GIÁO TRÌNH

HÓA HỌC PHÂN TÍCH

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

PHẦN THỨ NHẤT

CƠ SỞ LÝ THUYẾT CHUNG CỦA HÓA HỌC PHÂN TÍCH

Chương 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

1.1. CÂN BẰNG HÓA HỌC. PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH

1.1.1. Hằng số cân bằng

Các phản ứng hóa học dùng trong phân tích được gọi là phản ứng phân tích, tùy theo mục đích phân tích định tính hay định lượng mà phản ứng phân tích phải thỏa mãn những yêu cầu khác nhau. Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng, được đặc trưng bởi hằng số cân bằng K, là hằng số đối với mỗi phản ứng và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$mA + nB \leftrightarrows pC + qD \qquad (1.1)$$

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

$[A],[B],[C],[D]$ là nồng độ cân bằng của các chất A, B, C, D.

Khi A, B, C, D là những ion thì trong dung dịch có sự tương tác giữa chúng với nhau, khi đó giá trị nồng độ được thay bằng hoạt độ, là nồng độ thực của ion tham gia phản ứng.

Các hằng số cân bằng đặc trưng cho các phản ứng khác nhau, còn có các tên gọi riêng, ví dụ: hằng số axit K_A và hằng số bazơ K_B cho phản ứng axit-bazơ; tích số tan T cho phản ứng tạo thành các chất khó tan; hằng số bền hoặc hằng số không bền cho phản ứng tạo thành các hợp chất phức.

Nếu trong cân bằng (1.1) các chất A, B, C, D còn tham gia phản ứng phụ khác thì nồng độ của chúng tham gia vào cân bằng (1.1) sẽ giảm đi và để đặc trưng chính xác cho phản ứng, người ta thường dùng hằng số cân bằng điều kiện, được tính cụ thể cho từng phản ứng.

1.1.2. Phản ứng phân tích

Các phản ứng hóa học dùng trong phân tích gọi là phản ứng phân tích. Tùy theo mục đích phân tích định tính hay định lượng mà phản ứng phân tích phải thỏa mãn những yêu cầu khác nhau. Với các phương pháp phân tích hóa học, phản ứng phân tích phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

Phản ứng để phân tích định tính phải có hiệu ứng rõ rệt, thường là tạo ra sản phẩm có màu; Tạo kết tủa; Tạo chất khí có mùi … để người phân tích dựa

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

vào đó mà kết luận. Phản ứng để phân tích định tính càng nhạy và càng chọn lọc thì càng tốt.

Phản ứng để phân tích định lượng phải thỏa mãn 3 yêu cầu cơ bản sau: Phải xảy ra hoàn toàn theo một chiều nhất định và không có sản phẩm phụ để có thể tính toán kết quả dựa vào phương trình phản ứng; Phản ứng xảy ra nhanh, cân bằng thiết lập ngay để có thể chuẩn độ bằng tay; Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

Nói chung khi sử dụng các phản ứng hóa học vào phân tích, chúng ta phải dựa vào các hằng số cân bằng để xem xét xem các phản ứng có thỏa mãn các yêu cầu của phân tích hay không.

1.2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN NỒNG ĐỘ. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN ĐIỆN TÍCH

1.2.1. Định luật bảo toàn nồng độ

Trong dung dịch, các chất bị điện li ít nhiều thành các ion, ngoài ra chúng có sự tương tác với dung môi, với các ion khác.

Định luật bảo toàn nồng độ phát biểu như sau: Nồng độ ban đầu của các ion bằng tổng nồng độ các dạng tồn tại của chúng trong dung dịch ở trạng thái cân bằng.

1.2.2. Định luật bảo toàn điện tích

Định luật bảo toàn điện tích phát biểu như sau: Trong dung dịch ở trạng thái cân bằng, tổng điện tích dương của các ion dương có giá trị tuyệt đối bằng tổng điện tích âm của các ion âm.

1.3. NỒNG ĐỘ. HOẠT ĐỘ

1.3.1. Nồng độ

Nồng độ là đại lượng dùng để chỉ lượng chất tan có trong một lượng dung dịch nhất định.

Tùy theo mục đích mà người ta phân loại hoặc có cách gọi khác nhau khi sử dụng như: nồng độ gốc; nồng độ ban đầu; nồng độ cân bằng hoặc: nồng độ thể tích; nồng độ khối lượng; nồng độ không có đơn vị. Sau đây chúng ta xét một số loại nồng độ hay sử dụng trong phân tích.

● Nồng độ phần trăm, ký hiệu C% : là số gam chất tan có trong 100g dung dịch.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Ví dụ: Dung dịch NaOH 25% nghĩa là: trong 100g dung dịch NaOH này có 25g NaOH nguyên chất.

● Nồng độ mol, ký hiệu bằng chữ C_M: là số mol chất tan có trong một lít dung dịch. Đơn vị của nồng độ mol được ký hiệu bằng chữ M

Ví dụ: Dung dịch H_2SO_4 0,1M là dung dịch có chứa 0,1mol H_2SO_4 trong một lít dung dịch đó.

● Nồng độ đương lượng, ký hiệu bằng chữ C_N hoặc N: là số đương lượng của chất tan có trong một lít dung dịch. Đơn vị của nồng độ đương lượng được ký hiệu bằng chữ N

Ví dụ: Dung dịch NaOH 1N là dung dịch có chứa 1 đương lượng NaOH trong một lít dung dịch đó.

● Nồng độ thể tích: Nồng độ thể tích của một chất lỏng là tỷ số thể tích của chất lỏng đó và thể tích của dung môi (thường là nước).

Ví dụ: Dung dịch HCl 1: 4 là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đặc và 4 thể tích nước.

● Độ chuẩn T: là số gam chất tan có trong 1ml dung dịch. Nếu gọi a là số gam chất tan có trong Vml dung dịch thì độ chuẩn T = a/V.

Ví dụ T_{AgNO_3} = 0,0036 nghĩa là 1ml dung dịch chứa 0,0036g $AgNO_3$ nguyên chất.

● Độ chuẩn theo chất định phân $T_{R/X}$: là số gam chất định phân X phản ứng vừa đủ với 1ml dung dịch chuẩn R.

Ví dụ $T_{H_2SO_4/CaO}$ = 0,0028 nghĩa là 0,0028 gam CaO phản ứng đúng với 1ml dung dịch chuẩn H_2SO_4.

1.3.2. Hoạt độ

Hoạt độ là nồng độ thực của ion trong dung dịch tham gia phản ứng, được ký hiệu bằng chữ a, liên hệ với nồng độ mol qua biểu thức:

$$a = f.C$$

Trong đó f gọi là hệ số hoạt độ.

Hệ số hoạt độ f phụ thuộc vào điện tích của ion Z và lực ion μ của dung dịch. Lực ion μ biểu diễn tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu Z_1, Z_2 ,... Z_i là các điện tích và C_1, C_2 ,... C_i là nồng độ các ion trong dung dịch thì lực ion μ được xác định bằng hệ thức.

$$\mu = 0{,}5.\sum_{i=1}^{n} Z_1^2.C_i \qquad (1.2)$$

Nếu $\mu \approx 0$ tức là dung dịch rất loãng, tương tác tĩnh điện giữa các ion không đáng kể thì f = 1 hoặc hoạt độ bằng nồng độ.

Khi $\mu < 0{,}02$ lúc này f được tính theo công thức

$$\lg f = -0{,}5.Z^2.\sqrt{\mu} \qquad (1.3)$$

Khi $0{,}02 < \mu < 0{,}2$ thì f được tính bằng công thức.

$$\lg f = -0{,}5.\frac{Z^2.\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (1.4)$$

Khi $\mu > 0{,}2$ thì f được tính bằng công thức

$$\lg f = -0{,}5.\frac{Z^2.\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} + A \qquad (1.5)$$

trong đó A thay đổi cùng với ion và được xác định bằng thực nghiệm.

Nói chung, trong lĩnh vực phân tích chúng ta thường sử dụng các dung dịch loãng, nên coi như f = 1, hoạt độ bằng nồng độ và thường chỉ đề cập đến nồng độ.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 2. CÂN BẰNG AXÍT- BAZƠ TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

2.1. LÝ THUYẾT BRONSTED VÀ LOWRY VỀ PHẢN ỨNG AXÍT-BAZƠ

2.1.1. Các định nghĩa

1. Axit: axit là chất có khả năng nhường proton H^+.

Vậy axit có thể là các phân tử trung hòa hay các ion mang điện tích.

Ví dụ: HCl, NH_4^+

2. Bazơ: bazơ là chất có khả năng nhận proton H^+.

Vậy bazơ có thể là các phân tử trung hòa hay các ion mang điện tích.

Ví dụ: NaOH, CH_3COO^-

3. Chất lưỡng tính: là những chất vừa có khả năng nhường proton H^+ vừa có khả năng nhận proton H^+.

Ví dụ: HCO_3^-

4. Cặp axit-bazơ liên hợp: là cặp chất axit-bazơ khác nhau ở 1ion H^+. Mỗi một axit sau khi cho một proton trở thành bazơ gọi là bazơ liên hợp với axit đó. Mỗi một bazơ sau khi nhận một proton trở thành axit gọi là axit liên hợp với bazơ đó

Ví dụ: CH_3COOH/CH_3COO^- ; NH_3 /NH_4^+

5. Phản ứng axit-bazơ : là phản ứng trong đó có sự cho và nhận proton H^+. Vậy để có phản ứng axit-bazơ thì tối thiểu phải có 2 cặp axit-bazơ liên hợp.

Một cặp axit bazơ liên hợp có thể biểu diễn bằng hệ thức sau:

$$\text{Axit} \leftrightarrows \text{Bazơ} + H^+$$

Proton không có khả năng tồn tại ở trạng thái tự do, vì vậy một chất chỉ thể hiện rõ tính axit hay bazơ trong dung môi có khả năng cho hay nhận proton.

Khi hoà tan một axit hay bazơ vào nước thì sẽ có các phản ứng:

$$\text{Axit} + H_2O \leftrightarrows \text{Bazơ} + H_3O^+$$

$$\text{Bazơ} + H_2O \leftrightarrows \text{Axit} + HO^-$$

Thí dụ:

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$

$HPO_4^{2+} + H_2O \leftrightarrows PO_4^{3-} + H_3O^+$

$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + H_3O^+$

$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + H_3O^+$

$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$

Theo quan niệm cổ điển thì NH_4^+ không phải là axit và CN^- không phải là bazơ mà là cation và anion của các muối thủy nhân. Nhưng theo định nghĩa của Bronsted thì NH_4^+ là axit và CN^- là bazơ và phản ứng thuỷ phân chính là phản ứng của axít NH_4^+ hay bazơ CN^- với nước.

Tùy theo bản chất của dung môi, một chất có thể thể hiện tính axít hay bazơ.

Trong chương này chúng ta đề cập chủ yếu đến các phản ứng axít hay bazơ trong dung môi là nước.

2.1.2. Hằng số axít K_a. Hằng số bazơ K_b

a. Cường độ axít. Hằng số axít K_a

Nước là dung môi lưỡng tính có thể cho hoặc nhận proton. Một axit khi được hòa tan trong nước sẽ nhường proton cho nước theo phản ứng:

$$A + H_2O \leftrightarrows B + H_3O^+ \qquad (a)$$

Trong đó A là axit, B là bazơ liên hợp với A, axit càng mạnh tức là nhường proton cho nước càng nhiều, cân bằng (a) chuyển dịch sang bên phải càng nhiều nên hằng số cân bằng của cân bằng càng lớn.

$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[A][H_2O]}$$

Trong 1 lít nước có 1000/18 = 55,5 mol/l, khi dung dịch loãng có thể coi nồng độ của H_2O không đổi và bằng 55,5 mol, ta có thể viết:

$$K[H_2O] = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = K_a \qquad (2.1)$$

Trong đó K_a được gọi là hằng số axit và biểu thị cường độ của axít, K_a càng lớn axit càng mạnh. Người ta xác định các hằng số axit cho mọi axit rồi liệt kê trong các bảng tra hay trong các sổ tay hóa học.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Có những axít mà phân tử chứa hai hay nhiều hơn hai proton có thể tách ra trong nước. Những axit đó được gọi là các đa axit. Trong dung dịch nước, phân tử các đa axít phân li lần lượt theo nhiều nấc và trong mỗi một nấc cho một proton. Ứng với mỗi nấc có một hằng số axít. Thí dụ: axít H_2CO_3 phân li theo hai nấc và có hai hằng số axít là K_{a1} và K_{a2}.

$$H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,4}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^-]}{[HCO_3]} = 10^{-10,3}$$

Đối với đa axit sau khi nấc một phân li thì phân tử trở thành anion mang một điện tích âm và anion đó giữ H^+ còn lại càng chặt chẽ hơn, vì thế cân bằng phân li nấc một bao giờ cũng xảy ra mạnh hơn nấc hai, nấc hai mạnh hơn nấc ba,…do đó đối với các đa axít $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$…

b. Cường độ bazơ. Hằng số bazơ K_b

Một bazơ càng mạnh khi hòa tan trong nước sẽ nhận proton của nước càng nhiều, hằng số cân bằng của cân bằng càng lớn, được biểu diễn:

$$B + H_2O \leftrightarrows A + OH^- \qquad (a)$$

$$K = \frac{[A][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

Trong các dung dịch loãng, nồng độ của H_2O coi như không đổi nên có thể viết:

$$K[H_2O] = \frac{[A][OH^-]}{[B]} = K_b \qquad (2.2)$$

K_b được gọi là hằng số bazơ và biểu thị cường độ bazơ, K_b càng lớn thì tính bazơ càng mạnh. Người ta xác định các hằng số bazơ cho mọi bazơ rồi liệt kê trong các bảng tra, sổ tay hóa học.

Trong thực tế, để tiện cho việc tính toán và biểu diễn bằng đồ thị người ta hay dùng các đại lượng thay thế, chuyển đổi như sau:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$pK_b = - \lg K_b$

$pK_{H2O} = - \lg K_{H2O}$

$pH = - \lg[H^+]$

$pOH = - \lg[OH^-]$

c. Quan hệ giữa hằng số K_a và hằng số K_b của một cặp axít bazơ liên hợp

Từ hai hệ thức (2.1) và (2.2) ta có phương trình.

$K_a.K_b = [B].[H_3O^+].[A].[OH^-]/[A].[B]$

$K_a.K_b = [H_3O^+].[OH^-] = K_{H_2O}$ (2.3)

hoặc $pK_a + pK_b = pK_{H2O} = 14$ (ở 25^0C)

Như vậy tích số của hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit bazơ liên hợp bằng tích số ion của nước. Vì tích số ion của nước là một hằng số nên: nếu hằng số axít K_a càng lớn, nghĩa là axit A cành mạnh thì hằng số K_b của bazơ càng nhỏ nghĩa là bazơ đó càng yếu.

Ví dụ: - HCl là một số axit mạnh $K_a = + \infty$ thì bazơ liên hợp của nó Cl^- là bazơ vô cùng yếu có $K_b = 0$, thường được coi như trung tính.

- HCN là một axit yếu có $K_a = 10^{-4,6}$ thì bazơ liên hợp CN^- đã thể hiện tính bazơ, đặc trưng bằng hằng số bazơ: $K_b = 10^{-14}/K_a = 10^{-14}/10^{-4,6} = 10^{-9,4}$

2.2. TÍNH pH CỦA CÁC DUNG DỊCH AXIT, BAZƠ, MUỐI

2.2.1. Công thức tổng quát để tính nồng độ ion H^+ cho dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp

Giả sử hòa tan vào nước một axit HA có nồng độ ban đầu là C_A và bazơ liên hợp với nó (A^-) là muối NaA có nồng độ C_B. Trong dung dịch sẽ có hai cân bằng:

$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$

$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

Và phương trình phân li hoàn toàn của muối NaA

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

từ hai phương trình trên ta có thể viết :

$[H^+].[A]/[HA] = K_a$ (a)

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$[H^+].[OH^-] = K_{H2O}$ (b)

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng đối với ion A^- có hệ thức:

$[HA] + [A^-] = C_A + C_B$ (c)

Áp dụng định luật bảo toàn điện tích trong dung dịch nên ta có:

$[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$ (d)

Muối NaA phân li hoàn toàn nên:

$[Na^+] = C_B$ (e)

từ 5 phương trình a, b, c, d, e ta có:

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] + [OH^-]} \qquad (2.4)$$

Công thức (2.4) có thể được thiết lập như sau:

từ phương trình (a) ta có: $[H^+] = K_a . \frac{[HA]}{[A^-]}$ (a')

Trong đó [HA] là nồng độ cân bằng của HA. Nồng độ đó bằng nồng độ ban đầu của HA(C_A) trừ đi nồng độ $[H^+]$ do HA phân li ra, nồng độ này lại bằng nồng độ H^+ chung trong dung dịch $[H^+]$ trừ đi nồng độ H^+ do nước phân li ra, mặt khác nồng độ H^+ do nước phân li ra bằng nồng độ OH^-, vậy:

$[HA] = C_A - ([H^+] - [OH^-]) = C_A - [H^+] + [OH^-]$ (f)

Còn nồng độ cân bằng $[A^-]$ bằng nồng độ của A^- do NaA phân li ra (C_B) cộng với nồng độ của A^- do HA phân li ra, mặt khác nồng độ này bằng nồng độ H^+ do HA phân li ra, mà nồng độ H^+ do HA phân li ra bằng nồng độ H^+ chung trong dung dịch trừ đi nồng độ OH^-, vậy:

$[A^-] = C_B + [H^+] - [OH^-]$ (g)

Thay [HA] và $[A^-]$ vào (a') ta được công thức (2.4) :

$$[H^+] = K_a . \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]}$$

Công thức tổng quát này có thể sử dụng để tính pH của mọi dung dịch axit, bazơ hay muối. Tuy nhiên trong từng trường hợp cụ thể ta lại có thể đơn giản bớt các thành phần để tính gần đúng cho đơn giản hơn nhưng với độ chính xác chấp nhận được. Dưới đây ta xem xét cách tính pH cho các trường hợp theo việc sử dụng công thức này.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

2.2.2. pH của dung dịch đơn axit rất mạnh HA có nồng độ C_A

HA là một axit rất mạnh nên trong nước coi như phân li hoàn toàn:

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

$$K_a = \infty$$

từ công thức (2.4) ta có:

$$C_A - [H^+] + [OH^-] = \frac{[H^+]([C_B + [H^+] - [OH^-])}{K_a}$$

Vì $K_a = \infty$; và $[H^+]. (C_B + [H^+] - [OH^-] \neq 0$

Nên $C_A - [H^+] - [OH^-] = 0$ rút ra $[H^+] = C_A + [OH^-]$ (2.5)

công thức (2.5) cũng có thể suy ra từ công thức (f), do HA phân li hoàn toàn nên [HA] = 0, từ công thức (f) ta có $C_A - [H^+] - [OH^-] = 0 \Rightarrow [H^+] = C_A + [OH^-]$. Công thức (2.5) bao gồm cả H^+ do axit HA phân li ra và H^+ do nước phân li ra.

$$[H^+] = C_A + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 - C_A.[H^+] - K_{H_2O} = 0 \quad (2.5')$$

Khi nồng độ axit HA lớn hơn 10^{-7}M thì H^+ do nước phân li ra không đáng kể, tức là có thể bỏ qua sự phân li của nước, nghĩa là H^+ trong dung dịch là do H^+ của HA phân li. Khi đó

$C_A = [H^+]$ và $pH = -\lg[H^+] = -\lg C_A$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch HCl 1M và 5.10^{-3}M.

- Đối với dung dịch HCl nồng độ 1M thì ta có $pH = -\lg 1 = 0$

- Đối với dung dịch HCl5.10^{-3}M thì $pH = -\lg(5.10^{-3}) = 2,3$.

Khi nồng độ axit $C_A \leq 10^{-7}$M thì phải tính pH từ phương trình (2.5) hay (2.5'). Giải phương trình bậc hai này, được 2 nghiệm, ta sẽ lấy nghiệm dương.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch HCl 10^{-8}M.

Nếu bỏ qua H^+ do nước phân li ra thì pH của dung dịch là 8. Điều này không đúng, ta phải dùng công thức (2.5') để tính pH, khi đó pH của dung dịch sẽ là:

$$[H^+] - 10^{-8} [H^+] - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình này sẽ tính được $[H^+] = 10^{-6,9}$ suy ra pH = 6,9.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu $C_A << 10^{-7}$ có thể bỏ qua C_A cạnh $[OH^-]$ trong công thức (2.5) và khi đó: $[OH^-] = [H^+] = \sqrt{K_{H_2O}}$, môi trường khi này coi như là trung tính.

2.2.3. pH của dung dịch đơn bazơ rất mạnh có nồng độ C_B

Các đơn bazơ mạnh thường là hiđroxit của các kim loại kiềm, trong nước chúng phân li coi như hoàn toàn theo phương trình:

$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$

Lập luận tương tự như đối với dung dịch axít mạnh ta có:

$$[OH^-] = C_B + [H^+] \qquad (2.6)$$

C_B là nồng độ ban đầu của bazơ . Thay giá trị của $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ ta được:

$$[H^+] + C_B [H^+] - K_{H_2O} = 0 \qquad (2.6')$$

Phương trình này dùng để tính chính xác pH của dung dịch đơn bazơ rất mạnh có nồng độ C_B và hằng số bazơ $K_b = \infty$

Nếu nồng độ C_B của bazơ lớn hơn 10^{-7}M thì lượng OH^- do nước phân li ra không đáng kể và có thể bỏ qua được. Do đó $[OH^-] = C_B$

Và $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{C_B}$ => pH = 14 – pOH = 14 + lgC_B.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NaOH 0,1M

$[OH^-] = 10^{-1}$ => pOH = -lg$[OH^-]$ = 1 => pH = 14 – pOH = 14 -1 =13.

Nếu $C_B \leq 10^{-7}$ thì phải tính pH theo công thức (2.6').

Nếu $C_B << 10^{-7}$ có thể bỏ qua C_B cạnh $[H^+]$ trong công thức (2.6) và khi đó: $[OH^-] = [H^+] = \sqrt{K_{H_2O}}$, môi trường khi này coi như là trung tính.

2.2.4. pH của dung dịch đơn axit yếu HA có hằng số axít K_a và nồng độ ban đầu C_A

Trong dung dịch chỉ có axit yếu HA nên nồng độ bazơ liên hợp của nó C_B trong công thức (2.4) rất nhỏ, có thể coi bằng không và công thức tính pH của dung dịch axit yếu là:

$$[H^+] = K_a . \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \qquad (2.7)$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Tuỳ từng trường hợp cụ thể lại có thể đơn giản hoá công thức (2.7) như sau:

- Nếu $[OH^-] << [H^+]$ nghĩa là có thể bỏ qua sự phân li của nước, tức là bỏ qua nồng độ ion H^+ do nước phân li ra, khi đó ta có thể bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh $[H^+]$. Công thức (2.7) sẽ được đơn giản còn:

$$[H^+] = K_a.\frac{C_A - [H^+]}{[H^+]}, \text{ ta có } K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]} \qquad (2.7')$$

Đây là phương trình bậc hai với $[H^+]$

- Nếu coi $[H^+] << C_A$ (tức là axít phân li yếu, nồng độ ion H^+ do axit phân li ra nhỏ hơn nồng độ ban đầu của axit) thì phương trình (2.7) sẽ là:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A} \; hay [H^+] = \sqrt{K_a.C_A} \qquad (2.7'')$$

$$pH = -\lg[H^+] = 0,5pK_a - 0,5.\lg C_A \qquad (2.7''')$$

Ví dụ: - Tính pH của dung dịch axit CH_3COOH 0,1M. Biết $K_{CH3COOH} = 10^{-4,75}$

Sử dụng công thức (2.7''') thì

$pH = -0,5.\lg 10^{-4,75} - 0,5.\lg 0,1 = 2,375 + 0,5 = 2,875$

- Tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,1M, biết NH_3 là bazơ yếu có $pK_b = 4,75$

Sử dụng công thức (2.7''')

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$ suy ra NH_4^+ là một axit yếu.

$pK_{NH4+} = 14 - pK_{NH3} = 9,25$

nên $pH = 0,5.9,25 + 0,5 = 5,13$

- Nếu nồng độ ban đầu của axit C_A nhỏ, hay axit có hằng số K_a tương đối lớn (nghĩa là axít không yếu lắm) thì không thể bỏ qua H^+ cạnh C_A được. Khi đó muốn tính pH chính xác ta phải dùng công thức (2.7'). Người ta thường quy ước ngưỡng để tính là: nếu axit có $K_a < 10^{-4}$ hoặc tỉ số $(C_A / K_a) > 400$ thì sử dụng công thức (2.7'')

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Ví dụ: Tính pH của dung dịch CH_3COOH 10^{-4} M, biết $K_{CH3COOH} = 10^{-4,75}$. Nồng độ C_A nhỏ nên để tính pH chính xác ta không thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_A được mà phải áp dụng công thức (2.7'), tức là phải giải phương trình:

$$[H^+]^2 = 10^{-4,75}.10^{-4} - 10^{-4,75}.[H^+]$$

$$[H^+]^2 + 10^{-4,75}.[H^+] - 10^{-4,75} = 0$$

Giải ra ta được $[H^+] = 0,81.10^{-4,38}$ và $pH = -lg[H^+] = 4,470$. Nhưng nếu bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_A thì $pH = 0,5 . 4.75 - 0,5.lg10^{-4} = 2, 375 + 2 = 4,375$.

Nếu C_A khá nhỏ để $[A^-] << [OH^-]$ tức là H^+ do axit HA phân li ra không đáng kể so với H^+ do nước phân li ra thì H^+ trong dung dịch hầu hết do nước phân li ra. Do đó: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$, môi trường khi này coi như là trung tính.

2.2.5. pH của dung dịch đơn bazơ yếu có hằng số bazơ K_b và nồng độ ban đầu C_B

Lập luận tương tự như dung dịch đơn axit yếu ở trên, trong dung dịch chỉ có bazơ yếu nên C_A trong công thức (2.4) rất nhỏ, coi như bằng không, vậy công thức tính pH của một dung dịch bazơ yếu là:

$$[H^+] = K_a.\frac{[OH^-]-[H^+]}{C_B-[OH^-]+[H^+]} \qquad (2.8)$$

Nếu $[H^+] << [OH^-]$ thì $[H^+] = K_a.\dfrac{[OH^-]}{C_B-[OH^-]}$ (2.8')

hoặc $K_{H_2O}/[OH^-] = K_a.\dfrac{[OH^-]}{C_B-[OH^-]}$

$$\rightarrow \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a}(C_B-[OH^-])} = \sqrt{K_b(C_B-[OH^-])}$$

Nếu $[OH^+] << C_B$ có thể bỏ qua giá trị C_B cạnh $[OH^+]$, khi này lại có:

$[OH^-] = \sqrt{K_b.C_B} \rightarrow pOH = 0,5pK_b - 0,5lgC_B$ và $pH = 14 - pOH$ (2.8")

Nếu nồng độ ban đầu của bazơ C_B nhỏ, hay bazơ có hằng số K_b tương đối lớn (nghĩa là bazơ không yếu lắm) thì không thể bỏ qua OH^- cạnh C_B được. Khi đó muốn tính pH chính xác ta phải dùng công thức (2.8'). Người ta thường quy ước ngưỡng để tính là: nếu bazơ có $K_b < 10^{-4}$ hoặc tỉ số $(C_B / K_b) > 400$ thì sử dụng công thức (2.8").

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu C_B khá nhỏ, $C_B << 10^{-7}$ M, thì lại coi như $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$ hay môi trường khi này là trung tính.

Ví dụ: - Tính pH của dung dịch NH_3 0,1M, biết $K_b = 1,75.10^{-5}$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

pOH = 0,5.4,75 – 0,5.lg0,1 = 2,38 + 0,5 = 2,88 và pH = 14 – 2,88 = 11,12

- Tính pH của dung dịch KCN 0,1 M, biết đây là muối của axít yếu HCN có $pK_a = 9,21$.

Trong dung dịch nước KCN phân li hoàn toàn:

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$

CN^- là bazơ liên hợp của axít HCN nên $pK_{CN} = 14 – pK_{HCN} = 14 – 9,21 = 4,79$. Vậy:

pOH = 0,5.4,79 – 0,5.lg 0,1 = 2,4 + 0,5 = 2,9.

pH = 14 – 2,9 = 11,1

2.2.6. pH của dung dịch hỗn hợp đơn axit yếu và bazơ liên hợp với nó

Thiết lập công thức tính pH của dung dịch chứa axit yếu HA với nồng độ ban đầu là C_A và bazơ liên hợp với nó là A^- (trong muối NaA có nồng độ ban đầu là C_B).

Để tính chính xác pH của dung dịch chứa HA và NaA với nồng độ ban đầu là C_A và C_B, sử dụng công thức sau:

$$[H^+] = K_a . \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]}$$

Nhưng thường $[H^+]$ và $[OH^-]$ không đáng kể so với C_A và C_B vì HA và A^- ngăn cản lẫn nhau làm cho chúng ion hoá theo phương trình sau:

$$HA + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^-$$

$$A^- + H_2O \leftrightarrows HA + HO^-$$

Nên H_3O^- và HO^- sinh ra không được nhiều, do đó pH của dung dịch thực tế được tính theo công thức:

$$[H^+] = K_a . \frac{C_A}{C_B}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

tức là $pH = pK_a - \lg C_A/C_B$ (2.9)

nếu $C_A = C_B$ thì $pH = pK_a$ (2.9')

Ví dụ: - Tính pH của dung dịch chứa hỗn hợp CH_3COOH0,2M và CH_3COONa 0,1M. Biết $pK_{CH3COOH} = 4,75$.

Theo đầu bài thì $C_A = 0,2$ và $C_B = 0,1$.

Vậy: $pH = 4,75 - \lg0,2 + \lg0,1 = 4,45$

- Tính pH của dung dịch chứa hỗn hợp NH_4OH 0,2M và NH_4Cl 0,1M. Biết $pK_{NH3} = 4,75$.

Như vậy axit yếu trong hỗn hợp là NH_4^+ và bazơ liên hợp với nó là NH_3.

$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$.

$pH = 9,25 - \lg(0,1/0,2) = 9,25 + 0,3 = 9,25$.

2.2.7. pH của dung dịch hỗn hợp axit yếu và bazơ không liên hợp với nó

Giả sử có một hỗn hợp axit HA_1 có nồng độ C_A của hệ HA_1/A^-_1 và bazơ A^-_2 nồng độ C_B của hệ HA_2/A^-_2, các hằng số axit của hai hệ là K_1 và K_2.

Để tính pH của dung dịch này ta lập phương trình bảo toàn proton xuất phát từ HA^-, A^-_2, H_2O.

$$[HA_2] + [H^+] = [OH^-] + [A_1^-].$$

Nếu $[H^+]$ và $[OH^-]$ không đáng kể, thì $[HA_2] = [A^-_1]$

Hoặc $$\frac{C_B.[H^+]}{K_2 + [H^+]} = \frac{C_A.K_1}{K_1 + [H^+]}$$

Vì với axit HA_1 thì $HA_1 \leftrightarrows H^+ + A^-_1$ nên $[HA_1] + [A^-_1] = C_A$ (a)

Và $$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]}$$ (b)

Từ (b): $\frac{[A_1^-]}{[HA_1]} = \frac{K_1}{[H^+]}$ và như vậy $\frac{[A_1^-]}{[HA_1]+[A_1^-]} = \frac{K_1}{[H^+]+K_1}$

Căn cứ vào (a):

$$\frac{[A^-]}{C_A} = \frac{K_1}{[H^+]+K_1}$$, từ đó suy ra $$\begin{cases} [A_1^-] = \frac{C_A.K_1}{[H^+]+K_1} \\ [HA_1] = \frac{C_A.[H^+]}{[H^+]+K_1} \end{cases}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu $C_A = C_B$ thì $\frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} = \frac{K_1}{K_1 + [H^+]}$ hoặc $[H^+]^2 = K_1.K_2$

Và $pH = 0,5.(pK_1 + pK_2)$. (2.10)

Nếu các nồng độ C_A và C_B không bằng nhau, $C_A = m\ C_B$ thì phải giải phương trình:

$$\frac{C_B.[H^+]}{K_2.[H^+]} = \frac{m.C_B.K_1}{K_1 + [H^+]} \text{ hoặc } \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} = \frac{m.K_1}{K_1 + [H^+]}$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch muối NH_4CN 0,1M. Biết HCN có $pK_{HCN} = 9,21$ và NH_3 có $pK_{NH3} = 4,76$.

$$pH_{NH_4^-} = pK_{H_2O} - pK_{NH_3} = 14 - 4,76 = 9,24$$
$$pH = 0,5.(pK_{HCN} + pK_{NH_4^+} = 0,5.(9,21 + 9,24) = 9,23$$

2.2.8. pH của các dung dịch hỗn hợp các đơn axit

2.2.8.1. pH của các dung dịch hỗn hợp axit mạnh HA_m và axít yếu HA_y

Trong dung dịch có các cân bằng sau:

$HA_m \rightarrow H^+ + A^-_m$ với $K_a = \infty$ (a)

$HA_y \leftrightarrows H^+ + A_y$ với K_a (b)

$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$ với K_{H2O} (c)

Để tính chính xác nồng độ H^+ của dung dịch, phải tính lượng H^+ do cả 3 phương trình trên sinh ra. Nhưng trong tuyệt đại số các trường hợp có thể bỏ qua H^+ do nước phân li vì nước phân li yếu, ion H^+ do hai axit phân li ra đã ngăn chặn cản sự phân li của nước cho nên H^+ trong dung dịch coi như chỉ do hai axit phân li.

Phản ứng (a) chuyển dịch hoàn toàn về phía bên phải và $[H^+]$ do phản ứng này sinh ra làm cho phản ứng ở cân bằng (b) chuyển dịch về phía bên trái tức là làm kìm hãm sự phân li của axit do đó. Khi này có thể chia làm các trường hợp:

Trường hợp 1: Nếu nồng độ ban đầu của axít yếu nhỏ hơn, bằng hoặc không lớn hơn nhiều so với nồng độ của axit mạnh, thì pH chỉ do axit mạnh nhất quyết định.

Ví dụ: Tính pH của hỗn hợp chứa hai axit HCl và CH_3COOH nồng độ mỗi axit tương ứng là 0,1M.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Khi này có thể bỏ qua sự phân li của CH_3COOH, nồng độ của ion H^+ sẽ là 10^{-1} ion g/l, vì HCl phân li hoàn toàn, nên pH = 1.

Trường hợp 2: Nếu nồng độ của axit yếu lớn hơn rất nhiều nồng độ của axit mạnh thì phải kể đến sự phân li của axit yếu.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch gồm hai axit HCl nồng độ 10^{-2} M và axit CH_3COOH nồng độ 1M.

Gọi nồng độ của CH_3COO^- trong dung dịch là x thì $[CH_3COOH] = 1-x$, $[H^+] = x + 0,01$. Sử dụng định luật bảo toàn khối lượng cho cân bằng (b) thì:

$$[H^+] = K_a.\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \text{ hay } 10^{-2} + x = 10^{-4,75}.(1-x)/x$$

Và giải phương trình tương đương với $x^2 + (10^{-2} + 10^{-4,75}).x = 0$, bỏ $10^{-4,75}$ bên cạnh 10^{-2} thì phương trình trở thành $x^2 + 10^{-2}.x - 10^{-4,75} = 0$. Giải phương trình này nghiệm x nhận được là $x = 1,3.10^{-2}$ từ đó suy ra giá trị pH = 1,64.

2.2.8.2. pH của các dung dịch hỗn hợp axit yếu HA_{y1} và HA_{y2}

Trong dung dịch của hỗn này có các cân bằng sau:

$$HA_{y1} \leftrightarrows H^+ + A^-_{y1}$$
$$HA_{y2} \leftrightarrows H^+ + A^-_{y2}$$
$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Có 3 trường hợp thường gặp:

Trường hợp 1: Hai axit có hằng số axit và nồng độ gần bằng nhau. Khi đó gọi nồng độ mỗi axit là C, nồng độ H^+ do axit HA_{y1} phân li ra là (x), nồng độ H^+ do axit HA_{y2} phân li ra là (y), nếu bỏ qua sự phân li của nước thì: $HA_{y1} \leftrightarrows H^+ + A^-_{y1}$

C – x	x + y	x

$HA_{y2} \leftrightarrows H^+ + A^-_{y2}$

C – y	x + y	y

$K_{HAy1} = x.(x + y)/(C-x)$; $K_{HAy2} = y.(x-y)/(C-y)$

Thông thường thì x và y nhỏ hơn C rất nhiều nên có thể bỏ qua chúng bên cạnh C, khi đó:

$$K_{HAy1} = x.(x + y)/C; \quad K_{HAy2} = y.(x-y)/C$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$K_{Hay1} + K_{HAy2} = (x + y)\,(x + y)/C = (x+y)^2/C$$

$$[H^+] = C.(K_{Hay1} + K_{HAy2}) \rightarrow [H^+] = \sqrt{C.(K_{HA_{y1}} + K_{HA_{y2}})} \qquad (2.11)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch gồm axit meta asenơ $HAsO_2$ có $K_a = 6.10^{-10}$ và axít xianhiđric HCN có $K_a = 7.10^{-10}$, biết nồng độ của mỗi axít tương ứng đều bằng 0,2M.

$$[H^+] = \sqrt{0{,}2.(6.10^{-10} + 7.10^{-10})} = 10^{-4{,}8} \quad \rightarrow \quad pH = 4{,}8.$$

Trường hợp 2: Nồng độ các axit xấp xỉ bằng nhau nhưng hằng số axit khác nhau nhiều.

Vì nồng độ các axit xấp xỉ nhau nên nồng độ $[H^+]$ do axit có hằng số phân li lớn hơn phân li ra sẽ lớn hơn nhiều nồng độ $[H^+]$ do axít có hằng số phân li nhỏ phân li ra, vì vậy pH trong dung dịch hỗn hợp này trên thực tế sẽ bằng pH của dung dịch có hằng số phân li lớn hơn.

Ví dụ: Tính pH của hỗn hợp axít CH_3COOH0,1M có $pK_{CH3COOH} = 4{,}75$ và HCN0,1M có $pK_{HCN} = 9{,}21$.

Trong dung dịch sẽ có các cân bằng sau:

$$CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^- \qquad (a)$$

$$HCN \leftrightarrows H^+ + CN^- \qquad (b)$$

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad (c)$$

Vì nồng độ của hai axit bằng nhau và hằng số axit của CH_3COOH lớn hơn hằng số axit của HCN rất nhiều ($10^{4{,}45}$ lần), nên có thể bỏ qua nồng độ H^+ do cân bằng (b) sinh ra so với nồng độ H^+ do cân bằng (a) sinh ra. Như vậy, trên thực tế pH của hỗn hợp chính là pH của dung dịch CH_3COOH.

Trong trường hợp này có thể tính pH của dung dịch theo công thức (2.7”):

$$pH = 0{,}5.\, pK_{CH3COOH} - 0{,}5.\lg C_A = 0{,}5.\, 4{,}75 - 0{,}5.\lg 0{,}1 = 2{,}86$$

Trường hợp 3: Hằng số axit của hai axit xấp xỉ nhau, nhưng nồng độ khác nhau nhiều.

pH của dung dịch hỗn hợp trong trường hợp này có thể được xem như pH của dung dịch axít có nồng độ lớn hơn.

2.2.9. pH của các dung dịch đa axit và đa bazơ

Khi hòa tan một đa axit vào nước thì nó phân li theo nhiều nấc và mỗi nấc cho một proton, đặc trưng bởi một hằng số axit tương ứng. Đối với các axit

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

thường gặp thì hằng số axit từng nấc khác nhau rất nhiều, hằng số axit của nấc thứ nhất thường lớn hơn rất nhiều hằng số axit nấc sau đó.

Ví dụ: - Phương trình phân li của H_2CO_3 sẽ là:

$$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \text{ với hằng số axit } K_1 = 10^{-6,4}$$

$$HCO^-_3 \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-} \text{ với hằng số axit } K_2 = 10^{-10,3}$$

Ta thấy: $K_1/K_2 = 10^{-6,4}/10^{-10,3} = 10^4$

- H_3PO_4 phân li theo ba nấc có 3 hằng số axit tương ứng có các giá trị là $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,36$. Như vậy đối với axit này, các hằng số phân li trước bao giờ cũng lớn hơn hằng số phân li ngày sau nó khoảng 100 nghìn lần.

Đối với các đa axít có các hằng số axit khác nhau rất nhiều, do vậy khi tính pH của dung dịch thì có thể bỏ qua được sự phân li của các nấc sau, chỉ kể tới sự phân li của các nấc thứ nhất, tức là pH của một đơn axit, hoặc là pH của hỗn hợp đơn axít có nồng độ bằng nhau nhưng có hằng số phân li khác nhau.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H_2S 0,025M. Biết $K_1 = 5,7.10^{-8}$ và $K_2 = 1,2.10^{-15}$.

Như vậy $K_1 >> K_2$ hàng triệu lần, nên khi tính pH của dung dịch ta có thể bỏ qua sự phân li của các nấc hai và nếu bỏ qua sự phân li của nước thì có thể tính pH theo công thức tính pH của đơn axit yếu.

$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^-$$

$$[H^-] = \sqrt{K.C} = \sqrt{K_1.C} = \sqrt{5,7.10^{-8}.2,5.10^{-2}} = 10^{-4,43} \Rightarrow pH = 4,43$$

Người ta cũng xét tương tự với các đa bazơ. Anion của các đa axit có thể coi như các đa bazơ. Thí dụ ion S^- (Na_2S) có thể coi như một đa bazơ bởi vì nó có thể nhận lần lượt từng proton để tạo thành axit theo phương trình sau:

$$S^{2-} + H^+ \leftrightarrows HA^-$$

$$HS^- + H^+ \leftrightarrows H_2S$$

Nếu biết được các hằng số của các đa axit thì có thể tính được các hằng số của các đa bazơ liên hợp với chúng.

Cụ thể: Hằng số K_b của $S^{2-} = 10^{-14}/K_a/HS^- = 10^{-14}/1,2.10^{-5}$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu như đa axit có hằng số axit khác nhau nhiều thì các đa bazơ tương ứng cũng có hằng số bazơ khác nhau nhiều và việc tính toán pH của các dung dịch đa bazơ cũng chỉ tính tới sự phân li của nấc thứ nhất mà thôi, như vậy việc tính pH cũng tiến hành tương tự như tính pH của một đơn bazơ yếu, khi này dùng công thức: $[OH^-] = \sqrt{K_b.C}$ và pH = 14 - pOH

2.3. DUNG DỊCH ĐỆM

Trong thực tiễn phân tích, nhiều phản ứng phân tích chỉ xảy ra tối ưu ở những môi trường pH nhất định. Khi này để tạo môi trường pH xác định, người ta sử dụng một loại dung dịch được gọi là dung dịch đệm.

2.3.1. Khái niệm

Dung dịch đệm là dung dịch hỗn hợp axit yếu và bazơ liên hợp của nó hoặc dung dịch hỗn hợp bazơ yếu và axit liên hợp của nó. Những dung dịch này giữ được pH ổn định hoặc hầu như không đổi khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh hoặc bazơ hoặc khi pha loãng.

Giá trị pH của dung dịch đệm được tính theo công thức (2.9):

$$[H^+] = K_a.\frac{C_A}{C_B} \qquad \text{hay} \quad pH = pK_a - \lg(C_A/C_B)$$

Trong đó: K_a là hằng số axit, C_A và C_B là nồng độ của các dạng axit và bazơ của dung dịch hỗn hợp đệm.

Từ công thức trên ta cũng thấy rằng pH của các dung dịch hỗn hợp đệm phụ thuộc vào bản chất của hỗn hợp (thông qua hằng số K_a) và nồng độ của 2 dạng (thông qua tỉ lệ C_A/C_B).

2.3.2. Đệm năng (khả năng đệm của dung dịch đệm)

Đệm năng là khái niệm được sử dụng để biểu thị khả năng của dung dịch đệm chống lại sự thay đổi pH khi thêm axit mạnh hoặc bazơ mạnh vào, ký hiệu bằng chữ β.

Có thể định nghĩa đệm năng như sau: Đệm năng của một dung dịch đệm bằng số mol của một bazơ mạnh (hoặc một axit mạnh) thêm vào 1 lít dung dịch đệm đó để pH của nó tăng lên (hoặc giảm đi) 1 đơn vị.

Cũng có thể định nghĩa đệm năng của một dung dịch đệm một cách chính xác dưới dạng phương trình vi phân như sau:

$$\beta = d(b)/d(pH) = - d(a)/ d(pH)$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

trong đó d(a) , d(b) lần lượt là số mol bazơ mạnh hoặc một axit mạnh thêm vào 1 lít dung dịch đệm đó để pH của nó tăng lên (hoặc giảm đi) một lượng bằng d(pH).

Cũng từ công thức định nghĩa, người ta thiết lập được công thức tính đệm năng cho một dung dịch đệm có nồng độ C_A và C_B là:

$$\beta = 2{,}303.\ C_A.C_B\ /\ (C_A + C_B\ )$$

Đối với một dung dịch đệm xác định, nếu tổng $C_A + C_B = C$ là không đổi thì khả năng đệm lớn nhất là khi $C_A = C_B = C/2$. Hay:

$$\beta_{max} = 0{,}576.C$$

2.3.3. Cách pha chế chuẩn bị dung dịch đệm

Trong phân tích định tính cũng như phân tích định lượng, nhất là trong các phương pháp chuẩn độ complexon (chuẩn độ tạo phức), thường xuyên phải sử dụng dung dịch hỗn hợp đệm để tạo môi trường pH xác định. Khi này ta phải pha chế các dung dịch đệm có pH theo yêu cầu, theo nguyên tắc sau:

- Lựa chọn các hỗn hợp có pK_a gần với giá trị pH yêu cầu.

- Tính tỉ số nồng độ C_A, C_B của 2 dạng cần có trong dung dịch đệm yêu cầu theo biểu thức:

$$lg(C_A/C_B) = pK_a - pH$$

Với 1 giá trị nhất định của C_A (hoặc C_B) tự lựa chọn, tính nồng độ của C_B (hoặc C_A) còn lại. Sau đó dựa vào thể tích của dung dịch đệm cần pha mà ta tính toán lượng cân nguyên chất hay thể tích dung dịch đầu của các thành phần cần lấy cho thể tích của dung dịch đệm cần pha chế.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 3. CÂN BẰNG OXYHÓA-KHỬ

3.1. CÁC ĐỊNH NGHĨA

Phản ứng oxyhóa-khử là phản ứng trong đó có sự cho hoặc nhận electron.

Chất oxyhóa là chất có khả năng nhận electron.

Chất khử là chất có khả năng cho electron.

Mỗi chất oxyhóa sau khi nhận electron sẽ biến thành chất khử, gọi là chất khử liên hợp với nó; Mỗi chất khử, sau khi nhường electron sẽ biến thành chất oxyhóa gọi là chất oxi hóa liên hợp với nó; chúng ta gọi là cặp oxyhóa-khử liên hợp Ox/Kh. Trong một cặp oxyhoá-khử liên hợp, nếu chất oxyhoá càng mạnh thì chất khử càng yếu và ngược lại.

Ví dụ: Ion Ce^{4+} sau khi nhận một electron sẽ biến thành ion Ce^{3+} gọi là chất khử liên hợp của ion Ce^{4+}. Cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} gọi là cặp oxyhóa-khử liên hợp.

$$Ce^{4+} + e \quad \rightarrow \quad Ce^{3+}$$

Mỗi cặp oxyhóa khử liên hợp có thể biểu diễn bằng hệ thức:

$$Ox + ne \rightarrow Kh \qquad (2.1)$$

Electron không tồn tại ở trạng thái tự do, nên một chất chỉ thể hiện tính oxyhóa hay tính khử khi có một chất có khả năng cho hay nhận electron của chất ấy. Phản ứng oxyhóa-khử là phản ứng có sự trao đổi electron giữa các chất oxyhóa và chất khử.

Quá trình nhận electron của chất oxyhóa gọi là quá trình khử; Quá trình nhường electron của chất khử gọi là quá trình oxyhóa. Vậy phản ứng oxyhóa-khử bao gồm 2 quá trình hay hai nửa phản ứng và người ta quy ước khi viết nửa phản ứng thì viết cho quá trình khử (theo phương trình 2.1).

3.2. ĐIỆN THẾ OXYHOÁ-KHỬ

3.2.1. Điện thế oxyhóa-khử. Công thức Nernst

Một chất nhận electron càng dễ thì tính oxyhoá càng mạnh và ngược lại, một chất nhường electron càng dễ thì tính khử càng mạnh. Đại lượng đặc trưng

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

cho khả năng nhận hoặc nhường electron là điện thế oxyhóa-khử $E_{Ox/Kh}$ được tính theo công thức Nernst:

$$E_{Ox/Kh} = E^{o}_{Ox/Kh} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a^{}_{ox}}{a^{}_{Kh}} \qquad (2.2)$$

$E^{o}_{Ox/Kh}$ được gọi là điện thế oxyhóa-khử chuẩn, là đại lượng đặc trưng bản chất của các chất oxyhóa-khử . Vì vậy có thể dựa vào điện thế oxyhoá - khử chuẩn của các cặp oxyhoá-khử liên hợp để so sánh cường độ của chất oxyhoá và chất khử của cặp.

Như vậy khả năng nhận hoặc nhường electron của các chất phụ thuộc vào bản chất của chất đó và phụ thuộc vào nồng độ của các dạng oxyhóa và khử trong phản ứng.

Điện thế oxyhóa-khử của cặp càng lớn thì các chất oxyhoá của cặp càng mạnh và chất khử của cặp càng yếu.

Công thức 2.2 chỉ biểu diễn cho nửa phản ứng oxyhóa-khử hay cho quá trình khử, nếu biểu diễn cho phản ứng oxyhóa-khử tổng quát sẽ có dạng:

$$E_{hệ} = E^{0}_{h} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a^{n1}A_1.a^{n2}A_2\ldots}{a^{n1}B_1.a^{n2}B_2\ldots} \qquad (2.3)$$

Cho phản ứng $n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots = n_1B_1 + n_2B_2 + \ldots$ (2.4)

Nếu thay các hằng số R = 8,314J.K^{-1} mol^{-1}; F = 96.500C.mol^{-1}; T = 298K và chuyển sang logarit thập phân thì công thức Nernst có dạng :

$$E_{hệ} = E^{0}_{h} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a^{n1}A_1.a^{n2}A_2\ldots}{a^{n1}B_1.a^{n2}B_2\ldots}$$

Trong hai cặp oxyhoá khử liên hợp, nếu điện thế của cặp thứ nhất lớn hơn điện thế cặp thứ hai thì chất oxi hoá của cặp thứ nhất mạnh hơn chất oxy hoá của cặp thứ hai và ngược lại, chất khử của cặp thứ hai mạnh hơn chất khử của cặp thứ nhất. Phản ứng khi ấy sẽ xảy ra theo chiều chất oxyhoá của cặp thứ nhất tác dụng với chất khử của cặp thứ hai.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

3.2.2. Điện thế oxyhóa-khử chuẩn

$E^o_{Ox/Kh}$ được gọi là điện thế oxyhóa-khử chuẩn, là đại lượng đặc trưng bản chất của các chất. Tuy nhiên người ta không thể xác định trực tiếp giá trị của nó mà chỉ có thể xác định gián tiếp bằng cách so sánh với một điện cực khác. Khi này sử dụng điện cực so sánh là điện cực tiêu chuẩn hidro có điện thế được quy ước bằng 0,0V. Sau đây là giá trị điện thế oxyhóa-khử chuẩn của một số chất hay sử dụng trong phân tích:

Dạng oxyhóa	Dạng khử	Số e trao đổi	E^o(V)
$MnO_4^- + 8H^+$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1,51
$PbO_2\downarrow + 4H^+$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	2	1,46
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1	1,44
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	6	1,33
$Cl_2\uparrow$	$2Cl^-$	2	1,31
$O_2 + 4H^+$	$2H_2O$	4	1,23
Br_2 (lỏng)	$2Br^-$	2	1,09
$NO_3^- + 4H$	$NO\uparrow + 2H_2O$	3	0,96
$NO_3^- + 3H^+$	$HNO_3 + H_2O$	2	0.94
$NO_3^- + 2H^+$	$NO_2\uparrow + H_2O$	1	0,8
Ag^+	Ag	1	0,8
Fe^{3+}	Fe^{2+}	1	0,77
Cu^{2+}	$Cu\downarrow$	2	0,34
Cu^{2+}	Cu^+	1	0,17

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$2H^+$	$H_2\uparrow$	2	0,00
Pb^{2+}			- 0,14
Fe^{2+}	Fe↓	2	- 0,44
Na^+	Na↓	1	- 2,7
Li	Li↓	1	- 3,03

3.2.3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐIỆN THẾ OXYHOÁ-KHỬ CHUẨN. ĐIỆN THẾ OXYHOÁ-KHỬ CHUẨN ĐIỀU KIỆN

Khi xác định điện thế oxyhóa-khử chuẩn $E^o_{Ox/Kh}$, các dạng oxyhoá và khử chỉ tham gia vào quá trình trao đổi electron và nồng độ ion H^+ trong dung dịch là 1mol/l. Trong thực tế, dạng oxyhoá và dạng khử của cặp oxy hóa-khử liên hợp thường tham gia vào những phản ứng khác với các thành phần có thể có trong dung dịch như phản ứng axit - bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa… Khi này để đặc trưng chính xác cho cường độ của chúng người ta dùng khái niệm thế oxyhoá-khử chuẩn điều kiện, giá trị của thế này được tính trong từng điều kiện cụ thể.

a. Ảnh hưởng của phản ứng tạo kết tủa.

Ví dụ: Tính thế oxyhoá-khử chuẩn điều kiện của cặp Cu^{2+}/Cu^+ khi có dư ion I^- kết tủa với Cu^+ thành CuI. Biết tích số tan $T_{CuI} = 10^{-12-}$ điện thế chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu^+ là +0,17V.

b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức.

Ví dụ: Tính thế oxyhoá-khử chuẩn điều kiện của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong dung dịch có dư florua để tạo phức FeF_6^{3-} có hằng số bền tổng cộng $\beta_{1,6}$ = và điện thế chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} là + 0,77V.

c. Ảnh hưởng của môi trường pH

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Ví dụ: Tính thế oxyhoá-khử chuẩn điều kiện của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} trong môi trường $NaHCO_3^-$ có pH = 8. Biết thế chuẩn E^0 của cặp này ở pH = 0 là + 0,57V.

3.3. ĐIỆN THẾ OXI HOÁ-KHỬ CỦA DUNG DỊCH HỖN HỢP CHẤT OXYHOÁ VÀ CHẤT KHỬ LIÊN HỢP

Thế oxyhoá-khử của dung dịch một cặp chất oxi hoá và chất khử liên hợp, thí dụ Fe^{3+}/Fe^{2+}; Ce^{3+}/Ce^{2+}... thay đổi rất ít khi thêm chất oxyhoá hoặc chất khử. Vì vậy, dung dịch loại này được gọi là dung dịch đệm thế, tương tự như gọi dung dịch của cặp axít yếu và bazơ liên hợp của nó là dung dịch đệm pH.

Ví dụ: Thế oxyhoá - khử của dung dịch hỗn hợp Fe^{3+}/Fe^{2+} khi nồng độ mỗi ion bằng 1M là:

$$E = + 0,77 + 0,059.\lg(1/1) = + 0,77V$$

Nếu thêm vào mỗi lít dung dịch đó 0,1mol $Ce(SO_4)_2$ và H_2SO_4, sẽ xảy ra phản ứng:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Nồng độ ion Fe^{2+} sẽ giảm đi và nồng độ ion Fe^{3+} tăng lên

$$[Fe^{2+}] = 1 - 0,1 = 0,9mol/l$$

$$[Fe^{3+}] = 1 + 0,1 = 1,1mol/l$$

Và thế của dung dịch sẽ là

$$E = 0,77 + 0,059.\lg(1,1/0,9) = + 0,775V.$$

3.4. HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXYHOÁ-KHỬ

Khi cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử được thiếp lập, hệ có:

$$\Delta G_T = - n.F.\Delta E = 0$$

nghĩa là thế của hai cặp tham gia phản ứng oxi hóa - khử bằng nhau.

Dựa vào mối liên hệ:

$$\Delta G_T^0 = - R.T.\ln K = -n.F.\Delta E^0$$

ta tính được dễ dàng hằng số cân bằng của các phản ứng oxi hóa - khử khi biết thế chuẩn của các cặp.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$\frac{RT}{nF}\ln K = \Delta E^0$$

hay $$\lg K = \frac{\Delta E^0 . n}{0{,}059}$$

Với: - ΔE^0 là thế oxyhoá-khử chuẩn của phản ứng = thế oxyhoá-khử chuẩn của chất oxi hóa - thế oxyhoá-khử chuẩn của chất khử .

- n là số electron trao đổi trong phản ứng

3.5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Vận tốc phản ứng hóa học phụ thuộc vào các yếu tố: nồng độ chất tham gia phản ứng; nhiệt độ xảy ra phản ứng và xúc tác theo các nguyên tắc cụ thể. Ngoài ra trong thực tiễn phân tích, các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ các phản ứng oxyhóa-khử sử dụng trong phân tích thể tích được khảo sát rất kỹ và thường liệt kê như những kinh nghiệm cụ thể.

3.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Các phản ứng oxyhóa-khử sử dụng trong phép chuẩn độ của phân tích thể tích thường được chọn để xảy ra nhanh ngay ở nhiệt độ thường của phòng thí nghiệm, tuy nhiên có những phản ứng không thể thay thế được và lại đòi hỏi nhiệt độ nhất định thì chúng ta cần phải lưu ý để tuân thủ quy trình phân tích để đạt độ chính xác cao.

Ví dụ: Trong phương pháp thuốc tím sử dụng dung dịch chuẩn $KMnO_4$, tuy nhiên $KMnO_4$ không phải là chất chuẩn gốc nên khi pha chế dung dịch chuẩn $KMnO_4$ có nồng độ gần đúng theo yêu cầu, sau khi để một thời gian cho dung dịch ổn định, chúng ta phải chuẩn hóa để xác định chính xác nồng độ của dung dịch chuẩn $KMnO_4$ bằng dung dịch chuẩn gốc $H_2C_2O_4$, phản ứng xảy ra như sau:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 4H_2O$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng này ở nhiệt độ thường xảy ra chậm nên ta thường đun nóng để phản ứng xảy ra nhanh, tuy nhiên nhiệt độ không được quá cao để tránh axit $H_2C_2O_4$ bị phân hủy, tốt nhất là ở nhiệt độ khoảng 70 ÷ 80^oC. Khi chuẩn độ chú ý điểm cuối chuẩn độ là khi dung dịch có màu phớt hồng bền, hoặc có thể kiểm tra xem phản ứng đã xảy ra hoàn toàn chưa bằng cách đặt bình nón đang chuẩn độ lên bếp đèn cồn, nếu thấy mất màu chứng tỏ do nhiệt độ thấp, phản ứng chưa kịp xảy ra, ta tiếp tục chuẩn độ đến khi dung dịch có màu phớt hồng bền.

3.5.2. Ảnh hưởng của môi trường pH

Trong một số quá trình chuẩn độ xảy ra trong môi trường có pH xác định thì việc tạo và giữ môi trường có pH ổn định cũng rất quan trọng. Ví dụ trong phương pháp thuốc tím, việc xác định điểm cuối chuẩn độ là dựa vào đặc điểm màu của 2 dạng MnO_4^- /Mn^{2+}, khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, dư 1 giọt dung dịch chuẩn $KMnO_4$ thì dung dịch sẽ có màu phớt hồng, do dạng khử Mn^{2+} không màu (theo phản ứng a). Tuy nhiên nếu môi trường axit không đủ mạnh thì MnO_4^- bị khử về oxyt MnO_2 có màu nâu đen, sẽ ảnh hưởng đến việc nhận ra điểm cuối chuẩn độ (theo phản ứng b)

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (a)$$

$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (b)$$

Vậy trong quá trình chuẩn độ này nên dùng H_2SO_4 với lượng phù hợp để tạo môi trường axit mạnh.

3.5.3. Ảnh hưởng của phản ứng cảm ứng

Phản ứng cảm ứng là phản ứng mà ở điều kiện bình thường thì xảy ra rất chậm hoặc hầu như không xảy ra, nhưng tốc độ của nó được tăng lên rất nhiều khi có khi có một phản ứng nhanh khác xảy ra. Ví dụ phản ứng:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 8H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 4H_2O \qquad (a)$$

ở điều kiện bình thường hầu như không xảy ra, nhưng nếu có phản ứng:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad (b)$$

Thì phản ứng này (a) sẽ xảy ra mạnh, nên phản ứng (a) được gọi là phản ứng cảm ứng của (b). Lượng Cl_2 sinh ra ở phản ứng (a) cũng oxyhóa được Fe^{2+} theo phản ứng:

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

Nên có thể dẫn đến sai số cho quá trình chuẩn độ.

Oxy có trong không khí cũng có khả năng tham gia một số phản ứng cảm ứng và đây là nguyên nhân gây ra sai số khi tiến hành phân tích các chất bằng phản ứng oxyhóa-khử.

Cũng cần chú ý rằng chiều của phản ứng và tính chất triệt để của phản ứng oxyhóa-khử phụ thuộc vào dấu và hiệu số điện thế của 2 cặp, nhưng vận tốc của phản ứng oxyhóa-khử không phụ thuộc vào hiệu số điện thế. Ví dụ như phản ứng oxy hóa khí hydro ứng với hiệu số điện thế tiêu chuẩn rất lớn là 1.23V, tuy nhiên ở nhiệt độ thường tiến hành với một vận tốc nhỏ, không đo được. Trái lại sự oxy hóa Fe^{2+} bằng oxy của không khí tuy có hiệu số điện thế nhỏ hơn 0.46V nhưng lại tiến triển nhanh hơn rất nhiều.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

CHƯƠNG 4. CÂN BẰNG TẠO KẾT TỦA

4.1. ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH KẾT TỦA - TÍCH SỐ TAN

4.1.1. Tích số tan

Khi thêm dung dịch natri clorua NaCl vào dung dịch bạc nitrat thì ion Ag^+ sẽ tác dụng với Cl^- tạo thành AgCl ít tan tách ra khỏi dung dịch.

$$AgNO_3 + NaCL \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Các ion Na^+ và NO_3^- không tham gia phản ứng kết tủa nên vẫn còn lại trong dung dịch. Phương trình viết dưới dạng ion như sau:

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

Do đó người ta thường chỉ viết dưới dạng rút gọn:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Xét dung dịch bão hòa của kết tủa AgCl nằm cân bằng với các ion của nó, ta có:

$$T_{AgCl} = [Ag^+].[Cl^-]$$

gọi là tích số tan của AgCl, là đại lượng đặc trưng cho kết tủa AgCl, là tích số nồng độ của các ion trong dung dịch bão hoà của AgCl ở một nhiệt độ xác định

Trường hợp tổng quát đối với kết tủa có công thức là A_mB_n thì tích số tan là:

$$T_{AmBn} = [A]^m.[B]^n$$

Người ta xác định tích số tan cho tất cả các kết tủa(chất điện li khó tan) ở điều kiện tiêu chuẩn rồi liệt kê vào các bảng tra, vào sổ tay hóa học. Tích số tan càng nhỏ thì kết tủa càng khó tan.

Ví dụ: - Tích số tan của chất điện li ít tan AgI là $8,3.10^{-17}$ nghĩa là $[Ag^+][I^-] = 8,3.10^{-17}$ khi dung dịch bão hoà AgI.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

- Tích số tan của chất điện li ít tan $Ba_3(PO_4)_2$ bằng 6,3. 10^{-39} nghĩa là $[Ba^{2+}]^3.[PO_4^{3}]^2 = 6{,}03.10^{-39}$ khi dung dịch bão hoà $Ba_3(PO_4)_2$

Chính xác hơn, chúng ta phải thay các giá trị nồng độ bằng giá trị hoạt độ.

4.1.2. Tích số tan. Quy tắc tích số tan

Xét quá trình tạo kết tủa A_mB_n : mA + nB → A_mB_n

Khi $[A]^m[B]^n < T_{AmBn}$ dung dịch ở trạng thái này gọi là dung dịch chưa bão hoà, kết tủa chưa tạo thành.

Khi $[A]^m[B]^n = T_{AmBn}$ gọi là thì dung dịch bão hòa, nói cách khác, tốc độ hòa tan bằng tốc độ kết tủa.

Khi $[A]^m[B]^n > T_{AmBn}$ A và B sẽ hoá hợp với nhau để tạo thành A_mB_n cho đến khi đạt trạng thái cân bằng, tức là trạng thái của dung dịch bão hòa, $[A]^m[B]^n = T_{AmBn}$. Đây cũng chính là điều kiện tạo thành kết tủa, còn gọi là quy tắc tích số tan

Quy tắc tích số tan được phái biểu là: *Điều kiện tạo thành kết tủa của chất điện li ít tan là tích số nồng độ của các ion tạo nên chất điện li ít tan đó (với số mũ thích hợp) lớn hơn tích số tan của chất điện li ít tan đó.*

Quá trình tạo thành và ổn định kết tủa rất phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn, bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, chúng ta sẽ nghiên cứu kỹ hơn ở phần sau.

4.1.3. QUAN HỆ GIỮA ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN.

Độ tan của một chất là khái niệm cho ta biết khả năng tan của chất đó trong dung môi nhất định. Thường ký hiệu bằng chữ S

Người ta thường biểu diễn độ tan bằng số gam chất tan có trong 100g dung môi của dung dịch bão hòa hoặc số gam chất tan có trong 100g dung dịch bão hòa.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Tích số tan như đã biết, là tích số nồng độ các ion trong dung dịch bão hòa. Tích số tan là hằng số phụ thuộc vào nồng độ ion, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, còn độ tan phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác.

Độ tan và tích số tan đều là các đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hoà nên có thể tính tích số tan từ độ tan hoặc ngược lại. Quan hệ giữa độ tan và tích số tan của kết tủa A_mB_n như sau:

$$S = m + n\sqrt{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m.n^n}}$$

Ví dụ 1: Tính độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ trong nước biết $T_{Ca3(PO4)2} = 10^{-32,5}$

$$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrows 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$T_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3}]^2$$

Gọi độ tan cùa nó là S thì : $[Ca^{2+}] = 3.S$ và $[PO_4^{3}]$=2.S

Vậy: $$T_{Ca_3(PO_4)_2} = (3.S)^3.(2.S)^2 = 3^3.2^2.S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{T_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-32,5}}{3^3 2^2}}$$

$$S = 1,3.10^{-7}\ M$$

Ví dụ 2: Tính tích số tan của $Mg(OH)_2$ ở 20^0C biết rằng 100ml dung dịch bão hoà ở nhiệt độ này chứa 0,84mg $Mg(OH)_2$.

$$Mg(OH)_2 \leftrightarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$T_{Mg(OH)2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Độ tan của $Mg(OH)_2$ bằng : $0,84.10/1000.58=1,4.10^{-4}$ mol/l

Như thế $[Mg^{2+}] = 1,4.10^{-4}$ mol/l.

$$[OH^-] = 2.1,4.10^{-4} = 2,8.10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Vậy: $T_{Mg(OH)2} = 1,4.10^{-4}.(2,8.10^{-4})^2 = 1,1.10^{-11}$

4.2. CÁC YẾU TỐ HƯỚNG ĐẾN ĐỘ TAN CỦA KẾT TỦA

Độ tan và tích số tan đều là các đại lượng đặc trưng cho kết tủa, độ tan càng nhỏ thì kết tủa càng khó tan, phản ứng phân tích xảy ra càng hoàn toàn. Tuy nhiên độ tan của kết tủa ngoài việc phụ thuộc vào bản chất của kết tủa còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như sự có mặt của các ion; môi trường pH, do các ion này có thể tác dụng với ion kết tủa do đó ảnh hưởng tới độ tan của kết tủa. Sau đây chúng ta xét một số yếu tố ảnh hưởng,

4.2.1. Ảnh hưởng của ion chung

Ion chung còn gọi là ion cùng tên, là ion có mặt trong thành phần của kết tủa. Sự có mặt của ion cùng tên trong dung dịch bão hòa của kết tủa làm cho độ tan giảm. Bởi vì theo quy luật tích tan thì tích số nồng độ của các ion của kết tủa trong dung dịch bão hòa luôn luôn là một hằng số ở nhiệt độ nhất định. Nếu nồng độ của một trong các ion tăng thì nồng độ của các ion kia phải giảm. Ta xem xet cụ thể trong ví dụ sau:

Ví dụ: Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 0,01M và so sánh với độ tan của nó trong nước. Biết $T_{BaSO_4} = 1,1.10^{-10}$.

Độ tan của $BaSO_4$ trong nước nguyên chất là: $S = \sqrt{1,1.10^{-10}} = 1,05.10^{-5}$ M

Trong dung dịch Na_2SO_4 0,01M: nồng độ ion Ba^{2+} bằng độ tan S của $BaSO_4$ còn nồng độ của ion SO_4^{2-} bằng tổng nồng độ của SO_4^{2-} do $BaSO_4$ và Na_2SO_4 phân ly ra.

$[SO_4^{2-}] = S + 1,01$

Vì độ tan của $BaSO_4$ rất bé, khi có Na_2SO_4 lại càng bé hơn nên SO_4^{2-} do $BaSO_4$ phân ly ra không đáng kể, vậy có thể coi $[SO_4^{2-}] = 0,01$.

Vậy: $T_{BaSO_4} = S(S + 0,01) = 0,01S = 1,1.10^{-10}$; S = $1,1.10^{-8}$mol/lit.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Như vậy độ tan của $BaSO_4$ trong Na_2SO_4 0,01M nhỏ hơn trong nước nguyên chất:

$$\frac{1,05.10^{-5}}{1,1.10^{-8}} = 950 \text{ lần}$$

Từ đó ta thấy độ tan của chất ít tan bị giảm đi khi thêm vào dung dịch của nó chất điện ly nào đó có ion cùng tên (ion chung) với chất ít tan. Điều này được ứng dụng trong thực tiễn phân tích như sau:

- Trong phương pháp phân tích khối lượng, khi thực hiện phản ứng tạo kết tủa chất cần phân tích bằng một thuốc thử kết tủa nhất định, người ta phải thêm dư lượng thuốc thử kết tủa.

- Khi lọc, rửa để thu kết tủa, ta nên rửa bằng nước cất có thêm một lượng ion cùng loại để làm giảm độ tan của kết tủa, tránh cho kết tủa tan trong nước rửa sẽ dẫn đến sai số.

4.2.2. Ảnh hưởng của ion lạ

Ion lạ còn gọi là ion lạ là ion không có mặt trong thành phần của kết tủa. Sự có mặt của ion cùng tên trong dụng dịch bão hòa của kết tủa làm cho độ tan của kết tủa tăng lên. Các ion lạ làm tăng độ tan cuả kết tủa vì sẽ làm tăng lực ion của dung dịch, nghĩa là làm giảm hệ số hoạt độ f trong biểu thức tích số tan, do đó nồng độ ion của kết tủa sẽ tăng, ảnh hưởng này còn gọi là hiêu ứng muối. Ta xem xet cụ thể trong ví dụ sau:

Ví dụ: Tính độ tan của kết tủa AgCl trong dung dịch KNO_3 0,1M

Nếu tính đến hệ số hoạt độ: $T_{AgCl} = S^2.f^2$

$$S = \sqrt{\frac{T}{f^2}} \quad ; \quad \mu = -\frac{1}{2}(0,1 + 0,1) = -0,1$$

$$\lg f = \frac{0,5.\sqrt{0,1}}{1+\sqrt{0,1}} = 0,88 \quad ; \quad f = 0,76$$

Vậy độ tan của AgCl trong nước nguyên chất là: $1,05.10^{-5}$ và độ tan của AgCl trong KNO_3 0,1M lớn hơn trong nước nguyên chất: $\frac{1,4.10^{-5}}{1,05.10^{-5}} 1,33$ lần.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Từ đó ta thấy độ tan của chất điện li ít tan tăng lên khi thêm vào dung dịch của nó chất điện ly nào đó có ion cùng tên (ion cùng loại) với chất ít tan. Điều này cũng được ứng dụng trong phương pháp phân tích khối lượng như sau: Sau khi thực hiện phản ứng tạo kết tủa chất cần phân tích bằng một thuốc thử kết tủa nhất định, người ta không lọc ngay mà để một thời gian nhất định để làm "muối" kết tủa, nghĩa là cứ để nguyên kết tủa trong dung dịch, đồng thời có thể thêm chất điện li chứa ion khác loại, khi này các kết tủa tinh thể hạt nhỏ có thể tan ra, nhưng do đã thỏa mãn quy tắc tích số tan nên sẽ lại tạo thành kết tủa, các kết tủa tạo thành sẽ có hạt to hơn, sẽ dễ lọc, rửa và ít nhiễm bẩn hơn. Cũng cần chú ý rằng sự làm muối kết tủa chỉ áp dụng cho loại kết tủa tinh thể.

4.2.3.Ảnh hưởng của ion H^+

Độ tan của kết tủa tạo thành bởi các ion kim loại với anion của gốc axit mạnh như AgCl, AgI, $BaSO_4$ … nói chung ít thay đổi khi pH của dung dịch thay đổi. Nhưng đối với các kết tủa là muối của axit yếu như $BaCO_3$, NiS, FeS… thì tan trong dung dịch axit.

Nếu có kết tủa MA_n mà A^- là gốc của axit yếu thì trong dung dịch có cân bằng:

$$MA_n \Leftrightarrow M^{n+} + nA^- \qquad (a)$$

Và $$nA^- + nH^+ \Leftrightarrow nHA \qquad (b)$$

Nếu gọi độ tan của kết tủa MA_n là S thì:

$$S = [M^{n+}] \qquad n.S = [A^-] + [HA]$$

Từ (b) ta có: $K_a = \dfrac{[A^-][H^+]}{[HA]}$

$$[A^-] = \frac{K_a.[HA]}{[H^+]} = \frac{K_a(n.S - [A^-])}{[H^+]}$$

$$[A^-] = \frac{K_a.nS}{K_a + [H^+]}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$T = [A^-]^n[M^{n+}] = S.\left(\frac{K_a.nS}{K_a + [H^+]}\right)$$

Rút ra $$S = \sqrt[n+1]{\frac{T}{n^n}\left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right)^n}$$

Ví dụ : Tính độ tan của CaF_2 trong HCl 0,01M nếu $K_{HF} = 6.10^{-4}$ và $T_{CaF2} = 4.10^{-11}$

Vì $[H^+] = 10^{-2}$ nên $S = \sqrt[3]{\frac{4}{4}.10^{-11}} = 2{,}9.10^{-4} M$, rõ ràng trong HCl 0,01 M thì CaF_2 tan gấp 10 lần trong nước cất. nếu anion của kết tủa là gốc của một đa axit thì:

Khi A^{-3}: $$S = \sqrt[n+1]{\frac{T}{n^n}.\left(1+\frac{[H^+]}{K_1}+\frac{[H^+]^2}{K_1.K_2}+\frac{[H^+]^3}{K_1.K_2.K_3}\right)^n}$$ và v.v…

4.2.4. Các ảnh hưởng khác

Ngoài ra độ tan của một chất còn phụ thuộc vào nhiệt độ, kích thước của hạt kết tủa… Những kết tủa có hạt nhỏ thì tan nhiều hơn những kết tủa có hạt lớn.

Thường kết tủa không thể tách ra ở dạng tinh khiết mà thường có kèm theo tạp chất có lẫn trong dung dịch. Khi tạp chất kết tủa đồng thời với kết tủa chính thì gọi là hiện tượng cộng kết, tạp chất kết tủa trên bên mặt kết tủa chính gọi là hiện tượng cộng kết ngoài hoặc nằm trong lòng kết tủa gọi là hiện tượng cộng kết trong. Khi này phải có biện pháp thích hợp để loại bỏ hoặc làm giảm đến mức thấp nhất lượng tạp chất.

4.3. Kết tủa phân đoạn

Nếu trong dung dịch có chứa hai hay nhiều ion có khả năng tạo thành kết tủa với một ion thứ ba, nhưng các kết tủa đó có độ tan khác nhau nhiều, thì khi

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

thêm ion thứ ba vào dung dịch, các kết tủa lần lượt tạo thành. Hiện tượng đó được gọi là sự kết tủa phân đoạn, có ý nghĩa quan trọng trong hóa phân tích.

Ví dụ: Nếu thêm dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch chứa hai muối clorua Cl^- và iođua I^-, khi có đủ Ag^+ thì đầu tiên trên AgI kết tủa, kết tủa này có tích số tan $T_{AgI} = 10^{-16}$, khi AgI kết tủa hoàn toàn thì AgCl bắt đầu kết tủa, kết tủa này có tích số tan $T_{AgCl} = 10^{-10}$. Đây chính là hiện tượng kết tủa phân đoạn. Ta có thể giải thích hiện tượng đó như sau:

Khi cả hai muối AgCl và AgI cùng kết tủa trong dung dịch thì ta có:

$$[Ag^+][Cl^-] = T_{AgCl} = 10^{-16} \qquad (1)$$

$$[Ag^+][I^-] = T_{AgI} = 10^{-10} \qquad (2)$$

Chia cả hai về của (1), (2) cho nhau ta có:

$$[Cl]/[I^-] = 10^{-10}/10^{-16} = 10^6$$

Có nghĩa là khi ion Cl^- còn lại trong dung dịch tham gia tạo kết tủa AgCl thì nồng độ ion I^- trong dung dịch chỉ còn bằng một phần triệu nồng độ của ion Cl^-. Như thế khi AgCl bắt đầu kết tủa thì iođua thực tế đã kết tủa hoàn toàn.

4.4. Kết tủa keo

Có nhiều trường hợp mặc dù tích số ion đã vượt quá tích số tan nhưng kết tủa không tạo thành và lắng xuống mà tạo thành một dung dịch gồm những hạt nhỏ lơ lửng trong dung dịch, dung dịch đó gọi là dung dịch keo. Dung dịch keo khác với dung dịch thực là nó đục dưới ánh sáng phản chiếu. Các hạt keo có kích thước lớn hơn các phân tử dung môi rất nhiều và chúng có khả năng khuếch tán ánh sáng (phân tán các tia sáng). Tuy vậy, kích thước của các hạt keo khá nhỏ nên nó thường lọt qua giấy lọc.

Nguyên nhân kết tủa ở trạng thái keo thường được giải thích là do các hạt kết tủa tích điện. Thí dụ, nếu thêm dư $AgNO_3$ vào NaCl thì các hạt kết tủa AgCl sẽ hấp thụ các ion Ag^+ nên các hạt kết tủa tích điện dương $(\{[AgCl]_c Ag_y)\}^{y+}$,

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

chúng đẩy nhau và các hạt kết tủa không thể kết hợp với nhau để lớn lên và lắng xuống được. Muốn cho AgCl lớn lên và lắng xuống thì phải trung hoà bớt điện tích dương bằng ion NO_3^- để các hạt trở nên trung hoà điện và có thể kết hợp với nhau tức là có thể đông tụ lại và lắng xuống, dung dịch trở nên trong suốt.

Cũng có thể làm đông tụ keo bằng cách sử dụng keo khác dấu, chẳng hạn như để làm đông tụ keo âm H_2SiO_3 người ta thêm và keo dương galatin.

Khi rửa kết tủa keo, chất điện phân dùng làm đông tụ keo bị loạt bớt một phần, kết tủa có thể trở lại trạng thái keo, hiện tượng này gọi là sự tái keo. Để tránh hiện tượng đó khi rửa kết tủa keo thường chọn dung dịch chất điện li thích hợp để rửa kết tủa.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 5. CÂN BẰNG TẠO HỢP CHẤT PHỨC

5.1. Khái niệm về hợp chất phức

Phức chất là những hợp chất phân tử xác định, khi các hợp phần của chúng kết hợp với nhau sẽ tạo ra ion phức, có khả năng tồn tại trong dung dịch cũng như trong tinh thể. Chính vì vậy khi nói đến phức chất, người ta thường đề cập đến ion phức, cấu tạo của một ion phức bao gồm:

- Nhân trung tâm, thường là ion kim loại mang điện tích dương, còn gọi là ion trung tâm hay hạt tạo phức.

- Xung quanh ion trung tâm có các ion hay phân tử trung hòa sắp xếp một cách có quy luật, gọi là các phối tử (hay ligand)

- Điện tích của ion phức bằng tổng đại số điện tích dương của ion trung tâm và điện tích của các phối tử.

Ion phức còn được gọi là cầu nội, số phối tử có trong cầu nội gọi là số phối trí của phức chất, số lớn nhất các phối tử gọi là số phối trí cực đại, phụ thuộc vào bản chất của ion trung tâm. Liên kết trong nội cầu thường là liên kết cộng hóa trị, phối trí hay liên kết hidrô.

Ion bên ngoài liên kết với ion phức gọi là cầu ngoại, liên kết giữa cầu nội và cầu ngoại là liên kết ion. Do vậy, trong dung dịch, hợp chất phức coi như phân ly hoàn toàn thành cầu ngoại và cầu nội (ion phức), còn sự phân ly của ion phức tạo ra ion trung tâm và phối tử rất yếu, sự phân ly này đặc trưng cho độ bền của phức chất và được đo bằng hằng số bền của phức chất.

Ví dụ: - Hợp chất phức $[Ag(NH_3)_2]Cl$ tạo bởi ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ và ngoại cầu là các ion Cl^-, nhiều khi ta chỉ biểu diễn là phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$ gọi tên là phức diamino bạc.

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

- Hợp chất phức $(NH_4)_3[Fe(SCN)_6]$ tạo bởi ion phức $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ và ngoại cầu là các ion NH_4^+, nhiều khi ta chỉ biểu diễn là phức chất $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ gọi tên là phức hexathioxyanua sắt(III).

$$(NH_4)_3[Fe(SCN)_6] \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-} + 3NH_4^+$$

$$[Fe(SCN)_6]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6SCN^-$$

Cần phân biệt phức chất với muối kép. Khác với phức chất, muối kép cũng có thành phần phức tạp, nhưng trong dung dịch chúng phân ly hầu như hoàn toàn thành các ion đơn giản.

Ví dụ: - Muối Morh $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \rightarrow 2NH_4^+ + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$

- Phèn nhôm $KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$

Những ion như SO_4^{2-}, ClO_4^-, NO_3^- $Cr_2O_7^{2-}$ tuy có thành phần phức tạp gần giống phức chất nhưng độ phân ly quá bé nên không gọi là ion phức mà coi như các ion đơn giản.

5.2. Phân loại các phức chất

Dựa vào cấu tạo ta có thể chia phức chất ra làm 2 loại: phức chất cộng và nội phức.

5.2.1. Phức chất cộng

Phức chất cộng là những hợp chất phức mà trong dung dịch chúng phân ly thành các ion đơn giản và ion phức, tức là ngoại cầu và nội cầu có điện tích ngược dấu nhau, nội cầu thường được viết trong ngoặc vuông [ ].

$$[Cu(NH_3)_4]Cl \rightarrow \underset{\text{nội cầu}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + \underset{\text{ngoại cầu}}{2Cl^-}$$

Trong nội cầu (ion phức) ion kim loại làm nhân trung tâm kết hợp với các phối tử theo liên kết phối trí không tạo vòng, các phối tử có thể là phân tử hay anion vô cơ.

Phối tử là phân tử, thường hay gặp là hydrat hay amôniắc hoặc phối tử là anion vô cơ như Cl^-, F^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, …

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Al(H_2O)_6]^{3-}$; $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

5.2.2. Nội phức

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nội phức là những phức chất mà nhân trung tâm là những ion kim loại kết hợp với các phối tử là những phân tử chất hữu cơ bằng liên kết phối trí hay vừa bằng liên kết phối trí vừa bằng liên kết hóa trị để tạo thành một hay nhiều vòng.

Các hợp chất nội phức có một số đặc tính đặc biệt như: rất bền, có màu sắc đặc trưng khác với màu của ion trung tâm khi ở dạng tự do it tan trong nước nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ. Chính vì vậy các hợp chất này được sử dụng rất rộng rãi trong phân tích định tính cũng như phân tích định lượng, ví dụ như thuốc thử Alizarin; Rodamin; Dimetylglyoxim... trong phân tích định tính hoặc các hợp chất Complexon được sử dụng làm chất chuẩn để xác định các ion kim loại trong phương pháp chuẩn độ complexon, các chất chỉ thị...

5.3. Độ bền của phức chất

5.3.1. Hằng số không bền K_{Kb} và hằng số bền K_b của phức chất

Khi hòa tan vào dung dịch, phân tử của phức chất phân ly coi như hoàn toàn thành ngoại cầu và nội cầu. Sự phân ly này còn gọi là sự phân ly sơ cấp, chúng ta không đề cập đến.

Nội cầu hay ion phức trong dung dịch tương đối bền, tuy nhiên chúng vẫn phân ly một phần thành các ion trung tâm và phối tử. Sự phân ly yếu này còn gọi là sự phân ly thứ cấp, đánh giá độ bền của phức.

Ví dụ: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Cu^{2+} + 4NH_3$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng ta có:

$$\frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = K_{Kb} = 9{,}5.10^{-8}$$

Hằng số cân bằng K_{Kb} thường gọi là hằng số không bền của phức chất. K_{Kb} càng nhỏ thì ion phức càng ít phân ly do đó phức chất càng bền.

Phức chất thường phân ly lần lượt nhiều nấc và mỗi nấc có một hằng số không bền riêng tương ứng.

Ví dụ: hợp chất phức amino cadimi có cân bằng phân li tổng cộng là:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Cd^{2+} + 4NH_3$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Các nấc phân ly có các hằng số không bền tương ứng lần lượt là:

(1): $[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows [Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$ $K_1 = 0,15$

(2): $[Cd(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrows [Cd(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$ $K_2 = 3,6.10^{-2}$

(3): $[Cd(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrows [Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3$ $K_3 = 8,0.10^{-3}$

(4): $[Cd(NH_3)]^{2+} \leftrightarrows Cd^{2+} + NH_3$ $K_4 = 2,2.10^{-3}$

Hằng số cân bằng K_{Kb} tổng cộng của phản ứng phân ly tổng cộng là:

$K_{Kb} = K_1.K_2.K_3.K_4 = 9,5.10^{-8}$

Nếu chúng ta xét quá trình ngược lại, chính là quá trình tạo ion phức, thì sẽ được đặc trưng bởi hằng số bền K_b, có khi còn ký hiệu là β. Hằng số bền càng lớn thì phức càng bền và giá trị của nó bằng nghịch đảo giá trị của hằng số không bền K_{Kb}.

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} \quad \beta = 1,05.10^7$$

Dựa vào hằng số không bền hoặc hằng số bền và nồng độ ban đầu của ion phức ta có thể tính nồng độ cân bằng của ion hoặc phối tử do phức chất phân ly ra để tìm cách tăng hay giảm các nồng độ đến mức cần thiết cho việc phân tích.

Ví dụ: Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch diamino bạc (II) nitrat $[AgNH_3)_2]NO_3$ 0,01M có $K_{Kb} = 6,8.20^{-8}$

Giải: Trong dung dịch, phức chất này phân ly hoàn toàn theo phản ứng:

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^-$$

Nồng độ lúc ban đầu: 0,01M 0,01M 0,01M

Nhưng: $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$ (1) có $K_{Kb} = 6,8.10^{-8}$

Vậy khi cân bằng ta có: $\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{Kb} = 6,8.10^{-8}$ (2)

Theo phương trình phân ly (1) ta có: $[NH_3] = 2[Ag^+]$

Theo định luật bảo toàn khối lượng ta có:

$[Ag(NH_3)_2]^+ + [Ag^+] = 0,01$ (3)

Giải các phương trình ta sẽ tính được giá trị của $[Ag^+]$, $[NH_3]$, $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$\frac{4[Ag^+]^3}{0,01-[Ag^+]} = 6,8.10^{-8}$$

vì ion phức phân ly yếu ($K_{Kb} = 6,8.10^{-8}$) nên: $[Ag^+] << 0,01M$.

Do đó: $0,01 - [Ag^+] \approx 0,01$.

Vậy rút ra được: $[Ag^+] = 5,5.10^{-4}M$

$[NH_3] = 1,1.10^{-3}M$

$[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,45.10^{-3}M$

5.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của phức chất. Sự phân hủy phức chất.

Nói chung ion phức rất bền, nói cách khác nó là những chất điện ly yếu, tuy nhiên trong dung dịch nó vẫn phân ly một phần thành nhân trung tâm (ion kim loại) và các phối tử (phân tử hay ion).

Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$

Muốn phức chất bền nghĩa là ít phân ly thì cân bằng phải chuyển dịch từ phải sang trái có thể bằng cách cho NH_3, hay nói cách khác phức chất trên bền trong môi trường NH_3.

Ngược lại nếu ta giảm nồng độ của cấu tử tạo ra nội cầu như NH_3, Ag^+ của phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$ thì phức chất sẽ kém bền và có thể bị phân hủy hoàn toàn.

Sau đây chúng ta xét một số yếu tố có thể làm cho phức chất bị phân hủy.

1. ảnh hưởng của pH

Ion kim loại trung tâm thường là những nguyên tố kim loại nặng, theo thuyết Bronsted chính là những axit có khả năng nhường H^+, nghĩa là có thể kết hợp với OH^- của nước để tạo thành các bazơ liên hợp tương ứng, yếu và ít tan. Nên ở môi trường pH cao phức chất có thể bị phân hủy do ion trung tâm kết hợp với OH^- .

Ví dụ: $Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow 3Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$ (a)

$[Co(NO_2)_6]^{3-} \leftrightarrows 6NO_2^- + Co^{3+}$ (b)

$Co^{3+} + 3OH^- \rightarrow Co(OH_3)\downarrow$ (c)

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Do cân bằng (c) chuyển dịch từ trái sang phải kéo theo cân bằng (b) chuyển dịch từ trái sang phải và ion phức bị phân hủy.

Mặt khác các phối tử là phân tử hay anion, theo thuyết Bronsted có thể là những bazơ có khả năng nhận H^+ để tạo thành axit liên hợp tương ứng, yếu. Bởi vậy trong môi trường axit phức chất có thể bị phân hủy.

Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$ (d)

$2NH_3 + 2H^+ \rightarrow 2NH_4^+$ (e)

Do cân bằng (e) chuyển dịch từ trái sang phải kéo theo chuyển dịch cân bằng (d) cũng từ trái sang phải làm cho phức chất bị phân hủy .

Qua đó cũng cho thấy rõ rằng mỗi phức chất chỉ tồn tại và bền trong dung dịch ở một khoảng giá trị pH xác định.

2. Cấu tử của nội cầu kết hợp với một chất khác tạo thành hợp chất ít tan.

Trong trường hợp này nếu một chất có khả năng kết hợp với ion trung tâm hay với các phối tử tạo thành một chất ít tan, thì phức chất có thể bị phân hủy hoàn toàn nếu cho tác dụng với chất này với lượng đủ lớn. Ví dụ:

- Phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$ sẽ bị phân hủy nếu cho một lượng KI đủ lớn vì:

$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows 2NH_3 + Ag^+$ (a)

$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$ (b)

Vì I^- kết hợp Ag^+ tạo thành $AgI\downarrow$ ít tan làm cân bằng (b) chuyển dịch sang phải kéo theo cân bằng (a) chuyển dịch từ trái sang phải.

- Phức chất $[Fe(SCN_6)]^{3-}$ sẽ bị phân hủy nếu cho một lượng $AgNO_3$ đủ lớn:

$[Fe(SCN_6)]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6SCN$ (c)

$2Ag^+ + 6SCN^- \rightarrow 6AgSCN\downarrow$ (d)

Vì Ag^+ kết hợp với CNS^- để tạo thành AgSCN ít tan làm cho cân bằng (d) chuyển sang phải kéo theo cân bằng (a) chuyển dịch từ trái sang phải.

3. Cấu tử của nội cầu kết hợp với một chất khác tạo thành một phức chất khác bền hơn

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Nếu cho một chất với một lượng đủ lớn có thể kết hợp với ion trung tâm hay với các phối tử để tạo thành một phức chất khác bền hơn thì phức chất trước có thể bị phân hủy.

Ví dụ:

- Nếu cho một lượng đủ lớn KCN vào dung dịch $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ thì phức đó sẽ bị phân hủy hoàn toàn do tạo ra phức chất mới $[Cu(CN)_4]^{3-}$ bền hơn.

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$$

$$K_{Kb} = 4{,}6.10^{-14} \qquad K_{Kb} = 5.10^{-28}$$

- Nếu cho một lượng $CuSO_4$ đủ lớn vào dung dịch phức chất $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ thì phức chất sẽ bị phân hủy để tạo thành phức chất $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bền hơn.

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + Cu^{2+} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cd^{2+}$$

$$K_{Kb} = 8{,}96.10^{-8} \qquad K_{Kb} = 4{,}6.10^{-14}$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

PHẦN THỨ HAI

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Chương 1. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ BẢN

1.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

Hóa học phân tích định tính là một bộ phận của phân tích hóa học, bao gồm cơ sở lí thuyết và các phương pháp để xác định thành phần định tính của đối tượng phân tích.

Nhiệm vụ của phân tích định tính là đề ra các phương pháp xác định thành phần định tính của đối tượng phân tích tức là trả lời các câu hỏi đối tượng phân tích là chất gì, gồm những chất gì hoặc gồm những nguyên tố hoặc nhóm nguyên tố, ion nào. Hiện nay chúng ta có các phương pháp phân tích bằng công cụ và các phương pháp phân tích hóa học. Sau đây chúng ta đề cập đến các phương pháp phân tích hóa học.

1.1.1. Phản ứng phân tích

Phản ứng phân tích là phản ứng giữa chất cần phân tích và thuốc thử nào đó dùng để xác định định tính chất đó. Yêu cầu đối với phản ứng phân tích định tính là phải có hiệu ứng nhất định như: tạo thành các sản phẩm đặc trưng có màu, mùi đặc biệt hay tạo các chất khí, chất kết tủa, đặc biệt là kết tủa có màu.

Ví dụ: $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$ đỏ máu

$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$ vàng tươi

là những phản ứng để nhận biết Fe^{3+}, Pb^{2+}. Các dung dịch chứa SCN^-, I^- gọi là thuốc thử phân tích.

1.1.2. Phân tích theo phương pháp khô và phương pháp ướt

Có hai phương pháp để phân tích định tính gọi là phân tích theo phương pháp khô và phân tích theo phương pháp ướt.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phân tích theo phương pháp khô: Phương pháp phân tích khô thường tiến hành theo hai cách: phương pháp màu ngọn lửa và phương pháp tạo ngọc màu.

Trong phương pháp màu ngọn lửa, chất phân tích thường ở dạng các muối dễ bay hơi như các muối clorua rồi được chuyển lên trên một vòng nhỏ làm bằng Platin Pt và đốt nó trên một ngọn lửa đèn khí không màu. Một số nguyên tố ở nhiệt độ cao tạo nên những ngọn lửa có màu đặc trưng giúp ta nhận ra nguyên tố đó, ví dụ: Na^+ cho ngọn lửa màu vàng; K^+ cho ngọn lửa màu tím.

Trong phương pháp tạo ngọc màu, người ta trộn chất phân tích với những chất chảy thích hợp rồi đem nung ở nhiệt độ cao, khi đó một số kim loại tạo với chất chảy những ngọc màu đặc trưng, giúp ta nhận ra nguyên tố đó. Ví dụ: với chất chảy là Borax $Na_2B_4O_7$, ion Cr^{3+} cho ngọc màu tím, Co^{2+} cho ngọc màu xanh.

Các phương phương pháp phân tích khô đã có từ rất lâu, ngày nay ít được sử dụng vì không thể dùng để phân tích các đối tượng phức tạp hoặc phân tích vi lượng.

Phân tích theo phương pháp ướt:

Trong phương pháp này đối tượng phân tích được hoà tan trong các dung môi thích hợp như H_2O, dung dịch axit hay bazơ để chuyển chất phân tích sang trạng thái dung dịch, khi này các nguyên tố cần nhận biết chủ yếu ở dưới dạng các ion.

Để phân tích theo phương pháp ướt, yêu cầu của phản ứng phân tích là phải rất đặc trưng và rất chọn lọc, tuy nhiên số các phản ứng đặc trưng và chọn lọc là rất ít để phân tích một nguyên tố nào đó, vì vậy người ta phải sử dụng một hệ thống phân tích nhằm tách các ion tương tự như nhau, có một số tính chất giống nhau ra thành từng nhóm, sau đó trong mỗi nhóm lại tìm cách cô lập từng ion một và dùng các phản ứng đặc trưng của nó để nhận biết.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

1.1.3. Phân tích hệ thống

Trong phân tích hệ thống, người ta dùng những thuốc thử nhóm để tách những nhóm nguyên tố mang tính chất giống nhau ra khỏi nhau. Khi đó, mẫu phân tích được phân chia thành những hỗn hợp ion đơn giản hơn. Từ những nhóm nhận được chúng ta tiếp tục tách và nhận biết từng ion có trong nhóm.

Hiện nay, đối với các cation, người ta đã tìm ra nhiều hệ thống phân tích, mỗi hệ thống có những ưu điểm và nhược điểm riêng. Hai hệ thống thường được dùng là hệ thống axit - bazơ và hệ thống H_2S. Với các anion thì không có một hệ thống phân tích chặt chẽ nào mà chỉ có các phương pháp phân tích riêng lẻ cho từng anion một hoặc từng nhóm nhỏ mà thôi.

Hệ thống các cation theo phương pháp H_2S: Việc phân chia các cation thành từng nhóm theo phương pháp H_2S được trình bày trong bảng sau:

Sơ đồ phân nhóm các cation theo phương pháp H_2S

Nhóm	Thuốc thử nhóm	Các cation thuộc nhóm	Sản phẩm tạo thành sau khi tác dụng với thuốc thử
1	HCl loãng	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$
II	H_2S trong môi trường axit (pH =0,5)	Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, (Pb^{2+})	Kết tủa các sunfua. Nhóm này chia thành hai phần nhóm: + Phân nhóm II_A: Gồm các sunfua tan trong $(NH_4)_2S_x$ và bị oxi hoá AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SbS_3^{2-} + Phân nhóm II_B: gồm các sunfua không tan trong $(NH_4)_2S_x$ như HgS, CuS, CdS, Bi_2S_3, (PbS)
III	$(NH_4)_2S$ trong	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+},	Kết tủa $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe(OH-

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

	môi trường NH_3 + NH_4Cl	Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	$)_3$, MnS, CoS, NiS, ZnS. Nhóm này cũng chia thành hai nhóm: + Phân nhóm III_A: gồm các kết tủa tan trong HCl như $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, MnS, ZnS. + Phân nhóm III_B: gồm các kết tủa không tan trong HCl như CoS, NiS.
IV	$(NH_4)_2CO_3$	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}	$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$
	NaH_2PO_4 trong môi trường NH_3 + NH_4Cl	Mg^{2+}	NH_4MgPO_4
V	Không có thuốc thử nhóm	Na^+, K^+, NH_4^+	

Phương pháp phân tích theo đường lối H_2S có ưu điểm là cách phân chia các nhóm và cách tiến hành phân tích rất chặt chẽ, phù hợp với việc trình bày các sơ sở lí thuyết, đặc biệt là việc phân chia các nhóm phân tích có nhiều điểm phù hợp với việc phân nhóm trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendelêep, do đó liên hệ dễ dàng giữa các phản ứng đã học trong giáo trình hoá học vô cơ với phản ứng phân tích. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là H_2S độc, nên tiến hành phân tích bằng phương pháp này cần phải có trang thiết bị bảo hiểm tốt.

Hệ thống các cation theo phương pháp axit - bazơ: Để tránh phải tiếp xúc với chất độc H_2S, người ta đã đưa ra phương pháp không dùng H_2S, phương pháp này dựa trên tác dụng của các cation với các thuốc thử nhóm là các axit và các bazơ như HCl, H_2SO_4, NaOH, NH_4OH. Việc phân chia các cation thành từng nhóm theo phương pháp này được trình bày trong bảng sau:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

	Nhóm	Thuốc thử nhóm	Các cation thuộc nhóm	Sản phẩm tạo thành sau khi tác dụng với thuốc thử nhóm
Nhóm axit	I	HCl loãng	Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
	II	H_2SO_4 loãng	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})	$BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$
Nhóm Bazơ	III	$NaOH_{dư} + H_2O_2$	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}	AlO_2^{2-}, CrO_4^{2-}, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_4^{3-}
	IV	NaOH	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}	$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$
	V	NH_4OH đặc dư	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Các phức amoniacat $[Me(NH_3)_4]^{2+}$
	VI	Không có thuốc thử nhóm	Na^{+}, K^{+}, NH_4	

Trong phương pháp này các cation được phân thành 6 nhóm lớn:

- Nhóm I gồm Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, thuốc thử nhóm là dung dịch HCl loãng và nguội.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

- Nhóm II gồm Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, cả Pb^{2+} lọt xuống từ nhóm I, thuốc thử nhóm là H_2SO_4 loãng và rượu C_2H_5OH, thuốc thử tạo với các cation này kết tủa màu trắng.

- Nhóm III gồm Cr^{3+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, As^{5+}, thuốc thử nhóm là NaOH dư và H_2O_2. Trong môi trường này Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, tạo thành hiđroxit lưỡng tính tan trong kiềm dư: CrO_2^- sẽ bị oxi hoá thành CrO_4^- màu vàng .

- Nhóm IV gồm Fe^{3+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Sb^{3+} , thuốc thử nhóm là NaOH dư và H_2O_2. Trong môi trường này các cation sẽ ở dạng các hiđroxit không tan.

- Nhóm V gồm Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, thuốc thử nhóm là NH_4OH đặc. Các cation sẽ tạo với thuốc thử nhóm các phức amoniacat tan có màu.

- Nhóm VI gồm K^+, Na^+, NH_4^+, những ion này không có thuốc thử nhóm bởi vì chúng không tạo thành kết tủa khó tan với một thuốc thử nào.

1.2. Một số kỹ thuật phân tích định tính

1.2.1. Làm sạch dụng cụ thí nghiệm

Những dụng cụ thủy tinh như chai, lọ, ống nhỏ giọt, ống nghiệm…trước khi dùng phân tích phải được rửa rất sạch. Bình được xem như đã sạch nếu ngấn nước trong bình đều đặn và trên thành bình không còn những giọt nước.

Nói chung, các dụng cụ thủy tinh đã sạch, trước khi sử dụng được rửa bằng nước máy và tráng 2, 3 lần bằng nước cất. Sau khi sử dụng để phân tích cũng phải được rửa rất sạch, treo ngược trên giá (đáy lên trên, miệng xuống dưới) cho tới khô.

Để làm sạch các dụng cụ thủy tinh, có một số dung dịch rửa sau:

- Dung dịch xà phòng nóng: hòa tan một ít xà phòng trong nước nóng.

- Dung dịch kiềm pemanganat: hòa tan 5g $KMnO_4$ trong 100ml dung dịch kiềm kali 10% nóng.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

- Dung dịch hỗn hợp sunfôcrômic: hòa tan 15g $K_2Cr_2O_7$ đã được nghiền nhỏ trong 100ml nước nóng, làm lạnh dung dịch rồi vừa khuấy liên tục, vừa thêm rất chậm 100ml axit K_2SO_4 đặc. Dung dịch này được để trong lọ thủy tinh có nút nhám, có thể sử dụng trong thời gian dài nên sau khi sử dụng nên giữ lại.

Để rửa các dụng cụ thủy tinh tốt nhất là sử dụng dung dịch xà phòng nóng vì dung dịch kiềm pemanganat có tác dụng phá hoại thủy tinh, còn hỗn hợp sunfôcrômic thì khi sử dụng phải cẩn thận hơn.

1.2.2. Đun

Trong phân tích định tính bằng phương pháp hóa học, thường phải đun dung dịch trong các ống nghiệm trên đèn cồn. Khi đun, phía ngoài ống phải khô để tránh bị nứt hoặc vỡ, mới đầu nên hơ nóng nhẹ ống nghiệm bằng cách di chuyển trên ngọn lửa, sau đó mới đun nóng mạnh. Nếu đun chất lỏng có chứa kết tủa thì phải khuấy đều. Thông thường khi đun chất lỏng có chứa kết tủa nên đun trên bếp các thủy, không nên đun trực tiếp trên ngọn lửa vì sự sôi dễ làm nảy sinh những va chạm và chất lỏng có thể bắn ra ngoài.

Cần chú ý khi đun không để miệng ống nghiệm hướng về phía có người, vì chất lỏng sôi thường là axit hoặc kiềm có thể bị bắn mạnh ra ngoài.

Trong quá trình phân tích thường cần phải cô đặc dung dịch hoặc phải làm bay hơi đến khô, khi này có thể sử dụng bát sứ đặt trên lưới amiăng hoặc trên bếp cách thủy.

1.2.3. Kết tủa

Trong phân tích định tính bằng phương pháp hóa học, ta thường kết tủa các chất từ dung dịch phân tích để tách và phát hiện các ion. Vì vậy cần chú ý đến màu và dạng bên ngoài của kết tủa. Có thể phân biệt kết tủa tinh thể và kết tủa vô định hình: kết tủa tinh thể thường có dạng hạt to hoặc hạt nhỏ, thường không tạo thành ngay mà cần một thời gian để hình thành tinh thể; lắc mạnh và dùng đũa thủy tinh cọ vào thành ống nghiệm là những động tác giúp cho quá

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

trình hình thành tinh thể nhanh hơn. Kết tủa tinh thể thường nhanh chóng lắng xuống đáy ống nghiệm, nên việc ly tâm tách kết tủa cũng thuận lợi hơn. Kết tủa vô định hình thường xuất hiện ngay sau khi thêm thuốc thử vào, nhưng lắng xuống đáy ống nghiệm một cách chậm chạp nên khó quay ly tâm để tách, chúng cũng thường dễ dàng tạo thành dung dịch keo. Việc đun nóng và thêm chất điện li là để tạo điều kiện đông tụ chúng.

Nên kết tủa khi đun nóng dung dịch, vì khi tăng nhiệt độ những hạt kết tủa sẽ lớn hơn, thuận lợi cho việc rửa và quay li tâm, nhưng không nên đun tới sôi vì khi thêm thuốc thử vào có thể làm bắn dung dịch ra ngoài. Nếu kết tủa dạng tinh thể thì thêm từ từ thuốc thử kết tủa và khuấy đều, còn nếu kết tủa dạng keo thì thêm toàn bộ lượng thuốc thử kết tủa cần thiết.

Quá trình kết tủa thực hiện như sau: Lấy vào ống nghiệm để quay li tâm khoảng 2-3ml dung dịch nghiên cứu (nếu ống nghiệm để quay li tâm loại nhỏ thì lấy khoảng 0,5ml). Tạo môi trường pH phù hợp theo hướng dẫn và tăng nhiệt độ. Kiểm tra môi trường phản ứng bằng giấy chỉ thị bằng cách: đặt giấy chỉ thị lên nắp kính đồng hồ sạch, dùng đũa thủy tinh khuấy đều dung dịch rồi đặt đầu đũa thủy tinh lên giấy chỉ thị. Sau khi tạo môi trường pH phù hợp, đun nóng cẩn thận rồi vừa khuấy vừa thêm thuốc thử kết tủa vào cho đến dư để kết tủa hoàn toàn.

1.2.4. Ly tâm, tách kết tủa, rửa kết tủa

Trong phân tích định tính bán vi lượng, để tách kết tủa khỏi dung dịch chúng ta thường dùng phương pháp quay li tâm bằng máy quay li tâm. Phải lưu ý tuân thủ cách sử dụng máy quay li tâm như hướng dẫn. Thời gian li tâm phụ thuộc vào đặc tính của kết tủa, những kết tủa dạng tinh thể lắng xuống đáy nhanh nên chỉ cần quay 0,5 đến 1,5 phút ở tốc độ khoảng 1000 vòng/phút; kết tủa dạng vô định hình lắng chậm nên phải quay từ 2 đến 3 phút ở tốc độ khoảng 2000 vòng/phút.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Sau khi quay li tâm, toàn bộ kết tủa lắng xuống đáy, nước cái ở trên trở thành trong suốt gọi là nước li tâm. Cũng có khi một số kết tủa khi quay li tâm lại nổi lên trên mặt chất lỏng hoặc lắng xuống rất chậm. Gặp những kết tủa này, muốn tách kết tủa phải lọc qua giấy lọc.

Để kiểm tra xem quá trình kết tủa đã hoàn toàn chưa, ta thử ở ống nghiệm vừa quay li tâm bằng cách nhỏ vài giọt thuốc thử kết tủa theo thành ống ngiệm và quan sát ở vị trí giọt thuốc thử rơi xuống nước li tâm, nếu không thấy đục ở các vị trí đó là quá trình kết tủa đã hoàn toàn.

Sau khi quay li tâm, kết tủa lắng chặt xuống đáy đến mức có thể rót dễ dàng nước li tâm ở trên, quá trình rót nước li tâm ra khỏi kết tủa như vậy gọi là quá trình gạn. Một cách khác để tách nước li tâm ra khỏi kết tủa là: giữ ống nghiệm bằng tay trái ở vị trí nghiêng, tay phải dùng ống nhỏ giọt có ống bóp cao su hút nước li tâm, chú ý khi đưa ống nhỏ giọt tránh chạm vào kết tủa, làm đục dung dịch.

Tùy thuộc vào lượng kết tủa và tính chất của nó mà sử dụng những dung dịch rửa khác nhau, nói chung ta rửa kết tủa bằng nước cất, với những kết tủa có khả năng chuyển thành trạng thái keo thì thêm vào nước rửa các chất điện li, ví dụ khi rửa kết tủa sắt hidroxyt, người ta dùng dung dịch amoni nitrat loãng. Để rửa kết tủa, ta thêm vài ml nước cất hoặc hoặc dung dịch rửa tương ứng, đậy ống nghiệm lại rồi lắc hoặc đặt nghiêng ống nghiệm để kết tủa được phân bố trên diện rộng rồi khuấy, sau đó quay li tâm và bỏ đi phần nước rửa. Rửa kết tủa khoảng 3,4 lần là đủ.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 2. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM I

Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

2.1. Đặc tính chung

Các cation nhóm I bao gồm Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, chúng tạo với anion Cl^- thành các muối clorua AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ít tan. Vì vậy, người ta dùng HCl loãng, nguội làm thuốc thử nhóm để tách các cation Ag^+, Hg^+, Pb^{2+} ra khỏi các cation khác có trong dung dịch phân tích.

Không dùng HCl đặc bởi các kết tủa clorua của các cation này tan trong HCl đặc và dung dịch có chứa Cl^- với nồng độ lớn vì tạo phức, cũng không dùng thuốc thử nóng vì ở nhiệt độ cao độ tan của $PbCl_2$ tăng mạnh, ảnh hưởng đến quá trình phân tích.

AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ có những tính chất chung và riêng như sau:

- Đều là kết tủa màu trắng.

- AgCl và Hg_2Cl_2 có độ tan nhỏ hơn $PbCl_2$.

- $PbCl_2$ tan nhiều trong nước nóng, do đó dùng cách đun nóng để tách Pb^{2+} ra khỏi Ag^+ và Hg_2^{2+}.

- AgCl tan trong NH_3 loãng tạo thành phức $[Ag(NH_3)_2]^+$. Lợi dụng tính chất này để tách Ag^+ ra khỏi Pb^{2+} và Hg_2^{2+}.

Khi tác dụng với NH_3 thì Hg_2Cl_2 từ màu trắng biến thành màu đen vì phản ứng sinh ra Hg kim loại, phản ứng này dùng để nhận biết Hg_2^{2+}.

2.2. Một số phản ứng đặc trưng của ion Ag^+

Phản ứng với HCl và KCl

HCl loãng và cả những clorua tan tác dụng với các dung dịch muối bạc đều tạo ra kết tủa AgCl trắng :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

AgCl bị ánh sáng phân huỷ giải phóng ra bạc kim loại, kết tủa có màu tím, sau đó sẽ hoá đen. Kết tủa AgCl không tan trong HNO_3 nhưng dễ tan trong HCl đặc và trong các dung dịch KCl, NaCl đặc do tạo thành những phức $[AgCl_3]^{2-}$ và $[AgCl_4]^{3-}$ tan.

$$AgCl + 2HCl \rightarrow H_2[AgCl_3]$$

$$AgCl + 3HCl \rightarrow H_3[AgCl_4]$$

Các phức này không bền nên khi pha loãng với nước, kết tủa AgCl sẽ lại được tạo thành và tách ra khỏi dung dịch.

$$H_2[AgCl_3] \rightarrow AgCl + 2HCl$$

AgCl tan trong amoniac, trong các muối amoni, xianua và trong natri thiosunfat tạo thành các ion phức.

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

$$AgCl + 2KCl \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$

Khi thêm HNO_3 vào dung dịch $[Ag(NH_3)_2]Cl$ đến phản ứng axit thì dung dịch sẽ hoá đục rồi tiếp đó kết tủa trắng AgCl lại được tách ra:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl + 2NH_4NO_3$$

Người ta sử dụng tính tan của AgCl trong NH_4OH để tách Ag^+ ra khỏi Hg_2^{2+}.

Phản ứng với KBr và KI

Các bromua và iođua đều đẩy được Ag^+ ra khỏi các dung dịch muối bạc tạo ra các kết tủa khó tan AgBr màu vàng nhạt, AgI màu vàng.

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

kết tủa AgBr tan được trong KCN, $Na_2S_2O_3$ và NH_4OH; kết tủa AgI tan trong KCN và $Na_2S_2O_3$, nhưng không tan trong NH_4OH.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với kiềm và amoniac

NaOH và KOH đều đẩy bạc ra khỏi dung dịch muối bạc dưới dạng kết tủa bạc oxit màu đen:

$$AgNO_3 + NaOH \rightarrow AgOH + NaNO_3$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Ag_2O không tan trong thuốc thử dư nhưng tan trong HNO_3 loãng và trong NH_4OH.

Tác dụng với NH_4OH: khi thêm cẩn thẩn NH_4OH vào các dung dịch muối bạc không loãng quá ta thu được kết tủa bạc oxit dễ tan trong thuốc thử dư:

$$2Ag^+ + 2NH_4OH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NH_4^+ + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

Phản ứng với kali cromat K_2CrO_4

K_2CrO_4 tác dụng với ion Ag^+ cho ta kết tủa bạc cromat màu nâu đỏ.

$$2Ag^+ + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2K^+$$

kết tủa Ag_2CrO_4 tan trong amoniac, tan trong HNO_3 nhưng không tan trong axit axetíc.

Phản ứng với Na_2HPO_4

Natri hiđrophotphat tác dụng với Ag^+ có trong dung dịch cho kết tủa Ag_3PO_4 màu vàng, tan được trong NH_4OH, trong các dung dịch muối amoni và trong axit:

$$3Ag^+ + HPO_4^{2+} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H^+$$

$$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]_3PO_4 + 6H_2O$$

Phản ứng với $K_4[Fe(CN)_6]$ và $K_3[Fe(CN)_6]$

Kali feroxianua tác dụng với Ag^+ trong dung dịch chokết tủa $Ag_4[Fe(CN)_6]$ màu trắng.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$4Ag^{+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Kết tủa này bị phá huỷ khi đun sôi trong NH_4OH:

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 3NH_4OH \rightarrow 3AgCN + 3NH_4CN + Ag + Fe(OH)_3$$

Kali ferixianua tác dụng với Ag^{+} trong dung dịch cho kết tủa $Ag_3[Fe(CN)_6]$ màu đỏ gạch.

$$3Ag^{+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Phản ứng với KSCN

Các thioxianat kim loại kiềm đều đẩy bạc ra khỏi muối cho ra kết tủa AgSCN màu trắng, tan trong thuốc thử dư:

$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightarrow AgSCN\downarrow$$

$$AgSCN\downarrow + SCN^{-} \rightarrow [Ag(SCN)_2]^{-}$$

Vì HSCN là một axit mạnh nên AgSCN không tan trong HNO_3 loãng nhưng dễ tan trong NH_4OH do tạo phức.

$$AgSCN\downarrow + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]SCN + 2H_2O$$

Phản ứng với $CH_2O + NH_4OH$

Nhỏ CH_2O vào dung dịch amoniac của muối bạc $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ rồi đun nóng, ở thành ống nghiệm sẽ có một lớp bạc kim loại sáng như gương, phản ứng này còn gọi là phản ứng tráng gương

$$2[Ag(NH_3)_2]^{+} + CH_2O + 2H_2O \rightarrow 2Ag + HCOONH_4 + NH_4OH + 2NH_4^{+}$$

Phản ứng với H_2S

Khi cho H_2S tác dụng với các dung dịch muối bạc ta sẽ thu được bạc sunfua kết tủa màu đen.

$$2Ag^{+} + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2H^{+}$$

kết tủa này không tan trong HCl và NH_4OH loãng nhưng tan trong HNO_3 2N và trong KCN 1N nóng sôi:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$3Ag_2S\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 6AgNO_3 + 3S\downarrow + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag_2S\downarrow + 4CN^- \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-}$$

2.3. Một số phản ứng đặc trưng của ion Hg_2^{2+}

Phản ứng với HCl

HCl loãng làm kết tủa từ các dung dịch muối của ion Hg_2^{2+} kết tủa bột Hg_2Cl_2 màu trắng, không tan trong thuốc thử dư nhưng tan trong HNO_3 (đây là điểm khác với kết tủa AgCl).

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3$$

$$3Hg_2Cl_2\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Hg_2Cl_2 bị phân huỷ một phần theo:

$$Hg_2Cl_2\downarrow \rightarrow HgCl_2 + Hg$$

Vì axit HNO_3 hoà tan được Hg kim loại nên đã làm cân bằng chuyển dịch hoàn toàn sang phải, do đó hoà tan được kết tủa Hg_2Cl_2.

Khi cho NH_4OH tác dụng với kết tủa Hg_2Cl_2 ta sẽ được NH_2HgCl màu trắng và Hg kim loại màu đen tách ra dưới dạng bột:

$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \rightarrow NH_2HgCl\downarrow + Hg + NH_4Cl$$

kết tủa tan được trong HNO_3 đặc, nóng và cả trong nước cường thuỷ:

$$3NH_2HgCl + 3Hg + 14\ HNO_3 \rightarrow 6Hg(NO_3)_2 + 2NO + 3NH_4Cl + 4H_2O$$

Phản ứng với KI

Hg_2I_2 rất khó tan, được điều chế bằng cách cho KI tác dụng với dung dịch muối Hg(I).

$$Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2\downarrow \text{ (màu vàng lục)}$$

Nếu dư nhiều thuốc thử, Hg_2I_2 sẽ bị phân huỷ.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$Hg_2I_2\downarrow \rightarrow HgI_2 + Hg$$

Phản ứng với H_2S

H_2S đẩy được từ các dung dịch muối thuỷ ngân (I) ra một kết tủa đen HgS lẫn Hg kim loại:

$$Hg_2^{2+} + H_2S \rightarrow HgS + Hg + 2H^+$$

Ở đây không có kết tủa Hg_2S vì thuỷ ngân (II) sunfua HgS khó tan hơn nhiều.

Phản ứng với NaOH và KOH

Kiềm đẩy được từ các dung dịch muối thuỷ ngân (I) ra một kết tủa đen Hg_2O theo phản ứng:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O + H_2O$$

Hg_2O tan được trong HNO_3 và CH_3COOH đặc tạo thành những muối tương ứng.

Phản ứng với NH_4OH

Amoniac làm kết tủa Hg_2^{2+} từ dung dịch dưới dạng muối mercuramoni và Hg kim loại màu đen:

$$2HgNO_3 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow \left[\begin{array}{c} Hg \\ O \quad NH_2 \\ Hg \end{array}\right] NO_3 + 3NH_4NO_3 + 3Hg$$

Phản ứng với K_2CrO_4

Kali cromat làm kết tủa Hg_2^{2+} từ dung dịch dưới dạng Hg_2CrO_4 màu đỏ, khó tan trong HNO_3:

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4$$

Phản ứng với $K_4[Fe(CN)_6]$ và $K_3[Fe(CN)_6]$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Hg_2^{2+} tạo với kali feroxianua kết tủa keo $Hg_4[Fe(CN)_6]$ màu vàng nhạt, còn với kali ferixianua tạo kết tủa $Hg_3[Fe(CN)_6]$ màu vàng lục.

Sự khử Hg_2^{2+} đến thuỷ ngân kim loại

Những kim loại hoạt động mạnh hơn đẩy thuỷ ngân ra khỏi hợp chất của nó:

$$Cu + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow 2Hg + Cu(NO_3)_2$$

Ion Hg_2^{2+} cũng được khử đến thuỷ ngân kim loại khi cho muối thuỷ ngân (I) tác dụng với thiếc (II) clorua:

$$SnCl_2 + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn(NO_3)_2$$

Sau đó:

$$Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4$$

2.4. Một số phản ứng đặc trưng của ion Pb^{2+}

Phản ứng với HCl

HCl loãng đẩy được từ các dung dịch muối chì ra một kết tủa trắng.

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$$

kết tủa này không hoàn toàn vì $PbCl_2$ có độ tan lớn nên khi đun sôi với nước, kết tủa sẽ tan hết, sau khi để nguội sẽ thấy có tinh thể $PbCl_2$ hình kim xuất hiện. Chì clorua tan trong HCl đặc tạo thành phức $H_2[PbCl_4]$.

$$PbCl_2\downarrow + 2\,HCl \rightarrow H_2[PbCl_4]$$

Phản ứng với KI

KI tác dụng với dung dịch muối Pb^{2+} cho kết tủa PbI_2 vàng, kết tủa này tan trong thuốc thử dư:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$PbI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [PbI_4]^{2-}$$

Kết tủa PbI_2 tan hoàn toàn nếu đun sôi trong nước, sau khi để nguội sẽ thấy có tinh thể $PbCl_2$ hình vẩy óng ánh rất đặc trưng. Kết tủa PbI_2 cũng dễ tan trong axit CH_3COOH nóng.

Phản ứng với NaOH và KOH

Kiềm đẩy từ dung dịch muối chì kết tủa hiđroxit trắng, tan trong thuốc thử dư:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

Phản ứng với K_2CrO_4 và $K_2Cr_2O_7$

Kali cromat và kali dicromat tác dụng với dung dịch muối chì cho ta kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng.

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow PbO_2^{2-} + CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

Phản ứng với $(NH_4)_2MoO_4$

Amoni molipđat tác dụng với dung dịch muối chì cho kết tủa tinh thể trắng $PbMoO_4$ khó tan hơn $PbSO_4$

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2MoO_4 \rightarrow PbMoO_4\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Phản ứng với H_2S

Cho dung dịch muối Pb^{2+} (đã axit hoá, trung tính hoặc kiềm) tác dụng với H_2S thu được kết tủa PbS màu đen.

$$Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$$

với dung dịch chứa HCl dư, sẽ được kết tủa Pb_2SCl_2 màu đỏ da cam (việc kết tủa này không hoàn toàn)

$$2PbCl_2 + H_2S \rightarrow Pb_2SCl_2\downarrow + 2HCl$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Tuy nhiên, nếu tiếp tục cho H_2S tác dụng thì kết tủa sẽ hoá đen vì biến thành chì sunfua kết tủa hoàn toàn:

$$Pb_2SCl_2 + H_2S \rightarrow 2PbS\downarrow + 2HCl$$

PbS không tan trong HCl loãng và H_2SO_4 loãng nhưng tan được dễ dàng trong HNO_3 loãng khi đun sôi:

$$3PbS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Trong H_2SO_4 đặc, PbS cũng tan, nhưng S^{2-} bị oxyhóa thành SO_4^{2-} do đó tạo thành kết tủa $PbSO_4$:

$$3PbS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O$$

Chì sunfua cũng bị ôxi hoá bởi $FeCl_3$, tạo nên $PbCl_2$ và S

$$PbS\downarrow + 2FeCl_3 \rightarrow PbCl_2 + 2FeCl_2 + S$$

Phản ứng với H_2SO_4

Khi cho dung dịch muối Pb^{2+} tác dụng với axit sunfuric hoặc các sunfat tan, ta thu được $PbSO_4$ kết tủa tinh thể trắng.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

kết tủa tan trong H_2SO_4 đặc, trong các dung dịch kiềm và trong các dung dịch axetat, tactrat hoặc xitrat amoni .

$$PbSO_4\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$$

$$PbSO_4\downarrow + 4HCl \rightarrow H_2[PbCl_4] + H_2SO_4$$

Kết tủa $PbSO_4$ sẽ hoá đen khi cho tác dụng với H_2S vì sunfat đã chuyển thành sunfua ít tan hơn.

$$PbSO_4\downarrow + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + H_2SO_4$$ vì: $T_{PbSO4} = 2.10^{-8}$; $T_{PbS} = 1.10^{-29}$

2.5. Phân tích hệ thống cation nhóm I (xem trong giáo trình thực hành)

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 3. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM II

Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}

3.1. Đặc tính chung

Các cation nhóm II, có thể bao gồm cả ion Pb^{2+} từ nhóm I lọt xuống, tạo với ion SO_4^{2+} trong rượu thành các muối $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $CaSO_4$ không tan. Vi vậy, người ta dùng H_2SO_4 loãng và C_2H_5OH làm thuốc thử nhóm để tách các cation Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+} ra khỏi các cation khác có trong dung dịch phân tích.

Không dùng H_2SO_4 đặc vì sẽ tạo thành các sunfat axit $Me(HSO_4)_2$ tan.

Trong các muối sunfat thì $BaSO_4$ và $CaSO_4$ dễ kết tủa nhất, $SrSO_4$ khó kết tủa hơn cần đun nóng nhẹ.

$CaSO_4$ có độ tan lớn nhất, rất khó kết tủa, vì vậy người ta thường thêm rượu vào để giảm bớt độ tan của nó, khi đó $CaSO_4$ dễ kết tủa hơn.

Trong tất cả 4 kết tủa sunfat chỉ có $PbSO_4$ hoà tan trong NaOH tạo thành phức PbO_2^{2-} hoặc tan trong CH_3COONH_4, vì tạo phức $Pb(CH_3COO)_3^-$, ta lợi dụng tính chất này để tách chì ra khỏi hỗn hợp cation nhóm II. Các kết tủa sunfat của Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} không tan trong các axít vô cơ loãng, để tách chúng ra khỏi nhau, chúng ta lại phải chuyển các sunfat thành hợp chất tan, muốn vậy đun kết tủa sunfat với dung dịch Na_2CO_3 bão hoà nhiều lần để chuyển kết tủa sunfat thành kết tủa cacbonnat rồi hoà tan các kết tủa cácbonat đó bằng axit CH_3COOH, các cation của nhóm II lại trở về trạng thái ion trong dung dịch.

Trong môi trường CH_3COOH, khi thêm cromat hoặc dicromat vào thì chỉ có Ba^{2+} kết tủa dưới dạng $BaCrO_4$ màu vàng, ta lợi dụng tính chất này để tách Ba^{2+} ra khỏi hỗn hợp Sr^{2+} và Ca^{2+}, sau đó dùng dung dịch này để tìm Ca^{2+} và Sr^{2+}.

3.2. Một số phản ứng đặc trưng của ion Ba^{2+}

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với H_2SO_4 và $(NH_4)_2SO_4$

Axit sunfuric loãng và các muối sunfat tan đều làm kết tủa Ba^{2+} dưới dạng tinh thể trắng $BaSO_4$, không tan trong các axit vô cơ.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Phản ứng với $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3

Các thuốc thử này đều tạo với Ba^{2+} kết tủa tinh thể trắng, tan trong axit:

$$Ba^{2+} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NH_4^+$$

$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Phản ứng với $K_2Cr_2O_7$; K_2CrO_4

Kali cromat tác dụng với dung dịch chứa ion Ba^{2+} cho kết tủa vàng $BaCrO_4$, tan trong HCl và không tan trong CH_3COOH

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

Khi dùng $K_2Cr_2O_7$ chúng ta cũng thu được kết tủa $BaCrO_4$ màu vàng.

Phản ứng với $(NH_4)_2C_2O_4$

Amoni oxalat tác dụng với dung dịch Ba^{2+} cho kết tủa BaC_2O_4 màu trắng, tan trong các axit vô cơ loãng và tan cả trong axit axetíc:

$$Ba^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4^+$$

Phản ứng với Na_2HPO_4

Thuốc thử Na_2HPO_4 tạo với ion Ba^{2+} một kết tủa vô định hình $BaHPO_4$

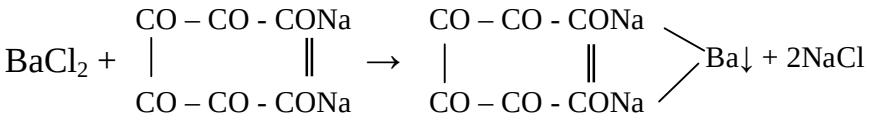
$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow BaHPO_4\downarrow$$

Kết tủa tan trong axit HCl, HNO_3 và CH_3COOH

Phản ứng với natri rodisonat $Na_2C_6O_6$

Natri rodisonat tác dụng với ion Ba^{2+} trong môi trường trung tính cho kết tủa bari rodisonat màu đỏ tươi:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com



Ion Sr^{2+} cũng tạo kết tủa màu nâu đỏ còn Ca^{2+} thì không.

Tuy nhiên, Stronti rodisonat tan trong HCl loãng nguội, còn ở điều kiện này bari rodisonat chuyển thành hiđrorodisonat màu đỏ tươi khó tan.

3.3. Một số phản ứng đặc trưng của ion Ca^{2+}

Các phản ứng đặc trưng của ion Ca^{2+} cũng tương tự như của ion Ba^{2+}

Phản ứng với H_2SO_4 và các dung dịch muối sunfat

Axit sunfuric loãng và các dung dịch sunfat tác dụng với dung dịch có chứa ion Ca^{2+} tạo ra kết tủa tinh thể $CaSO_4$ màu trắng, có độ tan tương đối lớn so với các sunfat nhóm II khác, là 2g/l ($T_{CaSO4} = 2.10^{-4}$).

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$$

Khác với các kết tủa $SrSO_4$ và $BaSO_4$, kết tủa $CaSO_4$ tan được trong dung dịch amoni sunfat do tạo thành phức tan theo phản ứng sau:

$$CaSO_4\downarrow + 2\,(NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Vì vậy, ta cũng có thể dùng $(NH_4)_2SO_4$ để kết tủa Ba^{2+} và Sr^{2+}, tách ra khỏi Ca^{2+}.

Phản ứng với $(NH_4)_2C_2O_4$

Amoni oxalat tác dụng với dung dịch Ca^{2+} cho kết tủa tinh thể CaC_2O_4 màu trắng, tan trong các axit vô cơ loãng nhưng không tan trong axit axetíc, đây là điểm khác so với các oxalat nhóm II khác, nên phản ứng này được dùng để nhận biết ion Ca^{2+} :

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

3.4. Một số phản ứng đặc trưng của ion Sr^{2+}

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với H_2SO_4 và $(NH_4)_2SO_4$

Axit sunfuric loãng và amoni sunfat tác dụng với dung dịch có chứa ion Sr^{2+} nóng tạo ra kết tủa tinh thể $SrSO_4$ màu trắng:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + 2NH_4^+$$

Phản ứng với $(NH_4)_2CO_3$

Khi cho $(NH_4)_2CO_3$ tác dụng với dung dịch trung tính chứa ion Sr^{2+} rồi đun nóng, ta được kết tủa SrO_3 màu trắng tan trong axit vô cơ và axit axetic:

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2\,CO_3 \rightarrow SrCO_3\downarrow + 2NH_4^+$$

$$SrCO_3 + 2H^+ \rightarrow Sr^{2+} + H_2O + CO_2$$

Phản ứng với $(NH_4)_2C_2O_4$

Amoni oxalat tác dụng với dung dịch Sr^{2+} cho kết tủa SrC_2O_4 màu trắng, tan trong các axit vô cơ loãng và tan cả trong axit axetíc:

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4\downarrow + 2NH_4^+$$

Màu ngọn lửa:

Đây là phản ứng khá đặc trưng để nhận biết các cation nhóm II, các muối dễ bay hơi của bari trong ngọn lửa khí không màu tạo thành ngọn lửa màu vàng lục; muối canxi có màu đỏ gạch, muối stronti coa màu đỏ cacmin.

3.5. Phân tích hệ thống cation nhóm II (xem trong giáo trình thực hành)

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM III

Al^{3+}, Sn^{4+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, As^{5+}, Cr^{3+}

4.1. Đặc tính chung

Hiđroxit của các ion Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}… có tính chất lưỡng tính, kết tủa hidroxit của chúng tan trong axit cũng như trong kiềm mạnh như KOH, NaOH, vì vậy khi thêm dung dịch NaOH dư vào hỗn hợp các hidroxit thì có thể tách được các cation này khỏi các cation nhóm sau:

$$Al(OH)_3\downarrow + NaOH_{dư} \rightarrow AlO_2^- \text{ (aluminat)}$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + NaOH_{dư} \rightarrow CrO_2^- \text{ (cromit)}$$

$$Sn(OH)_4\downarrow + NaOH_{dư} \rightarrow SnO_2^{2-} \text{ (stanit)}$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + NaOH_{dư} \rightarrow ZnO_2^{2-} \text{ (Zincat)}$$

Cần chú ý rằng ion cromit CrO_2^- thường kết hợp với một số cation như Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}… tạo thành những kết tủa $MnCrO_2$, $MgCrO_2$, $ZnCrO_2$… khó tan trong môi trường kiềm dư. Vì vậy nếu chỉ dùng riêng NaOH dư làm thuốc thử thì một phần Cr^{3+} có thể vẫn còn ở lại trong kết tủa với hiđroxit của nhóm sau. Do đó, hỗn hợp $NaOH_{dư} + H_2O_2$ được dùng làm thuốc thử nhóm, khi đó Cr^{3+} sẽ bị oxi hoá thành CrO_4^{2-} theo phản ứng:

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10\ OH^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Ngoài ra cũng cần lưu ý rằng, các ion Pb^{2+} (nhóm II), Sb^{3+} (nhóm IV), Cu^{2+} (nhóm V) cũng tạo thành muối tan trong kiềm dư:

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2\ NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + 2H_2O \text{ (natri plombit)}$$

$$Cu(OH)_2\downarrow + 2\ NaOH \rightarrow Na_2CuO_2 + 2H_2O \text{ (natri cuprit)}$$

$$Sb(OH)_2\downarrow + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SbO_2 + 2H_2O \text{ (natri stibit)}$$

Các cation nhóm III sau khi tách khỏi các cation khác bằng thuốc thử nhóm đều nằm ở dạng muối tan AlO_2^-, CrO_2^-, SnO_3^{2-} (anion stanit SnO_2^{2-} bị

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

oxihóa thành stanat SnO_3^{2-}), ZnO_2^{2-} . Ta có thể dùng NH_4^+ là một axit yếu, lấy bớt OH^- đi thì $Al(OH)_3$ và $Sn(OH)_4$ sẽ kết tủa trở lại, còn kẽm sẽ ở dạng cation phức tan amoniacat $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$ và crom vẫn ở dạng anion cromit CrO_2^- , như vậy sẽ tách được nhóm III thành 2 phần:

$$AlO_2^- + NH_4^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_4OH$$

$$SnO_3^{2-} + 2\ NH_4^+ \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 2NH_4OH$$

$$ZnO_2^- + 4NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + NH_4OH$$

4.2. Một số phản ứng đặc trưng của ion Al^{3+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm

Thêm từ từ từng giọt dung dịch kiềm loãng vào dung dịch chứa ion Al^{3+}, kết tủa vô định hình dạng keo hidroxit $Al(OH)_3$ màu trắng được hình thành:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

Tính axit và tính bazơ của hidroxit nhôm đều yếu, $Al(OH)_3 \equiv H_3AlO_3 \equiv HAlO_2.\ H_2O$, trong môi trường axit:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Còn trong môi trường kiềm:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Muốn cho kết tủa $Al(OH)_3$ tan hoàn toàn tạo thành AlO_2^- thi phải thêm dư OH^- , ở môi trường pH = 11, quá trình chuyển là hoàn toàn, ngược lại muốn chuyển AlO_2^- thành kết tủa $Al(OH)_3$ thì phải lấy bớt OH^- trong dung dịch, muốn vậy ta thêm một axit yếu là NH_4^+ và đun nóng dung dịch để NH_3 bay đi, cho cân bằng chuyển mạnh về phía tạo kết tủa.

Phản ứng với Na_2CO_3 hoặc K_2CO_3

Phản ứng của Al^{3+} với các dung dịch thuốc thử này cho kết tủa $Al(OH)_3$

$$2\ AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3\ CO_2$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với Na_2HPO_4

Phản ứng của Al^{3+} với các dung dịch thuốc thử này cho kết tủa muối phootphat dạng keo, màu trắng, khó tan:

$$AlCl_3 + 3Na_2HPO_4 \rightarrow AlPO_4\downarrow + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

Phản ứng với H_2S

Phản ứng của Al^{3+} trong môi trường trung tính hoặc amoniắc thì chỉ tạo thành $Al(OH)_3$ cứ không tạo thành sunfua nhôm vì sunfua nhôm ngay lập tức tác dụng với nước:

$$2NH_4OH + H_2S \rightarrow (NH_4)_2S + 2H_2O$$

$$AlCl_3 + (NH_4)_2S \rightarrow Al_2S_3 + 2NH_4Cl$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S$$

Phản ứng với thuốc thử hữu cơ alizazin đỏ S

Trong môi trường NH_3, ion Al^{3+} tạo với thuốc thử hữu cơ alizazin S một kết tủa màu đỏ thẫm gọi là sơn nhôm, đây là phản ứng rất đặc trưng và nhạy để phát hiện ion nhôm nhưng không phải là phản ứng chọn lọc vì các ion Sb^{3+}, Sn^{4+}, Zn^{2+} cũng tạo được với alizazin các kết tủa màu xám, đỏ da cam và vàng nên phản ứng phải thực hiên rất cẩn thận như sau: nhỏ 3- 5 giọt dung dịch alizazin 0,1% pha trong rượu vào dung dịch thử, sau đó thêm dung dịch NH_4OH loãng đến khi có phản ứng kiềm, đun sôi 2-3 phút, quay li tâm để kết tủa lắng xuống đáy ống nghiệm. Nghiêng ống nghiêm và nhỏ từng giọt axit CH_3COOH loãng theo thành ống nghiệm để axit hóa nhẹ phần dung dịch cho đến khi mất màu tím của alizazin S dư sẽ chuyển thành màu vàng, nếu có Al^{3+} ta được kết tủa màu đỏ son tươi rất đẹp, nếu ít Al^{3+} thì dung dịch nhuốm màu đỏ.

4.3. Một số phản ứng đặc trưng của ion Cr^{3+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Thêm từ từ từng giọt dung dịch kiềm loãng vào dung dịch chứa ion Cr^{3+}, kết tủa vô định hình dạng keo hidroxit $Al(OH)_3$ màu lục xám được hình thành:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

Cũng tương tự nhôm hidroxyt, tính axit và tính bazơ của hidroxit crôm đều yếu, $Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 \equiv HCrO_2.H_2O$, trong môi trường axit:

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$$

Còn trong môi trường kiềm:

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O$$

Ion crômit có một số tính chất đặc biệt mà khi phân tích ta cần lưu ý:

- ion crômit rất dễ phản ứng với nước, nhất là khi đun nóng:

$$CrO_2^- + H_2O \leftrightarrows Cr(OH)_3\downarrow + OH^-$$

$Cr(OH)_3$ sinh ra trong phản ứng này thì lại không tan trong kiềm dư được.

- ion crômit kết hợp với các ion Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}… tạo thành những kết tủa khó tan nên không thể tách hoàn toàn nhóm III khỏi nhóm IV. Mặt khác, nếu có mặt Fe^{3+} không thể dùng kiềm dư để tách nhóm III để tách nhóm III vì trong điều kiện này sẽ hình thành $Fe(OH)_3$ và $Cr(OH)_3$ sẽ cộng kết cùng với $Fe(OH)_3$, khi đó sẽ không bị tan trong kiềm dư nữa. Chính vì vậy, để tách hoàn toàn nhóm III khỏi các nhóm sau, ta dùng hỗn hợp NaOH và H_2O_2 để chuyển crôm về dạng ion crômat tan.

Phản ứng với Na_2HPO_4

Phản ứng của Cr^{3+} với các dung dịch thuốc thử này cho kết tủa muối phootphat dạng keo, màu lục, khó tan:

$$CrCl_3 + 3Na_2HPO_4 \rightarrow CrPO_4\downarrow + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

Kết tủa này tan trong kiềm dư và trong các axit vô cơ và cả trong axit axetic.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với H_2S và Na_2CO_3, K_2CO_3 : cũng tương tự như của ion nhôm

Phản ứng đặc trưng riêng biệt để tìm ion crôm

Phản ứng đặc trưng nhất để tìm crôm chính là phản ứng oxihóa Cr^{3+} thành thành CrO_4^{2-} màu vàng hay $Cr_2O_7^{2-}$ màu da cam và phản ứng của $Cr_2O_7^{2-}$ với H_2O_2 trong môi trường axit tạo thành axit pecromic H_2CrO_6 có màu xanh lam:

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

Phản ứng được thực hiện như sau: Trong môi trường NaOH + H_2O_2, Cr^{3+} bị oxi hoá thành CrO_4^{2-}; sau đó để tìm ion này, phải axit hoá dung dịch bằng H_2SO_4 hoặc HNO_3 (khi đó CrO_4^{2-} sẽ chuyển sang dạng $Cr_2O_7^{2-}$); thêm vào đấy 5-7 giọt dietylete (hay rượu amylic) và 1 giọt H_2O_2 3% rồi lắc đều mạnh, trên lớp ete (hoặc lớp rượu amilic) là axit H_2CrO_6 có màu xanh lam.

4.4. Một số phản ứng đặc trưng của ion Zn^{2+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm

Thêm từ từ từng giọt dung dịch kiềm loãng vào dung dịch chứa ion Zn^{2+}, kết tủa vô định hình dạng keo hidroxit $Zn(OH)_2$ màu trắng được hình thành:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$

Kẽm hidroxit là chất điện li lưỡng tính, tan trong axit và trong kiềm dư:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Ta có thể thêm vào dung dịch zincat một axit thì lấy lại được kết tủa $Zn(OH)_2$, nhưng khác với nhôm và thiếc, không thể dùng NH_4^+ vì sẽ tạo thành phức tan của kẽm:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- + 4NH_4^+ \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Phản ứng với Na_2CO_3 hoặc K_2CO_3

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng của Zn^{2+} với các dung dịch thuốc thử này tạo thành muối cacbonat bazơ có thành phần phụ thuộc nồng độ của dung dịch và nhiệt độ:

$$ZnCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3 + 4NaCl + CO_2$$

$$ZnCl_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_3(OH)_2(CO_3)_2 + 6NaCl + CO_2$$

Các kết tủa này tan trong kiềm dư, trong amonia và cả trong dung dịch muối amoni.

Phản ứng với H_2S

Ion Zn^{2+} trong môi trường trung tính, kiềm yếu hoặc có mặt muối axetat natri thì tác dụng với H_2S hoặc $(NH_4)_2S$ tạo thành kết tủa sunfua kẽm màu trắng:

$$ZnCl_2 + H_2S + 2CH_3COONa \rightarrow ZnS\downarrow + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

Kết tủa vô định hình ZnS tan trong các axit vô cơ nhưng không tan trong axit axetic và NaOH:

$$ZnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S$$

Khoảng pH thích hợp nhất để kết tủa ZnS là từ 1,5 đến 3 nên muốn kết tủa hoàn toàn ZnS phải tiến hành trong môi trường đệm fomiat có pH = 2.

Phản ứng đặc trưng riêng biệt để tìm ion kẽm

Trong môi trường axit loãng, ion Zn^{2+} tạo với thuốc thử $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ khi có mặt của Co^{2+} với nồng độ rất nhỏ (không vượt quá 0,02%) một kết tủa tinh thể màu lục rất đặc trưng có thành phần là $Zn[Hg(SCN)_4]$. $Co[Hg(SCN)_4]$. Nếu thay ion Co^{2+} bằng ion Cu^{2+} (nồng độ không vượt quá 0,1%) thì tạo thành kết tủa tinh thể màu tím $Zn[Hg(SCN)_4]$. $Cu[Hg(SCN)_4]$.

Phản ứng này bị cản trở bởi các ion Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, khi nồng độ của chúng vượt quá nồng độ của ion Zn^{2+} nên phải thực hiện phản ứng cẩn thận như sau: Lấy 0,5ml dung dịch nghiên cứu vào ống nghiệm sạch, thêm vài giọt H_2SO_4 loãng để tạo môi trường axit, thêm 0,5ml dung dịch 0,1% Cu^{2+} hoặc

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

0,02% Co^{2+} và một vài giọt dung dịch thuốc thử $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Nếu trong dung dịch nghiên cứu có mặt ion Zn^{2+} thì sẽ có kết tủa tinh thể màu tím $Zn[Hg(SCN)_4].Cu[Hg(SCN)_4]$ hoặc kết tủa tinh thể màu lục $Zn[Hg(SCN)_4]. Co[Hg(SCN)_4]$.

4.5. Một số phản ứng đặc trưng của ion Sn^{2+}, Sn^{4+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm

Thêm từ từ từng giọt dung dịch kiềm loãng vào dung dịch chứa ion Sn^{2+}, kết tủa vô định hình dạng keo hidroxit $Zn(OH)_2$ màu trắng được hình thành:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow$$

- $Sn(OH)_2\downarrow$ tan trong trong kiềm dư tạo thành anion stanit SnO_2^{2-} :

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Để lâu và khi đun nóng, SnO_2^{2-} phản ứng với nước:

$$SnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow HSnO_2^- + OH^-$$

Trong môi trường kiềm loãng, $HSnO_2^-$ bị phân hủy tạo thành kết tủa oxyt màu đen SnO:

$$HSnO_2^- \rightarrow SnO\downarrow + OH^-$$

Còn trong môi trường kiềm đặc, $HSnO_2^-$ bị phân hủy tạo thành Sn:

$$2HSnO_2^- \rightarrow Sn\downarrow + SnO_3^{2-} + H_2O$$

- $Sn(OH)_4$ có tính chất tương đối đặc biệt, kết tủa keo $Sn(OH)_4\downarrow$ mới hình thành còn gọi là axit α- stanic dễ tan trong axit và trong kiềm dư:

$$Sn(OH)_4 + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 4H_2O$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

Nhưng nếu để lâu và đun nóng thì có sự trùng hợp, tách bớt một số phân tử H_2O để chuyển thành H_2SnO_3, gọi là axit β- stanic, không tan cả trong axit và trong kiềm, khi này thiếc sẽ bị lẫn xuống các nhóm sau.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

- $Sn(OH)_4$ thể hiện cả tính bazơ và axit yếu nên các ion axit Sn^{4+} và ion bazơ SnO_3^{2-} có khả năng phản ứng với H_2O:

$$Sn^{4+} + 4H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_4\downarrow + 4H^+$$

$$SnO_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^-$$

Như vậy, cũng giống như AlO_2^-, muốn chuyển SnO_3^{2-} thành kết tủa $Sn(OH)_4$ ta có thể dùng $4NH_4^+$:

$$SnO_3^{2-} + H_2O + 2NH_4^+ \leftrightarrows Sn(OH)_4\downarrow + 2NH_3$$

Dùng phản ứng này có thể tách thiếc và nhôm ra khỏi crôm và kẽm.

Phản ứng với Na_2HPO_4

Khác với các ion của nhóm III, phản ứng của Sn^{2+} với các dung dịch thuốc thử này cho kết tủa hidroxit, tan trong kiềm và axit vô cơ:

$$SnCl_2 + 4Na_2HPO_4 \rightarrow Sn_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$$

$$Sn_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

Phản ứng với H_2S

Ion Sn^{2+} và Sn^{4+} trong môi trường HCl thì tác dụng với H_2S tạo thành kết tủa sunfua khó tan SnS màu sôcôla và SnS_2 màu vàng tươi:

$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2H^+$$

$$SnCl_4 + 2H_2S \rightarrow SnS_2\downarrow + 4H^+$$

Kết tủa SnS và SnS_2 tan trong axit HCl đặc khi đun nóng, trong các dung dịch muối sunfua và polisunfua tạo thành các muối thiô. Riêng SnS trong polisunfua trước tiên bị oxihóa đến SnS_2 màu vàng, sau đó mới tan tạo thành SnS_3^{2-}:

$$SnS\downarrow + (NH_4)_2S_2 \rightarrow SnS_2\downarrow + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-} + S$$

Khi axit hóa dung dịch muối thiô của thiếc thì SnS_2 lại kết tủa trở lại:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S$$

SnS còn tan trong kiềm khi có mặt chất oxihóa, như:

$$SnS\downarrow + 6NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow Na_2SnS_3 + Na_2SnO_3 + 6H_2O$$

Khi đun sôi trong HNO_3 đặc, SnS chuyển thành axit H_2SnO_3, β- stanic rất khó tan:

$$SnS\downarrow + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SnO_3 + 4NO + 3S$$

Phản ứng đặc trưng riêng biệt để tìm ion thiếc

- Phản ứng với $FeCl_3$ trong môi trường axit:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Nhỏ vào dung dịch này mấy giọt đimêtyl gliôxim thì sẽ tạo muối nội phức màu hồng với ion Fe^{2+}. Phản ứng này bị cản trở bởi một số ion như Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}

Phản ứng với $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Sau đó nhỏ vào dung dịch này mấy giọt Fe^{3+} sẽ tạo thành $Fe_4[Fe(CN)_6]$ có màu xanh đặc trưng.

4.6. Phân tích hệ thống cation nhóm III (xem giáo trình thực hành)

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 5. PHÂN TÍCH CATION NHÓM IV

Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Mg^{2+}

5.1. Đặc tính chung

Đặc tính chung của các cation nhóm IV là tạo với kiềm hay amoniac các hiđroxit không tan:

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$ màu trắng

$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$ màu đỏ nâu

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$ màu trắng

$Sb^{3+} + 3OH^- \rightarrow Sb(OH)_3\downarrow$ màu trắng

$Sb^{5+} + 5OH^- \rightarrow Sb(OH)_5\downarrow$ màu trắng

$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$ màu trắng

Trong môi trường NaOH dư + H_2O_2 thì Mn^{2+} sẽ bị oxi hoá thành MnO_2 màu đen:

$$Mn(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Trong các hidroxit của nhóm IV thì $Sb(OH)_3$ tan được trong kiềm dư và cả trong cacbonat của kim loại kiềm, nên để antimon không lọt xuống nhóm III, cần đưa Sb^{3+} lên Sb^{5+} , chính vì vậy thuốc thử nhóm vẫn là NaOH dư và H_2O_2 .

Như vậy với hỗn hợp cation sau khi tách nhóm I và nhóm II, ta dùng NaOH dư + H_2O_2 để tách nhóm III, khi này nhóm IV và nhóm V ở dạng kết tủa hidroxit, riêng mangan ở dạng MnO_2 . Ta lại cho tác dụng với NH_4OH dư + H_2O_2, thì nhóm IV được tách ra ở dạng kết tủa, còn nhóm V ở lại trong dung dịch dưới dạng phức amoniacát

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Sau khi tách riêng được nhóm IV, ta dùng axit để hoà tan các kết tủa này, dựa vào những tính chất hóa học khác nhau của từng ion để tách và nhận biết chúng.

Các cation của nhóm IV, đặc biệt là các cation bitmut, sắt, antimon đều dễ phản ứng với nước để tạo thành các kết tủa, cho nên muốn cho các cation này tồn tại trong dung dịch thì độ axit của dung dịch phải cao.

5.2. Các phản ứng đặc trưng của ion Fe^{3+} và Fe^{2+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm

Các dung dịch kiềm tạo với Fe^{3+} và Fe^{2+} các kết tủa hidroxit không tan:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow \quad \text{màu trắng}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow \quad \text{màu đỏ nâu}$$

Thuốc thử nhóm là hỗn hợp NaOH dư + H_2O_2 nên $Fe(OH)_2\downarrow$ màu trắng chuyển thành $Fe(OH)_3\downarrow$ màu đỏ nâu:

$$4Fe(OH)_2\downarrow + 2H_2O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

Để lâu trong không khí $Fe(OH)_2\downarrow$ cũng biến đổi dần từ màu trắng sang màu sẫm rồi sang màu đỏ nâu của $Fe(OH)_3\downarrow$:

$$Fe(OH)_2\downarrow + H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

Hidroxit sắt là kết tủa vô định hình, có khả năng hấp phụ rất mạnh các ion khác có mặt trong dung dịch.

Phản ứng với nước (phản ứng thủy phân)

Các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} rất dễ phản ứng với nước, nên chỉ tồn tại ở môi trường rất axit:

$$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^{2+} + H^+$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Khi muốn hòa tan muối của sắt, trước hết phải tẩm ướt muối khô bằng axit đặc, sau đó mới hòa tan.

Phản ứng với dung dịch cacbonat kim loại kiềm:

$Fe^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + FeCO_3\downarrow$ kết tủa màu trắng

$Fe^{3+} + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 6Na^+ + CO_2 + FeOHCO_3\downarrow$ kết tủa đỏ nâu

Khi để lâu trong không khí, kết tủa $FeCO_3$ bị oxyhoa dần và biến thành $FeOHCO_3$ màu đỏ nâu, mặt khác khi đun nóng thì $FeOHCO_3$lại biến thành $4Fe(OH)_3$:

$$4FeCO_3 + O_2 + 2H_2O \rightarrow FeOHCO_3\downarrow$$

$$FeOHCO_3\downarrow + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + CO_2$$

Phản ứng với dung dịch kali ferixianua $K_3[Fe(CN)_6]$:

Kali ferixianua $K_3[Fe(CN)_6]$ tác dụng với ion Fe^{2+} tạo thành kết tủa có màu xanh đặc trưng gọi là xanh tuabin $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, kết tủa này không tan trong axit nhưng bị kiềm phân hủy do tạo thành hidroxit sắt ba:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Khi nồng độ của ion Fe^{2+} quá nhỏ, sẽ không tạo thành kết tủa mà tạo thành dung dịch keo màu xanh.

Phản ứng với dung dịch kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$:

Kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$ tác dụng với ion Fe^{3+} tạo thành kết tủa vô định hình có màu xanh đặc trưng gọi là xanh phổ hay xanh Prusse $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ không tan trong axit nhưng bị kiềm phân hủy do tạo thành hidroxit sắt ba hoặc bị các chất có khả năng tạo phức bền với Fe^{3+} phân hủy :

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Kali feroxianua $K_2[Fe(CN)_6]$ cũng tác dụng với ion Fe^{2+}, nhưng tạo thành kết tủa có màu trắng $Fe_2[Fe(CN)_6]$ hoặc $K_2Fe[Fe(CN)_6]$:

$$Fe^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6] + 2K^+$$

Hoặc: $$2Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]$$

Để lâu trong không khí, kết tủa dần dần sẽ hóa xanh, đặc biệt khi có mặt chất oxyhoas nó sẽ biến thành xanh đậm rất nhanh vì Fe^{2+} bị oxyhoa thành Fe^{3+} và tạo thành kết tủa $Fe_4[Fe(CN)_6]_2$:

$$Fe_2[Fe(CN)_6] + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe_4[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 4Fe(OH)_3\downarrow$$

Phản ứng với dung dịch kali hay amoni thioxianat với ion Fe^{3+}:

Đây là phản ứng rất đặc trưng của ion Fe^{3+} , tạo thành những phức chất tan màu đỏ máu có thành phần thay đổi (số phối tử SCN^- thay đổi từ 1 đến 6) tùy thuộc vào nồng độ của ion SCN^- trong dung dịch.

Phản ứng này khá nhạy, tuy nhiên rất dễ bị ảnh hưởng bởi các chất tạo phức bền với ion Fe^{3+} hay các chất có khả năng tạo kết tủa hay hợp chất kém phân li với ion SCN^- .

Phản ứng với dung dịch axit salixilic $C_6H_4(OH)COOH$ với ion Fe^{3+}:

Axit salixilic viết tắt là H_2Sal, trong môi trường axit mạnh pH ~ 1 tạo với ion Fe^{3+} một ion phức có màu tím nhạt, thành phần của phức là 1:1, $[Fe(Sal)]^+$; khi tăng pH của dung dịch, thành phần và màu của phức sẽ thay đổi: trong môi trường axit yếu pH ~ 4 là phức $[Fe(Sal)_2]^-$ có màu da cam, trong môi trường kiềm yếu pH ~ 9 là phức $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ có màu vàng.

Khi thay axit salixilic bằng một dẫn xuất dễ tan hơn của nó là axit sunfosalixilic thì phản ứng cũng xảy ra tương tự nhưng nhạy hơn rất nhiều. Phản ứng được sử dụng để xác định sắt bằng phương pháp đo quang, thường được thực hiện ở môi trường kiềm pH trong khoảng 9 – 11 cho hợp chất phức có màu vàng.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

5.3. Các phản ứng của ion Mn^{2+}

Mangan có thể tồn tại trong các hợp chất với nhiều hóa trị khác nhau như 2, 3, 4, 6, 7, trong đó ion Mn^{2+} tương đối bền, dung dịch nước của ion Mn^{2+} có màu hồng nhạt, có phản ứng axit yếu.

Phản ứng với thuốc thử nhóm:

Khi kiềm hóa dung dịch Mn^{2+} thì có kết tủa trắng tách ra ở pH > 8,8 (dung dịch Mn^{2+} 0,01M), kết tủa này dễ tan trong axit loãng và muối amoni, tan một ít trong kiềm dư do tạo thành phức hidroxo:

$$Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$Mn(OH)_2\downarrow + OH^- \leftrightarrows Mn(OH)_3^-$$

Kết tủa $Mn(OH)_2\downarrow$ dễ bị oxyhóa trong không khí làm cho màu biến đổi dần đỏ gạch và cuối cùng là nâu đen của oxit mangan, hoặc nếu có mặt chất oxyhóa thì $Mn(OH)_2\downarrow$ sẽ bị oxyhóa nhanh hơn.

Phản ứng với dung dịch cacbonat kim loại kiềm:

$$Mn^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + MnCO_3\downarrow$$ kết tủa màu trắng

Phản ứng với dung dịch amoni pesunfat ($(NH_4)_2S_2O_8$ trong môi trường axit

Đây là phản ứng rất đặc trưng để tìm Mn^{2+} , phản ứng xảy ra trong môi trường axit và được xúc tác bởi ion Ag^+, tạo ra ion MnO_4^- có màu tím rất đặc trưng:

$$Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

cơ chế của phản ứng này cho đến nay vẫn có nhiều giả thiết khác nhau, phổ biến nhất là theo cơ chế sau:

$$Ag^+ + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Ag^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

$$2Mn^{2+} + 10Ag^{2+} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + Ag^+ + 16H^+$$

Phản ứng với dioxit chì PbO_2 trong môi trường axit:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Đây cũng là phản ứng rất đặc trưng thường dùng để nhận biết mangan , ion Mn^{2+} không màu bị oxyhóa thành ion MnO_4^- có màu tím. Khi thực hiện phản ứng phải tiến hành cẩn thận, nồng độ ion Mn^{2+} phải nhỏ, nếu dung dịch chứa lượng lớn ion Mn^{2+} thì MnO_4^- mới sinh sẽ tác dụng với Mn^{2+} dư tạo thành MnO_2 kết tủa lẫn với PbO_2 màu đen nên không nhận được:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

5.4. Các phản ứng của ion Mg^{2+}

Dung dịch nước của ion Mg^{2+} không màu, có phản ứng gần như trung tính, pH của dung dịch Mg^{2+} 0,01M vào khoảng 7

Phản ứng với thuốc thử nhóm:

Khi kiềm hóa dung dịch Mg^{2+} thì có kết tủa trắng tách ra ở pH = 10 (dung dịch Mg^{2+} 0,01M) và kết tủa hoàn toàn ở pH = 12,5; kết tủa này dễ tan trong axit loãng và muối amoni

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \leftrightarrows Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

Phản ứng với Na_2HPO_4:

Dung dịch ion Mg^{2+} khi tác dụng với HPO_4^{2-} sẽ tạo thành kết tủa màu trắng:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MgHPO_4\downarrow \quad \text{kết tủa màu trắng}$$

Kết tủa này không hoàn toàn, nếu có mặt NH_4Cl và NH_4OH trong dung dịch thì sẽ tạo thành kết tủa $MgNH_4PO_4$ màu trắng hoàn toàn hơn, đây là phản ứng rất đặc trưng, được sử dụng để nhận biết ion Mg^{2+} khi không có các thuốc thử hữu cơ Vàng titan $C_{28}H_{19}O_6N_5Na_2$ hay Magneson I (p-nitrobensolazoresocsin) và Magneson II (p-nitrobenzolazo-α-naphtol) để tìm ion Mg^{2+} bằng các phản ứng đặc trưng.

5.5. Phân tích hệ thống cation nhóm IV: xem giáo trình thực hành

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 6. PHÂN TÍCH CATION NHÓM V

Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}

6.1. Đặc tính chung

Các cation nhóm này là các ion kim loại chuyển tiếp, vì vậy tính chất điển hình của nhóm là khả năng tạo phức khá mạnh, hiđroxit của chúng tan trong hỗn hợp NH_4^+ và NH_3 để tạo thành phức tan amoniacat có số phối tử NH_3 từ 4 đến 6. Phức của đồng có màu xanh da trời, của coban và niken có màu xanh hơi xám, của cađimi và thuỷ ngân không có màu. Vì vậy, thuốc thử nhóm là hỗn hợp $NH_4Cl + NH_3$.

Các cation của nhóm V tạo được các kết tủa sunfua khó tan với H_2S hay $(NH_4)_2S$, độ tan của các sunfua phụ thuộc vào độ axit của môi trường, vì vậy tính chất này được sử dụng để tách riêng, cô lập từng cation trong nhóm, sau đó sử dụng các phản ứng đặc trưng để nhận biết.

6.2. Các phản ứng đặc trưng của ion Cu^{2+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm:

Amôniac tạo được với dung dịch ion Cu^{2+} kết tủa muối bazơ màu xanh lục nhạt, dễ tan trong thuốc thử dư. Lúc này dung dịch có màu xanh lam đậm do tạo thành ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + 2NH_4^+$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + 2NH_4^+ + 6NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Phản ứng với kiềm:

Các dung dịch kiềm tác dụng với ion Cu^{2+} khi nguội cho kết tủa xanh lục, dễ tan trong axit loãng, trong NH_3 và tan một phần trong các dung dịch kiềm đặc tạo thành cuprit màu xanh xám, dễ bị phá hủy khi pha loãng:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

$$Cu(OH)_2\downarrow + 2OH^- \leftrightarrows CuO_2^{2-} + 2H_2O$$

Khi đun nóng lâu, hidroxit đồng mất nước, tạo thành oxit đồng CuO màu đen:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Phản ứng với H_2S hay $(NH_4)_2S$:

H_2S tác dụng với Cu^{2+} tạo thành kết tủa đồng sunfua CuS màu đen từ các dung dịch axit của muối đồng. CuS không tan trong H_2SO_4 , HCl đặc nhưng tan trong HNO_3:

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Phản ứng với dung dịch kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$:

Kali feroxianua tạo được kết tủa $Cu_2[Fe(CN)_6]$ màu đỏ gạch từ các dung dịch trung tính hoặc axit yếu. Đây là phản ứng khá đặc trưng để nhận biết đồng, muối này không tan trong axit loãng nhưng bị kiềm phân hủy thành đồng hidroxit màu xanh hoặc tan trong amôniac do tạo phức amôniacat:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 8NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Phản ứng với thiosunfat:

Trong môi trường axit, khi đun sôi, thiosunfat tác dụng với Cu^{2+} tạo thành kết tủa đồng sunfua Cu_2S màu đen:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

Phản ứng với iodua kali:

KI tác dụng với Cu^{2+} tạo thành kết tủa đồng(I) iodua màu trắng:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng này thường được sử dụng để định lượng đồng theo phương pháp chuẩn độ iod-thiosunfat.

6.3. Các phản ứng của ion Cd^{2+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm:

Một lượng nhỏ amôniac kết tủa được Cd^{2+} tạo thành hidroxit cadimi, rất dễ tan trong thuốc thử dư do tạo thành ion phức không màu $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Dưới tác dụng của H_2S hoặc kiềm, phức này bị phá hủy và tạo thành kết tủa vàng tươi CdS hoặc $Cd(OH)_2$:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2S \rightarrow CdS + (NH_4)_2S + 2NH_4^+$$

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_3$$

Phản ứng với kiềm:

Các dung dịch kiềm tác dụng với ion Cd^{2+} cho kết tủa màu trắng, không tan trong thuốc thử dư nhưng dễ tan trong các dung dịch axit vô cơ loãng, trong NH_3 dư và tan trong các dung dịch xyanua của các kim loại kiềm:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow$$

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 2OH^-$$

Phản ứng với H_2S:

H_2S tác dụng với Cd^{2+} trong môi trường axit tạo thành kết tủa cadimi sunfua CuS màu vàng tươi. Đây là phản ứng rất đặc trưng để nhận biết ion Cd^{2+}. Màu của kết tủa phụ thuộc môi trường, trong môi trường trung tính đến axit yếu (đến pH = 0,5), cadimi sunfua có màu vàng tươi, nếu môi trường axit mạnh hơn (đến pH < 0,5) và đun nóng, cadimi sunfua có màu thay đổi từ da cam đến nâu.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Phản ứng với KCN:

Khi thêm từ từ dung dịch KCN vào dung dịch ion Cd^{2+}, trước tiên thấy xuất hiện kết tủa $Cd(CN)_2$ nhưng sau đó kết tủa tan ngay trong thuốc thử dư tạo thành ion phức:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2\downarrow$$

$$Cd(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Phức xyanua của cadimi là kém bền nhất trong các phức xyanua của các ion kim loại nhóm V, vì vậy có thể dùng H_2S để phát hiện ion Cd^{2+} trong điều kiện có các cation nhóm này nếu dùng KCN để cản:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2HCN + 2CN^-$$

6.4. Các phản ứng của ion Ni^{2+}

Phản ứng với thuốc thử nhóm:

Cũng giống như đồng và cadimi, lượng nhỏ amôniac kết tủa được Ni^{2+} tạo thành hidroxit cadimi dạng keo, có màu xanh lục nhạt, rất dễ tan trong thuốc thử dư do tạo thành ion phức $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Ni(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Phản ứng với kiềm:

Các dung dịch kiềm tác dụng với ion Ni^{2+} cho kết tủa dạng keo màu lục nhạt, không tan trong thuốc thử dư nhưng dễ tan trong các dung dịch axit vô cơ loãng, muối amôni và trong NH_3 dư :

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

Khi có mặt kiềm, nước brôm hoặc nước clo oxyhóa hidroxit niken(II) thành hidroxit niken(III) có màu đen:

$$Ni(OH)_2\downarrow + Br_2 + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_3\downarrow + 2Br^-$$

Phản ứng với dung dịch kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$:

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Kali feroxianua tạo được kết tủa $Ni_2[Fe(CN)_6]$ màu vàng nâu với dung dịch ion Ni^{2+}.

Phản ứng với dimetylglyoxim- thuốc thử Sugaeep:

Trong dung dịch amôniac, dimetylglyoxim tạo với Ni^{2+} muối nội phức màu hồng tươi dimetylglyoximat niken, rất ít tan trong nước:

Đây là phản ứng rất đặc trưng để nhận biết niken. Các cation tạo hidroxit không tan trong nước cản trở phản ứng.

6.5. Phân tích hệ thống cation nhóm V: xem giáo trình thực hành

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Chương 7. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC ANION

Đối với việc phân tích, xác định các anion, người ta cũng tìm cách chia chúng thành từng nhóm rồi mới nhận biết từng ion một. Việc phân chia dựa trên tính oxyhoa-khử; tính axit-bazơ hoặc tính tạo các hợp chất ít tan, tuy nhiên việc phân chia này cũng chưa được hoàn chỉnh.

Thực tế người ta hay dùng bari clorua $BaCl_2$ hoặc canxi clorua $CaCl_2$ và bạc nitrat $AgNO_3$ làm thuốc thứ nhóm để phân các anion thành 3 nhóm như trong bảng dưới đây.

Nhóm phân tích	**Các anion**	**Đặc tính của nhóm**	**thuốc thử nhóm**
I	Ion sunfat SO_4^{2-} Ion sunfít SO_3^{2-} Ion thiosunfat $S_2O_3^{2-}$ Ion các bonat CO_3^{2-} Ion phot phat PO_4^{2-} Ion silicat SiO_3^{2-} Ion borat BO_2^- hay $B_4O_7^{2-}$	Muối bari của các anion này ít tan trong nước nhưng tan trong axit loãng (trừ $BaSO_4$)	$BaCl_2$ trong môi trường trung tính hay kiềm yếu
II	Ion clorua Cl^- Ion bromua Br^- Ion iođua I^- Ion sunfua S^{2-}	muối bạc của các anion này it tan trong nước và trong HNO_3	$AgNO_3$ khi có mặt HNO_3

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

III	Ion nitrat NO_3^- Ion nitrit NO_2^-	Muối bari và muối bạc của các anion này tan trong nước	Không có thuốc thử nhóm

Việc tìm một số lớn các anion dựa trên sự sử dụng các phản ứng giống như đã sử dụng để phát hiện các cation. Như khi phát hiện cation Ba^{2+} có thể dùng ion SO_4^{2-}, vì thế để tìm SO_4^{2-} có thể sử dụng ion Ba^{2+}.

Phân tích các anion có những đặc điểm riêng khác với các cation, do các anion thường không cản trở nhau. Chính vì vậy, đối với nhiều anion, ta có thể sử dụng các phản ứng đặc trưng để tìm chúng ngay trong các phần riêng của dung dịch nghiên cứu. Việc sử dụng phân tích hệ thống chỉ thực hiện trong các trường hợp phức tạp khi trong dung dịch có mặt các anion của các chất khử hay của các chất oxi hoá.

7.1. Phân tích anion nhóm I

Nhóm I bao gồm các anion SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, hay $B_4O_7^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$… Các anion nhóm này có các đặc điểm là tạo với Ba^{2+} các muối ít tan trong nước, nhưng dễ bị hòa tan trong các axit vô cơ loãng (trừ $BaSO_4$), vì vậy, thuốc thử nhóm bari clorua $BaCl_2$ chỉ kết tủa các anion nói trên trong môi trường trung tính hoặc yếu. Các phản ứng quan trọng của các anion nhóm I được trình bày ở bảng 7.1

Bảng 7.1. Một số phản ứng đặc trưng của các anion nhóm I

Thuốc thử	**SO_4^{2-}**	**SO_3^{2-}**	**$S_2O_3^{2-}$**	**CO_3**	**PO_4^{3-}**	**SiO_3^{2-}**	**BO_2^-**
$BaCl_2$ trong môi trường trung tính	Kết tủa	Kết tủa	Kết tủa màu	Kết tủa	Kết tủa màu trắng	Kết tủa màu	Kết tủa màu

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

hay kiềm yếu	màu trắng $BaSO_4$	màu trắng $BaSO_3$	trắng BaS_2O_3	màu trắng $BaCO_3$	$BaHPO_4$	trắng $BaSiO_3$	trắng $Ba(BO_2)_2$
Tác dụng của HCl đối với các muối bari	Không tan	Tan và có khí SO_2	Tan và có CO_2	Tan và có CO_2	Tan	Tan và có H_2SiO_3 tách ra	Tan
Hỗn hợp $MgCl_2$ + NH_4OH +NH_4Cl	-	-	-	-	Kết tủa $MgNH_4PO_4$ màu trắng	Kết tủa màu trắng $MgSiO_3$	-
Dung dịch molipđat $(NH_4)_2MO_4$ - HNO_3	-	-	-	-	Kết tủa màu vàng	-	-
Các axit	-	Khí SO_2	Có SO_2 và S tách ra	Khí CO_2	-	-	-
Các muối NH_4^+, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$	-	-	-	-	-		-
Natrinitropruxua $Na_2[Fe(CN)_5NO]$	-	Dung dịch màu hồng	-	-	-		-

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Fucxin	-	Lam mất màu hồng	-	-		-	-
Màu ngọn lửa	-	-	-	-	-	-	Xanh lục

Bari clorua $BaCl_2$ kết tủa cả các anion của nhóm này dưới dạng kết tủa tinh thể màu trắng. Trong các kết tủa này chỉ có kết tủa $BaSO_4$ không tan trong axit HCl, như thế có thể dùng phản ứng này để tìm ion SO_4^{2-}.

Kết tủa bari cacbonat $BaCO_3$ tan trong axit HCl, có khí CO_2 thoát ra còn với kết tủa sunfit và thiosunfat $BaSO_3$ và BaS_2O_3 thì có khí SO_2 thoát ra. Các kết tủa bari metaborat và bari hiđrophotphat khi tan trong HCl không có khí thoát ra. Axit HCl phân huỷ bari silicat và tạo thành kết tủa của vô định hình của axit silicic.

Với dung dịch molipđat chỉ có ion PO_3^{3-} cho kết tủa màu vàng amoni photphomoliđat.

Từ dung dịch silicat, các muối amoni làm tách ra kết tủa vô định H_2SiO_3

7.2. Phân tích anion nhóm II

Các anion nhóm II gồm Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} và một số ion khác. Muối của các anion này với Ag^+ không tan trong nước và trong NH_3 khi có mặt axit HNO_3 loãng.

Đa số các anion nhóm I cũng tạo với $AgNO_3$ những muối không tan trong nước. Tuy nhiên, tất cả các muối này đều tan trong HNO_3 vì thế chúng không cản trở việc tìm các anion nhóm II.

Một số phản ứng đặc trưng quan trọng nhất đối với các anion nhóm II được trình bày ở bảng 7.2.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

Bảng 7.2. Một số phản ứng đặc trưng của các anion nhóm II

Thuốc thử	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
$AgNO_3$ khi có mặt HNO_3	kết tủa màu trắng AgCl	Kết tủa màu vàng AgBr	Kết tủa màu vàng AgI	Kết tủa màu đen Ag_2S
Tác dụng của các muối bạc với dung dịch NH_3	Tan, tạo thành $[Ag(NH_3)_2]Cl$	Tan rõ rệt, tạo thành $[Ag(NH_3)_2]Br$	Thực tế không bị hòa tan	Không tan
Các chất oxihoa mạnh ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$)	Thoát ra Cl_2	Thoát ra Br_2	Thoát ra I_2	Thoát ra S
Nước clo (khi có mặt của benzen)	-	Màu nâu Br_2	Màu tím I_2	-
$NaNO_2$ hay KNO_2 khi có mặt của H_2SO_4	-	-	Thoát ra I_2	-
H_2SO_4	-	-	-	Thoát ra khí H_2S
$Pb(CH_3COO)_2$	-	-	Tinh thể màu vàng PbI_2	-
$CbCO_3$	-	-	-	Kết tủa vàng

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

				CbS
Fluorecxon	-	Màu hồng eosin	Màu đỏ eosin	-
Axit fucxinsunfua	-	Màu tím đỏ	-	-
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	-	-	-	Màu tím $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

7.3. Phân tích anion nhóm III

Ion NO_3^-, NO_2^- và một số các anion khác thuộc nhóm III. Muối của các anion này trong đó có cả muối của bạc và của bari đều tan tốt trong nước. Anion nhóm III không có thuốc thử nhóm. Một số phản ứng của anion nhóm III được trình bày trong bảng 7.3.

Bảng 7.3. Một số phản ứng đặc trưng của các anion nhóm III

Thuốc thử	NO_3^-	NO_2^-
$FeSO_4$ trong môi trường axit	Vòng màu nâu của phức $[Fe(NO)SO_4]$	Vòng màu nâu của phức $[Fe(NO)SO_4]$
Điphenylamin	Tạo dung dịch màu xanh	Tạo dung dịch màu xanh
Antipyrin	Màu đỏ rõ của nitro-antipyrin	Màu xanh lục rõ của nitrozo – antipyrin
$Cu + H_2SO_4$	Tách khí NO_2	-
Axit loãng HCl, H_2SO_4	-	Tách khí NO_2

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com

KI khi có mặt H_2SO_4	-	Tách I_2
$KMnO_4$ khi có mặt H_2SO_4	-	Làm mất màu tím
Thuốc thử Grigg	-	Tạo dung dịch màu đỏ
Đun nóng với NH_4Cl hay $(NH_4)_2SO_4$	-	Tách N_2

Nói chung, việc phân tích tìm các anion thường thực hiện trong từng phần dung dịch riêng, không nhất thiết phải theo một quy trình nghiêm ngặt. Người ta chỉ sử dụng các phản ứng tách trong một số trường hợp phức tạp, ví dụ như khi đồng thời có mặt các anion Cl^-, Br^-, I^-, hay S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ và SO_4^{2-}.

Thường tiến hành thử trước các dung dịch phân tích để xác định trong dung dịch vắng mặt các anion nào. Sau đó, tiến hành tìm các anion riêng biệt có mặt trong dung dịch.

Simpo PDF Merge and Split Unregistered Version - http://www.simpopdf.com