình đóng kín thường dễ dàng tự động hóa nên giảm được thời gian cho việc chuẩn bị mẫu phân tích.



Hình 15.1

Bình điều chỉnh áp suất để phân hủy mẫu bằng vi sóng

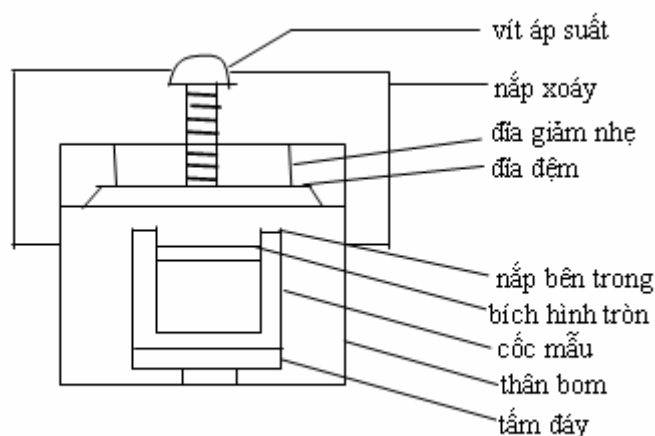
15.4.3 Bình phân hủy mẫu có điều chỉnh áp suất

Bình đun mẫu bằng vi sóng được chế tạo bằng vật liệu bền, vi sóng dễ truyền qua. Những vật liệu này cũng cần phải bền nhiệt và chịu được tác dụng của các axit thường dùng để phân hủy mẫu. Teflon là vật liệu gần như lý tưởng đối với nhiều axit thường dùng để hòa tan mẫu. Teflon có điểm nóng chảy khoảng 300°C , không bị một axit thông thường nào tác dụng, cho vi sóng xuyên qua rất dễ dàng. Nhưng axit sunfuric và axit photphoric đều có điểm sôi cao hơn điểm chảy của teflon nên cần phải kiểm tra nhiệt độ rất cẩn thận trong quá trình phân hủy. Đối với các axit này, bình thạch anh hoặc bình thủy tinh bosilicat đôi khi được sử dụng để thay thế cho bình teflon. Nhưng bình silicat có bất lợi là bị axit fluoric tác dụng - một axit thường dùng để phân hủy silicat và các hợp kim chịu nhiệt.

Trên hình 15.1 là sơ đồ bình phân hủy mẫu đóng kín, tiện lợi có bán ở thị trường, được thiết kế để dùng trong lò vi sóng.

15.4.3 Bình vi sóng áp suất cao

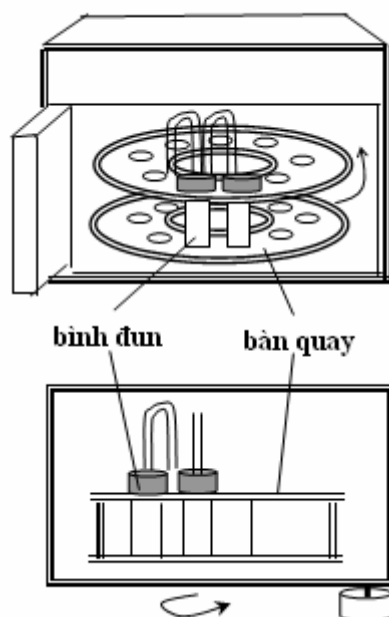
Trên hình 15.2 dẫn ra sơ đồ bom vi sóng có bán ở thị trường, được thiết kế để dùng ở 80 atm hoặc 10 lần áp suất có thể chịu đựng được của bình có điều chỉnh áp suất đã được mô tả trên đây. Nhiệt độ tối đa được khuyến cáo với thiết bị này là 250°C . Thành của thân bom được chế tạo bằng vật liệu cao phân tử nên vi sóng truyền qua dễ dàng. Sự phân hủy được thực hiện trong một cái chén teflon đặt trong thân bom. Bom vi sóng liên kết một vòng teflon trong rãnh của nắp nằm đối diện với một khe hẹp thông ra bên ngoài và nắp có mang vỏ chống tỏa nhiệt được xoáy chặt vào vị trí đặt. Khi áp suất quá lớn, vòng teflon bị biến dạng và áp suất dư, sau đó sẽ nén lên đĩa đệm, cho phép khí thoát ra môi trường xung quanh. Khi điều đó xảy ra, mẫu có thể bị nguy hiểm. Có thể xét đoán phỏng chừng áp suất bên trong bom bằng khoảng cách của ốc áp suất nhô lên khỏi nắp. Bom vi sóng rất hay được sử dụng để hòa tan các vật liệu chịu nhiệt cao bởi vì các vật liệu này bị hòa tan một phần trong bình áp suất có điều chỉnh đã được trình bày trên đây.



Hình 15.2

Bom phân hủy vi sóng áp suất cao

15.4.3 Lò vi sóng

**Hình 15.3**

Lò vi sóng được thiết kế để sử dụng cho 12 bình

Trên hình 15.3 giới thiệu sơ đồ lò vi sóng được thiết kế để đun cùng một lúc 12 bình áp suất có điều chỉnh đã được trình bày ở mục 15.3.1. Các bình được đặt trong giá quay, quay liên tục 360° sao cho năng lượng trung bình cấp cho mỗi bình là đồng nhất.

15.4.3 Lò thiêu vi sóng

Gần đây lò thiêu vi sóng đã được phát triển để thực hiện nung chảy và tro hóa khô mẫu chứa một lượng lớn vật liệu hữu cơ. Lò thiêu vi sóng bao gồm một buồng nhỏ được xây dựng bằng cacbua silic và được bao phủ bằng thạch anh cách điện. Khi vi sóng được tập trung cho buồng đó, nhiệt độ đạt tới 1000°C trong 2 phút. Sự thuận lợi của lò loại này so với lò mufo truyền thống là đạt tới nhiệt độ cao nhanh chóng. Ngược lại, khi dùng lò mufo thông thường phải thao tác liên tục nên cần có thời gian lò mới đạt tới nhiệt độ cần có. Hơn nữa, ở lò thiêu vi sóng không có tắt dần, không có nung nóng cuộn dây hoặc thanh nung như trong các lò mufo thông thường. Cuối cùng là, người điều chỉnh lò không cần phải điều chỉnh nhiệt độ khi

đưa mẫu vào và khi lấy mẫu ra khỏi lò. Điểm bất lợi của lò thiêu vi sóng là thể tích được nung nóng nhỏ, chỉ thích hợp với chén nung có kích thước thông thường.

15.4.3 Sử dụng phân hủy vi sóng trong bình đóng kín

Trong 20 năm cuối của thế kỷ XX xuất hiện hàng trăm công trình đã sử dụng bình đóng kín để phân hủy mẫu trong lò vi sóng với các thuốc thử đã được dẫn ra ở mục 15.2. Những ứng dụng này được chia làm 2 loại:

1. Phân hủy oxi hóa các mẫu hữu cơ và sinh vật (tro hóa ướt).
2. Phân hủy các chất vô cơ chịu nhiệt thường gặp trong công nghệ.

Trong cả 2 trường hợp, kỹ thuật mới này đã thay thế các phương pháp truyền thống cũ bởi vì tiết kiệm được thời gian, công sức và có hiệu quả kinh tế cao.

15.4 Phương pháp đốt cháy để phân hủy các mẫu hữu cơ

15.4.1 Đốt cháy trên ngọn lửa mở (tro hóa khô)

Phương pháp đơn giản nhất để phân hủy một mẫu hữu cơ trước khi xác định các cation có trong mẫu là đốt mẫu trong một cái đĩa hoặc chén nung mở cho tới khi toàn bộ vật liệu chứa cacbon bị oxi hóa hoàn toàn đến cacbon đioxit. Đốt đến nóng đỏ thường là điều kiện để oxi hóa hoàn toàn. Phân tích các hợp chất không bay hơi được thực hiện bằng cách hòa tan cặn còn lại. Nhưng thường vẫn xảy ra một sự thật, không chắc chắn thu được hoàn toàn những nguyên tố không bay hơi từ các mẫu tro hóa khô. Kết quả cũng có thể bị mất đi một phần nhỏ do bị cuốn đi những hạt mẫu rất mịn trong vòng đối lưu vòng quanh chén nung. Thêm vào đó, những hợp chất kim loại bay hơi có thể bị mất trong quá trình đốt cháy. Ví dụ như, đồng, sắt, vanadi có thể bị bay hơi khi mẫu chứa các hợp chất porphyrin bị tro hóa.

Mặc dù tro hóa khô là phương pháp đơn giản nhất để phân hủy các hợp chất hữu cơ nhưng lại thường là phương pháp ít tin cậy nhất. Phương pháp này sẽ không được ứng dụng nếu như không có những thí nghiệm chứng tỏ khả năng ứng dụng của phương pháp cho loại mẫu cần được phân tích.

15.4.2 Phương pháp đốt trong ống

Những hợp phần cơ sở quan trọng và thông thường của các hợp chất hữu cơ được chuyển thành các sản phẩm khí khi nhiệt phân mẫu ở điều kiện có đủ oxi. Với những thiết bị thích hợp có thể thu định lượng các hợp chất bay hơi đó và chuyển chúng thành dạng thích hợp để phân tích những nguyên tố được quan tâm. Phân hủy nhiệt thường được thực hiện trong ống nhiệt phân bằng thủy tinh hoặc thạch anh có dòng khí mang đi qua. Dòng khí đó chuyển các sản phẩm bay hơi đến những phần của thiết bị mà ở đó các sản phẩm này được tách ra và giữ

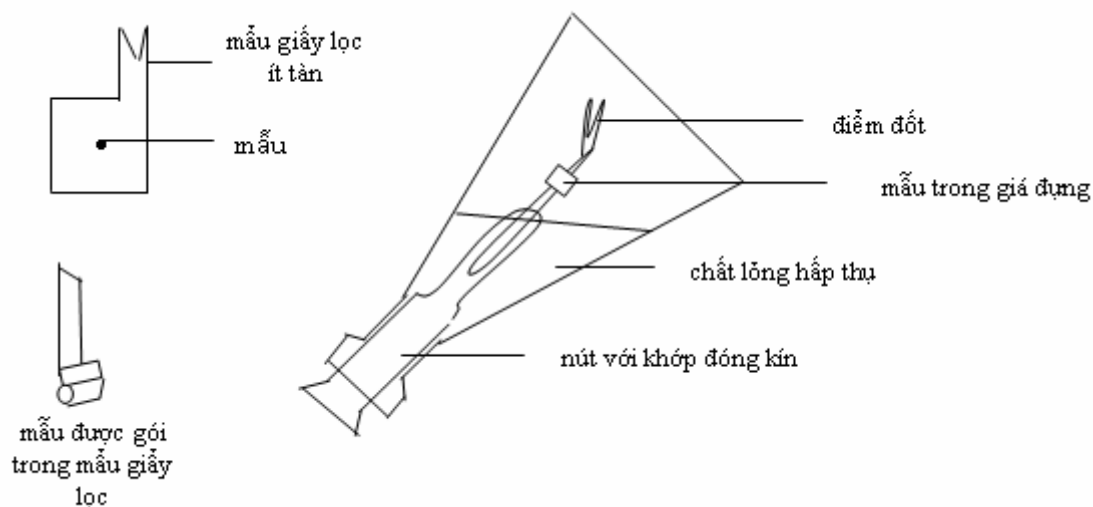
lại để đo. Có thể sử dụng khí mang như là thuốc thử oxi hóa. Các nguyên tố được chấp nhận cho loại xử lý này là cacbon, hiđro, nitơ, halogen, lưu huỳnh và oxi.

Ngày nay, máy phân tích ống thiêu nhiệt tự động rất tiện dụng để xác định hoặc là cacbon, hiđro và nitơ hoặc là hidrocarbon và oxi trong một mẫu đơn giản. Thiết bị không đòi hỏi sự chú ý của người thao tác và phép phân tích được hoàn thành trong thời gian ít hơn 15 phút. Trong máy phân tích loại này, mẫu được thiêu cháy trong dòng heli và oxi chuyển qua trên xúc tác oxi hóa là hỗn hợp bạc vanadat và bạc tungstat. Halogen và lưu huỳnh được chuyển tới cùng với gói muối bạc. Một gói đồng được nung nóng được đặt ở cuối bộ phận thiêu nhiệt chuyển động để khử oxi và chuyển nitơ oxit thành nitơ. Khí ra là một hỗn hợp gồm nước, cacbon đioxit, nitơ và heli được thu thập lại trong một bình cầu thủy tinh. Phân tích hỗn hợp này được hoàn thành nhờ 3 phép đo độ dẫn nhiệt. Phép đo thứ nhất được thực hiện trên hỗn hợp còn nguyên vẹn, phép đo thứ hai được thực hiện trên hỗn hợp sau khi đã tách nước bằng cách cho hỗn hợp khí đi qua thuốc thử dehidrat hóa và phép đo thứ ba được thực hiện trên hỗn hợp sau khi cacbon đioxit được loại trừ bằng một chất hấp thụ. Mối quan hệ giữa độ dẫn nhiệt và nồng độ là tuyến tính và độ dốc của đường biểu diễn đối với mỗi hợp phân được xác định bằng cách chuẩn hóa nhờ một hợp chất tinh khiết, ví dụ như axetanlinid.

15.4.3 Thiêu nhiệt với oxi trong bình chứa đóng kín

Phương pháp phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ nhờ sự thiêu nhiệt với oxi trong bình đóng kín là phương pháp khá tin cậy. Các sản phẩm phản ứng được hấp thụ trong một dung môi thích hợp trước khi bình phản ứng được mở ra. Sau đó, các sản phẩm được phân tích bằng các phương pháp thông thường.

Một thiết bị đơn giản rất đáng chú ý để thực hiện sự oxi hóa như vậy đã được Schöniger đề nghị (hình 15.4). Thiết bị là một bình thành dày có thể tích từ 300 – 1000 ml, miệng khít với một nút thủy tinh tròn. Gắn vào nút là một cái rổ bằng lưới platin rất mịn dùng để giữ từ hai đến 200 mg mẫu. Nếu chất cần phân tích là chất rắn, sẽ được gói trong một mẫu giấy lọc ít tàn cặn theo hình được dẫn ra trên hình 15.4. Nếu mẫu là chất lỏng, sẽ được cân trong chén gelatin và sau đó gói lại theo cách tương tự. Đuôi của tờ giấy được dùng làm điểm đốt cháy.



Hình 15.4

Thiết bị thiêu nhiệt Schöniger

Một thể tích nhỏ dung dịch chất hấp thụ (thường là natri cacbonat) được cho vào bình và không khí trong bình được thay bằng oxi. Sau khi đốt cháy đuôi mẫu giấy lọc, nhanh chóng đóng kín bình và lộn ngược bình để ngăn cản sản phẩm oxi hóa bay hơi thoát ra ngoài. Thông thường phản ứng xảy ra nhanh và được xúc tác bởi lưới platin bao quanh mẫu. Trong bước đốt cháy, bình phải được che đậy cẩn thận để giảm đến cực tiểu nguy cơ bị nổ.

Sau khi làm lạnh, lắc bình cẩn thận rồi tháo máy, rửa mặt bên trong của bình đến sạch. Phép phân tích được thực hiện trên dung dịch thu được. Quy trình sẽ được áp dụng để phân tích halogen, lưu huỳnh, photpho, flo, asen, bo, cacbon và những kim loại khác trong hợp chất hữu cơ.

15.5 Phân hủy các vật liệu vô cơ bằng chất nung chảy

Một số chất thông thường như silicat, oxit vô cơ và một số ít hợp kim sắt, chỉ bị hòa tan một cách chậm chạp bằng tất cả các phương pháp đã bàn luận trên đây. Trong trường hợp như vậy phải cầu cứu tới môi trường muối nóng chảy. Trong phương pháp này, mẫu được trộn với muối kim loại kiềm (được gọi là chất nung chảy) và sau đó cho hỗn hợp nung chảy đã được làm nguội tác dụng với nước để tạo thành các sản phẩm tan trong nước. Các chất nung chảy phân hủy hầu hết các chất ở nhiệt độ cao, từ 300 đến 1000°C, và tiếp xúc với mẫu ở nồng độ cao.

Khi có khả năng nên tránh dùng chất chảy do có nguy cơ gây bất lợi khi sử dụng chúng. Ví dụ như, gây nhiễm bản mẫu do có tạp chất trong chất chảy. Sự nhiễm bản trở nên trầm trọng hơn do lượng tương đối lớn của chất chảy (ít nhất 10 lần lớn hơn trọng lượng mẫu) cần phải có mối đảm bảo nung chảy thành công. Hơn nữa, dung dịch nước thu được khi hòa tan mẫu nóng chảy có hàm lượng muối cao có thể gây những khó khăn trong những bước tiếp

theo của phép phân tích. Thêm vào đó, nhiệt độ cao cần thiết cho nung chảy sẽ làm tăng nguy cơ mất do bay hơi. Cuối cùng, chén nung để thực hiện nung chảy gần như chắc chắn bị tấn công đến một mức độ nào do nung chảy và một lần nữa nhiệm vụ mẫu là kết quả.

15.5.1 Thực hành nung chảy

Trộn mẫu ở dạng bột rất mịn với khoảng 10 lần dư chất chảy. Trộn mẫu và chất chảy thường được thực hiện trong chén nung để sau đó nung chảy. Thời gian cần thiết cho quá trình nung chảy từ vài phút đến vài giờ. Khi thu được khối nóng chảy trong suốt là dấu hiệu chứng tỏ sự phân hủy đã hoàn thành mặc dù điều kiện đó thường không phải luôn rõ ràng.

Khi sự nóng chảy đã hoàn thành, làm lạnh chậm sản phẩm thu được. Ngay trước khi mở nắp cần phải xoay trộn chén để phân bố chất rắn nóng chảy trên thành chén một lớp mỏng để lấy ra.

15.5.2 Các loại chất nung chảy

Loại trừ một ít ngoại lệ, các chất nung chảy thường được sử dụng trong phân tích là các hợp chất của kim loại kiềm, cacbonat, hidroxit, peoxit và borat. Kim loại kiềm là chất nung chảy bazơ, chúng hòa tan các vật liệu axit. Các chất nung chảy axit là pyrosunfat, florua và oxit bo. Nếu cần chất nung chảy oxi hóa, có thể dùng natri peoxit. Cũng có thể dùng lượng nhỏ nitrat hoặc clorat kim loại kiềm trộn với natri cacbonat làm chất nung chảy. Tính chất của các chất nung chảy phổ biến được tóm tắt trong bảng 15.1.

Natri cacbonat: Có thể phân hủy silicat và các vật liệu chịu nhiệt khác bằng cách nung đến nhiệt độ từ 1000 đến 1200°C với natri cacbonat. Phép xử lý nói chung có thể làm biến đổi các hợp phần cation của mẫu thành cacbonat axit tan hoặc oxit; các hợp phần phi kim được chuyển thành muối natri tan. Nung chảy cacbonat được thực hiện bình thường trong chén platin.

Kali pyrosunfat: Kali pyrosunfat là chất nung chảy axit mạnh, được sử dụng một cách đặc biệt để hòa tan những kim loại rất khó tan. Các phép nung chảy với thuốc thử này được thực hiện ở khoảng 400°C; ở nhiệt độ này sự biến chuyển chậm của kali pyrosunfat xảy ra như sau:



Có thể điều chế kali pyrosunfat bằng cách nung kalihidro sunfat:



Liti metaborat: Liti metaborat LiBO_2 được dùng riêng hoặc hỗn hợp với liti tetraborat được sử dụng nhiều để hòa tan silicat chịu nhiệt, các khoáng liệu nhôm, đặc biệt là cho phân tích hấp thụ AAS và phát xạ tia X. Thông thường, phép nung chảy được thực hiện trong chén graphite hoặc platin ở khoảng 900°C. Khối thủy tinh sinh ra do làm lạnh hỗn hợp nóng chảy có thể được sử dụng trực tiếp để đo huỳnh quang tia X. Cũng có thể hòa tan hỗn hợp nóng chảy

sau khi làm lạnh bằng các axit vô cơ. Sau khi dung dịch của hỗn hợp nóng chảy được làm bay hơi đến khô với metyl ancol và metyl borat B(OCH₃) được cất để loại bỏ.

Bảng 15 Các chất nung chảy phổ biến

Chất nung chảy	Điểm chảy, (°C)	Loại chén dùng để nung chảy	Loại chất phân hủy các chất
Na ₂ CO ₃	851	Pt	Silicat và các mẫu chứa silic, các mẫu chứa nhôm, các photphat và sunfat ít tan
Na ₂ CO ₃ + một thuốc thử oxi hóa như KNO ₃ , KClO ₃ hoặc Na ₂ O ₂	–	Pt (không dùng với Na ₂ O ₂) Ni	Các mẫu đòi hỏi môi trường oxi hóa. Ví dụ như, các mẫu chứa S, Ag, Sb, Cr ...
LiBO ₂	849	Pt, Au, than thủy tinh	Chất nung chảy bazơ mạnh cho silicat, hầu hết các khoáng liệu, gỉ sắt, gốm.
NaOH hoặc KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Chất nung chảy bazơ mạnh cho silicat, cacbua silic và một số khoáng liệu (hạn chế chủ yếu là độ tinh khiết của thuốc thử).
Na ₂ O ₂	Bị phân hủy	Fe, Ni	Các chất chảy oxi hóa bazơ mạnh cho các sunfua, các hợp kim của Fe, Ni, Cr, Mo, W và Li không tan trong axit, các hợp kim platin, các khoáng liệu của Cr, Sn, Zn.
K ₂ S ₂ O ₇	30	Pt, sứ	Chất chảy cho axit cho oxit ít tan và các chất mẫu chứa oxit
B ₂ O ₃	577	Pt	Chất chảy axit cho silicat và oxit để xác định các kim loại kiềm.
CaCO ₃ + NH ₄ Cl	–	Ni	Chất chảy nung hỗn hợp là CaO và CaCl ₂ được sử dụng để phân hủy silicat cho mục đích phân tích kim loại kiềm.

Chương 16

Loại bỏ các tác dụng cản trở

Mỗi tác dụng cản trở nào trong hóa phân tích cũng làm nảy sinh một hợp chất trong nền mẫu, hoặc là sinh ra tín hiệu không thể phân biệt được với tín hiệu của chất cần phân tích hoặc là làm giảm tín hiệu phân tích. Chỉ trong một số rất ít trường hợp, tín hiệu phân tích đặc trưng đến mức không bị ảnh hưởng của tác dụng cản trở. Còn hầu hết các phương pháp phân tích đều đòi hỏi một hoặc một số bước ban đầu để loại bỏ các hiệu ứng cản trở.

Có hai phương pháp tổng quát rất có ích cho việc xử lý các tác dụng cản trở. Đầu tiên là sử dụng thuốc thử cản trở vô hiệu hóa chất cản trở hoặc liên kết với chất cản tạo thành hợp chất mới ít đóng góp vào hoặc ít làm giảm tín hiệu của chất cần phân tích. Rõ ràng là, thuốc thử cản phải không ảnh hưởng đến tính chất của chất cần phân tích nhiều. Ví dụ như, dùng ion florua để ngăn cản sắt (III) cản trở phép đo iot xác định đồng (II). Ở đây tác dụng cản trở của ion florua là do xu hướng tạo phức rất mạnh của nó với sắt (III) nhưng không tạo phức với Cu(II) gây ra. Kết quả là thế điện cực của cặp Fe(III)/Fe(II) giảm xuống, tạo ra điều kiện chỉ có các ion Cu(II) trong mẫu oxi hóa iodua thành iot.

Cách xử lý tác dụng cản trở thứ hai là, chuyển hóa hoặc chất cần phân tích hoặc chất gây cản trở vào pha tách để tách riêng ra. Trong chương này chúng ta chỉ đề cập tới các phương pháp tách cổ điển, được sử dụng trước khi dùng phương pháp sắc ký.

Bản chất của quá trình tách

Tất cả mọi quá trình tách đều có một cơ sở chung là sự phân bố các cấu tử trong một hỗn hợp giữa hai pha và sau đó có thể tách biệt một cách máy móc. Nếu tỉ số về lượng của một cấu tử riêng biệt trong các pha (tỉ số phân bố) khác nhau lớn với tỉ số đó của một cấu tử khác thì phương pháp tách hai cấu tử có thể thực hiện được. Chắc chắn rằng, độ phức tạp của phương pháp tách phụ thuộc vào độ lớn của sự khác nhau giữa các tỉ số phân bố. Khi sự khác nhau lớn, đủ đảm bảo cho một quá trình đơn giai đoạn xảy ra. Ví dụ như, kết tủa bằng ion bạc là hoàn toàn thích hợp để tách clorua khỏi nhiều anion khác bởi vì khi dư ion bạc, tỉ số lượng ion clorua trong pha rắn và trong pha nước là rất lớn so với các tỉ số khác, ví dụ như đối với ion nitrat, peclorat là rất gần với số không.

Một tình huống phức tạp hơn thường xảy ra khi tỉ số phân bố đối với một cấu tử gần với số không như trong ví dụ dẫn ra trên đây nhưng tỉ số đó đối với một cấu tử khác lại không lớn. Trong trường hợp này cần một quá trình đa giai đoạn. Ví dụ như uran (VI) có thể bị

chiết vào ete từ một dung dịch axit nitric trong nước. Mặc dù rằng, tỉ số phân bố hợp thức duy nhất với phép chiết đơn, tuy nhiên uran (VI) vẫn có thể bị tách định lượng bằng phép chiết lặp, hoặc một cách triệt để hơn, chiết dung dịch nước bằng một phần ete mới.

Khi các tỉ số phân bố của hai chất cần tách biệt đều cùng lớn hơn số không và gần nhau về giá trị, cần phải sử dụng những quy trình phức tạp nhất, nghĩa là kỹ thuật phân đoạn nhiều giai đoạn như sắc ký. Kỹ thuật phân đoạn dựa trên sự khác nhau về hệ số phân bố của chất tan. Có hai yếu tố có giá trị tăng cường hiệu suất tách phân đoạn. Thứ nhất là, số lần phân đoạn xuất hiện giữa hai pha được tăng lên nhiều. Thứ hai là, sự phân bố xuất hiện giữa các phần mới của hai pha. Chiết triệt để khác phân đoạn ở chỗ là những phần mới của chỉ một pha xuất hiện pha ở chỗ cũ.

Tách bằng kết tủa

Muốn tách bằng kết tủa, sự khác nhau về độ tan của chất cần phân tích và chất gây cản trở phải lớn. Cơ sở lý thuyết của phương pháp tách loại này là những tính toán độ tan, đã được dẫn ra ở chương 5. Đáng tiếc là có một số yếu tố cản trở sử dụng thành công phương pháp kết tủa để tách. Ví dụ như, hiện tượng cộng kết đã được đề cập tới ở mục 7.2.4 có thể gây nhiễm bẩn mạnh kết tủa do một hợp phần bất thường nào đó ngay cả khi độ tan của sản phẩm nhiễm bẩn không lớn. Hơn nữa, tốc độ tạo thành kết tủa của một kết tủa khác cũng có khả năng nhưng lại quá chậm sẽ có lợi cho sự tách biệt. Cuối cùng, khi kết tủa tạo thành ở dạng keo huyền phù, sự keo tụ có thể khó khăn và chậm, đặc biệt là khi có ý định tách lượng nhỏ của pha rắn. Nhiều thuốc thử tạo kết tủa đã được ứng dụng để tách định lượng các chất vô cơ. Một số thuốc thử phổ biến và được sử dụng thành công nhất sẽ được trình bày ở các mục dưới đây.

16.2.1 Tách dựa trên sự kiểm tra độ axit

Có sự cách biệt rất lớn về độ tan của hidroxit, hidrat oxit và các nguyên tố trong axit. Hơn nữa, nồng độ của ion hydro hoặc ion hidroxyl có thể dao động với hệ số 10 hoặc lớn hơn và có thể giữ được ổn định bằng cách sử dụng các dung dịch đệm. Hệ quả là, nhiều cách tách dựa trên sự kiểm tra pH tỏ ra có hiệu quả. Có thể phân chia chúng thành 3 loại:

1. Các cách tách được thực hiện trong dung dịch axit mạnh có nồng độ tương đối cao.
2. Các cách tách được thực hiện trong các dung dịch đệm ở các giá trị pH trung bình.
3. Các cách tách được thực hiện trong các dung dịch natri hoặc kali hidroxit đậm đặc.

Bảng 16.1 Các cách tách dựa trên kiểm tra độ axit

Thuốc thử	Các hợp chất tạo thành kết tủa	Các chất không bị kết tủa
HNO ₃ đặc, nóng	Oxit của W(VI), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(V)	Hầu hết các ion kim loại khác
Dung dịch đậm NH ₃ /NH ₄ Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Kiềm và kiềm thổ Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Dung dịch đậm CH ₃ COOH/NH ₄ CH ₃ COO ⁻	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Các ion mang điện tích 2+ phổ biến
NaOH/Na ₂ O ₂	Fe(III), hầu hết các ion kim loại mang điện tích 2+, đất hiếm	Zn(II), Al(III), Cr(VI), V(V), U(VI)

16.2.2 Tách bằng sunfua

Ngoài các ion kim loại kiềm và kiềm thổ, hầu hết các cation đều tạo thành các sunfua ít tan; độ tan của các sunfua lại khác nhau rất lớn. Có thể kiểm tra nồng độ ion sunfua trong dung dịch nước khá dễ dàng thông qua việc điều chỉnh pH (xem mục 5.2.2) nên tách dựa trên sự tạo thành các sunfua được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Có thể kết tủa sunfua một cách thuận tiện từ dung dịch đồng thể khi được cung cấp anion S²⁻ nhờ sự thủy phân tioaxetamid (bảng 7.2). Xử lý lý thuyết cân bằng ion ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa sunfua đã được bàn luận ở mục 5.6. Nhưng một cách xử lý như vậy cũng có thể thất bại trên đường đi tới một kết luận hiện thực về khả năng tách do cộng kết và do tạo thành một số sunfua với tốc độ chậm gây ra. Kết quả là, cách giải quyết phải dựa vào khả năng quan sát thực tế. Bảng 16.2 dẫn ra một số cách tách thường gặp được thực hiện bằng H₂S thông qua kiểm tra pH.

Bảng 16.2 Kết tủa sunfua

Nguyên tố	Điều kiện để kết tủa ⁽¹⁾	Điều kiện để không kết tủa
Hg(II), Cu(II), Ag(I)	1, 2, 3, 4	
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1, 2, 3	4

⁽¹⁾ 1 = HCl 3 M; 2 = HCl 0,3 M; 3 = đậm ở pH = 6 bằng CH₃COOH/CH₃COONa; 4 = đậm ở pH = 9 bằng NH₃/(NH₄)₂S

Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2, 3, 4	1
Sn(IV)	2, 3	1, 4
Zn(II), Co(II), Ni(II)	3, 4	1, 2
Fe(II), Mn(II)	4	1, 2, 3

16.2.3 Tách bằng các chất kết tủa vô cơ khác

Nói chung không có ion vô cơ khác được dùng để tách như hidroxit và ion sunfua. Các ion photphat, cacbonat và oxalat thường được dùng để kết tủa các cation nhưng tính chất của chúng không lựa chọn nên cần xem xét trước khả năng ứng dụng phương pháp tách loại này.

Clorua và sunfat đều có tính chất lựa chọn cao nên thường được sử dụng trong thực tế. Clorua thường được dùng để tách bạc ra khỏi hầu hết các kim loại khác và sunfat thường được dùng để tách riêng nhóm các kim loại chì, bari, stronti.

16.2.4 Tách bằng các chất kết tủa hữu cơ

Các thuốc thử hữu cơ lựa chọn để tách các ion vô cơ đã được bàn luận ở mục 7.4.3. Một số các chất kết tủa hữu cơ này, ví dụ như, dimethylglyoxim có độ lựa chọn rất cao khi tạo thành các kết tủa với một số ít kim loại nên thường được sử dụng. Một thuốc thử khác là 8-hidroxiquinolin tạo thành hợp chất ít tan với số lớn các cation. Độ lựa chọn của loại hợp chất này của thuốc thử là do độ tan của sản phẩm phản ứng của nó dao động trong một giới hạn rộng và đồng thời cũng là do thuốc thử kết tủa - một anion - là bazơ liên hợp của một axit yếu. Vì thế cho nên những cách tách dựa trên sự kiểm tra pH có thể được thực hiện hoàn toàn giống như trường hợp H_2S .

16.2.5 Tách các chất tồn tại ở dạng lượng vết bằng kết tủa

Một vấn đề chung của phân tích lượng vết là tách biệt lượng microgam của chất được quan tâm ra khỏi các hợp phần lượng lớn của mẫu. Mặc dù rằng biện pháp tách như thế đôi khi được thực hiện dựa trên một phản ứng kết tủa nhưng kỹ thuật đòi hỏi phải khác với kỹ thuật được dùng khi phân tích lượng lớn.

Có một số vấn đề cần được quan tâm khi tách định lượng vết nguyên tố bằng cách kết tủa ngay cả khi sự mất mát do độ tan không quan trọng. Hiện tượng quá bão hòa thường làm chậm quá trình tạo thành kết tủa và sự đông tụ những lượng keo của chất khuếch tán thường gây khó khăn. Thêm vào đó, một phần chất rắn bị mất trong quá trình chuyển và lọc. Để giảm đến tối đa những khó khăn đó, một lượng của một số ion khác cũng tạo kết tủa với thuốc thử thường thêm vào dung dịch. Kết tủa được tạo thành với ion được thêm vào được gọi là chất gộp, nó kéo theo chất có hàm lượng nhỏ thua ra khỏi dung dịch. Ví dụ như, khi muốn tách mangan ở dạng dioxit mangan ít tan, một lượng nhỏ ion sắt (III) thường được

thêm vào dung dịch phân tích trước khi thêm thuốc thử kết tủa amoniac. Oxit bazo sắt (III) kéo vào kết tủa cả lượng nhỏ nhất của oxit mangan. Các ví dụ khác: oxit bazo nhôm là chất góp lượng vết titan và đồng sunfua được dùng làm chất góp lượng vết kẽm và chì. Nhiều chất góp khác đã được Sandell ⁽¹⁾ và Onishi giới thiệu.

Chất góp có thể lôi cuốn theo hợp phần vết nhờ sự tương tự về độ tan của chúng. Các chất góp khác tạo ra sự cộng kết, trong đó hợp phần lượng nhỏ bị hấp phụ trên bề mặt hoặc bị hợp nhất vào kết tủa góp nhờ sự tạo thành tinh thể hỗn hợp. Rõ ràng là, chất góp không được gây cản trở cho phương pháp đã được lựa chọn để xác định hợp phần vết.

Tách bằng chiết

Trong mục này chúng ta sẽ đề cập tới vấn đề ứng dụng hiện tượng phân bố để tách.

Lý thuyết

Hai thuật ngữ được sử dụng để diễn đạt sự phân bố một chất tan giữa hai dung môi không trộn lẫn vào nhau là: *hệ số phân bố* và *tỉ số phân bố*. Điều quan trọng là hiểu rõ sự khác nhau giữa hai đại lượng ấy :

Hệ số phân bố: Hệ số phân bố là hằng số cân bằng diễn tả sự phân bố của một chất tan giữa hai dung môi không trộn lẫn. Ví dụ như, khi lắc một dung dịch nước chứa một chất hữu cơ tan A với một dung môi hữu cơ, ví dụ như hexan, một cân bằng sẽ được thiết lập nhanh chóng và được diễn tả bằng cân bằng sau :

$$A_{(n)} \quad A_{(hc)} \quad (16.1)$$

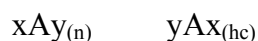
ở đây (n) và (hc) là ký hiệu chỉ tương nước và tương hữu cơ. Một cách lý tưởng, tỉ số hoạt độ của chất A trong cả hai tương là hằng số và độc lập với tổng lượng của A, ở bất kỳ nhiệt độ nào hằng số đó cũng là :

$$K_d = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n} \quad (16.2)$$

ở đây hằng số cân bằng K_d là hệ số phân bố; A nằm trong dấu ngoặc vuông, một cách chặt chẽ, phải là hoạt độ của chất A trong hai dung môi nhưng nồng độ phân tử vẫn thường có thể thay thế mà không phạm sai lầm nghiêm trọng. Thường K_d xấp xỉ bằng tỉ số độ tan của A trong hai dung môi.

Khi chất tan tồn tại ở các dạng liên hợp khác nhau trong hai dung môi thì cân bằng trở thành:

⁽¹⁾ E. B. Sandell v H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces Metals*, 4th ed., pp 709-721. New York: Interscience, 1978.



và hệ số phân bố có dạng

$$K_d = \frac{[\text{A}x]_{hc}^y}{[\text{A}y]_n^x}$$

Tỉ số phân bố: Tỉ số phân bố D của chất cần phân tích được định nghĩa là tỉ số nồng độ phân tích của nó trong hai dung môi không trộn lẫn. Đối với trường hợp đơn giản như đã được diễn tả bằng phương trình 16.1 thì tỉ số phân bố đồng nhất với hệ số phân bố. Vì vậy, đối với trường hợp phức tạp hơn thì hai đại lượng này có thể khác nhau hoàn toàn. Ví dụ, sự phân bố của một axit béo HA giữa nước và diethylene chúng ta có thể viết:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} \quad (16.3)$$

ở đây C_{hc} và C_n là nồng độ phân tử phân tích của HA trong hai pha. Trong môi trường nước, nồng độ phân tích của axit bằng tổng nồng độ cân bằng của axit yếu và bazơ liên hợp của nó:

$$C_n = [\text{HA}]_n + [\text{A}^-]_n$$

Ngược lại, không có sự phân li đáng kể của axit xuất hiện trong lớp hữu cơ không phân cực nên nồng độ phân tích và nồng độ cân bằng của HA là đồng nhất và chúng ta có thể viết:

$$C_{hc} = [\text{HA}]_{hc}$$

Thay thế hai giá trị C_{hc} và C_n trong phương trình (16.3) bằng các giá trị tương ứng trên đây, ta có:

$$D = \frac{[\text{HA}]_{hc}}{[\text{HA}]_n + [\text{A}^-]_n} \quad (16.4)$$

Để thiết lập mối liên hệ giữa D và K_a cho hợp chất HA chúng ta diễn tả sự phân li axit của HA bằng phương trình:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_n [\text{A}^-]_n}{[\text{HA}]_n}$$

hoặc là

$$[\text{A}^-]_n = \frac{[\text{HA}]_n K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_n}$$

Thay giá trị mới thu được của $[A^-]_n$ vào phương trình (16.4) ta được:

$$D = \frac{[HA]_{hc}}{[HA]_n + [HA]_n \times \frac{K_a}{[H_3O^+]_n}} = \frac{[HA]_{hc}}{[HA]_n} \times \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_n}} = K_d \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_n}}$$

Sự sắp xếp lại chỉ rõ mối quan hệ giữa D và K_d đối với HA

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = K_d \times \frac{[H_3O^+]_n}{[H_3O^+]_n + K_a} \quad (16.5)$$

Có thể sử dụng phương trình (16.5) để tính toán mức độ chiết HA từ các dung dịch đậm trong nước. Cần thấy rõ sự khác nhau giữa hệ số phân bố K_d và tỉ số phân bố D.

Vi dụ: Hệ số phân bố của axit yếu giữa dietylete và nước là 800 và hằng số phân li axit của nó trong nước là $1,5 \cdot 10^{-5}$. Hãy tính nồng độ phân tích của HA (C_{HA}) còn lại trong dung dịch nước sau khi chiết 50,0 ml dung dịch HA 0,050 M bằng 25,0 ml ete, giả thiết dung dịch nước được đậm ở pH bằng: a) 2,00; b) 8,00.

a) Thay $[H_3O^+] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ và hai hằng số cân bằng vào phương trình (16.5) ta có:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = \frac{800 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2}}{1,00 \cdot 10^{-2} + 1,50 \cdot 10^{-5}} = 799 \quad (16.6)$$

Tổng số milimol axit có trong hai dung môi bằng số molimol ban đầu trong dung dịch nước.

$$\text{Tổng số số milimol HA} = 50,00 \cdot 0,050 = 2,50$$

Sau khi chiết, 2,50 milimol HA được phân bố giữa hai dung môi nên:

$$50,0C_n + 25,0C_{hc} = 2,50$$

Trong phương trình trên C_n và C_{hc} là nồng độ phân tích trong hai dung môi. Phương trình (16.6) chỉ rõ rằng: $C_{hc} = 799C_n$ nên có thể viết:

$$50,0C_n + (25,0)(799C_n) = 2,50;$$

$$C_n = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

b) Khi $[H_3O^+] = 1,00 \cdot 10^{-8}$

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = \frac{800 \cdot 1,00 \cdot 10^{-8}}{1,00 \cdot 10^{-8} + 1,50 \cdot 10^{-5}} = 0,533$$

Tương tự như trong phần a, có thể viết:

$$50,0C_n + (25,0)(0,533C_n) = 2,50;$$

$$C_n = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Độ hoàn toàn của cách chiết nhiều lần: Hệ số phân bố và tỉ số phân bố thường được sử dụng bởi vì chúng dẫn tới con đường hiệu quả nhất để hoàn thiện cách tách bằng chiết. Để làm ví dụ, chúng ta sử dụng phương trình (16.3) để bàn luận một lần nữa quá trình chiết hợp chất HA từ dung dịch nước ở pH = 2,00. Giả thiết rằng, trong V_n mililit nước có a_0 milimol HA bị chiết bằng V_{hc} mililit diethylene, ở tại thời điểm cân bằng, a_1 milimol HA còn lại trong lớp nước và $a_0 - a_1$ milimol được chuyển vào lớp hữu cơ. Nồng độ phân tích của HA trong mỗi lớp sẽ là:

$$C_n^1 = \frac{a_1}{V_n}; C_{hc}^1 = \frac{a_0 - a_1}{V_{hc}}$$

Thay thế những đại lượng này vào phương trình (16.3) và sắp xếp lại ta được:

$$a_1 = \left(\frac{V_n}{V_{hc}D + V_n} \right) a_0 \quad (16.7)$$

Số milimol a_2 còn lại trong lớp nước sau lần chiết thứ hai bằng một thể tích dung môi đồng nhất theo cùng một cách lập luận:

$$a_2 = \left(\frac{V_n}{V_{hc}D + V_n} \right) a_1$$

Khi thay thế a_1 của phương trình trên đây bằng phương trình (16.7) chúng ta thu được:

$$a_2 = \left(\frac{V_n}{V_{hc}D + V_n} \right)^2 a_0$$

Bằng cùng một cách lập luận, sau n lần chiết, số milimol HA còn lại trong lớp nước là:

$$a_n = \left(\frac{V_n}{V_{hc}D + V_n} \right)^n a_0 \quad (16.8)$$

Có thể viết lại phương trình (16.8) dưới dạng thuật ngữ nồng độ phân tích ban đầu và cuối cùng của HA trong nước bằng cách thay thế:

$a_n = (C_n)_n V_n$ và $a_0 = (C_n)_o V_n$ vào phương trình đó:

$$(C_n)_n = \left(\frac{V_n}{V_{hc}D + V_n} \right)^n (C_n)_o \quad (16.9)$$

$(C_n)_o$ và $(C_n)_n$ là nồng độ ban đầu và cuối cùng (sau n lần chiết) của HA trong pha nước.

Như đã được chỉ rõ trên đây, phép chiết nhiều lần với những thể tích nhỏ dung môi đạt hiệu suất cao hơn so với phép chiết đơn với thể tích lớn dung môi.

Vi dụ: Hệ số phân bố của iot giữa CCl_4 và H_2O là 85. Hãy tính nồng độ I_2 còn lại trong lớp nước sau khi chiết 50,0 ml dung dịch I_2 $1,00 \cdot 10^{-3}$ M bằng các lượng CCl_4 như sau: a) 50,0 ml, 1 lần; b) 2 lần, mỗi lần 25,0 ml; c) 5 lần, mỗi lần 10,0 ml.

Thay số liệu vào phương trình (16.9) ta có:

$$\text{a) } (C_n)_1 = \left(\frac{50,0}{50,0 \cdot 85 + 50,0} \right) \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{b) } (C_n)_2 = \left(\frac{50,0}{25,0 \cdot 85 + 50,0} \right)^2 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 5,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

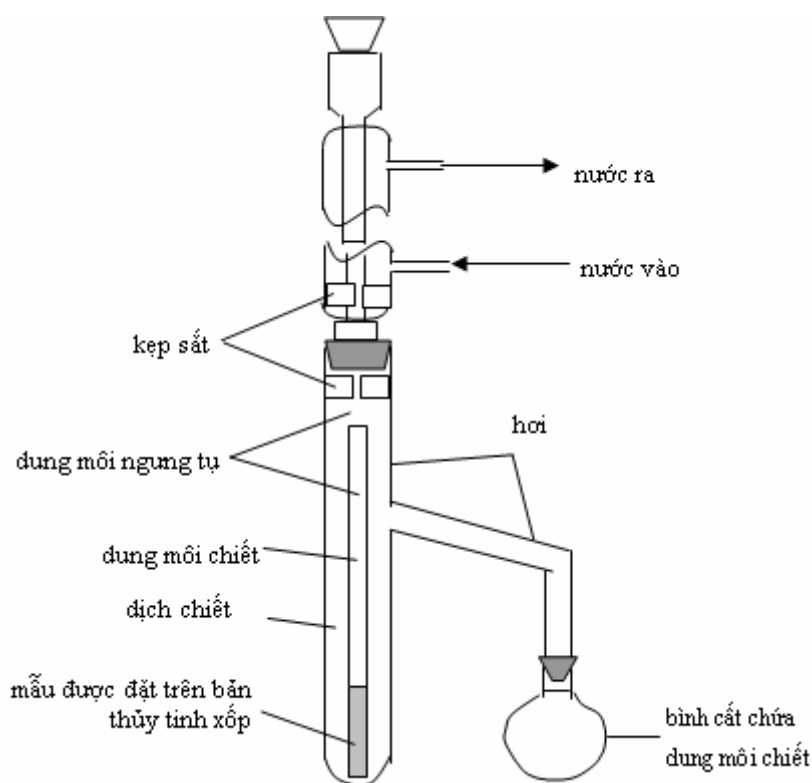
$$\text{c) } (C_n)_5 = \left(\frac{50,0}{10,0 \cdot 85 + 50,0} \right)^5 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 5,29 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Các loại quy trình chiết

Có ba loại quy trình chiết dựa trên cân bằng phân bố giữa hai dung môi không trộn lẫn vào nhau:

- Chiết đơn.
- Chiết lấy hết chất ra khỏi mẫu.
- Chiết ngược dòng.

Chiết đơn: Khi tỉ số phân bố đối với một chất trong hỗn hợp là thuận lợi (từ 5 đến 10 hoặc lớn hơn) còn đối với các chất khác thì không thuận lợi ($< 0,001$) ta có thể chiết tách đơn, nhanh và định lượng. Có thể chiết thành công chất cần phân tích từ dung dịch nước bằng một vài đến 6 phần dung môi mới. Dùng một phễu chiết thông thường hoặc là với dung dịch đầu hoặc là với dịch còn lại để hoàn thành phép chiết đơn.



Hình 16.1

Bộ chiết Soxlet

Chiết lấy hết chất ra khỏi mẫu: Cách chiết đến cạn kiệt, cho phép tách các hợp phần có các tỉ số phân bố tương đối không thuận lợi (< 1) của một hỗn hợp khỏi các hợp phần có các tỉ số gần không. Trong thiết bị thường dùng, dung môi hữu cơ được chuyển liên tục qua lớp nước (xem hình 16.2). Như vậy là, với vài trăm lần chiết bằng dung môi mới được thực hiện trong một giờ hoặc ít hơn trong một thiết bị không cần phải theo dõi thường xuyên, có thể chiết lấy hết chất cần quan tâm ra khỏi mẫu.

Phân đoạn ngược dòng: Những thiết bị tự động cho phép thực hiện thành công hàng trăm lần chiết tự động. Với những thiết bị này sự phân đoạn diễn ra nhờ sơ đồ ngược dòng trong đó sự phân bố giữa những phần mới của hai pha được thực hiện trong hàng loạt các bước giai đoạn. Phép chiết đến cạn kiệt khác với kỹ thuật ngược ở chỗ là, những phần mới của chỉ một pha được sinh ra trong pha cũ.

Phương pháp ngược dòng cho phép tách những hợp phần có hệ số phân chia khá đồng nhất. Ví dụ như Craig đã chỉ rõ rằng, có thể tách 10 aminoaxit bằng chiết ngược dòng ngay cả khi hệ số phân bố của chúng chỉ khác nhau ít hơn 0,1.

16.4 Ứng dụng các quy trình chiết

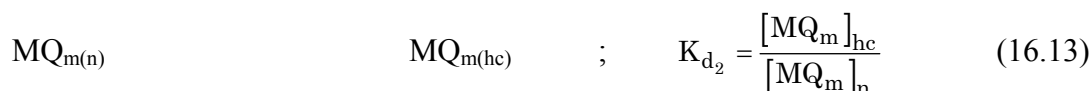
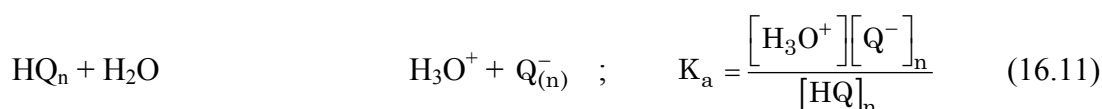
Để tách các chất vô cơ, chiết thường hấp dẫn hơn so với kết tủa cổ điển bởi vì cân bằng và tách pha trong phép chiết ít tế nhị, ít tốn thời gian hơn so với kết tủa, lọc và rửa. Thêm vào đó, chiết tránh được cộng kết và kết tủa sau. Cuối cùng, chiết thích hợp một cách lý tưởng để tách lượng vết một chất.

16.4.1 Chiết tách các ion kim loại ở dạng chelat

Nhiều thuốc thử tạo nội phức (chelate) là những axit yếu phản ứng với các ion kim loại tạo thành các phức không tích điện, tan tốt trong các dung môi hữu cơ như ete, hidrocarbon, xeton và các hợp chất clo hóa (bao gồm clorofom, tetraclorua cacbon). Mặt khác, các hợp chất nội phức kim loại thường gần như không tan trong nước, còn các thuốc thử tạo phức thường tan khá tốt trong dung môi hữu cơ nhưng chỉ tan hạn chế trong nước.

Hiệu ứng pH và nồng độ thuốc thử lên tỉ số phân bố

Các thuốc thử vòng càng đã được thử nghiệm rất thành công để tách dựa trên quy trình chiết lựa chọn các ion kim loại từ một dung dịch đệm trong nước vào một dung môi hữu cơ có sẵn các thuốc thử đó. Như đã chỉ rõ trên hình 16.3, mỗi quá trình như thế, bao gồm một vài cân bằng và một vài chất. Các chất đó là phối tử HQ không phân li, bazơ liên hợp của nó Q^- , phức kim loại - phối tử MQ_n , ion kim loại và H^+ . Những cân bằng quan trọng xảy ra là:



Các thuốc thử vòng càng hữu cơ cũng như các hợp chất nội phức kim loại trung hòa điện thường tan tốt trong các chất lỏng hữu cơ nên hệ số phân bố K_{d_1} và K_{d_2} nói chung là những số lớn. Hơn nữa, nồng độ M^{m+} trong lớp hữu cơ không phân cực thường tiến tới không trong hầu hết các trường hợp. Độ lựa chọn của thuốc thử được xác định bằng hằng số tạo phức khá lớn K_f đối với các cation kim loại. Như đã chỉ rõ trong phương trình (16.11), nồng độ dạng hoạt động của thuốc thử Q^- phụ thuộc vào pH. Như vậy, bằng cách kiểm tra

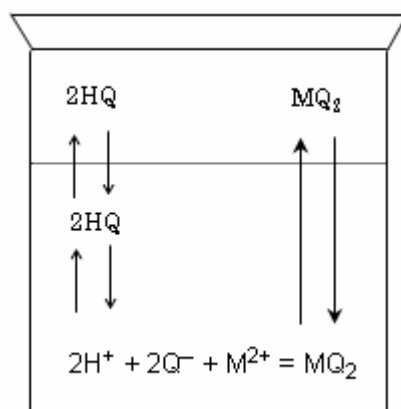
pH có thể kiểm tra nồng độ Q^- và do đó có thể biết những cation nào bị chiết và những cation nào không bị chiết.

Để tìm được một biểu thức diễn tả mối quan hệ giữa lượng cation bị chiết với pH và nồng độ thuốc thử chúng ta sử dụng hệ số phân bố của hệ đã được dẫn ra trên hình (16.3) dưới dạng:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = \frac{[MQ_m]_{hc}}{[M^{m+}] + [MQ_m]_n} \approx \frac{[MQ_m]_{hc}}{[M^{m+}]} \quad (16.14)$$

C_{hc} và C_n là nồng độ mol phân tích của M^{m+} trong pha hữu cơ và pha nước. Thông thường, giả thiết cho rằng, $[MQ_m]_n \ll [M^{m+}]_n$ là hợp lý bởi vì:

Thuốc thử vòng càng nói chung rất ít tan trong nước.



Hình 16.2

Những cân bằng trong quá trình chiết cation M^{2+} trong nước vào một dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước, có hòa tan sẵn 8-oxiquinolin

Phần trong nước bị phân li rất mạnh.

Điều đó bắt nguồn từ nguồn gốc sau: D không phụ thuộc vào tổng lượng ion kim loại trong 2 tương nhưng phụ thuộc vào cả nồng độ HQ trong lớp hữu cơ và nồng độ H^+ trong dung dịch nước. Nếu C_Q là nồng độ phân tử ban đầu của HQ trong tương hữu cơ, cân bằng khối lượng đòi hỏi như sau:

$$C_Q = [HQ]_{hc} + [HQ]_n + [Q^-]_n + m[MQ_m]_n + m[MQ_m]_{hc}$$

Thông thường những quy trình chiết được thực hiện với lượng dư chất tạo phức, ví dụ như nồng độ HQ trong lớp hữu cơ phải dư nhiều so với nồng độ của tất cả các chất khác có chứa Q. Như vậy là, biểu thức cân bằng khối lượng trên đây được đơn giản đến:

$$C_Q \approx [HQ]_{hc} \quad (16.15)$$

Đề dừng lại ở một biểu thức diễn tả mối quan hệ giữa D của hệ này với nồng độ đầu của phối tử tạo phức trong dung dịch hữu cơ và pH của dung dịch nước, chúng ta nhân phương trình (16.12) với phương trình (16.13) và sắp xếp lại sẽ được :

$$[MQ_m]_{hc} = K_f K_{d_2} [M^{n+}]_n [Q^-]_n^m$$

Thay thế kết quả thu được trên đây vào phương trình (16.14) ta có :

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = K_f K_{d_2} [Q^-]_n^m \quad (16.6)$$

Chia phương trình (16.11) cho phương trình (16.10) ta có thể diễn tả $[Q^-]_n$ qua $[H_3O^+]_n$ và $[HQ]_{hc}$:

$$[Q^-]_n = \frac{K_a}{K_{d_1}} \times \frac{[HQ]_{hc}}{[H_3O^+]_n} \quad (16.17)$$

Thay thế phương trình này và phương trình (16.15) vào phương trình (16.16) sẽ đi tới kết quả:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = \frac{K_f K_{d_2} K_a^m}{K_{d_1}^m} \times \frac{C_Q^m}{[H_3O^+]_n^m} \quad (16.18)$$

Liên hợp 4 hằng số cân bằng thành một hằng số chung K_{ex} ta thu được:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} = K_{ex} \times \frac{C_Q^m}{[H_3O^+]_n^m}$$

Ví dụ: Chì tạo một phức trung hòa điện PbQ_2 với phối tử Q^- . Hằng số K_{ex} là sự phân bố phức này giữa nước và CCl_4 đã được xác định bằng thực nghiệm là $2,0 \cdot 10^4$. Chiết 15,0 ml dung dịch nước có nồng độ Pb^{2+} $5,00 \cdot 10^{-4}$ M và nồng độ $HClO_4$ 0,025 M bằng hai phần 10,0 ml CCl_4 có nồng độ HQ 0,0250 M. Tính phần trăm Pb^{2+} còn lại trong dung dịch.

Thay các giá trị tương ứng vào phương trình (16.18) :

$$D = \frac{(2,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,0250)^2}{(0,500)^2} = 50,0$$

Thay các giá trị tương ứng vào phương trình (16.9) cho 2 lần chiết :

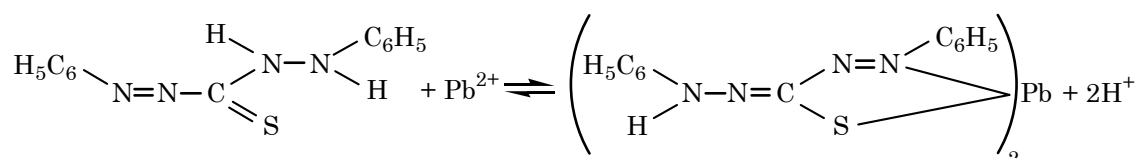
$$(C_n)_2 = \left(\frac{25,0}{10,0 \cdot 0,50,0 + 25,0} \right)^2 \cdot (5,00 \cdot 10^{-4}) = 1,13 \cdot 10^{-6}$$

$$\% \text{Pb}^{2+} \text{ không bị chiết} = \frac{1,13 \cdot 10^{-6}}{5,00 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 0,23$$

Một số quy trình tách dựa trên phương pháp chiết các hợp chất nội phức

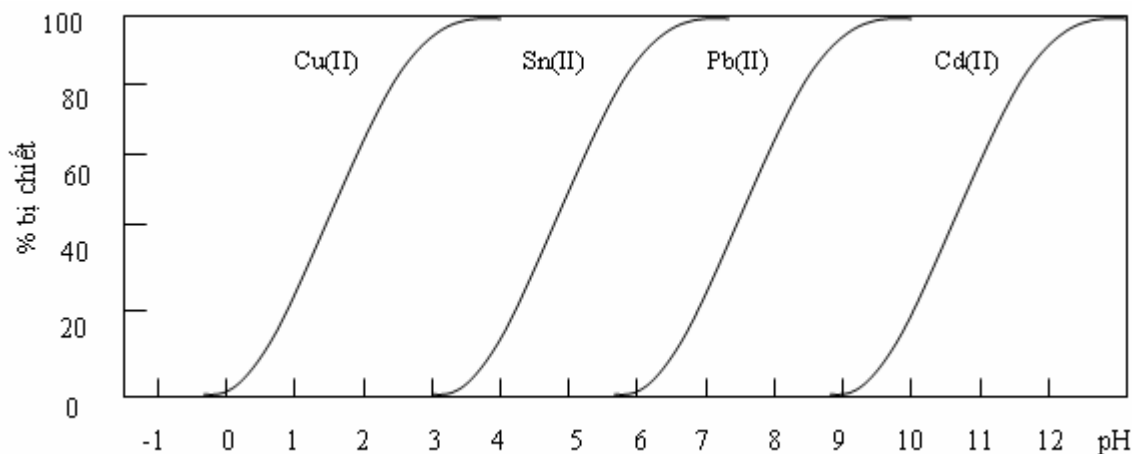
Chiết bằng diphenyltiocacbazon

Diphenyltiocacbazon hoặc dithizon là thuốc thử thường dùng để tách lượng nhỏ của cả chục hoặc hơn nữa ion kim loại. Dithizon phản ứng với cation hóa trị 2, ví dụ như Pb^{2+} theo phản ứng:



Cả dithizon và phức kim loại của nó đều không tan trong nước, nhưng tan tốt trong dung môi hữu cơ như CCl_4 và CHCl_3 . Dung dịch thuốc thử có màu lục thẫm nhưng dung dịch phức kim loại lại có màu đỏ, tím, da cam hoặc vàng đậm nên xuất hiện nhiều phương pháp đo màu nhạy để xác định các ion bị tách. Tỷ số phân bố của các dithizonat kim loại được diễn tả bằng các phương trình (16.18) và (16.14). Như vậy, đối với chì:

$$D = \frac{C_{\text{hc}}}{C_{\text{n}}} = \frac{[\text{PbD}_{z_2}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = K_{\text{ex}} \times \frac{C_{\text{Dz}}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_n^2}$$



Hình 16.3

Hiệu ứng pH lên phần trăm chiết các cation bằng dung dịch dithizon trong CCl_4

Hình 16.4 chỉ rõ phần trăm chì và một số ion kim loại khác bị chiết vào dung dịch dithizon trong CCl_4 biến đổi như thế nào theo pH của môi trường nước. Những số liệu thu

được cho những đường cong này thu được bằng con đường tương tự như những tính toán được dẫn ra trong ví dụ 16.3. Rõ ràng là từ những đường cong này tách được rất đẹp đồng, chì và cadimi bằng cách kiểm tra pH. Tùy thuộc vào phổ hấp thụ của nó, thiếc (II) có thể gây cản trở nhẹ cho phép xác định đồng và chì.

Bảng 16.3 Chiết phức clorua kim loại bằng dietylete từ dung dịch HCl 6 M

Phần trăm bị chiết	Các nguyên tố và trạng thái oxi hóa
90 – 100	Fe(III) 99%; Sb(V) 99% *; Ga(III) 97%; Ti(III) 95% *; Au(III) 95%
50 – 90	Mo(IV) 80 – 90%; As(III) 80% **; Ge(IV) 40-60%
1 – 50	Te(IV) 34%; Sn(II) 15 – 30%; Sn(IV) 17%; Ir(IV) 5%; Sb(III) 2,5% *
< 1, > 0	As(V) *; Cu(II); In(III); Hg(II), Pt(IV); Se(IV); V(V); V(IV); Zn(II)
0	Al(III); Bi(III); Cd(II); Cr(III); Co(II); Be(II); Fe(II); Pb(II); Mn(II); Ni(II); Os(VIII); Pd(II); Rh(III); Ag(I), Th(IV); Ti(IV), W(VI); Zr(IV)
* Isopropyl ete được sử dụng nhiều hơn dietylete;	
** 8 M HCl được dùng nhiều hơn 6 M.	

Chiết bằng 8-hiđroxiquinolin

Nhiều phức kim loại của 8-hiđroxiquinolin (mục 7.4.3) được chiết rất thuận lợi vào dung môi hữu cơ. Có thể diễn tả quá trình chiết bằng phương trình:



Rõ ràng là cân bằng chiết phụ thuộc vào pH, do đó có thể tách các ion kim loại thông qua sự điều chỉnh pH của pha nước. Những thử nghiệm trong thực tế chứng tỏ rằng, phương pháp này rất tiện dụng để tách lượng vết các kim loại.

16.4.2 Chiết các phức clorua kim loại

Các số liệu trong bảng 16.3 chỉ rõ rằng, một số rất đáng kể các phức clorua kim loại bị chiết vào dietylete từ dung dịch axit clohidric 6 M. Một thông tin khác không kém phần quan trọng là, một số rất lớn các ion kim loại khác hoặc không bị chiết hoặc chỉ bị chiết một phần rất nhỏ ở những điều kiện nêu trên. Như vậy là, có thể thực hiện nhiều quy trình chiết rất có ích. Một trong những quy trình quan trọng đó là tách sắt (III) (được 99%) khỏi số lớn các kim loại khác. Ví dụ như, phần rất lớn sắt trong các mẫu thép hoặc quặng sắt có thể được tách ra bằng cách chiết trước khi phân tích vết các nguyên tố như crom, nhôm, titan và

niken. Hợp chất bị chiết ở dạng liên hợp ion $\text{H}_3\text{O}^+\text{FeCl}_4^-$. Phần trăm sắt được chuyển vào tương hữu cơ phụ thuộc vào hàm lượng axit clohidric trong tương nước (một phần nhỏ được chuyển lại tương nước khi nồng độ HCl thấp hơn 3 M và cao hơn 9 M) và ở một mức độ nào đó phụ thuộc vào hàm lượng sắt.

Metylizobutyl xeton cũng chiết được sắt từ các dung dịch sắt clorua. Trong trường hợp này, hệ số phân bố tốt hơn một chút so với dietylete và còn có một thuận lợi khác là không bị bắt lửa.

16.4.3 Chiết các muối nitrat

Các muối nitrat bị chiết lựa chọn bằng dietylete cũng như bằng các dung môi hữu cơ khác. Ví dụ như, có thể chiết uran (VI) rất thuận lợi khỏi các nguyên tố khác như chì và thori bằng ete từ dung dịch nước bão hòa amoni nitrat, và có nồng độ axit nitric khoảng 1,5 M. Bismut (III) và sắt (III) nitrat cũng bị chiết đến một mức độ nhất định ở những điều kiện như thế.

16.5 Tách bằng trao đổi ion

Nhựa trao đổi ion có nhiều ứng dụng trong hóa phân tích. Ứng dụng quan trọng nhất là sắc kí lỏng hiệu quả cao, sẽ được đề cập đến trong giáo trình các phương pháp phân tích công cụ. Trong mục này chỉ trình bày một cách tóm tắt những ứng dụng khác trong hóa phân tích của nhựa trao đổi ion.

16.5.1 Tách những ion cản trở có điện tích trái dấu với ion cần phân tích

Nhựa trao đổi ion được sử dụng để loại bỏ các ion cản trở, đặc biệt là những ion này có điện tích trái dấu đối với ion cần phân tích. Ví dụ như, sắt (II), nhôm (III) và một số những cation khác cản trở phép xác định ion sunfat bằng phương pháp khối lượng do khuynh hướng cộng kết với bari sunfat của chúng. Cho dung dịch cần phân tích chảy chậm qua cột nhựa trao đổi cation, tất cả các cation bị giữ lại và một lượng proton tương ứng được giải phóng. Ion sunfat đi qua cột như vậy một cách tự do và phép phân tích được thực hiện trên dung dịch chảy ra khỏi cột. Bằng cách tương tự, ion sunfat cản trở phép xác định các ion bari và canxi có thể bị loại bỏ bằng cách cho mẫu chảy chậm qua cột nhựa anionit.

16.5.2 Làm giàu vết của chất điện li

Các chất trao đổi ion thường được dùng để làm giàu lượng vết ion từ một dung dịch rất loãng. Ví dụ, nhựa trao đổi cation được sử dụng để tích góp các nguyên tố kim loại từ thể tích lớn nước tự nhiên. Sau đó, xử lý nhựa bằng axit các ion được giải phóng, ta sẽ thu được dung dịch đậm đặc hơn nhiều để phân tích.

16.5.3 Chuyển hóa muối thành axit hoặc bazơ

Hàm lượng muối tổng số của một mẫu có thể được xác định bằng cách chuẩn ion hydro thu được khi một phần của mẫu được dùng để rửa nhựa trao đổi cation ở dạng axit. Một cách tương tự, có thể điều chế dung dịch axit clohidric chuẩn bằng cách cho chảy chậm dung dịch chứa một lượng đã biết natri clorua qua nhựa trao đổi cation ở dạng axit. Dung dịch chảy ra và dung dịch rửa được thu vào một bình định mức và thêm nước đến vạch định mức. Theo con đường như trên có thể điều chế dung dịch natri hidroxit chuẩn bằng cách xử lý nhựa trao đổi anion với một lượng đã biết dung dịch natri clorua.

16.6 Tách các hợp chất vô cơ bằng chưng cất

Chưng cất cho phép tách các hợp phần khi tỉ số phân bố dung dịch/tương hơi của chúng khác nhau đủ lớn. Nếu một hợp phần có tỉ số phân bố lớn so với chỉ số đó của các cấu tử khác của một hỗn hợp thì có thể tách một cách đơn giản. Bảng 16.4 thống kê một số các hợp chất vô cơ có thể bị tách một cách thuận lợi bằng cách chưng cất đơn giản.

Bảng 16.4 Tách một số hợp chất vô cơ bằng chưng cất

Chất cần phân tích	Xử lý mẫu	Chất bay hơi	Phương pháp thu
CO_3^{2-}	Axit hóa	CO_2	$\text{Ba(OH)}_2 \text{ (n)} + \text{CO}_2 \text{ (khí)} \rightarrow \text{BaCO}_3 \text{ (rắn)} + \text{H}_2\text{O}$
SO_3^{2-}	Axit hóa	SO_2	$\text{SO}_2 \text{ (khí)} + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (n)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (n)}$
S^{2-}	Axit hóa	H_2S	$\text{Cd}^{2+} \text{ (n)} + \text{H}_2\text{S} \text{ (khí)} \rightarrow \text{CdS} \text{ (rắn)} + 2\text{H}^+$
F^-	Thêm SiO_2 và axit hóa	H_2SiF_6	Dung dịch bazơ
Si	Thêm HF	SiF_4	Dung dịch bazơ
H_3BO_3	Thêm H_2SO_4 và metanol	$\text{B(OCH}_3)_3$	Dung dịch bazơ
Cr_2O_7	Thêm HCl đặc	CrO_2Cl_2	Dung dịch bazơ
NH_4^+	Thêm NaOH	NH_3	Dung dịch axit
As, Sb	Thêm HCl đặc và H_2SO_4	AsCl_3 , SbCl_3	Nước
Sn	Thêm HBr	SnBr_4	Nước

Phụ lục

Phụ lục I

CÁC TẠP CHÍ PHÂN TÍCH LỚN ĐƯỢC LƯU HÀNH RỘNG RÃI TRÊN THẾ GIỚI

American Laboratory

The Analyst

Analytical Biochemistry

Analytical Chemistry

Analytica Chimica Acta

Analytical Instrumentation

Analytical Letters

Applied Spectroscopy

Clinical Chemistry

Fresenius' Journal of Analytical Chemistry

Journal of the Association of Official Analytical Chemists

Journal of Chromatography Science

Journal of Chromatography

Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry

Microchemical Journal

Microchimica Acta

Separation Science

Spectrochimica Acta

Talanta

Zeitschrift für Analytische Chemie

Phụ lục II

NGUYÊN TỬ KHỐI QUỐC TẾ

Nguyên tố	Kí hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử khối
Actinium	Ac	89	227
Aluminum	Al	13	26,981539
Americium	Am	95	243
Antimony	Sb	51	121,757

Nguyên tố	Kí hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử khối
Argon	Ar	18	39,984
Arsenic	As	33	74,92159
Astatine	At	85	210
Barium	Ba	86	137,327
Berkelium	Bk	97	247
Beryllium	Be	4	9,012182
Bismuth	Bi	83	208,98037
Boron	B	5	10,811
Bromine	Br	35	79,904
Cadmium	Cd	48	112,411
Calcium	Ca	20	40,078
Californium	Cf	98	251
Carbon	C	6	12,011
Cerium	Ce	58	140,115
Cesium	Cs	55	132,90543
Chlorine	Cl	17	35,4527
Chromium	Cr	24	51,9961
Cobalt	Co	27	58,93320
Copper	Cu	29	63,546
Curium	Cm	96	247
Dysprosium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	252
Erbium	Er	68	167,26
Europium	Eu	63	151,965
Ferium	Fm	100	257
Fluorine	F	9	18,9984032
Francium	Fr	87	223
Gadolinium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,723
Germanium	Ge	32	72,61
Gold	Au	79	196,96654
Hafnium	Hf	72	178,49
Helium	He	2	4,002602
Holmium	Ho	67	164, 93032

Nguyên tố	Kí hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử khối
Hydrogen	H	1	1,00794
Indium	In	49	114,82
Iodine	I	53	126,90447
Iridium	Ir	77	192,22
Iron	Fe	26	55,847
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthanum	La	57	138,9055
Lawrencium	Lr	103	262
Lead	Pb	82	207,2
Lithium	Li	3	6,941
Lutentium	Lu	71	174,967
Magnesium	Mg	12	24,305
Manganese	Mn	25	54,93805
Mendelevium	Md	101	258
Mercury	Hg	80	200,59
Molybdenum	Mo	42	95,94
Neodymium	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,1797
Neptunium	Np	93	237
Nickel	Ni	28	58,6934
Niobium	Nb	41	92,90638
Nitrogen	N	7	14,00674
Nobelium	No	102	259
Osmium	Os	76	190,2
Oxygen	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,42
Phosphorus	P	15	30,973762
Platium	Pt	78	195,08
Plutonium	Pu	94	244
Polonium	Po	84	210
Potassium	K	19	39,0983
Praseodymium	Pr	59	140,90765
Promethium	Pm	61	145
Protatinium	Pa	91	231,03588

Nguyên tố	Kí hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử khối
Radium	Ra	88	226
Radon	Rn	86	221
Rhenium	Re	75	186,207
Rhodium	Rh	45	102,90550
Rubidium	Rb	37	85,4678
Ruthenium	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,36
Scandium	Sc	21	44,955910
Selenium	Se	34	78,96
Silicon	Si	14	28,0855
Silver	Ag	47	107,8682
Sodium	Na	11	22,989768
Strontium	Sr	38	87,62
Sulfur	S	16	32,066
Tantalum	Ta	73	180,9479
Technetium	Tc	43	98
Tellurium	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,92534
Thallium	Tl	81	204,3833
Thorium	Th	90	232,0381
Thulium	Tm	69	168,93421
Tin	Sn	50	118,710
Titanium	Ti	22	47,88
Tungsten	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,0289
Vanadium	V	23	50,9415
Xenon	Xe	54	131,29
Ytterbium	Yb	70	173,04
Yttrium	Y	39	88,90585
Zinc	Zn	30	65,39
Zirconium	Zr	40	91,224

Phụ lục III**PHÂN TỬ LƯỢNG CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT THƯỜNG DÙNG**

Hợp chất	Phân tử lượng	Hợp chất	Phân tử lượng
AgBr	187,772	Hg ₂ Cl ₂	472,09
AgCl	143,321	HgCl ₂	271,50
Ag ₂ CrO ₄	331,730	KBr	119,002
AgI	234,773	KBrO ₃	167,001
AgNO ₃	169,873	KCl	74,551
AgSCN	165,952	KClO ₃	122,519
Al ₃ O ₃	101,961	KCN	65,116
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,154	K ₂ CrO ₄	194,190
As ₂ O ₃	197,841	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,185
B ₂ O ₃	69,620	K ₃ Fe(CN) ₆	329,248
BaCO ₃	197,336	K ₄ Fe(CN) ₆	368,347
BaCl ₂ .2H ₂ O	244,263	KHC ₈ H ₄ O ₄	204,224
BaCrO ₄	253,321	KH(IO ₃) ₂	389,912
Ba(IO ₃) ₂	487,132	K ₂ HPO ₄	174,176
Ba(OH) ₂	171,342	KH ₂ PO ₄	136,086
BaSO ₄	233,391	KHSO ₄	136,170
Bi ₂ O ₃	465,959	KI	166,003
CO ₂	44,010	KIO ₃	214,001
CaCO ₃	100,087	KIO ₄	230,000
CaC ₂ O ₄	128,098	KMnO ₄	158,034
CaF ₂	78,075	KNO ₃	101,103
CaO	56,077	KOH	56,106
CaSO ₄	136,142	KSCN	97,182
Ce(HSO ₄) ₄	528,401	K ₂ SO ₄	174,260
CeO ₂	172,114	La(IO ₃) ₃	663,614
Ce(SO ₄) ₂	332,242	Mg(C ₉ H ₆ NO) ₂	312,611
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,222	MgCO ₃	84,314
(NH ₄) ₄ Ce(SO ₄) ₄ .2H ₂ O	632,554	MgNH ₄ PO ₄	137,315
Cr ₂ O ₃	151,990	MgO	40,304
CuO	79,545	Mg ₂ P ₂ O ₃	222,553
Cu ₂ O	143,091	MgSO ₄	120,369

Hợp chất	Phân tử lượng	Hợp chất	Phân tử lượng
CuSO ₄	159,610	MnO ₂	86,939
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	392,143	Mn ₂ O ₃	157,874
FeO	71,846	Mn ₃ O ₄	228,812
Fe ₂ O ₃	159,692	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	381,372
Fe ₃ O ₄	231,539	NaBr	102,894
HBr	80,912	NaC ₂ H ₃ O ₂	82,034
HC ₂ H ₃ O ₂	60,053	Na ₂ C ₂ O ₄	133,999
HC ₇ H ₅ O ₂	122,123	NaCl	58,442
(HOCH ₂) ₃ CNH ₂ (Tris)	121,136	NaCN	49,008
HCL	36,461	Na ₂ CO ₃	105,989
HCLO ₄	100,458	NaHCO ₃	84,007
H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	126,066	Na ₂ H ₂ EDTA.2H ₂ O	372,240
H ₅ IO ₆	227,941	Na ₂ O ₂	77,978
HNO ₃	63,013	NaOH	39,997
H ₂ O	18,015	NaSCN	31,074
H ₂ O ₂	34,015	Na ₂ SO ₄	142,043
H ₃ PO ₄	97,995	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248,186
H ₂ S	34,082	NH ₄ Cl	58,491
H ₂ SO ₃	82,080	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	142,112
H ₂ SO ₄	98,079	NH ₄ NO ₃	80,043
HgO	216,59	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,141
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,204	P ₂ O ₅	141,945
NH ₄ VO ₃	116,978	Sb ₂ S ₃	339,712
Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	228,917	SiO ₂	60,084
PbCrO ₄	323,2	SnCl ₂	189,615
PbO	223,2	SnO ₂	130,709
PbO ₂	239,2	SO ₂	64,065
PbSO ₄	303,3	SO ₃	80,064
		Zn ₂ P ₂ O ₇	304,72

Phụ lục IV
TÍCH SỐ TAN Ở 25°C

Hợp chất	Công thức	T	Ghi chú
Nhôm hiđroxit	Al(OH) ₃	-34 3.10	
Bari cacbonat	BaCO ₃	10 ⁻⁹ 5,0.	
Bari cromat	BaCrO ₄	10 ⁻⁹ 2,1.	
Bari hiđroxit	Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	-4 3.10	
Bari iodat	Ba(IO ₄) ₂	.10 ⁻⁹ 1,57	
Bari oxalat	BaC ₂ O ₄	-6 1.10	
Bari sunfat	BaSO ₄	10 ⁻¹⁰ 1,1.	
Cadimi cacbonat	CdCO ₃	10 ⁻¹⁴ 1,8.	
Cadimi hiđroxit	Cd(OH) ₂	10 ⁻¹⁵ 4,5.	
Cadimi oxalat	CdC ₂ O ₄	-8 9.10	
Cadimi sunfua	CdS	-27 1.10	
Canxi cacbonat	CaCO ₃	10 ⁻⁹ 4,5.	Kh oáng canxit
	CaCO ₃	10 ⁻⁹ 6,0.	Kh oáng aragonit
Canxi florua	CaF ₂	10 ⁻¹¹ 3,9.	
Canxi hiđroxit	Ca(OH) ₂	10 ⁻⁶ 6,5.	
Canxi oxalat	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	10 ⁻⁹ 1,7.	
Canxi sunfat	CaSO ₄	2,4.	

Hợp chất	Công thức	T	Ghi chú
Coban(II) cacbonat	CoCO_3	10^{-5} 1,0.	
Coban(II) hidroxit	Co(OH)_2	10^{-10} 1,3.	
Coban(II) sunfua	CoS	10^{-15} 5.10	α
	CoS	-22 3.10	β
Đồng(I) bromua	CuBr	10^{-10} 1,0.	
Đồng(I) clorua	CuCl	10^{-7} 1,9.	
Đồng(I) oxit	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$	-15 2.10	
Đồng(I) iotua	CuI	-12 1.10	
Đồng(I) tioxianat	CuSCN	10^{-14} 4,0.	
Đồng(II) hidroxit	Cu(OH)_2	10^{-20} 4,8.	
Đồng(II) sunfua	CuS	-37 8.10	
Sắt(II) cacbonat	FeCO_3	10^{-11} 2,1.	
Sắt(II) hidroxit	Fe(OH)_2	10^{-15} 4,1.	
Sắt(II) sunfua	FeS	-19 8.10	
Sắt(III) hidroxit	Fe(OH)_3	-39 2.10	
Lantan iodat	$\text{La(IO}_3)_3$	10^{-11} 1,0.	
Chì cacbonat	PbCO_3	10^{-14} 7,4.	

Hợp chất	Công thức	T	Ghi chú
Chì clorua	$PbCl_2$	10^{-5} 1,7.	
Chì cromat	$PbCrO_4$	10^{-13} 3.10	
Chì oxit	PbO^* $PbO_{(t)}^+ H_2O + 2OH^-$	$Pb^{2+} + 10^{-14}$ 7,4.	Và ng
	PbO^* $PbO_{(t)}^+ H_2O + 2OH^-$	$Pb^{2+} + 10^{-16}$ 5.10	Đỏ
Chì iotua	PbI_2	10^{-9} 7,9.	Và ng
Chì oxalat	PbC_2O_4	10^{-9} 8,5.	$\mu =$ 0,05
Chì sunfat	$PbSO_4$	10^{-8} 1,6.	
Chì sunfit	PbS	10^{-28} 3.10	
Magie amoni photphat	$MgNH_4PO_4$	10^{-28} 3.10	
Magie cacbonat	$MgCO_3$	10^{-8} 3,5.	
Magie hidroxit	$Mg(OH)_2$	10^{-12} 7,1.	
Mangan cacbonat	$MnCO_3$	10^{-10} 5,0.	
Mangan hidroxit	$Mn(OH)_2$	10^{-12} 7,1.	
Mangan sunfua	MnS	10^{-11} 3.10	Hồ ng
	MnS	10^{-14} 3.10	Lự c
Thủy ngân(I) bromua	Hg_2Br_2	10^{-23} 5,6.	
Thủy ngân(I) cacbonat	Hg_2CO_3	10^{-17} 8,9.	

Hợp chất	Công thức	T	Ghi chú
Thuỷ ngân(I) clorua	Hg_2Cl_2	10^{-18} 1,2.	
Thuỷ ngân(I) iôđat	Hg_2I_2	10^{-29} 4,7.	
Thuỷ ngân(I) tioxianat	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$	10^{-20} 3,0.	
Thuỷ ngân(II) oxit	$\text{HgO}^{* *}$ $\text{HgO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	10^{-26} 3,6.	
Thuỷ ngân(II) sunfua	HgS	-53 2.10	Đe
	HgS	-54 5.10	n Đỏ
Niken cacbonat	NiCO_3	10^{-7} 1,3.	
Niken hiđroxit	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-16 6.10	
Niken sunfua	NiS	-20 4.10	α
	NiS	10^{-25} 1,3.	β
Bạc asenat	Ag_2AsO_4	-23 6.10	
Bạc bromua	AgBr	10^{-13} 5,0.	
Bạc cacbonat	Ag_2CO_3	10^{-12} 8,1.	
Bạc clorua	AgCl	10^{-10} 1,82	
Bạc cromat	Ag_2CrO_4	10^{-12} 1,2.	
Bạc xianua	AgCN	10^{-16} 2,2.	
Bạc iôđat	AgIO_3	10^{-8} 3,1.	
Bạc iôđua	AgI	8,3.	

Hợp chất	Công thức	T	Ghi chú
Bạc oxalat	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10^{-17} 3,5.	
Bạc sunfua	Ag_2S	10^{-11} -51 8.10	
Bạc tioxianat	AgSCN	10^{-12} 1,1.	
Stronti cacbonat	SrCO_3	10^{-10} 9,3.	
Stronti oxalat	SrC_2O_4	-8 5.10	
Stronti sunfat	SrSO_4	10^{-7} 3,2.	
Tali(I) clorua	TlCl	10^{-4} 1,8.	
Tali(I) sunfua	Tl_2S	-22 6.10	
Kẽm cacbonat	ZnCO_3	10^{-10} 1,0.	
Kẽm hidroxit	Zn(OH)_2	10^{-16} 3,0.	Vô định hình
Kẽm oxalat	ZnC_2O_4	-9 8.10	
Kẽm sunfua	ZnS	-25 2.10	α
	ZnS	-23 3.10	β

Phụ lục V
CÁC HẰNG SỐ PHÂN LI AXIT Ở 25°C

Axit	Công thức	K ₁	K ₂	K ₃
Axit axetic	CH ₃ COOH	1,75.10 ⁻⁵		
Ion amoni	NH ₄ ⁺	5,70.10 ⁻¹⁰		
Ion anilin	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	2,51.10 ⁻⁵		
Axit asenic	H ₃ AsO ₄	5,80.10 ⁻³	1,1.10 ⁻⁷	3,2.10 ⁻¹²
Axit asenơ	H ₃ AsO ₃	5,10.10 ⁻¹⁰		
Axit benzoic	C ₆ H ₅ COOH	6,28.10 ⁻⁵		
Axit boric	H ₃ BO ₃	5,81.10 ⁻¹⁰		
Axit butanoic	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	5,10.10 ⁻¹⁰		
Axit cacbonic	H ₂ CO ₃	4,45.10 ⁻⁷	4,69.10 ⁻¹¹	
Axit cloaxetic	ClCH ₂ COOH	1,36.10 ⁻⁵		
Axit xitric	HOOC(OH)C(CH ₂ COOH) ₂	7,45.10 ⁻⁴	1,73.10 ⁻⁵	4,02.10 ⁻⁷
Ion dimetyl amoni	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	1,68.10 ⁻¹¹		
Ion etanol amoni	HOC ₂ H ₄ NH ₃ ⁺	3,18.10 ⁻¹⁰		
Ion etyl amoni	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	2,31.10 ⁻¹¹		
Ion etylen diamoni	⁺ H ₃ NC ₂ H ₄ NH ₃ ⁺	1,42.10 ⁻⁷		
Axit foocmic	HCOOH	1,80.10 ⁻⁴		
Axit fumaric	<i>trans</i> -HOOCCH=CHCOOH	8,85.10 ⁻⁴	3,21.10 ⁻⁵	
Axit glicolic	HOCH ₂ COOH	1,47.10 ⁻⁴		
Ion hidrazini	H ₂ NNH ₃ ⁺	1,05.10 ⁸		
Axit hidrazoic	HN ₃	2,2.10 ⁻⁵		
Axit xianic	HCN	6,20.10 ⁻¹⁰		
Axit hidrofloric	HF	6,10 ⁻⁴		
Hidro peroxit	H ₂ O ₂	2,2.10 ⁻¹²		
Hidro sunfua	H ₂ S	9,6.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻¹⁴	
Ion hidroxyyl amoni	HONH ₃ ⁺	1,10.10 ⁻⁶		
Axit hipoclorơ	HOCl	3,0.10 ⁻⁸		
Axit iodic	HIO ₃	1,7.10 ⁻¹		
Axit lactic	CH ₃ CHOHCOOH	1,38.10 ⁻⁴		
Axit maleic	<i>cis</i> -HOOCCH=CHCOOH	1,3.10 ⁻²	5,9.10 ⁻⁷	
Axit malic	HOOCCHOHCH ₂ COOH	3,48.10 ⁻⁴	8,00.10 ⁻⁶	
Axit malonic	HOOCCH ₂ COOH	1,42.10 ⁻³	2,01.10 ⁻⁶	

Axit mandelic	$C_6H_5CHOHCOOH$	$4,0 \cdot 10^{-4}$		
Ion metyl amoni	$CH_3NH_3^+$	$2,3 \cdot 10^{-11}$		
Axit nitơ	HNO_2	$7,1 \cdot 10^{-4}$		
Axit oxalic	$HOOC-COOH$	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-5}$	
Axit peiodic	H_5IO_6	$2 \cdot 10^{-2}$		
Phenol	C_6H_5OH	$1,00 \cdot 10^{-10}$		
Axit photphoric	H_3PO_4	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
Axit photphorơ	H_3PO_3	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	
Axit phtalic	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	
Axit picric	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4,3 \cdot 10^{-1}$		
Ion piperidini	$C_5H_{11}NH^+$	$7,50 \cdot 10^{-12}$		
Axit propanoic	CH_3CH_2COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$		
Ion piridini	$C_5H_5NH^+$	$5,90 \cdot 10^{-6}$		
Axit piruvic	$CH_3COCOOH$	$3,2 \cdot 10^{-3}$		
Axit salixinic	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,06 \cdot 10^{-3}$		
Axit sunfamic	H_2NSO_3H	$1,03 \cdot 10^{-1}$		
Axit succinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	
Axit sunfuric	H_2SO_4	∞	$1,02 \cdot 10^{-2}$	
Axit sunfuro	H_2SO_3	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	
Axit tactric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9,20 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	
Axit tioxianic	$HSCN$	0,13		
Axit tiosunfuric	$H_2S_2O_3$	0,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
Axit tricloaxetic	$Cl_3SCCOOH$	3		
Ion trimetyl amoni	$(CH_3)_3NH^+$	$1,58 \cdot 10^{-10}$		

Hầu hết các số liệu ở lực ion bằng không. (Nguồn: A.E. Martell and R. M. Smith. *Critical Stability Constants*. Vol. 1-6. New York: Plenum Press, 1989)

Phụ lục VI
CÁC HẰNG SỐ TẠO PHỨC Ở 25°C

Phối tử	Cation	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	Lực ion
Axetat CH ₃ COO ⁻	Ag ⁺	0,73	-0,9			0,0
	Ca ²⁺	1,18				0,0
	Cd ²⁺	1,93	1,22			0,0
	Cu ²⁺	2,21	1,42			0,0
	Fe ³⁺	3,38*	3,1*	1,8*		0,1
	Hg ²⁺	log K ₁ K ₂ = 8,45				0,0
	Mg ²⁺	1,27				0,0
	Pb ²⁺	2,68	1,40			0,0
Amoniac NH ₃	Ag ⁺	3,31	3,91			0,0
	Cd ²⁺	2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
	Co ²⁺	1,99*	1,51	0,93	0,64	0,0
		log K ₅ = 0,06		log K ₆ = -0,74		0,0
	Cu ²⁺	4,04	3,43	2,80	1,48	0,0
	Hg ²⁺	8,8	8,6	1,0	0,7	0,5
	Ni ²⁺	2,72	2,17	1,66	1,12	0,0
		log K ₅ = 0,67		log K ₆ = -0,03		0,0
	Zn ²⁺	2,21	2,29	2,36	2,03	0,0
Bromua (Br ⁻)	Ag ⁺	Ag ⁺ +2Br ⁻ AgBr ₂ ⁻		logK ₁ K ₂ =7,5		0,0
	Hg ²⁺	9,00	8,1	2,3	1,6	0,0
	Pb ²⁺	1,77				0,0
Clorua (Cl ⁻)	Ag ⁺	Ag ⁺ +2Cl ⁻ AgCl ₂ ⁻ AgCl ₂ ⁻ + Cl ⁻ AgCl ₃ ⁻		logK ₁ K ₂ =5,25 log K ₃ = 0,37		0,0 0,0
	Cu ²⁺	Cu ²⁺ +2Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂ ⁻		log K = 5,5		0,0
	Fe ³⁺	1,48	0,65			0,0
	Hg ²⁺	7,30	6,70	1,0	0,6	0,0
	Pb ²⁺	Pb ²⁺ +3Cl ⁻ ⇌PbCl ₃ ⁻		logK ₁ K ₂ K ₃ =1,8		0,0
	Sn ²⁺	1,51	0,74	-0,3	-0,5	0,0

Xianua (CN ⁻)	Ag ⁺	Ag ⁺ +2CN ⁻ ⇌AgCN ₂ ⁻		logK ₁ K ₂ =20,48	2,27	0,0
	Cd ²⁺	6,01	5,11	4,53		0,0
	Hg ²⁺	17,00	15,75	3,56	2,66	0,0
	Ni ²⁺	Ni ²⁺ +4CN ⁻ ⇌Ni(CN) ₄ ⁻		logK ₁ K ₂ K ₃ K ₄ =30 ,22		0,0
	Zn ²⁺	logK ₁ K ₂ = 11,07		4,98	3,57	0,0
EDTA	Xem hình 13.3					
Florua (F ⁻)	Al ³⁺	7,0	5,6		4,1	2,4
	Fe ³⁺	5,18	3,89		3,03	0,0
Hidroxit (OH ⁻)	Al ³⁺	Al ³⁺ +4OH ⁻ ⇌Al(OH) ₄ ⁻		logK ₁ K ₂ K ₃ K ₄ =33,4		0,0
	Cd ²⁺	3,9	3,8			0,0
	Cu ²⁺					0,0
	Fe ²⁺	4,6				0,0
	Fe ³⁺	11,81	11,5			0,0
	Hg ²⁺	10,60	11,2			0,0
	Ni ²⁺	4,1	4,9	3		0,0
Iot (I ⁻)	Pb ²⁺	Pb ²⁺ +3OH ⁻ ⇌Pb(OH) ₃ ⁻		logK ₁ K ₂ K ₃ =13,9		0,0
	Zn ²⁺	Zn ²⁺ +4OH ⁻ ⇌Zn(OH) ₄ ²⁻		logK ₁ K ₂ K ₃ K ₄ =15,5		0,0
	Cd ²⁺	2,28	1,64	1,0	1,0	0,0
	Cu ⁺		Cu ⁺ - 2I ⁻ = CuI ₂ ⁻	logK ₁ K ₂ = 8,9		0,0
	Hg ²⁺	12,87	10,95	3,8	2,2	0,5
	Pb ²⁺		Pb ²⁺ + 3I ⁻ = PbI ₃ ⁻	logK ₁ K ₂ K ₃ = 3,9		0,0
			Pb ²⁺ + 4I ⁻ = PbI ₄ ²⁻	logK ₁ K ₂ K ₃ K ₄ = 4,5		0,0
Oxalat (C ₂ O ₄ ²⁻)	Al ³⁺	5,97	4,96	5,04		0,1
	Ca ²⁺	3,19				0,0
	Cd ²⁺	2,73	1,4	1,0		1,0
	Fe ³⁺	7,58	6,23	4,8		1,0
	Mg ²⁺		3,42 (18°C)			1,0

	Pb ²⁺	4,20	2,11			0,0
Sunfat (SO ₄ ²⁻)	Al ³⁺	3,89				0,0
	Ca ²⁺	2,13				0,0
	Cu ²⁺	2,34				0,0
	Fe ³⁺	4,04	1,34			0,0
	Mg ²⁺	2,23				0,0
Tio- xianat (SCN ⁻)	Cd ²⁺	1,89	0,89	0,1		0,0
	Cu ⁺		$\text{Cu}^+ - 3\text{SCN}^- = \text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$	$\log K_1 K_2 K_3 = 11,60$		0,0
	Fe ³⁺	3,02	0,62			0,0
	Hg ²⁺		$\log K_1 K_2 = 17,26$	2,7	1,8	0,0
	Ni ²⁺	1,76				0,0
Tio- sunfat (S ₂ O ₃ ²⁻)	Ag ⁺	8,82	4,7	0,7		0,0
	Cu ²⁺		$\log K_1 K_2 = 6,3$			0,0
	Hg ²⁺		$\log K_1 K_2 = 29,23$	1,4		0,0

Phụ lục VII

MỘT SỐ THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN VÀ HÌNH THỨC

Nửa phản ứng	E ⁰ , V*	Thế hình thức, V ⁺
Nhôm $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}(r)$	-1,662	
Antimon $\text{Sb}_2\text{O}_5(r) + 6\text{H}^+ - 4\text{e}^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,581	
Asen $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,559	0,577 trong HCl.HClO ₄
Bari $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}(r)$	-2,906	
Bismut $\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ - 3\text{e}^- = \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0,320	

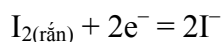
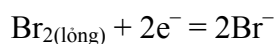
Nửa phản ứng	E^0, V^*	Thể hình thức, V^+
$BiCl_4^- + 3e^- = Bi(s) + 4Cl^-$	+0,16	
Brom		
$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	+1,065	1,05 trong HCl 4 M
$Br_2(n) + 2e^- = 2Br^-$	+1,087	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = Br_2(l) + 3H_2O$	+1,52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	+1,44	
Cadimi		
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd(s)$	-0,403	
Canxi		
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca(s)$	-2,866	
Cacbon		
$C_6H_4O_2$ (quinon) + $2H^+ - 2e^- = C_6H_4(OH)_2$	+0,699	+0,696 trong HCl, HClO ₄ , H ₂ SO ₄ 1 M
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4$	-0,49	
Xeri		
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$		+1,70 trong HClO ₄ 1 M, +1,61 trong HNO ₃ 1 M, +1,44 trong H ₂ SO ₄
Clo		
$Cl_2(k) + 2e^- = 2Cl^-$	+1,359	
$HCl + H^+ - e^- = 1/2Cl_2(k) + H_2O$	+1,63	
$ClO_3^- + 6H^+ - 5e^- = 1/2Cl_2(k) + 3H_2O$	+1,47	
Crom		
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,408	
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr(r)$	-0,744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	
Coban		
$Co^{2+} + 2e^- = Co(r)$	-0,277	
$Co^3 + e^- = Co^{2+}$	+1,808	
Đồng		
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu(r)$	+0,337	
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153	
$Cu^+ + e^- = Cu(r)$	+0,521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI(r)$	+0,86	
$CuI(r) + e^- = Cu(r) + I^-$	-1,85	

Nửa phản ứng	E^0, V^*	Thế hình thức, V^+
Flo $F_2(k) + 2H^+ + 2e^- = 2HF(n)$	+3,06	
Hidro $2H^+ + 2e^- = H_2(k)$	0,000	0,005 trong HCl, HClO ₄
Iod $I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	+0,5355	
$I_2(n) + 2e^- = 2I^-$	+0,615	
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	+0,536	
$ICl_2^- + e^- = 1/2I_2(s) + 2Cl^-$	+1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2I_2(r) + H_2O$	+1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2I_2(n) + 3H_2O$	+1,178	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- = ICl_2^- + H_2O$	+1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	+1,601	
Sắt $Fe^{2+} + 2e^- = Fe(r)$	-0,440	
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771	0,700 trong HCl 1 M; 0,732 trong HClO ₄ 1 M, 0,68 trong H ₂ SO ₄ 1 M
$Fe(CN)^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{2-}$	+0,36	0,71 trong HCl 1 M; 0,72 trong HClO ₄ 1 M, H ₂ SO ₄
Chi $Pb^{2+} + 2e^- = Pb(r)$	-0,126	-0,14 trong HClO ₄ 1 M; -0,29 trong H ₂ SO ₄ 1 M
$PbO_2(r) + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	
$PbSO_4(r) + 2e^- = Pb(r) + SO_3^{2-}$	-0,350	
Liti $Li^+ + e^- = Li(r)$	-3,045	
Magie $Mg^{2+} + 2e^- = Mg(r)$	-2,363	
Mangan $Mn^{2+} + 2e^- = Mn(r)$	-1,180	
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$		1,51 trong H ₂ SO ₄ 7,5 M
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2(r) + H_2O$	+1,695	
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,564	

Nửa phản ứng	E^0, V^*	Thể hình thức, V^+
Thủy ngân		
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg(l)$	+0,788	0,274 trong HCl; 0,776 trong HClO ₄ ; 0,67 trong H ₂ SO ₄
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0,920	0,907 trong HClO ₄
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg(l)$	+0,854	
$Hg_2Cl_2(r) + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268	0,244 trong KCl bão hòa; 0,282 trong KCl; 0,334 trong KCl
$Hg_2SO_4(r) + 2e^- = 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,165	
Nicken		
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni(s)$	-0,250	
Nitơ		
$N_2(k) + 5H^+ + 4e^- = N_2H_5^+$	-0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO(k) + H_2O$	+1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,94	0,92 trong HNO ₃
Oxi		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	+0,88	
$O_2(k) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229	
$O_2(k) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682	
$O_3(k) + 2H^+ + 2e^- = O_2(k) + H_2O$	+2,07	
Paladi		
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd(r)$	+0,987	
Ptatin		
$PtCl_3^{2+} + 2e^- = Pt(r) + 4Cl^-$	+0,73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- = PtCl_3^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	
Kali		
$K^+ + e^- = K(r)$	-2,925	
Selen		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se(k) + 3H_2O$	+0,740	
$SeO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15	
Bạc		
$Ag^+ + e^- = Ag(r)$	+0,799	0,228 trong HCl; 0,792 trong HClO ₄ ; 0,77 trong H ₂ SO ₄
$AgBr(r) + e^- = Ag(r) + Br^-$	+0,073	
$AgCl(r) + e^- = Ag(r) + Cl^-$	+0,222	0,228 trong KCl

Nửa phản ứng	E^0, V^*	Thế hình thức, V^+
$AgCl(r) + e^- = Ag(r) + 2CN^-$	-0,31	
$Ag_2CrO_4(r) + 2e^- = 2Ag(r) + CrO_4^{2-}$	+0,446	
$AgI(r) + e^- = Ag(r) + I^-$	-0,151	
$AgI(r) + e^- = Ag(r) + 2S_2O_3^{2-}$	+0,017	
Natri		
$Na^+ + e^- = Na(r)$	-2,714	
Sulfua		
$S(r) + 2H^+ - 2e^- = H_2S(k)$	+0,141	
$H_2SO_3 + 4H^- + 4e^- = S(r) + 3H_2O$	+0,450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_3O$	+0,172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0,08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2,01	
Tali		
$Tl^- + e^- = Tl(r)$	-0,336	-0,551 trong HCl; -0,33 trong HVIO ₄ , H ₂ SO ₄
$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,25	0,77 trong HCl
Thiếc		
$Sn^{2-} + 2e^- = Sn(r)$	-0,136	0,16 trong HClO ₄
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,154	0,14 trong HCl
Titan		
$Ti^{3-} + e^- = Ti^{2+}$	-0,369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	+0,099	0,04 trong H ₂ SO ₄
Uran		
$UO_3^{2+} + 4H^- + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$	+0,334	
Vanadium		
$V^{3-} + e^- = V^{2+}$	-0,256	0,21 trong HClO ₄
$VO^{2+} + 2H + e^- = V^3 + H_2O$	+0,359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00	1,02 trong HCl, HClO ₄
Kẽm		
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn(r)$	-0,763	

⁺ Những thế này là giả định bởi vì chúng tương ứng với dung dịch Br₂ hoặc I₂ bằng 1,00 M. Độ tan tương ứng của hai hợp chất này ở 25°C là 0,18 M và 0,0020 M. Trong các dung dịch bão hòa chứa lượng dư Br₂ lỏng hoặc I₂ rắn thế chuẩn của nửa phản ứng:



vẫn được sử dụng. Ngược lại ở nồng độ Br_2 và I_2 thấp hơn nồng độ bão hòa, những thế điện cực giả định đó cũng được sử dụng.

* Thế hình thức là thế điện cực của một cặp có nồng độ phân tích của tất cả các chất tham gia bằng đơn vị và nồng độ các chất khác trong dung dịch được định rõ.

G. Milazzo, S. Caroli, K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*, London: Willey, 1978.

E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurement and Chemical Equilibria*, New York: Freeman, 1972.

Phụ lục VIII

CÁC CHẤT ĐƯỢC KHUYÊN DÙNG ĐỂ ĐIỀU CHẾ CÁC DUNG DỊCH CHUẨN CHO NHỮNG NGUYÊN TỐ THÔNG DỤNG

Nguyên tố	Chất	Khối lượng	Dung môi	Ghi chú
Nhôm	Al kim loại	26,98	HCl nóng, loãng	a
Antimon	$\text{KSbOC}_2\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	333,93	H_2O	c
Asen	As_2O_3	197,84	HCl loãng	i, b, d
Bari	BaCO_3	197,35	HCl loãng	
Bismut	Bi_2O_3	465,96	HNO_3	
Bo	H_2BO_3	61,83	H_2O	d, e
Brom	KBr	119,01	H_2O	a
Cadimi	CdO	128,40	HNO_3	
Canxi	CaCO_3	100,09	HCl loãng	i
Xeri	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	548,23	H_2SO_4	
Crom	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	H_2O	i, d
Coban	Co kim loại	58,93	HNO_3	a
Đồng	Cu kim loại	63,55	HNO_3 loãng	a
Flo	NaF	41,99	H_2O	b
Iốt	KIO_3	214,00	H_2O	i

Nguyên tố	Chất	Khối lượng	Dung môi	Ghi chú
Sắt	Fe kim loại	55,85	HCl nóng	a
Lantan	La ₂ O ₃	325,82	HCl nóng	f
Chì	Pb(NO ₃) ₂	331,20	H ₂ O	a
Liti	Li ₂ CO ₃	73,89	HCl	a
Magie	MgO	40,31	HCl	
Mangan	MnSO ₄ .H ₂ O	169,01	H ₂ O	g
Thủy ngân	HgCl ₂	271,50	H ₂ O	b
Molipđen	MoO ₃	143,94	NaOH 1 M	
Niken	Ni kim loại	58,70	HNO ₃ nóng	a
Photpho	KH ₂ PO ₄	136,09	H ₂ O	
Kali	KCl	74,56	H ₂ O	a
	KHC ₈ H ₄ O ₄	204,23	H ₂ O	i, d
	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	H ₂ O	i, d
Silic	Si kim loại	28,09	NaOH đặc	
	SiO ₂	60,08	HF	j
Bạc	AgNO ₃	169,87	H ₂ O	a
Natri	NaCl	58,44	H ₂ O	i
	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00	H ₂ O	i, d
Stronti	SrCO ₃	147,63	HCl	a
Lưu huỳnh	K ₂ SO ₄	174,27	H ₂ O	
Thiếc	Sn kim loại	118,69	HCl	
Titan	Ti kim loại	47,90	H ₂ SO ₄ 1 : 1	a
Wolfram	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	329,86	H ₂ O	h
Uran	U ₃ O ₈	842,09	HNO ₃	d
Vanadi	V ₂ O ₅	181,88	HCl nóng	
Kẽm	ZnO	81,37	HCl	a

*

Nếu không có ghi chú gì đặc biệt khác, các chất sẽ được làm khô đến khối lượng không đổi ở 110°C.

* Nếu không có ghi chú gì đặc biệt khác, các axit đều là axit đặc tinh khiết phân tích.

a. Phù hợp với các tiêu chuẩn đã được liệt kê ở mục 7.2 và đạt chất lượng chuẩn

b. Độ tinh cao

c. Mất 1/2H₂O ở 110°C. Sau khi làm khô khối lượng phân tử = 324,92 g. Hợp chất khô được cân lại nhanh sau khi lấy khỏi bình phòng ẩm.

d. Có hiệu lực như một tiêu chuẩn cơ bản của viện Quốc gia về tiêu chuẩn và công nghệ.

e. H_3BO_3 được cân trực tiếp trong một cốc cân, mất 1 mol H_2O ở 100°C , khó làm khô đến khối lượng không đổi.

f. Hấp thụ CO_2 và H_2O . Nung ngay trước khi sử dụng

g. Có thể làm khô ở 110°C mà không mất nước

h. Mất cả hai phân tử nước. Khối lượng phân tử = 293,82. Giữ trong bình

i. Tiêu chuẩn cơ bản

j. HF có độc tính cao và hòa tan thủy tinh

Phụ lục IX

HỆ ĐỆM pH

HỖN HỢP ĐỆM TRONG VÙNG pH = 2,2 – 8,0

pH	Dung dịch Na_2HPO_4 0,2 M, ml	Dung dịch axit limonic 0,1 M, ml	pH	Dung dịch Na_2HPO_4 0,2 M, ml	Dung dịch axit limonic 0,1 M, ml
2,2	0,40	19,60	5,2	10,72	9,28
2,4	1,24	18,76	5,4	11,15	8,85
2,6	2,18	17,82	5,6	11,60	8,40
2,8	3,17	16,83	5,8	12,09	7,91
3,0	4,11	15,89	6,0	12,63	7,37
3,2	4,94	15,06	6,2	13,22	6,78
3,4	5,70	14,30	6,4	13,85	6,15
3,6	6,44	13,56	6,6	14,55	5,45
3,8	7,10	12,90	6,8	15,45	4,55
4,0	7,71	12,29	7,0	16,47	3,53
4,2	8,28	11,72	7,2	17,39	2,61
4,4	8,82	11,18	7,4	18,17	1,83
4,6	9,35	10,65	7,6	18,73	1,27
4,8	9,86	10,14	7,8	19,15	0,85
5,0	10,30	9,70	8,0	19,45	0,55

HỖN HỢP ĐỆM VẠN NĂNG TRONG VÙNG pH = 1,81 – 11,98 (ở 18°C)

Thêm vào 100 ml dung dịch hỗn hợp H_3PO_4 0,04 M; CH_3COOH 0,04 M và H_3BO_3 0,04 M những thể tích V ml dung dịch NaOH 0,2 M.

V (ml)	pH	V (ml)	pH	V (ml)	pH	V (ml)	pH
0	1,81	27,5	4,35	52,5	7,00	77,5	9,91
2,5	1,89	30,0	4,56	55,0	7,24	80,0	10,38
5,0	1,98	32,5	4,78	57,5	7,54	82,5	10,88
7,5	2,09	35,0	5,02	60,0	7,96	85,0	11,20
10,0	2,21	37,5	5,33	62,5	8,36	87,5	11,40
12,5	2,36	40,0	5,72	65,0	8,69	90,0	11,58
15,0	2,56	42,5	6,09	67,5	8,95	92,5	11,70
17,5	2,87	45,0	6,37	70,0	9,15	95,0	11,82
20,0	3,29	47,5	6,59	72,5	9,37	97,5	11,92
22,5	3,78	50,0	6,80	75,0	9,62	100,0	11,98
25,0	4,10						

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Thạc Cát, Từ Vọng Nghi, Đào Hữu Vinh, *Cơ sở lý thuyết Hóa học Phân tích*, xuất bản lần thứ 2, Hà Nội, 1985.
2. Herbert A. Laitinen, *Chemical Analysis*, London, 1960.
3. Von Einem, *Autorenkollektiv Analytikum*, Leipzig, 1971.
4. W. F. Pickering, *Modern Analytical Chemistry*, New York, 1976.
5. Donald J. Pietrzyk, Clyde W. Frank, *Analytical Chemistry*, New York, 1979.
6. James S. Fritz, George H. Schenk, *Quantitative Analytical Chemistry*, Fifth Edition, New York, 1988.
7. Douglas A. Skoog, *Analytical Chemistry*, New York, 1990.
8. Kennedy J. H., *Analytical Chemistry Principles*, New York, 1990.
9. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler., *Analytical Chemistry*, New York, 1996.
10. W. Franklin Smyth, *Analytical Chemistry of Complex Matrices*, New York, 1996.