



**Giáo trình**

**Hóa học phân  
tích**



## GIỚI THIỆU VỀ MÔN HỌC

### **Vị trí, ý nghĩa, vai trò môn học**

Môn học Hoá học phân tích là một trong những kiến thức cơ bản ban đầu trong các môn học liên quan đến việc phân tích các sản phẩm dầu khí.

Môn học này sẽ cung cấp cho các học viên các kiến thức cơ bản của Ngành phân tích hóa học, từ đó học viên sẽ tự hình thành các kỹ năng sử dụng các dụng cụ trong phòng thí nghiệm phân tích để có thể phân tích được các chỉ tiêu trong sản phẩm của dầu khí ở phần cơ sở, cũng như vận dụng sáng tạo các kiến thức được học để hiểu và tìm tòi khắc phục trong các thí nghiệm tương tự của thực tế.

Ngoài ra, môn học cũng rèn luyện cho học viên những ý thức và thói quen qua các bài thực hành, luyện tập trong từng giai đoạn

### **Mục tiêu của môn học**

Học xong môn học này, học viên cần phải:

1. Nắm vững các khái niệm cơ bản về hóa phân tích.
2. Phân tích định tính.
3. Phân tích định lượng.
4. Hiểu biết các định luật hóa học.
5. Thực hiện phân tích các loại chất khác nhau.

### **Mục tiêu thực hiện của môn học**

Khi hoàn thành môn học này, học viên có khả năng:

1. Mô tả các khái niệm cơ bản về phân tích định

tính và định lượng.

2. Phân tích các ion theo:

+ Phân tích định tính.

+ Phân tích định lượng.

3. Phân tích các loại chất khác nhau.

Thực hiện các thí nghiệm làm trong PTN hóa phân tích của trường.

### **Nội dung chính của môn học**

Bài 1: Khái niệm cơ bản.(hệ thống phân tích định tính)

Bài 2: Phân tích định tính Cation nhóm 1

Bài 3: Phân tích định tính Cation nhóm 2

Bài 4: Phân tích định tính Cation nhóm 3

Bài 5: Phân tích khối lượng. (phân tích định lượng khối lượng)

Bài 6: Phân tích thể tích

Bài 7: Phân tích định lượng acid – baz

Bài 8: Phân tích định lượng oxy hoá khử

Bài 9: Phân tích định lượng tạo phức

Bài 10: Phân tích định lượng tạo tủa

## CÁC HÌNH THỨC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔN HỌC

- Học trên lớp về:
  - + Các cân bằng trong dung dịch
  - + Phân tích định tính các cation các nhóm 1,2,3
  - + Phân tích định lượng theo phương pháp khối lượng
  - + Phân tích định lượng theo các phương pháp thể tích
  - + Các phương pháp tính sai số của phép chuẩn độ
- Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến Phân tích cơ sở.
- Theo dõi việc hướng dẫn giải các bài tập
- Làm các bài tập về các cân bằng trong các hệ dung dịch, các bài tập về xác định hàm lượng các mẫu chất
- Tính toán các bài toán sai số trong các báo cáo về hàm lượng đã được tính toán
- Thảo luận và xây dựng các công thức tính toán, các hệ thống phân tích định tính
- Tham gia các bài kiểm tra đánh giá chất lượng học tập.
- Tham gia các bài thực hành tại phòng thí nghiệm

## **YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔN HỌC**

### **Về kiến thức**

- Vận dụng được các kiến thức đã được học để xác định được các phương pháp phân tích cho phù hợp với một số mẫu thực.
- Xây dựng được đường định phân và đồ thị của chúng
- Xác định được các chỉ thị tương ứng cho phép chuẩn độ
- Vận dụng được các lý thuyết về cân bằng trong dung dịch để xác định được các yếu tố ảnh hưởng đến dung dịch
- Vận dụng tốt các công thức phân tích để tính toán được hàm lượng các chất phân tích

### **Về kỹ năng**

- Thành thạo các thao tác sử dụng các thiết bị, dụng cụ phân tích trong phòng thí nghiệm
- Tính toán được sai số trong quá trình phân tích
- Tính toán thuần thục các bài toán về xác định hàm lượng các dung dịch phân tích.
- Hệ thống hoá được các cách định tính các ion trong dung dịch
- Thực hiện tốt các bài thí nghiệm của môn học
- Xác định được hàm lượng các mẫu chất ban đầu

### **Về thái độ**

- Nghiêm túc trong thực tập khi thực hiện các bài

thí nghiệm phân tích trong phòng thí nghiệm

- Luôn chủ động trong việc xác định áp dụng các phương pháp phân tích
- Động viên, nhắc nhở các đồng nghiệp thực hiện đúng thao tác kỹ thuật đã được học.

# BÀI 1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Mã bài: HPT 1

## Giới thiệu

Để tiến hành phân tích được các mẫu dung dịch nước, cần phải nắm vững một cách có hệ thống các kiến thức về dung dịch, các khái niệm liên quan trong hoá phân tích

## Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả sự điện ly trong dung dịch.
2. Mô tả tích số ion của nước - pH của dung dịch.
3. Mô tả pH trong các hệ acid - baz.
4. Nắm vững các khái niệm về độ hoà tan, tích số tan.
5. Nắm vững các khái niệm cơ bản về phức chất.
6. Mô tả phản ứng thủy phân.

## Nội dung chính

1. Sự điện ly trong dung dịch.
2. Tích số ion của nước - pH của dung dịch.
3. pH trong các hệ acid - baz.
4. Khái niệm về độ hoà tan, tích số tan.
5. Khái niệm cơ bản về phức chất.
6. Phản ứng thủy phân

### 1. 1. Sự điện ly trong dung dịch

#### 1.1.1. Khái niệm điện ly

Dung dịch là một hệ đồng thể gồm 2 hay nhiều chất mà thành phần của nó có thể thay đổi trong giới hạn rộng. Gồm 3 loại dung dịch: dung dịch khí, dung dịch lỏng, dung

dịch rắn.

- Dung dịch khí là hỗn hợp của hai hay nhiều chất khí (như không khí). Trong điều kiện bình thường do tương tác giữa các phân tử khí quá nhỏ nên dung dịch khí gần như là hỗn hợp cơ học. Nhưng khi điều kiện thay đổi với áp suất cao, sự hoà tan của các chất khí giống như sự hoà tan của các chất lỏng, vì lúc này chúng có lực tương tác đáng kể.
- Dung dịch lỏng là dung dịch được tạo thành từ những chất có khả năng hoà tan trong dung môi lỏng.
- Dung dịch rắn là những tinh thể được tạo thành do sự hoà tan của các chất khí, lỏng, rắn trong dung môi chất rắn.

Xét trong hệ dung dịch lỏng, khi cho chất tan vào trong dung môi lỏng, luôn xảy ra 2 quá trình: quá trình chuyển pha phá vỡ cấu trúc chất tan thành các ion, phân tử hay nguyên tử, rồi khuếch tán vào trong dung môi (đây là quá trình vật lý, thu nhiệt) + quá trình sonvat hoá tương tác hình thành giữa các phần tử đã chuyển pha với các phần tử dung môi (đây là quá trình hoá học, phát nhiệt)

" Sự điện ly là quá trình phân ly các chất tan thành những ion mang điện tích trái dấu, các chất trong trạng thái nóng chảy hay trong dung dịch, có khả năng phân ly thành những ion mang điện tích trái dấu, làm cho hệ có khả năng dẫn được điện, gọi là chất điện ly "



Dưới tác dụng của dòng điện, các ion dương sẽ di chuyển về phía điện cực âm (catod) nên gọi là cation, còn các ion âm sẽ di chuyển về điện cực dương (anod) nên gọi là anion. Các ion đó có tính chất khác hoàn toàn so với các nguyên tử cùng loại nguyên tố (chẳng hạn, ion  $H^+$  có tính chua, gây chua, làm quỳ tím hóa đỏ, nhưng nguyên tử H thì không có tính chất này)

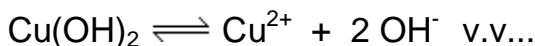
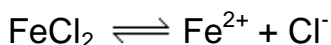
Phân loại: chất điện ly gồm hai loại:

- Chất điện ly mạnh: là chất điện ly có khả năng phân ly hoàn toàn, được biểu thị bằng dấu ( $\rightarrow$ )
- Chất điện ly yếu: là chất điện ly không có khả năng phân ly hoàn toàn, được biểu thị bằng dấu ( $\rightleftharpoons$ )

Ví dụ: dung dịch HCl, NaCl... là những dung dịch chất điện ly mạnh được biểu thị trong dung dịch nước là:  
 $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



Còn những dung dịch  $FeCl_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ... là những dung dịch chất điện ly yếu đến rất yếu, được biểu thị trong dung dịch nước là:

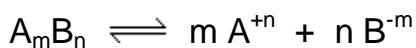


Một điều cần lưu ý là: những ion được minh họa bằng các phương trình điện ly trong các quá trình điện ly, là những ion sonvat chứ không phải là những ion tự do (cách viết trình bày ở trên là cách biểu thị sự sonvat hoá đã được viết giản lược rồi)

## 1.1.2. Hằng số phân ly dung dịch

### 1.1.2.1. Khái niệm

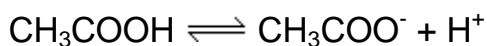
Trong dung dịch điện ly luôn có một cân bằng động được xác lập cho quá trình điện ly chất tan, chẳng hạn cho chất tan  $A_mB_n$  tan trong nước, thì quá trình hoà tan luôn bao gồm hai quá trình phân ly chất tan  $A_mB_n$  thành các ion sonvat và quá trình kết hợp các ion này thành phân tử  $A_mB_n$ . Sau một thời gian, các vận tốc của 2 quá trình này bằng nhau thì dung dịch sẽ đạt tới quá trình cân bằng



Khi đó hằng số cân bằng  $K_{CB} = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_mB_n]}$  còn

được gọi là hằng số điện ly hay hằng số phân ly  $A_mB_n$ . Đây là một đại lượng đặc trưng cho chất điện ly hoà tan trong một dung môi nhất định.

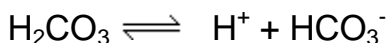
Ví dụ: đối với acid phân ly một nấc như  $CH_3COOH$  là:



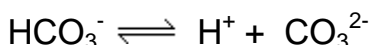
Thì hằng số phân ly (hay còn gọi là hằng số acid):

$$K_{CB} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Đối với acid phân ly hai nấc như  $H_2CO_3$  : mỗi nấc phân ly có một hằng số tương ứng



$$K_{CB} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 0^{-6,35}.$$



$$K_{CB} = \frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,33}.$$

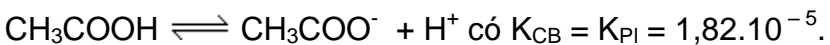
Khái niệm về độ mạnh của một acid hay một baz cũng có thể được xác định dựa trên hằng số phân ly của chất đó:  $K_{CB}$  của phương trình điện ly acid càng lớn thì tính acid càng mạnh (hay ngược lại đối với baz). Lúc đó,  $K_{CB}$  còn được gọi là hằng số acid  $K_a$  (hay đối với baz là hằng số baz  $K_b$ )

Hằng số điện ly của một chất điện ly rất phụ thuộc vào bản chất của dung môi hoà tan nó. Việc thêm một dung môi khác có độ thẩm điện môi nhỏ hơn nước (chẳng hạn Dioxan có  $\epsilon = 2,2$  so với nước là 80,4) vào dung dịch chất điện ly sẽ làm giảm hằng số  $K$  này (khi cho Dioxan vào dung dịch acid acetic thì  $pK_a = 4,75$  tăng lên  $pK_a = 10,52$ , tức hằng số điện ly đã bị giảm đi gần 1 triệu lần), kết quả chất tan sẽ khó tan hơn. (Để tiện việc tính toán, thường sử dụng  $pK_a = -\lg K_a$  và  $pK_b = -\lg K_b$ , với  $pK_a + pK_b = 14$ )

### 1.1.2.2. Hằng số bền và không bền

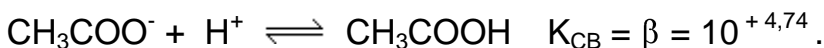
Các quá trình điện ly trong dung dịch chất điện ly được xác định định lượng theo hằng số điện ly  $K_{CB}$ , còn gọi là hằng số phân ly hay hằng số không bền ( $K_{PI}$ )

Chẳng hạn



Còn các quá trình kết hợp ion trong dung dịch chất điện ly được xác định định lượng theo hằng số kết hợp, còn gọi là hằng số bền  $\beta$ .

Chẳng hạn:

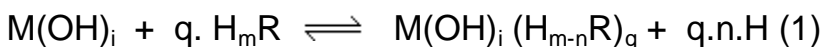


Như thế trong một dung dịch chất điện ly luôn có

$$K_{\text{Pl}} \cdot \beta = 1.$$

(Thường hằng số bền được sử dụng cho các quá trình phân ly của các phức)

Ví dụ: Tính nồng độ các ion tại cân bằng trong phản ứng giữa thuốc thử  $\text{H}_m\text{R}$  với ion kim loại solvat M theo phương trình sau:

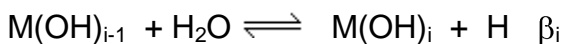
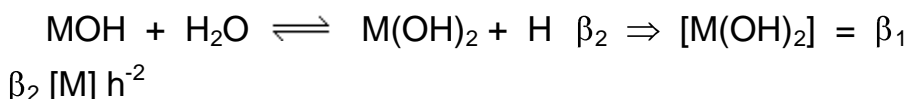


(để đơn giản các phương trình phức không ghi điện tích)

Khi đó hệ tồn tại hai hình thức cân bằng là cân bằng của ion kim loại với nước và thuốc thử với nước.

### Khảo sát phản ứng giữa ion kim loại với nước

Các phản ứng tạo phức của M với hydroxo:



$$\Rightarrow [\text{M}(\text{OH})_i] = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_i [\text{M}] h^{-i}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu, ta có:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{MOH}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{M}(\text{OH})_i] + C_K$$

$$\Rightarrow [\text{M}] = \frac{C_M - C_K}{1 + \beta_1 h^{-1} + \beta_1 \beta_2 h^{-2} + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_i h^{-i}}$$

và

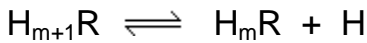
$$[\text{M}(\text{OH})_i] = \frac{C_M - C_K}{1 + \beta_1 h^{-1} + \beta_1 \beta_2 h^{-2} + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_i h^{-i}} \cdot \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_i}{h^i}$$

là biểu thức tính nồng độ ion solvat của M tại thời

điểm cần xét.

### Khảo sát phản ứng của thuốc thử $H_mR$

Phương trình phân ly của thuốc thử



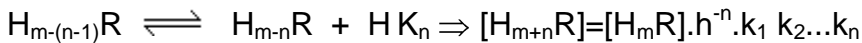
$$K_0 \Rightarrow [H_{m+1}R] = [H_mR] \cdot h \cdot k_0^{-1}$$



$$K_1 \Rightarrow [H_{m-1}R] = [H_mR] \cdot h^{-1} \cdot k_1$$

.....

..



Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu:

$$[H_mR] =$$

$$\frac{C_{H_mR} - qC_K}{1 + h_1K_0^{-1} + K_1h^{-1} + K_1K_2h^{-2} + \dots + K_1K_2\dots K_nh^{-n}} \cdot \frac{K_1K_2\dots K_n}{h^n}$$

Nên nồng độ tại thời điểm đang xét:

$$[H_{m-n}R] = \frac{C_{H_mR} - qC_K}{1 + h_1K_0^{-1} + K_1h^{-1} + K_1K_2h^{-2} + \dots + K_1K_2\dots K_nh^{-n}}$$

### Hằng số bền $\beta$ của phức $M(OH)_i (H_{m-n}R)_q$

$$(1) : K_p = \frac{[H]^{q \cdot n} \cdot [M(OH)_i \cdot (H_{m-n}R)_q]}{[M(OH)_i] \cdot [H_mR]^q}$$

Và hằng số không bền:

$$K_{KB} = \frac{1}{\beta} = \frac{[M(OH)_i] \cdot [H_{m-n}R]^q}{[M(OH)_i \cdot (H_{m-n}R)_q]}$$

$$\Rightarrow K_{KB} = \frac{[M(OH)_i] \cdot (C_{H_mR} - qC_K)^q}{C_K (1 + h_1K_0^{-1} + K_1h^{-1} + K_1K_2h^{-2} + \dots + K_1K_2\dots K_nh^{-n})^q} \cdot \frac{K_1K_2\dots K_n}{h^n}$$

Đặt:

$$B = \frac{[M(OH)_i] \cdot (C_{H_mR} - qC_K)^q}{C_K (1 + h_1 K_0^{-1} + K_1 h^{-1} + K_1 K_2 h^{-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n h^{-n})^q}$$

Thì:  $K_{KB} = B \cdot \left( \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{h^n} \right)^q$  là biểu thức tính  $K_{CB}$  hay  $\beta$

của phức.

Ví dụ: Tính nồng độ của cấu tử ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) trong dung dịch phân ly  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . (HS áp dụng công thức trên để tính được:  $\beta = 10^{-4,74}$ ).

### 1.1.3. Độ điện ly $\alpha$

#### 1.1.3.1. Định nghĩa

Là tỷ số giữa nồng độ chất điện ly bị phân ly với nồng độ chất điện ly đem vào hoà tan.

Công thức được tính là:  $\alpha = \frac{n}{n_0}$

Trong đó:

$n$  là số mol của chất điện ly bị phân ly

$n_0$  là số mol của chất điện ly đem vào hoà tan

Đại lượng  $\alpha$  là đại lượng không có thứ nguyên, nó thường được biểu diễn bằng %, và giá trị này nằm trong giới hạn [0, 1]

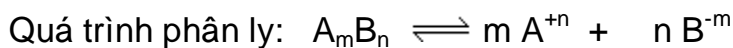
- $\alpha = 0 \Leftrightarrow$  lượng chất tan bỏ vào không phân ly hoàn toàn (đó là những chất điện ly yếu đến rất yếu, như các chất khí, chất kết tủa không tan v.v...)
- $\alpha = 1 \Leftrightarrow$  lượng chất điện ly bỏ vào tan hoàn toàn (đó là những chất điện ly mạnh)
- $0 < \alpha < 1 \Leftrightarrow$  chất điện ly yếu

Chẳng hạn:  $\alpha (\text{CH}_3\text{COOH } 0,1\text{M}) = 0,0135$ , nghĩa là

trong 100 phân tử  $\text{CH}_3\text{COOH}$  chỉ có 1,35 phân tử  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bị phân ly thành ion, còn 98,65 phân tử  $\text{CH}_3\text{COOH}$  không bị phân ly. Nói cách khác, khi hoà tan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vào dung môi nước thì trong dung dịch tạo thành có 3 cấu tử bị solvat là  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### 1.1.3.2. Mối quan hệ giữa độ điện ly $\alpha$ và hằng số phân ly $K_{PI}$

Thiết lập mối quan hệ giữa  $\alpha$  và  $K$  trong dung dịch  $(\text{A}_m\text{B}_n) \text{C}^M$ :



$$\text{Nồng độ ban đầu: } \text{C} \qquad 0 \qquad 0$$

$$\text{Nồng độ cân bằng: } \text{C} - x \qquad m \cdot x \qquad n \cdot x$$

$$\text{Với } \alpha = \frac{x}{\text{C}} \Leftrightarrow x = \text{C} \cdot \alpha. \text{Thì: } K_{(A)} = \frac{(m \cdot x)^n \cdot (n \cdot x)^m}{\text{C} - x}$$

- Phương pháp giải đúng: từ biểu thức trên, chuyển thành phương trình đại số, rồi giải tìm  $\alpha$  hay  $K$
- Phương pháp giải gần đúng: Nếu khi chuyển biểu thức sang phương trình toán học bậc hai trở lên và giả sử được  $\text{C} \gg x$  (thường chỉ chấp nhận với giá trị  $x$  nhỏ hơn 100 lần so với  $\text{C}$ ) thì có thể chấp nhận được  $\text{C} - x \approx \text{C}$  (tức bỏ qua  $x$  trong mẫu số), biểu thức quan hệ sẽ là:

$$K_a = m^n \cdot n^m \cdot x^{(n+m)}$$

(Thường với đại lượng  $[\text{H}^+] = x$  trong quá trình phân ly của dung dịch acid được đặt là  $h$ )

Ví dụ: Tính hằng số phân ly của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M có  $\alpha = 1,35\%$





## 1.2. Tích số ion của nước – pH của dung dịch

### 1.2.1. Khái niệm về acid – baz

#### 1.2.1.1. Theo Arrhenius

Acid là chất khi phân ly tạo thành các ion hydro, và baz là chất khi phân ly tạo thành các ion hydroxyt.

Chẳng hạn: HCl khi phân ly cho ion  $H^+$  nên HCl được coi là acid ; hay NaOH khi phân ly cho ion  $OH^-$  thì được coi là baz

Tuy nhiên, lý thuyết này chỉ đúng tương đối trong một số ít các trường hợp có trong thực tế. Hiện nay các khái niệm acid - baz chỉ được sử dụng đối với các dung dịch nước và trở thành không thuận tiện khi chuyển sang dung dịch trong các dung môi khác: Khi nghiên cứu những dung dịch không nước của các acid và baz thì trong các dung dịch đó acid không tạo ra các ion  $H^+$  và baz thì không tạo ra các ion  $OH^-$ .

Ví dụ: Khi hoà tan HCl trong  $NH_3$  lỏng, sẽ xảy ra phản ứng nhưng HCl không tạo thành các ion hydroxonium  $H_3O^+$  :

$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$  , nhưng HCl vẫn được xem là acid

Ví dụ: Trong dung dịch benzen dễ dàng xảy ra phản ứng trung hoà HCl bởi  $NH_3$  để tạo thành muối:  $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$ , nhưng phản ứng này không kèm theo sự tạo thành nước. Do đó trong dung dịch benzen khi trung hoà acid bằng baz không xảy ra phản ứng tương tác giữa ion  $H^+$  với ion  $OH^-$

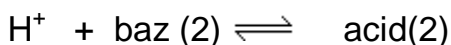
Các ví dụ trên đã nêu ra một vài điểm mâu thuẫn với lý thuyết Arrhenius

### 1.2.1.2. Theo thuyết proton (còn gọi là thuyết Bronsted)

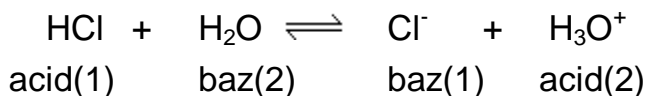
Acid là chất có khả năng nhường proton (proton là các ion hydro không bị hydrat hoá), baz là chất có khả năng nhận proton.

Như vậy khái niệm acid vẫn giống như trước là trong chất acid có hydro và có khả năng nhường proton của nó, còn khái niệm baz không gắn liền với ion hydroxyl. Do đó khái niệm về baz đã được mở rộng: bất kỳ chất nào có khả năng nhận proton đều là baz. Bản chất theo thuyết này coi quá trình phản ứng acid với baz là quá trình chuyển proton từ acid sang baz, tương tự như bản chất quá trình oxy hoá khử là chuyển electron từ chất khử sang chất oxy hoá.

Thực nghiệm đã chứng tỏ, không thể có proton tự do trong dung dịch. Do đó phản ứng tách hoặc kết hợp proton không xảy ra một cách cô lập, mà bao giờ cũng có kèm theo sự chuyển proton từ acid này sang một baz khác. Như vậy trong dung dịch luôn tồn tại hai quá trình cho và nhận proton của các acid và baz:



Ví dụ:

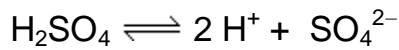
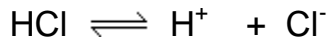


Trong phản ứng trên, có hai cặp acid - baz tham gia tương tác (cặp acid - baz liên hợp), và được gọi là những chất proton phân.

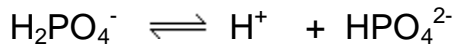
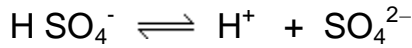
Trong thuyết proton, coi dung môi như là hợp phần

của các proton phân. Vì thế acid được chia làm các loại:

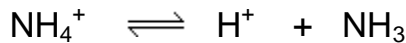
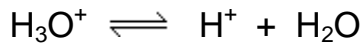
- Acid trung hoà về điện như



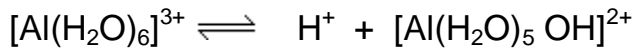
- Acid anion như



- Acid cation như



Các cation hydrat hoá của hydro và kim loại cũng như các cation phức aque đều được xem là acid cation, như:

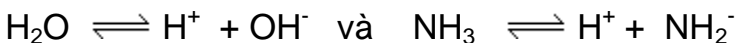


Tương tự baz được chia làm hai nhóm chính là: baz trung hoà về điện (như  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  ...), và baz anion (như  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...)

Nhiều chất đóng vai trò vừa của acid và vừa của baz, chúng là những chất lưỡng tính, như nước,  $\text{NH}_3$ , và một số dung môi proton phân là những chất lưỡng tính

Ví dụ:

Khi phân ly, nước hay amoniac đưa ra proton vào dung dịch và thể hiện tính acid:

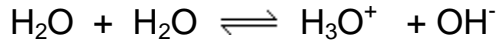


Nhưng đồng thời  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NH}_3$  lại có thể nhận  $\text{H}^+$ , thể hiện tính baz:



Quá trình ion hóa của chính dung môi cũng chỉ có thể xảy ra khi nó có tính chất lưỡng tính, chẳng hạn sự ion

hoá nước:

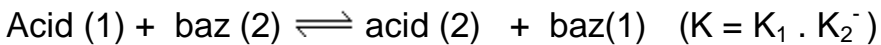
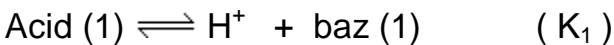


Nước là một dung môi tương đối mạnh, nó có ái lực đối với proton tương đối lớn (7,9eV), do đó khi hoà tan các acid mạnh ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ...) vào nước, cân bằng proton phân giữa acid và nước thực tế hoàn toàn chuyển sang phải, điều đó phù hợp với sự ion hoá hoàn toàn của các acid đó trong dung dịch. Khi thay thế nước bằng dung môi có ái lực rất nhỏ đối với proton, như  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  hoặc  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , thì mọi acid mạnh trong dung dịch nước (không kể  $\text{HClO}_4$ , và  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sẽ trở thành các acid mạnh vừa.

Những tính chất tương tự như cũng xảy ra trái ngược đối với các dung môi baz, ví dụ, trong  $\text{NH}_3$  lỏng,  $\text{NH}_3$  có ái lực rất lớn đối với proton (9,3eV) sẽ làm nhiều acid yếu trở thành acid khá mạnh, có độ phân ly gần bằng độ phân ly của  $\text{HNO}_3$  trong dung dịch nước.

Ghi nhận tổng quát:

Một phản ứng acid - baz bao gồm hai nửa phản ứng là nhường và nhận proton.



Các hằng số  $K_1$  và  $K_2$  đặc trưng cho khả năng nhường proton của các acid (1) và (2). Giá trị  $K$  giúp giải thích độ mạnh của acid (1) không những phụ thuộc vào khả năng đặc thù nhường hay nhận proton mà còn phụ thuộc vào khả năng nhận proton của baz hay dung môi

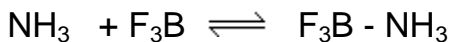
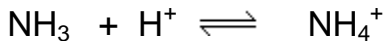
baz (2)

### 1.2.1.3. Theo thuyết Lewis

Acid là những chất có khả năng nhận cặp electron

Baz là những chất có khả năng cho cặp electron

Chẳng hạn:  $\text{NH}_3$  được gọi là baz vì trong phân tử của chúng có nguyên tử N còn cặp electron tự do, có khả năng cho cặp electron với  $\text{H}^+$  hay với chất  $\text{F}_3\text{B}$ .



Thuyết này có phạm vi ứng dụng khá cao vì tính khái quát của nó rộng lớn. Trong chừng mực của giáo trình này, chúng ta không nghiên cứu sâu về lý thuyết của Lewis.

Tất cả các acid của Arrhenius, Bronsted đều là những acid như của Lewis, và baz cũng vậy, ngoài ra thuyết Lewis còn giải thích được các trường hợp khác mà các thuyết Arrhenius, Bronsted chưa giải thích được hoàn chỉnh như phản ứng xảy ra giữa  $\text{NH}_3$  với  $\text{F}_3\text{B}$ .

### 1.2.1.4. Dung dịch muối

Muối là nhóm các hợp chất hoá học ở dạng tinh thể có cấu tạo ion, được tạo thành khi acid tác dụng với baz. Tan trong nước thì phân ly thành cation kim loại (hoặc amoni) và anion gốc acid (đôi khi có ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ ) Một số muối bị nước phân huỷ sinh ra acid và baz tương ứng.

Muối được chia thành 5 loại:

- Muối trung hoà: là muối trong công thức cấu tạo không chứa các nhóm  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Như:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ...
- Muối acid: là muối trong công thức cấu tạo còn

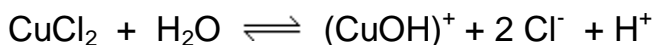
chứa các nhóm  $H^+$ , như là  $NaHSO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ...

- Muối baz: là muối trong công thức cấu tạo chứa các nhóm  $OH^-$ , như  $MgOHCl$ ,  $Cu_2(OH)_2CO_3$ ,  $Cu(OH)_2$ , ...
- Muối kép: là muối trong công thức cấu tạo chứa các nhóm nguyên tử làm phối tử cho đa kim loại, như:  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ , muối Mohr  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , muối Seignette  $KOOC(CHOH)_2COONa \cdot 4 H_2O$ ...
- Muối hỗn tạp: là muối trong công thức cấu tạo chứa đa tạp các nhóm nguyên tử anion gốc acid, như:  $CaCl(OCl)$ ...

Dung dịch muối là dung dịch có các cation kim loại (hay  $NH_4^+$ ) và anion gốc acid, đã bị solvat hoá trong dung môi tương ứng (thông thường dung môi là  $H_2O$ , thì các ion đó được gọi là các ion hydrat hoá)

Một cách ghi nhận khác thì dung dịch nước muối là dung dịch thủy phân của chất muối tan được trong nước.

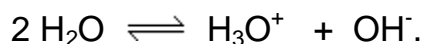
Ví dụ: dung dịch nước muối  $CuCl_2$  là:



(khái niệm dung dịch nước là để chỉ các dung dịch dùng dung môi là nước)

### 1.2.2. pH của nước

Nước là một dung môi lưỡng tính:



Khi một chất có tính chất acid vào nước thì nó sẽ nhường proton cho nước và ngược lại khi cho một baz

vào nước thì nó sẽ nhận proton của nước.

Ví dụ: Khi cho HCl vào nước thì sẽ có quá trình:

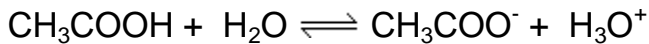


Acid HCl là một acid mạnh, vì nó nhường hoàn toàn proton cho  $\text{H}_2\text{O}$  và có bao nhiêu phân tử HCl cho vào nước thì sẽ có một lượng tương đương ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  giải phóng ra.

Để đơn giản có thể ghi phản ứng trên dạng rút gọn:



Ví dụ: Trong dung dịch acid acetic:



Đây là một acid yếu, vì chỉ một phần acid nhường proton, hay nói cách khác chỉ một phần ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  được giải phóng ra. Để đơn giản có thể viết phản ứng trên ở dạng rút gọn là:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

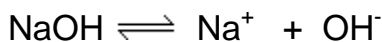
Ví dụ: Khi cho NaOH vào nước:



Sau đó:  $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$

Quá trình này giải thích NaOH là một baz mạnh, vì toàn bộ lượng NaOH có trong dung dịch đều nhận proton của  $\text{H}_2\text{O}$ , đồng thời quá trình trên lại giải phóng ra một lượng tương đương ion  $\text{OH}^-$ .

Để đơn giản có thể ghi gọn là :



Quá trình phân ly của nước có thể viết là:



Khi đó áp dụng định luật tác dụng khối lượng:

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

Trong nước nguyên chất thì  $[H_2O] \approx 1$ , nên

$$K \approx (H^+).(OH^-) = W \quad (1.1)$$

W được gọi là tích số ion của nước, nó phụ thuộc vào nhiệt độ:  $pW = -\lg W$

**Bảng 1.1. Bảng các giá trị pW ở các nhiệt độ tương ứng**

t <sup>0</sup> C	pW	t <sup>0</sup> C	pW	t <sup>0</sup> C	pW	t <sup>0</sup> C	pW
0	14,943	20	14,167	35	13,680	70	12,80
5	14,734	22	14,00	40	13,535	80	12,60
10	14,535,	25	13,996	50	13,262	90	12,42
15	14,346	30	13,833	60	13,017	100	12,26

Biến đổi (1.1) bằng logarit được:  $pH + pOH = pW$ ,

với  $pH = -\lg(H^+)$  và  $pOH = -\lg(OH^-)$

Trong nước nguyên chất cũng như trong các dung dịch trung tính, luôn có:

$$([H^+] = [OH^-])$$

Nên  $pH = pOH = 1/2 pW$  (chẳng hạn ở 22 °C thì  $pH = pOH = 7$ )

Và trong dung dịch acid thì  $([H^+] > [OH^-])$ :  $pH < pOH \Leftrightarrow pH < 1/2 pW$  (hay ở 22 °C thì  $pH < 7$  và  $pOH > 7$ ), với dung dịch baz thì  $([H^+] < [OH^-])$ :  $pH > pOH \Leftrightarrow pH > 1/2 pW$  (hay ở 22 °C thì  $pH > 7$  và  $pOH < 7$ ).

### **1.3. pH trong các hệ acid – baz**

#### **1.3.1. Điều kiện proton**

Nồng độ proton trong dung dịch ở trạng thái cân



bằng là tổng nồng độ ion proton mà các chất ở trạng thái so sánh (được quy ước là mức không) đã giải phóng ra trừ đi tổng nồng độ proton mà các chất ở trạng thái so sánh đã thu vào để đạt tới cân bằng. (Trạng thái so sánh có thể là trạng thái giả định ở một điều kiện về nhiệt độ nào đó hay là đó là trạng thái ban đầu).

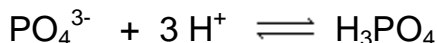
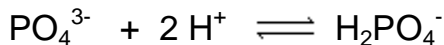
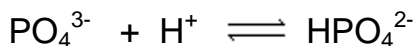
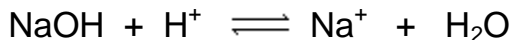
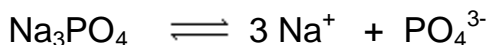
Đây chính là định luật bảo toàn proton được áp dụng cho hệ acid - baz.

Ví dụ: Viết điều kiện proton của dung dịch hỗn hợp gồm  $\text{NaOH } C_1^M$  và  $\text{Na}_3\text{PO}_4 C_2^M$

Giải:

Chọn mức không là  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

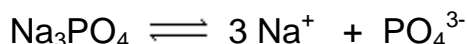
Các quá trình điện ly xảy ra

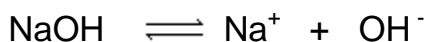


Trong hệ có một quá trình cho proton của  $\text{H}_2\text{O}$  và bốn quá trình nhận proton, nên điều kiện của proton là:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] - ([\text{Na}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3 [\text{H}_3\text{PO}_4]) \\ &= [\text{OH}^-] - C_1 - [\text{HPO}_4^{2-}] - 2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 3 [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad (1.2)$$

Có thể tìm được điều kiện proton thông qua định luật bảo toàn nồng độ và bảo toàn điện tích, chẳng hạn với ví dụ trên:





Thì:  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}]$

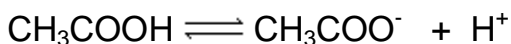
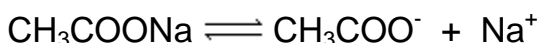
$$[\text{Na}^+] = C_1 + 3 C_2$$

$$C_2 = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Kết hợp các phương trình lại cũng có kết quả (1.2)

Ví dụ: Viết điều kiện proton của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $C_1^M$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $C_2^M$ .

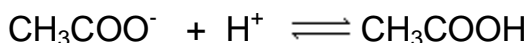
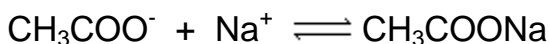
- Chọn mức không là  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , thì các quá trình phân ly có trong dung dịch:



Khi đó điều kiện proton là:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] - C_1 = [\text{OH}^-] + C_2 - C_1$$

- Chọn mức không là  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  thì các quá trình trong dung dịch



Khi đó điều kiện proton là:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - ([\text{CH}_3\text{COOH}] - C_2)$$

$$= [\text{OH}^-] + C_2 - [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$= [\text{OH}^-] + C_2 - C_1$$

### 1.3.2. pH trong các hệ acid - baz đơn chức

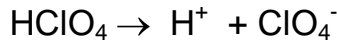
#### 1.3.2.1. Khảo sát trong hệ đơn acid - baz mạnh

Ví dụ: Tính thể tích của acid  $\text{HClO}_4$  0,001M cần phải lấy để điều chế 1 L dung dịch acid này có pH = 6,2. Giả

sử acid này được xem là acid mạnh phân ly hoàn toàn.

Giải:

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



Điều kiện proton là:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-]$  (1.3)

Gọi C là nồng độ dung dịch  $\text{HClO}_4$  sau khi pha để có pH = 6,2

Ta có: nồng độ  $\text{HClO}_4$  = nồng độ  $\text{ClO}_4^-$  = C

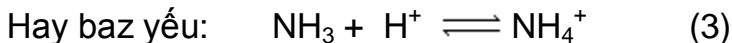
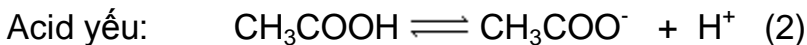
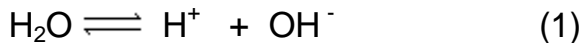
nên (1.3)  $\Leftrightarrow h - \frac{W}{h} - C = 0$

$$\Leftrightarrow C = 10^{-6,2} - \frac{10^{-14}}{10^{-6,2}} = 6,15 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Vậy thể tích cần tìm là:  $\frac{6,15 \cdot 10^{-7} \cdot 1000}{0,001} = 0,615 \text{ mL}$

### 1.3.2.2. Khảo sát trong hệ đơn acid yếu - baz mạnh hoặc acid mạnh - baz yếu

Trong các hệ này, dung dịch luôn có hai cân bằng là của nước và của acid yếu phân ly ra proton hay baz yếu nhận proton:



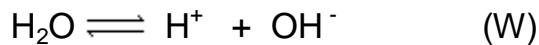
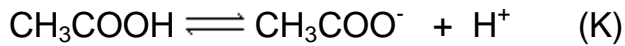
Các acid, baz yếu phân ly phụ thuộc vào nồng độ ban đầu và hằng số phân ly K (trong dung dịch nước mặc định ở 22 °C đến 25 °C có  $W = 10^{-14}$ ), nên muốn so sánh khả năng phân ly của các acid yếu hay baz với nước thì dùng tích số ion của nước. Để đơn giản trong

việc tính toán, nếu  $[H^+]$  (của acid)  $\gg \gg [H^+]$  (của nước) thì có thể bỏ qua sự phân ly  $[H^+]$  của nước và chỉ tính  $[H^+]$  trên sự phân ly của dung dịch acid.

Và cũng tương tự lý luận như trên cho baz.

Ví dụ: Tính pH trong dung dịch  $CH_3COOH$  0,001M biết  $K_a=1,8.10^{-5}$

Trong dung dịch có quá trình:



$$\text{Ta có } K_{(A)} = \frac{[H^+].[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{h^2}{0,001-h}$$

$$\Leftrightarrow h^2 + 1,8.10^{-5} h - 0,001.1,8..10^{-5} = 0 \Leftrightarrow h = 1,26.10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,89$$

(Theo phương pháp gần đúng, tức nếu xem  $0,001 - h \approx 0,001$  thì phương trình viết lại là:

$$h = \sqrt{C.K} = \sqrt{0,001.1,8.10^{-5}} = 1,34.10^{-4}$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-3,87}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,87$$

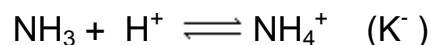
Nhận thấy cách tính không cho sai số lớn, có thể chấp nhận trong quá trình giải đơn giản )

Ví dụ:

Tính pH trong dung dịch  $NH_3$   $10^{-2}$  M, biết

$$K(NH_4^+) = 5,7.10^{-10}$$

Trong dung dịch có quá trình:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  (W)



$$\text{Nên: } NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (W. K^{-1})$$

Nồng độ ban đầu:	0,01	0	0
Nồng độ phản ứng :	W/h	W/h	W/h
Nồng độ cân bằng:	0,01 - W/h	W/h	W/h

Ta có:  $W \cdot K = \frac{(W/h)^2}{0,01 - W/h}$ . Việc giải phương trình này

khá phức tạp, có thể coi  $W/h \ll C$ , thì dùng phương pháp giải gần đúng, ta có:

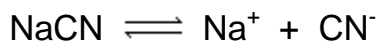
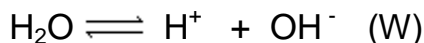
$$W = h^2 \cdot K \cdot 0,01 \Leftrightarrow h = \sqrt{\frac{W}{0,01 K}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \Rightarrow \text{pH} = 10,62$$

### 1.3.2.3. Khảo sát trong hệ đơn acid - baz yếu

Ví dụ: Tính số mol NaCN cần có để cho vào 1 L dung dịch HCN 0,1M nhằm thu được dung dịch có pH = 7,3, biết  $K_{(A)} = 4,8 \cdot 10^{-10}$ .

Giải:

Các quá trình phân ly:



Gọi x là số mol của NaCN cần tìm để pha vào trong 1 L dung dịch HCN, thì x cũng là nồng độ của NaCN đã lấy, ta có:

	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad (K_{(A)})$		
Nồng độ ban đầu:	0,1	0	x
Nồng độ phản ứng :	h	h	h
Nồng độ cân bằng:	0,1 - h	h	x + h

$$\text{Nên: } K_{(A)} = \frac{h(x+h)}{0,1-h} \Leftrightarrow h^2 + (x+K)h - 0,1 \cdot K = 0$$

Theo đề dung dịch thu được có pH = 7,3 nên  $[\text{H}^+] = 10^{-7,3}$ , thay vào phương trình được:

$$(10^{-7,3})^2 + (x + 4,8 \cdot 10^{-17,3}) \cdot 10^{-7,3} - 4,8 \cdot 10^{-11} = 0$$

$$\Leftrightarrow x = 9,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Vậy lượng mol mà muối NaCN cần dùng là  $9,57 \cdot 10^{-4}$  (mol)

### 1.3.2.4. Khảo sát trong hệ hỗn hợp acid - baz yếu

Ví dụ: Tính pH khi pha trộn dung dịch HCl 0,001M với dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M, biết

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Giải:

Quá trình phân ly:



Nồng độ ban đầu:	0,1	0	0,001
Nồng độ phản ứng:	h	h	h
Nồng độ cân bằng:	0,1 - h	h	0,001 + h

$$\text{Nên: } K_{(A)} = \frac{h(0,001 + h)}{0,1 - h}$$

$$\Leftrightarrow h^2 + (0,001 + 1,8 \cdot 10^{-5}) h - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0 \quad (1.4)$$

$$\Leftrightarrow h = 9,2595 \cdot 10^{-4}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}^+] = 9,2595 \cdot 10^{-4} + 0,001 = 1,92595 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,715$$

### Nhận xét

Nếu coi sự phân ly của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  là không đáng kể, vì đây là một acid yếu, thì pH dung dịch pha trộn nếu chỉ tính cho dung dịch HCl, có  $[\text{H}^+] = 0,001\text{M} \Leftrightarrow \text{pH} = 3$ . Đây là một giá trị có thể xem là gần đúng với tính toán cụ thể ở trên. Như thế, sự pha trộn hỗn hợp các acid, có thể tính theo cách gần đúng là chỉ lấy pH theo acid mạnh.

Tuy nhiên nhận xét trên chỉ đúng trong trường hợp nồng độ của acid mạnh không loãng lắm. Chẳng hạn ở ví

dụ trên, nếu lấy nồng độ dung dịch  $\text{HCl} < 10^{-5}\text{M}$ , như là  $10^{-8}\text{M}$ , thì phương trình (1.4) trên sẽ có h thay đổi lớn. Do đó trong hỗn hợp các acid, nồng độ acid mạnh thấp quá - thường khoảng gấp 100 lần - thì trong quá trình tính toán giá trị pH mới bị ảnh hưởng của nồng độ acid yếu.

Ví dụ: Tính pH khi pha trộn dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,01M với dung dịch  $\text{HCN}$  0,2M, biết  $K_a$  của mỗi acid lần lượt là  $1,8 \cdot 10^{-5}$  và  $4,8 \cdot 10^{-10}$ .

Giải:

### Cách gần đúng

Các quá trình xảy ra:



Gọi  $h_i = [\text{H}^+]_i$  tương ứng của dung dịch acid có  $K_i$ .

Ta nhận thấy:  $h_1 = \sqrt{C_1 K_1} = 4,24 \cdot 10^{-4}$

và  $h_2 = \sqrt{C_2 K_2} = 9,79 \cdot 10^{-6}$

Nên  $h_1 > h_2$

$\Leftrightarrow$  acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  là acid mạnh hơn acid  $\text{HCN}$

Như vậy nhận được kết quả:  $h_1 \gg h_2$ . Do đó việc tính pH của dung dịch pha trộn chỉ nên tiến hành trên dung dịch acid mạnh nhất là  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

$$\text{pH} = -\lg h_1 = 3,37.$$

### Cách giải chính xác

Khảo sát quá trình phân ly của acid  $\text{HCN}$  có sự pha trộn với  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Nồng độ ban đầu: 0,2       $4,24 \cdot 10^{-4}$       0

Nồng độ phản ứng: h      h      h

Nồng độ cân bằng:  $0,2 - h$      $4,24 \cdot 10^{-4} + h$      $h$

Nên:

$$h^2 + (4,24 \cdot 10^{-4} + 4,8 \cdot 10^{-10}) h - 0,92 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$\Leftrightarrow h = 2,17 \cdot 10^{-7}$$

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow [H^+] &= 4,24 \cdot 10^{-4} + h \\ &= 4,24 \cdot 10^{-4} + 2,17 \cdot 10^{-7} \\ &= 4,24217 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = 3,37$$

(Điều này đúng với khảo sát hệ dung dịch trên trong thực nghiệm: pH đo được trong thực nghiệm là 3,368)

Nhận xét: Khi tính pH trong dung dịch hỗn hợp các acid (hay baz) phải so sánh ( $h$ ) của từng dung dịch đã cho, việc tính pH của dung dịch pha trộn cùng hệ là tính theo pH của acid mạnh nhất.

### 1.3.3. Hệ đa acid - baz

Có thể coi các đa acid như là hỗn hợp của nhiều đơn acid. Trong đa số trường hợp, nhất là đối với các acid vô cơ, thì sự phân ly của các đa acid xảy ra mạnh nhất ở nấc thứ nhất, và sau đó giảm dần ở các nấc sau, nghĩa là các hằng số phân ly thường sắp xếp giảm dần theo thứ tự  $K_1 > K_2 > \dots$ . Điều này dễ hiểu vì một phân tử không mang điện mất proton dễ dàng hơn một anion, và anion có một điện tích lại mất proton dễ dàng hơn một anion có 2 điện tích v.v...

Theo Pauling:

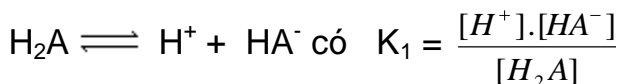
- Các hằng số phân ly của thứ tự các nấc, giảm dần theo tỷ lệ cách là  $10^{-5}$
- Có thể biểu diễn công thức tổng quát của các



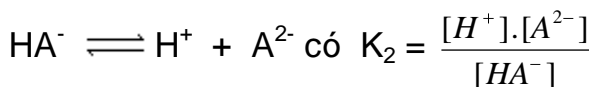
oxyacid dưới dạng  $(HO)_nXOm$  : khi m càng tăng thì khả năng acid đó càng mạnh

- Với acid đa chức mà hai nấc phân ly gần nhau có giá trị cách nhau rất xa: gấp  $10^4$  lần thì có thể coi sự phân ly nấc đứng trước là đóng vai trò quyết định hơn nấc phân ly đứng sau và có thể tính nồng độ ion hydro dựa vào cân bằng phân ly ở nấc đứng trước này.
- Với acid đa chức mà các nấc gần nhau hoặc không cách nhau nhiều lắm thì phải tính chính xác dựa trên các quá trình, các phương trình toán học, phải thiết lập các biểu thức tính nồng độ các cấu tử trong dung dịch dựa trên sự tổ hợp thông thường các định luật tác dụng khối lượng và định luật bảo toàn nồng độ.

Ví dụ: Trong dung dịch acid  $H_2A$   $C^M$  có hai quá trình phân ly:



$$\Leftrightarrow [H_2A] = K_1^{-1} \cdot [H^+] \cdot [HA^-]$$



$$\Leftrightarrow [HA^-] = K_2^{-1} \cdot [H^+] \cdot [A^{2-}]$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ:

$$(H_2A) = C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$\Leftrightarrow C = K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} [A^{2-}] [H^+]^2 + K_2^{-1} [A^{2-}] [H^+] + [A^{2-}]$$

$$\Rightarrow [A^{2-}] = C \cdot \frac{1}{K_1^{-1} \cdot K_2^{-1} \cdot h^2 + K_2^{-1} \cdot h + 1}$$

$$\text{Do đó: } [\text{HA}^-] = C \cdot \frac{K_1 \cdot h}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 K_2}$$

$$\text{và } [\text{H}_2\text{A}] = C \cdot \frac{h^2}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 K_2}$$

Trong trường hợp tổng quát với acid  $\text{H}_n\text{A}$ :

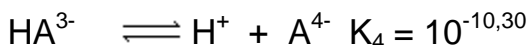
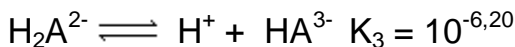
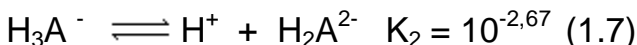
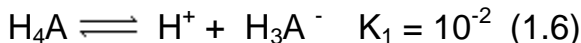
$$[\text{H}_n\text{A}] = C \cdot \frac{h^n}{h^n + K_1 \cdot h^{n-1} + K_1 K_2 h^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1} \cdot h + K_1 K_2 \dots K_n}$$

$$[\text{H}_{n-1}\text{A}^-] = C \cdot \frac{K_1 h^{n-1}}{h^n + K_1 \cdot h^{n-1} + K_1 K_2 h^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1} \cdot h + K_1 K_2 \dots K_n}$$

$$\dots\dots\dots [\text{A}^{n-}] = C \cdot \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{h^n + K_1 \cdot h^{n-1} + K_1 K_2 h^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1} \cdot h + K_1 K_2 \dots K_n}$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch  $\text{H}_4\text{A}$  0,1M

Các quá trình phân ly:



Vì  $K_1 \approx K_2 \gg K_3 \gg K_4$ , nên khi tính phải kể đến hai cân bằng (1.6) và (1.7) và không cần tính các cân bằng  $K_3, K_4$ , nên theo định luật trung hoà về điện

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{A}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}^{2-}]$$

$$\Leftrightarrow h - W/h - C \cdot \frac{K_1 \cdot h + 2K_1 K_2}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 K_2} = 0$$

Vì dung dịch có môi trường acid nên:  $h \gg W/h$ , biến đổi được:

$$h^3 + K_1 h^2 + K_1 (K_2 - C) h - 2 K_1 K_2 C = 0$$

$$\Leftrightarrow h^3 + 10^{-2} h^2 - 9,8 \cdot 10^{-4} h - 4,28 \cdot 10^{-6} = 0$$

Giải theo phương pháp gần đúng Newton:

$$h = 2,94 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 1,53$$

[Nếu chỉ tính theo cân bằng (1.6) thì:

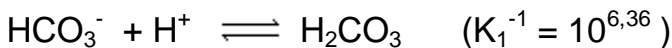
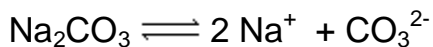
$$h = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ và } \text{pH} = 1,57]$$

Tương tự với hệ đa baz, cách tính toán đều như nhau.

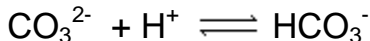
Ví dụ: Tính pH của dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1M

Giải:

Quá trình phân ly:



Vì  $K_2^{-1} \gg K_1^{-1}$  nên tính theo quá trình:



Nồng độ ban đầu : 0,1                                  0                                  0

Nồng độ cân bằng: 0,1 - x                                  x                                  x

(x = [OH<sup>-</sup>])

$$\text{Ta có: } W K_2^{-1} = \frac{x^2}{0,1-x} \Leftrightarrow x = 10^{-2,34}$$

$$\Rightarrow h = 10^{-11,66}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 11,66$$

Nhận xét chung:

Với các hệ đa acid hay baz, nếu các nấc phân ly sau quá bé, thì có thể xem xét pH của dung dịch theo nấc 1.

## 1.4. Khái niệm về độ hoà tan, tích số tan

### 1.4.1. Độ tan (S)

Về mặt lý thuyết, mọi chất đều có khả năng tan được trong các dung môi tương thích. Tuy nhiên trong thực tế, mỗi chất chỉ có khả năng tan trong một môi trường nhất định, ở một nhiệt độ nhất định, với nồng độ nhất định, như: chất này có thể tan được trong nước nhưng chất khác lại chỉ tan trong xăng dầu v.v...

Để đặc trưng cho khả năng tan của các chất trong những môi trường thích hợp ứng với điều kiện tương ứng, đưa ra khái niệm về độ hoà tan hay độ tan, được ký hiệu là S.

Chẳng hạn, khi hoà tan muối ăn trong 100gam nước ở nhiệt độ  $25^{\circ}\text{C}$  thì chỉ làm tan tối đa 36g NaCl, nếu tiếp tục cho thêm lượng NaCl vào thì lượng muối cho thêm này sẽ không tan được nữa. Nếu tiếp tục đun nóng lên  $80^{\circ}\text{C}$  thì có thể hoà tan thêm 25 gam NaCl nữa. (Được ký hiệu là  $S_{\text{NaCl}}(25^{\circ}\text{C}) = 36$  và  $S_{\text{NaCl}}(80^{\circ}\text{C}) = 56$ )

Dung dịch không thể hoà tan thêm tại nhiệt độ đang thí nghiệm, gọi là dung dịch bão hoà tại nhiệt độ đó.

*Độ tan (S) là lượng chất tan tan trong 100 gam nước để tạo thành dung dịch bão hoà tại nhiệt độ đang xét*

**Mối quan hệ giữa nồng độ phần trăm C% với độ tan S:**

Tính C% của dung dịch (A) có độ tan (S) tại nhiệt độ t xác định.

Tại nhiệt độ (t) xác định, có S gam chất tan trong 100 gam nước  $\Leftrightarrow$  khối lượng dung dịch bão hoà là (100 + S),

nên:

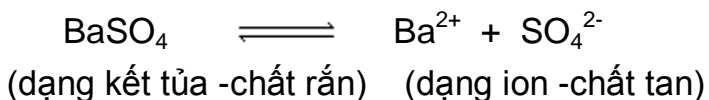
$$C\% = \frac{S}{S+100} \cdot 100 (\%)$$

**Mối quan hệ giữa nồng độ mol/ L  $C^M$  với độ tan  $S$ :**

$$C^M = \frac{D \cdot S}{M(100 + S)} \cdot 1000$$

#### 1.4.2. Tích số tan (T)

Khi nghiên cứu phân tích định tính thường hay nói đến phản ứng làm xuất hiện kết tủa và hoà tan kết tủa và dùng đến thuật ngữ tích số tan. Chẳng hạn, cho  $BaSO_4$  vào một cốc nước, quá trình hoà tan bắt đầu: các ion  $Ba^{2+}$  và  $SO_4^{2-}$  cấu tạo nên lớp bề mặt của mạng tinh thể  $BaSO_4$  sẽ hút các phân tử lưỡng cực của nước, tương tác với chúng và sẽ bắt đầu chuyển vào dung dịch dưới dạng các ion hydrat hoá. Các ion hydrat hoá, sẽ tùy vào mức năng lượng đã tích lũy được mà va chạm vào bề mặt các tinh thể của kết tủa và chịu sức hút của các ion trái dấu với nó, và ở một mức độ nào đó, chúng sẽ bị khử nước và tạo thành kết tủa. Như vậy quá trình hoà tan là quá trình thuận nghịch kèm theo quá trình tạo kết tủa:



Đây là một quá trình cân bằng động. Khi đạt tới trạng thái cân bằng, nồng độ các ion hydrat hoá trong dung dịch ngừng tăng còn kết tủa còn lại của tương rắn thì ngừng giảm, thu được dung dịch bão hoà. Đặc điểm của các quá trình xảy ra trong một hệ dị thể, sự va chạm giữa các ion chất tan và các tinh thể kết tủa chỉ xảy ra trên bề mặt của tương chứ không phải trên toàn bộ chất phản ứng.

Theo định luật tác dụng khối lượng thì vận tốc hoà tan chất rắn ( $V_1$ ) tỷ lệ thuận với bề mặt chất rắn ( $p$ ), tức là:  $V_1 = k_1 \cdot p$

Khi cân bằng được thiết lập và ở nhiệt độ không đổi, có thể coi đại lượng bề mặt tương rắn là không đổi và bằng 1. Khi đó có thể thừa nhận  $V_1 = k_1$ , tức là vận tốc hoà tan chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly được hoà tan.

Vận tốc kết tủa các ion trên bề mặt tinh thể sẽ tỷ lệ với bề mặt tương rắn, với nồng độ và vận tốc di chuyển của các ion trong dung dịch. Bởi vì bề mặt tương rắn bằng 1 nên vận tốc kết tủa  $V_2$  được xác định bởi nồng độ và vận tốc chuyển động của các ion, tức là được xác định bởi hoạt độ ( $a$ ) của các ion.

Do đó:  $v_2 = K_2 \cdot a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$ .

Khi cân bằng được thiết lập, vận tốc kết tủa bằng vận tốc hoà tan  $v_1 = v_2$ , nên:

$$K_2 \cdot a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = K_1 \Leftrightarrow \frac{K_1}{K_2} = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}),$$

Tỷ lệ trên được ký hiệu là  $T(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$  và gọi là tích số tan, và ở nhiệt độ không đổi thì  $T$  là một đại lượng không đổi, đặc trưng cho mỗi chất điện ly.

Đối với chất điện ly có lượng cấu tử lớn hơn 2 thì  $T$  là tích số hoạt độ của tất cả các ion có trong dung dịch với lũy thừa là hệ số tương ứng. Mà hoạt độ được xác định công thức:  $a(M) = [M] \cdot f(M)$ , trong đó  $[M]$  là nồng độ mol/L của chất điện ly  $M$  và  $f(M)$  hệ số hoạt độ của  $M$ .

Trong các trường hợp các chất M ít tan hoặc không tan tại điều kiện nhiệt độ xác định, nồng độ mol của các ion mà chúng phân ly ra trong dung dịch bão hoà quá nhỏ, nên có thể coi lực ion  $\mu$  và hoạt tính hoá học của các ion không có sự thay đổi đáng kể nào, và có thể chấp nhận được  $f(M) = 1$ . Với chất kết tủa (M) là  $A_mB_n$  thì công thức tích số tan:

$$T_t (A_mB_n) = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

*(Xem phụ lục cuối giáo trình về tích số tan một số hợp chất)*

### 1.4.3. Điều kiện kết tủa, kết tủa hoàn toàn, hoà tan kết tủa

Dựa vào nồng độ các chất tác dụng, và dùng tích số tan để tính khả năng tạo thành kết tủa và hoà tan kết tủa khi thực hiện phản ứng trao đổi, cũng như tính mức độ kết tủa hoàn toàn các ion xác định. Tuy nhiên sự xuất hiện kết tủa sẽ phụ thuộc vào tích số hoạt độ của các ion có trong dung dịch, nếu như tích này lớn hơn T thì kết tủa sẽ tạo thành, nhưng nếu chúng bé hơn T thì kết tủa lại không được tạo ra.

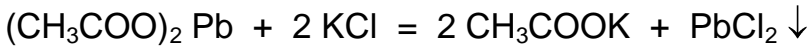
Ví dụ: Trong dung dịch bão hoà AgCl có  $[Ag^+]$ .  $[Cl^-]$   
 $= T (AgCl)$

Nên nếu trong dung dịch nào đó lại có:  $[Ag^+]_{bđ} \cdot [Cl^-]_{bđ} > T (AgCl)$  sẽ xảy ra sự tạo kết tủa của AgCl. Nhưng  $[Ag^+]_{bđ} \cdot [Cl^-]_{bđ} < T (AgCl)$  sẽ không tạo kết tủa của AgCl.

Ví dụ: Xác định điều kiện về a và b để khi trộn  $(CH_3COO)_2 Pb$  với dung dịch KCl có nồng độ mol/L tương ứng lần lượt là 2a và 2b, với cùng một thể tích, thì xuất hiện kết tủa.

### Giải:

Về nguyên tắc khi pha trộn các chất này có phản ứng tạo kết tủa  $\text{PbCl}_2 \downarrow$  theo phản ứng:



Thực tế với nồng độ các chất đã cho thì tùy vào nồng độ các chất tương tác mà có hay không có kết tủa.

Nồng độ các ion sau khi pha trộn là:

$$[\text{Pb}^{2+}] = a \text{ (iong/L)} \text{ và } [\text{Cl}^-] = b \text{ (iong/L)}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] = ab \text{ (iong/L)}$$

$$\text{Mà: } T(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Do đó:

Nếu  $ab > 1,6 \cdot 10^{-5}$  thì dung dịch tạo ra đã quá bão hoà, sự pha trộn có kết tủa

Nếu  $ab < 1,6 \cdot 10^{-5}$  thì dung dịch tạo ra chưa tới độ bão hoà, sự pha trộn không có kết tủa.

Nếu  $ab = 1,6 \cdot 10^{-5}$  thì dung dịch đạt đến bão hoà

#### **1.4.4. Các quan hệ khi sử dụng (T)**

##### **1.4.4.1. Quan hệ giữa tích số tan (T) và độ tan (S)**

Phương trình phân ly của chất (M):



$$\text{Nồng độ ban đầu: } C_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Nồng độ phản ứng: } x \quad m \cdot x \quad n \cdot x$$

$$\text{Nồng độ cân bằng: } C_0 - x \quad mx \quad nx$$

Nếu (M) tan trong nước ở nhiệt độ (t) thì

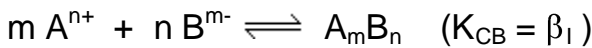
$$[\text{A}^{n+}] = (m \cdot S)^m \text{ và } [\text{B}^{m-}] = (n \cdot S)^n$$

$$\text{Khi đó: } T(\text{M}) = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

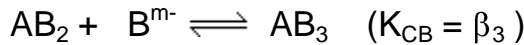


### 1.4.4.2. Quan hệ giữa tích số tan (T) và hằng số cân bằng (K)

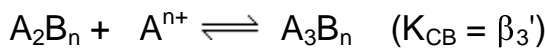
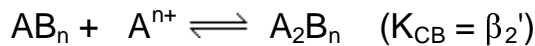
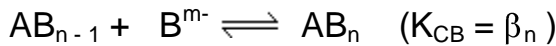
Trong phản ứng tạo tủa:



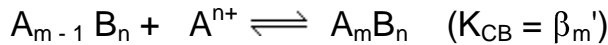
Có các cân bằng đơn:  $A^{n+} + B^{m-} \rightleftharpoons AB \quad (K_{CB} = \beta_1)$



.....

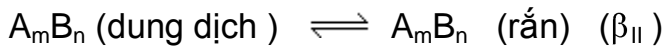


.....



$$K_{CB} = \beta_1 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot \beta_2' \cdot \dots \cdot \beta_n'$$

Và trong cân bằng chuyển pha:



$$\text{Nên: } T_t(A_m B_n) = \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_{II}} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Ví dụ: Trình bày cách tìm tích số tan cho  $BaSO_4$  tại nhiệt độ phòng thí nghiệm. Giả sử các dung dịch pha trộn đều có  $D = 1 \text{ g/mL}$

Giải:

Hoà tan 1 lượng  $BaSO_4$  đến không tan trong nước cất để tạo thành dung dịch bão hoà ở nhiệt độ phòng thí nghiệm ( $t \text{ } ^\circ\text{C}$ )

Hút 100mL dung dịch này làm bay hơi hoàn toàn. Tiến hành cân để xác định lượng rắn sau khi cô cạn (mg)  $\Rightarrow$  khối lượng nước có trong dung dịch bão hoà là  $100 - m \text{ (g)}$

Độ tan của  $\text{BaSO}_4$  là  $S = \frac{m}{100 - m} \cdot 100$

$$\Rightarrow [\text{BaSO}_4] = \frac{10 \cdot m}{M}$$

Phương trình phân ly của  $\text{BaSO}_4$  :



$$\text{Do đó: } [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10 \cdot m}{M}$$

$$\Leftrightarrow T(\text{BaSO}_4) = \left(\frac{10 \cdot m}{M}\right)^2$$

Vậy tích số tan  $\text{BaSO}_4$ :  $\left(\frac{10 \cdot m}{M}\right)^2$ .

### 1.4.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo kết tủa

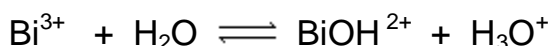
(điều kiện hoà tan chất kết tủa)

#### 1.4.5.1. Độ pH:

Độ tan của nhiều chất kết tủa có ý nghĩa quan trọng trong dung dịch phân tích định lượng, phụ thuộc trước hết vào nồng độ ion hydro trong dung dịch. Trong phân tử của những kết tủa đó chứa hoặc anion có tính baz hoặc cation có tính acid hoặc lưỡng tính.

Chẳng hạn, độ tan của florua canxi tăng lên khi acid hoá, hay Bimut Iodua giảm độ tan khi độ pH giảm.

Trong dung dịch bão hoà  $\text{BiI}_3$  có cân bằng sau:



Rõ ràng khác với độ tan của canxiflorua, độ tan của bismutiodua giảm khi tăng độ acid.

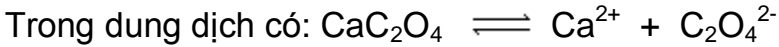
Trong thực tế phân tích thường cần phải kết tủa ở nồng độ ion  $\text{H}^+$  xác định cho sẵn, thì cần phải tính độ tan

trong những điều kiện đó.

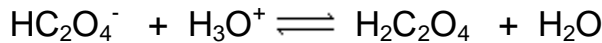
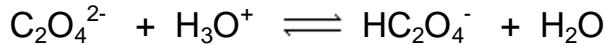
Ví dụ: Tính độ tan của  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ở trong dung dịch có  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  mol/L, biết rằng acid  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  là acid hai chức, có  $K_1 = 10^{-1,25}$ ;  $K_2 = 10^{-4,27}$  và tích số tan của

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Giải:



Vì acid  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  là một acid yếu, những ion oxalat liên kết một phần với ion hydro trong môi trường để tạo độ acid bắt buộc là  $\text{pH} = 4$  (do  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  mol/L)



Muối  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  là một hợp chất ion, nồng độ của nó bằng nồng độ của ion  $\text{Ca}^{2+}$  và cũng bằng nồng độ cân bằng những dạng khác nhau của ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$$\text{Nên: } S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Mà đề cho các giá trị:  $K_1 = 10^{-1,25}$ ;  $K_2 = 10^{-4,27}$ , do đó:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{10^{-4,27}} = 1,862 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \Leftrightarrow \frac{10^{-4} \cdot 1,862 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1,25}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,0033 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Nên:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1,862 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 0,0033 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,8653 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{2,8653}$$

Thay vào biểu thức tính T :

$$T = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9} \Leftrightarrow [Ca^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

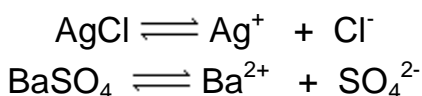
Vậy độ tan là:  $S = 8,1 \cdot 10^{-5}$ .

#### 1.4.5.2. Nồng độ chất điện ly

Bằng thực nghiệm đã xác định được rằng, kết tủa thường tan trong dung dịch chất điện ly nhiều hơn trong nước (tất nhiên ở điều kiện chất điện ly không chứa ion cùng tên với kết tủa). Đó là do:

- 1) Hiệu ứng nồng độ chất điện ly phụ thuộc nhiều vào điện tích của các hạt tham gia vào cân bằng. Nếu các hạt trung hoà điện thì hằng số cân bằng biến đổi ít, nhưng điện tích của các hạt tham gia phản ứng hoặc sản phẩm của phản ứng càng lớn thì hiệu ứng đó càng trở nên rõ rệt.

Ví dụ: Khi thêm lượng vừa phải  $KNO_3$  vào dung dịch bão hoà  $AgCl$  (r) và  $BaSO_4$  (r), thì trong hai cân bằng:



Có cân bằng sau chuyển dịch sang phải mạnh hơn cân bằng trước

- 2) Ảnh hưởng của chất điện ly trong một khoảng rộng nồng độ thực tế không phụ thuộc vào bản chất của nó mà chỉ phụ thuộc vào thông số nồng độ ion của dung dịch qua lực ion  $\mu$

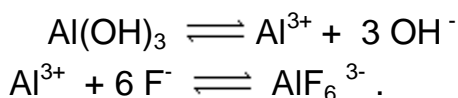
Công thức lực ion  $\mu$ :

$$\mu = \frac{m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + m_3 Z_3^2 \dots}{2}$$

Nếu lực ion  $\mu < 0,1$ , chất điện ly không phụ thuộc vào bản chất ion và được xác định chỉ bằng lực ion, nhưng nếu  $\mu \geq 0,1$  thì điều này không còn đúng nữa. Lực ion  $\mu$  càng lớn thì hệ số hoạt độ của nó càng lớn, mà hằng số phân ly không đổi nên nồng độ chất điện ly thay đổi, làm ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa.

### 1.4.5.3. Sự tạo phức

Độ tan của kết tủa có thể biến đổi nhiều khi có mặt một số chất tạo phức tan với anion và cation kết tủa. Như sự kết tủa của nhôm bằng bazơ không bao giờ hoàn toàn khi có mặt ion florua, mặc dù độ tan của  $\text{Al}(\text{OH})_3$  cực nhỏ. Phức florua nhôm khá bền cản trở sự xuất hiện định lượng của  $\text{Al}^{3+}$  trong dung dịch:

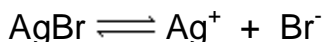


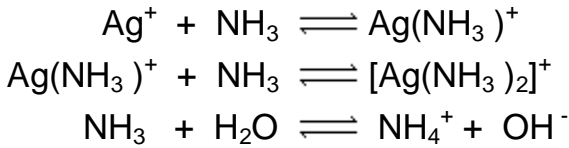
Như vậy ion  $\text{F}^-$  cạnh tranh mạnh hơn  $\text{OH}^-$  để phản ứng với  $\text{Al}^{3+}$ , và nồng độ  $\text{F}^-$  càng lớn thì độ tan của  $\text{Al}(\text{OH})_3$  càng lớn, tức  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dễ bị tan ra hơn.

Nếu biết hằng số bền của phức, có thể tính độ tan của kết tủa khi có mặt thuốc thử tạo phức. Khi đó những biện pháp được sử dụng tương tự như những phương pháp khác.

Ví dụ: Tính độ tan của  $\text{AgBr}$  trong dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M

Các quá trình cân bằng:





Định luật bảo toàn nồng độ:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$\text{Ta có: } T(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 5,2 \cdot 10^{-13}$$

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 2 \cdot 10^3$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 6,9 \cdot 10^3$$

$$\Rightarrow K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,38 \cdot 10^7$$

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

Vì Nồng độ ban đầu là 0,1M, nên:

$$0,1 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Ngoài ra trong tương tác của  $\text{NH}_3$  với  $\text{H}_2\text{O}$ , cứ mỗi ion  $\text{NH}_4^+$  xuất hiện là có một ion  $\text{OH}^-$  được tạo thành, nên:  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$

Phương trình trung hoà về điện:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$$

Giả sử:

- $[\text{NH}_4^+]$  nhỏ hơn rất nhiều các thành phần khác của phương trình, vì giá trị hằng số baz của  $\text{NH}_3$  khá nhỏ
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$  và  $[\text{Ag}^+]$ , vì giá trị hằng số cân bằng của các phương trình  $K_1$  và  $K_2$

Nên được:  $[Br^-] \approx [Ag(NH_3)_2]^+$  và

$[NH_3] \approx 0,1 - 2 [Ag(NH_3)_2]^+$

$\Rightarrow [NH_3] = 0,1 - 2 [Br^-]$

Do đó:  $K_1 \cdot K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$

#### 1.4.5.4. Cân bằng cạnh tranh

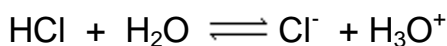
Một chất kết tủa được tạo thành được xem như là một chất điện ly ít tan đã ở trạng thái bão hoà tại nhiệt độ xác định. Khi đó sự thay đổi một lượng chất khác trong hệ, sẽ xuất hiện những cân bằng mới và những cân bằng này sẽ làm thay đổi trạng thái đã ổn định để hình thành nên một trạng thái ổn định khác.

Ví dụ: Trong dung dịch bão hoà:

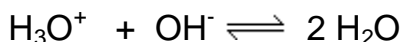


$$T(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

Nếu thêm acid HCl chẳng hạn vào dung dịch này thì:



Các ion  $H_3O^+$  sẽ phản ứng với ion  $OH^-$  trong dung dịch  $Mg(OH)_2$  làm cho  $[OH^-]$  bị giảm xuống:



Cân bằng bị chuyển dịch sang phải, nghĩa là  $Mg(OH)_2$  bị hoà tan. Hay nói cách khác, muốn hoà tan  $Mg(OH)_2$  phải thêm vào dung dịch chứa nó một chất có khả năng kết hợp với một trong các ion của  $Mg(OH)_2$  làm cho  $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$  luôn nhỏ hơn tích số tan T của nó.

#### 1.4.5.5. Một số yếu tố phụ khác

- Nhiệt độ: Phần lớn các chất rắn khi tan hấp thụ nhiệt. Vì thế, khi tăng nhiệt độ thường làm tăng

khả năng tan của kết tủa và tích số tan tương ứng của phần lớn chất ít tan tăng lên.

- Dung môi: Độ tan của phần lớn các chất vô cơ trong hỗn hợp nước với các dung môi hữu cơ nhỏ hơn rõ rệt với nước tinh khiết. Những dự kiến về độ tan của  $\text{CaSO}_4$  được dẫn ra ở bảng sau là điển hình đối với ảnh hưởng loại này

Bảng 1.2. Quan hệ nồng độ và độ tan

Nồng độ của rượu ethylic % theo khối lượng	Độ tan của $\text{CaSO}_4$ trong 100g dung môi
0	0,208
6,2	0,100
13,6	0,044
23,8	0,014
33,0	0,0052
41,0	0,0029

- Tốc độ tạo kết tủa: phản ứng tạo kết tủa thường xảy ra chậm, để đạt tới trạng thái cân bằng đôi khi lên đến vài giờ. Đây cũng là một thuận lợi cho nhà hoá học khi muốn phân chia các phản ứng để theo dõi. Chẳng hạn có thể tách  $\text{Ca}^{2+}$  ra khỏi  $\text{Mg}^{2+}$  bằng cách kết tủa oxalat mặc dù cả hai cation đều tạo được kết tủa với anion này và chúng cùng có độ tan như nhau, nhưng do tốc độ tạo kết tủa  $\text{Mg}^{2+}$  với anion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  chậm hơn rất nhiều so với  $\text{Ca}^{2+}$ . Vì thế lọc ngay



$\text{CaC}_2\text{O}_4$  thì thực tế kết tủa thu được không có lẫn  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ .

#### 1.4.6. Lý thuyết về sự kết tinh, sự tạo tủa

Cơ chế của quá trình tạo kết tủa được xem xét bởi khá nhiều ý kiến khác ngược nhau. Để có một cách nhìn hợp lý, hãy chọn cách giải thích dựa trên những quan sát thực nghiệm, sau đó mới xem xét đến lý thuyết giải thích chúng.

##### 1.4.6.1. Nghiên cứu thực nghiệm quá trình kết tủa

Có thể xem thời kỳ tiếp xúc kéo dài từ lúc trộn thuốc thử đến khi xuất hiện kết tủa nhìn thấy được là giai đoạn đáng chú ý nhất. Thời gian này thường rất khác nhau: thời gian cho kết tủa  $\text{BaSO}_4$  xuất hiện tương đối dài thì kết tủa  $\text{AgCl}$  lại rất ngắn.

Hê thức Nielsen: Ông đã so sánh những thời kỳ tiếp xúc của những kết tủa khác nhau và xác định chúng theo hệ thức sau:  $t_1 \cdot C_0^n = k$

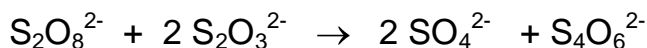
( $t_1$  là thời kỳ tiếp xúc -  $C_0^n$  là nồng độ ban đầu ngay sau khi pha trộn các chất -  $k, n$  là những hằng số thực nghiệm)

Giá trị  $n$  của các chất kết tủa  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , và  $\text{KClO}_4$  lần lượt là: 5 - 4 - 7 - 9 - 3,3 - 2,6. Còn  $\text{BaSO}_4$  thì có giá trị  $n$  thay đổi nhiều.

Còn theo Johnson và O' Rourke, độ dẫn điện trong thời kỳ tiếp xúc hầu như không thay đổi do đó, trong thời gian này chỉ một phần chất tan ở dạng cặp ion hoặc những liên hợp ion lớn hơn mà thôi.

Theo Lamer và Dinegar, chẳng hạn trong trường hợp

điều chế ion  $\text{SO}_4^{2-}$  trong dung dịch đồng thể theo phản ứng:



Khi có mặt ion  $\text{Ba}^{2+}$ , dung dịch tạo thành ở mức độ quá bão hoà xác định không sinh ra kết tủa trong khoảng thời gian tương đối dài so với chính dung dịch đó nhưng được điều chế bằng cách trộn trực tiếp các thuốc thử. Vì thế có thể kết luận rằng kết tủa chỉ có thể xuất hiện khi độ quá bão hoà đạt mức xác định.

Một công trình khác, Collins và Leineweber nêu ra giá trị mức độ quá bão hoà chuẩn phụ thuộc vào độ tinh khiết của thuốc thử. Khi kết tinh lại nhiều lần và lọc các dung dịch thuốc thử, đã thu được giá trị mức độ quá bão hoà chuẩn là 32. Các tác giả này đã kết luận, trong trường hợp này không tạo thành các trung tâm kết tinh đồng thể và sự kết tinh bắt đầu trên những trung tâm lạ, có thể là lưu hùynh tồn tại trong dung dịch thiosunfat là trung tâm kết tinh. Khi làm sạch bình kết tủa một cách cẩn thận bằng các xử lý hơi trong thời gian dài, lượng tinh thể  $\text{BaSO}_4$  trên một đơn vị thể tích giảm đi 10 lần và có thể trên 10 lần, do đó ở những điều kiện bình thường, phần lớn trung tâm kết tinh được tạo  $\text{SO}_4^{2-}$  trên bề mặt thành bình thuỷ tinh.

Ngoài ra rất có nhiều bằng chứng đáng tin cậy về sự tạo thành các trung tâm kết tinh, cũng như sự giảm lượng đồng thời tăng kích thước hạt kết tủa được tạo thành.

Von Weimarn hoàn thành công trình nghiên cứu về sự phụ thuộc kích thước và lượng hạt kết tủa vào nồng độ

chất kết tủa: đo kích thước tinh thể  $\text{BaSO}_4$  bằng cách trộn nhanh những dung dịch  $\text{BaSCN}$  với dung dịch  $\text{MnSO}_4$  có nồng độ phân tử bằng nhau. Ở độ loãng  $\approx 10^{-4}$  M, nói chung kết tủa không xuất hiện. Khi tăng nồng độ trong giới hạn từ  $10^{-4}$  đến  $10^{-3}$  M, thì kết tủa được tạo thành. Ban đầu là những chất "vô định hình", sau đó chuyển từ từ thành những tinh thể hoàn chỉnh trong 6 tháng. Kích thước của những tinh thể cuối cùng giảm đi khi nồng độ ban đầu tăng.

Sự tăng kích thước hạt cùng với sự tăng nồng độ được tìm thấy với các chất kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{AgSCN}$  và nikendimetylGliximat...

Khác với  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$  kết tủa nhanh ngay cả trong các dung dịch quá bão hoà không lớn. Sự kết tủa của  $\text{AgCl}$  hay  $\text{AgBr}$  là do sự tích cóp các hạt keo, chứ không phải là những tinh thể riêng biệt như  $\text{BaSO}_4$ .

#### **1.4.6.2. Lý thuyết cổ điển về sự tạo thành trung tâm kết tinh**

Hợp phần những hạt nhỏ của kết tủa được quyết định bởi tốc độ tương đối của 2 quá trình:

1. Quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh.
2. Quá trình lớn lên của các trung tâm kết tinh.

Theo Ostwald, dung dịch quá bão hoà có thể là giả bền nên vẫn ở trạng thái đồng thể lâu vô hạn. Cho đến khi cho vào muối thích hợp với các trung tâm kết tinh, thì dung dịch có khả năng tự kết tinh (dung dịch quá bão hoà vượt qua giới hạn giả bền một giá trị xác định).

Dựa trên những quan điểm đó, sự tạo thành kết tủa được giải thích như sau: nếu từ nhiệt độ  $t$  °C ban đầu tăng

dần nồng độ chất bị kết tủa thì khi đến điểm giới hạn C trên đường cong thì kết tủa không hình thành được. Nếu ứng với điểm C, không thêm thuốc thử, thì nồng độ của nó bị hạ thấp đến điểm tương đối B trên đường cong tan. Thêm thuốc thử tiếp tục cũng không dẫn đến sự tạo thành các trung tâm kết tinh mới nếu nồng độ ở lúc đó không đạt tới điểm giới hạn C. Do đó kết tủa tạo thành khi đó phải là hạt tương đối lớn và đồng nhất về kích thước.

Nếu do thêm thuốc thử kết tủa nhanh hoặc do khuấy không đủ nhanh, nồng độ điểm ở một lúc nào đó vượt quá điểm C thì trong quá trình kết tủa những trung tâm kết tinh mới có thể được tạo thành và do đó số hạt tăng đồng thời kích thước và độ đồng nhất của chúng giảm. Nếu những đường cong tan và siêu tan khá gần nhau thì hoàn toàn chắc chắn rằng khó có thể thu được kết tủa đồng nhất.

#### **1.4.6.3. Lý thuyết Beckerr - Doring**

Becker và Doring đã xem xét quá trình tạo thành các trung tâm ngưng tụ khi chuyển từ một chất trạng thái hơi về trạng thái lỏng dưới quan điểm nhiệt động học và động học.

Quá trình này bao hàm một loạt các phản ứng bậc lưỡng phân tử dẫn tới sự tạo thành các tập hợp và các tập hợp này cũng trong thời gian đó có thể tự làm giảm kích thước của mình do mất đi những phân tử riêng biệt. Từ đây tần số tạo thành các trung tâm ngưng tụ chính là tốc độ tạo thành các trung tâm ngưng tụ có kích thước chuẩn khi các tập hợp phân tử va chạm mạnh với các phân tử riêng biệt. Khi đó những trung tâm ngưng tụ có

kích thước chuẩn phát triển nhanh và tạo thành những giọt trong lúc đó nồng độ tương ứng với trạng thái dừng thấp hơn nhiều so với nồng độ của nó cần phải có để tương ứng với trạng thái cân bằng nếu xảy ra. Tốc độ tạo thành các trung tâm ngưng tụ phụ thuộc nhiều vào nồng độ và do đó phụ thuộc vào độ bão hoà chuẩn. Kích thước chuẩn của trung tâm ngưng tụ chất lỏng thể hiện gần như đồng nhất đối với các chất khác nhau, khoảng 50 - 100 phân tử. Tuy vậy lý thuyết này chưa thể mô tả được sự tác động của sức căng bề mặt đến sự biến đổi độ cong của hạt.

#### **1.4.6.4. Lý thuyết Christiansen - Nielsen**

Christiansen - Nielsen đưa ra lý thuyết tạo thành trung tâm kết tinh trên cơ sở giải thích thời gian của thời kỳ cộng hưởng. Vì thời kỳ này liên quan chặt chẽ đến bậc phản ứng tạo thành các trung tâm kết tinh. Tương tự như Becker và Doring, các tập hợp ion được tạo thành nhờ các phản ứng lưỡng phân tử cho tới khi tạo thành trung tâm có kích thước chuẩn rồi sau đó các trung tâm kết tinh sẽ tự phát triển. Nhưng vì thời kỳ cộng hưởng là hàm số có bậc không cao (từ 3 đến 9) của nồng độ nên dẫn đến các trung tâm kết tinh chỉ bao gồm một số tương đối không lớn các ion.

Thực ra, theo Johnson, chỉ ở cuối thời kỳ cộng hưởng mới cần chú ý đến sự lớn lên của các hạt, còn trong suốt thời kỳ cộng hưởng cần chú ý tới sự tạo thành trung tâm kết tinh, cũng như sự phát triển của chúng. Tổng số các trung tâm kết tinh khi kết tủa từ các dung dịch loãng không phải tỷ lệ thuận với nồng độ của chúng,

mà tốc độ tạo thành trung tâm kết tinh tỷ lệ thuận với nồng độ theo bậc 4 và trở thành hằng định trong suốt thời kỳ cộng hưởng. Thời gian của thời kỳ cộng hưởng tỷ lệ nghịch với giá trị nồng độ theo bậc 4. Như vậy có thể giải thích số hạt hằng định trong kết tủa quan sát trong thực nghiệm: số ion trong các trung tâm kết tinh chuẩn của  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  là 8, 6, 9.

Tuy nhiên Turnbull không nhất trí trong các quan điểm trên của Christiansen - Nielsen, ông cho rằng sự lớn lên của trung tâm kết tinh có thể là do bắt đầu từ những trung tâm lạ, và đưa ra dẫn chứng: thường những giọt nhỏ của chất lỏng hoặc của dung dịch nước có thể chậm đông đáng kể so với lượng lớn chính xác của chất lỏng ấy. Hiện tượng này xảy ra là do ít có khả năng có đủ chỉ là một trung tâm lạ trong một giọt chất lỏng.

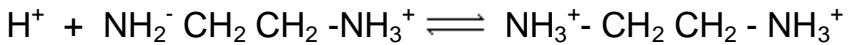
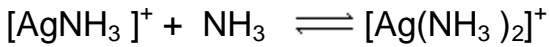
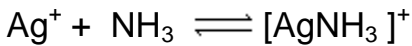
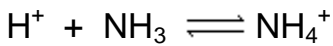
Chắc chắn là trên cơ sở nghiên cứu đường cong độ dẫn điện trong thời kỳ lớn lên của tinh thể cũng có thể rút ra những kết luận rõ ràng về cơ chế kết tinh. Cả hai lý thuyết giống nhau ở chỗ, trong suốt quá trình của thời kỳ cộng hưởng, sự lớn lên của các mầm ban đầu chậm chạp và chỉ ở cuối giai đoạn này các ion tự do mới tách khỏi dung dịch.

## **1.5. Khái niệm cơ bản về phức chất**

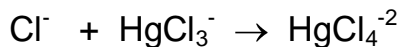
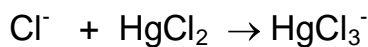
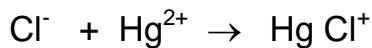
### **1.5.1. Khái niệm**

Trong dung dịch các phức chất được hình thành do sự kết hợp giữa hai hoặc nhiều dạng đơn giản hơn có khả năng tồn tại độc lập. Sự tạo phức có thể xảy ra không chỉ giữa hai ion tích điện ngược dấu mà có thể xảy ra giữa

proton, cation kim loại, với các chất cho electron tích điện âm, trung hòa điện hoặc ngay cả với ion tích điện dương. Chẳng hạn:



Cũng tương tự như vậy, các phức chất có thể hình thành do sự kết hợp giữa anion với chất nhận electron là cation, phân tử trung hòa điện, hoặc anion. Chẳng hạn sự tạo phức giữa  $\text{Hg}^{2+}$  và  $\text{Cl}^-$ :



Tổng quát nếu hai dạng A và B cùng tồn tại trong dung dịch thì chúng có thể tương tác nhau để tạo thành một hoặc một số phức chất có công thức chung  $\text{A}_m\text{B}_n$

$$(m > 1; n \geq 0)$$

Trong các dung dịch loãng thường chỉ gặp các phức một nhân:  $m = 1$  và  $n \geq 1$ ; A được gọi là nhóm trung tâm của phức  $\text{AB}_n$  và B được gọi là phối tử. A có thể là ion kim loại đơn giản hoặc là một ion phức tạp như  $\text{VO}^{2+}$ , hoặc là một phức rất bền như  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .... Số phối tử liên hợp với nhóm trung tâm thay đổi rất khác nhau tùy thuộc bản chất của ion trung tâm, của phối tử và quan hệ nồng độ giữa chúng. Thông thường khi nồng độ của phối tử gấp rất nhiều lần nồng độ của ion trung tâm sẽ tạo

thành phức với số phối tử cực đại.

Phức chất một nhân ( $AB_n$ ) được chia thành 2 nhóm:

Nhóm 1: các acid Bronsted, trong đó các ion hydro đóng vai trò phối tử và liên hợp với nhóm trung tâm không mang điện hoặc mang điện âm. Cân bằng thuộc loại này là cân bằng acid - baz.

Nhóm 2: Các phức chất kim loại, kể cả các cặp ion được hình thành do sự kết hợp nhóm trung tâm là ion kim loại với các phối tử trung hòa điện hoặc tích điện âm.

Các phối tử có thể là đơn phối, nếu phân tử của chất này chỉ chứa một nguyên tử có khả năng tham gia liên kết cho nhận. Ngược lại, nếu phân tử của phối tử có nhiều nguyên tử có khả năng cho electron thì nó có thể chiếm đồng thời nhiều phối tử chung quanh ion trung tâm, được gọi là phối tử đa phối. Chẳng hạn các ion halozenua, amoniac là những phối tử đơn phối, vì mỗi ion hoặc phân tử của chúng chỉ chiếm một phối vị chung quanh nhân.

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

Nhiều ion đơn giản không có tính chất gì rõ rệt, nhưng khi chuyển thành phức thích hợp thì chúng lại có những tính chất rất đặc trưng và có thể sử dụng để nhận ra ion đó. Chẳng hạn ion  $Cu^{2+}$  có màu xanh nhạt và không thể nhận ra được khi nồng độ thấp. Nhưng khi chuyển thành phức amin  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$  thì nó có màu xanh xẫm, phát hiện được dễ dàng hơn.

Nhiều phức có độ tan nhỏ và có màu đặc trưng được sử dụng để xác định định tính và định lượng các vi lượng



ion kim loại. Chẳng hạn dimethylglyoxim tạo được phức màu đỏ với ion  $\text{Ni}^{2+}$  và cho phép tìm ra ion này với độ nhạy rất cao, và độ chọn lọc khá lớn (có thể tìm ra ion này khi có mặt của nhiều ion kim loại khác)

### 1.5.2. Các tính toán về cân bằng phức và ứng dụng của phức trong hoá phân tích

Việc tính toán cân bằng tạo phức trong dung dịch thường rất phức tạp. Vì các quá trình tạo phức thường xảy ra từng nấc với độ chênh lệch của các hằng số giữa các nấc là không xa nhau lắm, và cùng với sự tạo phức thì luôn có các quá trình phụ xảy ra theo cùng, làm lệch đi tính chính xác trong phương pháp chuẩn độ tạo phức. Cần xét những khả năng tính toán gần đúng để đơn giản các quá trình này, nhưng vẫn không có độ sai lệch nhiều

#### 1.5.2.1. Tính nồng độ cân bằng các ion trong phản ứng tạo phức

Ví dụ: Tính nồng độ các ion trong dung dịch  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  0,1M và  $\text{KSCN}$  0,01M và  $\text{HClO}_4$  0,1M

Giải:

Trong dung dịch có sự phân ly:



Vì dung dịch trong môi trường acid nên bỏ qua sự tạo phức hydroxo của  $\text{Fe}^{3+}$ :



Nồng độ ban đầu: 0,1            0            0,1

Nồng độ phản ứng: h            h            h

Nồng độ cân bằng: 0,1 - h    h            0,1 + h

$$\text{Nên: } K = \frac{h \cdot (0,1 + h)}{(0,1 - h)}$$

$$\Leftrightarrow h = [(\text{FeOH})^{2+}] = \frac{10^{-2,17} \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 6,76 \cdot 10^{-3}$$

Điều này có nghĩa nồng độ ion phức  $(\text{FeOH})^{2+}$  chỉ chiếm tỷ lệ 6,76% so với tổng nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$ , nên có thể bỏ qua sự tạo phức của ion  $\text{Fe}^{3+}$  này.

Các quá trình tạo phức:



$$K_1 = 10^{3,03}$$



$$K_2 = 10^{1,94}$$



$$K_3 = 10^{1,4}$$



$$K_4 = 10^{0,8}$$



$$K_5 = 10^{0,02}$$

Vì nồng độ  $\text{Fe}^{3+} \gg$  nồng độ  $\text{SCN}^-$  và  $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5$ , nên coi như  $K_1$  là quá trình chính trong dung dịch:



Nồng độ ban đầu: 0,1                      0,01                      0

Nồng độ phản ứng: 0,01-x                      0,01-x                      0,01-x

Nồng độ cân bằng: 0,09 + x                      x                      0,01 - x

$$\text{Nên: } K_1 = \frac{0,01 - x}{(0,09 + x)x} \Leftrightarrow x = [\text{SCN}^-] = 1,04 \cdot 10^{-4};$$

$$\Rightarrow [\text{FeSCN}^{2+}] = 9,9 \cdot 10^{-3}; [\text{Fe}^{3+}] = 9,01 \cdot 10^{-2}$$

Thực ra việc tính toán theo phương pháp đúng cho

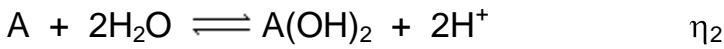
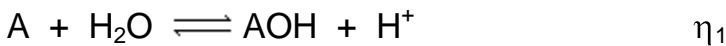
thấy nồng độ ion phức  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$  chiếm tỷ lệ bằng 1/ 10 nồng độ phức  $\text{FeSCN}^{2+}$  , và nồng độ ion  $\text{FeSCN}^{2+}$  vừa tính được thực tế bằng tổng nồng độ tất cả các dạng phức  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  có trong dung dịch.

### 1.5.2.2. Ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức

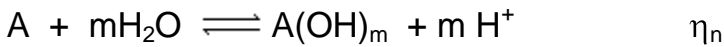
pH có ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình proton hóa của các phối tử là baz yếu, và tới quá trình tạo phức hydroxo của các ion kim loại trung tâm. Do đó nồng độ các ion kim loại và các phối tử thay đổi theo pH, nên độ tạo phức cũng thay đổi theo.

Các quá trình tạo phức giữa ion kim loại A và phối tử B như sau:

- Tạo phức hydroxo của ion kim loại:



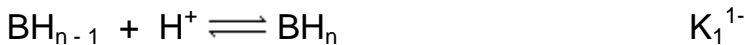
.....



+ Proton hoá các phối tử B là các baz yếu:



.....



- Tạo phức giữa A và B:

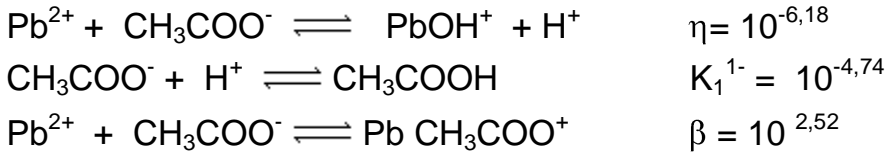


Trong trường hợp tạo phức từng nấc thì pH không những ảnh hưởng tới độ tạo phức nói chung mà còn ảnh hưởng đến quan hệ định lượng giữa các phức riêng rẽ. Thường thường nếu trong hệ có dư phối tử thì ở pH thấp,

phức bậc thấp được hình thành nhiều hơn, còn ở pH cao, phức có số phối tử lớn lại được hình thành tốt hơn  
 Ví dụ: Tính pH đối với sự tạo phức giữa ion  $Pb^{2+}$  và  $CH_3COO^-$

Giải:

Các quá trình trong dung dịch:

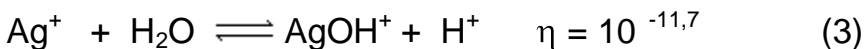
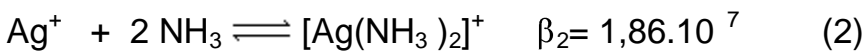
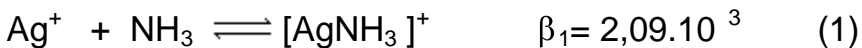
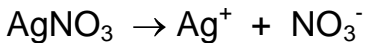


$$\text{Nên } pH = \frac{pK + p\eta}{2} = \frac{6,18 + 4,74}{2} = 5,46$$

Ví dụ: Tính nồng độ của các dạng phức khác nhau trong dung dịch chứa  $AgNO_3$  0,01M và  $NH_3$  1M ở pH = 4 và pH = 9

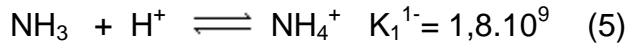
Giải

Các quá trình xảy ra trong hệ:



(để giải bài toán đơn giản hơn thì dùng phương pháp giải gần đúng)

Ở pH = 4: môi trường acid yếu, nên (5) xảy ra mạnh và phần lớn  $NH_3$  dư sẽ tồn tại dưới dạng ion  $NH_4^+$ . Mặt khác vì nồng độ ban đầu  $NH_3 \gg Ag^+$  nên có thể coi nồng độ  $NH_3 \approx 1$ .



Nồng độ ban đầu: 1            0            0

Nồng độ cân bằng: x             $10^{-4}$              $1 - x$

$$\text{Do đó: } x = [\text{NH}_3] = 5,5 \cdot 10^{-6}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu của ion  $\text{Ag}^+$  :

$$C_{\text{Ag}^+} = C_1 = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}^+] + [\text{AgNH}_3]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad (4.1)$$

$$\text{trong đó: } C_1 = m \cdot (1 + \eta h^{-1} + \beta_1 a + \beta_2 a^2)$$

$$\text{với } a = [\text{NH}_3] = 5,5 \cdot 10^{-6}; C_1 = 0,01; h = 10^{-4};$$

$$\text{Tính được } m = [\text{Ag}^+] = 9,89 \cdot 10^{-3} \text{ iong/L}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu của ion  $\text{NH}_3$ :

$$C_{\text{NH}_3} = C_2 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{AgNH}_3]^+ + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

trong đó:

$$C_2 = a + \sigma \cdot a \cdot h + \beta_1 \cdot m \cdot a + \beta_2 \cdot m \cdot a^2 \Leftrightarrow a = 5,6 \cdot 10^{-6}$$

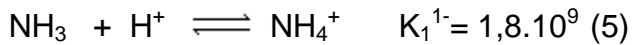
Theo (1) và (2):

$$[\text{NH}_3] = 5,5 \cdot 10^{-6}; [\text{Ag}^+] = 9,89 \cdot 10^{-3}; [\text{AgNH}_3]^+ = 1,15 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6 \cdot 10^{-6}$$

Vậy: pH = 4, sự tạo phức giữa  $\text{Ag}^+$  và  $\text{NH}_3$  xảy không lớn và chủ yếu là phức amoniacat  $[\text{AgNH}_3]^+$ .

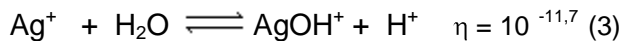
Ở pH = 9: môi trường baz yếu, nên có thể có sự tạo phức hydroxo của ion  $\text{Ag}^+$  (3) và quá trình prôtôn hoá (5):



Nồng độ ban đầu: 1            0            0

Nồng độ cân bằng:  $1 - x$              $10^{-9}$             x

$$\text{Do đó: } x = 0,643; [\text{NH}_3] = 0,357.$$



Nồng độ ban đầu: 0,01

Nồng độ cân bằng:  $0,01 - y$             y             $10^{-9}$

$$\text{Do đó: } y = [\text{AgOH}^+] = 10^{-4,7} \ll C_{\text{Ag}^+}$$

Như vậy tạo pH = 9, sự tạo phức hydroxo của ion  $\text{Ag}^+$  vẫn không đáng kể, còn sự proton hoá của  $\text{NH}_3$  phải chú ý, vì  $[\text{NH}_3] = 0,357 \gg C_{\text{Ag}^+} (0,01)$ .

Coi như  $[\text{NH}_3] = a = 0,357$ .

Kết quả là :

$$[\text{NH}_3] = 0,35; [\text{Ag}^+] = 4,38 \cdot 10^{-9}; [\text{AgNH}_3]^+ = 3,2 \cdot 10^{-6};$$
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9,89 \cdot 10^{-6}$$

Vậy tại pH = 9, toàn bộ ion  $\text{Ag}^+$  đã chuyển hoá thành phức điamin

### 1.5.2.3. Sự phân hủy phức chất

Trong thực tế khi tiến hành phản ứng với một ion kim loại tồn tại dưới dạng phức thì phải phân hủy nó, bằng cách:

- Chuyển một trong các ion của phức thành một hợp chất khác ít phân ly hơn, ví dụ acid, baz yếu hoặc một phức khác bền hơn. Chẳng hạn để phân hủy các phức amin, thì cho tác dụng với acid dư, ở đây amoniac trong phức sẽ tác dụng với ion hydro để chuyển thành ion amoni. Hoặc khi nhỏ KCN vào dung dịch phức đồng amoniacat  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  màu xanh đậm thì dung dịch sẽ mất ngay vì ion  $\text{Cu}^{2+}$  do phức amin phân ly ra đã tác dụng ngay với ion  $\text{CN}^-$  để chuyển thành  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$  không màu bền.
- Nếu một trong các ion của phức có tính oxy hoá khử thì có thể phân hủy phức bằng một tác nhân oxy hóa khử thích hợp
- Chuyển một trong các cấu tử của phức thành

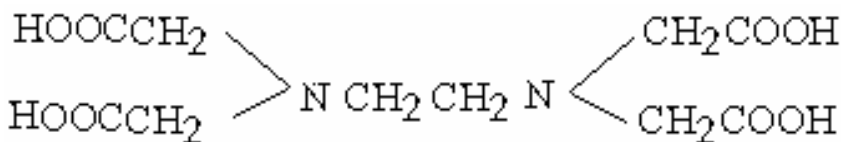
hợp chất ít tan. Chẳng hạn khi nhỏ dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}$  vào dung dịch chứa phức  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  thì sẽ có kết tủa  $\text{CdS}$  ít tan, màu vàng xuất hiện

### 1.5.3. Khái niệm về sự tạo phức với thuốc thử hữu cơ

Các thuốc thử hữu cơ là dẫn xuất của amoniac có tính chất tạo phức gần như amoniac, được dùng để điều chỉnh pH, để làm chất che. Các chất thường dùng là Pyridin, Pycolin... các chất này có tính baz yếu hơn  $\text{NH}_3$  rất nhiều. Cũng như amoniac, chúng tạo được các phức bền với nhiều kim loại, chẳng hạn  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  v.v...phản ứng tạo phức ở đây không đẩy các ion hydro ra nhưng phụ thuộc vào pH

Các thuốc thử hữu cơ ngày nay đã được sử dụng rộng rãi trong phân tích, bởi vì độ nhạy và tính chọn lọc cao của chúng đối với nhiều ion kim loại. Đa số các thuốc thử hữu cơ dùng trong phân tích cũng là những chất điện ly yếu, và do đó phản ứng giữa chúng với các ion kim loại cũng là các phản ứng thuộc loại ion.

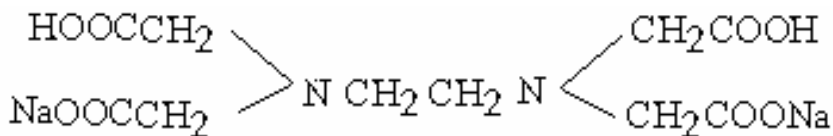
ACID ETYLEN DIAMIN TETRA ACETIC (EDTA) còn được gọi là Complexon II hay ChelatonII. Là một acid 4 chức, được ký hiệu là  $\text{H}_4\text{Y}$ .



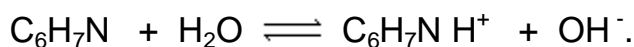
Là một acid 4 chức, được phân ly theo 4 nấc với hằng số phân ly lần lượt là:  $p K_1 = 2$ ;  $p K_2 = 2,67$ ;  $p K_3 = 7,23$ ;  $p K_4 = 12,30$

Thuốc thử này có khả năng tạo phức khá bền với hầu hết các ion kim loại theo tỷ lệ 1: 1

EDTA được sử dụng khá phổ biến trong Hóa phân tích để làm chất che, để chuẩn độ các ion kim loại. Còn dùng nó dưới dạng muối  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (Complexon III hay trilonB)



2 METYL PYRYDIN:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  - trong nước có phản ứng baz



Được dùng để phân tích nhóm 4

$\alpha$  - PYCOLIN:  $\text{CH}_3 \text{C}_5\text{H}_4 \text{N}$  - trong nước cũng có tính baz

RODAMIN:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{ONS}_2$ . được dùng để phân tích nhóm 1

DIMETYL GLYOXIM:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Được dùng để phân tích nhóm 5. Là một acid yếu, được ký hiệu Hdim có  $K = 8 \cdot 10^{-12}$ . Thuốc thử này tạo phức với các ion  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ , và tạo phức màu đỏ tan trong nước với ion  $\text{Fe}^{2+}$

TIONALIT:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONS}$ . Được dùng để phân tích nhóm 4 và 5.

### 1.5.3.1. Thuốc thử tạo phức nội với các ion kim loại

Các hợp chất nội phức là những hợp chất trong phân tử có một hoặc nhiều vòng chứa ion kim loại. Trong phân tử thuốc thử phải có ít nhất hai nhóm định chức ở gần nhau có khả năng tham gia phản ứng với ion kim loại để tạo thành vòng.

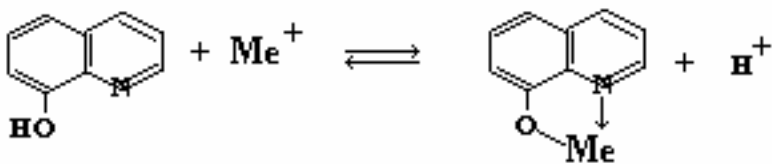
Trong đa số các trường hợp, một trong hai nhóm



định chức có chứa hydro linh động và khi tương tác với ion kim loại thì kim loại sẽ thay thế hydro. Liên kết ở đây là liên kết điện hóa trị. Nhóm định chức này thường được gọi là nhóm tạo muối. Các nhóm có chứa hydro thường gặp là nhóm hydroxyl -OH ; cacboxyl -COOH ; sunfonic -SO<sub>3</sub>H ; oxim = N-OH ; amin bậc một - NH<sub>2</sub> ; amin bậc hai - NHR ; asonic -AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> v.v...

Nhóm định chức thứ hai thường chứa các nguyên tử có thừa ít nhất một cặp electron tự do, ví dụ, O,S,N. Khi liên kết với ion kim loại thì nguyên tử này đóng vai trò chất cho và ion kim loại đóng vai trò chất nhận và cặp electron được dùng chung cho cả hai. Liên kết này được gọi là liên kết phối trí và thường được biểu diễn bằng mũi tên (hoặc đường chấm). Các nhóm định chức này được gọi là các nhóm tạo liên kết phối trí, thường gặp là: = O; - OH; -Ndb ; = N-OH; = S; -S- v.v...

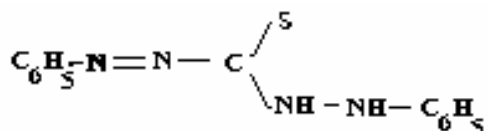
Ví dụ: 8-oxyquinolin có hai nhóm -OH và -N. Nhóm -OH là nhóm tạo muối và nhóm - N = tạo liên kết phối trí:



Ví dụ: DimetylGlyoxim khi tham gia phản ứng tạo phức thì nhóm - OH trong một nhóm oxim đóng vai trò nhóm tạo muối, còn nguyên tử N trong nhóm oxim thứ hai thì tạo liên kết phối trí:



Một số các phức có màu đặc trưng được chọn trong ứng dụng phân tích. Màu sắc này phụ thuộc vào bản chất ion kim loại và thuốc thử. Đối với các thuốc thử không có nối đôi liên hợp thì chỉ có các hợp chất nội phức giữa thuốc thử với các ion sinh màu mới có màu, chẳng hạn, các aminoacetic, pyrocatesinat, dithiocacbanat Cu, Fe..) Còn đối với các thuốc thử có nối đôi liên hợp có liên quan đến vòng càng, thì sẽ tạo ra phức màu với các cation kim loại, kể cả các ion không sinh màu, chẳng hạn, dithizon và các hợp chất nội phức với ion kim loại có cấu tạo nối đôi liên hợp



Nên chính bản thân thuốc thử có màu xanh ve và các phức chất của thuốc thử này với ngay chính các kim loại không sinh màu như Zn, Cd đều có màu da cam đậm.

Một đặc tính có giá trị phân tích khác của các hợp chất nội phức là độ bền lớn. Độ bền của phức phụ thuộc nhiều yếu tố như bản chất của ion kim loại và trạng thái hóa trị của nó, bản chất của nguyên tử cho electron của thuốc thử tham gia trực tiếp vào phản ứng tạo phức, độ baz của thuốc thử, cấu tạo không gian của phức. Đặc biệt số vòng và số lượng các nguyên tử trong vòng, số lượng các liên kết đôi trong vòng v.v... có ảnh hưởng lớn đến độ bền của phức. Trong điều kiện như nhau khi tăng số vòng thì độ bền của phức tăng lên. Các phức có vòng 5 hoặc 6 cạnh thì rất bền và rất hay gặp. Một số thuốc thử có độ chọn lọc khá cao, nghĩa là chúng có khả năng định

hướng vào vị trí nào đó của ion kim loại nhất định. Chẳng hạn, dimethylGlyoxim chỉ tạo hợp chất khó tan với  $Ni^{2+}$  ;  $Cd^{2+}$  ;  $Fe^{2+}$ . Tuy vậy số lớn các thuốc thử tạo được hợp chất nội phức với nhiều ion kim loại, chẳng hạn, oxyquinonlin phản ứng với nhiều ion kim loại có khả năng tạo được hydroxyt khó tan, dithizon tạo được hợp chất nội phức với nhiều ion kim loại cho sunfat khó tan.

Trong thực tế để tăng độ chọn lọc của thuốc thử, phải có các yếu tố sau:

- Làm việc ở pH thích hợp nhất đối với phản ứng đã cho
- Che các ion cản trở nhờ các chất tạo phức phụ.
- Sử dụng việc chiết chọn lọc nhờ các dung môi không trộn lẫn với nước.
- Dùng các thuốc thử oxy hóa khử để chuyển ion cản trở trở thành các ion không tác dụng với thuốc thử đã cho

Các phức tạo được phức màu phải thoả mãn quy luật sau:

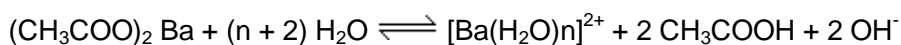
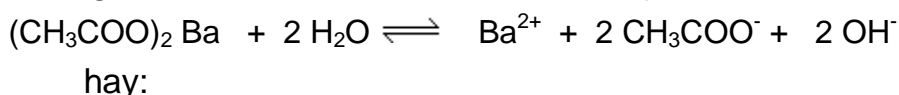
- Không thể xuất hiện phản ứng màu giữa ion kim loại không có tác dụng mang màu với thuốc thử không màu.
- Phản ứng của các nguyên tố có màu riêng với các chất màu hữu cơ nhạy hơn nhưng kém lựa chọn hơn so với phản ứng màu giữa các ion này với thuốc thử không màu.
- $\lambda_{max}$  của phức phụ thuộc mức độ ion của liên kết kim loại với phối tử.

- Khi cation kim loại tạo phức màu với thuốc thử hữu cơ dạng acid thì cực đại hấp thụ màu của phức chuyển về phía sóng dài so với hấp thụ dạng phân tử
- Nếu sự tạo phức xảy ra ở một mức độ tương đối, là do nhóm ở mạch nhánh của thuốc thử và do đó trạng thái liên hợp của nó ít bị độn chạm. Do vậy màu của phức và thuốc thử ít khác nhau.

## 1. 6. Phản ứng thủy phân

### 1.6.1. Khái niệm sự thủy phân

Các chất điện ly acid hay baz khi hoà tan trong dung môi nước đều tạo dung dịch có phản ứng acid hay kiềm tương ứng. Tuy nhiên cũng có những chất điện ly là muối khi tan trong nước cũng cho các phản ứng tương tự. Chẳng hạn khi xét sự hoà tan  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Ba}$ :

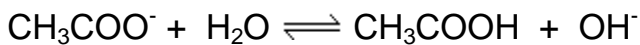


Sự tạo thành chất điện ly yếu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  đã làm cân bằng điện ly trong nước bị phá huỷ: trong dung dịch xuất hiện  $[\text{OH}^-]$  solvat dư, làm cho dung dịch có phản ứng kiềm.

Phản ứng tương tác giữa những ion của muối và những ion của  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  gọi là sự thủy phân.

Trong các phản ứng này, các ion  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  chỉ được tích tụ lại trong dung dịch, chúng làm chậm lại quá trình dịch chuyển từ trái sang phải, chúng không xảy ra phản ứng tới cùng, mà cuối cùng cân bằng động được

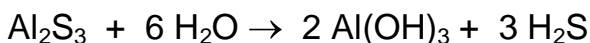
thiết lập: phản ứng thủy phân là phản ứng trung hoà, chẳng hạn:



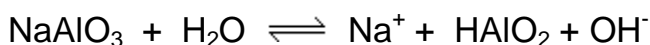
(thủy phân)                      (trung hoà)



(dung dịch acid mạnh)



(dung dịch acid yếu)



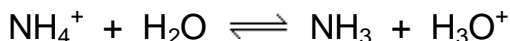
(dung dịch kiềm mạnh)

Vậy phản ứng thủy phân là phản ứng tương tác giữa những chất khác nhau (muối, hydrua, các hợp chất oxy, halozen và thioanhydric) với những ion của nước, kèm theo sự phá huỷ cân bằng điện ly của nước và làm thay đổi pH của dung dịch (kể cả sự thay đổi màu sắc của dung dịch)

Ví dụ: khảo sát sự thủy phân của muối  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Trong dung dịch có sự điện ly:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

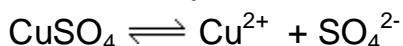
Trong dung môi nước:



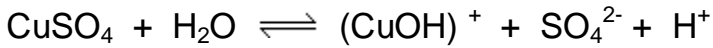
Nên:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Vì thế dung dịch thu được sau khi hòa tan muối  $\text{NH}_4\text{Cl}$  trong nước là dung dịch có tính acid (vì chứa ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; khoảng pH < 7), dung dịch không có màu

Ví dụ: Khảo sát sự thủy phân của dung dịch muối  $\text{CuSO}_4$   
Trong dung dịch có sự điện ly:



Nên:  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CuOH})^+ + \text{H}^+$



Vì thế dung dịch thu được khi hòa tan chất rắn màu trắng  $\text{CuSO}_4$  vào nước có màu xanh (vì chứa ion  $(\text{CuOH})^+$ ), dung dịch có tính acid (vì có chứa ion  $\text{H}^+$ )

Kết luận chung: Khi thủy phân muối tan sẽ thu được dung dịch có pH tùy thuộc vào độ mạnh của gốc acid và baz của muối đó.

### **Khái niệm dung dịch được xác định:**

- Dung dịch acid là dung dịch có chứa ion  $\text{H}^+$
- Dung dịch baz là dung dịch có chứa ion  $\text{OH}^-$
- Dung dịch muối là dung dịch có chứa các cation kim loại (hay  $\text{NH}_4^+$ ) và anion gốc acid.
- Hydroxyt là các hợp chất có chứa nhóm liên kết - OH

### **Ứng dụng của phản ứng thủy phân**

- Các muối amoni của cacbonat, sunfat hay muối natri của acetat, cacbonat, muối của các baz hữu cơ yếu... đều bị thủy phân tạo những dung dịch có pH xác định. Nên có thể dùng nước để kết tủa các hydroxyt của chúng
- Trong phân tích, các phản ứng thủy phân các muối amoni tạo thành các amoniac tự do được sử dụng để phát hiện gốc amoni, nhất là khi chúng được đun nóng với kiềm
- Việc tách các ion Crom và nhôm dựa trên sự phân huỷ thủy phân cromit khi đun sôi tạo kết tủa  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  v.v...

### **1.6.2. Phản ứng trao đổi**

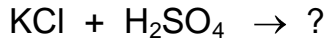
Là phản ứng hóa học trong đó không có sự thay đổi

số oxy hóa của các chất trước và sau phản ứng.

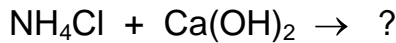
Điều kiện để có phản ứng trao đổi (định luật Berthorlet): phản ứng xảy ra khi có sự tạo thành chất kết tủa hoặc chất bay hơi, hoặc chất điện ly yếu.



(phản ứng xảy ra vì sản phẩm thu được có chất kết tủa AgCl)



(phản ứng không xảy ra vì sản phẩm không thỏa định luật Berthorlet)



(phản ứng xảy ra vì có sự tạo thành chất bay hơi  $\text{NH}_3$ )



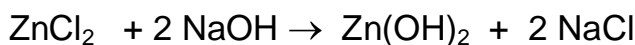
(phản ứng xảy ra vì có sự tạo thành chất điện ly yếu  $\text{H}_2\text{O}$ )

### **Cách viết phương trình phản ứng trao đổi thu gọn**

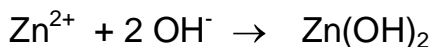
- Viết phương trình phản ứng ở dạng phân tử
- Chuyển phương trình về dạng ion (các chất kết tủa, chất rắn, chất bay hơi, chất khí hoặc  $\text{H}_2\text{O}$  vẫn giữ nguyên dạng phân tử)
- Rút gọn hai vế những ion giống nhau, và chuyển  $\text{H}^+$  thành  $\text{H}_3\text{O}^+$

Ví dụ: Viết phương trình phản ứng trao đổi khi pha trộn  $\text{ZnCl}_2$  vào dung dịch NaOH.

Phương trình phân tử:



Phương trình rút gọn:



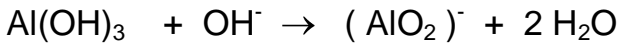
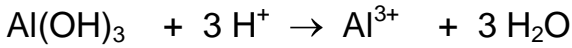
### **1.6.3. Hydroxyt lưỡng tính**

Hydroxyt lưỡng tính là hydroxyt vừa có tính acid vừa

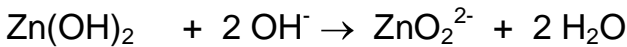
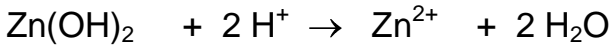


có tính baz, chẳng hạn  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Sn(OH)}_2$ ,  $\text{Be(OH)}_2$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ...

Chẳng hạn với  $\text{Al(OH)}_3$ :

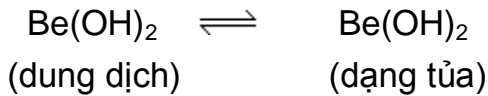


Hay với  $\text{Zn(OH)}_2$ :

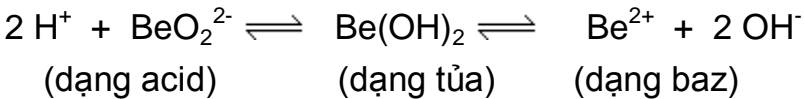


Hằng số điện ly của các hydroxyt lưỡng tính:

Xét cân bằng động:



Trong đó:



Theo các công trình nghiên cứu của L.P. Adamovich, thì quá trình điện ly của  $\text{Be(OH)}_2$  là:

	<b>Khoảng pH</b>	<b>K</b>
$\text{Be(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{BeOH}^+ + \text{H}^+$	5,4 ÷ 6,2	$5.10^{-14}$
$\text{Be(OH)}_2 + \text{BeOH}^+ \rightleftharpoons [\text{Be}_2(\text{OH})_2]^{2+} + \text{OH}^-$	5,1 ÷ 5,4	$2.10^{-9}$
$2 \text{Be(OH)}_2 + \text{BeOH}^+ \rightleftharpoons [\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} + \text{OH}^-$	5,1 ÷ 5,4	$4.10^{-9}$
$[\text{Be}_2(\text{OH})_2]^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Be}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	3,8 ÷ 5,1	$4,9.10^{-22}$
$[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+} \rightleftharpoons 3 \text{Be}^{2+} + 3 \text{OH}^-$	3,8 ÷ 5,1	$4,4.10^{-34}$

Như vậy quá trình phân ly này cũng được đặc trưng bằng một hằng số phân ly

Tính chất này được ứng dụng để định tính một số các cation tạo được các hydroxyt không tan trong nước

bằng cách cho một lượng dư kiềm natri hoặc kali tác dụng với các cation, khi đó các hydroxyt này sẽ được tách ra khỏi hỗn hợp ở dạng tủa. Sau đó nếu trong đó có hydroxyt lưỡng tính thì lại làm tan chúng trong dung dịch kiềm (như tách  $\text{Fe}^{3+}$  ra khỏi  $\text{Al}^{3+}$ )

Hằng số điện ly dạng acid của hydroxyt lưỡng tính tăng theo sự tăng điện tích của các ion tạo thành chúng, do đó muốn làm tăng độ tan của những hydroxyt khó tan trong nước mà những hydroxyt đó chứa ion có khả năng bị oxy hoá, thì hãy oxy hoá ion này. Chẳng hạn, nếu cho hỗn hợp của  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  và  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  thì dưới tác dụng của hydroperoxyt hoặc các chất oxy hoá khác trong môi trường kiềm,  $\text{Cr}^{3+}$  sẽ bị oxy hoá đến  $\text{Cr}^{6+}$  tạo thành  $\text{CrO}_4^{2-}$  dễ dàng chuyển vào dung dịch.

Việc so sánh các hằng số phân ly của hydroxyt lưỡng tính ở một giá trị pH, có thể chỉ ra được tính chất acid hay baz nào của nó trội hơn

Ví dụ:

Hydroxyt	K (dạng baz)	K (dạng acid)
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$\text{As}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$

Như thế có thể thấy được  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  có tính baz thể hiện rõ hơn tính acid trong các dung dịch nước.

## Bài tập

1. Tính hằng số cân bằng của dung dịch sau:
  - 1.1. Dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M có  $\alpha = 1,35\%$
  - 1.2. Dung dịch  $\text{CCl}_3\text{COOH}$   $10^{-3}$  M có  $\alpha = 54\%$
2. Tính nồng độ  $[\text{H}^+]$  của các dung dịch sau:
  - 2.1. Dung dịch  $\text{HCl}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M
  - 2.2. Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $10^{-2}$  M (có  $\text{pK}_a = 4,75$ )
3. Tính nồng độ  $[\text{H}^+]$  khi pha trộn các dung dịch sau:
  - 3.1. Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M và dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M
  - 3.2. 100mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M và 50mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M
  - 3.3. Dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M + dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2M
  - 3.4. 50mL dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M + 100mL dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2M

## **BÀI 2. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 1**

**Mã bài: HPT 2**

### **Giới thiệu**

Việc xác định các ion trong dung dịch nước là một trong những công việc cần có của nghề phân tích. Các ion trong dung dịch sẽ được phân chia theo các nhóm để thuận lợi cho việc tách chúng ra khỏi dung dịch nước

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả các hệ thống phân tích.
2. Mô tả cách làm thí nghiệm phân tích.
3. Phân tích định tính nhóm.
4. Xác định các chất sau phân tích.

### **Nội dung chính**

1. Các hệ thống phân tích.
2. Phân tích định tính nhóm 1.

#### **2. 1. Hệ thống phân tích**

##### **2.1.1. Hệ thống phân tích định tính**

Phân tích định tính các cation theo các nhóm phương pháp phân tích, tùy thuộc vào thuốc thử đã sử dụng, gồm 3 hệ thống cơ bản là:

##### **2.1.1.1. Hệ thống phân tích sunfua các cation**

Độ tan của các sunfua, clorua và cacbonat là cơ sở của hệ thống này. Theo hệ thống này, các cation được chia làm 5 nhóm phân tích (trong quyển Các cơ sở hoá học phân tích của A. P. Kreskov đã trình bày đầy đủ hệ thống phân tích này)

- Nhóm 1 gồm các cation kim loại kiềm và  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- Nhóm 2 gồm các cation kim loại kiềm thổ ( $\text{Ba}^2$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Nhóm này bị kết tủa bởi thuốc thử nhóm - amoni cacbonat trong dung dịch đệm amoniac dưới dạng các cacbonat không tan trong nước. Nhóm 2 không bị kết tủa bởi amoni sunfua và  $\text{H}_2\text{S}$
- Nhóm 3 gồm hai phân nhóm là phân nhóm của  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  và phân nhóm của  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Nhóm này không bị kết tủa bằng  $\text{H}_2\text{S}$  dưới dạng sunfua từ dung dịch acid.
- Nhóm 4 gồm  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .  
Nhóm này bị kết tủa bởi  $\text{H}_2\text{S}$  dưới dạng các sunfua trong môi trường acid ở  $\text{pH} = 0,5$ . Các sunfua của chúng thực tế không tan trong nước và trong các dung dịch acid vô cơ loãng. Thuốc thử chúng là  $\text{H}_2\text{S}$  trong  $\text{HCl}$ .
- Nhóm 5 gồm  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Các clorua của nhóm này không tan trong nước và trong các acid loãng. Thuốc thử của nhóm là  $\text{HCl}$  2N

### 2.1.1.2. Hệ thống phân tích acid - baz

Hệ thống này chia cation thành 6 nhóm:

- + Nhóm 1 gồm các cation kim loại kiềm và  $\text{NH}_4^+$ . Các clorua, sunfat và hydroxyt của chúng đều tan trong nước. Chúng không có thuốc thử nhóm. Các hợp chất có mặt nhóm này đều có thể tan tạo thành dung dịch.

- Nhóm 2 gồm  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Các clorua của nhóm này không tan trong nước và trong các acid loãng. Thuốc thử của nhóm là  $\text{HCl}$  2N
- Nhóm 3 gồm  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Sunfat của chúng không tan trong nước và trong các dung dịch acid. Thuốc thử của nhóm là  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N
- Nhóm 4 gồm  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Các hydroxyt của chúng đều lưỡng tính tan trong dung dịch kiềm dư. Thuốc thử thường dùng là  $\text{NaOH}$  4N và  $\text{KOH}$  4N dư.
- Nhóm 5 gồm  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ . Các hydroxyt của chúng đều không tan trong dung dịch kiềm dư. Thuốc thử thường dùng là dung dịch  $\text{NH}_3$  25% dư.
- Nhóm 6 gồm  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Các hydroxyt chúng tạo ra các amoniacat tan. Thuốc thử là dung dịch  $\text{NH}_3$  25% dư.

Ưu điểm của hệ thống này là đã sử dụng được những tính chất cơ bản của các nguyên tố: quan hệ của chúng với các acid, baz, tính lưỡng tính của các hydroxyt và khả năng tạo phức của các nguyên tố. Và nhược điểm của hệ thống này là còn giới hạn về số lượng các cation, các tính chất của các hydroxyt của các cation nhóm 4 và 5 chưa được nghiên cứu kỹ, cũng như các điều kiện tách, tạo kết tủa của chúng.

### **2.1.1.3. Hệ thống phân tích photphat - amoniac**

Hệ thống này chia các cation thành 5 nhóm phân tích.

- Nhóm 1 gồm các cation kim loại kiềm và  $\text{NH}_4^+$ . Không có thuốc thử đặc trưng cho nhóm
- Nhóm 2 gồm  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Nhóm này bị kết tủa bởi thuốc thử nhóm - amoni hydro phophat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  trong dung dịch amoniac đặc.
- Nhóm 3 gồm  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Các phophat của chúng tan trong dung dịch amoniac tạo thành các amoniacat  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .
- Nhóm 4 gồm:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Các ion thiếc và antimon khi đun nóng với  $\text{HNO}_3$  thì tạo thành kết tủa không tan là acid metastanic và acid metaantimon ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{HSbO}_3$ ). Các hợp chất asen (III) khi đun nóng với  $\text{HNO}_3$  thì bị oxy hoá thành  $\text{H}_3\text{AsO}_4$
- Nhóm 5 gồm  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  bị kết tủa bởi acid  $\text{HCl}$  dưới dạng các clorua ít tan.

### 2.1.2. Phân tích định tính các anion

Phân tích định tính là một mặt trong công tác phân tích, có nhiệm vụ xác định thành phần phân tử của chất hoặc thành phần phân tử của các chất trong hỗn hợp, hoặc các ion có trong dung dịch. Thường được tiến hành bằng các phương pháp như phương pháp hoá học (dùng phản ứng hoá học chuyển chất chưa biết thành các chất mới có tính chất đặc trưng, rồi mới xác định chất cần tìm), phương pháp vật lý, phương pháp hoá lý (dựa vào lý tính và hoá tính của các chất, phương pháp này chủ yếu dùng máy nên độ chính xác cao và cho kết quả nhanh)

Các nhóm anion được phân làm 3 nhóm:

- Nhóm I: gồm các anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
- Nhóm II: gồm các anion  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$
- Nhóm III: gồm các anion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

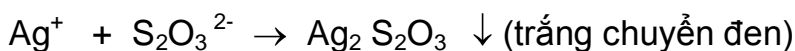
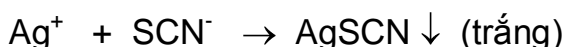
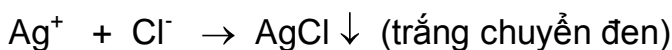
### 2.1.2.1. Phân tích định tính nhóm anion I

#### 2.1.2.1.1. Đặc tính của nhóm

- Anion nhóm I gồm các ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
- Thuốc thử được dùng là  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , dung dịch  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Các anion nhóm I khi tác dụng với  $\text{AgNO}_3$  sẽ tạo được kết tủa muối bạc. Kết tủa này tương đối bền, không tan trong các dung dịch acid, ngay cả với dung dịch  $\text{HNO}_3$  2N. Các anion nhóm I không tạo kết tủa với  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  trừ dung dịch  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  đậm đặc.

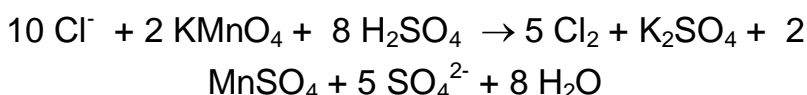
- Các phản ứng xảy ra:



#### 2.1.2.1.2. Tính chất của các anion của nhóm I

##### Với ion $\text{Cl}^-$

Dùng thuốc thử  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{MnO}_2$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đ đ hay  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

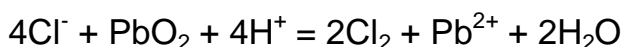
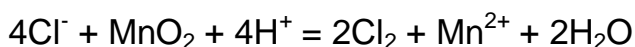
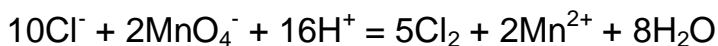




Khí Cl<sub>2</sub> thoát ra được xác định bằng sự hoá xanh giấy tẩm hỗn hợp anilin và orthoToludin hoặc làm xanh giấy tẩm hỗn hợp KI và hồ tinh bột.

Giải thích:

Thế oxy hóa tiêu chuẩn của cặp oxy hóa khử liên hợp là Cl<sub>2</sub>/2Cl<sup>-</sup> = 1,36 (v), cho nên Cl<sup>-</sup> là chất khử rất yếu. Nó chỉ bị oxy hóa bởi các chất oxy hóa mạnh như MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>..



### Kỹ thuật phân tích

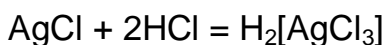
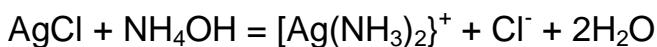
Cho khoảng 0,01(g) tinh thể KMnO<sub>4</sub> (hoặc MnO<sub>2</sub> hoặc PbO<sub>2</sub>) vào trong một ống nghiệm, phía trên ống nghiệm, gần miệng ống, gài một mẫu giấy lọc đã tẩm dung dịch KI / Hồ tinh bột. Nhỏ dung dịch HCl đặc vào tinh thể KMnO<sub>4</sub> (cần cẩn thận tránh nhỏ nhầm vào giấy lọc). Miếng giấy sẽ xuất hiện màu xanh của I<sub>2</sub> có trong hồ tinh bột.

- Dùng thuốc thử Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: tạo kết tủa trắng Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (trắng) không tan
- Dùng thuốc thử Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: tạo kết tủa trắng PbCl<sub>2</sub> (trắng) không tan
- Dùng thuốc thử AgNO<sub>3</sub>: tạo kết tủa màu trắng đem ra ngoài ánh sáng hoá thành màu đen: Cl<sup>-</sup> + Ag<sup>+</sup> = AgCl ↓ (trắng)

Độ tìm thấy tối thiểu là 1gam Cl<sup>-</sup>, độ pha loãng giới hạn là 1: 10<sup>5</sup>

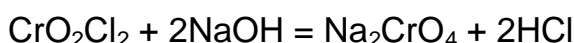
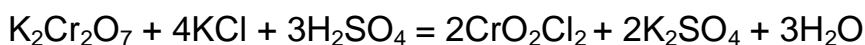
Kết tủa AgCl tan trong NH<sub>4</sub>OH, KCN, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

HCl đặc và cả trong  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  10%:



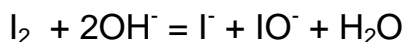
- Dùng thuốc thử  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$  đặc:

Trộn một lượng muối clorua (KCl hoặc NaCl) rắn với  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  theo tỉ lệ 2: 1, tắm ướt hỗn hợp này bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, rồi đun nóng nhẹ thì sẽ có hơi màu nâu  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  bay ra. Hơi  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  hòa tan trong kiềm sẽ tạo thành dung dịch cromat màu vàng:



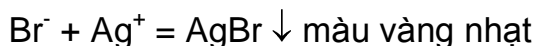
Các ion  $\text{Br}^-$  và  $\text{I}^-$  không gây cản trở vì chúng không tạo thành các hợp chất tương tự.

$\text{Br}^-$  và  $\text{I}^-$  tác dụng với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc tạo thành  $\text{Br}_2$  và  $\text{I}_2$ , nhưng khi tác dụng với kiềm thì chúng tạo thành dung dịch không màu:

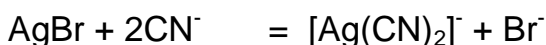


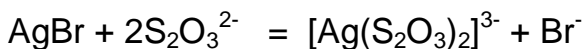
### Với ion $\text{Br}^-$

- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : tạo kết tủa vàng nhạt (như màu trắng ngà)

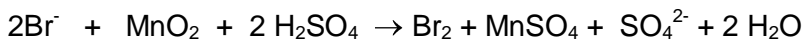


$\text{AgBr}$  không tan trong  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  nhưng tan trong  $\text{NH}_4\text{OH}$ , KCN và  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :





- Dùng thuốc thử  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{MnO}_2$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc hay  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



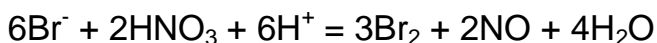
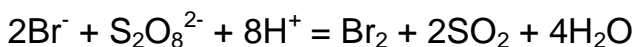
$\text{Br}_2$  tạo ra trong dung dịch có sự đun nóng nhẹ sẽ thoát ra ngoài và được xác định bằng sự làm hồng giấy tẩm Florescein  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$  do tạo thành Dositin có màu hồng rất đặc trưng (nếu  $\text{Br}_2$  đặc hay dư thì màu hồng này biến mất) hoặc bằng dung dịch clorofom, thì hơi  $\text{Br}_2$  hoà tan trong dung dịch làm dung dịch có màu vàng nâu.

Các ion  $\text{I}^-$  và  $\text{NO}_3^-$  cũng cho các phản ứng tương tự, nên đó là những ion gây cản trở cho việc thực hiện phản ứng.

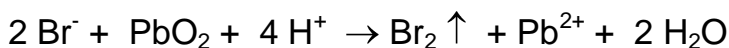
### Kỹ thuật phân tích

Cho 1 giọt dung dịch mẫu chứa  $\text{Br}^-$  vào ống nghiệm + 3 giọt  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N + 0,01(g)  $\text{PbO}_2$ . Đậy ống nghiệm bằng giấy lọc có tẩm dung dịch Fluoretxein, sau vài giây giấy sẽ xuất hiện màu hồng đặc trưng của Dositin.

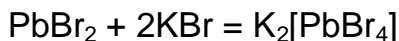
Các chất oxy hóa khác như  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HNO}_3$  đặc cũng tác dụng với  $\text{Br}^-$  và giải phóng ra  $\text{Br}_2$  tương tự như trên:



- Dùng thuốc thử chì acetat  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  hay hỗn hợp  $\text{PbO}_2$  trong dung dịch acetat ; xuất hiện kết tủa  $\text{PbBr}_2$  màu trắng (chú ý nếu lượng  $\text{Br}_2$  sinh ra dư thì làm kết tủa này tan do tạo phức  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ .

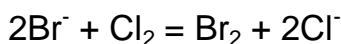


$\text{PbBr}_2$  tan trong kiềm, trong amoni axetat và KBr dư:



Chú ý ion  $\text{Br}^-$  tồn tại trong dung dịch acid là một chất khử

- Dùng thuốc thử  $\text{Cl}_2$ :



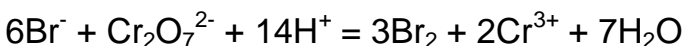
$\text{Br}_2$  tạo thành tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ...

Các chất khử mạnh như  $\text{SO}_3^{2-}$ ... sẽ bị  $\text{Br}_2$  oxy hóa gây trở ngại cho phản ứng.

### Kỹ thuật phân tích

Cho khoảng 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{Br}^-$  vào ống nghiệm + 3 giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N + 0,5mL dung dịch Benzen. Nhỏ từng giọt nước Clo (không làm xao động dung dịch), thì trên bề mặt dung dịch xuất hiện màu vàng rơm. Nếu tiếp tục nhỏ nước Clo, thì màu vàng này biến mất do tạo hợp chất không màu  $\text{BrCl}$ .

- Dùng thuốc thử  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ :

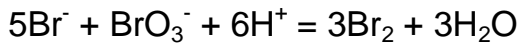


### Kỹ thuật phân tích

Cho 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{Br}^-$  vào ống nghiệm + 5 giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N + 0,5 mL Benzen. Nhỏ từ từ dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vào và lắc cẩn thận, dung dịch sẽ xuất hiện màu vàng rơm của  $\text{Br}^-$ . Tách lớp dung dịch benzen, rồi nhỏ vào ống nghiệm dung dịch KI, thì

dung dịch sẽ xuất hiện màu tím do  $\text{Br}_2$  đẩy  $\text{I}_2$  thoát ra.

- Dùng thuốc thử  $\text{KBrO}_3 / \text{H}^+$ :



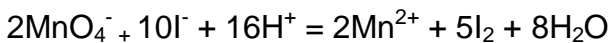
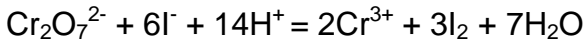
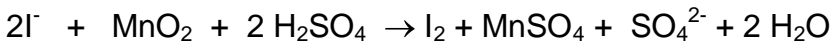
Phản ứng này có giá trị trong phân tích định lượng.

### Với ion $\text{I}^-$

- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : tạo kết tủa vàng nhạt  $\text{I}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgI} \downarrow$

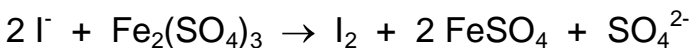
$\text{AgI}$  không tan trong  $\text{HNO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{OH}$  (khác với  $\text{AgCl}$  và  $\text{AgBr}$ ), nhưng tan trong  $\text{KCN}$  và tạo thành phức  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

- Dùng thuốc thử  $\text{KMnO}_4$  hay  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{MnO}_2$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đđ:



Hơi  $\text{I}_2$  bay ra được xác định khi làm xanh giấy hồ tinh bột

- Dùng thuốc thử  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  đặc trưng cho  $\text{I}^-$  và  $\text{Br}^-$  và  $\text{Cl}^-$  không phản ứng



Nếu thêm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vào thì phản ứng sẽ xảy ra theo chiều hoàn toàn ngược lại.

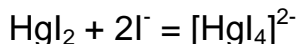
- Dùng thuốc thử chì acetat  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  tạo kết tủa  $\text{PbI}_2$  màu vàng óng ánh



- Dùng thuốc thử  $\text{HgCl}_2$ : tạo kết tủa  $\text{HgI}_2$  màu đỏ

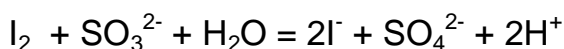
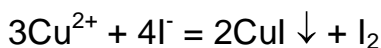


Chú ý Ion  $I^-$  tồn tại trong dung dịch acid là một chất khử và  $HgI_2$  tan được trong thuốc thử dư:

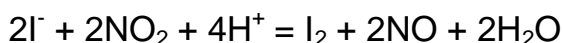


Dung dịch muối  $K_2[HgI_4]$  trong môi trường kiềm gọi là thuốc thử Nettle, dùng để tìm ion  $NH_4^+$ .

- Dùng thuốc thử  $CuSO_4$ : tạo  $CuI \downarrow$  màu trắng và dung dịch chứa  $I_2$  màu nâu sẫm:



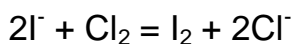
- Dùng thuốc thử  $KNO_2$  (hoặc  $NaNO_2$ ) trong môi trường acid:



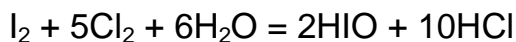
### Kỹ thuật phân tích

Cho vào ống nghiệm 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $I^-$  + 3 giọt dung dịch  $H_2SO_4$  2N + 3giọt hồ tinh bột + 2 giọt dung dịch  $KNO_2$ . Dung dịch sẽ xuất hiện màu xanh tím.

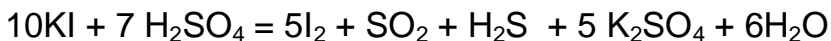
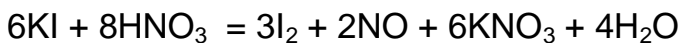
- Dùng thuốc thử nước Clo:



Clo dư sẽ làm mất màu của  $I_2$  vì:



- Dùng thuốc thử  $H_2SO_4$  đặc và  $HNO_3$  đặc:

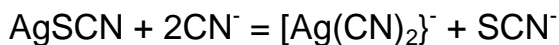
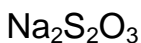


### Với ion $SCN^-$

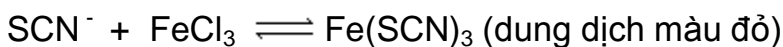
- Dùng thuốc thử  $Ag^+$ :



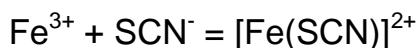
$AgSCN$  không tan trong các acid vô cơ loãng, nhưng tan trong  $NH_4OH$ ,  $KCN$  và  $SCN^-$  dư,



- Dùng thuốc thử  $\text{FeCl}_3$  tạo dung dịch phức màu đỏ đặc trưng

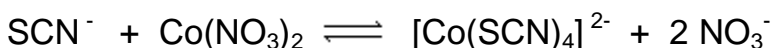


Hay viết là:



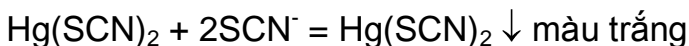
Khi dư  $\text{SCN}^-$  thì tạo thành  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ ,  
 $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$

- Dùng thuốc thử  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ : tạo dung dịch màu xanh



Phức này rất không bền, bị phân hủy ngay. Để giữ được phức này, phải thêm axeton vào dung dịch hay dùng rượu isoamylic để chiết phức. Lúc đó, lớp rượu chiết sẽ có màu xanh (xem phần phản ứng ion  $\text{Co}^{2+}$ )

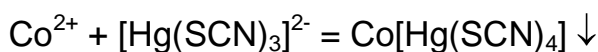
- Dùng thuốc thử  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ :



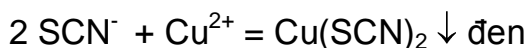
Kết tủa này tan trong  $\text{KSCN}$  dư:



Nếu cho ion  $\text{Co}^{2+}$  tác dụng lên dung dịch vừa thu được thì sẽ có kết tủa tinh thể màu xanh thẫm:



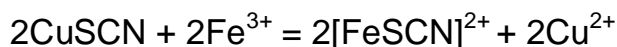
- Dùng thuốc thử  $\text{CuSO}_4$ :



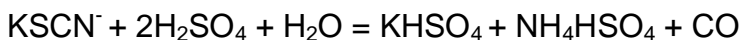
Nếu thêm  $\text{Cu}^{2+}$  vào dung dịch  $\text{SCN}^-$  có chứa  $\text{H}_2\text{SO}_3$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng thì sẽ được  $\text{CuSCN}$  kết tủa màu trắng:



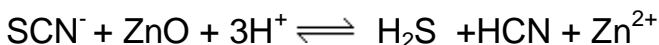
$\text{CuSCN}$  không tan trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng. Đem ly tâm lấy  $\text{CuSCN}$  rồi thêm vào kết tủa đó một vài giọt dung dịch  $\text{FeCl}_3$  thì dung dịch sẽ có màu đỏ máu, vì:



- Dùng thuốc thử  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

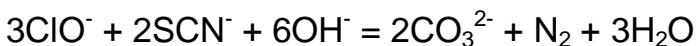


- Dùng thuốc thử  $\text{Zn}$  ( $\text{Al}$  hoặc  $\text{Mg}$ ) /  $\text{H}^+$ :



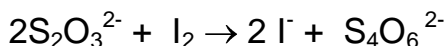
$\text{H}_2\text{S}$  thoát ra có thể nhận được dễ dàng bằng giấy tẩm muối chì hay muối antimon.

- Dùng thuốc thử  $\text{ClO}^-$  /  $\text{OH}^-$ :



### Với ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (anion thiosunfat)

- Dùng thuốc thử  $\text{I}_2$  loãng:



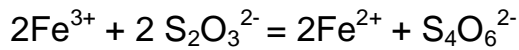
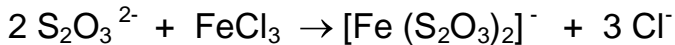
(anion tetrathiosunfat)

Ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  bị oxi hóa đến tetrathionat ( $\text{S}_4\text{O}_6$ )<sup>2-</sup> đồng thời nó khử  $\text{I}_2$  đến  $\text{I}^-$ , do đó, nó làm mất màu dung dịch  $\text{I}_2$ . Phản ứng này xảy ra rất định hướng nên được dùng trong phân tích thể tích.

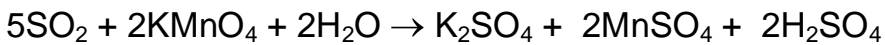
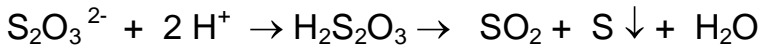
- Dùng thuốc thử  $\text{FeCl}_3$ : tạo dung dịch màu tím



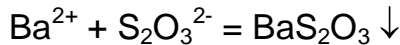
$\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  tan, để một lúc dung dịch này bị mất màu do sự chuyển hoá  $\text{Fe}^{3+}$  thành  $\text{Fe}^{2+}$



- Dùng thuốc thử  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{MnO}_2$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc hay  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  làm mất màu tím của dung dịch  $\text{KMnO}_4$  hay màu da cam của  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$ : tạo tủa trắng

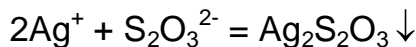


$\text{BaS}_2\text{O}_3$  dễ tạo thành dung dịch quá bão hòa, cho nên để thu được kết tủa, cần dùng đĩa thủy tinh cọ vào thành ống nghiệm, thì tinh thể  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  xuất hiện

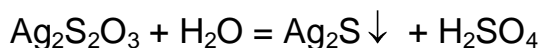
Kết tủa  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  dễ tan trong các acid vô cơ loãng.

Ion  $\text{Sr}^{2+}$  không kết tủa được với  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (khác với  $\text{SO}_3^{2-}$ )

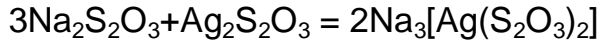
- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : tạo kết tủa trắng



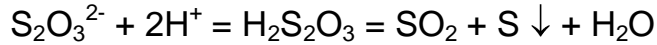
Kết tủa trắng  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sinh ra biến thành màu vàng rồi nâu và cuối cùng thành đen vì tạo thành  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



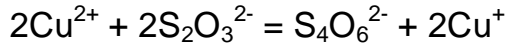
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tan trong  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dư:



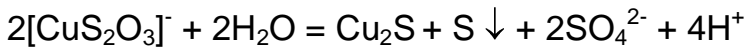
- Dùng thuốc thử là acid vô cơ hoãng: làm dung dịch bị vẩn đục



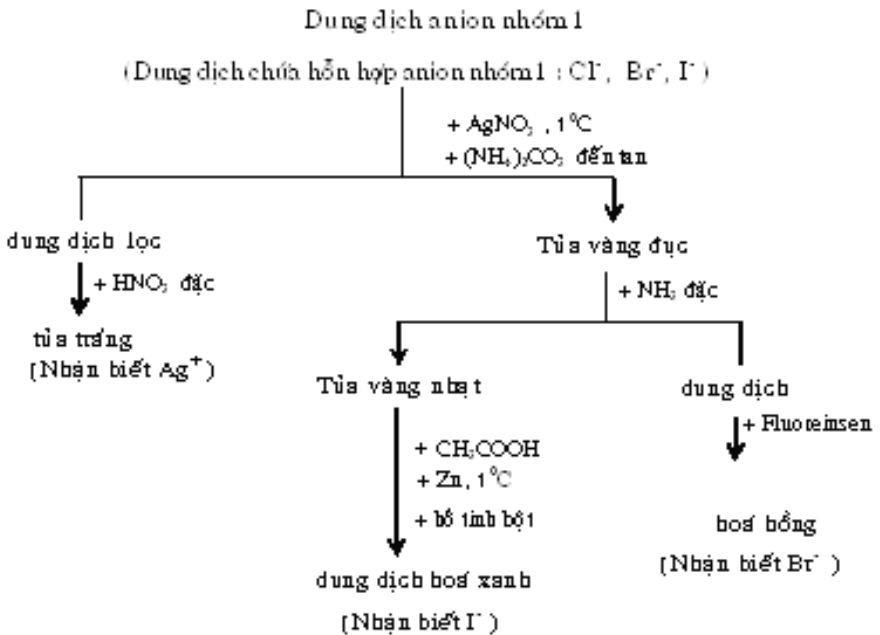
- Dùng thuốc thử  $\text{CuSO}_4$ :



Ion  $\text{Cu}^+$  sinh ra sẽ tác dụng với  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dư tạo thành ion phức  $[\text{CuS}_2\text{O}_3]$ . Khi đun sôi, ion phức này bị phân hủy, tạo thành kết tủa sunfua đồng (I) màu đen:



### 2.1.2.1.3. Phân tích hệ thống anion nhóm 1



## Hình 2.1. Sơ đồ phân tích dung dịch anion nhóm I

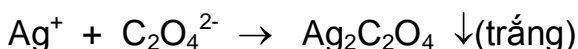
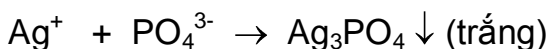
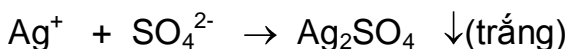
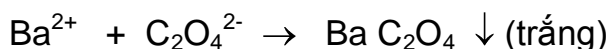
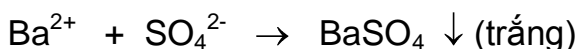
### 2.1.2.2. Phân tích định tính nhóm Anion II

#### 2.1.2.2.1. Đặc tính của nhóm

- Anion nhóm II gồm các ion  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$
- Thuốc thử chung của nhóm:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Các anion nhóm II khi tác dụng với  $\text{AgNO}_3$  sẽ tạo được các muối kết tủa. Các kết tủa này tan trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  2N, trừ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  không tan. Các anion nhóm II tạo muối  $\text{Ba}^{2+}$  tan trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  2N trừ  $\text{BaSO}_4$  không tan

- Các phản ứng xảy ra:



#### 2.1.2.2.2. Các anion trong nhóm II

##### Với ion $\text{SO}_3^{2-}$

- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$ :

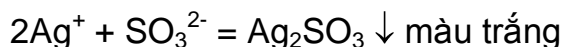


$\text{BaSO}_3$  tan trong acid loãng (khác với  $\text{BaSO}_4$ ):



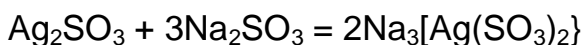
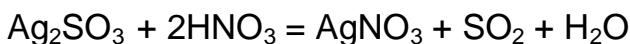
$\text{Sr}^{2+}$  cũng cho kết tủa với  $\text{SO}_3^{2-}$  (nhưng không cho kết tủa với  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ :



$\text{Ag}_2\text{SO}_3$  tan trong  $\text{HNO}_3$  loãng,  $\text{NH}_4\text{OH}$  và  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

dư:



- Dùng thuốc thử acid vô cơ loãng:

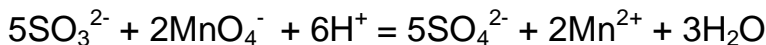
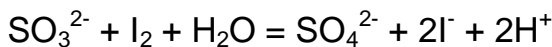


$\text{SO}_2$  bay ra dẫn qua dung dịch nước vôi trong sẽ làm đục và làm mất màu dung dịch  $\text{KMnO}_4$  loãng.

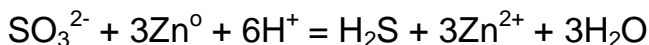
### Kỹ thuật phân tích

Cho 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{SO}_3^{2-}$  vào ống nghiệm + 3 giọt  $\text{HCl}$  2N + 3 giọt  $\text{KMnO}_4$ , rồi đậy kín bằng nút cao su có ống nhựa đựng sẵn dung dịch  $\text{KMnO}_4$ . Tiến hành đun nhẹ đáy ống nghiệm trong nồi cách thủy thì màu hồng của  $\text{KMnO}_4$  trong ống nghiệm sẽ biến mất.

- Dùng thuốc thử:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$



- Dùng thuốc thử  $\text{Zn} / \text{HCl}$ :



$\text{H}_2\text{S}$  sinh ra có thể phát hiện bằng phản ứng với ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Các ion  $\text{S}^{2-}$  và  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  cản trở phản ứng này.

### Kỹ thuật phân tích

Cho 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{SO}_3^{2-}$  + 1 mẫu Zn + 12 mL dung dịch HCl 2N, rồi đậy kín ống nghiệm bằng miếng giấy lọc có tẩm  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ . Đun nhẹ ống nghiệm trong nồi cách thủy. Giấy lọc sẽ chuyển sang màu đen của PbS

- Dùng thuốc thử malachit: Ion  $\text{SO}_3^{2-}$  làm mất màu của dung dịch thuốc thử xanh malachit. Độ tối thiểu tìm thấy là 1 gam  $\text{SO}_3^{2-}$ ; độ pha loãng tới hạn với tỷ lệ là 1:  $5 \cdot 10^4$   
Các ion  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$  và  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  cản trở phản ứng

### Kỹ thuật phân tích

Cho một giọt dung dịch thuốc thử xanh Malachit 0,0025% lên mặt kính đồng hồ + 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{SO}_3^{2-}$ . Màu thuốc thử sẽ biến mất.

### Với ion $\text{SO}_4^{2-}$

- Phản ứng Woblers: trong môi trường  $\text{KMnO}_4$ , ion  $\text{SO}_4^{2-}$  tạo kết tủa  $\text{BaSO}_4$  màu trắng (nhưng do tính hấp thụ của kết tủa này đối với màu tím hồng của  $\text{KMnO}_4$ , nên trông kết tủa có màu tím hồng)
- Dùng thuốc thử  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong môi trường acid HCl để khử màu tím hồng của  $\text{KMnO}_4$ , tạo kết tủa  $\text{BaSO}_4$  vẫn còn màu tím hồng. Nhận biết được  $\text{SO}_4^{2-}$
- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$ :  
$$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow \text{trắng}$$
  
 $\text{BaSO}_4$  không tan trong HCl,  $\text{HNO}_3$

- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : Chỉ tạo thành kết tủa  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  khi nồng độ của ion sunfat trong dung dịch đậm đặc. Khi pha loãng bằng nước, nó lại tan.

Kết tủa rôdizonat bari màu đỏ không tan trong HCl, nhưng khi tác dụng với dung dịch có chứa ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , kết tủa sẽ mất màu đỏ, vì tạo thành  $\text{BaSO}_4$  ít tan hơn.

### **Kỹ thuật phân tích**

Cho 3 giọt dung dịch  $\text{BaCl}_2$  2N + 1 giọt thuốc thử Rodizonat Natri 1%, giấy lọc có màu đỏ. Nhỏ tiếp vào đó 1 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{SO}_4^{2-}$ , thì màu đỏ biến mất

- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$  khi có mặt  $\text{KMnO}_4$ :  
 $\text{BaSO}_4$  và  $\text{KMnO}_4$  đồng hình, nên  $\text{KMnO}_4$  đi vào mạng lưới tinh thể của  $\text{BaSO}_4$ . Vì vậy kết tủa có màu tím.

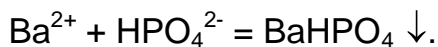
Nếu nhỏ vào dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% thì dung dịch sẽ mất màu, nhưng ion  $\text{MnO}_4^-$  trong mạng lưới tinh thể không bị khử, do đó kết tủa vẫn có màu tím.

### **Kỹ thuật phân tích**

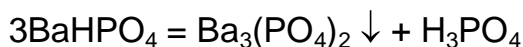
Cho 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{SO}_4^{2-}$  + 3 giọt  $\text{KMnO}_4$  bão hoà, lắc đều. Dùng ống nhỏ giọt hút ra nhỏ lên tờ giấy lọc, sau đó nhỏ tiếp vào đó 1 giọt dung dịch  $\text{BaCl}_2$  0,05N. Đem sấy khô tờ giấy lọc (chú ý không được để tờ giấy bị ố vàng hay cháy đen), nhỏ lên đó 3 giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, màu xanh tím của  $\text{KMnO}_4$  vẫn không bị thay đổi

**Với ion  $\text{PO}_4^{3-}$**

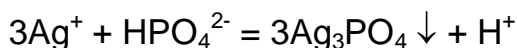
- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$ : tạo kết tủa  $\text{BaHPO}_4$  màu trắng



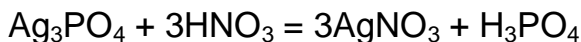
$\text{BaHPO}_4$  tan trong các acid  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{HCOOH}$ . Khi đun nóng chuyển thành photphat bari:



- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : tạo tủa màu vàng  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$



Kết tủa  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  tan trong các acid vô cơ và trong  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

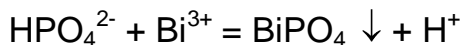


- Dùng thuốc thử  $\text{FeCl}_3 / \text{CH}_3\text{COO}^-$ : tạo tủa vàng  $\text{FePO}_4$



$\text{FePO}_4$  không tan trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nhưng tan trong  $\text{HCl}$  và  $\text{HNO}_3$  loãng.

- Dùng thuốc thử  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ : tạo tủa trắng  $\text{BiPO}_4$



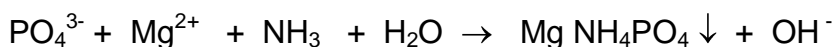
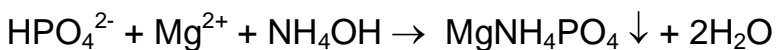
Kết tủa này không tan trong  $\text{HNO}_3$  loãng

- Dùng thuốc thử  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : tạo tủa trắng  $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$



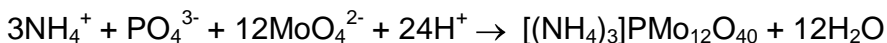
Kết tủa  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  không tan trong axetic, tan trong các acid vô cơ loãng.

- Dùng thuốc thử ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ): tạo tinh thể trắng

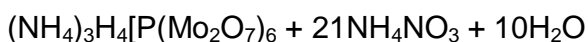


Kết tủa này không tan trong  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tan trong các axit.

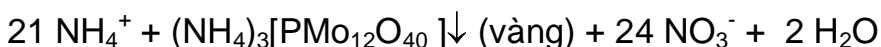
- Dùng thuốc thử  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 / \text{HNO}_3$ : tạo tủa vàng  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$



hoặc cũng có thể viết:



hoặc:



Kết tủa amoniphotphomolypđat có màu vàng; nó tan trong kiềm và amoniac, nhưng không tan trong acid nitric.

### Kỹ thuật phân tích

Cho 3 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  vào ống nghiệm, rồi nhỏ từng giọt dung dịch  $\text{HNO}_3$  đặc đến khi kết tủa trắng sinh ra bị tan hết, thì nhỏ tiếp vào đó 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{PO}_4^{3-}$ , thì sẽ xuất hiện màu vàng hoặc dung dịch màu vàng

Nếu dùng chất khử như benzidin,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , acid ascobic... để khử acid photphomolypđic mới tạo thành thì sẽ được màu xanh đặc trưng gọi là “xanh molip đen”.

Cách thực hiện phản ứng: nhỏ 3 giọt dung dịch amoni molipđat lên miếng giấy lọc loại không tàn, sấy thật khô, sau đó nhỏ tiếp lên đấy 1 giọt dung dịch khảo sát + 1



giọt dung dịch benzidin + 1 giọt dung dịch axetat rồi hơ lên miệng lọ đựng amoniac đặc. Nếu có ion  $\text{PO}_4^{3-}$  trong dung dịch khảo sát thì sẽ xuất hiện vết màu xanh.

Các ion  $\text{AsO}_4^{3-}$  và  $\text{SiO}_3^{2-}$  gây cản trở cho việc thực hiện phản ứng vì chúng cũng cho phản ứng tương tự. Có thể loại trừ ảnh hưởng của các ion này bằng cách thêm acid tactric vào dung dịch.

Khi đó, acid tactric sẽ tạo phức với mômipđen; nhưng phức này kém bền hơn phức của acid phophomolipdic, song bền hơn phức của asenô và silicômôlipđic. Do đó, khi có mặt acid tatric thì chỉ có acid photpho molipđic được tạo thành và các ion  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  không hề gây ảnh hưởng.

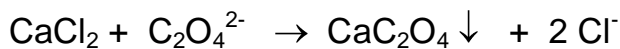
### **Kỹ thuật phân tích**

Nhỏ một giọt dung dịch amonimolipđat có lẫn acid tactric và một giọt dung dịch khảo sát lên miếng giấy lọc loại không tàn, sấy thật khô.

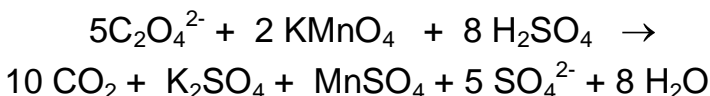
Sau đó, nhỏ tiếp một giọt dung dịch axetac benzidin lên miệng lọ đựng amoniac đặc. Nếu có ion  $\text{PO}_4^{3-}$  sẽ tạo thành vết xanh.

### **Với ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**

- Dùng thuốc thử  $\text{CaCl}_2$ : tạo kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  màu trắng

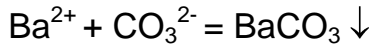


- Dùng thuốc thử  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  làm mất màu tím của dung dịch  $\text{KMnO}_4$



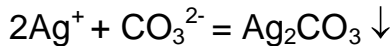
## Với ion $\text{CO}_3^{2-}$

- Dung dịch  $\text{CO}_3^{2-}$  làm hồng phenolphthalein
- Dùng thuốc thử  $\text{BaCl}_2$ : tạo tủa trắng

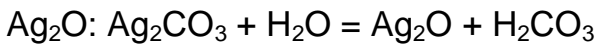


Kết tủa này tan trong các acid vô cơ và cả trong acid axetic

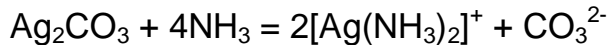
- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : tạo tủa trắng



Kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sẽ hóa đen khi để lâu và đặc biệt nhanh khi đun nóng vì nó bị phân hủy thành  $\text{Ag}_2\text{O}$ :

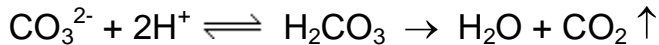


$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  tan trong  $\text{HNO}_3$  và trong  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

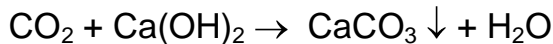


- Dùng thuốc thử dung dịch acid loãng:

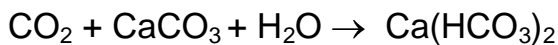
Các acid vô cơ loãng và acid axetic tác dụng với  $\text{CO}_3^{2-}$  cho khí  $\text{CO}_2$  bay ra:



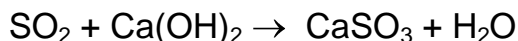
Khí  $\text{CO}_2$  bay ra có thể nhận được bằng dung dịch vôi trong, vì  $\text{CO}_2$  làm đục nước vôi trong do tạo thành  $\text{CaCO}_3$  kết tủa:



Nếu lượng  $\text{CO}_2$  bay ra quá nhiều thì kết tủa  $\text{CaCO}_3$  lại bị tan vì tạo thành hidro cacbonat:

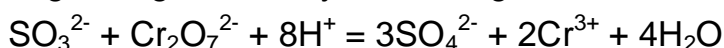


Các ion  $\text{SO}_3^{2-}$  và  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  khi tác dụng với acid loãng cũng tạo thành khí  $\text{SO}_2$  và nó cũng làm đục nước vôi trong như khí  $\text{CO}_2$ :



Bởi vậy, khi tìm  $\text{CO}_3^{2-}$  bằng phản ứng trên, nếu trong dung dịch có lẫn ion

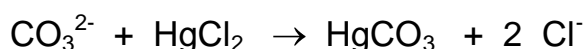
$\text{SO}_3^{2-}$  và  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  thì trước hết cần thêm vào dung dịch vài giọt  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hay  $\text{H}_2\text{O}_2$  và đun sôi. Ở lâu trong không khí để oxy hóa chúng thành  $\text{SO}_4^{2-}$ :



### Kỹ thuật phân tích

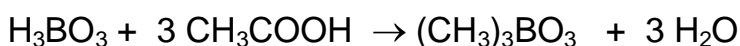
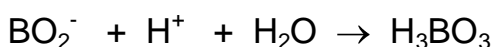
Cho 3 giọt dung dịch mẫu có chứa  $\text{CO}_3^{2-}$  vào ống nghiệm + 3 giọt dung dịch HCl 2N. Đậy nhanh ống nghiệm bằng nút cao su có ống nhựa luồn bên trong chứa sẵn một lượng nhỏ nước vôi trong (cẩn thận kiểm tra và nhẹ nhàng trong thao tác). Đem đun nhẹ ống nghiệm trên nồi cách thủy. Phần nước trong ống nhựa sẽ hoá đục

- Dùng thuốc thử  $\text{HgCl}_2$  tạo kết tủa màu vàng nâu, sau đó chuyển sang màu đỏ nâu:



### Với ion $\text{BO}_2^-$

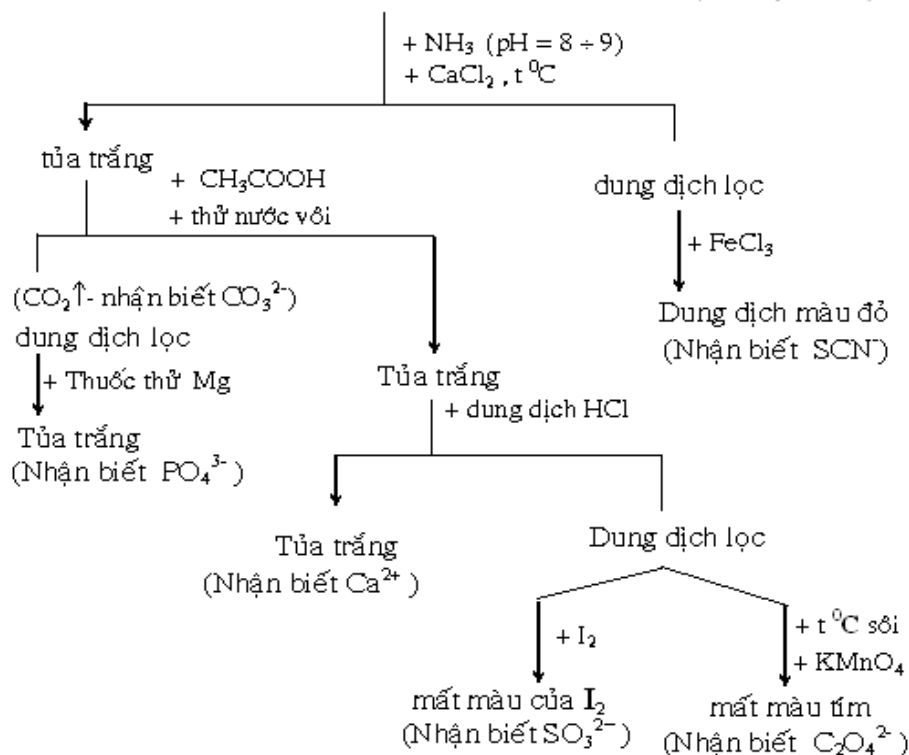
- Dùng thuốc thử  $\text{CH}_3\text{OH}$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc: hơi borat metylic thoát ra cháy với ngọn lửa màu xanh lục



### 2.1.2.2.3. Phân tích định tính hệ thống anion nhóm II

#### Dung dịch anion nhóm II

(Dung dịch chỉ chứa các ion :  $C_2O_4^{2-}$  ,  $SO_3^{2-}$  ,  $PO_4^{3-}$  ,  $SCN^-$  ,  $CO_3^{2-}$ )



Hình 2.2. Sơ đồ phân tích dung dịch anion nhóm II

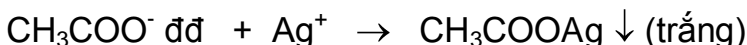
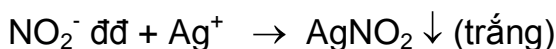
### 2.1.2.3. Phân tích định tính Anion nhóm III

#### 2.1.2.3.1. Đặc tính của nhóm

- Anion nhóm III gồm các ion:  $NO_3^-$  ,  $NO_2^-$  ,  $CH_3COO^-$  .
- Thuốc thử chung của nhóm là  $AgNO_3$  ,  $Ba(NO_3)_2$  , dung dịch  $S_2O_3^{2-}$  . Các anion nhóm III không tạo kết tủa với  $AgNO_3$  ,  $Ba(NO_3)_2$  , nhưng lại có thể tạo kết tủa với dung dịch  $NO_2^-$  đậm

đặc hay dung dịch  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  đậm đặc, các kết tủa này tan trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  2N.

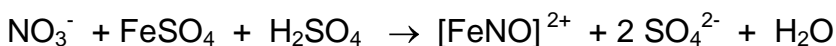
- Các phản ứng xảy ra:



### 2.1.2.3.2. Các anion trong nhóm III

#### Với ion $\text{NO}_3^-$

- Dùng thuốc thử  $\text{FeSO}_4$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc: ion  $\text{NO}_3^-$  trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sẽ bị phân huỷ tạo thành  $\text{NO}$  và  $\text{Fe}^{2+}$  sẽ kết hợp với  $\text{NO}$  tạo phức  $[\text{FeNO}]^{2+}$  màu đen

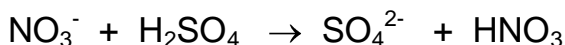


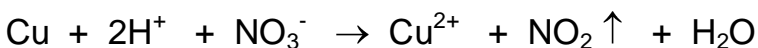
Ion  $\text{NO}_2^-$  cũng cho phản ứng tương tự các anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  gây cản trở cho phản ứng.

#### Kỹ thuật phân tích

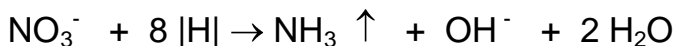
Cho 6 giọt dung dịch  $\text{FeSO}_4$  vào ống nghiệm + 1 mL dung dịch mẫu có chứa  $\text{NO}_3^-$ , lắc kỹ dung dịch. Nhỏ cẩn thận từng giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc (không để dung dịch bị xáo mạnh). Sẽ xuất hiện một vành nâu ở ngay chỗ tiếp giáp của hai dung dịch (nếu làm không khéo léo sẽ không xuất hiện được vành đai này)

- Dùng thuốc thử  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc đun nóng với vỏ bào đồng (có thể dùng với các kim loại  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ): ion  $\text{NO}_3^-$  bị oxy hoá bởi  $\text{H}^+$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  của acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sau đó chính nó lại oxy hoá  $\text{Cu}$  tạo khí  $\text{NO}_2$  màu nâu:



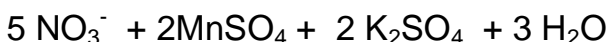


- Dùng thuốc thử dung dịch kiềm với Al (kim loại): cho dung dịch kiềm vào dung dịch HNO<sub>3</sub> thêm miếng Al vào rồi đun nóng. Khí NH<sub>3</sub> bay ra làm xanh giấy quỳ.



### Với ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

- Dùng thuốc thử KMnO<sub>4</sub> trong môi trường acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hoặc MnO<sub>2</sub> trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc hay K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> làm mất màu tím của dung dịch KMnO<sub>4</sub>:

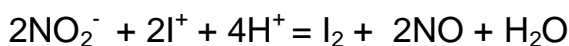


- Dùng thuốc thử H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: tạo khí màu nâu



Khi tác dụng với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc thì phản ứng xảy ra mãnh liệt hơn.

- Dùng thuốc thử dung dịch KI / H<sup>+</sup>:



Phản ứng này có thể thực hiện theo phương pháp nhỏ giọt. Các chất oxi hóa gây cản trở cho phản ứng.

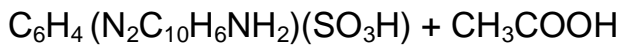
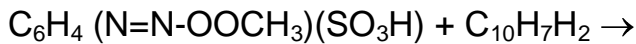
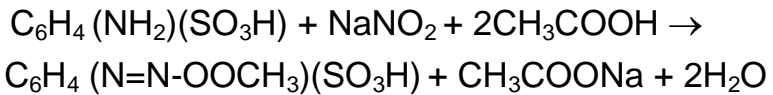
### Kỹ thuật phân tích

Nhỏ 1 giọt hồ tinh bột lên miếng giấy lọc + 1 giọt dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 2N + 1 giọt dung dịch KI 0,1N + 1 giọt dung dịch mẫu có chứa NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Giấy sẽ xuất hiện các vệt xanh hay vòng nước màu xanh

- Dùng thuốc thử FeSO<sub>4</sub> / H<sup>+</sup>: tạo khí NO và phức

không bền  $\text{FeNO}^{2+}$  có màu nâu sẫm. Ion  $\text{NO}_3^-$  cũng cho phản ứng tương tự (xem cách thực hiện phản ứng trong mục nitrat).

- Dùng thuốc thử hỗn hợp acid sunfanilic [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ ] và naphtlamin ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ ) tạo hợp chất azo màu đỏ:



Phản ứng này rất nhạy dù lượng  $\text{NO}_2^-$  rất nhỏ, nên được sử dụng nhiều trong phân tích định tính.

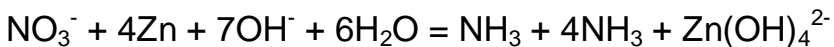
### Kỹ thuật phân tích

Cho 3 mL dung dịch thuốc thử (gồm dung dịch acid sunfanilic trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  theo sự hoà tan 0,5g acid này với 100mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10%) vào ống nghiệm + 5mL dung dịch mẫu có chứa  $\text{NO}_2^-$ . Đun ống nghiệm đến  $80^\circ\text{C}$  rồi cho vào đó 1 mL dung dịch naphtylamin, dung dịch sẽ có màu đỏ.

- Dùng thuốc thử kim loại kiềm, nhôm, Mg /  $\text{OH}^-$ :

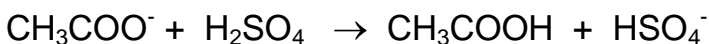


Phản ứng xảy ra với ion  $\text{NO}_3^-$ :

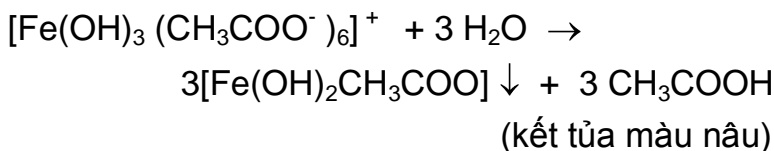
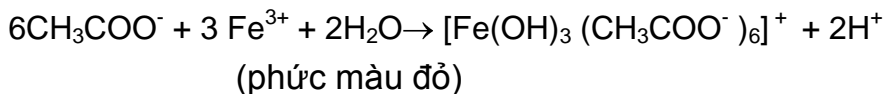


### Với ion $\text{CH}_3\text{COO}^-$

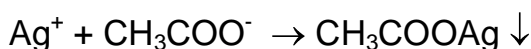
- Dùng thuốc thử  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng phương pháp đuổi acid: có mùi dấm bay ra:



- Dùng thuốc thử felling: ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  tạo phức màu đỏ của  $\text{Fe}^{3+}$  khi pha loãng đun nóng, bị thủy phân thành muối tủa màu nâu



- Dùng thuốc thử  $\text{AgNO}_3$ : trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  đậm đặc, tạo kết tủa trắng  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ .



Kết tủa này tan trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  và  $\text{NH}_3$ .

- Dùng thuốc thử  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  hay rượu amylic trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : tạo ester có mùi đặc trưng

## Kỹ thuật phân tích

Lấy 3 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt rượu + 1mL dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc, đun nóng thích hợp, thấy thoát ra mùi dầu chuối

## 2.2. Phân tích định tính cation nhóm 1

### 2.2.1. Đặc tính chung

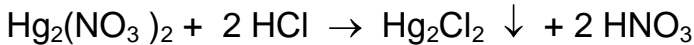
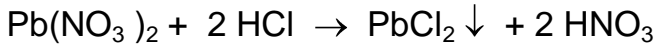
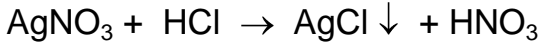
Nhóm 1 cation gồm:  $\text{Ag}$  ;  $\text{Hg}_2^{2+}$  ;  $\text{Pb}^{2+}$ , các nguyên tố này nằm trong các nhóm khác nhau của hệ thống tuần hoàn. Chúng có hoặc 18 electron ở lớp ngoài cùng hoặc  $(18 + 2)$  electron ở 2 lớp ngoài cùng, đó là nguyên nhân tại sao chúng lại tác dụng giống nhau đối với các ion halozenua.



## 2. 2. 2. Thuốc thử chung của cation nhóm 1

### 2. 2. 2. 1. Dùng thuốc thử là HCl

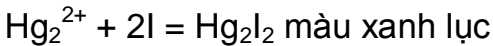
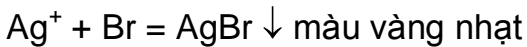
Tạo các hợp chất kết tủa khó tan trong nước và trong các acid loãng



Các kết tủa của  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  và  $\text{PbCl}_2$  có độ tan trong nước không giống nhau.

### 2. 2. 2. 2. Dùng thuốc thử KI hay KBr

Dung dịch này phản ứng với các cation  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  và  $\text{Hg}_2^{2-}$  tạo thành những kết tủa tinh thể có màu đặc trưng:



### 2. 2. 2. 3. Dùng thuốc thử $\text{H}_2\text{SO}_4$ loãng

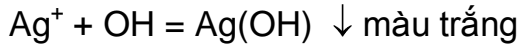
$\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng và các muối sunfat tan sẽ phản ứng với các cation nhóm 1 với mức độ khác nhau. Các cation  $\text{Ag}^+$  và  $\text{Hg}_2^{2+}$  muốn tạo kết tủa với ion  $\text{SO}_4^{2-}$  thì nồng độ của chúng trong dung dịch phải tương đối lớn so với  $\text{Pb}^{2+}$  tạo kết tủa  $\text{PbSO}_4$  - độ tan  $\text{PbSO}_4$  là 0,00015 mol/ L.



### 2. 2. 2. 4. Dùng thuốc thử NaOH hay KOH

Các cation nhóm I sẽ phản ứng với thuốc thử tạo thành các hiđrôxit kết tủa màu trắng  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  nhưng tính chất của các hiđrôxit này có khác nhau.  $\text{AgOH}$  và  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$  rất không bền, bị phân hủy ngay

sau khi tạo thành và cho ra các oxit tương ứng  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , còn  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  thì lại tan trong kiềm dư.



$\text{AgOH}$  bị phân hủy rất nhanh.  $2 \text{AgOH} = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow \text{màu đen} + \text{H}_2\text{O}$

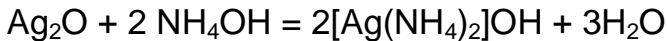
$\text{Ag}_2\text{O}$  không tan trong kiềm dư, nhưng dễ tan trong  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  và bị ánh sáng phân hủy thành  $\text{Ag}$  kim loại.

### 2. 2. 2. 5. Dùng thuốc thử là dung dịch $\text{NH}_3$

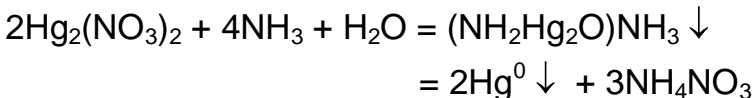
Dung dịch  $\text{NH}_3$  phản ứng với các cation nhóm I hoàn toàn khác nhau



Kết tủa  $\text{Ag}_2\text{O}$  tan trong thuốc thử dư:



Các muối thủy ngân tác dụng với dung dịch  $\text{NH}_3$  tạo thành kết tủa mecuamoni trắng và  $\text{Hg}$  kim loại ở dạng bột màu đen

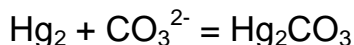
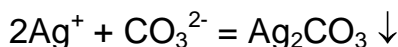


Amoniăc tác dụng với  $\text{Pb}^{2+}$  tạo thành kết tủa muối baz không tan trong thuốc thử dư:

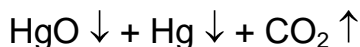


### 2. 2. 2. 6. Dùng thuốc thử $\text{Na}_2\text{CO}_3$ hay $\text{K}_2\text{CO}_3$

Các cation nhóm I sẽ phản ứng với thuốc thử tạo kết tủa bạc cacbonat, chì cacbonat baz; thủy ngân cacbonat không bền bị phân hủy thành  $\text{HgO}$  và  $\text{Hg}$ :



Nhưng  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  không bền bị phân hủy ngay:



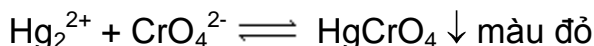
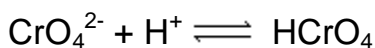
### 2. 2. 2. 7. Dùng thuốc thử $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Các cation nhóm I tạo thành những kết tủa có màu sắc và tính chất khác nhau:



Phản ứng này tiến hành trong môi trường trung tính (pH = 7). Vì:

- Trong môi trường kiềm sẽ tách kết tủa đen  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- Trong môi trường amôniac kết tủa không tạo thành do  $\text{Ag}^+$  sẽ đi vào phức  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]_2^+$ .
- Trong môi trường acid, chẳng hạn, acid axetic sẽ tạo thành kết tủa bạc đicromat ( $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), trong môi trường acid mạnh kết tủa không tạo thành do cân bằng:

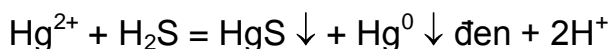


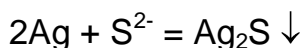
(Kết tủa này khó tan trong acid nitric)



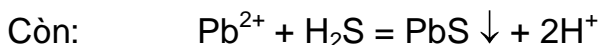
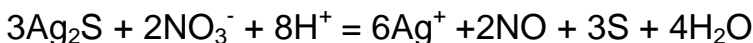
### 2. 2. 2. 8. Dùng thuốc thử là dung dịch $\text{H}_2\text{S}$ :

- Trong môi trường acid loãng,  $\text{H}_2\text{S}$  phản ứng với các cation nhóm 1 tạo thành các kết tủa sunfua, đặc biệt  $\text{Hg}_2^{2+}$  trước hết bị oxi hóa- khử thành  $\text{Hg}^{2+}$  và  $\text{Hg}^0$ , rồi sau đó  $\text{Hg}^{2+}$  mới phản ứng với  $\text{S}^{2-}$  tạo thành  $\text{HgS}$ .





$\text{Ag}_2\text{S}$  không tan trong  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nhưng tan trong  $\text{HNO}_3$  loãng nóng:



Phản ứng này tương đối nhạy nên thường dùng để tìm chì. Lượng tối thiểu để tìm thấy chì là 2gama chì, độ loãng tới hạn là  $1: 3 \cdot 10^{-5}$

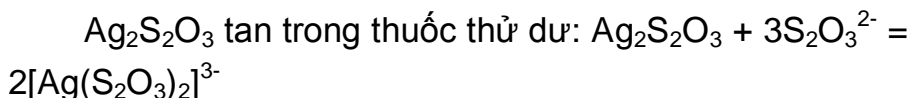
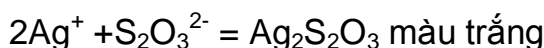
$\text{PbS}$  không tan trong  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nhưng tan trong  $\text{HNO}_3$  loãng khi nóng.

- Trong  $\text{HNO}_3$  đặc,  $\text{PbS}$  cũng tan nhưng đồng thời  $\text{S}^{2-}$  bị ôxi hóa thành  $\text{SO}_4^{2-}$ , do đó có kết tủa  $\text{PbSO}_4$

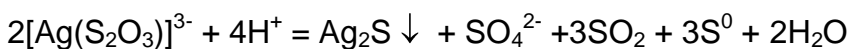
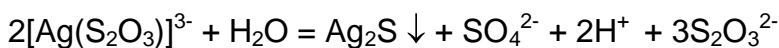


### 2. 2. 2. 9. Dùng thuốc thử $\text{Na}_2\text{SO}_3$

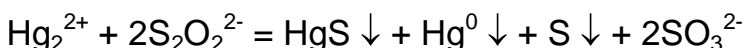
Các cation nhóm I phản ứng với thuốc thử trong môi trường trung tính đều cho kết tủa: kết tủa đó dần dần chuyển thành kết tủa sunfat màu đen:

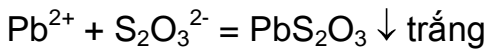


Đun nóng hoặc acid hóa dung dịch thì phức này bị phân hủy tạo thành  $\text{Ag}_2\text{S}$ :

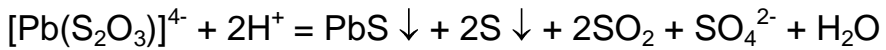
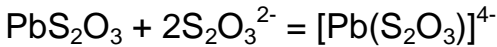


Với  $\text{Hg}_2^{2+}$  tác dụng với  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  trong môi trường acid cũng cho  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}^0$  và  $\text{S}$  kết tủa:





Kết tủa này cũng tan trong thuốc thử dư tạo thành anion phức  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{4-}$  và phức chất này cũng bị acid phân hủy khi đun nóng:

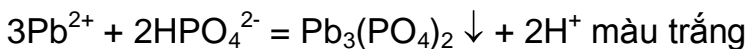


### 2. 2. 2. 10. Dùng thuốc thử $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

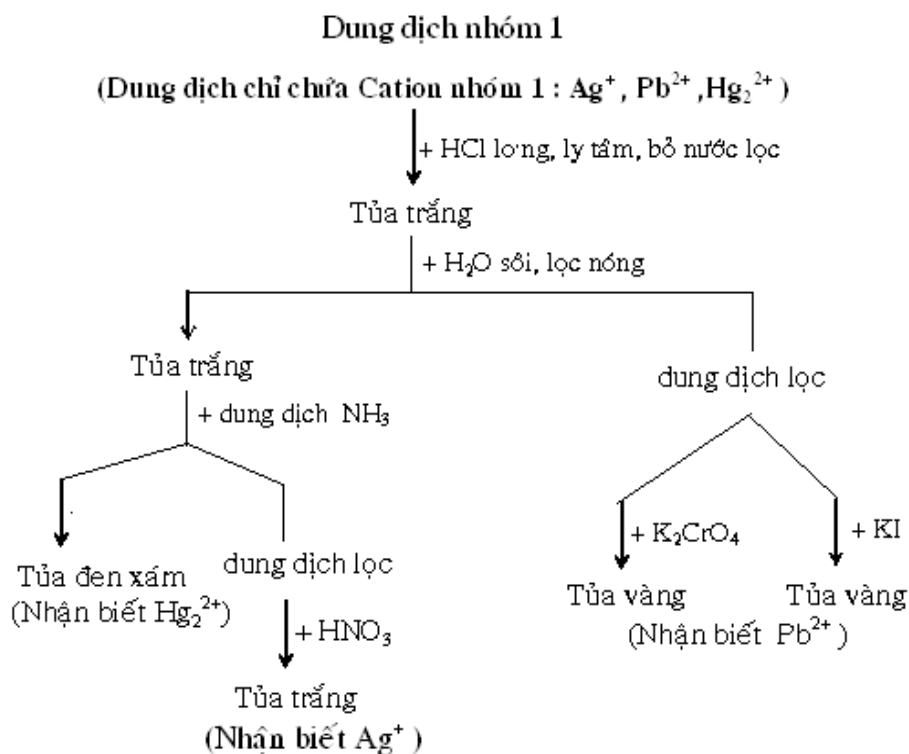
Các cation nhóm 1 phản ứng với thuốc thử trong môi trường trung tính tạo các kết tủa photphat:



$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  tan trong  $\text{HNO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



### 2.2.3. Phân tích hệ thống cation nhóm 1



Hình 2.3. Sơ đồ phân tích dung dịch cation nhóm I

# THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 1

## BÀI THỰC HÀNH

### ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 1: $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$

#### I. CHUẨN BỊ

##### 1. Dụng cụ

- |                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| – 6 Ống nghiệm trung | – 1 Pipet 10mL    |
| – 1 Kẹp ống nghiệm   | – 1 Cân phân tích |
|                      | – 3 Ống nhỏ giọt  |

##### 2. Hóa chất

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| – $\text{HNO}_3$ 6N           | – KBr 0,1N                                  |
| – HCl 6N                      | – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N    |
| – $\text{NH}_4\text{OH}$ 2N   | – $\text{NaHPO}_4$ 0,1N                     |
| – NaOH 2N                     | – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,1N |
| – $\text{CH}_3\text{COOH}$ 2N | – KSCN 0,1N                                 |
| – $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 5% | – NaOH 5N                                   |
| – KCN 0,1N                    | – HCl 0,1N                                  |
| – KI 0,1N                     | – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1N             |
| – HCl 2N                      | – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 0,1N        |
| – Lá Cu                       |   |

#### I. ĐỊNH TÍNH $\text{Ag}^+$ (dung dịch mẫu pha từ dung dịch $\text{AgNO}_3$ 0,1N)

##### Thí nghiệm 1

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu+ 3 giọt HCl 6N. Quan sát hiện tượng

- Ly tâm để lấy tủa. Thêm từng giọt NaOH 2N vào tủa. Quan sát hiện tượng.
- Thêm vài giọt HNO<sub>3</sub> 6N vào. Quan sát hiện tượng

### **CÂU HỎI**

1. Hãy viết các phương trình phản ứng xảy ra?
2. Có thể dung dịch HCl bằng dung dịch NaCl có được không? Giải thích?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu+ từng giọt NaOH 2N hoặc CH<sub>3</sub>COOH 2N (tùy theo môi trường của dung dịch đầu) để chỉnh về pH = 7. Thêm 5 giọt dung dịch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5% Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa thêm từng giọt NaOH 2N vào tủa đã gạn lấy nước. Quan sát hiện tượng

### **CÂU HỎI**

1. Tại sao phải chỉnh pH của dung dịch mẫu ở pH = 7?
2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra?

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + 2giọt KI 0,1N. Quan sát hiện tượng.
- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm khác + 2giọt KBr 0,1N. Quan sát hiện tượng.
- Gạn lấy kết tủa ở hai ống nghiệm trên, nhỏ vào cả 2 ống chứa kết tủa 5 giọt NH<sub>4</sub>OH 2N. So sánh hiện tượng ở hai ống nghiệm.
- Làm lại thí nghiệm và thay NH<sub>4</sub>OH bằng dung dịch KCN 0,1N → quan sát hiện tượng.



- Làm lại thí nghiệm và thay  $\text{NH}_4\text{OH}$  bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N → quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm?
2. So sánh khả năng tan của cả 2 kết tủa trong  $\text{NH}_4\text{OH}$  và trong  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

### **Thí nghiệm 4**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung. Thêm từng giọt  $\text{NaOH}$  2N. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa + thêm từng giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N. Quan sát hiện tượng.
- Làm lại thí nghiệm, nhưng thay  $\text{NH}_4\text{OH}$  bằng  $\text{HNO}_3$  6N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra?
2. Sản phẩm của dung dịch  $\text{Ag}^+$  với  $\text{NaOH}$  vừa tan được trong dung dịch  $\text{NH}_3$ , vừa tan trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  nên chúng có phải là hợp chất lưỡng tính không?

### **Thí nghiệm 5**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + cho từng giọt  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng.
- Gạn lấy kết tủa + từng giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?
2. Nếu thay dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  2N thì có thay đổi hiện tượng không?  
Giải thích

### **Thí nghiệm 6**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + cho từng giọt  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,1N. Quan sát hiện tượng
- Gạn kết tủa + 5 giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N đun sôi. Quan sát hiện tượng

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?
2. Nếu thay dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  2N thì có thay đổi hiện tượng không?  
Giải thích

### **Thí nghiệm 7**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 2giọt  $\text{KSCN}$  0,1N. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục cho từng giọt  $\text{KSCN}$  đến dư. Quan sát hiện tượng

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?
2. Dự đoán khả năng tạo tủa của  $\text{Ag}^+$  với dung dịch  $\text{CN}^-$  và  $\text{SCN}^-$  ?

## **III. ĐỊNH TÍNH $\text{Pb}^{2+}$ (dung dịch mẫu pha từ dung dịch $\text{Pb}(\text{CHCOO})_2$ 0,1N)**

### **Thí nghiệm 1**

- Lấy 2 giọt dung dịch mẫu+ 2–3 giọt  $\text{NaOH}$  2N →

xuất hiện tủa màu trắng

- Gạn kết tủa + từng giọt NaOH 2N đến dư. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?
2. Nếu thay NaOH bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  thì có thay đổi hiện tượng không?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N + 5 giọt dung dịch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục thêm 5 giọt NaOH 2N + đun nóng, quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?
2. Nêu tác dụng của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trong phản ứng?

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch HCl 6N. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục cho thêm 5 giọt  $\text{H}_2\text{O}$  + đun nóng. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?
2. Có thể dung dịch HCl bằng dung dịch gì mà không làm thay đổi hiện tượng đã xảy ra?
3. Dùng HCl đậm đặc thì có thay đổi hiện tượng không? Giải thích?

### **Thí nghiệm 4**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 2 giọt dung dịch KI

- 0,1N. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục cho thêm lượng dư thuốc thử. Quan sát hiện tượng
  - Làm lại thí nghiệm nhưng không cho dư thuốc thử mà đun sôi dung dịch. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra? Giải thích
2. Cơ chế của 2 hiện tượng ở 2 ống này như thế nào?

### **Thí nghiệm 5**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 3giọt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa + 5 giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng?
2. Nếu thay  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  thì có thay đổi hiện tượng không? Giải thích?

### **Thí nghiệm 6**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + 2 giọt  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng?

## **IV. ĐỊNH TÍNH $\text{Hg}_2^{2+}$ ( dung dịch mẫu pha từ dung dịch $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,1N)**

### **Thí nghiệm 1**

- Lấy 3 giọt dung dịch đầu + 3 giọt dung dịch HCl 2N. Quan sát hiện tượng
- Thêm vào kết tủa 5 giọt  $\text{NH}_3$  2N. Quan sát hiện tượng
- Thêm tiếp 5 giọt  $\text{HNO}_3$  đđ. Quan sát hiện tượng.
- Lặp lại thí nghiệm nhưng thay  $\text{NH}_3$  bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  2N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng?
2. Hiện tượng gì xảy ra khi cho  $\text{NH}_3$  2N vào kết tủa? Giải thích?
3. Hiện tượng gì xảy ra khi cho  $\text{HNO}_3$  2N vào kết tủa? Giải thích?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 3 giọt dung dịch đầu + từng giọt dung dịch KI 0,1N. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục thêm dung dịch KI 0,1N, vừa thêm vừa lắc. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng? Màu sắc?
2. Khi tiếp tục thêm dung dịch KI tới dư thì hiện tượng thay đổi như thế nào? Giải thích?

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm
- Thêm 5 giọt NaOH 2N. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa +5  $\text{HNO}_3$  đđ. Quan sát hiện tượng.

## CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng? Màu sắc?
2. Khi thêm dung dịch  $\text{HNO}_3$  đã thì hiện tượng thay đổi như thế nào? Giải thích?

## Thí nghiệm 4

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm
- Thêm 3 giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N
- Quan sát hiện tượng.

## CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng? Giải thích hiện tượng?

## Thí nghiệm 5

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm
- Thêm 3 giọt  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%. Quan sát kết tủa.

## CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng? Giải thích hiện tượng?

## Thí nghiệm 6

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm
- Cho thêm một miếng Cu nhỏ. Quan sát hiện tượng.

## CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng? Giải thích hiện tượng?

## V. ĐỊNH TÍNH HỆ THỐNG HỖN HỢP

### Thí nghiệm

Dung dịch mẫu là hỗn hợp gồm:  $\text{Ag}^+$  và  $\text{Pb}^{2+}$  được pha với nồng độ 0,1 ÷ 1N. Lấy 10 giọt dung dịch mẫu+

từng giọt dung dịch HCl 6N đến khi ngừng kết tủa, ly tâm thật kỹ, thu được dung dịch lọc (L1) và kết tủa (T1). Rửa T1 bằng nước cất và nhập nước rửa vào (L1) để tìm các Cation nhóm khác. Chia (T1) thành 2 phần:

- Phần 1: (T1) + 2mL nước cất, đun cách thủy khoảng 5 phút, để hơi nguội, ly tâm ngay và nhanh chóng gạn phần dịch lọc qua ống nghiệm khác, cho vào ống nghiệm này 5giọt dung dịch KI 2N hoặc dung dịch  $K_2CrO_4$  5%, thấy có kết tủa vàng, chứng tỏ có ion  $Pb^{2+}$ .
- Phần 2: (T1) + 5 giọt  $NH_3$  2N  $\rightarrow$  tủa tan thành dung dịch (D1.2). Thêm từng giọt  $HNO_3$  2N vào (D1.2), thấy có kết tủa trắng xuất hiện, chứng tỏ có Cation  $Ag^+$ .

## CÂU HỎI

1. Lập sơ đồ phân tích hệ thống Cation nhóm 1?
2. Viết phương trình các phản ứng?

## BÀI TẬP

1. Tính thể tích nước cất cần pha vào:
  - 1.1. 100mL dung dịch HCl 20% ( $d = 1,1g/mL$ ) để thu được dung dịch có nồng độ 5%
  - 1.2. 100g dung dịch  $H_2SO_4$  20% ( $d = 1,12g/mL$ ) để thu được dung dịch có nồng độ 5%
  - 1.3. 100g dung dịch  $NH_3$  2M (có  $d = 1,14g/mL$ ) để thu được dung dịch có nồng độ 1,5M
2. Để pha được dung dịch đệm loại:
  - 2.1. Đệm acid thì phải pha theo tỷ lệ như thế nào về thể tích giữa  $V_1(mL)$  dung dịch  $CH_3COOH$   $C_1^M$  với  $V_2(mL)$  ddịch  $CH_3COONa$   $C_2^M$  ?

2.2. Đệm baz thì phải pha theo tỷ lệ như thế nào về thể tích giữa  $V_1$ (mL) dung dịch  $\text{NH}_3$   $C_1^M$  với  $V_2$  (mL) dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_2^M$ ?



## BÀI 3. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 2

Mã bài: HPT 3

### Giới thiệu

Ngoài dung dịch chứa các ion kim loại nhóm 1, dung dịch chứa các ion kim loại kiềm thổ cũng được phát hiện dễ dàng.

### Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả các tính chất của cation nhóm 2.
2. Phân tích định tính các ion trong nhóm 2.
3. Thực hiện các thí nghiệm làm trong PTN phân tích của trường.

### Nội dung chính

1. Tính chất chung của cation nhóm 2.
2. Thuốc thử của các ion trong nhóm 2.
3. Hóa chất để phân tích ion nhóm 2.
4. Phân tích các ion trong nhóm 2.
5. Xác định các chất sau phân tích.

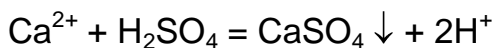
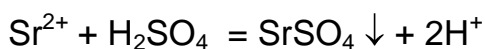
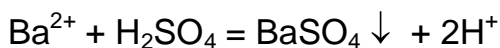
#### 3.1. Đặc tính chung của cation nhóm 2

Nhóm 2 cation gồm:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  là những nguyên tố thuộc nhóm hai trong hệ thống tuần hoàn, chúng có đầy đủ số electron lớp ngoài là 8, đó là cơ sở để chúng có những tính chất định tính gần giống nhau. Hoạt tính hoá học của chúng tăng từ Ca đến Ba. Các ion của chúng trong dung dịch nước đều không giống nhau.

#### 3.2. Thuốc thử chung của cation nhóm 2

##### 3.2.1. Dùng thuốc thử $\text{H}_2\text{SO}_4$ loãng và các muối sunfat

Tạo tinh thể màu trắng



Tất cả các kết tủa  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  và  $\text{CaSO}_4$  không tan trong acid và trong kiềm. Độ tan của chúng trong nước là:

	$\text{BaSO}_4$	$\text{SrSO}_4$	$\text{CaSO}_4$
S (g/L)	0,0025	0,097	2,0
$T_t$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Các muối sunfat tạo thành, trong thực tế không tan, nhưng vì tích số tan của  $\text{CaSO}_4$  là  $9,1 \cdot 10^{-6}$  nên việc kết tủa ion  $\text{Ca}^{2+}$  bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng xảy ra không hoàn toàn. Vì thế để khỏi làm "mất"  $\text{Ca}^{2+}$  trong phân tích cần phải thực hiện phản ứng kiểm tra các ion  $\text{Ca}^{2+}$  sau khi làm kết tủa các cation nhóm này bằng thuốc thử của nhóm hoặc làm kết tủa các cation nhóm này bằng hỗn hợp acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  với etanol.

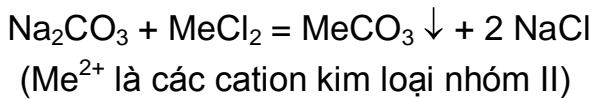
Sau khi tách các cation nhóm I, các cation kim loại kiềm thổ ( $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) và ion  $\text{Pb}^{2+}$  (kết tủa ở nhóm I chưa hết) cho cho phản ứng với thuốc thử  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng để tách các cation nhóm II ra khỏi các cation khác dưới dạng kết tủa sunfat.

Nhưng kết tủa sunfat của các cation nhóm này lại không tan trong các acid cũng như kiềm. Vì vậy để tách và nhận biết từng ion của nhóm này, phải chuyển chúng thành dạng kết tủa cacbonat dễ hòa tan trong các axit, chuyển chúng vào dung dịch. Dựa vào những tính chất hóa học khác nhau của từng ion để tách và nhận biết

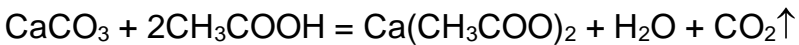
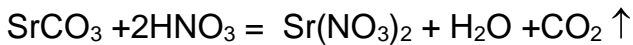
chúng bằng các phản ứng đặc trưng.

### 3.2.2. Dùng thuốc thử $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (hoặc $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )

Tạo kết tủa tinh thể màu trắng.



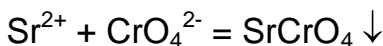
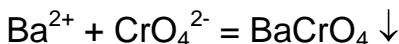
Kết tủa này ít tan trong nước, nhưng tan trong các acid HCl,  $\text{HNO}_3$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Độ tan của các kết tủa  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  và  $\text{CaCO}_3$  trong nước xấp xỉ như nhau ( $6,9 \cdot 10^{-6}$  mol/L;  $T_f \text{CaCO}_3 = 4,8 \cdot 10^{-9}$ )

### 3.2.3. Dùng thuốc thử $\text{K}_2\text{CrO}_4$ tạo tủa với ion $\text{Ba}^{2+}$ và $\text{Sr}^{2+}$

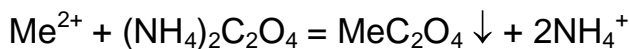
Tạo kết tủa tinh thể màu vàng  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$  ít tan trong nước (độ tan của chúng là  $S(\text{BaCrO}_4) = 1,55 \cdot 10^{-5}$  g/mol/L;  $S(\text{SrCrO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-4}$  g/mol/L).



Nếu đun nóng dung dịch trước khi thêm thuốc thử thì sẽ thu được kết tủa có tinh thể lớn dễ lọc.

$\text{Ca}^{2+}$  không tạo được kết tủa với  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  vì cromat canxi tan nhiều trong nước ( $S \text{CaCrO}_4 = 1,15$  g/mol/L)

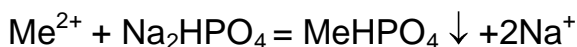
### 3.2.4. Dùng thuốc thử $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ tạo kết tủa oxalat tinh thể màu trắng



$\text{MeC}_2\text{O}_4$  tan trong các acid HCl,  $\text{HNO}_3$ , riêng  $\text{BaC}_2\text{O}_4$

và  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  tan được cả trong acid axetic, nhưng  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  thì không tan.

### **3.2. 5. Dùng thuốc thử $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tạo thành kết tủa màu trắng**



Kết tủa  $\text{MeHPO}_4$  tan trong các acid  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  và cả trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Muối photphat cũng tạo thành kết tủa với hầu hết các cation kim loại nhóm II.

### **3.2.6. Dùng thuốc thử $\text{NaOH}$ ( $\text{KOH}$ ) đặc tạo $\text{Me}(\text{OH})_2$ kết tủa**

Độ tan của hydroxit các kim loại kiềm thổ tương đối lớn (  $S \text{Ba}(\text{OH})_2 = 0,190\text{g mol/L}$ ;  $S \text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,0179\text{ g mol/L}$ ) đặc biệt là khi có mặt ion  $\text{NH}_4^+$ , cho nên phản ứng này không được sử dụng trong phân tích.

### **3.2. 7. Thử màu lửa:**

Đây là phản ứng khá đặc trưng của để nhận ra các cation nhóm II.

#### **Kỹ thuật phân tích**

Dùng đũa thủy tinh gắn sẵn sợi dây bạch kim sạch, chấm vào tinh thể muối kim loại kiềm thổ, rồi đem đốt trên ngọn lửa không màu, màu ngọn lửa sẽ bị thay đổi tùy theo ion có trong mẫu muối: muối can xi có màu gạch đỏ; muối strônti sẽ có màu đỏ cacmin; muối bari sẽ có màu vàng lục.

## **3.3. Hoá chất phân tích nhóm 2**

### **3.3.1. Với ion $\text{Ba}^{2+}$**

- Dùng thuốc thử dung dịch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : tạo kết tủa màu vàng  $\text{BaCrO}_4$ . Kết tủa này không tan trong

dung dịch NaOH

- Dùng thuốc thử Wohlers: Trong môi trường  $\text{KMnO}_4$ , ion  $\text{Ba}^{2+}$  tác dụng với dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M tạo kết tủa  $\text{BaSO}_4$  màu trắng, tuy nhiên thực tế chỉ thấy kết tủa màu tím hồng trong dung dịch. Đó là do kết tủa này có tính hấp thụ màu của dung dịch thuốc tím  $\text{KMnO}_4$ . Khi dùng  $\text{H}_2\text{O}_2$  để khử màu tím của dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thì màu hồng của  $\text{BaSO}_4$  đã hấp thụ vẫn giữ nguyên

### 3.3.2. Với ion $\text{Ca}^{2+}$

Dùng thuốc thử  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  tạo kết tủa màu trắng của  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Kết tủa này không tan trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Chú ý rằng các ion  $\text{Ba}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  cũng tạo được kết tủa màu trắng với ion oxalat  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , nên khi dùng thuốc thử này để tìm ion  $\text{Ca}^{2+}$  thì phải loại các ion  $\text{Ba}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  ra trước

## Phân tích hệ thống nhóm 2 Cation

Bảng 3.1 Xây dựng quy trình hệ thống phân tích cation nhóm 2

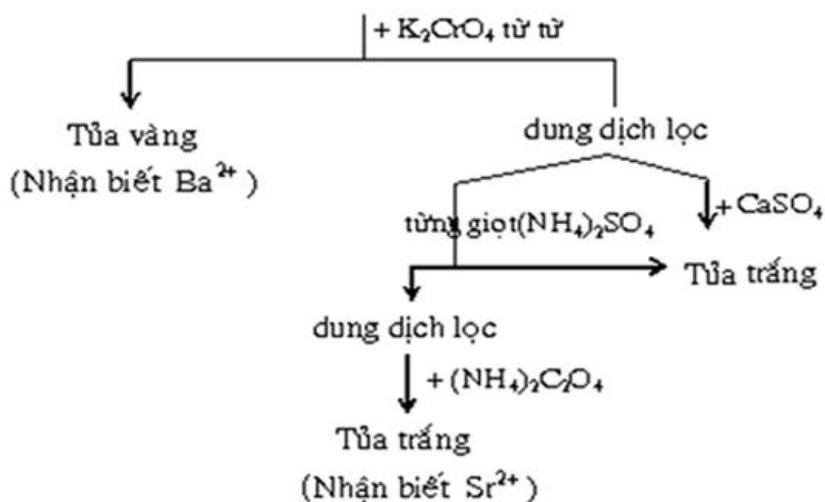
1. Thêm $\text{CH}_3\text{COOH}$ và $\text{CrO}_4^{2-}$ vào dung dịch thử, tách ly tâm. Kiểm tra sự kết tủa hoàn toàn của $\text{Ba}^{2+}$	
2. Kết tủa (I) là $\text{BaCrO}_4$	3. Nước ly tâm (I) chứa các cation $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$
	4. Làm kết tủa các cation $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ bằng $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH > 10)

	<p>5. Rửa kết tủa (II) <math>\text{SrCO}_3</math>, <math>\text{CaCO}_3</math> bằng nước và hoà tan trong <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>.</p> <p>7. Nước ly tâm (III): <math>(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}</math> và <math>(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}</math>. Tìm các cation <math>\text{Sr}^{2+}</math> bằng dung dịch bão hoà <math>\text{CaSO}_4</math> khi đun nóng và tách <math>\text{Sr}^{2+}</math> bằng <math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math></p>	<p>6. Nước ly tâm (II) không nghiên cứu</p> <p>9. Nước ly tâm (IV): <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math> dư. Tìm cation <math>\text{Ca}^{2+}</math> bằng <math>(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4</math></p>
	<p>8. Kết tủa (III) là <math>\text{SrSO}_4</math>. Kiểm tra <math>\text{Sr}^{2+}</math> trên ngọn lửa, trước đó cần chuyển nó thành các hợp chất dễ bay hơi.</p>	<p>4</p>

Xây dựng quy trình hệ thống phân tích cation nhóm 2:(dạng nhánh cây)

## Dung dịch nhóm 2

(Dung dịch chỉ chứa các ion :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ )



Hình 3.1. Sơ đồ phân tích dung dịch cation nhóm II

## THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM II

### BÀI THỰC HÀNH

#### ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM II: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$

#### I. CHUẨN BỊ

##### 1. Dụng cụ

- |                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| – 6 Ống nghiệm trung | – 1 Pipet 5mL     |
| – 1 Kẹp ống nghiệm   | – 1 Pipet 10mL    |
| – 3 Ống nhỏ giọt     | – 1 Cân phân tích |

## 2. Hóa chất

- |  |   |
|--|---|
| – CH <sub>3</sub> COOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl<br>đều 2N | – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>0,1N |
| – K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 5%                                   | – Rượu etylic   |
| – Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,1N                                | – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,1N               |
| – K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] bão hòa                        | – Đệm pH = 9  |
| – CaSO <sub>4</sub> bão hòa  |   |

## II. ĐỊNH TÍNH Ca<sup>2+</sup>

### Thí nghiệm 1

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 2N (dùng giấy pH để điều chỉnh pH của dung dịch < 7) + 5 giọt dung dịch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1N + đun nóng.
- Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng giải thích hiện tượng? Nêu vai trò của CH<sub>3</sub>COOH và việc phải đun nóng trong phản ứng?
2. Nếu thay CH<sub>3</sub>COOH bằng dung dịch NH<sub>3</sub> 0,05N thì có thay đổi gì không?

### Thí nghiệm 2

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N + 2 giọt rượu Etylic
- Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng và giải thích vai trò của C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trong phản ứng?



### Thí nghiệm 3

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,1N. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa + từng giọt HCl 2N. Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng?
2. Khi thay HCl bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  thì hiện tượng có thay đổi không?

### Thí nghiệm 4

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch đệm pH = 9 (pha từ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{NH}_3$ ).
- Đun nóng + 3 giọt  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bão hòa mới pha. Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng.
2. Tại sao lại sử dụng dung dịch đệm pH = 9?
3. Thuốc thử  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  có được dùng để nhận biết  $\text{Ca}^{2+}$  trong hỗn hợp dung dịch Cation nhóm 2 không?

### Thí nghiệm 5

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 2 giọt NaOH 0,1N (cho vào thật nhẹ nhàng tránh gây kết tủa) + Thêm 1 giọt thuốc thử Murexit 1%. Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?
2. Nêu vai trò của NaOH trong phản ứng?

### III. ĐỊNH TÍNH $\text{Ba}^{2+}$ (mẫu được pha từ dung dịch $\text{BaCl}_2$ 0,1N)

#### Thí nghiệm 1

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Quan sát hiện tượng
- Thêm 1 giọt HCl đđ + 3 giọt  $\text{HNO}_3$  đậm đặc. Quan sát kết tủa.

#### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng?
2. Có thể thay dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng chất có gốc  $\text{SO}_4^{2-}$  thì hiện tượng có thay đổi không? Giải thích

#### Thí nghiệm 2

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N + Thêm 5 giọt dung dịch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5% + đun nhẹ. Quan sát hiện tượng

#### CÂU HỎI

1. Viết phương trình phản ứng? Và nêu vai trò của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trong phản ứng?
2. Ion  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  có gây cản trở cho phản ứng này không? Giải thích

#### Thí nghiệm 3

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + cho thêm 3 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,1N. Quan sát hiện tượng - Gạn lấy kết tủa + từng giọt HCl 2N. Quan sát hiện tượng.

#### CÂU HỎI

1. Viết các phương trình phản ứng và giải thích?

2. Nếu thay dung dịch HCl bằng cách sục khí  $\text{CO}_2$  vào dung dịch thì có làm thay đổi hiện tượng không?

#### **Thí nghiệm 4**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + thêm 3 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng.
- Gạn lấy kết tủa + 3 giọt HCl 2N. Quan sát hiện tượng.

#### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng để giải thích?

#### **Thí nghiệm 5**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + thêm 3 giọt dung dịch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa + 3 giọt HCl 2N. Quan sát hiện tượng.
- Lặp lại thí nghiệm trên nhưng thay HCl bằng dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N. Quan sát hiện tượng.

#### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng đã xảy ra?
2. Các ion  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  có gây ảnh hưởng cho phản ứng này hay không?

#### **IV. ĐỊNH TÍNH $\text{Sr}^{2+}$ (dung dịch mẫu pha từ dung dịch $\text{SrCl}_2$ 0,1N)**

##### **Thí nghiệm 1**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + thêm 5 giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N Quan sát hiện

tượng

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 5 giọt dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + thêm 5 giọt dung dịch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%, đun nhẹ. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa + 5 giọt  $\text{CH}_3\text{COONa}$  2N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?
2. Hãy kết luận gì về sự khác biệt giữa  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  trong phản ứng với  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + 5 giọt  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,1N + đun nóng. Quan sát hiện tượng
- Gạn lấy kết tủa +  $\text{HCl}$  2N. Quan sát hiện tượng
- Lặp lại thí nghiệm nhưng thay  $\text{HCl}$  bằng  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?

### **Thí nghiệm 4**

- Lấy vào ống nghiệm 5 giọt dung dịch nước thạch cao (dung dịch  $\text{CaSO}_4$  bão hòa) + thêm từng giọt dung dịch mẫu. Để yên một thời gian. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra?

## V. ĐỊNH TÍNH HỆ THỐNG HỖN HỢP

### 1. Định tính hỗn hợp nhóm 2 cation

Dung dịch mẫu là hỗn hợp  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  được pha với nồng độ 0,1-1N

Lấy 5 giọt dung dịch mẫu vào ống nghiệm + 5 giọt dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , đun nhẹ, thêm từng giọt  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  10% → kết tủa vàng ( $\text{BaCrO}_4 \downarrow$ , vì tích số tan của  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  lần lượt là: 4,44 - 3,15 - 9,93 )  
→ chứng tỏ có  $\text{Ba}^{2+}$

Ly tâm lấy dung dịch chia làm 2 phần:

- Phần 1 + 5 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  bão hoà. Đun cách thủy 7 – 8 phút → xuất hiện tủa trắng của  $\text{SrSO}_4$ . Ly tâm bỏ kết tủa thêm vào dung dịch 5 giọt  $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$  0,5M thì có kết tủa trắng  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  không tan trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  → Chứng tỏ có  $\text{Ca}^{2+}$
- Phần 2 + 5 giọt  $\text{CaSO}_4$  bão hoà → kết tủa trắng xuất hiện. Chứng tỏ có  $\text{Sr}^{2+}$

### 2. Định tính hỗn hợp 2 nhóm Cation 1 và 2

Dùng dung dịch mẫu là hỗn hợp các ion  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  được pha với nồng độ từ 0,1N ÷ 1N

Lấy 10 giọt dung dịch mẫu + từng giọt dung dịch HCl 6N đến khi ngừng kết tủa, ly tâm thật kỹ, thu được dung dịch lọc (L1) và kết tủa (T1).

Phần tủa (T1) được xử lý để phát hiện các Cation nhóm 1.

Phần dung dịch lọc (L1) được xử lý để phát hiện

cation nhóm 2.

### **Phần tửa (T1)**

Được chia thành 2 phần:

- Phần 1: (T1) + 2mL nước cất, đun cách thủy khoảng 5 phút, để hơi nguội, ly tâm ngay và nhanh chóng gạn phần dịch lọc qua ống nghiệm khác, cho vào ống nghiệm này 5 giọt dung dịch KI 2N hoặc dung dịch  $K_2CrO_4$  5%, thấy có kết tửa vàng, chứng tỏ có ion  $Pb^{2+}$ .
- Phần 2: (T1) + 5 giọt  $NH_3$  2N → tửa tan thành dung dịch (D1.2). Thêm từng giọt  $HNO_3$  2N vào (D1.2), thấy có kết tửa trắng xuất hiện, chứng tỏ có Cation  $Ag^+$ .

### **Phần dung dịch lọc (L1)**

Thêm 3 giọt rượu Etylic + từng giọt  $H_2SO_4$  6N cho đến khi tửa được tạo ra hoàn toàn (thì thêm 1 giọt  $H_2SO_4$  nữa). Li tâm, thu được tửa, gạn cẩn thận (đừng để mất tửa).

- Cho 7 –8 giọt  $Na_2CO_3$  bão hòa vào tửa (T2) để chuyển thành tửa Cacbonat (khi cho  $Na_2CO_3$  bão hòa vào nhớ lấy đũa thủy tinh khuấy cho tửa tan ra, đem li tâm. Lặp lại thao tác trên ít nhất 3 lần (nhớ gạn tửa cẩn thận). Cuối cùng hoà tan tửa trong  $CH_3COOH$  2N (thêm từng giọt dung dịch acid để tửa phải tan hết). Đun sôi dung dịch rồi thêm 2 –3 giọt  $K_2Cr_2O_7$  10% (1N) cho đến khi dung dịch có kết tửa vàng → chứng tỏ có  $Ba^{2+}$  (Ghi chú: Nếu có lẫn  $Pb^{2+}$  thì cũng có

tủa  $\text{PbCrO}_4$  vàng. Nhưng tủa này sẽ tan trong  $\text{NaOH}$  2N)

- Li tâm bỏ hết tủa  $\text{BaCrO}_4$ , giữ lấy dung dịch lọc (có màu hồng da cam) + 5 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bão hoà. Đun cách thủy 7 –8 phút, tủa xuất hiện chứng tỏ có  $\text{Sr}^{2+}$
- Li tâm bỏ kết tủa thêm vào dung dịch 5 giọt  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  0,5M thì có kết tủa trắng không tan trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  → chứng tỏ có  $\text{Ca}^{2+}$

### CÂU HỎI

1. Lập sơ đồ phân tích hệ thống hỗn hợp Cation nhóm 1 và 2?
2. Viết phương trình các phản ứng?

### BÀI TẬP

1. Khi trộn 100mL dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-4}\text{M}$  với 400mL dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-4}\text{M}$  thì có kết tủa tạo thành không ? Biết tích số tan (T) của  $\text{PbSO}_4=10^{-7,8}$ .
2. Biện luận các giá trị a và b để khi pha  $V_1\text{mL}$  dung dịch  $\text{BaCl}_2$  nồng độ 2a (M) với  $V_2$  mL dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ 2b(M) thì:
  - 2.1. Dung dịch thu được không có tủa  $\text{BaSO}_4$  hình thành
  - 2.2. Dung dịch thu được có tủa  $\text{BaSO}_4$  tạo ra

## BÀI 4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 3

Mã bài: HPT 4

### Giới thiệu

Tiếp tục việc khảo sát định tính các ion kim loại nhóm 1, 2 là các ion kim loại lưỡng tính cũng được định tính dễ dàng theo đúng kỹ thuật phân tích.

### Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả các tính chất chung của cation nhóm 3.
2. Mô tả tính chất các ion trong nhóm.
3. Phân tích các ion trong nhóm 3.

### Nội dung chính

1. Tính chất của cation nhóm 3.
2. Thuốc thử chung của các ion trong nhóm.
3. Hóa chất để phân tích ion nhóm.
4. Cách phân tích định tính

#### 4. 1. Đặc tính chung của cation nhóm:

Cation nhóm 3 gồm  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  tương ứng với những nguyên tố là những kim loại lưỡng tính, khi tác dụng với dung dịch kiềm tạo thành các hydroxyt lưỡng tính kết tủa. Các kết tủa này tan trong dung dịch kiềm đặc dư.

Nhôm đứng ở phía đầu chu kỳ III của hệ thống tuần hoàn, có lớp sát lớp ngoài cùng và lớp ngoài cùng khi bão hoà gồm 8 electron. Các nguyên tố khác được sắp xếp ở phần giữa của chu kỳ lớn thứ tư, ở chúng có sự điền tiếp các electron vào lớp thứ 3 từ 8 đến 18 electron.



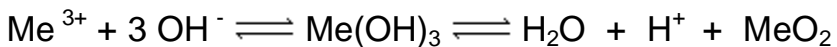
Crôm là nguyên tố chuyển tiếp. Nó đứng ở nửa chu kỳ 4, cuối hàng chẵn và có một số tính chất khác với tất cả các cation còn lại của nhóm này. Nó biểu hiện khả năng tạo phức. Hydroxyt hydrat hoá của crom có những tính chất rất gần với hydroxyt hydrat hoá của nhôm

Kẽm được sắp xếp ở nửa thứ hai của chu kỳ lớn thứ 4 và có lớp sát lớp ngoài là 18 electron. Nhôm và kẽm có số oxy hoá không đổi, còn các nguyên tố còn lại trong nhóm có số oxy hoá thay đổi tùy theo môi trường, vào nhiệt độ...

## 4.2. Thuộc thử chung của cation nhóm

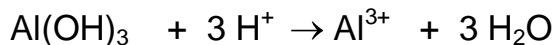
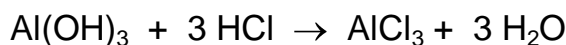
### 4.2. 1. Dùng dung dịch KOH hay NaOH dư

Phản ứng tạo ra các hydroxyt kết tủa. Các hydroxyt của nhóm có tính chất lưỡng tính, tức là chúng vừa có khả năng phân ly trong nước theo kiểu acid lại vừa có khả năng phân ly theo kiểu baz. Hiện tượng phân ly phức tạp này cũng được quan sát đồng thời với khuynh hướng tách phân tử nước.



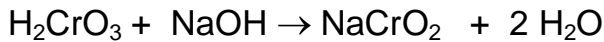
Trong phần thứ nhất tương ứng với sự phân ly  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  trong dung dịch, còn phần cuối phù hợp với sự phân ly của  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Acid đã buộc sự phân ly của hydroxyt theo kiểu acid và kết hợp với ion  $\text{OH}^-$  thành các phân tử nước, thực tế ít phân ly. Do đó cân bằng sẽ chuyển về phía phải.

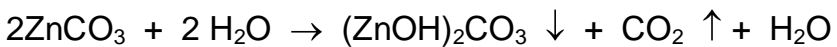
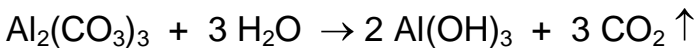
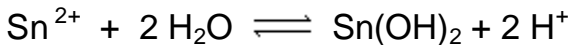


Kiểm mạnh đã buộc sự phân ly của hydroxyt theo

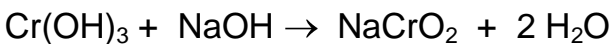
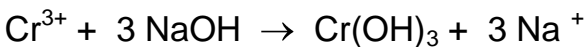
kiểu baz và đồng thời kết hợp với ion  $H^+$  tạo thành nước:



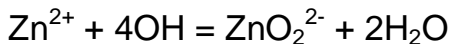
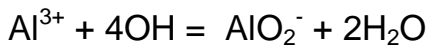
Các Cromit và aluminat bền vững khi nào có mặt của một lượng dư hydroxyt. Đa số muối của các cation nhóm 4 (ở mức độ này hay mức độ khác) đều bị thủy phân, chẳng hạn:



Các hydroxyt NaOH, KOH cùng với các cation nhóm 3 tạo ra các hydroxyt không tan trong thuốc thử dư:



Tính chất chung của các cation nhóm III là chúng đều tạo thành các muối tan trong môi trường kiềm dư, thí dụ:



Dựa trên tính chất này có thể tách các cation nhóm III ra khỏi nhóm khác bằng kiềm dư.

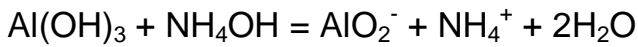
Tuy nhiên, cũng cần nhận xét ngay rằng ion cromit ( $CrO_2^-$ ) thường kết hợp với các cation như  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ... tạo thành những kết tủa khó tan  $Mg(CrO_2)_2$ ,  $Zn(CrO_2)_2$ ,  $Mn(CrO_2)_2$  ... vì vậy để tách  $Cr^{3+}$  cùng với nhóm III, thường dùng kiềm dư và có mặt  $H_2O_2$  để oxi hóa  $Cr^{3+}$  về  $CrO_4^{2-}$



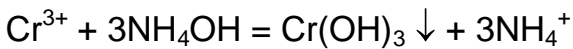
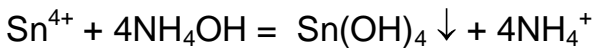
Chính vì vậy cho nên thuốc thử để tách nhóm III là NaOH (hoặc KOH) dư và  $H_2O_2$ .

## 4.2. 2. Dùng thuốc thử dung dịch NH<sub>3</sub>

Amôni hidrôxit (NH<sub>4</sub>OH) tác dụng với các cation nhóm III tạo thành các hidrôxit không tan, nhưng riêng Zn<sup>2+</sup> khi dung dịch NH<sub>3</sub> dư sẽ làm kết tủa này và cả ion này chuyển thành phức amoniacat tan Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>



Al(OH)<sub>3</sub> kết tủa hoàn toàn khi dung dịch có pH ≈ 7 ÷ 8



Cr(OH)<sub>3</sub> tan một ít trong NH<sub>4</sub>OH dư, khi có mặt NH<sub>4</sub>Cl tạo thành muối kép

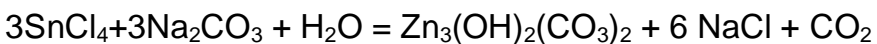
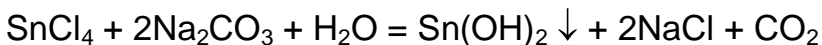
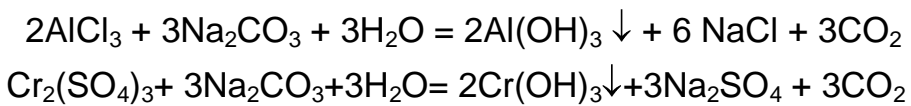
CrCl<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub> màu tím

Zn(OH)<sub>2</sub> tan trong NH<sub>3</sub> dư, nhất là khi trong dung dịch có lẫn muối amôni, tạo thành ion phức kẽm amôniacat Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>:



## 4.2. 3. Dùng Natri hoặc kali cacbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hay K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Tạo thành kết tủa hidrôxit, riêng với ion Zn<sup>2+</sup> tạo thành muối cacbonat bazơ có thành phần phụ thuộc nồng độ dung dịch và nhiệt độ:



Tất cả kết tủa trên đều tan trong kiềm dư, riêng muối

cacbonat baz của kẽm tan được cả trong amoniac và trong muối amoni.

#### 4.2. 4. Dùng thuốc thử Đinatridihidro phôtphat

Tạo thành muối phôtphat khó tan:



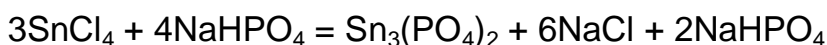
keo màu trắng



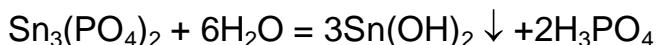
màu lục



Riêng  $\text{Sn}^{2+}$  tạo thành hidroxit:

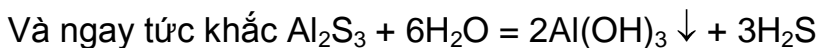
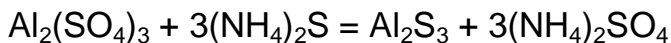
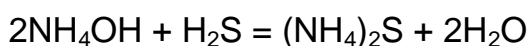


Sau đó  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$  tác dụng hoàn toàn với  $\text{H}_2\text{O}$ :



#### 4.2. 5. Dùng thuốc thử $\text{H}_2\text{S}$ (hoặc dung dịch nước $\text{H}_2\text{S}$ )

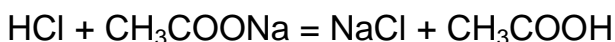
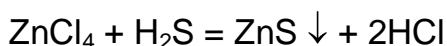
Ion  $\text{Al}^{3+}$  và  $\text{Cr}^{3+}$  trong môi trường trung tính hoặc amoniac thì chỉ tạo thành  $\text{Al}(\text{OH})_3$  và  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  chứ không tạo thành sunfua nhôm và crôm được bởi vì:



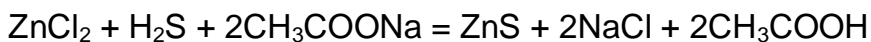
Đối với ion  $\text{Cr}^{3+}$  phản ứng cũng xảy ra tương tự

#### 4.2. 6. Dùng thuốc thử dung dịch $\text{S}^{2-}$

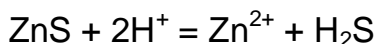
Ion  $\text{Zn}^{2+}$  trong môi trường trung tính, kiềm yếu hoặc có mặt muối axetac natri thì tác dụng với  $\text{H}_2\text{O}$  hay  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  tạo thành kết tủa sunfua kẽm màu trắng:



Hay

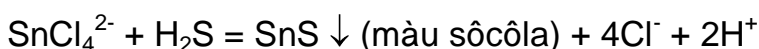


ZnS là kết tủa vô định hình màu trắng, tan trong các acid vô cơ nhưng không tan trong acid axetic NaOH:



Khoảng phản ứng thích hợp nhất để kết tủa ZnS là 1,5 – 3. Để thỏa mãn điều kiện đó, muốn kết tủa hoàn toàn ZnS thường tiến hành trong môi trường formiat có pH = 2.

Ion  $\text{Sn}^{4+}$  và  $\text{Sn}^{2+}$  trong môi trường HCl tác dụng với  $\text{H}_2\text{S}$  tạo thành các sunfua khó tan:



Còn:



### 4.3. Phân tích các ion trong nhóm

#### 4.3.1. Với ion $\text{Al}^{3+}$

Dùng thuốc thử aluminon (còn gọi là acid Aurintricarboxylic, có công thức phân tử là  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ , đó là chất bột màu đỏ nâu, dễ tan trong nước tạo dung dịch màu đỏ có phản ứng trung tính, ít tan trong rượu etylic ngay cả khi được đun nóng, và không tan trong aceton

Trong môi trường  $\text{CH}_3\text{COOH}$  hoặc dung dịch đệm acetat: tạo kết tủa là một phức nội màu hồng đậm. Tùy theo hàm lượng của ion  $\text{Al}^{3+}$  trong dung dịch sẽ có màu đỏ hoặc dung dịch màu đỏ. Phản ứng này rất nhạy, dùng trong định tính để phát hiện ion  $\text{Al}^{3+}$  và trong phân

tích đo màu để định lượng nhôm.

Tuy nhiên Aluninon cũng cho phản ứng tương tự với các muối của Ba, Ca, Sr, La, Ra, Be, Cs, Nd, Zr, Th, Hf, Cr, In, Ga, Fe, Er nhưng với các trị số pH khác nhau. Aluninon tạo kết tủa trắng với các cation của Sb, Bi, Pb, Hg, Ti,  $H_2SiO_3$ .

Dùng thuốc thử dung dịch ( $NH_3 + NH_4Cl$ ): tạo kết tủa  $Al(OH)_3$  màu trắng keo tan trong dung dịch acid cũng như tan trong dung dịch baz, nhưng không tan trong dung dịch  $NH_3$  và dung dịch muối amonium

Dùng thuốc thử dung dịch Alizarin đỏ S ( $C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$ ) và các dẫn xuất của nó đều cho phản ứng màu đặc trưng với ion  $Al^{3+}$  nên được dùng để định tính và định lượng nhôm.

Nó ở dạng hình kim màu da cam vàng hoặc bột màu vàng da cam. Tan trong nước và rượu etylic khi đun nóng, không tan trong các dung môi hữu cơ như benzen, etxăng, clorofom, và tùy vào môi trường mà cho màu tương ứng: trong acid có màu vàng, khi có baz thì chuyển sang màu xanh, nhưng trong dung dịch  $NH_4OH$ , thì nó lại có màu tím

Khi cho alizarin đỏ S tác dụng với ion  $Al^{3+}$  trong môi trường  $NH_4OH$ , nhỏ từ từ  $CH_3COOH$  loãng cho đến mất màu tím, rồi tiếp tục nhỏ thêm lượng  $CH_3COOH$ , thì tạo muối nội phức màu đỏ dạng kết tủa hay dung dịch.

#### **4.3.2. Với ion $Zn^{2+}$**

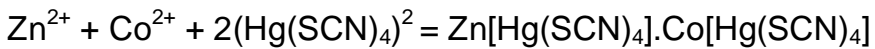
Dùng thuốc thử  $(NH_4)_2 [Hg(SCN)_4]$  (amoni tetrathioxy-anat thủy ngân (II)) trong dung dịch đệm

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  tạo kết tủa màu trắng  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \downarrow$ .

Ion  $\text{Cu}^{2+}$  cũng tác dụng được với  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  tạo thành kết tủa muối phức  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  màu lục.

Nếu trong dung dịch có mặt đồng thời cả hai ion  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cu}^{2+}$  thì chúng sẽ cùng tác dụng với  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  tạo thành kết tủa màu tím có thành phần là  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4].\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Nếu thay ion  $\text{Cu}^{2+}$  bằng ion  $\text{Co}^{2+}$  thì sẽ được kết tủa tinh thể màu lục



Dùng thuốc thử  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : tạo kết tủa màu vàng hung  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

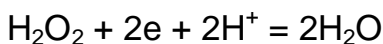
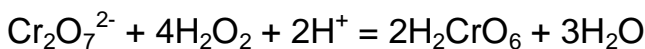
Dùng thuốc thử  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : tạo kết tủa màu trắng  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Dùng thuốc thử dung dịch Montequi A và dung dịch  $\text{CoCl}_2$  0,1% trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ : tạo kết tủa màu của:  $\text{ZnCo}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2$ .

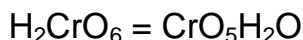
#### 4.3.3. Với ion $\text{Cr}^{3+}$

Dùng thuốc thử  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong môi trường kiềm để oxy hoá  $\text{Cr}^{3+}$  (màu xanh lục) thành  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$  hay  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  có màu vàng hay da cam). Sau đó tìm ion  $\text{Cr}^{6+}$  ở dạng  $\text{CrO}_4^{2-}$  bằng các thuốc thử ( $\text{AgNO}_3$  hay  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  hay  $\text{BaCl}_2$ ). Phản ứng oxi hóa  $\text{Cr}^{3+}$  đến  $\text{CrO}_4^{2-}$  được tiến hành trong môi trường kiềm bằng các chất oxi hóa khác  $\text{H}_2\text{O}_2$  như  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  hoặc trong môi trường acid  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{BiO}$

Nếu cho  $\text{H}_2\text{O}_2$  tác dụng với các ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  hay  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  trong môi trường acid thì sẽ tạo thành acid pecromic  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  (hay peoxit crôm  $\text{CrO}$  có màu xanh tím)

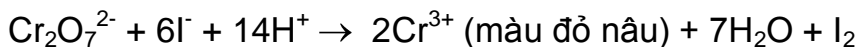


Axit picromic rất không bền trong nước nó phân hủy rất nhanh tạo thành ion  $\text{Cr}^{3+}$  có màu lục và oxi:

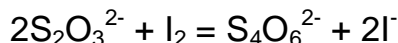


Nhưng chiết nó lên lớp rượu thì nó sẽ tự phân hủy chậm đi, màu xanh tím giữ được lâu hơn và có thể nhận biết được. Đây là phản ứng đặc biệt dùng để nhận biết crôm. Tuy nhiên, khi dùng phản ứng này cần lưu ý đặc biệt đến thứ tự thêm các thuốc thử nếu không sẽ không thu được kết quả.

$\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  là các chất oxi hóa mạnh, có thể dùng các chất khử để khử về  $\text{Cr}^{3+}$  chẳng hạn khi cho chúng tác dụng với KI trong môi trường acid:

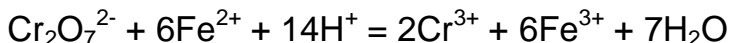


Nếu nhỏ dần dung dịch natri thiosunfat vào thì màu đỏ nâu của dung dịch sẽ biến mất vì có phản ứng:

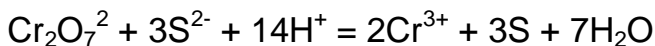


Và khi đó dung dịch có màu lục của ion  $\text{Cr}^{3+}$

Hoặc phản ứng với  $\text{Fe}^{2+}$  trong môi trường acid:



Dùng thuốc thử  $\text{H}_2\text{S}$  hay  $\text{S}_2$  trong môi trường acid:



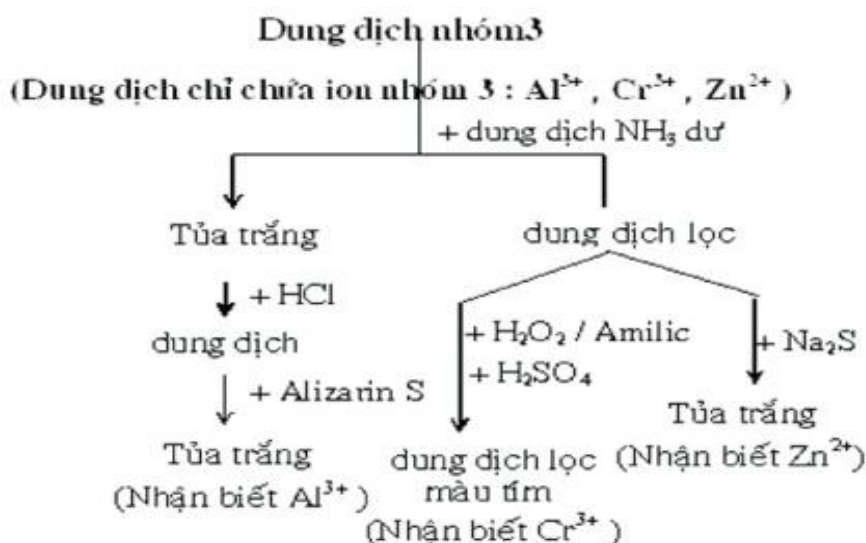
#### 4.3.4. Phân tích hệ thống Cation nhóm 3



**Bảng 4.1 Xây dựng quy trình hệ thống phân tích Cation nhóm 3**

1. Thêm dung dịch $\text{NH}_3$ và $\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch thử, đun nóng, ly tâm		
2. Kết tủa (I) là $\text{Al}(\text{OH})_3$ được xử lý bằng $\text{HCl}$ và xác định $\text{Al}^{3+}$ bằng alizarin hoặc aluminon	3. Nước ly tâm (I) gồm $\text{CrO}_4^{2-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , được trung hoà bằng $\text{CH}_3\text{COOH}$ , thêm dung dịch $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , và quay ly tâm (hoặc lọc)	
	4. Kết tủa (II) hoà tan là $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ trong $\text{CH}_3\text{COOH}$ và xác định $\text{Zn}^{2+}$ bằng dithizon hay vi tinh thể nghiệm	5. Nước ly tâm (II) là $\text{CrO}_4^{2-}$ được tìm dưới dạng $\text{CrO}_5$

Xây dựng hệ thống phân tích cation nhóm 3 theo dạng nhánh cây



Hình 4.1. Sơ đồ phân tích dung dịch cation nhóm III

## THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM III

### BÀI THỰC HÀNH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM III: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$

#### I. CHUẨN BỊ

##### 1. Dụng cụ

- 6 Ống nghiệm trung
- 1 Kẹp ống nghiệm
- 1 Đèn cồn
- 1 Pipet 5mL
- 1 Pipet 10mL
- 1 Cân phân tích

##### 2. Hóa chất

- $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1N
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0.1N
- HCl 6N
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N
- Rượu amylic
- DD pH = 5 (pha từ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )
- $\text{NH}_3$  6N
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  bão hòa
- Aluminon 0,1%
- $\text{H}_2\text{O}_2$  5%
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N
- $\text{AgNO}_3$  0,1

#### I. ĐỊNH TÍNH $\text{Al}^{3+}$

##### Thí nghiệm 1

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm trung + 3 giọt dung dịch  $\text{NH}_3$  6N rồi đun nóng. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục cho 3 giọt dung dịch NaOH 5N, lắc đều dung dịch. Quan sát hiện tượng

- Thêm từng giọt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bão hòa + đun sôi. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Tại sao phải đun sôi dung dịch lúc cho  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Giải thích?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + 3 giọt dung dịch  $\text{NH}_3$  6N + 3 giọt Alizarin + đun sôi kỹ. Quan sát hiện tượng
- Để nguội. Cho vào 3 giọt  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm ?

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + 4 giọt dung dịch đệm acêtat pH= 5.5 + 3 giọt dung dịch Aluminon 0.1%. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Những yếu tố nào có thể ảnh hưởng đến phản ứng này?

## **II. ĐỊNH TÍNH $\text{Cr}^{3+}$ (dung dịch mẫu pha từ dung dịch $\text{CrCl}_3$ 0,1N)**

### **Thí nghiệm 1**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu + 3 giọt dung dịch NaOH 5N + 5 giọt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5% + đun nhẹ. Quan sát hiện tượng
- Tiếp tục thêm 3 giọt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5% + 0.5mL rượu amilic, lắc đều + thêm từng giọt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N vừa thêm vừa lắc. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Giải thích sự có màu ở lớp rượu?

### **Thí nghiệm 2**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu vào ống nghiệm + 3 giọt dung dịch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,1N. Quan sát hiện tượng.
- Thêm 5 giọt CH<sub>3</sub>COOH 2N + lắc nhẹ. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Phản ứng này có điều kiện gì không?
3. Nếu thay CH<sub>3</sub>COOH bằng dung dịch NaOH thì có thay đổi hiện tượng không?

### **Thí nghiệm 3**

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu vào ống nghiệm + 5 giọt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5% + 3 giọt NaOH 5N + đun nhẹ + 5 giọt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N vào dung dịch trên + 3 giọt AgNO<sub>3</sub> 0.1N vào. Quan sát hiện tượng.

### **CÂU HỎI**

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Những yếu tố nào sẽ ảnh hưởng đến phản ứng?

**IV. ĐỊNH TÍNH  $Zn^{2+}$**  (dd mẫu pha từ dung dịch  $ZnCl_2$  0,1N)

### Thí nghiệm 1

- Lấy 3 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + 3 giọt dung dịch HCl 6N + 1 giọt  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,1N. Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?
2. Cho biết các yếu tố ảnh hưởng tác động đến phản ứng.

### Thí nghiệm 2

- Lấy 5 giọt dung dịch mẫu cho vào ống nghiệm + 5 giọt dung dịch  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$  0,1N (còn gọi là thuốc thử Montequi A). Quan sát hiện tượng.

### CÂU HỎI

1. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?

## V. TÁCH CÁC CATION NHÓM 3

### 1. Phân tích hệ thống cation nhóm 3

Dùng dung dịch mẫu là hỗn hợp các ion:  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  được pha với nồng độ từ 0,1N ÷ 1N

Lấy 10 giọt dung dịch mẫu + từng giọt dung dịch  $NH_3$  đặc đến dư, đem ly tâm, thu được dung dịch lọc và tủa màu trắng.

Phần dung dịch lọc đem chia làm hai phần:

- Phần 1 + 5giọt  $H_2O_2$  5% + 3mL rượu Amilic + 5 giọt  $H_2SO_4$  đặc, thật nhẹ và khéo → phần dung dịch rượu sẽ có màu xanh tím → Chứng tỏ có ion  $Cr^{3+}$
- Phần 2 + từng giọt dung dịch  $Na_2S$  cho đến khi xuất hiện tủa trắng → Chứng tỏ có ion  $Zn^{2+}$

Phần tủa trắng + từng giọt HCl đến tan hoàn toàn (kiểm tra pH dung dịch có môi trường kiềm yếu). Thêm vào dung dịch 3 giọt Alizarin, đun nhẹ, xuất hiện tủa màu đỏ da cam hoặc nước sẫm đỏ → Chứng tỏ có ion  $Al^{3+}$

## **2. Phân tích hỗn hợp hệ thống Cation các nhóm 1, 2,**

**3:**

Dùng dung dịch mẫu là hỗn hợp các ion  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  được pha với nồng độ từ 0,1N ÷ 1N

Lấy 10 giọt dung dịch mẫu + từng giọt dung dịch HCl 6N đến khi ngừng kết tủa, ly tâm thật kỹ, thu được dung dịch lọc (L1) và kết tủa (T1).

Phần tủa (T1) được xử lý để phát hiện các Cation nhóm 1.

Phần dung dịch lọc (L1) được xử lý để phát hiện Cation nhóm 2 và 3.

### **Phần tủa (T1)**

Được chia thành 2 phần:

- Phần 1: (T1) + 2mL nước cất, đun cách thủy khoảng 5 phút, để hơi nguội, ly tâm ngay và nhanh chóng gạn phần dịch lọc qua ống nghiệm

khác, cho vào ống nghiệm này 5 giọt dung dịch KI 2N hoặc dung dịch  $K_2CrO_4$  5%, thấy có kết tủa vàng, chứng tỏ có ion  $Pb^{2+}$ .

- Phần 2: (T1) + 5 giọt  $NH_3$  2N  $\rightarrow$  tủa tan thành dung dịch (D1.2). Thêm từng giọt  $HNO_3$  2N vào (D1.2), thấy có kết tủa trắng xuất hiện, chứng tỏ có Cation  $Ag^+$ .

### **Phần dung dịch lọc (L1)**

Thêm 3 giọt rượu Etylic + từng giọt  $H_2SO_4$  6N cho đến khi ngừng tạo tủa (thì thêm 1 giọt  $H_2SO_4$  nữa). Li tâm, thu được tủa (T2) và dung dịch lọc (L2)

Phần tủa (T2) được xử lý để phát hiện các cation nhóm 2.

Phần dung dịch lọc (L2) được xử lý để phát hiện cation nhóm 3.

### **Phần tủa (T2)**

- Cho 7 – 8 giọt  $Na_2CO_3$  bão hòa vào tủa (T2) để chuyển thành tủa Cacbonat (khi cho  $Na_2CO_3$  bão hòa vào nhớ lấy đũa thủy tinh khuấy cho tủa tan ra, đem li tâm. Lặp lại thao tác trên ít nhất 3 lần (Chú ý: gạn tủa cẩn thận). Cuối cùng hoà tan tủa trong  $CH_3COOH$  2N (thêm từng giọt dung dịch acid để tủa phải tan hết). Đun sôi dung dịch rồi thêm 2 – 3 giọt  $K_2Cr_2O_7$  10% (1N) cho đến khi dung dịch có kết tủa vàng  $\rightarrow$  chứng tỏ có  $Ba^{2+}$  (Nếu có lẫn  $Pb^{2+}$  thì cũng có tủa  $PbCrO_4$  vàng. Nhưng tủa này sẽ tan trong  $NaOH$  2N)

- Li tâm bỏ hết tủa  $\text{BaCrO}_4$ , giữ lấy dung dịch lọc (có màu hồng da cam) + 5 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bão hoà. Đun cách thủy 7 –8 phút, tủa xuất hiện chứng tỏ có  $\text{Sr}^{2+}$
- Li tâm bỏ kết tủa thêm vào dung dịch 5 giọt  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  0,5M thì có kết tủa trắng không tan trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  → chứng tỏ có  $\text{Ca}^{2+}$

### **Phần dung dịch lọc (L2)**

Đem cô gần cạn để đuổi rượu Etylic dư, để nguội + 2mL dung dịch  $\text{NaOH}$  10% + 10 giọt  $\text{H}_2\text{O}_2$  6%, lắc trộn đều, đun sôi kỹ, để nguội, ly tâm thật kỹ, gạn cẩn thận phần dung dịch qua một ống nghiệm khác, rửa kết tủa 2 lần bằng nước cất, nhập nước rửa vào ống nghiệm đựng dung dịch (L3).

Dung dịch 3 + 10 giọt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bão hòa, đun sôi kỹ, để nguội, ly tâm, gạn cẩn thận phần dung dịch trong qua ống nghiệm khác, rửa kết tủa 2 lần bằng nước cất, nhập nước rửa vào ống nghiệm thu được dung dịch lọc (L3.1) và tủa (T3.1)

Phần tủa (T3.1) được xử lý để phát hiện  $\text{Al}^{3+}$

Phần dung dịch lọc (L3.1) được xử lý để phát hiện  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Cr}^{3+}$

### **Phần tủa (T3.1)**

Nhỏ từng giọt  $\text{HCl}$  2N vào tủa cho đến khi tủa tan hết + từng giọt  $\text{NH}_3$  6N (dùng giấy pH kiểm tra đến môi trường kiềm yếu) + 3 giọt Alizarin, đun sôi, xuất hiện kết tủa đỏ da cam → chứng tỏ có cation  $\text{Al}^{3+}$ .

### **Phần dung dịch lọc (L3.1)**



Đem (L3.1) chia làm 2 phần:

(Cation Crom III tồn tại ở dạng Cromat, Cation Kẽm II ở dạng phức Moniacat)

- Phần 1: thêm vào 5 giọt  $\text{H}_2\text{O}_2$  5% + 0.5mL rượu Amilic, lắc đều, thêm từng giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N, vừa thêm vừa lắc, lớp rượu sẽ có màu xanh thẫm → chứng tỏ có  $\text{Cr}^{3+}$
- Phần 2: thêm vào 5 giọt dung dịch  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , phản ứng tạo muối nội phức kết tủa màu trắng → chứng tỏ có  $\text{Zn}^{2+}$

### CÂU HỎI

1. Lập sơ đồ phân tích hệ thống hỗn hợp các Cation nhóm 1, 2, và 3?
2. Viết phương trình các phản ứng?

### BÀI TẬP

1. Khi cho dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-2}$  M vào dung dịch EDTA  $10^{-2}$  M, thì nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  tại cân bằng là bao nhiêu? Biết rằng ion  $\text{Cu}^{2+}$  có khả năng kết hợp với EDTA tạo phức bền (hằng số bền  $\beta = 10^{18,8}$ ), và phức này không bị ảnh hưởng bởi các ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Ngoài ra  $\text{Cu}^{2+}$  còn có khả năng tạo phức với  $\text{OH}^-$  theo 4 phương trình kết hợp, còn EDTA là một dung dịch acid đa chức phân ly 4 nấc. Dung dịch tạo thành sau khi pha trộn có pH = 6, và các giá trị hằng số cho trước là:
  - Hằng số bền 4 nấc tạo phức  $\text{Cu}^{2+}$  với  $\text{OH}^-$  lần lượt là  $10^7$ ;  $10^{6,68}$ ;  $10^{3,32}$ ;  $10^{1,5}$
  - Hằng số bền 4 nấc tạo EDTA từ  $\text{Y}^{4-}$  lần lượt là

$$9,1 \cdot 10^{-10}; 1,85 \cdot 10^{-6}; 4,76 \cdot 10^{-2}; 10^{-3}$$

3. Pha trộn cùng một thể tích dung dịch  $\text{Hg}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$  với dung dịch EDTA  $10^{-4} \text{ M}$ , thì có thể tạo được phức Hg-EDTA không? Tính nồng độ  $\text{Hg}^{2+}$  tại thời điểm cân bằng sau pha trộn.

Biết rằng dung dịch tạo thành sau khi pha trộn có pH = 10, và ion  $\text{Hg}^{2+}$  có khả năng kết hợp với EDTA tạo phức bền (hằng số bền  $\beta = 10^{21,8}$ ), và phức này không bị ảnh hưởng bởi các ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Ngoài ra  $\text{Hg}^{2+}$  còn có khả năng tạo phức với  $\text{OH}^-$  theo 3 phương trình kết hợp, còn EDTA là một dung dịch acid đa chức phân ly 4 nấc. Các giá trị hằng số cho trước là:

- Hằng số bền tổng cộng 6 nấc tạo phức  $\text{Hg}^{2+}$  với  $\text{OH}^-$  lần lượt là  $10^{10,3}; 10^{21,7}; 0; 0; 0; 10^{21,2}$ .
- Hằng số bền 4 nấc tạo EDTA từ  $\text{Y}^{4-}$  lần lượt là  $9,1 \cdot 10^{-10}; 1,85 \cdot 10^{-6}; 4,76 \cdot 10^{-2}; 10^{-3}$

## **BÀI 5. PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG**

**Mã bài: HPT 5**

### **Giới thiệu**

Hàm lượng các cấu tử có trong mẫu chất phân tích có thể được xác định bằng phép phân tích khối lượng, đó là một phương pháp dựa trên phép đo về khối lượng của các chất từ dạng mẫu ban đầu đến các dạng đã được nung, sấy mà chúng có liên quan đến thành phần cấu tử cần phân tích. Đây là một phương pháp được áp dụng rộng rãi và có kết quả tương đối “thật”

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở của phương pháp khối lượng.
2. Mô tả các bước tiến hành phân tích khối lượng.
3. Cách phân tích theo khối lượng.

### **Nội dung chính**

1. Cơ sở và nguyên tắc tiến hành của phương pháp khối lượng.
2. Các bước tiến hành phân tích.
3. Kỹ thuật thực hiện trong phân tích khối lượng.
4. Định lượng một số mẫu thử

### **5.1. Cơ sở và nguyên tắc của phương pháp khối lượng**

Phân tích khối lượng dựa trên phép đo khối lượng của hợp chất có thành phần đã biết, liên quan về mặt hoá học với cấu tử cần xác định. Có hai nhóm các phương pháp phân tích khối lượng là nhóm các phương pháp kết tủa và nhóm các phương pháp chưng cất. Trong nhóm

các phương pháp kết tủa, cầu tử cần xác định tham gia vào phản ứng hoá học với thuốc thử, tạo thành sản phẩm ít tan, sau đó lọc và thực hiện những động tác cần thiết khác và cuối cùng cân kết tủa rắn có thành phần hoá học đã biết. Trong nhóm các phương pháp chưng cất, cầu tử cần xác định được tách ra khỏi mẫu ở dạng khí. Trong trường hợp này, phép phân tích hoặc là dựa trên phép xác định khối lượng chất đã được cất ra, hoặc là dựa trên phép xác định chất còn lại.

Trong hai nhóm này, thường được dùng nhóm phương pháp kết tủa.

Phương pháp phân tích khối lượng bằng nhóm phương pháp kết tủa, bao gồm hai phép đo thực nghiệm: cân mẫu (A) có chứa cầu tử (x) và cân sản phẩm (B) có chứa cầu tử (x) đã biết thành phần hoá học, thu được từ mẫu đó qua phép phân tích khối lượng. Trên cơ sở những dữ kiện đó, bằng những phép tính, tính được hàm lượng theo phần trăm của cầu tử (x) cần xác định. Cách tốt nhất là không đo trực tiếp khối lượng A mà cân tách và cân chất B, rồi dùng hệ số chuyển đổi để tính khối lượng A tương ứng trong khối lượng kết tủa.

Ví dụ: Có bao nhiêu gam Cl chứa trong 0,2040(g) kết tủa AgCl ?

Giải:

Ta có: 2. số mol của AgCl = số mol của Cl<sup>-</sup>

Vậy: khối lượng Cl = 0,2040.  $\frac{35,45}{143,3}$  = 0,0505(g)

Ví dụ: Khối lượng AlCl<sub>3</sub> tương ứng với 0,2040(g) AgCl là

bao nhiêu ?

Giải:

Ta có 1 phân tử  $\text{AlCl}_3$  tạo được 3 phân tử  $\text{AgCl}$

$\Leftrightarrow$  3 số mol của  $\text{AlCl}_3 =$  số mol của  $\text{AgCl}$

Do đó:

$$\begin{aligned} \text{khối lượng } \text{AlCl}_3 &= 0,2040 \cdot \frac{m_{\text{AlCl}_3}}{3 \cdot m_{\text{AgCl}}} = 0,2040 \cdot \frac{133,3}{3 \cdot 143,3} \\ &= 0,0633 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Ví dụ: Cân  $m_1$  (g) chất (A) chứa cấu tử (x) rồi hoà tan thành dung dịch bằng  $V_1$  (mL) nước cất. Hút  $V_2$  (mL) từ dung dịch này, phân tích theo phương pháp khối lượng thì được  $m_2$  (g) chất (B) có thành phần xác định chứa (x) theo phương trình chuyển hoá:  $a \text{ A} \rightleftharpoons b \text{ B}$ . Tính hàm lượng % (x) có trong mẫu (A) ban đầu.

Giải:

Từ phương trình chuyển đổi có hệ số chuyển đổi:

$$K = \frac{a \cdot M_A}{b M_B}$$

Thì hàm lượng (x) được xác định là:

$$\% (x) = K \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot 100$$

Tổng quát:

Hàm lượng cấu tử (x) khi chuyển đổi từ dạng mẫu A thành dạng cân B (theo phương trình chuyển hoá:  $a \text{ A} \rightleftharpoons b \text{ B}$ ) sau khi đã được pha loãng (định mức) n lần  $V_1, V_2, \dots, V_n$  rồi trích ra m lần  $V'_1, V'_2, \dots, V'_m$ , thì:

$$\% (x) = K \cdot F \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$$

Trong đó:

$$\text{Hệ số chuyển đổi } K = \frac{a.M_A}{b.M_B}$$

$$\text{Hệ số pha loãng } F = \frac{\prod_{i=1}^n V_i}{\prod_{j=1}^m V_j}$$

$m_1$  và  $m_2$  là khối lượng của dạng mẫu A và dạng cân B

Ví dụ: Cân 0,35(g) một lượng muối chứa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  rồi định mức thành 250mL dung dịch. Hút 50(mL) từ dung dịch này, phân tích theo phương pháp khối lượng thì được 0,0405(g)  $\text{BaSO}_4$ . Tính hàm lượng %  $\text{SO}_4^{2-}$  có trong mẫu muối chứa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ban đầu.

Giải:

Phản ứng chuyển đổi:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$  (tỷ lệ 1: 1)

$$\Rightarrow \text{Hệ số chuyển đổi: } K = \frac{.M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{.M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{142}{233} = 1,64$$

$$\begin{aligned} \text{Vậy hàm lượng \% } \text{SO}_4^{2-} &= \frac{0,0405 \cdot 250}{0,35 \cdot 50} \cdot 1,64 \cdot 100\% \\ &= 94,88\%. \end{aligned}$$

## 5.2. Các bước tiến hành và kỹ thuật phân tích khối lượng

### 5.2.1. Các bước tiến hành

Có thể thực hiện phương pháp khối lượng theo 3 bước sau:

- Pha chế các dung dịch chuẩn.
- Tiến hành thí nghiệm

- Cân đo chất rắn thu được, và xử lý kết quả.

Thường những kết quả phân tích khối lượng bao gồm những dữ liệu của hai phép đo hoặc đôi khi của hai dãy phép đo: lượng ban đầu của mẫu và lượng hợp phần cần xác định trong mẫu. Ví dụ, có thể đo khối lượng, thể tích, cường độ sáng, độ hấp thụ ánh sáng, cường độ phát huỳnh quang, điện lượng. Nhưng những phép đo đó chỉ là một phần của phương pháp định lượng thông thường. Hoàn toàn không kém phần quan trọng là những giai đoạn chuẩn bị trước, những giai đoạn này nặng nhọc lâu dài hơn và ảnh hưởng trực tiếp đến phép đo. Vì thế cần tiến hành cẩn thận theo các bước đề nghị sau đây.

Các bước có thể là:

- Chọn mẫu: Để đánh giá đúng thành phần, phản ánh đúng tính chất của toàn bộ chất cần phân tích, thì việc chọn mẫu là giai đoạn không thể thiếu. Chẳng hạn, với một lượng chất cần đánh giá là một container chứa 25 tấn quặng bạc để đi đến thoả thuận giá cả hợp lý giữa người bán và người mua, trước hết phải xác định được hàm lượng bạc. Vì quặng không đồng nhất, hàm lượng bạc trong các phần không giống nhau, mà thực tế chỉ có thể phân tích trên cơ sở một lượng bạc là 1gam. Thành phần của nó đại diện cho thành phần của 25 tấn quặng, tức là khoảng 2.270.000 gam quặng hàng hoá. Rõ ràng việc lựa chọn lúc này không còn là vấn đề đơn giản nữa. Nói một cách khác, để chọn mẫu có khối lượng 1gam và đủ tin cậy là thành phần của nó

đại diện cho 2.300.000gam nguyên liệu từ đó nó được lấy ra, đòi hỏi phải xử lý sơ bộ toàn bộ nguyên liệu. Cần phải áp dụng các phương pháp lấy mẫu phù hợp cho từng đối tượng mẫu một cách cẩn thận và chính xác.

- Chuẩn bị mẫu để phân tích: Cần phải nghiền và trộn đều để đảm bảo tính đồng nhất của mẫu. Đôi khi cần phải loại trừ độ ẩm hấp thụ ra khỏi chất rắn bằng cách phân tích mẫu sấy khô.
- Đo mẫu
- Hoà tan mẫu: Mẫu thường được đem hoà tan thành dung dịch trước khi tiến hành thí nghiệm, vì thế, nếu dùng được một dung môi thích hợp mà làm tan hoà toàn các loại mẫu là một điều lý tưởng
- Tách hỗn hợp cản trở: cần tiến hành nghiên cứu những sơ đồ phân tích để tách hợp phần cần quan tâm khỏi các chất lạ có trong nguyên liệu thử và có thể ảnh hưởng đến phép đo trực tiếp cần xác định gọi là chất cản trở. Tách được các chất cản trở trước khi tiến hành thí nghiệm là nhiệm vụ quan trọng trong hoá phân tích.
- Giai đoạn kết thúc phép phân tích: Viết báo cáo, tường trình phép phân tích

## **5.2.2. Kỹ thuật**

### **5.2.2.1. Độ nhạy của phương pháp**

Phương pháp này không thể dùng thiết bị đo để xác định được độ nhạy, nếu cân với lượng cân nhỏ (vài



microgam) thì sai số có thể có đến vài chục %, còn cân với lượng cân lớn thì có thể hạ thấp sai số đến vài chục ngàn %. Phần lớn là do khả năng tách được các kết tủa và khả năng lọc được chúng. Độ nhạy của phương pháp phụ thuộc phần lớn ở giai đoạn này. Vì thế phương pháp thường được dùng để phân tích các chất có nồng độ cần xác định cao hơn 0,1%

### **5.2.2.2. Độ chính xác của phương pháp**

Tính phức tạp của phương pháp ở sai số gắn với độ tan, sự cộng kết và sự khác nhau trong thành phần hoá học của sản phẩm cuối cùng: mỗi một yếu tố trong những yếu tố đó đều phụ thuộc vào thành phần của mẫu. Ví dụ: sắt trong mẫu không chứa các ion kim loại nặng có thể xác định dễ dàng bằng phương pháp khối lượng với sai số không hơn một vài chục %, nhưng khi có mặt các cation hoá trị 2 như kẽm, niken, đồng... thì sai số sẽ lớn hơn nhiều hoặc phải tốn nhiều công sức để ngăn ngừa sự cộng kết ở các ion này

Sự hao hụt (mất đi) một lượng ion cần xác định trong phương pháp này do độ tan cũng phụ thuộc vào thành phần mẫu. Trong hệ nhiều cấu tử, xác suất tạo phức của chất cần xác định và của cấu tử của mẫu cũng tăng lên, ngoài ra để làm sạch kết tủa phải cần một thể tích lớn chất lỏng rửa nên có thể dẫn tới sự mất mát lớn do độ tan.

Khi phân tích những mẫu đơn giản với hàm lượng chất cần xác định lớn hơn 1%, độ chính xác của phân tích khối lượng ít khi vượt độ chính xác của các phương pháp khác. Do sai số trong trường hợp này có thể giảm xuống

đến 0,1 ÷ 0,2%. Khi tăng tính phức tạp của thành phần mẫu, tất nhiên sai số tăng lên hoặc là phải tốn thời gian để khắc phục. Trong trường hợp này độ chính xác của phương pháp khối lượng có thể tỏ ra không tốt hơn, thậm chí còn xấu hơn độ chính xác của những phương pháp phân tích khác.

### **5.2.2.3. Ứng dụng của phương pháp**

Phương pháp này được nghiên cứu cho phần lớn các anion và cation vô cơ và cả cho các hợp chất trung hoà như nước, đioxyt lưu huỳnh, khí CO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>. Cả một loạt các hợp chất hữu cơ cũng dễ dàng xác định bằng phương pháp khối lượng, ví dụ như xác định lactoza trong sản phẩm sữa, salisilat trong dược phẩm, phenolphtalein trong thuốc sủ, nicotin trong hoá chất độc, Cholesterin trong huyết thanh và benzaldehyd trong dịch chiết quả hạnh nhân.

Phương pháp khối lượng là một trong những phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi nhất.

### **5.2.2.4. Kỹ thuật phân tích**

#### **Khối lượng định phân**

Phương pháp khối lượng này khá quan trọng trong phép phân tích kim loại, hợp kim, đất đá nham thạch

Bản chất phân tích định lượng là một phương pháp phân tích dựa trên sự đo chính xác khối lượng của chất cần phân tích hoặc của thành phần nó được tách ra ở trạng thái tinh khiết hóa học, hoặc dưới dạng hợp chất thích hợp

Có 3 phương pháp:

1. Phương pháp tách: Cấu tử cần xác định tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do, cân bằng cần phân tích, ví dụ định lượng vàng và đồng trong hợp kim, theo nguyên tắc:

Hỗn hợp + dung dịch cường thủy  $\rightarrow$  tan +  $H_2O_2$   
khử ion vàng thành nguyên tố kim loại  $\rightarrow$  lọc  
vàng  $\rightarrow$  rửa  $\rightarrow$  sấy  $\rightarrow$  cân.

2. Phương pháp kết tủa: kết tủa cấu tử cần xác định bằng phương pháp hóa học dưới dạng hợp chất ít tan có thành phần xác định, ví dụ kết tủa  $BaSO_4$ .

3. Phương pháp cất: cất một cách định lượng cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất bay hơi.

+ Cất trực tiếp: cấu tử bay hơi được hấp thụ bằng chất hấp thụ đặc biệt, xác định khối lượng chất bay hơi.

+ Cất gián tiếp: xác định chất còn lại sau khi làm bay hơi.

Phương pháp này có độ chính xác cao, dùng để xác định các hàm lượng kim loại, quặng. Nhưng phương pháp đòi hỏi thời gian thực hiện khá lâu.

### **Nguyên tắc**

Cân lượng mẫu chất cần định lượng, hòa tan thành dung dịch. Kết tủa chất cần phân tích dưới dạng hợp chất bền. Dựa vào khối lượng chất kết tủa, tính hàm lượng chất cần phân tích.

1. Lấy mẫu trung bình:

Mẫu trung bình phải đạt được mục đích là lượng mẫu không lớn, nhưng trong đó hàm lượng của tất cả cấu tử cần định lượng phải bằng hàm lượng của chúng có trong tất cả khối lượng chất cần phân tích

2. Yếu tố ảnh hưởng đến sự kết tủa hoàn toàn, phản ứng hoàn toàn khi dạng kết tủa còn lại (ở dạng tan) bằng độ chính xác của cân phân tích
3. Dạng cân: Dạng kết tủa sau khi sấy khô hoặc cân gọi là dạng cân. Dạng cân phải có công thức xác định có thành phần không đổi từ khi sấy hoặc nung đến sau khi cân (không hút ẩm và không bị phân hủy). Nếu dạng cân có trong hợp chất có khoảng phân tử lượng càng lớn thì khả năng chính xác càng cao, chẳng hạn, để xác định hàm lượng  $\text{Cr}^{3+}$  thì dùng  $\text{Cr}^{3+}$  trong dạng  $\text{BaCrO}_4$  ( $M = 253,3$ ) sẽ chính xác hơn  $\text{Cr}^{3+}$  trong dạng  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $M = 152$ )
4. Yếu tố kết tủa: nồng độ dung dịch sau khi hòa tan mẫu phải ở khoảng 0,1M. Lượng chất thuốc thử phải lớn hơn 1,5 lần chất kết tủa. Nước rửa tùy thuộc vào tính chất của kết tủa thường là dung dịch loãng muối amoni. Kết tủa phải được sấy khô trước khi nung, sau khi nung phải để vào bình hút ẩm trước khi cân để tránh sai số về khối lượng cân

### 5.3. Sai số và xử lý sai số

Trong quá trình phân tích luôn xuất hiện các sai số

do yếu tố chủ quan hay khách quan cũng như chủ quan, nên đòi hỏi nhiều nỗ lực sáng tạo và cả trực giác. Những kết quả phân tích được hoàn thành với độ tin cậy chưa biết sẽ không có giá trị khoa học và ngược lại, những kết quả không chính xác cũng có thể rất quan trọng nếu có thể xác định được giới hạn sai số với độ tin cậy cao.

Vì không có một phương pháp nào tổng quát, chính xác để đánh giá cho kết quả thực nghiệm, nên xử lý kết quả thường là một việc rất phức tạp so với việc thu được kết quả đó

Trong phần này sẽ đề cập đến những loại sai số nảy sinh khi thực hành phân tích để định hướng xử lý chúng.

### 5.3.1. Một số công thức toán học

- Trung bình ( $\bar{x}$ ): là thương số phép chia tổng kết quả của những phép đo riêng biệt ( $x_i$ ) cho (n) số lần đo mẫu.

$$\text{Công thức: } \bar{x} = \sum_{i:1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

- Trung vị ( $x_t$ ): là trung bình cộng của cặp số trung tâm dãy các phép đo:

Công thức:

$$x_t = \frac{x_{n/2} + x_{n+2/2}}{2} \quad (\text{với } n \text{ là số chẵn})$$

$$= \frac{X_{n+1}}{2} \quad (\text{với } n \text{ là số lẻ})$$

- Độ lệch trung bình ( $\sigma$ ): là hiệu số giữa giá trị lần đo  $i$  ( $x_i$ ) với  $\bar{x}$

$$\text{Công thức: } \sigma = | \bar{x} - x_i |$$

- Sai số tuyệt đối ( $E$ ): là hiệu số giữa giá trị lần đo  $i$  ( $x_i$ ) với trung vị  
Công thức:  $E = x_i - x_t$ . Giá trị  $E$  có thể dương hoặc âm

- Sai số tương đối ( $E_t$ ): là tỷ số giữa sai số tuyệt đối  $E$  với trung vị  $x_t$ .

Công thức:  $\frac{E}{x_t} \cdot 100$

### 5.3.2. Phân loại sai số

#### 5.3.2.1. Sai số hệ thống

- Sai số cá biệt: xuất hiện do sự cầu thả hoặc do khuyết tật của người phân tích, chẳng hạn do vận chuyển mẫu không đúng cách, người phân tích bị mù màu không nhận định chính xác màu sắc v.v... Do vậy cần khắc phục bằng cách làm việc nghiêm túc, cẩn thận. Thường nhà phân tích cần tự rèn cho mình thói quen kiểm tra các loại chỉ số thiết bị, luôn ghi chép nhật ký và cẩn thận các phép tính. Về khuyết tật thì nhà phân tích tránh được bằng cách chọn cho mình phương pháp đúng, trong những điều kiện biết trước.

- Sai số thiết bị: xuất hiện do thiết bị không hoàn thiện, hoặc là do ảnh hưởng của môi trường lên thiết bị, chẳng hạn, khi nhiệt độ của các dụng cụ này sử dụng khác nhiều với nhiệt độ chuẩn hóa. Có thể loại trừ sai số này bằng cách chuẩn hóa dụng cụ định mức ở nhiệt độ tương ứng, hay phải

thường xuyên kiểm tra thiết bị định kỳ với thời gian chỉ số

- Sai số phương pháp: xuất hiện do sự sai lệch của tính chất thuốc thử hoặc phản ứng dùng làm cơ sở cho phép xác định khối tiêu chuẩn lý tưởng. Nguyên nhân của những sai lệch này có thể là tốc độ phản ứng nhỏ, phản ứng xảy ra không hoàn toàn, sự không bền của các chất nào đó, sự không đặc trưng của thuốc thử và các phản ứng phụ cản trở quá trình xác định.

### 5.3.2.2. Sai số ngẫu nhiên

Đó là những sai số xuất hiện do những sai số không thể biết trước được, và cũng không thể kiểm tra được của phép đo những sai số, đó là nguyên nhân của sự tản mạn kết quả khi đo lặp lại

Chẳng hạn xét ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên trong động tác chuẩn hóa pipet. Đây là một thao tác tương đối đơn giản, bao gồm việc xác định khối lượng nước (với độ chính xác đến miligam) chảy ra từ pipet theo bảng sau:

Bảng 5.1. Số liệu trong thực nghiệm chuẩn hóa pipet

STT	Thể tích (mL)	STT	Thể tích (mL)	STT	Thể tích (mL)
1	9,991	9	9,988	17	9,978
2	9,986	10	9,976	18	9,980
3	9,973	11	9,980	19	9,976
4	9,983	12	9,973	20	9,986

5	9,980	13	9,970	21	9,986
6	9,988	14	9,988	22	9,983
7	9,993	15	9,980	23	9,978
8	9,970	16	9,986	24	9,988

Thể tích trung bình : 9,982 mL

Độ lệch trung bình : 0,0054 mL

Biến độ dao động : 9,993 - 9,970 = 0,023mL

Độ lệch tiêu chuẩn : 0,0065mL

Có thể giải thích sự không trùng lặp kết quả của những phép đo có kèm theo nhiều sai số không biết được, gây ra do sự không trùng lặp của những điều kiện không được kiểm tra của thực nghiệm. Hiệu ứng tổng cộng của những sai số đó cũng là một đại lượng ngẫu nhiên. Thường các sai số bù trừ nhau, nên tác dụng của chúng là cực tiểu. Nhưng đôi khi cũng cộng hợp với nhau cho sai số dương hoặc âm khá lớn

Rõ ràng là ngay cả một động tác đơn giản như chuẩn hóa pipet cũng kèm theo nhiều biến đổi không lớn không kiểm tra được, chẳng hạn có thể là sai số do mắt nhà phân tích khi kiểm tra mức chất lỏng trong pipet, hay sai số do sự dao động trong thời gian dốc hết nước từ pipet, hay sai số do sự biến đổi của góc nghiêng khi nước chảy, sự dao động của nhiệt phụ thuộc vào cách cầm pipet v.v.... Mặc dù không vạch rõ những ảnh hưởng của mỗi sai số, nhưng trong số những sai số đó cũng có thể diễn tả hiệu ứng tổng cộng của chúng dưới dạng sai số ngẫu nhiên phản ánh qua sự phân tán số liệu quanh giá trị trung bình.



Khác với sai số hệ thống, sai số ngẫu nhiên không thể loại trừ khỏi phép đo. Nên nhà phân tích không được bỏ ảnh hưởng của chúng, cũng như không được coi chúng là nhỏ.

Chắc chắn là có thể công nhận rằng giá trị trung bình của 24 lần đo thể tích ở bảng 1 trên gần với thể tích thật hơn bất kỳ một giá trị đo nào. Nếu giả thiết rằng chỉ đo có 2 lần và giá trị thu được trùng với kết quả ở STN 1 và 7, thì giá trị trung bình là 9,992 thì đã lệch với kết quả trung bình cho 24 lần đo là 0,010mL. Và độ lệch trung bình 2 lần này so với 24 lần là 0,001mL. Kết quả này sẽ gây sai lầm cho nhà phân tích khi lạc quan cho mình đúng.

Thật ra trong thực tế, nếu tiến hành STN lên đến 1000 lần thì có 2 - 3 trường hợp, giá trị trung bình là 9,984, tức lệch 0,002mL so với 24 lần và 0,008mL so với 2 lần, và hơn 100 trường hợp lệch đi 0,010mL, và hơn 200 trường hợp lệch đi 0,100mL bất chấp mọi biện pháp phòng ngừa của nhà phân tích.

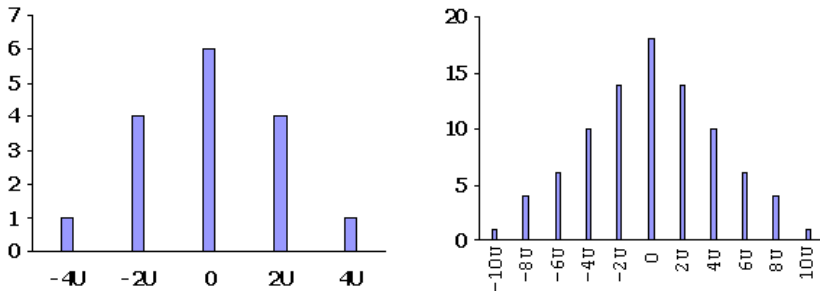
Để phân tích những sai số nhỏ ảnh hưởng như thế nào đến kết quả của những phép đo song song, giả sử có 4 sai số trong sai số ngẫu nhiên và quy ước chúng được đặc trưng bằng xác suất xuất hiện như nhau và có thể ảnh hưởng đến kết quả cuối cùng của phép đo gây nên sai số dương hoặc âm, được xác định bằng đại lượng U, là đồng nhất đối với tất cả 4 sai số đó.

Bảng 5.2. Tổ hợp có thể có từ 4 loại sai số này đã dẫn đến sai số ngẫu nhiên

Tổ hợp sai số	Đại lượng SSNN	Tần số tương đối	Tổ hợp sai số	Đại lượng SSNN	Tần số tương đối
$+ U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+ 4U$	1	$+ U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	0	6
$- U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+ 2U$	4	$+ U_1 - U_2 + U_3 - U_4$		
$+ U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			$+ U_1 + U_2 - U_3 - U_4$		
$+ U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			$- U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	$- 2U$	4
$+ U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			$- U_1 - U_2 + U_3 - U_4$		
$- U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	0	6	$- U_1 + U_2 - U_3 - U_4$		
$- U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			$+ U_1 - U_2 - U_3 - U_4$		
$- U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			$- U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$- 4U$	1

Như vậy tỷ lệ tần số sai số là 6: 4: 1, nó phản ánh xác suất sai số của mỗi vùng

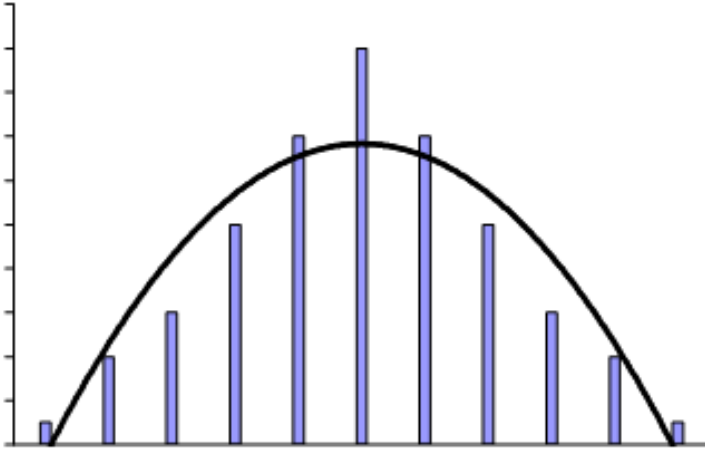
Cũng vậy khi xét với những phép đo với số lượng sai số lớn hơn (10 sai số hay thậm chí số rất lớn sai số) thì cũng cho kết quả sự xuất hiện sai số không có xác suất lớn nhất, còn sai số cực đại lại có tần số nhỏ nhất.



Hình 5.1 Sai số ngẫu nhiên với 4 sai số và sai số ngẫu nhiên với 10 sai số

Dùng phương pháp tính của Gause để xây dựng đường cong không nhất thiết phải có sự đồng nhất của những sai số riêng biệt, thì đường cong Gause có những đặc trưng sau:

- Tần số xuất hiện sai số ngẫu nhiên không là cực đại
- Giá trị sai số đối xứng qua cực đại, nghĩa là xác suất xuất hiện sai số âm và dương bằng nhau
- Xác suất xuất hiện giảm dần giá trị sai số ngẫu nhiên của phép phân tích hóa học sẽ tiến tới rất gần với đường cong phân bố Gause.



Hình 5.2. Hình dáng của đường cong phân bố Gause  
 Trục tung là tần số xuất hiện của sai số ngẫu nhiên  
 Trục hoành là giá trị của đại lượng sai số ngẫu nhiên  
 Hình dáng đồ thị Gause là gần giống với đường cong  
 Parabol có đỉnh cực đại là sai số không.

### 5.3.3. Phương pháp thống kê

#### 5.3.3.1. Khái niệm cơ bản

Thống kê cho phép mô tả toán học những quá trình ngẫu nhiên, chẳng hạn như ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên đến kết quả phân tích hóa học. Nhưng điều quan trọng là: chỉ có thể mô tả chính xác bằng các phương pháp thống kê cổ điển khi số quan sát đối tượng với số lượng lớn vô hạn.

Phương pháp thống kê cổ điển lấy đường cong đồ thị Gause làm đường chuẩn, gồm:

- Phương trình đồ thị là: 
$$y = \frac{e^{-\frac{(x_i - \bar{x})^2}{2\sigma^2}}}{-\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

- Độ lệch tiêu chuẩn  $\sigma$  là hằng số đặc trưng cho một dãy của một số lớn phép đo.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}, \text{ trong đó } (x_i - \mu) \text{ là độ lệch trung bình}$$

$\mu$  là giá trị thật không chứa sai số hệ thống, là trung bình số học của một số vô hạn phép đo lặp lại.

- Chiều rộng của đường cong phân bố chuẩn sai số liên quan đến  $\sigma$
- Độ phân tán ( $\sigma^2$ ): là một đặc trưng khác của độ lặp lại thường được sử dụng rộng rãi trong thống kê. Phần lớn các nhà phân tích ưa thích dùng đại lượng  $\sigma$  hơn, vì  $\sigma$  được diễn tả bằng đơn vị của đại lượng được đo.

Chú ý: các giá trị  $\sigma$ ,  $\sigma^2$  hoặc  $\bar{x}$  nên được tính theo máy tính cá nhân

### 5.3.3.2. Phương pháp thống kê:

Việc sử dụng phương pháp thống kê cổ điển với số lần thực nghiệm từ 2 đến 20 thường cho kết quả sai, nên cần tiến hành thống kê hiện đại với số lần đo từ 3 đến 5 nhưng vẫn cho kết quả đáng tin cậy về sai số ngẫu nhiên.

Đối với một vài phép đo lặp lại không thể dùng trực tiếp các phương trình trên vì  $\mu$  là số không biết được, để thay thế chúng phải dùng giá trị trung bình của số nhỏ phép đo. Trong phần lớn trường hợp  $\bar{x} \neq \mu$  một chút, hẳn nhiên là do sai số ngẫu nhiên gây nên. Cần chú ý bất kỳ một sai sót của  $x_i$  đều dẫn đến sự sai số trong đại lượng

$\sigma$ . Do đó với ít lần đo, thì sự đánh giá độ lệch tiêu chuẩn cũng có thể không đáng tin cậy. Như vậy có đến 2 sai số xuất hiện trong giá trị trung bình và trong giá trị độ lệch tiêu chuẩn.

- Khi  $\sigma$  có giá trị âm nghĩa là do giá trị trung bình và độ lệch tiêu chuẩn nhận được từ một và chỉ một dãy nhỏ dữ kiện, nên  $\sigma$  được thay bằng giá

trị độ lệch chuẩn (S): 
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i:1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Ví dụ: Tính độ lệch chuẩn đối với 5 lần đo sau:

STN	1	2	3	4	5
Giá trị đo	9,99	9,986	9,973	9,983	9,98

Tính được độ lệch chuẩn S là:

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

- Trung bình thật  $\mu$  luôn không biết được, nhưng có thể xác định vùng chung quanh giới hạn của giá trị trung bình  $\bar{x}$  bằng thực nghiệm mà trong vùng đó hy vọng với một xác suất đã cho tìm được  $\mu$ . Giới hạn đó gọi là giới hạn tin cậy và khoảng giới hạn đó gọi là khoảng tin cậy. Rõ ràng là để dự đoán đúng giá trị tuyệt đối cần phải chọn một khoảng đủ lớn và bao gồm trong đó các giá trị có thể chấp nhận là  $x_i$  có thể có được. Ngược lại, xác suất rơi vào vùng là 99 kết quả đúng so với 100 kết quả thì khoảng đó không cần phải lớn đến như thế và có thể làm

cho nó còn có thể nhỏ hơn nếu chấp nhận xác suất là 95%. Nói một cách khác, nếu xác suất dự đoán độ đúng càng nhỏ thì khoảng giới hạn tin cậy càng nhỏ.

Khoảng tin cậy là đại lượng xuất phát từ độ lệch chuẩn  $S$  của phương pháp đo, phụ thuộc vào độ tin cậy của các giá trị đo được vì từ các giá trị này,  $S$  được xác định.

Thông thường các mẫu đo đều chấp nhận nhưng nguyên nhân gây sai số ngẫu nhiên là như nhau. Sự thật trong thực tế  $S$  và  $\sigma$  là đồng nhất nếu số lần đo  $\leq 20$

Ví dụ: Khảo sát hàm lượng Hg đã bị nhiễm trong 7 mẫu cá câu ở hồ ERI bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử thì cho những kết quả hàm lượng Hg như sau. Hãy tính độ lệch chuẩn  $S$  theo phương pháp thống kê.

Bảng 5.2. số liệu cho phương pháp hấp thụ nguyên tử

Mẫu số	Số phép đo song song	Kết quả (hàm lượng Hg) $\cdot 10^{-4} \%$	Giá trị trung bình N. $10^{-4} \%$	Tổng số các bình phương độ lệch khỏi giá trị trung bình
1.	3	1,8 - 1,58 - 1,64	1,673	0,0259
2.	4	0,96 - 0,98 - 1,02 - 1,1	1,015	0,0115
3.	2	3,13 - 3,35	3,24	0,0242
4.	6	2,06 - 1,93 - 2,12 - 2,16 - 1,98 - 1,95	2,018	0,0611
5.	4	0,57 - 0,58 - 0,64 - 0,49		
6.	5	2,35 - 2,44 - 2,7 - 2,48 - 2,44	0,57 2,482	0,0114 0,0685
7.	4	1,11 - 1,15 - 1,22 - 1,04	1,13	0,017

Số phép đo là 28

Tổng bình phương là 0,2196

Được bảng tính:

$x_i$	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1,8	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0087
1,64	0,033	0,0011
3[5,02]		Tổng bình phương = 0,0125
$\bar{x} = 1,673$		

Nên:

S

$$= \sqrt{\frac{0,0295 + 0,0115 + 0,0242 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 1}}$$

$$= 0,10 \cdot 10^{-4} \% \text{ Hg}$$

Khả năng tin cậy khi S rất gần với  $\sigma$ , chiều rộng của đường cong phân bố chuẩn được xác định bởi đại lượng  $\sigma$ , và Z cũng đóng vai trò tương tự  $\sigma$  trong các phương trình trên. Từ đây có thể tính diện tích dưới đường cong phân bố chuẩn sai số theo diện tích chung đối với mỗi giá trị Z.



Bảng 5.3. Bảng xác suất tin cậy đối với nhưng giá trị Z khác nhau

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

Tỷ số đó (được biểu diễn bằng %) gọi là xác suất tin cậy và là số đo xác suất của Z,  $\sigma$  nhỏ hơn độ lệch tuyệt đối ( $x_i - \mu$ ).

Chẳng hạn diện tích dưới đường cong ở  $Z = \pm 1$  là 95% diện tích, như thế đối với số lớn phép đo giá trị ( $x_i - \mu$ ) tính toán sẽ được bằng hoặc nhỏ hơn  $\pm 1,96\sigma$  trong 95 trường hợp trong số 100.

Do đó giới hạn tin cậy:  $\mu = x \pm Z\sigma$ .

Ví dụ: Hãy tính giới hạn tin cậy ở xác suất tin cậy là 50% và 90% đối với kết quả đo hàm lượng Hg trong hồ ERI:  $1,80 \cdot 10^{-4} \% \text{Hg}$

Giải: Ta có  $S = 0,10 \cdot 10^{-4} \% \text{Hg}$  ( $\approx \sigma$ ) và  $Z = \pm 0,67$  và  $\pm 1,96$  tương ứng với 50% và 90% xác suất tin cậy.

Nên:

Giới hạn xác suất tin cậy 50%:

$$\begin{aligned} \mu = x \pm Z\sigma &= 1,80 \cdot 10^{-4} \pm 0,67 \cdot 0,10 \cdot 10^{-4} \\ &= (1,8 \pm 0,067) \cdot 10^{-4} \% \end{aligned}$$

Giới hạn xác suất tin cậy 90%:

$$\begin{aligned}\mu &= \bar{x} \pm Z\sigma = 1,80 \cdot 10^{-4} \pm 1,96 \cdot 0,10 \cdot 10^{-4} \\ &= (1,8 \pm 0,196) \cdot 10^{-4} \%\end{aligned}$$

Có nghĩa là 50 trường hợp số 100 trường hợp, trung bình thật (hoặc giá trị thật không có sai số hệ thống)  $\mu$  nằm trong khoảng  $(1,733 - 1,867) \cdot 10^{-4} \%$ Hg, và 95 trường hợp trong 100 trường hợp, giá trị thật rơi vào khoảng  $(1,604 - 1,996) \cdot 10^{-4} \%$ Hg.

Công thức  $\mu$  được ứng dụng để đánh giá kết quả một phép đo duy nhất. Có thể nói rằng khoảng tin cậy giảm  $\sqrt{n}$  lần đối với giá trị trung bình từ  $n$  phép đo song song.

Vậy giới hạn xác suất tin cậy là  $\mu = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}}$ .

Ví dụ: Hãy tính giới hạn tin cậy giá trị trung bình  $(1,673 \cdot 10^{-4} \%$ Hg) của mẫu số 1 trong dữ liệu cá trong hồ ERI, với xác suất tin cậy 50% và 95%.

Giải: chấp nhận  $\sigma \approx S = 0,10 \cdot 10^{-4} \%$ Hg trong cả 3 phép đo ở mẫu 1

Giới hạn tin cậy 50%:

$$\begin{aligned}\mu &= (1,673 \pm \frac{0,67 \cdot 0,10}{\sqrt{3}}) \cdot 10^{-4} \%\text{Hg} \\ &= (1,673 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \%\text{Hg}\end{aligned}$$

Giới hạn tin cậy 95%:

$$\begin{aligned}\mu &= (1,673 \pm \frac{1,96 \cdot 0,10}{\sqrt{3}}) \cdot 10^{-4} \%\text{Hg} \\ &= (1,673 \pm 0,11) \cdot 10^{-4} \%\text{Hg}\end{aligned}$$

Như vậy: 50 trường hợp trong số thực nghiệm 100 lần, giá trị trung bình thật sẽ nằm trong khoảng  $(1,633 -$

1,173)  $10^{-4}$  %Hg và 95 trường hợp trong số 100, sẽ nằm trong khoảng (1,563 - 1,783)  $10^{-4}$  %Hg.

Ví dụ: Hãy tính số phép đo song song cần thiết để làm giảm khoảng tin cậy với xác suất tin cậy 95% đến 0,005 mL khi hiệu chuẩn pipet thể tích 10mL. (xem các số liệu ở bảng 1)

Giải:

Độ lệch chuẩn của phép đo bằng 0,0065mL. Vì giá trị S thu được từ 24 lần đo nên có thể giả sử  $\sigma \approx S = 0,0065$ .

Khoảng tin cậy: 
$$\mu = \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\Leftrightarrow 0,005 = \pm \frac{1,96 \cdot 0,0065}{\sqrt{n}} \Leftrightarrow n = 6,5$$

Như vậy sử dụng giá trị trung bình thử 7 lần đo, thu được thể tích trung bình chảy ra từ pipet với độ chính xác đến  $\pm 0,0065$ mL, với xác suất tin cậy 95%

Tiêu chuẩn (t):  $t = \frac{x - \mu}{S}$  được dùng để tính giới hạn

độ tin cậy trong trường hợp chưa biết  $\sigma$ , theo công thức

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} \text{ và } t \text{ theo bảng sau:}$$

Bảng 5.4. Giá trị t ở những xác suất tin cậy khác nhau.

Số bậc tự do	Xác suất tin cậy (%)				
	80	90	95	99	99,9
1.	3,08	6,31	12,7	63,7	6,37
2.	1,89	2,92	4,3	9,92	31,6
3.	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9

4.	1,53	2,13	2,78	4,60	8,6
5.	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6.	1,44	1,94	2,45	3,71	5,94
7.	1,42	1,90	2,36	3,50	5,4
8.	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9.	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10.	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11.	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12.	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13.	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14.	1,34	1,64	1,96	2,58	3,29

Ví dụ: Trong máu người uống rượu có hàm lượng etanol (tính %) là 0,084 - 0,089 - 0,079. Hãy tính khoảng tin cậy đối với giá trị trung bình ở xác suất tin cậy 95%. Giả sử rằng  $\sigma \approx S = 0,005\%$  etanol, và độ lặp lại chưa biết.

**Giải:** Ta có  $\bar{x} = \frac{0,084+0,089+0,079}{3} = 0,0840$

$$S = \sqrt{\frac{0+0,005^2+0,005^2}{3-1}} = 0,005$$

Cách 1: Theo bảng 3: với bậc tự do là 2 thì  $t = \pm 4,30$  với xác suất 95%

Nên khoảng tin cậy là:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} = 0,084 \pm \frac{4,3 \cdot 0,0050}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,012$$

Cách 2: vì có  $\sigma$ , nên dùng bảng 2 ;

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}} = 0,084 \pm \frac{1,96 \cdot 0,0050}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,006$$

Vậy nhận định được: nếu xác định được giá trị  $\sigma$  thì thu hẹp khoảng tin cậy một nửa

### 5.3.3.3. Phương pháp thống kê giả thiết

Để hiểu rõ bản chất những quan sát mà từ đó mô hình lý thuyết được hình thành cần thực hiện những thực nghiệm để kiểm tra độ đúng đắn của nó. Nếu kết quả của những thực nghiệm không khẳng định mô hình đó thì mô hình đó buộc phải bỏ đi để tìm một mô hình khác. Ngược lại, nếu quan sát thấy sự phù hợp giữa thực nghiệm và những kết quả mong đợi thì mô hình giả thiết có thể được dùng làm cơ sở cho những thực nghiệm tiếp theo. Nếu giả thiết được khẳng định bằng một lượng đủ lớn những dữ kiện thực nghiệm thì giả thiết được chấp nhận là lý thuyết cho tới khi những dữ kiện thực nghiệm khác không bác bỏ nó. Không thể có những thực nghiệm phù hợp chính xác với những mô hình lý thuyết. Do đó nhà phân tích thường xuyên phải dùng phương pháp kiểm tra thống kê bằng phương pháp giả thuyết KHÔNG, dựa trên những giá trị bằng số của hai đại lượng thực tế bằng nhau (như giữa  $x_1$  và  $x_2$  ; giữa  $S_1$  và  $S_2$  ;...)

Giải thống kê bài toán này bao hàm sự so sánh hàm số  $(x - \mu)$  với hiệu số cần phải có trong những điều kiện bình thường có kể tới sai số ngẫu nhiên. Nếu hiệu số quan sát nhỏ hơn hiệu số tính toán ở xác suất tin cậy đã lựa chọn thì xem như "Giả thiết Không" ( $x$  và  $\mu$  khác nhau) được khẳng định. Và khi đó có thể rút ra kết luận, không có sai số trong hệ thống thực nghiệm. Ngược lại, nếu  $(x -$

180

$\mu$ ) tương đối lớn hơn so i giá trị mong đợi hay giá trị chuẩn thì có thể cho rằng: hiệu số có nghĩa và sai số hệ thống được chấp nhận.

Giá trị chuẩn để phủ định giả thuyết KHÔNG có thể viết lại:  $\bar{x} - \mu = \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}}$ . Nếu đánh giá được độ tin cậy  $\sigma$ , thì

thay thế  $t$  và  $S$  bằng  $Z$  và  $\sigma$  tương ứng.

Ví dụ: Để xác định nhanh lượng lưu huỳnh có trong dầu hỏa, cần phân tích 4 mẫu dầu có hàm lượng  $S$  biết trước là 0.123%, thì thu được tỷ lệ lưu huỳnh theo phần trăm là 0,112 - 0,118 - 0,115 - 0,119. Có phải những dữ kiện này chỉ ra sai số hệ thống âm của phương pháp ?

Giải:

$$\text{Ta có giá trị tính: } \bar{x} = \frac{0,112+0,118+0,115+0,119}{4} = 0,116$$

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

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

Tra bảng ở xác suất tin cậy 95% và tra bậc tự do  $t$  là 3,18 thì

$$\pm \frac{t.S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18.0,0032}{\sqrt{3}} = \pm 0,0059$$

$$\text{Mà: } \bar{x} - \mu = - 0,007$$

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

trong 95 trường hợp và sai trong 5 trường hợp trong số 100 lần làm thực nghiệm.

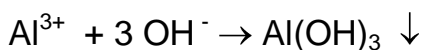
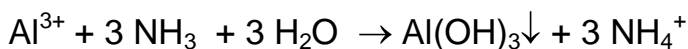
## **5.4. Định lượng một số mẫu thử**

### **5.4.1. Định lượng nhôm trong quặng Boxit**

#### **5.4.1.1. Nguyên tắc**

Cân m(g) mẫu quặng, phá mẫu thành dung dịch rồi chuyển toàn bộ  $\text{Al}^{3+}$  thành  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bằng dung dịch ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) ở  $\text{pH} \approx 6 \div 8$ . Nung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ở  $1200^\circ\text{C}$  được dạng cân  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Các phản ứng:



Ion cản trở là các chất oxy hoá và các ion có khả năng tạo kết tủa hydroxyt. Kết tủa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  là một hydroxyt lưỡng tính, vô định hình màu trắng, nên chỉ kết tủa trong môi trường có pH thích hợp, tùy thuộc vào nồng độ  $\text{Al}^{3+}$  ban đầu có trong dung dịch

#### **5.4.1.2. Kỹ thuật phân tích**

Cân m(g) mẫu quặng rồi chuyển thành dung dịch  $V'$ (mL). Hút  $V$ mL dung dịch mẫu đun gần sôi, thêm 2 giọt MR dung dịch có màu hồng, thêm từng giọt  $\text{NH}_3$  đậm đặc đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng, có kết tủa trắng. Thêm  $V''$  (mL) dung dịch  $\text{NH}_3$  nóng, lọc kết tủa. Nung kết tủa trong chén sành ở nhiệt độ  $800^\circ\text{C}$  trong thời gian từ 20 đến 30 phút. Cân chén để tính khối lượng chất rắn sau khi nung ( $m'$ ). Tính kết quả.

Công thức:

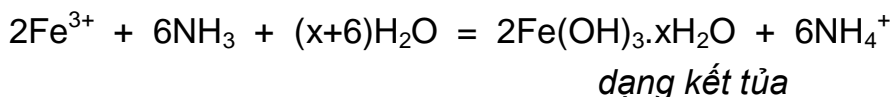
$$\% \text{ Al} = m'. K. \frac{100}{m} \cdot \frac{V'}{V}; \text{ trong đó } K = \frac{2.M_{\text{Al}^{3+}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

## 5.4.2. Định lượng Fe<sup>3+</sup> trong dung dịch Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

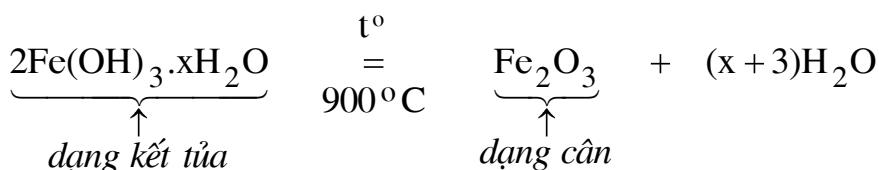
### 5.4.2.1. Nguyên tắc

Cation Fe<sup>3+</sup> trong môi trường axit ở pH ~ 4 sẽ kết tủa bởi dung dịch NH<sub>3</sub> tạo kết tủa Fe(OH)<sub>3</sub> lợc, sảy, nung ở nhiệt độ 900°C, thu được dạng cân Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, từ đó tính được hàm lượng của Fe<sup>3+</sup> có trong mẫu.

Phản ứng kết tủa:



Phản ứng chuyển dạng tủa sang dạng cân:



### 5.4.2.2. Kỹ thuật

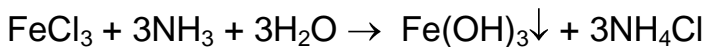
- Nung chén Ni ở 900°C trong 30 phút. Để nguội trong bình hút ẩm, rồi cân chén không (m<sub>0</sub>)
- Cân chính xác khoảng 0.4 gam FeCl<sub>3</sub> mẫu, tẩm ướt mẫu bằng 5mL HCl đặc, hòa tan và định mức đến 250mL bằng nước cất.
- Lấy 25mL mẫu cho vào chén (làm thêm mẫu đối chứng) +2mL HNO<sub>3</sub> 2N.
- Đun nóng khoảng 75 - 80 °C (không làm sôi dung dịch) + 30mL dung dịch NH<sub>3</sub> 1N + 50mL H<sub>2</sub>O nóng, để yên trong 5 phút.



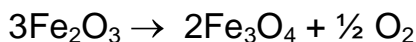
- Thử dung dịch đã kết tủa hoàn toàn chưa bằng cách nhỏ 5 giọt  $\text{NH}_3$  1N vào dung dịch, nếu dung dịch còn tủa thì cho thêm vào 10mL dung dịch  $\text{NH}_3$  1N
- Lọc nhanh ngay tức khắc bằng giấy lọc bằng vàng không tro. Rửa tủa bằng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,5N đã được đun nóng. Tiếp tục rửa tủa bằng nước nóng để loại trừ  $\text{Cl}^-$  (thử lại bằng  $\text{AgNO}_3$  )
- Cho tủa vào chén nung và tro hoá (làm giấy hoá đen và không còn khói). Đem nung ở  $900^\circ\text{C}$  trong 30 phút (không được nung quá lâu). Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân lại ( $m_1$  )
- Áp dụng công thức tính khối lượng để xác định hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Giải thích

Phương trình phản ứng:



Nếu nung tủa mạnh và lâu quá thì:



### Vai trò hoá chất

- Cho HCl vào  $\text{FeCl}_3$  tẩm mẫu để khi hoà tan bằng nước cất thì không làm thay đổi tính chất của muối
- $\text{HNO}_3$  tạo môi trường axit vì  $\text{Fe}^{3+}$  trong môi trường axit ở pH = 4 sẽ bị kết tủa bởi  $\text{NH}_3$
- Cho vào  $\text{NH}_3$  để tạo tủa

- Thêm nước cất nóng để làm giảm hấp phụ
- Rửa bằng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vì: đó là một chất điện ly mạnh sẽ làm đông tụ tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  là một kết tủa vô định hình điển hình
- Cho  $\text{HCl}$  vào  $\text{FeCl}_3$  để tẩm mẫu làm cho mẫu không thay đổi tính chất khi hoà tan bằng nước cất +  $\text{HNO}_3$  tạo môi trường axit để mẫu dễ dàng tạo tủa và tráng được hình thành tủa đặc sệt, tránh dính vào cốc và tránh được thuỷ phân. Sau đó đun nhẹ vì:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  là một kết tủa vô định hình điển hình, dễ tạo thành dung dịch keo nên khi làm tủa nó cần phải đun nóng +  $\text{NH}_3$  để tạo tủa + nước cất nóng để làm giảm hấp phụ. Sau đó lọc ngay vì để lâu kiềm hoà tan được thuỷ tinh gây sai số. Lọc bằng giấy lọc bằng vàng vì kết tủa là vô định hình nên dễ làm bít giấy lọc khó lọc tủa. Rửa tủa bằng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  là một chất điện ly mạnh làm đông tụ tủa, khó bị thuỷ phân. Rửa tủa cho hết  $\text{Cl}^-$  vì  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch sẽ khử lên đến +7 và nó sẽ oxi hoá Fe gây sai số cho mẫu

# THỰC HÀNH PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

## BÀI THỰC HÀNH

### BÀI 1: ĐỊNH LƯỢNG KHỐI LƯỢNG - ĐỊNH LƯỢNG ION $\text{Fe}^{3+}$

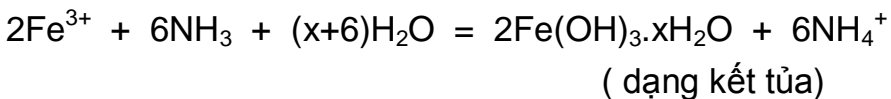
#### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: Dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0.05N;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,5N;  $\text{NH}_3$  1N;  $\text{NH}_3$  6N;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{FeCl}_3$

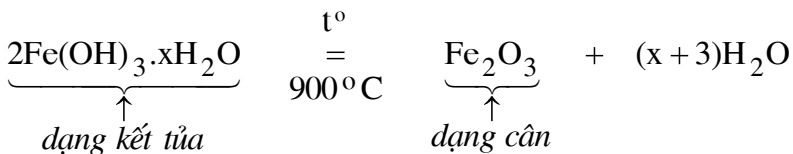
#### II. NGUYÊN TẮC

Cation  $\text{Fe}^{3+}$  trong môi trường axit ở pH ~ 4 sẽ kết tủa bởi dung dịch  $\text{NH}_3$  tạo kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  lợc, sấy, nung ở nhiệt độ  $900^\circ\text{C}$ , thu được dạng cân  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , từ đó tính được hàm lượng của  $\text{Fe}^{3+}$  có trong mẫu.

Phản ứng kết tủa:



Phản ứng chuyển dạng tủa sang dạng cân:



#### II. THỰC HIỆN

Rắn mẫu là tinh thể  $\text{FeCl}_3$  có hàm lượng xác định do giáo viên giao, nhưng sinh viên không được biết trước hàm lượng này.

- Nung chén Ni ở  $900^\circ\text{C}$  trong 30 phút. Để nguội trong bình hút ẩm, rồi cân chén không ( $m_0$ )
- Cân chính xác khoảng 0.4 gam  $\text{FeCl}_3$  mẫu bằng

- cân kỹ thuật, tẩm ướt mẫu bằng 5mL HCl đặc, hòa tan và định mức đến 250mL bằng nước cất.
- Lấy 25mL mẫu cho vào chén (làm thêm mẫu đối chứng) + 2mL HNO<sub>3</sub> 2N.
  - Đun nóng khoảng 75 - 80<sup>o</sup>C (không làm sôi dung dịch) + 30mL dung dịch NH<sub>3</sub> 1N + 50mL H<sub>2</sub>O nóng, để yên trong 5 phút.
  - Thử dung dịch đã kết tủa hoàn toàn chưa bằng cách nhỏ 5 giọt NH<sub>3</sub> 1N vào dung dịch, nếu dung dịch còn tủa thì cho thêm vào 10mL dung dịch NH<sub>3</sub> 1N
  - Lọc nhanh ngay tức khắc bằng giấy lọc bằng vàng không tro. Rửa tủa bằng NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,5N đã được đun nóng. Tiếp tục rửa tủa bằng nước nóng để loại trừ Cl<sup>-</sup> (thử lại bằng AgNO<sub>3</sub>)
  - Cho tủa vào chén nung và tro hoá (làm giấy hoá đen và không còn khói). Đem nung ở 900<sup>o</sup>C trong 30 phút (không được nung quá lâu). Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân lại (m<sub>1</sub>)
  - Áp dụng công thức tính khối lượng để xác định hàm lượng Fe<sup>3+</sup>.

### **Câu hỏi**

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Đưa ra và chứng minh các công thức tính? Giải thích

ý nghĩa của các công đoạn trong qui trình xác định?

## BÀI 2: ĐỊNH LƯỢNG KHỐI LƯỢNG - ĐỊNH LƯỢNG ION $Mg^{2+}$

### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: Dung dịch HCl 1:1;  $NH_3$  1:10;  $AgNO_3$  0.05N;  $NH_3$  1: 10;  $NH_4NO_3$  0,05N;  $(NH_4)_2HPO_4$  0,1N.
- Chỉ thị: MR 0.1% pha trong cồn; Giấy lọc băng xanh.

### II. NGUYÊN TẮC

Cation  $Mg^{2+}$  trong môi trường kiềm nhẹ amôniac sẽ kết tủa bởi dung dịch  $(NH_4)_2HPO_4$  tạo kết tủa  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , lọc, sấy, nung ở nhiệt độ  $850^\circ C$ , thu được dạng cân  $Mg_2P_2O_7$ , từ đó tính được hàm lượng của  $Mg^{2+}$  có trong mẫu.

### III. THỰC HIỆN

Rắn mẫu là tinh thể  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  có hàm lượng xác định do giáo viên giao, nhưng sinh viên không được biết trước hàm lượng này.

- Nung chén Ni ở  $850^\circ C$  trong khoảng 40 phút. Sau đó để nguội 5 phút thì đem cân ( $m_1$ )
- Cân khoảng 0.3 – 0.5 gam  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  chưa biết hàm lượng, cho vào chén nung (làm thêm một cốc để làm mẫu song song), thêm 3mL HCl 1:1 + 40mL nước cất + 2 giọt MR 0.1% + 15mL  $(NH_4)_2HPO_4$  5%
- Đun nhẹ dung dịch ở  $40 - 45^\circ C$  + thêm từng giọt dung dịch  $NH_3$  đặc, cho đến khi dung dịch

hoá vàng

- Để nguội hẳn thêm tiếp 5mL  $\text{NH}_3$  đặc
- Đun cách thủy 30 phút. Tiến hành lọc nóng qua giấy lọc băng xanh với kỹ thuật lọc gạn (bằng cách dùng dung dịch  $\text{NH}_3$  1:10 rửa kết tủa cho đến hết ion  $\text{Cl}^-$ , thử bằng  $\text{AgNO}_3$ ). Tiếp tục rửa kết tủa 2 lần, mỗi lần 5mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  5%.
- Chuyển giấy lọc chứa kết tủa vào chén nung, tro hóa chén mẫu trên bếp điện đến khi giấy lọc cháy đen và hết khói, chuyển vào lò nung đã chỉnh tới nhiệt độ  $850^\circ\text{C}$ , nung khoảng 40 phút (tới khi kết tủa trắng), lấy ra để bình hút ẩm 5 phút, cân  $m_2$
- Từ đó tính được hàm lượng của  $\text{Mg}^{2+}$  có trong mẫu.

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Đưa ra và chứng minh các công thức tính? Giải thích ý nghĩa của các công đoạn trong qui trình xác định?

### BÀI TẬP

1. Tính hàm lượng % P và  $\text{P}_2\text{O}_5$  trong một 5(g) mẫu phân, khi đem kết tủa P dưới dạng  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , rồi nung ở nhiệt độ  $650^\circ\text{C}$ , thu được 1,235(g)  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .
2. Hoà tan 1(g) một loại quặng thành dung dịch (A) chứa  $\text{Fe}^{3+}$ . Hỏi cần dùng bao nhiêu mL dung dịch

$\text{NH}_3$  1,19% ( $d = 0,99 \text{ g/mL}$ ) để kết tủa hoàn toàn lượng  $\text{Fe}^{3+}$ . Biết trong quặng có chứa đến 10% Fe

3. Lượng K trong một loại phân được chuyển từ dạng  $\text{K}_2\text{O}$  thành  $\text{KClO}_4$ . Hỏi khối lượng phân là bao nhiêu để %  $\text{K}_2\text{O}$  thu được gấp 100 lần khối lượng dạng cân  $\text{KClO}_4$



## **BÀI 6. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ THỂ TÍCH**

**Mã bài: HPT 6**

### **Giới thiệu**

Để xác định hàm lượng một mẫu chất phân tích, ngoài khả năng dùng khối lượng của mẫu ban đầu và khối lượng dạng rắn thu được sau khi nung, có thể dùng thể tích của các chất chuẩn để chuẩn các dung dịch của mẫu. Từ thể tích tính được nồng độ chất trong dung dịch để suy ra hàm lượng chất trong mẫu ban đầu

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở của phương pháp phân tích thể tích.
2. Thực hiện phân tích nồng độ.
3. Chuyển đổi nồng độ.
4. Pha chế các dung dịch với nồng độ khác nhau.

### **Nội dung chính**

1. Cơ sở của phương pháp phân tích thể tích.
2. Cách thực hiện phân tích.
3. Nồng độ, cách biểu diễn chuyển đổi.
4. Pha chế và thiết lập nồng độ.

#### **6.1. Cơ sở và nguyên tắc phương pháp phân tích thể tích**

Trong nhiều trường hợp để giải quyết những nhiệm vụ phân tích, phương pháp phân tích khối lượng là phương pháp tốt nhất. Tuy nhiên, thời gian thực hiện bằng phương pháp này thường quá dài nên không đáp ứng nhu cầu của sản xuất công nghiệp.

Phương pháp phân tích định lượng dựa trên phép đo thể tích là phương pháp phân tích thể tích hay phương pháp chuẩn độ. Phương pháp chuẩn độ được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp khối lượng vì phương pháp này nhanh hơn, thuận tiện hơn mà độ nhạy lại không thua kém phương pháp khối lượng

### **6.1.1. Khái niệm cơ bản**

Chuẩn độ là quá trình định lượng chất phân tích dựa theo lượng thuốc thử tiêu chuẩn tiêu tốn. Phép chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm một cách cẩn thận lượng dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ vào dung dịch chất cần xác định cho tới khi phản ứng giữa chúng kết thúc, sau đó, đo thể tích dung dịch thuốc thử chuẩn. Đôi khi, nếu điều đó không thuận tiện hoặc không cần thiết, thì thêm dư thuốc thử và sau đó chuẩn độ ngược bằng một thuốc thử khác đã biết nồng độ để xác định lượng dư thuốc thử thứ nhất không tham gia phản ứng.

Dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác đã biết dùng để chuẩn độ được gọi là dung dịch chuẩn. Độ chính xác của nồng độ dung dịch chuẩn giúp nâng cao tính chính xác của phương pháp, do đó cần đặc biệt chú ý việc điều chế các dung dịch chuẩn từ ban đầu là rất quan trọng. Nồng độ dung dịch chuẩn được xác định hoặc trực tiếp hoặc gián tiếp.:

1. Bằng cách hòa tan hoàn toàn một lượng cân chính xác thuốc thử chuẩn gốc và pha loãng đến thể tích chính xác đã biết
2. Chuẩn độ dung dịch chứa một lượng cân xác

định của một hợp chất tinh khiết bằng dung dịch thuốc thử.

Hợp chất hóa học được dùng làm chất chuẩn phải có độ tinh khiết cao được gọi là chất chuẩn gốc. Quá trình xác định nồng độ dung dịch chuẩn theo các chuẩn độ bằng dung dịch chất chuẩn gốc được gọi là phép chuẩn hóa.

Mục đích của một phép chuẩn bất kỳ nào cũng là tìm lượng dung dịch chuẩn tương đương về mặt hóa học với lượng chất phản ứng với nó (chất cần xác định). Điều đó đạt được ở điểm tương đương. Ví dụ trong phép chuẩn độ dung dịch NaCl bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , điểm tương đương đạt được khi một mol  $\text{AgNO}_3$  được thêm vào một mol NaCl trong mẫu hoặc khi chuẩn dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng NaOH, điểm tương đương là lúc số đương lượng của chúng bằng nhau.

Điểm tương đương là một khái niệm lý thuyết. Để xác định vị trí thực của nó, phải quan sát sự biến đổi tính chất vật lý liên quan tới điểm tương đương. Những biến đổi chỉ trở thành rõ ràng ở điểm cuối của phép chuẩn. Thường người ta cho rằng hiệu số thể tích ở điểm tương đương và ở điểm cuối nhỏ nhưng luôn luôn tồn tại do sự không tương ứng giữa quá trình biến đổi tính chất vật lý và phương pháp chúng ta quan sát chúng

Vì thế thường xác định điểm cuối phải dùng hoá chất phụ có khả năng biến đổi màu sắc theo nồng độ ở gần điểm tương đương. Những chất như thế được gọi là những chất chỉ thị.

### 6.1.2. Phản ứng thuốc thử

Tùy thuộc vào loại phản ứng dùng làm cơ sở cho mỗi phương pháp mà phương pháp thể tích được đặt tên theo đó. Các phương pháp thể tích chia làm 4 loại dựa vào phản ứng mà chúng dùng để xác định điểm tương đương:

- Phương pháp kết tủa: có phản ứng tạo tủa
- Phương pháp trung hòa: có phản ứng acid - baz
- Phương pháp oxy hóa khử: có phản ứng giữa các chất khử và chất oxy hoá
- Phương pháp Complecxon: có phản ứng tạo phức giữa ion kim loại với Complecxon

#### 6.1.2.1. Chất chuẩn gốc

Độ đúng của kết quả phân tích chuẩn độ phụ thuộc rất nhiều vào chất chuẩn gốc được dùng để thiết lập (trực tiếp hoặc gián tiếp) nồng độ dung dịch chuẩn. Các chất được chấp nhận là chất chuẩn gốc tốt phải thỏa mãn một loạt các yêu cầu sau

1. Chúng phải có độ tinh khiết cao nhất, hơn nữa phải có những phương pháp đơn giản tin cậy để khẳng định độ tinh khiết của chúng
2. Phải bền, nghĩa là không tác dụng với các cấu tử của khí quyển.
3. Không chứa nước hydrat. Không phải là chất hút ẩm hoặc có xu hướng phong hóa vì sẽ khó làm khô và khó cân.
4. Phải dễ kiếm trong thị trường và có giá thành vừa phải.
5. Chất đó phải có khối lượng mol phân tử đủ lớn.

Dung dịch có nồng độ đã cho sẽ càng lớn nếu khối lượng mol phân tử của nó càng lớn. Khi khối lượng tăng, sai số của phép cân sẽ giảm, tức khối lượng mol phân tử của chất càng cao thì chất đó càng có khả năng làm giảm sai số càng lớn

Chỉ có một ít chất có đủ các yêu cầu trên và do đó số chất đủ quy cách dùng làm chất chuẩn gốc bị hạn chế.

Trong một số trường hợp, thay thế cho chất chuẩn thứ nhất phải dùng chất kém tinh khiết hơn. Độ tinh khiết của chất chuẩn thứ hai, do đó cần phải được xác định bằng con đường phân tích cẩn thận.

#### **6.1.2.2. Dung dịch chuẩn**

Dung dịch chuẩn lý tưởng để phân tích là dung dịch có những tính chất sau:

1. Sau khi điều chế nồng độ của nó phải không biến đổi, được bảo quản lâu (trong một vài tháng hoặc hàng năm)
2. Phản ứng nhanh với chất cần xác định, tức thời gian chờ đợi sau khi thêm từng phần nhỏ thuốc thử phải ngắn
3. Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định cần phải xảy ra đủ hoàn toàn để có thể xác định điểm cuối đủ thỏa mãn.
4. Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định phải xảy ra hợp thức, nếu khác đi thì không thể tính được trực tiếp khối lượng chất cần xác định
5. Cần phải có phương pháp xác định điểm tương đương của phản ứng giữa thuốc thử với chất

cần xác định, nghĩa là phải có phương pháp xác định điểm cuối đủ tin cậy.

## **6.2. Cách thực hiện phân tích**

### **6.2.1. Nguyên tắc**

- Xác định điểm tương đương của phương pháp phân tích chuẩn độ thể tích bằng sự đổi màu của chất chỉ thị. (Đây chỉ là điểm cuối của phép chuẩn độ, nên việc dùng chuẩn độ ở đây rất dễ gây một sai số hệ thống cho phương pháp này)
- Dựa vào thể tích ở trên Buret của chất chuẩn có nồng độ chính xác để tính nồng độ của dung dịch cần phân tích, từ đó xác định hàm lượng của chất phân tích trong mẫu ban đầu

### **6.2.2. Điểm cuối trong phép chuẩn độ**

Điểm cuối trong phép chuẩn độ được xác định bằng phương pháp quan sát biến đổi một tính chất vật lý nào đó ở điểm tương đương. Có thể xác định điểm cuối theo sự biến đổi màu của thuốc thử của chất cần xác định hoặc của chất chỉ thị. Để xác định điểm tương đương thì sử dụng sự biến đổi của các tính chất về thế điện cực, độ dẫn, nhiệt độ, chỉ số khúc xạ...

Tại điểm cuối của phép chuẩn độ xảy ra sự biến đổi nồng độ rất lớn, ít nhất là của một trong những chất phản ứng. Trong phần lớn (nhưng không phải là tất cả) trường hợp xác định điểm cuối là xác định những biến đổi xảy ra ở vùng lân cận điểm tương đương. Trong bảng sau chỉ rõ sự biến đổi nồng độ ion  $[H^+]$  và  $[OH^-]$  khi chuẩn độ 50mL dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

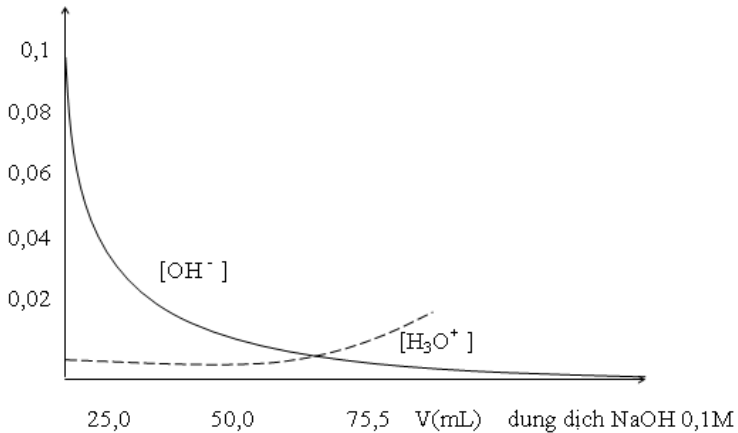
Bảng 6.1. Sự biến đổi pH-pOH

Thể tích dung dịch NaOH 0,1M	Nồng độ $H_3O^+$	Nồng độ $OH^-$	pH	pOH
0,0	$10^{-1}$	$10^{-13}$	1	13
40,9	$10^{-2}$	$10^{-12}$	2	12
49,01	$10^{-3}$	$10^{-11}$	3	11
49,90	$10^{-4}$	$10^{-10}$	4	10
49,990	$10^{-5}$	$10^{-9}$	5	9
49,9990	$10^{-6}$	$10^{-8}$	6	8
50,0000	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7	7
50,001	$10^{-8}$	$10^{-6}$	8	6
50,01	$10^{-9}$	$10^{-5}$	9	5
50,10	$10^{-10}$	$10^{-4}$	10	4
51,01	$10^{-11}$	$10^{-3}$	11	3
61,1	$10^{-12}$	$10^{-2}$	12	2

(Bảng này chỉ dùng để minh họa chứ không thể thực hiện trong phòng thí nghiệm được vì các thể tích đo với độ chính xác lớn)

Để làm giảm nồng độ  $[H^+]$  từ 0,1M đến 0,01M cần phải thêm vào 40,9mL kiềm. Để hạ thấp nồng độ đến 0,001M đòi hỏi phụ thêm 8,1mL. Ở giai đoạn sau để làm giảm nồng độ 10 lần chỉ cần phải thêm 0,89mL... Đồng thời quan sát thấy sự biến đổi tương tự nồng độ ion  $[OH^-]$ . Từ các dữ kiện trong bảng trên rõ ràng là, gần điểm tương đương sự biến đổi nồng độ các chất phản ứng là cao nhất. Trong nhiều trường hợp, sự xác định thành công điểm cuối được thực hiện nhờ chính giá trị của sự

biến đổi đó. Trên hình sau dẫn ra đồ thị biến đổi của bảng trên:



Hình 6.1. Sự biến đổi nồng độ

Để hình dung dự biến đổi trong vùng tương đương, biểu diễn nồng độ không ở dạng tuyến tính mà ở dạng logarit sẽ thuận lợi hơn. Vì chúng thường nhỏ hơn đơn vị nên sử dụng âm logarit là hợp lý và vì vậy hàm số đó diễn tả nồng độ dưới dạng hàm số dương nhỏ. Âm logarit (cơ số 10) của nồng độ phân tử được biết dưới dạng hàm số p. Những giá trị pH và pOH được ghi rõ ở cột cuối của bảng trên.

Ví dụ: Hãy tính hàm số p của mỗi ion trong dung dịch NaCl 0,02M và HCl 0,0054M

Giải:

$$\text{Ta có } [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0054 = 5,4 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,27$$

$$[\text{Na}^+] = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{pNa} = 1,7$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,02 + 0,0054 = 0,0254 \Rightarrow \text{pCl} = 1,6$$



### 6.3. Nồng độ - các loại nồng độ

1. Nồng độ phần trăm (C%): (tỷ lượng chất tan tính theo khối lượng)

là khối lượng (g) của chất tan có trong 100g dung dịch

$$\text{Công thức: } C\%_{\text{Dung dịch A}} = \frac{m_A \cdot 100}{m_{\text{dung dịch A}}}$$

Chú ý rằng nồng độ phần trăm cũng được biểu thị theo lượng đo thể tích, như độ rượu:

$$C\% = \frac{V_A \cdot 100}{V_{\text{dung dịch A}}} \text{ hay cũng được biểu thị theo khối lượng}$$

(g) trong một đơn vị thể tích

Nồng độ phần triệu (C<sub>ppm</sub>): là khối lượng (g) chất tan có trong 1 triệu gam dung dịch [hay khối lượng gam chất tan trong 1 tấn dung dịch]

$$\text{Công thức: } C^{\text{ppm}}_{\text{Dung dịch A}} = \frac{m_A}{m_{\text{dung dịch A}}} \cdot 10^6$$

Chú ý: + Trong trường hợp dung dịch có  $d = 1$  g/mL thì có thể viết C(ppm) thành dạng C (mg/L):

$$C^{\text{ppm}}_{\text{Dung dịch A}} = C_{\text{mg/L}} = \frac{m_A (\text{mg})}{V (\text{lít})_{\text{dung dịch A}}}$$

Ký hiệu  $C_M$  hay  $C^M$  hay C(M) đều có ý nghĩa hoàn toàn tương đồng nhau

Nồng độ phần tỷ (C<sub>ppb</sub>): là khối lượng (g) chất tan có trong 1 tỷ gam dung dịch [ hay là khối lượng (mg) chất tan có trong 1 tấn dung dịch ]

$$\text{Công thức: } C^{\text{ppb}}_{\text{Dung dịch A}} = \frac{m_A}{m_{\text{dung dịch A}}} \cdot 10^9$$

2. Nồng độ mol/L ( $C^M$ ): (tỷ lượng chất tan tính theo thể tích )

Là số mol chất tan có trong 1 L dung dịch

Công thức:  $C^M_{\text{dung dịch A}} = \frac{n_A}{V_{ddA}}$  (V: L)

3. Nồng độ đương lượng gam ( $C_N$ ): là số đương lượng gam có trong 1 L dung dịch

Công thức:  $C_N = \frac{\delta_A}{V_{ddA}} = \frac{m_A}{D \cdot V_{ddA}}$

Trong đó:  $\delta = \frac{m_A}{D}$  là số đương lượng gam của chất

tan A và  $D = \frac{M_A}{Z}$  là đương lượng chất

$$A \Rightarrow \delta = \frac{m_A}{M_A} \cdot Z \Rightarrow C_N = \frac{m_A \cdot Z}{M_A \cdot V}$$

Số Z được xác định như sau:

Trong phản ứng oxy hóa khử: số Z là số electron trao đổi

Trong phản ứng trao đổi: số Z là số nguyên tử H / OH trong phân tử acid/baz đã tham gia phản ứng.

Hay là số tổng điện tích cation trong phân tử muối.

Trong công thức trên:

Nếu m(g) với V(L) thì  $\delta$  là số đương lượng gam

Nếu m(mg) với V(mL) thì  $\delta$  là số mili đương lượng gam

4. Nồng độ molan ( $C^m$ ): là số mol chất tan có trong 1000g dung môi

Công thức: 
$$C^m = \frac{n_A \cdot 1000}{m_{\text{dungmoi}}} = \frac{n_A}{m_{\text{ddA}} - n_A \cdot M_A} \cdot 1000$$

5. Nồng độ gam / L ( $C^P$ ): là khối lượng (g) chất tan có trong 1 L dung dịch

Công thức: 
$$C^P = \frac{m_A (g)}{V_{\text{ddA}} (l)}$$

6. Độ chuẩn (T): là khối lượng (g) chất tan có trong 1 mL dung dịch.

$$T_A = \frac{m_A (g)}{V_{\text{ddA}} (ml)}$$

7. Độ chuẩn của chuẩn độ là khối lượng (g) chất cần xác định (A) tương ứng với lượng chất thuốc thử (B) có trong 1 mL dung dịch.

$$T_{B/A} = \frac{m_A (g)}{V_{\text{ddB}} (ml)}$$

Chú ý: Quy tắc tính theo độ chuẩn: Số D của

$$B = \text{Số D của A hay } T_B = T_{B/A}$$

Ta có được tỷ lệ (gọi là hệ số phân tích)

$$F = \frac{\delta_B}{\delta_A} = \frac{T_{B/A}}{T_A}$$

Và nồng độ dung dịch A, khi xét giữa lý thuyết tính toán và thực tế luôn có một giá trị sai biệt nhất định, nên tỷ lệ giữa nồng độ lý thuyết và thực tế (gọi là hệ

số tỷ lệ) 
$$K = \frac{C_A^N (tt)}{C_A^N (Lt)} = \frac{T_A (tt)}{T_A (Lt)} = \frac{m_{\text{ddA}} (tt)}{m_{\text{ddA}} (Lt)}$$

Do đó: 
$$m_A = V_B \cdot T_B \cdot F = V_B \cdot C_B \cdot \frac{M_A}{Z_A}$$

8. Nồng độ thể tích: là tỷ lệ thể tích giữa chất lỏng (A)

với dung môi lỏng (B), được biểu thị ở dạng:

$$C^V = V_A(l) : V_{\text{dungmôiB}}(l)$$

## 9. Hoạt độ

Trong dung dịch, các ion được khuếch tán vào trong dung môi tạo thành một hệ solvat. Vì thế bản thân mỗi ion solvat đều bị ảnh hưởng tương tác của lực tĩnh điện của chúng. Tác dụng các lực này đã làm thay đổi giá trị thực của nồng độ các ion solvat, người ta gọi giá trị thực của các ion solvat trong hệ dung dịch là hoạt độ, ký hiệu là  $a$  :  $a = f \cdot C$

Trong đó:

$C$  là nồng độ của ion solvat

$f$  là hệ số hoạt độ, được tính theo  $\mu$

- Với dung dịch rất loãng: trong hệ này, lực tương tác tĩnh điện của các ion solvat được xem như không đáng kể, tức  $\mu = 0$  hay  $f = 1$ . Khi đó:

$$a = C$$

- Với dung dịch loãng :

Gọi  $Z_1, Z_2 \dots Z_n$  lần lượt là điện tích của các ion solvat có nồng độ tương ứng  $C_1^M, C_2^M \dots C_n^M$ ,

$$\text{thì } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 C_i$$

$$+ \text{ Khi giá trị } \mu < 0,02: \lg f = - \frac{1}{2} Z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$+ \text{ Khi giá trị } 0,02 < \mu < 0,2: \lg$$

$$f = - \frac{1}{2} Z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

+ Khi giá trị  $0,2 < \mu$  :

$$\lg f = - \frac{1}{2} Z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + h \cdot \mu$$

Ví dụ:

Cho 25g NaCl pha với 100mL nước. Tính các loại nồng độ trong dung dịch. Ta có: 100g H<sub>2</sub>O tương đương với 100mLH<sub>2</sub>O (do tỷ khối H<sub>2</sub>O là 1)

$$C\% \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25}{25 + 100} = 0,2\%$$

$$C_M \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25 \cdot 1000}{(23 + 35,5) \cdot 100} = 4,27 \text{ mol/L}$$

$$C^m \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25 \cdot 1000}{(23 + 35,5) \cdot 100} = 4,27 \text{ mol / g}$$

$$C^p \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25 \cdot 1000}{100} = 2,5 \text{ g/ L}$$

$$C_N \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25 \cdot 1000}{(23 + 35,5) \cdot 100} = 4,27 \text{ N /L}$$

$$T \text{ dung dịch NaCl} = \frac{25}{100} = 0,25 \text{ g/ mL}$$

Ví dụ:

- Cho  $T(\text{AgNO}_3) = 0,001699 \text{ g/mL}$  có nghĩa là trong 1 mL dung dịch AgNO<sub>3</sub> có chứa 0,001699 (g) AgNO<sub>3</sub>
- Cho  $T(\text{AgNO}_3 / \text{HCl}) = 0,0003646 \text{ g/mL}$  có nghĩa là trong 1 mL dung dịch AgNO<sub>3</sub> đem làm thuốc thử để chuẩn độ dung dịch HCl có chứa một lượng AgNO<sub>3</sub> phản ứng vừa đủ với 0,0003646 (g) HCl
- Tính lượng HCl có trong dung dịch cần xác định,

biết rằng lượng thể tích dung dịch  $\text{AgNO}_3$  đã dùng hết 29,45mL và T ( $\text{AgNO}_3 / \text{HCl}$ ) = 0,0003646 g/mL.

- Khối lượng HCl đã phản ứng là : 0,0003646.  
20,45 = 0,007458g

- Khi chuẩn 25mL dung dịch  $\text{HNO}_3$  thì hết 32mL dung dịch NaOH có T(NaOH/ $\text{HNO}_3$ ) = 0,063 g/mL. Tính hàm lượng  $\text{HNO}_3$  đã chuẩn.

Khối lượng  $\text{HNO}_3$  đã chuẩn là: 0,063. 32 = 2,016g

Ví dụ:

Tính hàm lượng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có trong 250mL dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N. Biết K(NaOH) = 1,012 và khi hút 24,99mL dung dịch này đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1N thì hết 21, 72mL. Từ đó tính T( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), K( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $C^N(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Giải:

$$\text{Ta có: } K(\text{NaOH}) = \frac{C_A^N(tt)}{C_A^N(Lt)} \Rightarrow C^N(\text{NaOH}) \text{ ttế} = 1,012.$$

$$0,1 = 0,1012N$$

$$\text{Mà: } C^N(\text{H}_2\text{SO}_4). V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C^N(\text{NaOH}). V(\text{NaOH})$$

$$\Rightarrow C^N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{21,72.0,1012}{24,99} = 0,08794N$$

Nên:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{ttế} = D. C^N. 10^{-3} = \frac{98}{2} . 0,08794. 10^{-3} =$$

$$0,004313 \text{ g/mL}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4)Lt = D. C^N. 10^{-3} = \frac{98}{2} . 0,1. 10^{-3} = 0,0049 \text{ g/mL}$$

$$\text{Do đó: } K(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,004313}{0,0049} = 0,8794$$

$$\begin{aligned} \text{Và khối lượng của } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (trong 24,99mL)} \\ = \frac{98}{2} \cdot \frac{21,72 \cdot 0,1012}{1000} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Vậy khối lượng của } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (trong 250mL)} \\ = \frac{98}{2} \cdot \frac{21,72 \cdot 0,1012}{1000} \cdot \frac{250}{24,99} = 1,078\text{g} \end{aligned}$$

Ví dụ:

Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch

- Dung dịch KCl 0,1M
- Dung dịch hỗn hợp  
(KCl 0,001M + MgSO<sub>4</sub> 0,001M)

Giải:

$$\text{a) Trong dung dịch KCl 0,1M có } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 C_i$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = 0,1$$

Vì  $\mu < 0,2$ , nên

$$\lg f_{K^+} = -\frac{1}{2} Z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = -\frac{1}{2} \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,121$$

$$\text{Mà: } \lg f_{K^+} = \lg f_{Cl^-}$$

$$\text{Nên: } a_{K^+} = a_{Cl^-} = 10^{-0,121} \cdot 0,1 = 0,07568 \text{ M}$$

- Trong dung dịch hỗn hợp (KCl 0,001M + MgSO<sub>4</sub> 0,001M), có:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 C_i \\ &= \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,001 + 1^2 \cdot 0,001 + 2^2 \cdot 0,001 + 2^2 \cdot 0,001) \end{aligned}$$

$$= 0,005$$

Vì  $\mu < 0,02$ , nên

$$\lg f_{K^+} = -\frac{1}{2} Z^2 \cdot \sqrt{\mu} = -\frac{1}{2} 1^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,035$$

$$\lg f_{SO_4^{2-}} = -\frac{1}{2} Z^2 \cdot \sqrt{\mu} = -\frac{1}{2} 2^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,14$$

$$\text{Do đó: } a_{K^+} = a_{Cl^-} = 10^{-0,035} \cdot 0,001 = 0,00092 \text{ M}$$

$$a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 10^{-0,14} \cdot 0,001 = 0,00072 \text{ M}$$

Quan hệ giữa các nồng độ:

Chuyển đổi giữa  $C_M$  và  $C\%$ :

$$C^M = \frac{10 \cdot C\% \cdot D}{M_A}$$

Chuyển đổi giữa  $C_M$  và  $C_N$ :

$$C^M = \frac{C^N}{\lambda}$$

Chuyển đổi giữa  $C_p$  và  $C_N$ :

$$C^p = D \cdot C_N$$

#### 6.4. Pha chế dung dịch

1. Pha  $V$ (mL) dung dịch (A)  $C^M$  từ tinh thể rắn (A) có độ tinh khiết ( $p\%$ ) theo thực tế và theo lý thuyết.

a) Theo lý thuyết

Số mol của (A) trong dung dịch và trong tinh thể luôn bằng nhau, nên:

$$V \cdot C^M \cdot 10^{-3} = \frac{m}{M} \Leftrightarrow m = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 10^{-3}}{p} \cdot 100$$

Vậy cần cân một lượng (A) là:  $\frac{V \cdot C \cdot M}{p \cdot 10}$  (g), rồi

tiến hành định mức nước cất ở  $V$ (mL) thì thu



được V(mL) dung dịch (A)  $C^M$

b) Theo thực tế

Vì việc cân được một lượng cân đúng theo giá trị (m g) cho mẫu (A) đã tính là một việc làm khó khăn cho SV, nên để có thể thao tác tốt, có thể dùng cách cân dư một lượng (A) :  $\Delta m$  (g). Vì vậy ở thể tích được định mức V(mL) thì nồng độ dung dịch thu được sau khi hoà tan sẽ lớn hơn giá trị nồng độ  $C^M$  cần tính. Khi đó cần phải pha loãng thêm một nước nữa để thu được dung dịch có nồng độ cần thiết đúng bằng  $C^M$ . Sau đó lấy lại thể tích V(mL) nếu cần thiết.

Lượng tinh thể rắn (A) được cân thực tế là  $m' = m + (m)$

Dùng bình định mức để xác định thể tích nước cất pha vào V(mL)

Sau đó dùng pipet hút một lượng nước cất thêm

vào là:  $\frac{\Delta m}{M.C} \cdot 10.p$  (mL)

Kết quả thu được V'(mL) dung dịch (A)  $C^M$

2. Tính khối lượng tinh thể rắn (  $AaBb$  ) có độ tinh khiết (p%) cần cân theo lý thuyết để pha được V(mL) dung dịch ( $A^{b+}$  ) Cppm (khối lượng riêng là d g/mL). Giả sử trong dung dịch điện ly hoàn toàn và không có các quá trình khác

Trong dung dịch  $AaBb$  có sự điện ly:



$\Rightarrow$  số mol  $AaBb$ :  $A^{b+} = 1: a \Leftrightarrow$  số mol của

$A^{b+} = a$ . Số mol  $AaBb$

$$\Rightarrow \text{số mol của } A^{b+} = a \cdot \frac{m_{A \ominus B_b}}{M_{A \ominus B_b}}$$

Mà Số mol của ( $A^{b+}$ ) trong dung dịch và trong tinh thể luôn bằng nhau, nên:

$$\frac{V.C.d}{10^6 \cdot M_{A^{b+}}} = a \cdot \frac{m_{A \ominus B_b}}{M_{A \ominus B_b}} \Leftrightarrow m_{A \ominus B_b} = \frac{V.C.d}{10^6} \cdot \frac{M_{A \ominus B_b}}{a \cdot M_{A^{b+}}} \cdot \frac{100}{p} =$$

$$V.C.d \cdot \frac{M_{A \ominus B_b}}{a \cdot M_{A^{b+}}} \cdot \frac{10^{-4}}{p}$$

Vậy cần cân một lượng (A) là:  $V.C.d \cdot \frac{M_{A \ominus B_b}}{a \cdot M_{A^{b+}}} \cdot \frac{10^{-4}}{p}$  (g),

rồi tiến hành định mức nước cất ở V(mL) thì thu được V(mL) dung dịch ( $A^{b+}$ ) Cppm.

3. Pha V(mL) dung dịch (A)  $C^M$  từ dung dịch (A) C% có d(g/mL)

Dùng pipet hút từ dung dịch (A) C% một lượng

$$V_0 = \frac{C^M \cdot M_A \cdot V}{10 \cdot d \cdot C\%}$$

Cho vào bình định mức, pha nước cất đến vạch V(mL) thì thu được V(mL) dung dịch (A)  $C^M$

4. Pha V(mL) dung dịch (A)  $C^N$  từ dung dịch (A) C% có d(g/mL)

Dùng pipet hút từ dung dịch (A) C% một lượng

$$V_0 = \frac{C^N \cdot M_A \cdot V}{10 \cdot d \cdot C\% \cdot z}$$

Cho vào bình định mức, pha nước cất đến vạch V(mL) thì thu được V(mL) dung dịch (A)  $C^M$ .

5. Pha V(mL) dung dịch (A)  $C^N$  từ tinh thể rắn (A) có độ

tinh khiết (p%) theo lý thuyết.

Số đương lượng của (A) trong dung dịch và trong tinh thể luôn bằng nhau, nên

$$V \cdot C^N \cdot 10^{-3} = \frac{m}{M} \cdot z \Leftrightarrow m = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 10^{-3}}{z \cdot p} \cdot 100$$

Vậy cần cân một lượng (A) là:  $\frac{V \cdot C \cdot M}{z \cdot p \cdot 10}$  (g), rồi tiến

hành định mức nước cất ở V(mL) thì thu được V(mL) dung dịch (A)  $C^M$

6. Pha V(mL) dung dịch (A) Cppm có khối lượng riêng d (g/mL) từ tinh thể rắn (A) có độ tinh khiết (p%) theo lý thuyết.

Khối lượng của (A) trong dung dịch và trong tinh thể luôn bằng nhau, nên:

$$V \cdot d \cdot C_{ppm} \cdot 10^{-6} = m \cdot \frac{p}{100} \Leftrightarrow m = \frac{V \cdot C \cdot d \cdot 10^{-6}}{p} \cdot 100 = \frac{V \cdot C \cdot d \cdot 10^{-4}}{p}$$

Vậy cần cân một lượng (A) là:  $\frac{V \cdot C \cdot d \cdot 10^{-4}}{p}$  (g), rồi tiến

hành định mức nước cất ở V(mL) thì thu được V(mL) dung dịch (A) Cppm .

7. Pha V(mL) dung dịch (A) Cppm có d g/L) từ dung dịch (A) C% có  $d_0$  (g/mL)

Dùng pipet hút từ dung dịch (A) C% một lượng

$$V_0 = \frac{C_{ppm} \cdot V \cdot d}{d_0 \cdot C\%} \cdot 10^{-4}$$

Cho vào bình định mức, pha nước cất đến vạch  $V(\text{mL})$  thì thu được  $V(\text{mL})$  dung dịch (A) Cppm.

## **BÀI 7. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID – BAZ**

**Mã bài: HPT 7**

### **Giới thiệu**

Để xác định hàm lượng một mẫu dung dịch phân tích, ngoài phương pháp khối lượng, còn có các phương pháp thể tích để định lượng chúng. Tùy vào việc áp dụng hệ cân bằng nào trong dung dịch mà có các phương pháp chuẩn độ tương ứng. Nếu để xác định hàm lượng các chất acid hoặc baz trong dung dịch, tức khảo sát hàm lượng hệ acid – baz thì có phép chuẩn độ acid – baz.

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở của phương pháp chuẩn độ acid - bazơ.
2. Mô tả đường cong chuẩn độ Ph - V.
3. Chuẩn bị dung dịch đệm.
4. Chuẩn độ đa acid.
5. Pha chế thiết lập nồng độ acid - bazơ.

### **Nội dung chính**

1. Cơ sở của phương pháp chuẩn độ acid-bazơ.
2. Đường cong chuẩn độ pH - V.
3. Dung dịch đệm.
4. Đường cong chuẩn độ đa acid.
5. Pha chế thiết lập nồng độ acid - bazơ.

### **7. 1. Cơ sở và nguyên tắc phương pháp chuẩn độ acid-baz**

#### **7. 1. 1. Cơ sở của phương pháp chuẩn độ acid – baz**

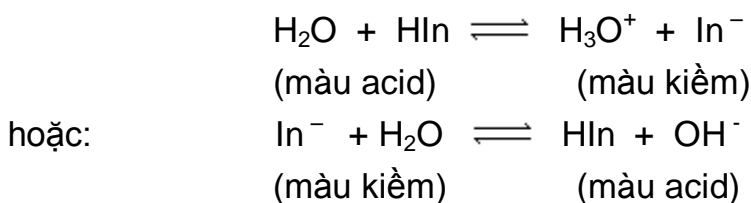
Phương pháp chuẩn độ acid – baz được xây dựng

trên các phản ứng trung hoà có trong hệ bằng cách xác định điểm tương đương và các điểm cuối. Từ việc định lượng về thể tích các dung dịch acid và kiềm để xây dựng nên đường chuẩn độ (VmL – pH), đó là cơ sở để xác định dung dịch.

- Thuốc thử chuẩn để chuẩn độ: trong phương pháp này các acid, baz mạnh luôn luôn được dùng làm thuốc thử chuẩn bởi vì phản ứng với sự tham gia của chúng phản ứng xảy ra hoàn toàn hơn so với việc sử dụng các acid hay baz yếu
- Chất chỉ thị để chuẩn độ acid – baz: nhiều hợp chất tổng hợp cũng như tự nhiên có màu khác nhau tùy thuộc vào pH của dung dịch. Một trong số các chất đó đã từ lâu được sử dụng làm rõ tính chất kiềm hoặc acid của nước. Chúng cũng quan trọng đối với việc xác định pH của các dung dịch và để phát hiện điểm cuối trong phương pháp chuẩn độ acid-baz

Chất chỉ thị acid-baz là những hợp chất hữu cơ biểu lộ tính acid yếu hay baz yếu. Phản ứng phân ly hoặc liên hợp của chất chỉ thị kèm theo sự chuyển vị bên trong cấu tạo dẫn tới sự biến đổi màu.

Chẳng hạn:



Vì thế màu sắc của các chỉ thị này phụ thuộc vào độ pH, nghĩa là sự thay đổi pH của dung dịch sẽ giúp sự chuyển màu trong dung dịch nhanh hơn hay chậm đi, đó cũng chính là khả năng giúp xác định điểm tương đương hay điểm cuối.

Bảng 7.1. Một số chỉ thị acid-baz thường gặp

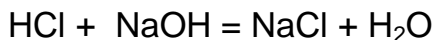
TÊN	Khoảng pH	Sự biến đổi màu		Loại chỉ thị
		Dạng acid	Dạng baz	
Timol chàm	1,2 – 2,8	Đỏ	Vàng	1
	8,0 – 9,6	Vàng	Xanh biển	
Metyl vàng	2,9 – 4,0	Đỏ	Vàng	2
Metyl da cam	3,1 – 4,4	Đỏ	Vàng	2
BromCresol lục	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh biển	1
Metyl đỏ	4,2 – 6,3	Đỏ	Vàng	2
Clo phenol đỏ	4,8 – 6,4	Vàng	Đỏ	1
Quỳ	5 – 8	Đỏ	Vàng	1
Alizarin	10 – 12	Vàng	Tím	2

Điểm tương đương: Khi số đương lượng gam thuốc thử cho vào bằng số đương lượng gam chất cần định lượng thì hệ đạt tới điểm tương đương (về lý thuyết điểm tương đương dung dịch không có sự hiện diện của các chất ban đầu). Thực tế các phản ứng dùng trong phân tích chuẩn độ là phản ứng thuận nghịch nên ở điểm tương đương thực tế vẫn còn các lượng chất ban đầu, tức là các

phản ứng không đi đến cuối cùng được.

### Ví dụ: Định lượng HCl bằng NaOH

Chuẩn độ sử dụng phản ứng:



Khi số đương lượng gam của NaOH cho vào bằng số đương lượng gam HCl thì hệ chỉ có NaCl và H<sub>2</sub>O ở pH = 7. Điểm tương đương là pH = 7

Điểm kết thúc: là thời điểm mà chất chỉ thị màu biến đổi màu để ngừng sự định lượng

Ví dụ định lượng HCl bằng NaOH với điểm tương đương là pH = 7 nhưng chỉ thị phenolphthalein chuyển màu ở pH = 8 - 10 (pT = 9)

### 7. 1. 2. Sai số trong phương pháp chuẩn độ acid- baz

Cần phân biệt hai loại sai số chuẩn độ: sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên

Sai số hệ thống do pH chuyển màu của chỉ thị khác với pH ở điểm tương đương của phản ứng hoá học dùng để chuẩn độ là sai số thứ nhất. Có thể giảm sai số đó đến cực tiểu bằng cách lựa chọn cẩn thận chỉ thị. Thí nghiệm trắng sẽ giúp cho sự chọn lựa chất chỉ thị tương ứng.

Sai số ngẫu nhiên do khả năng của người quan sát phân biệt một cách lập lại thời điểm chuyển màu bị hạn chế là loại sai số thứ hai. Giá trị của sai số đó phụ thuộc vào sự biến đổi pH trên một miliL thuốc thử ở điểm tương đương, nồng độ chỉ thị và phương pháp phân tích được dùng để phân biệt hai màu của chỉ thị. Khi quan sát bằng mắt với chỉ thị acid-baz sai số trung bình khoảng  $\pm 0,5$  đơn vị pH. So sánh màu của dung dịch bị chuẩn chứa



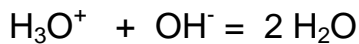
lượng chỉ thị “đổi chứng” ở giá trị pH tương ứng thường cho phép hạ thấp sai số đến  $\pm 0,1$  đơn vị pH hoặc nhỏ hơn. Rõ ràng đó là những giá trị gần đúng và chúng ở mức độ đáng kể phụ thuộc vào bản chất của chất chỉ thị cũng như vào trình độ nhà phân tích

## 7. 2. Đường cong chuẩn độ pH – V

Trong quá trình trung hoà pH dung dịch cần chuẩn độ bị thay đổi phụ thuộc vào thể tích và độ chuẩn của dung dịch thêm vào. Dựa vào 2 yếu tố này: giá trị pH thu được tại thể tích (mL) dung dịch chuẩn cho vào để xây dựng đường chuẩn.

### 7. 2. 1. Đường cong chuẩn độ acid mạnh - baz mạnh

Phản ứng chuẩn độ là:



Các ion  $H^+$  trong dung dịch là do sự phân ly của chính nước và của acid tan trong nước

Trong các dung dịch không quá loãng, phần đóng góp của phản ứng giữa chất tan với dung môi vào độ acid tổng cộng lớn hơn nhiều phần đóng góp do dung môi phân ly. Do đó với dung dịch HCl có nồng độ lớn hơn  $1.10^{-6}$  M thì:

$$[H_3O^+] = C_{HCl} \quad (8.1)$$

Nếu nồng độ dung dịch thấp hơn  $1.10^{-6}$  M thì:

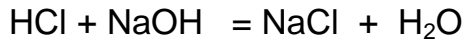
$$[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = C_{HCl} + \frac{W}{[H_3O^+]}$$

Tương tự trên cũng đúng trong dung dịch baz mạnh như dung dịch NaOH

**Xây dựng phương trình đường định phân Acid mạnh - Baz mạnh (đơn chức)**

Ví dụ: Xây dựng phương trình đường định phân khi chuẩn  $V_b$  (mL) dung dịch NaOH  $C_b$  bằng  $V_a$  (mL) dung dịch HCl  $C_a$ .

Phản ứng tại điểm tương đương:



Nên tại điểm tương đương có:  $V_{id}^a = \frac{V_b \cdot C_b}{C_a}$

Trong quá trình chuẩn độ:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}^+]_{\text{pứ}} = [\text{H}^+]_{\text{pha trộn}} = \frac{V_a \cdot C_a}{V_a + V_b}$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{pứ}} = [\text{OH}^-]_{\text{pha trộn}} = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a + V_b}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = \frac{V_a \cdot C_a - V_b \cdot C_b}{V_a + V_b}$$

$$([\text{H}^+]_{\text{pứ}} = [\text{OH}^-]_{\text{pứ}}) \quad (1)$$

$$(1) \Leftrightarrow ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b \cdot C_b} = F - 1 \quad (\text{Đặt } \frac{V_a \cdot C_a}{V_b \cdot C_b} = F) \quad (2)$$

Được gọi là phương trình định phân Axit mạnh – bazơ mạnh

- Khi  $V_a = 0$  ( chưa chuẩn độ ) ( $F = 0$ )

$$\text{pH}_{\text{dd}} = \text{pH}_{(\text{NaOH})} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_b$$

- Khi  $0 < V_a < V_a^{\text{a tương đương}}$  ( trước xa điểm tương đương ) ( $0 < F < 1$ )

Xem như  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$  nên (2) viết lại là:

$$- [\text{OH}^-] \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b \cdot C_b} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = (F - 1) \left( \frac{V_b \cdot C_b}{V_a + V_b} \right) \Rightarrow \text{pOH} \Rightarrow \text{pH}$$

- Khi  $V_a \approx V_{\text{tương đương}}$  (trước gần điểm tương đương:  $F \leq 1$  hay  $F \geq 1$ )

$$(2) \Leftrightarrow [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]} = (F - 1) \left( \frac{V_a \cdot C_b}{V_a + V_b} \right)$$

Giải phương trình bậc 2 theo  $[H^+] \Rightarrow \text{pH}$

- Khi  $V_{\text{td}} < V_a$  (sau xa điểm tương đương) ( $F > 1$ )  
Xem như  $[H^+] \gg [OH^-]$ , nên (2) viết lại là:  $[H^+]$ .

$$\frac{V_a + V_b}{V_b \cdot C_b} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = (F - 1) \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b \cdot C_b} \Rightarrow \text{pH}$$

- Tại điểm tương đương ( $V_a = V_{\text{tương đương}}$ )  
( $F = 1$ )

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

### Sai số phép chuẩn độ Baz mạnh bằng Axit mạnh (đơn chức)

Khi gần sát (trước hay sau) điểm tương đương:

$$V_a \approx V_{\text{td}} = \frac{V_b \cdot C_b}{C_a}$$

$$\Rightarrow \frac{V_a + V_b}{V_b \cdot C_b} = \frac{\frac{V_b \cdot C_b}{C_a} + V_b}{V_b \cdot C_b} = \frac{V_b \cdot C_b + V_b \cdot C_a}{V_b \cdot C_a \cdot C_b} = \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b}$$

$$\text{Nên (2)} \Leftrightarrow ([H^+] - [OH^-]) \cdot \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} = F - 1$$

$$\text{Do đó: } S = \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} \left( [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]} \right)$$

- Nếu  $S > 0 \Leftrightarrow$  có lượng dư khi chuẩn độ (trừ ở  $C_x$ )

- Nếu  $S < 0 \Leftrightarrow$  có lượng thiếu khi chuẩn độ (cộng vào  $C_x$ )

Kết luận:  $C_{(X)} = C_x + (C_x \cdot S)$

Ví dụ: tính sai số phép chuẩn độ acid - baz giữa dung dịch NaOH 0,1M bằng dung dịch HCl 0,05M khi dung dịch thu được có pH = 2,15

Giải :

Theo đề pH dung dịch thu được là 2,15

$$\Leftrightarrow [H^+] = 10^{-2,15} \text{ và } [OH^-] = 10^{-11,85}.$$

Nên

$$S = \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} \left( [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]} \right) = \frac{0,1 + 0,05}{0,1 \cdot 0,05} (10^{-2,15} - 10^{-11,85}) = 0,2123$$

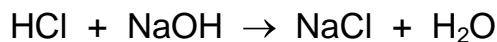
Hay sai số là  $S = 21,23\%$ , một sai số dương quá lớn tức đã cho một lượng dư acid HCl quá nhiều

Ví dụ: Đem chuẩn 50mL dung dịch HCl 0,05M bằng V(mL) dung dịch NaOH 0,1M.

- Tính giá trị pH của dung dịch chuẩn được khi V(mL) lần lượt là: 0 - 10 - 20 - 24,9 - 25 - 25,1 - 26 - 30 (mL)
- Xác định bước nhảy chuẩn độ với sai số 0,2%.

Giải

- Phương trình phản ứng:



Tại điểm tương đương:  $V = \frac{50 \cdot 0,05}{0,1} = 25 \text{ (mL)}$

Tại  $V = 0$ : dung dịch chỉ có HCl phân ly mạnh nên pH của dung dịch là pH của acid này:

$$pH = -\lg C_x = -\lg 0,05 = 1,3$$

Tại V = 10: dung dịch gồm NaCl và HCl dư  $\Rightarrow$   
 $[H^+]_{\text{dung dịch}} = [H^+]_{\text{bd}} - [H^+]_{\text{phản ứng}}$

$$[H^+] = \frac{50 \cdot 0,05 - 10 \cdot 0,1}{50 + 10} = 0,025 \Rightarrow \text{pH dung dịch} = 1,6$$

$$\text{Tại V} = 20: [H^+] = \frac{50 \cdot 0,05 - 20 \cdot 0,1}{50 + 20} = 7,14 \cdot 10^{-3}$$

$\Rightarrow$  pH dung dịch = 2,15

$$\text{Tại V} = 24,9: [H^+] = \frac{50 \cdot 0,05 - 24,9 \cdot 0,1}{50 + 24,9} = 1,34 \cdot 10^{-4}$$

$\Rightarrow$  pH dung dịch = 3,87

$$\text{Tại V} = 25: [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$\Rightarrow$  pH dung dịch = 7

Tại V = 25,1: dung dịch gồm NaCl và NaOH dư  
 $\Rightarrow$  pH dung dịch = pH (NaOH dư).

Mà:

$$[OH^-] = [OH^-]_{\text{bd}} - [OH^-]_{\text{phản ứng}} = \frac{25 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,05}{25,1 + 50} = 1,33 \cdot 10^{-4}$$

$\Rightarrow$  pOH = 3,88  $\Rightarrow$  pH = 14 - pOH = 10,12

$$\text{Tại V} = 26: [OH^-] = [OH^-]_{\text{bd}} - [OH^-]_{\text{phản ứng}} \\ = \frac{26 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,05}{26 + 50} = 1,315 \cdot 10^{-3}$$

$\Rightarrow$  pOH = 2,88  $\Rightarrow$  pH = 14 - pOH = 11,12

$$\text{Tại V} = 30: [OH^-] = [OH^-]_{\text{bd}} - [OH^-]_{\text{phản ứng}} \\ = \frac{30 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,05}{30 + 50} = 6,25 \cdot 10^{-3}$$

$\Rightarrow$  pOH = 2,2  $\Rightarrow$  pH = 14 - pOH = 11,79

- b) Sai số chuẩn độ là  $\pm 0,2\%$ , nghĩa là lượng NaOH cho vào dung dịch sẽ thiếu ( - 0,2%) hoặc thừa (+ 0,2%) so với lượng acid HCl tại sát điểm

tương đương, do đó:

$$([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \cdot \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0} = \pm 0,002$$

Hay:

$$\left( \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \cdot \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0} = \pm 0,002 \Leftrightarrow \left( \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \cdot \frac{0,05 + 0,1}{0,05 \cdot 0,1} = \pm 0,002$$

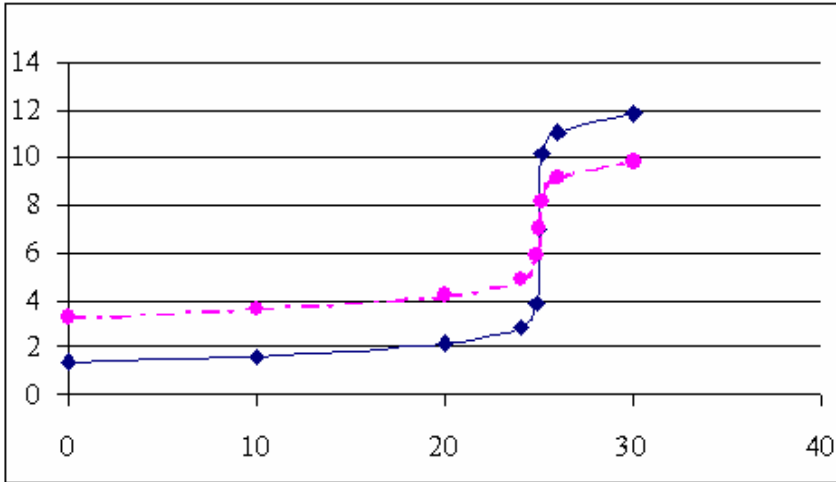
$$\Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 \pm 6,67 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0 \Leftrightarrow \text{pH} = \{ 4,176 ; 9,824 \}$$

Vậy  $\Delta\text{pH} = 4,176 \div 9,824$  hay bước nhảy chuẩn độ khoảng 5,648 đơn vị pH

Bảng sau thể hiện sự biến đổi pH trong dung dịch HCl khi chuẩn bằng dung dịch NaOH với các nồng độ đã ghi rõ

Bảng 7.2. Biến đổi pH khi chuẩn độ HCl bằng NaOH

V dung dịch NaOH (mL)	pH	
	Chuẩn 50mL dung dịch HCl 0,05M bằng dung dịch NaOH 0,1M	Chuẩn 50mL dung dịch HCl 0,0005M bằng dung dịch NaOH 0,001M
0	1,30	3,30
10	1,60	3,60
20	2,15	4,15
24	2,87	4,87
24,9	3,87	5,87
25	7,00	7,00
25,1	10,12	8,12
26	11,12	9,12
30	11,8	9,80



Hình 7.1. Đường cong chuẩn độ HCl bằng NaOH

- (1) Đường chuẩn độ 50mL dung dịch HCl 0,0005M bằng dung dịch NaOH 0,001M (đường nét chấm)
- (2) Đường chuẩn độ 50mL dung dịch HCl 0,05M bằng dung dịch NaOH 0,1M (đường nét liền)

Như vậy khi chuẩn dung dịch NaOH 0,1M thì bước nhảy pH ở vùng điểm tương đương lớn, nhưng dung dịch NaOH 0,001M thì bước nhảy pH nhỏ hơn nhiều. Và việc chọn chỉ thị cũng giúp cho việc xác định điểm tương đương nhanh chóng. Rõ ràng theo đồ thị thì bromcrezol lục không thích hợp cho phép chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn 0,001M, không chỉ vì sự chuyển màu chỉ thị được quan sát thấy trong một khoảng lớn thể tích chất chuẩn, mà còn vì sự chuyển màu chỉ thị trong kiểm thực tế xảy ra

rất sớm trước khi đạt tới điểm tương đương và do đó xuất hiện sai số xác định lớn, và nảy sinh sự bất đồng về sự sử dụng phenolphthalein. Trong số 3 chỉ thị nêu trên chỉ có Bromtimol xanh cho phép xác định điểm cuối với sai số bé.

Khoảng bước nhảy pH từ 4,3 đến 9,7.

Ví dụ: Tính sai số tại điểm đổi màu của chỉ thị PP, MO, Bromcrezol lục và MR khi chuẩn độ HCl 0,1M bằng NaOH 0,2M. Từ kết quả đó có nhận xét gì?

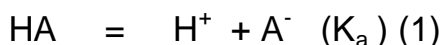
Giải: (Hướng dẫn SV tự dùng công thức tính sai số để có bảng sau)

Chỉ thị màu	pT	Kết quả sai số
MO	3,5	$10^{-2,32}$
MR	5,3	$10^{-4,02}$
PP	9,1	$10^{-3,72}$
Bromcrezol lục	4,6	$10^{-3,42}$

Như vậy trong phép chuẩn độ trên, chỉ thị được khuyến dùng là PP và MR

### 7. 2. 2. Đường cong chuẩn độ acid yếu – baz mạnh

Trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  có:



Phương trình chuẩn độ:



Tại điểm tương đương có:  $V_{td} = V_b = \frac{V_a \cdot C_a}{C_b}$

Trong quá trình chuẩn độ luôn có sự tạo ra phân tử NaA, nên luôn có quá trình:





Vì thế:

$$\begin{aligned} C_{HA}^{pt} &= [H^+] + [H^+]_{p\acute{u}r} + [HA] \\ C_{NaOH}^{pt} &= [OH^-] + [OH^-]_{p\acute{u}r} \end{aligned} \quad (4)$$

Hay:

$$[H^+] + [H^+]_{p\acute{u}r} + [HA] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[OH^-] + [OH^-]_{p\acute{u}r} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] - [OH^-] + [HA] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$([H^+] - [OH^-] + [HA]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = 1 - F \quad (5)$$

Mà:  $K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (\text{v\`oi } F = \frac{V_b \cdot C_b}{C_a \cdot V_a})$

Và:  $[A^-] = C^0_{pt} - [HA]$

$$\Rightarrow K = \frac{[H^+].(C^0 - [HA])}{[HA]} = \frac{[H^+].C^0}{[HA]} - [H^+]$$

$$\Rightarrow K + [H^+] = \frac{[H^+].C^0}{[HA]} \Leftrightarrow [HA] = \frac{[H^+]}{K + [H^+]} \cdot \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$(5) \Leftrightarrow ([H^+] - [OH^-]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} + \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = F - 1$$

(Đây là phương trình đường định phân)

Khi  $V_b = 0$  ( $F = 0$ ): chưa chuẩn độ nên  $pH_{dd} = pH_{HA}$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]}$$

$$\Leftrightarrow [H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - C_a \cdot K_a = 0. \text{ Giải tìm } [H^+] \Rightarrow pH$$

của dung dịch

Khi  $0 < V_b < 1$  ( $0 < F < 1$ ): trước xa điểm tương đương

$$[\text{OH}^-] \text{ bé và } [\text{H}^+] \ll [\text{A}^-]$$

$$\text{nên xem } ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a}) \approx 0$$

$$(5) \Leftrightarrow \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = 1 - F \Leftrightarrow [\text{H}^+] = \frac{1 - F}{F} \cdot K$$

Khi  $V_b = V_{t\grave{a}} (F = 1)$ : tại điểm tương đương dung dịch chỉ có NaA, nên có phương trình (3) mà thôi tức  $[\text{H}^+] \approx 0$

$$(5) \Leftrightarrow -[\text{OH}^-] \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

Giải phương trình này tìm  $[\text{H}^+]$ . Từ đó tìm pH của dung dịch

Khi  $V \approx V_{t\grave{a}} (F \approx 1)$ , sát điểm tương đương cũng xem như  $[\text{H}^+] \approx 0$

$$(5) \Leftrightarrow -[\text{OH}^-] \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = 1 - F$$

$$\Leftrightarrow -\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = 1 - F.$$

Giải phương trình này tìm  $[\text{H}^+]$ . Từ đó tìm pH của dung dịch

Khi  $V_b > V_{t\grave{a}} (F > 1)$ . Sau xa điểm tương đương có NaA và NaOH dư, thì xem như phương trình (3) không có tức  $[\text{HA}] \approx 0$

$pH_{dd} = pH_{NaOH dư}$ . Hay theo

$$(5) \Leftrightarrow -[OH^-] \cdot \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = 1 - F$$

Giải phương trình này tìm  $[OH^-]$ . Từ đó tìm pH của dung dịch

### Sai số trong phép chuẩn độ Axit yếu – Bazơ mạnh

$$S = \left( [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]} \right) \cdot \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} + \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Ví dụ:

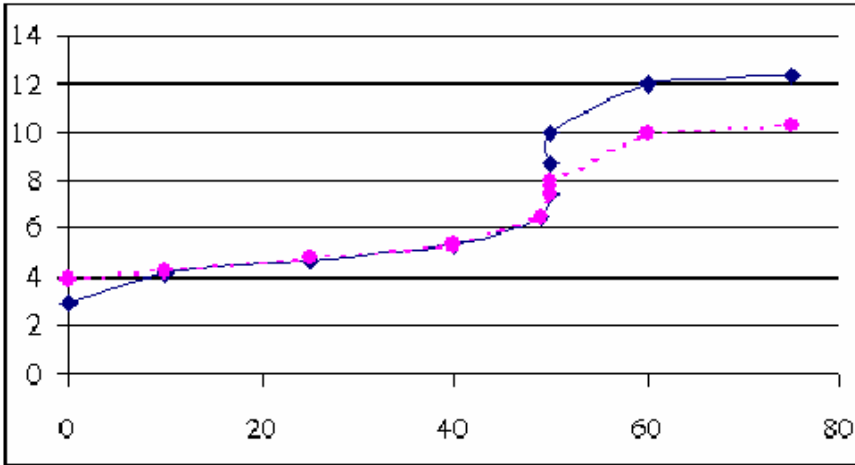
Khảo sát chuẩn độ 50mL dung dịch  $CH_3COOH$  0,1M ( $K = 1,75 \cdot 10^{-3}$ ) bằng dung dịch NaOH 0,1M.

Phần tính toán làm theo công thức đã nêu trên, kết quả được nêu trong bảng dưới đây.

Bảng 7.3. Biến đổi pH khi chuẩn độ  $CH_3COOH$  bằng NaOH

V dung dịch NaOH (mL)	pH	
	Chuẩn 50mL dung dịch $CH_3COOH$ 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M	Chuẩn 50mL dung dịch $CH_3COOH$ 0,001M bằng dung dịch NaOH 0,001M
0	2,88	3,91
10	4,16	4,30
25	4,76	4,80
40	5,36	5,38
49	6,45	6,45
49,9	7,46	7,46
50	8,73	7,73

50,1	10,00	8,00
60	11,96	9,96
75	12,30	10,30



Hình 7.2. Đường cong chuẩn độ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bằng  $\text{NaOH}$

- (1) Đường chuẩn 50mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,001M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,001M (đường nét chấm)
- (2) Đường chuẩn 50mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M.(đường nét liền)

Bước nhảy pH ( $\Delta\text{pH}$ ) là 7,46 - 10,00 trong dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M nhưng chỉ là 7,46 - 8,00 đối với dung dịch  $\text{NaOH}$  0,001M, có nghĩa là  $\Delta\text{pH}$  cũng có sự phụ thuộc vào nồng độ dung dịch chuẩn.

Ví dụ: Tìm sai số trong phép chuẩn độ  $\text{CH}_3\text{COOH}$

0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M khi dùng chỉ thị là PP tại điểm đổi màu

### Giải

PP đổi màu tại  $\text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9}$  và  $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ .

$$\begin{aligned} \text{Do đó: } S &= \left( [\text{H}^+] - \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \\ &= (10^{-9} - 10^{-5}) \cdot \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} + \frac{10^{-9}}{10^{-4,75} + 10^{-9}} = 5,62 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Vậy sai số khi dùng chỉ thị này là 0,00562%, tức là dùng chỉ thị này trong phép chuẩn độ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bằng NaOH cho kết quả ít sai số.

Tương tự khi xem xét sự chuẩn độ dung dịch baz mạnh NaOH bằng  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### **Nhận xét**

- Với các dung dịch loãng hơn giá trị pH ban đầu lớn hơn, nhưng khi đã về gần điểm cuối thì các giá trị này lại bé hơn.
- Ở các điểm tương ứng với sự thêm vào một thể tích trung gian chất chuẩn, pH biến đổi nhiều hơn. Trong vùng đó phép chuẩn, dung dịch đệm chứa  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{CH}_3\text{COONa}$  được tạo thành. Trên đồ thị này cho thấy sự pha loãng không ảnh hưởng đến pH của dung dịch đệm.
- Khi làm giảm cường độ acid, sự biến đổi pH trong vùng điểm tương đương trở nên ít rõ ràng hơn bởi vì phản ứng giữa acid và baz xảy ra kém hoàn toàn hơn. ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử đến độ hoàn toàn của phản ứng

tương tự như đã được mô tả trong chuẩn độ kết tủa

- Sự lựa chọn chất cho phép chuẩn acid yếu bị hạn chế hơn so với phép chuẩn acid mạnh: Bromcerzol lục hoàn toàn không thích hợp cho phép chuẩn  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M vì sự biến đổi màu của nó được quan sát thấy trong khoảng từ 47 ÷ 50mL NaOH 0,1M. Nhưng có thể dùng Bromtimol chàm nếu chuẩn đến màu hoàn toàn kiềm, biện pháp này đòi hỏi phải dùng dung dịch kiềm chuẩn chứa cùng một lượng chỉ thị và dung dịch đối chứng để so sánh. Để chuẩn độ những chỉ thị có sự chuyển màu trong môi trường kiềm như phenolphthalein thích hợp hơn.  
(SV kiểm chứng lại bằng việc tìm S của phép chuẩn độ này)

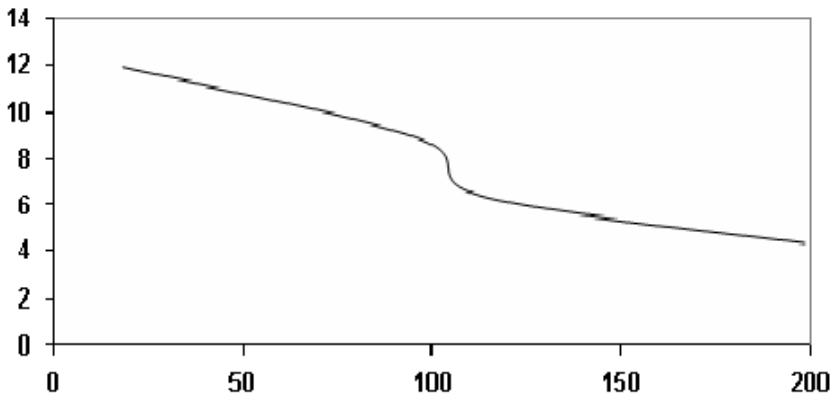
### 7. 2. 3. Đường cong chuẩn độ acid mạnh – baz yếu

Cũng tiến hành việc thiết lập tương tự như trên cho việc khảo sát đường cong chuẩn độ 100mL dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M ( $K = 1,81 \cdot 10^{-5}$ ) bằng dung dịch HCl 0,1M.

Áp dụng các công thức tính toán như đã nêu:

Phản ứng xảy ra tại điểm tương đương:  $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_B - \lg C_B}{2} \quad \text{và} \quad [\text{OH}^-] = K_{(B)} \frac{C_B}{C_A}$$



Hình 7.3. Đường cong chuẩn độ  $\text{NH}_3$  bằng HCl

Tương tự khi xem xét sự chuẩn độ dung dịch acid mạnh HCl bằng  $\text{NH}_3$

**Nhận xét:**

- Điểm trung hoà tại điểm  $\text{pH} = 5,13$
- Bước nhảy  $\Delta\text{pH}$  khoảng 4 - 6,26 đối với hệ chuẩn baz yếu
- Chất chỉ thị nên chọn là Metyl đỏ
- Bước nhảy phụ thuộc vào độ phân ly của baz yếu: baz càng yếu thì bước nhảy càng ngắn

**7. 3. Dung dịch đệm**

**7.3.1. Khái niệm**

Là dung dịch có pH không đổi trong suốt quá trình phân tích khi pha loãng hay khi thêm một lượng nhỏ acid hoặc baz vào dung dịch

Dung dịch đệm có nồng độ acid và baz liên hợp với nó cao và xấp xỉ bằng là tốt nhất.

**7.3.2. Ảnh hưởng của sự pha loãng**

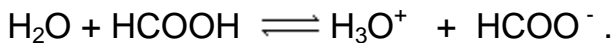
Giá trị pH của dung dịch đệm thực tế không biến đổi khi pha loãng cho tới khi nồng độ của nó không giảm tới

mức là, sự gần đúng được sử dụng để rút ra các phương trình  $[M] \approx C(M)$  mất giá trị.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch chứa HCOOH 0,4M và HCOONa 1M. Đem pha loãng dung dịch này 50 lần hay 10.000 lần thì pH của dung dịch đậm mới lần lượt là bao nhiêu? Biết  $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$

Giải

Phương trình phân ly:



Theo đề:  $[HCOO^-] \approx$  nồng độ của HCOONa = 1M

$[HCOOH] \approx$  nồng độ của HCOOH = 0,4M

Nên

$$K = \frac{[H_3O^+].[HCOO^-]}{[HCOOH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,15$$

Khi pha loãng 50 lần:

$[HCOO^-] \approx$  nồng độ của HCOONa =  $1/50 = 0,02 \text{ M}$

$[HCOOH] \approx$  nồng độ của HCOOH =  $0,4/50 = 0,008 \text{ M}$

Nên

$$K = \frac{[H_3O^+].[HCOO^-]}{[HCOOH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 7,08 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4,15$$

Khi pha loãng 10.000 lần:

Nồng độ của HCOONa =  $1/10.000 = 10^{-4} \text{ M}$

Nồng độ của HCOOH =  $0,4/10.000 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{Nên } K = \frac{[H_3O^+].[HCOO^-]}{[HCOOH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 7,08 \cdot 10^{-5}$$



$$\Rightarrow \text{pH} = 4,15$$

Mặt khác, nếu xét riêng trong hệ đã pha loãng 10.000 lần này, thì

$$[\text{HCOO}^-] = 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HCOOH}] = 4 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

Vì dung dịch này là dung dịch acid nên chắc chắn

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HCOO}^-] = 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HCOOH}] = 4 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Khi đó } K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\Leftrightarrow 1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{4 \cdot 10^{-5} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,77 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 7,08 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,36 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4,63.$$

Vậy khi pha loãng dung dịch đậm đến 10.000 lần thì pH dung dịch biến đổi từ 4,15 ÷ 4,63. Còn khi pha loãng dung dịch đậm đến 50 lần thì thực tế pH không đổi.

### 7.3.3. Ảnh hưởng khi thêm acid - baz vào hệ đệm

Khả năng của dung dịch đệm là giữ giá trị pH không bị thay đổi khi thêm một lượng nhỏ acid hoặc baz vào.

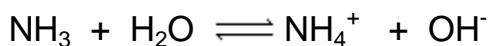
Ví dụ: Hãy tính pH biến đổi như thế nào khi thêm vào 400mL dung dịch đệm chứa  $\text{NH}_3$  0,2M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,3M, một lượng:

a) 100mL dung dịch NaOH 0,05M

b) 100mL dung dịch HCl 0,05M

Giải

Tính giá trị pH ban đầu:



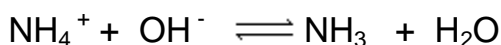
$[\text{NH}_3] \Leftrightarrow$  nồng độ của dung dịch  $\text{NH}_3 = 0,2\text{M}$

$[\text{NH}_4^+] \Leftrightarrow$  nồng độ của  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,3\text{M}$

Nên

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+].[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9,07$$

- a) Khi thêm  $\text{NaOH}$  vào: có sự chuyển đổi một phần  $\text{NH}_4^+$  thành  $\text{NH}_3$



$$\text{Khi đó: } [\text{NH}_3] = \frac{400 \cdot 0,2 + 100 \cdot 0,05}{500} = 0,17\text{M}$$

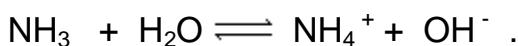
$$\text{Và } [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{400 \cdot 0,3 - 100 \cdot 0,05}{500} = 0,23\text{M}$$

Sau khi thay thế nồng độ đã tìm được vào phương trình hằng số phân ly của  $\text{NH}_3$ , ta thu được.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17}{0,23} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 9,11$$

$$\text{Do đó: } \Delta \text{pH} = 9,11 - 9,07 = 0,04$$

- b) Khi thêm  $\text{HCl}$  vào: Có sự chuyển một phần  $\text{NH}_3$  thành  $\text{NH}_4^+$



$$\text{Khi đó: } [\text{NH}_3] = \frac{400 \cdot 0,2 - 100 \cdot 0,05}{500} = 0,15\text{M}$$

$$\text{Và } \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{400 \cdot 0,3 + 100 \cdot 0,05}{500} = 0,25\text{M}$$

Sau khi thay thế nồng độ đã tìm được vào phương trình hằng số phân ly của  $\text{NH}_3$ , ta thu

được.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}{0,25} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 9,02$$

Do đó:  $\Delta \text{pH} = 9,02 - 9,07 = -0,05$

### 7.3.4. Giới hạn ứng dụng của phương trình

#### Henderson - Schwazenbach

Trong hệ đệm  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{CH}_3\text{COONa}$  có phương trình Henderson - Schwazenbach là:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Phương trình này được sử dụng rộng rãi để tính pH và điều chế dung dịch đệm. Trong đó: pKa là hằng số nên

tỷ số  $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$  quyết định giá trị pH của dung dịch, nhưng

trong thực tế, điều đó chỉ đúng trong một khoảng xác định. Khi tỷ số này rất lớn hoặc rất nhỏ, phương trình trên trở thành không đúng và không thể áp dụng được.

Ví dụ khi  $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 10^{-7}} = 1 \cdot 10^6$  thì đối với hệ

( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ), pH của dung dịch sẽ là:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg 10^6 = 10,76$$

Kết quả này là không thể chấp nhận được vì nó cho giá trị pH lớn hơn nhiều pH của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1M, đồng thời cũng chính là pH ở điểm rất gần với điểm tương đương trong phép chuẩn dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2M bằng dung dịch NaOH 0,2M (xem chuẩn độ acid yếu bằng baz mạnh). Vì lúc này

$[\text{CH}_3\text{COONa}] \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]$ , nên:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1 \cdot 10^{-5,12} \Rightarrow \text{pH} = 8,88$$

Ngược lại khi  $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-6}$  thì đối với

hệ ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ), pH của dung dịch sẽ là:

$$\text{pH} = 4,76 + \lg 10^{-6} = -1,24$$

Kết quả này cũng không thể chấp nhận được vì dung dịch này thực tế là dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M, đồng thời pH của nó cũng chính là pH ở điểm đầu, chính xác hơn là ở điểm “cực kỳ sát” với điểm đầu của đường chuẩn độ dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M (vì  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COONa}]$ ) nên:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 10^{-2,88} \Rightarrow \text{pH} = 2,88$$

Khi sinh viên muốn tính pH ở điểm “vô cùng sát” với điểm đầu và điểm “vô cùng sát” với điểm tương đương của phép chuẩn độ acid yếu bằng baz mạnh nhưng lại bằng phương trình Henderson - Schwazzenbach nên đã phạm phải những sai lầm như trên.

Sự thật là hệ đệm dung dịch acid yếu và baz liên hợp với nó, có khối lượng đệm cực đại khi nồng độ của  $\text{CH}_3\text{COOH} =$  nồng độ của  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , và khối lượng đệm giảm dần về cả hai phía khi cả hai nồng độ này giảm dần. Khi nồng độ của  $\text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-7}$  nghĩa là nồng độ nó đang tiến về 0, và nồng độ của  $\text{CH}_3\text{COONa} = 10^{-7}$  nghĩa là cũng tiến về 0, là lúc khối lượng đệm của hệ tiến tới không, nên hệ không còn là hệ đệm nữa và do đó không thể dùng công thức của Henderson -

Schwazzenbach để tính pH cho dung dịch

### 7.3.5. Điều chế dung dịch đệm

Về nguyên tắc có thể điều chế dung dịch đệm có pH cần thiết bất kỳ bằng cách trộn những lượng đã được tính toán trước của những cặp acid - baz liên hợp thích hợp

Ví dụ: Hãy trình bày cách điều chế dung dịch đệm có pH = 5,00 từ dung dịch acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5M ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) và dung dịch  $\text{NaOH}$  0,426M

#### Giải

Ta tìm được tỷ số nồng độ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ở pH = 5,00 từ phương trình hằng số phân ly:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,00 \cdot 10^{-5}} = 1,75$$

Để có được tỷ số trên cần trộn  $V(\text{mL})$  của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  với  $V(\text{mL})$  dung dịch  $\text{NaOH}$  0,426M, thì sau khi trộn ta được:

$$\text{Nồng độ của } \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{0,426 \cdot V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{OH}^-} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Nồng độ của

$$\text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0,5 \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} - 0,426 \cdot V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{OH}^-} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Nếu thay  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  và  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  bằng những nồng độ đó vào tỷ số ban đầu thì mẫu số được đơn giản

$$\text{hóa: } \frac{0,426 \cdot V_{\text{OH}^-}}{0,5 \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} - 0,426 \cdot V_{\text{OH}^-}} = 1,75$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 0,747$$

Nếu cần thiết điều chế 100mL dung dịch đệm thì:

$$V(\text{NaOH}) + V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 \text{ mL}$$

$$\Leftrightarrow 0,747 \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100$$

$$\Leftrightarrow V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,72\text{mL} \text{ và } V(\text{OH}^-) = 100 - 57,2 = 42,8\text{mL}$$

Như vậy nếu thêm 57,2mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vào 42,8mL dung dịch  $\text{NaOH}$  thì về nguyên tắc phải thu được dung dịch có pH cần thiết. Bằng các tính toán tương tự có thể hướng dẫn việc điều chế các dung dịch đệm có pH xấp xỉ pH tương ứng cần thiết. Thường không nên mong đợi các giá trị chính xác bởi vì nhiều giá trị hằng số phân ly thường có sai số. Còn một điều quan trọng nữa là lực ion của các dung dịch đệm thường lớn dẫn đến mức là không thể thu được giá trị hệ số hoạt độ tin cậy của các ion trong các dung dịch đó từ phương trình Debye - Huckel. Như trong ví dụ vừa xét, lực ion khoảng 0,18 - vì vậy hằng số phân ly  $K_a$  cần phải lớn hơn  $1,75 \cdot 10^{-5}$  một cách đáng kể, nhưng chưa được xác định chính xác (khoảng  $3 \cdot 10^{-5}$  )

Những hướng dẫn điều chế các dung dịch đệm có pH được viết đầy đủ trong các sổ tay tra cứu Hóa học. Các sinh viên học viên cần nhớ hai hệ đệm quan trọng hay sử dụng được là:

Hệ đệm Makilvein có  $\text{pH} = 2 \div 8$  được điều chế bằng pha trộn dung dịch  $\text{HNO}_3$  và  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Hệ đệm Klark - Labo có  $\text{pH} = 2 \div 10$ , được điều chế bằng pha trộn acid phtalic + kaliphtalat +  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  + acid Boric + Natriborat

#### **7.4. Đường cong chuẩn độ acid đa chức – baz đa**

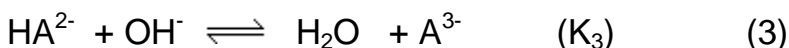
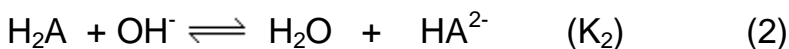
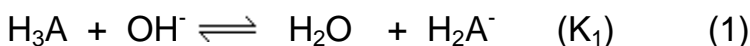
## chức

### 7. 4. 1. Đường cong chuẩn độ đa acid

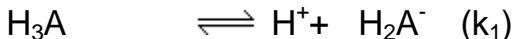
Các đa acid trong dung dịch sẽ bị phân ly theo các nấc, nên khi trung hoà nó bằng phương pháp acid-baz thì các muối sẽ được hình thành tương ứng theo các nấc này, và mỗi nấc có một điểm tương đương tương, tương ứng với giá trị hằng số cân bằng của nấc đó

Khảo sát phương trình đường định phân khi chuẩn độ  $V_a$  (mL) dung dịch acid  $H_3PO_4$  Ca bằng  $V_b$  (mL) dung dịch NaOH Cb

Trong dung dịch  $H_3PO_4$  (viết gọn  $H_3A$ ) có sự phân ly:



Ở nấc 1:



Trong quá trình chuẩn độ có:

$$[H^+] + [H^+]_{p\acute{u}r} = [H^+]_{p\acute{t}} = \frac{V_a \cdot C_a}{V_a + V_b}$$

$$[OH^-] + [OH^-]_{p\acute{u}r} = [OH^-]_{p\acute{t}} = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a + V_b}$$

Mà:

$$[H^+]_{p\acute{u}r} = [H_3A]$$

$$[OH^-]_{p\acute{u}r} = [H_2A^-]$$

(vì tuy nói ở nấc  $i = 1, 2, 3$ , nhưng cả 3 nấc đều tồn tại các ion này với hàm lượng tính theo  $K_i$  tương ứng)

Và: (2):  $[H_2A^-] = [HA^{2-}]$

(3):  $[H_2A^-] = 2[A^{3-}]$

$$\Leftrightarrow [H_2A^-] = [HA^{2-}] + 2[A^{3-}]$$

Do đó hệ (4) được viết lại là:

$$[H^+]-[OH^-]+[H_3A]-([HA^{2-}]+2[A^{3-}]) = \frac{V_a \cdot C_a - V_b \cdot C_b}{V_a + V_b}$$

$$\Leftrightarrow ([H^+]-[OH^-]+[H_3A]-[HA^{2-}]-2[A^{3-}]) \cdot \frac{V_a + V_b}{V_a \cdot C_a} = 1 - F \quad (5)$$

Đây là phương trình đường định phân của sự chuẩn độ acid  $H_3PO_4$  bằng baz  $NaOH$ .

$$\text{Mặt khác: (1): } K_1 = \frac{[H^+].[H_2A^-]}{[H_3A]} \Leftrightarrow [H_3A] = \frac{[H^+].[H_2A^-]}{[K_1]}$$

$$\text{Tương tự: (2): } [H_2A^-] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [H_3A]$$

$$(3): [A^{3-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3} \cdot [H_3A]$$

Nên:

$$[H_3A] - [HA^{2-}] - 2[A^{3-}]$$

$$= [H_3A] - \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [H_3A] - \frac{2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3} \cdot [H_3A]$$

=

$$= [H_3A] \cdot \left( 1 - \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} - \frac{2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3} \right) \quad (\text{Đặt } h = [H^+] \text{ để viết}$$

gọn )

$$= [H_3A] \cdot \left( \frac{h^3 - K_1 \cdot K_2 \cdot h - 2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{h^3} \right) \quad (6)$$

Áp dụng công thức tính nồng độ cân bằng cấu tử X:

$$[X] = \frac{C_X^0}{\alpha} \quad \text{với } \alpha = 1 + \sum_{i=1}^n (K_{1,i} \cdot [P]^{-i})$$

$$\text{thì } [H_3A] = \frac{C_{pt}(H_3A)}{\alpha} \quad \text{với } \alpha = 1 + \sum_{i=1}^3 (K_{1,i} \cdot [H^+]^{-i})$$



$$\text{Do đó } [H_3A] = \frac{\frac{V_a \cdot C_a}{V_a + V_b}}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 \cdot K_2}{h^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{h^3}} \quad (7)$$

Thay (5, 6, 7) vào lại (5):

$$1 - F = ([H^+] - [OH^-]) \cdot \frac{V_a + V_b}{V_a \cdot C_a} - \frac{h \cdot K_1 \cdot K_2 + 2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \quad (8)$$

[Phương trình (8) và (5) hoàn toàn tương đương nhau, nhưng để tính toán pH trong dung dịch là tùy vào thời điểm khảo sát nào để chọn (5) hoặc (8)]

Khi  $V_b = 0$  ( $F = 0$ ) tức lúc chưa chuẩn độ

$$(8) \Leftrightarrow 1 = \frac{[H^+]}{C_a} - \frac{-h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2} \quad (\text{xem } K_2 = K_3 = 0)$$

$$\Leftrightarrow h^2 + K_1 \cdot h - C_a \cdot K_1 = 0 \Rightarrow \text{Giải tìm } h = [H^+] \Rightarrow \text{pH}$$

Khi  $0 < V_b < V_{t\delta}$  ( $0 < F < 1$ ) xa trước điểm tương đương vẫn xem  $K_2 \approx K_3 \approx 0$  và  $[OH^-] \approx 0$

$$(8) \Leftrightarrow 1 - F = [H^+] \frac{V_a + V_b}{V_a \cdot C_a} + \frac{h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2}$$

Đặt  $q = \frac{V_a + V_b}{V_a \cdot C_a}$  để viết gọn lại, thì (8) là phương

trình:

$$q \cdot h^2 + (q \cdot K_1 + F) h + (F - 1) K_1 = 0$$

$$\Leftrightarrow \text{Giải tìm } h = [H^+] \Leftrightarrow \text{pH}$$

(Kết quả thu được có thể tính gần đúng với:

$$F - 1 = -\frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]})$$

Khi  $V_b = V_{t\delta}$  ( $F = 1$ ). Tại điểm tương đương lúc này trong dung dịch vẫn còn axit ( $H_2A^2$ ), nên vẫn xem:

$$[H^+] = [OH^-] = 0$$

$$(8) \Leftrightarrow 1 - F = -\frac{h.K_1.K_2 - h^3}{h^3 + K_1.h^2 + K_1.K_2.h}$$

$$\Leftrightarrow F.h^2 - (K_1 - F.K_1)h + (F - 2).K_1.K_2 = 0 \text{ Giải tìm } h$$

$\Rightarrow$  pH dung dịch

(Kết quả có thể tính gần đúng:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1.K_2.C_a.C_b}{K_1(C_a + C_b) + C_a.C_b}}$$

Khi  $V_b \approx V_{tđ}$  ( $F \approx 1$ ). Tại trước và sau sát điểm tương đương nấc 1 vẫn xem  $[OH^-] \approx 0$  các giá trị  $h^3$ ,  $K_1K_2K_3$ ,  $hK_1K_2$  quá bé nên:

$$(8) \Leftrightarrow 1 - F = [H^+] \frac{V_a + V_b}{V_a.C_a} + \frac{h.K_1.K_2 - h^3}{K_1.h^2}$$

$$\Leftrightarrow (qK_1 - 1)h^2 + (F - 1)K_1h + K_1.K_2 = 0$$

$\Leftrightarrow$  Giải tìm  $h \Rightarrow$  pH dung dịch

Ở nấc 2:

Xuất phát từ phương trình (8) cho nấc 1, được viết lại là:

$$2 - F = ([H^+] - [OH^-])q - \frac{h.K_1.K_2 + 2K_1.K_2.K_3 - h^3}{h^3 + K_1.h^2 + K_1.K_2.h + K_1.K_2.K_3} + 1$$

$$2 - F = ([H^+] - [OH^-])q - \frac{K_1.K_2.K_3 - K_1.h^2 - 2h^3}{h^3 + K_1.h^2 + K_1.K_2.h + K_1.K_2.K_3}$$

hay là:

$$F - 2 = ([OH^-] - [H^+])q + \frac{K_1.K_2.K_3 - K_1.h^2 - 2h^3}{h^3 + K_1.h^2 + K_1.K_2.h + K_1.K_2.K_3} \quad (9)$$

Khi  $1 < F < 2$ : xa trước điểm tương đương nấc 2

$$(9) \Leftrightarrow F - 2 = - [H^+] q - \frac{K_1 \cdot h^2 - 2h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h}$$

Xem  $[OH^-] \approx 0$  và  $K_3 \ll K_2$  nên bỏ qua

$$\Leftrightarrow q \cdot h^3 + (qK_1 + F) h^2 + (q K_1 K_2 - K_1 + F \cdot K_1) h + (F - 2) K_1 K_2 = 0$$

$\Leftrightarrow$  Giải tìm  $h \Rightarrow$  pH dung dịch

(Kết quả có thể tính gần đúng:

$$F - 2 = \frac{h}{K_2 + h} )$$

Khi  $F \approx 2$ : ( ngay trước và sau sát điểm tương đương bậc 2 ). Xem  $K_2$  quá nhỏ ( $K_2 = 10^{-7}$ ) nên  $[H^+] \approx 0$

$$(9) \Leftrightarrow F - 2 = [OH^-] \cdot q + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - K_1 \cdot h^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot h}$$

$$F - 2 = \frac{10^{-14}}{h} \cdot q + \frac{K_2 \cdot K_3 - h^2}{K_2 \cdot h}$$

$\Leftrightarrow h^2 + (2 - F) K_2 \cdot h - (K_3 + q \cdot 10^{-14}) K_2 = 0$ . Giải tìm  $h \Rightarrow$  pH dung dịch

Khi  $F = 2$  ( ngay tại Điểm tương đương bậc 2 )

$$(9) \Leftrightarrow 0 = [OH^-] q + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - K_1 \cdot h^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot h}$$

$\Leftrightarrow$  Giải tìm  $h = [H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3 + K_2 \cdot q \cdot 10^{-14}}$

$\Rightarrow$  pH dung dịch

Ở bậc 3:

$$F - 3 = ([OH^-] - [H^+]) q + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - K_1 \cdot h^2 - 2h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} - 1$$

$$\Leftrightarrow F - 3 = ([OH^-] - [H^+]) q - \frac{3h^3 + 2K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h}{h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \quad (10)$$

Giải tìm  $h = [H^+] \Rightarrow$  pH dung dịch

- Khi  $2 < F < 3$ : Xa trước điểm tương đương nấc 3. Bỏ qua  $[H^+]$   $[H_3A]$  ở pt (5) để viết lại là:

$$F - 3 = [OH^-] q'' - \frac{h}{K_3 + h}$$

$$\Leftrightarrow (2 - F) h^2 + (q'' \cdot 10^{-14} + 3K_3 - FK_3)h + K_3 \cdot q'' \cdot 10^{-14} = 0$$

Giải tìm  $h = [H^+] \Rightarrow$  pH dung dịch

- Khi  $F = 3$ : Tại điểm tương đương nấc 3

$$0 = [OH^-] q'' - \frac{h}{K_3 + h}$$

$$\Leftrightarrow h^2 - q'' \cdot 10^{-14} \cdot h - K_3 \cdot q'' \cdot 10^{-14} = 0.$$

Giải tìm  $h = [H^+] \Leftrightarrow$  pH dung dịch

- Khi  $F \approx 3$ : Sát trước và sau điểm tương đương nấc 3

Vì  $K_3$  quá bé nên ở xa trước hoặc sát hoặc sau điểm tương đương các giá trị

$$[H^+] \approx [H_2A^-] \approx [H_3A] \approx 0$$

$$F - 3 = [OH^-] \cdot q - \frac{h}{K_3 + h}.$$

Giải tìm  $h = [H^+] \Rightarrow$  pH dung dịch

### Sai số của phép chuẩn độ đa acid yếu bằng baz mạnh (đơn chức)

Xét trong trường hợp acid đã xét trên: Chuẩn dung dịch  $H_3PO_4$  bằng dung dịch NaOH

Ở sát nấc 1: Ta có:  $C_a \cdot V_a \approx C_b \cdot V_b \Leftrightarrow \frac{C_a}{C_b} = \frac{V_b}{V_a}$

$$\Leftrightarrow \frac{C_a + C_b}{C_b} = \frac{V_a + V_b}{V_a} \Leftrightarrow \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} = \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = q$$

Nên sai số chuẩn độ ở nấc 1 được xác định là:

$$S = (F - 1)$$

$$= \left( \frac{10^{-14}}{h} - h \right) \cdot \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} + \frac{h \cdot K_1 \cdot K_2 + 2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - h^3}{h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

Ở sát nấc 2:  $2C_a \cdot V_a \approx C_b \cdot V_b \Leftrightarrow \frac{2C_a}{C_b} = \frac{V_b}{V_a}$

$$\Leftrightarrow \frac{2C_a + C_b}{C_b} = \frac{V_a + V_b}{V_a} \Leftrightarrow \frac{2C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} = \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = q''$$

Nên sai số chuẩn độ ở nấc 2 được xác định là:

$$S = \frac{1}{2} (F - 2)$$

$$= \left( \frac{10^{-14}}{h} - h \right) \cdot \frac{2C_a + C_b}{2C_a \cdot C_b} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - K_1 \cdot h^2 - 2h^3}{2(h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)}$$

Ở sát nấc 3:  $3C_a \cdot V_a \approx C_b \cdot V_b \Leftrightarrow \frac{3C_a}{C_b} = \frac{V_b}{V_a}$

$$\Leftrightarrow \frac{3C_a + C_b}{C_b} = \frac{V_a + V_b}{V_a} \Leftrightarrow \frac{3C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} = \frac{V_a + V_b}{C_a \cdot V_a} = q$$

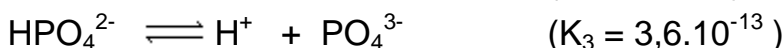
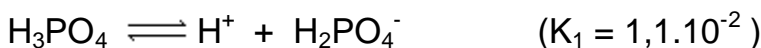
Nên sai số chuẩn độ ở nấc 3 được xác định là:

$$S = \frac{1}{3} (F - 3)$$

$$= \left( \frac{10^{-14}}{h} - h \right) \cdot \frac{3C_a + C_b}{3C_a \cdot C_b} + \frac{3h^3 + 2K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h}{3(h^3 + K_1 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)}$$

Ví dụ: Khảo sát đường chuẩn độ acid đa chức 100mL dung dịch  $H_3PO_4$  0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

Phản ứng phân ly của dung dịch acid:



Phản ứng trung hoà theo từng nấc sẽ cho các muối là  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_3PO_4$

Vì  $K_1 > K_2 > K_3$  nên chỉ nhận lấy giá trị  $K_1$  :

$$p K_1 = 1,96$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (p K_1 - \lg [H^+]) = 1,48$$

Tại điểm tương đương thứ nhất:

$$pH = \frac{1}{2} (p K_1 + p K_2) = 4,33$$

Tại điểm tương đương thứ hai:

$$pH = \frac{1}{2} (p K_3 + p K_2) = 9,57$$

Tại điểm tương đương thứ ba:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (p K_3 + \lg [H^+]) = 12,22$$

### Nhận xét

- Chuẩn độ acid đa chức bằng baz mạnh, ứng với mỗi nấc có một điểm tương đương của nấc đó.
- Số bước nhảy trong đường chuẩn độ không được vượt qua số mức phân ly
- Các điểm uốn của đường cong không rõ ràng

### 7. 4. 2. Đường cong chuẩn độ đa baz

Khảo sát phương trình đường định phân khi chuẩn độ  $V_b(\text{mL})$  dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $C_b$  bằng  $V_a(\text{mL})$  dung dịch  $\text{HCl}$   $C_a$ , biết hằng số phân ly các nấc của acid  $\text{H}_2\text{CO}_3$  là  $pK_1 = 6,35$  ;  $pK_2 = 10,32$ .

Trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{A}$ ) có sự điện ly:



Ở nấc 1:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}^+]_{\text{pH}} = [\text{H}^+]_{\text{pt}} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{pH}} = [\text{OH}^-]_{\text{pt}} = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \quad (3)$$

Mà  $[\text{H}^+]_{\text{pH}} = [\text{H}_2\text{A}]$   
 $[\text{OH}^-]_{\text{pH}} = [\text{A}^{2-}]$

Và (1):  $\beta_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} \Leftrightarrow [\text{HA}^-] = \beta_1 [\text{H}^+] [\text{A}^{2-}]$

(2):  $\beta_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}^+]} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \beta_2 [\text{H}^+] [\text{HA}^-]$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \beta_1 \cdot \beta_2 [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]$$

Hệ (3) trở thành:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}] - [\text{A}^{2-}] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$\Leftrightarrow ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}] - [\text{A}^{2-}]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = F - 1 \quad (F = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b \cdot V_b}) \quad (4)$$

(phương trình này sử dụng cho cả hệ ở cả 2 mức)

$$\Leftrightarrow ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}] (\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2 - 1)) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = F - 1$$

Áp dụng công thức tính nồng độ cân bằng cho cấu tử X

$$[\text{X}] = \frac{C_X^0}{\alpha} \Leftrightarrow [\text{A}^{2-}] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \cdot \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2}$$

Khi  $V_a = 0$ :  $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{A}] = 0$  thì

$$(4) \Leftrightarrow (-[\text{OH}^-] - [\text{A}^{2-}]) \cdot \frac{1}{C_b} = -1$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{10^{-14}}{h} + \frac{C_b}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2} \right) = C_b$$

Giải tìm  $h = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH}$  dung dịch

Khi  $0 < V_a < V_{td}$  (tức  $0 < F < 1$ ) khi trước xa điểm tương đương nấc 1 xem  $[H^+] = [H_2A] = 0$  và  $\beta_2 \rightarrow 0$

$$(4) \Leftrightarrow (-[OH^-] - [A^{2-}]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow \left( -\frac{10^{-14}}{h} - \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \cdot \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2} \right) \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{h} \cdot q + \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot h} = 1 - F. \text{ Giải tìm } h = [H^+]$$

$\Rightarrow$  pH dung dịch

Khi  $F = 1$ : ngay tại điểm tương đương nấc 1 thì xem  $[H^+] = [OH^-]$ , nên

$$\Leftrightarrow ([H_2A] - [A^{2-}]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = 0 \Leftrightarrow [H_2A] = [A^{2-}]$$

$$\Leftrightarrow \beta_1 \beta_2 h^2 = 1$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = h = \sqrt{\frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2}} \Leftrightarrow \text{pH} = 8,35$$

Khi  $F \approx 1$ : ngay sát điểm tương đương nấc 1

$$(4) \Leftrightarrow ([H^+] - [OH^-] + \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \cdot \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2 - 1}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2}) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{h^2 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 - 1}{h \cdot \beta_1} = F - 1. \text{ Giải tìm } h = [H^+] \Rightarrow \text{pH dung dịch}$$

Ở nấc 2:

Khi vượt qua nấc 1 ( $F > 1$ ) thì:

$$(4) \Leftrightarrow ([H^+] - [OH^-] + [H_2A] - [A^{2-}]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} - 1 = F - 2$$

$$\Leftrightarrow ([H^+] - [OH^-]) \cdot \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} - \frac{\beta_1 \cdot h + 2}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2} = F - 2 \quad (5)$$



Khi  $1 < F < 2$ ; bỏ qua  $[\text{OH}^-]$  và  $[\text{A}^{2-}]$ , nên (5) là:

$$F - 2 = [\text{H}^+] \frac{V_a + V_b}{C_b \cdot V_b} - \frac{2}{1 + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2} = [\text{H}^+] \frac{C_a + 2C_b}{C_a \cdot V_b} - \frac{1}{1 + \beta_2 \cdot h}$$

Giải tìm  $h = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH}$  dung dịch

Khi  $F = 2$ : ngay tại điểm tương đương nấc 1

$$(4) \Leftrightarrow [\text{H}^+] \frac{C_a + 2C_b}{C_b \cdot V_b} = \frac{1}{1 + \beta_2 \cdot h}$$

Giải tìm  $h = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH}$  dung dịch

## Sai số trong phép chuẩn độ đa baz yếu bằng acid mạnh

Với nấc 1: Sai số được xác định là

$$S = ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{A}^{2-}]) \cdot (\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2 - 1) \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b}$$

Với nấc 2: Sai số được xác định là

$$S = \frac{1}{2} [ ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \frac{C_a + C_b}{C_a \cdot C_b} - \frac{\beta_1 \cdot h + 2}{1 + \beta_1 \cdot h + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot h^2} ]$$

## 7. 5. Pha chế thiết lập nồng độ acid – baz

### 7. 5. 1. Pha dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn là dung dịch có nồng độ chính xác đã được biết trước dùng trong phân tích.

Pha chế dung dịch chuẩn là tiến hành pha dung dịch đó từ các chất chuẩn gốc hay từ các chất gốc. (xem lại phần 6.4)

#### 1. Pha dung dịch chuẩn acid HCl 0,1M

Dung dịch HCl là dung dịch của khí HCl được hoà tan trong nước (nên dung dịch dễ bay hơi), đậm đặc ở khoảng 36% ( $d = 1,18$ ), nên có thể pha dung dịch HCl ở đậm đặc rồi sau đó pha loãng để được dung dịch chuẩn

cần thiết:

Dùng công thức:  $V = \frac{C_M \cdot M \cdot V_{pha}}{10 \cdot C\% \cdot d}$  tính thể tích dung

dịch HCl chuẩn với CM cần dùng

Trong đó:

$C^M$  là nồng độ chuẩn cần pha; M là khối lượng mol phân tử,  $V_{pha}$  là thể tích cần pha ; C% và d là nồng độ % chuẩn ban đầu ứng với d đã biết.

Ví dụ: Tính lượng pha 1 L dung dịch HCl 0,1M từ dung dịch HCl 36% có  $d = 1,18$  g/mL:

(Xem lại công thức đã thiết lập ở chương 2)

Dùng công thức đã học, ta tính được thể tích của dung dịch HCl 36% cần lấy là:

$$V = \frac{C^M \cdot M_A \cdot V}{10 \cdot d \cdot C\%} = \frac{0,1 \cdot 36,5 \cdot 1000}{10 \cdot 36 \cdot 1,18} = 8,59 \text{ mL}$$

Cho khoảng 50mL H<sub>2</sub>O cất vào bình định mức 1 L, rồi rót từ từ 8,59mL dung dịch HCl 36% (đậm đặc) vào. Sau đó định mức đến vạch 1 L.

Trong thực hành, cần tiến hành thêm phần kiểm định lại dung dịch này đã đúng với nồng độ 0,1M chưa bằng cách dùng phép chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1M chuẩn với chỉ thị PP

## 2. Pha dung dịch chuẩn acid NaOH 0,1M

NaOH rắn là chất rất dễ hút ẩm khi để trong không khí, nên thường bị bắn nước và khí CO<sub>2</sub> , do đó pha chuẩn dung dịch NaOH trước khi thực hành phân tích là một điều cần thiết và bắt buộc cho các thí nghiệm tiến hành tránh đi được nhiều sai số. Để có dung dịch chuẩn

NaOH thì phải pha với nồng độ đương lượng lớn hơn yêu cầu, sau đó điều chỉnh cho dung dịch loãng về nồng độ cần pha. Muốn vậy, trước tiên ta phải tính khối lượng chất

rắn cần pha bằng cách dùng công thức:  $m = \frac{C_M \cdot M \cdot V_{pha}}{1000}$

để tính khối lượng cần cân chất rắn NaOH

Ví dụ: Pha 1 L dung dịch NaOH 0,1M:

Khối lượng cần cân lượng NaOH là:

$$m = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 1000}{1000} = 4g$$

### **Kỹ thuật pha chế**

Vì NaOH là một chất rất dễ hút ẩm, hấp thụ CO<sub>2</sub> môi trường vì vậy nó dễ chảy rữa, và cho sản phẩm sai biệt. Do đó, việc cân NaOH trong không khí theo một giá trị chính xác cho trước là điều không làm được trong điều kiện bình thường. Nói cách khác, không thể pha một dung dịch NaOH có nồng độ chính xác như mong muốn, mà chỉ pha được dung dịch NaOH có nồng độ xấp xỉ giá trị định trước. Để dễ dàng trong việc hiệu chỉnh bằng cách pha loãng, cần phải cân một lượng lớn hơn lượng cân tính theo lý thuyết (tuyệt đối không nên cân dư quá nhiều rồi lấy ngược ra trở lại), khi cân phải cân thật nhanh.

Chẳng hạn để pha chế 1L dung dịch NaOH 0,1M đã nói trên thì cân khoảng 4(g) NaOH rắn trong cân kỹ thuật. Rồi hòa tan NaOH trong cốc cân bằng 50mL nước, dùng đũa thủy tinh khuấy cho tan, chờ nguội, sau đó cho vào bình định mức 1 L. Tráng rửa nhiều lần cốc bằng nước cất, lượng nước rửa cho hết vào bình định mức này. Tiến hành định mức đến ngang vạch 1 L

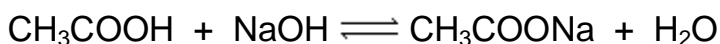
Trong thực tế, phải tiến hành kiểm định lại nồng độ dung dịch NaOH vừa pha bằng dung dịch H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chuẩn. Hoặc có thể dùng ống chuẩn NaOH 0,1N để pha thành 1 L dung dịch NaOH 0,1N.

## **7. 5. 2. Định lượng một số dung dịch**

### **1. Định lượng dung dịch CH<sub>3</sub>COOH**

Nguyên tắc: dùng dung dịch chuẩn kiềm mạnh NaOH 0,1M để định lượng

Phản ứng:



Chất chỉ thị: phenolphthalein, chuẩn từ không màu thành màu hồng

Kỹ thuật pha chế: Định lượng 100mL dung dịch CH<sub>3</sub>COOH C<sup>M</sup>

- Cân chính xác m(g) rắn CH<sub>3</sub>COOH mẫu (khoảng 0,3 ÷ 0,42g), hoà tan thành 100mL bằng nước cất
- Hút chính xác 10 mL dung dịch mẫu CH<sub>3</sub>COOH cho vào erlen, làm 3 mẫu,
- Thêm vào mỗi mẫu khoảng 20 mL nước cất + 3 giọt PP, lắc nhẹ.
- Nạp dung dịch NaOH chuẩn 0,1M lên buret 25 mL. Từ buret, nhỏ từng giọt NaOH xuống erlen cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang hồng nhạt (bền trong 10 giây). Ghi thể tích NaOH tiêu tốn. Cũng làm tương tự với 2 erlen còn lại.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung

dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$

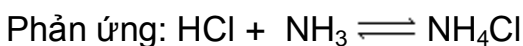
Tính toán:

Từ 3 thể tích  $V$  của dung dịch  $\text{NaOH}$  đã chuẩn tìm được  $V_{\text{trung bình}} = V_1$

$$C^M \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{0,1 \cdot V_1}{10}$$

## 2. Định lượng dung dịch $\text{NH}_3$

Nguyên tắc: dùng dung dịch chuẩn  $\text{HCl}$  0,1M để định lượng.



Chất chỉ thị là MR (Metyl Red) chuẩn từ màu vàng sang đỏ

Kỹ thuật pha chế: Định lượng 100mL dung dịch  $\text{NH}_3$   
 $C^M$

- Cân chính xác  $m(\text{g})$  nước  $\text{NH}_3$  mẫu, hoà tan với nước cất thành 100mL dung dịch
- Hút 10mL dung dịch mẫu cho vào bình nón 250mL + 20mL nước cất, 3 giọt MR (0.1% trong cồn), làm thành 3 mẫu.
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{HCl}$  đến khi dung dịch từ màu vàng chuyển sang màu đỏ cam, ghi thể tích  $\text{HCl}$  tiêu tốn
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{NH}_3$ .

Tính toán:

Từ 3 thể tích  $V$  của dung dịch  $\text{HCl}$  đã chuẩn tìm được  $V_{\text{trung bình}} = V_1$

$$C^M \text{dung dịch } \text{NH}_3 = \frac{0,1 \cdot V_1}{10}$$

### 3. Định lượng dung dịch $\text{H}_3\text{PO}_4$

Nguyên tắc: acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  là một acid 3 chức nhưng chức thứ 3 quá yếu nên chỉ cần chuẩn độ 2 nấc đầu. Dùng dung dịch chuẩn kiềm mạnh  $\text{NaOH}$  0,1M để định lượng

Phản ứng:



Chất chỉ thị MO (Metyl Orange), chuẩn từ màu đỏ sang màu cam vàng-chuẩn cho nấc 1

Chất chỉ thị PP (phenolphthalein), chuẩn từ màu cam vàng sang màu đỏ - chuẩn cho nấc 2

Kỹ thuật pha chế:

- Cân chính xác a(g)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mẫu
- Hoà tan thành 100mL bằng nước cất
- Hút 10 mL dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $C^N$  bằng pipet bầu 5 mL cho vào erlen (làm 3 mẫu), thêm vào mỗi mẫu khoảng 10 mL nước cất + thêm 1 giọt MO 0,1%, lắc nhẹ.
- Nạp dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1N lên buret 25 mL. Từ buret, nhỏ từng giọt  $\text{NaOH}$  xuống erlen cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ sang vàng cam. Ghi thể tích  $\text{NaOH}$  tiêu tốn ( $V_{\text{MO}}$ )
- Cho tiếp tục vào mẫu 3 giọt PP. Chuẩn độ tiếp bằng  $\text{NaOH}$  cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng cam sang hồng cam. Ghi thể tích  $\text{NaOH}$  tiêu tốn ( $V_{\text{PP}}$ ). Làm tương tự cho 3 mẫu còn lại

- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $H_3PO_4$  C<sup>N</sup>

Tính toán: Tính hàm lượng %  $H_3PO_4$  có trong mẫu

Nồng độ dung dịch  $H_3PO_4$  được tính theo:

Chức 1: (ở nấc 1 xem  $H_3PO_4$  là acid mạnh đơn chức)

$$[H_3PO_4] = \frac{(V.C)_{NaOH}^{MO}}{V_{H_3PO_4}} = \frac{0,1.V}{10} = V_{(MO)} \cdot 10^{-2}.$$

Cả hai chức (ở nấc 3, xem  $H_3PO_4$  là acid mạnh 2 chức)

$$[H_3PO_4] = \frac{(V.C)_{NaOH}}{V_{H_3PO_4}} = \frac{0,1.(V_{MO} + V_{PP})}{10} = V_{(Buret)} \cdot 10^{-2}.$$

# THỰC HÀNH PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

## BÀI THỰC HÀNH

### BÀI 1: CHUẨN ĐỘ ACID MẠNH – BAZ MẠNH

#### I. CHUẨN BỊ

- Chuẩn bị các dung dịch sau: NaOH 0,1N - 2N - 5N. Dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N. Dung dịch HCl 0,1N. Dung dịch  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,1N
- Các chỉ thị: phenolphthalein, MO, MR.

#### 1. Pha chế dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1N

Sinh viên phải tự tính toán lượng cân thực tế của  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , có p% (độ tinh khiết) được ghi trên bao bì của hóa chất tương ứng tại phòng thí nghiệm, chẳng hạn, để pha được 100mL dung dịch acid 0.1N, khi cân phải lấy chính xác đến  $\pm 0.0002\text{g}$ , cốc cân loại 100mL, phải sạch, khô và có nhiệt độ cân bằng với phòng cân. Sau khi cân, thêm nước cất đã loại  $\text{CO}_2$  (nước cất đun sôi 10 phút, để trong bình kín và nguội đến nhiệt độ phòng) khoảng 30–40mL, dùng thìa thủy tinh khuấy cho tan, chuyển vào bình định mức 100mL theo thìa thủy tinh qua phễu, dùng nước cất tráng cốc 3 lần, mỗi lần 10mL, dùng bình tia rửa đĩa thìa và định mức tới vạch, đậy nắp bình định mức, đảo ngược bình 4–5 lần, chỉ đảo nhẹ chứ không xóc mạnh bình.

Chú ý: Các dung dịch được sử dụng trong quá trình phân tích định lượng tại Giáo trình này đều được tính theo nồng độ  $C^N \approx 0,05 - 0,1 \text{ N}$ . Ở đây chỉ trình bày cách pha



chung đối với các chất dễ hòa tan trong nước và quá trình hòa tan tỏa hay thu nhiệt không đáng kể. Cách pha với các chất khác cũng với kỹ thuật tương tự, chỉ khác ở lượng cân và thể tích bình định mức, không nên pha trực tiếp trên bình định mức. Các dung dịch gốc phải được pha hết sức cẩn thận và chính xác vì nó quyết định đến độ đúng của phép định lượng.

## **2. Pha chế dung dịch NaOH 0.1N**

Vì NaOH là một chất rất dễ hút ẩm, hấp thụ  $\text{CO}_2$  môi trường vì vậy nó dễ chảy rữa, và cho sản phẩm sai biệt. Do đó, việc cân NaOH trong không khí theo một giá trị chính xác cho trước là điều không làm được trong điều kiện bình thường. Nói cách khác, không thể pha một dung dịch NaOH có nồng độ chính xác như mong muốn, mà chỉ pha được dung dịch NaOH có nồng độ xấp xỉ giá trị định trước. Để dễ dàng trong việc hiệu chỉnh bằng cách pha loãng, cần phải cân lớn hơn lượng cân tính theo lý thuyết một lượng nhỏ (tuyệt đối không nên cân dư quá nhiều rồi lấy ngược ra trở lại), khi cân phải cân thật nhanh.

Chẳng hạn để pha chế 100mL dung dịch NaOH 0,1N thì cân chính xác khoảng 0,4(g) NaOH rắn bằng cân kỹ thuật. Rồi hòa tan NaOH trong cốc bằng 50mL nước, dùng thìa thủy tinh khuấy cho tan, chờ nguội, sau đó làm tiếp như phần pha dung dịch axit trên.

Hoặc có thể dùng ống chuẩn NaOH 0,1N pha thành 1 L.

## **3. Pha dung dịch HCl 0,1N**

Khác với hai dung dịch trên được pha từ các chất rắn, dung dịch HCl được pha từ HCl đđ, cần tính thể tích

HCl đã cần lấy là bao nhiêu để pha được 100mL có nồng độ 0.1N, sau đó chuẩn bị sẵn một cốc loại 100mL có chứa sẵn 50mL nước cất. Lấy pipet hút chính xác thể tích đã tính, nhanh chóng nhúng ngập đầu pipet vào trong cốc đã chuẩn bị, sau đó thả từ từ, dùng bình tia rửa sạch pipet, nước rửa cho luôn vào cốc pha, sau đó chuyển vào định mức như phần trên.

Hoặc nên pha từ ống chuẩn HCl 0,1N thành 1 L dung dịch.

## **I. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NaOH**

### **Thí nghiệm 1**

- Hút chính xác 5 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N cho vào erlen, làm 3 mẫu.
- Thêm vào mỗi mẫu khoảng 30 mL nước cất + 3 giọt phenolphtalein, lắc nhẹ.
- Nạp dung dịch NaOH (là dung dịch NaOH đã được pha từ NaOH rắn ở trên) lên buret 25 mL. Từ buret, nhỏ từng giọt NaOH xuống erlen cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang hồng. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn. Cũng làm tương tự với 2 erlen còn lại.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch NaOH

### **Câu hỏi**

1. Tại sao phải thêm 30mL nước cất vào dung dịch acid khi tiến hành chuẩn độ  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1 N bằng NaOH?
2. Khi thêm nước cất vào dung dịch acid thì nồng

độ của acid và thể tích NaOH chuẩn độ có thay đổi gì không?

3. Hãy tính khoảng nồng độ dung dịch NaOH trong 3 thí nghiệm trên với độ tin cậy 95%?

### **Thí nghiệm 2**

- Hút 10 mL dung dịch mẫu NaOH + 30 mL nước cất + 3 giọt pp cho vào erlen, làm 3 mẫu
- Đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím sang không màu. Ghi thể tích axit HCl 0,1N tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch NaOH.

### **Câu hỏi**

1. Giải thích sự khác biệt về giá trị của nồng độ dung dịch NaOH trong 2 thí nghiệm trên?
2. Khi thêm nước cất vào dung dịch NaOH thì kết quả chuẩn độ có thay đổi gì không?

## **II. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH HCl**

### **Thí nghiệm 1**

- Hút 10 mL HCl vừa pha từ dung dịch HCl đậm đặc trên, vào erlen + 30 mL nước cất với 3 giọt phenolphthalein, cũng làm 3 mẫu.
- Cho dung dịch NaOH  $C^N$  vừa xác định ở trên, vào buret: nhỏ từ từ dung dịch NaOH xuống erlen có chứa mẫu cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng nhạt. Ghi thể tích NaOH đã nhỏ xuống.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch HCl.

## Thí nghiệm 2

Lặp lại thí nghiệm 1 với chỉ thị MR, so sánh với trường hợp hiệu chỉnh bằng chỉ thị phenolphthalein.

## Thí nghiệm 3

Lặp lại thí nghiệm 1 với chỉ thị MO, so sánh với trường hợp hiệu chỉnh bằng phenolphthalein.

## Thí nghiệm 4

- Hút 10 mL  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,1N vào erlen + 20 mL nước cất với 3 giọt MR.
- Nạp dung dịch HCl vừa xác định  $C^N$  trên, vào buret. Từ buret nhỏ dung dịch HCl xuống erlen có chứa mẫu cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng chanh sang màu hồng tía. Ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Từ thể tích HCl, tính chính xác lại nồng độ của HCl và so sánh với trường hợp hiệu chỉnh bằng dung dịch NaOH.

## Câu hỏi

1. Hãy tính khoảng nồng độ dung dịch HCl trong 4 thí nghiệm trên với độ tin cậy 95%
2. Vì sao ở thí nghiệm 4 không thể đổi vị trí: trên buret chứa  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  và erlen chứa HCl ?

Chú ý: Ở bài này chỉ giới thiệu 3 cách pha chế dung dịch và phép hiệu chỉnh chúng. Còn những bài sau, phải tự pha chế các dung dịch chuẩn, còn dung dịch mẫu là do giáo viên pha từ trước giao cho sinh viên.

Qua buổi thực hành sinh viên xác định nồng độ của dung dịch mẫu và trả lời các câu hỏi để viết báo cáo cho

giáo viên.

Giáo viên nên thu bài báo cáo sau mỗi buổi thí nghiệm. Các kết quả báo cáo định lượng, đều được tính cho độ tin cậy  $\gamma = 95\%$ . Vì thế giáo viên nên hướng dẫn lại cho sinh viên các phần:

- Cách cân hoá chất
- Cách hiệu chỉnh cân khối lượng và thể tích đo
- Tính sai số thống kê
- Tính sai số cho phép chuẩn độ thể tích

Cuối mỗi buổi Thí nghiệm, các sinh viên nộp các lọ mẫu đã được rửa sạch, có dán nhãn số tổ của mình để giáo viên chuẩn bị các mẫu ở buổi thí nghiệm sau.

Nồng độ dung dịch cần báo cáo của sinh viên có thể được gọi ý là:

- Với chuẩn độ Acid - baz:  $C_N$  hay  $C_M$
- Với chuẩn độ oxy hoá khử:  $C_N$  hay  $C_M$
- Với chuẩn độ tạo phức:  $C_N$  hay  $C_M$
- Với chuẩn độ tạo tủa và phép khối lượng:  $C\%$  hay  $C_{ppm}$ .

## BÀI 2: CHUẨN ĐỘ ACID MẠNH – BAZ YẾU VÀ ACID YẾU - BAZ MẠNH

### I. CHUẨN BỊ

#### 1. Hoá chất

- Dung dịch chuẩn HCl 0,1N.
- Chỉ thị MR, nước cất.

#### 2. Nguyên tắc

- Dựa vào phản ứng trung hòa:  
$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$$
- Dùng dung dịch acid mạnh làm dung dịch chuẩn để định lượng baz yếu
- Dùng dung dịch baz mạnh làm dung dịch chuẩn để định lượng acid yếu

### II. ĐỊNH LƯỢNG BAZ YẾU BẰNG ACID MẠNH

Dựa trên phản ứng trung hòa giữa axit mạnh đã biết trước nồng độ với bazơ yếu  $\text{NH}_3$  với chỉ thị metyl đỏ, điểm tương đương nhận được khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ cam.

Phản ứng chuẩn độ:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{NH}_3$  CN (0,1N - 0,5N) được giáo viên hướng dẫn pha trước, sinh viên không được biết trước.

#### Thí nghiệm 1

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{NH}_3$  CN (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10mL dung dịch mẫu cho vào bình nón

- 250mL + 20mL nước cất, 3 giọt MR (0.1% trong cồn)
- Nạp dung dịch HCl 0,1N vào buret. Chuẩn độ bằng dung dịch HCl đến khi dung dịch từ màu vàng chuyển sang màu đỏ cam, ghi thể tích HCl tiêu tốn
  - Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{NH}_3$ .
  - Thay chỉ thị Phenolphthalein bằng MR và MO, nhận xét.

### **Thí nghiệm 2**

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{NH}_3$   $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL HCl chuẩn 0,1N vào erlen + 20 mL nước cất với 3 giọt MR, làm 3 mẫu
- Nạp dung dịch mẫu  $\text{NH}_3$  CN lên buret. Từ buret nhỏ dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 N xuống erlen có chứa HCl cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng sang màu vàng chanh. Ghi thể tích  $\text{NH}_4\text{OH}$  tiêu tốn (làm 3 mẫu).
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{NH}_3$

### **Câu hỏi**

1. Trong thí nghiệm 1, khi thay Phenolphthalein bằng MO và MR thì các giá trị V ( $\text{NH}_3$ ) thu được nào có sai số bé nhất? Giải thích?
2. Vì sao trong 2 thí nghiệm bởi cùng dung dịch

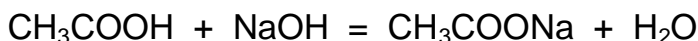
HCl và NH<sub>3</sub>, cùng chỉ thị MR, nhưng lại có sự chuyển màu ngược nhau?

3. Với 2 cách chuẩn độ khác nhau ở 2 thí nghiệm, cho biết thí nghiệm nào cho phép xác định nồng độ NH<sub>3</sub> chính xác hơn? Giải thích?

### III. ĐỊNH LƯỢNG ACID YẾU BẰNG BAZ MẠNH

Dựa trên phản ứng trung hòa giữa bazơ mạnh NaOH đã biết trước nồng độ với axit CH<sub>3</sub>COOH với chỉ thị PP, điểm tương đương nhận được khi dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng nhạt bền trong 10 giây.

Phản ứng chuẩn độ:



Dung dịch mẫu là dung dịch CH<sub>3</sub>COOH C<sup>N</sup> (0,1N - 0,5N ) được giáo viên hướng dẫn pha trước, sinh viên không được biết trước

#### Thí nghiệm 1

Dung dịch mẫu là dung dịch CH<sub>3</sub>COOH C<sub>N</sub> (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút chính xác 10 mL dung dịch mẫu CH<sub>3</sub>COOH bằng pipet bầu 5 mL cho vào erlen, làm 3 mẫu. Thêm vào mỗi mẫu khoảng 20 mL nước cất + 3 giọt PP, lắc nhẹ.
- Nạp dung dịch NaOH 0,1N lên buret 25 mL. Từ buret, nhỏ từng giọt NaOH xuống erlen cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang hồng nhạt (bền trong 10 giây). Ghi thể tích NaOH tiêu tốn. Cũng làm tương tự với 2 erlen còn lại.



- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$

## Thí nghiệm 2

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{NaOH } C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL dung dịch  $\text{NaOH } C_N$  + 20 mL nước cất + 3 giọt pp cho vào erlen, làm 3 mẫu
- Đem chuẩn độ bằng  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1\text{N}$  cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím sang không màu. Ghi thể tích  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1\text{N}$  tiêu tốn. Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{NaOH}$

## Câu hỏi

1. Khi pha thêm nước cất vào erlen trong bước 2 ở thí nghiệm 1, có làm thay đổi số đương lượng của dung dịch  $\text{HCl}$  không? Cho biết các tính số đương lượng ở thí nghiệm này?
2. Bước nhảy chuẩn độ của việc chuẩn dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  có gì khác với bước nhảy trong việc chuẩn dung dịch  $\text{HCl}$  bằng dung dịch  $\text{NaOH}$ ? Giải thích?
3. Khi tiến hành chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh nếu thay chỉ thị pp bằng MR hoặc MO có được không? Giữa MR và MO có gây ảnh hưởng gì khác nhau không? (để chứng minh, sinh viên cần thực nghiệm ngay bằng cách thay Phenolphthalein bằng MO và MR)

4.

#### IV. ĐỊNH LƯỢNG ACID ĐA CHỨC $H_3PO_4$

##### Thí nghiệm 1

Dung dịch mẫu là dung dịch  $H_3PO_4$   $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 20 mL mẫu + 10 mL  $H_2O$  cất + 1 giọt MO 0,1 % vào erlen, làm 3 mẫu.
- Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ sang đỏ cam. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn (đặt là  $V_{MO}$ )
- Tiếp tục cho vào mẫu 3 giọt PP, rồi chuẩn độ tiếp bằng dung dịch NaOH, ghi thể tích NaOH tiêu tốn lần sau (đặt là  $V_{PP}$ ). Làm tương tự cho 2 mẫu còn lại.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $H_3PO_4$   $C_N$

##### Thí nghiệm 2

Dung dịch mẫu là dung dịch  $H_3PO_4$   $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL dung dịch  $H_3PO_4$   $C_N$  bằng pipet bầu 5 mL cho vào erlen (làm 3 mẫu), thêm vào mỗi mẫu khoảng 10 mL nước cất + thêm 1 giọt MO 0,1%, lắc nhẹ.
- Nạp dung dịch NaOH 0,1N lên buret 25 mL. Từ buret, nhỏ từng giọt NaOH xuống erlen cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ cam sang vàng cam. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn ( $V_{MO}$ )

- Cho tiếp tục vào mẫu 3 giọt PP. Chuẩn độ tiếp bằng NaOH cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng cam sang hồng cam. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn ( $V_{PP}$ ). Làm tương tự cho 3 mẫu còn lại
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $H_3PO_4$   $C_N$

### Câu hỏi

1. Đánh giá kết quả tìm được ở 2 TN này. Giải thích?
2. Nếu thay MO bằng Bromcrezol lục 0,1% / Etanol 20% (BCL) thì kết quả có thay đổi không? Giải thích?

### VI. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP AXIT HCl + $H_3PO_4$

- Hoá chất: dung dịch chuẩn NaOH 2N
- Chỉ thị MO, Phenolphthalein, nước cất

Dung dịch mẫu là dung dịch hỗn hợp [HCl +  $H_3PO_4$ ] (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 5 mL hỗn hợp mẫu + 10 mL  $H_2O$  cất + 1 giọt MO 0,1 %.
- Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0.5N cho đến khi dung dịch chuyển từ đỏ cam sang vàng cam. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn ( $V_{MO}$ ).
- Sau đó cho thêm 3 giọt Phenolphthalein vào erlen, tiếp tục chuẩn độ bằng dung dịch NaOH cho đến khi dung dịch chuyển từ vàng cam sang hồng cam. Ghi thể tích NaOH tiêu tốn ( $V_{pp}$ ).

Làm tương tự với 2 mẫu còn lại.

- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ từng dung dịch acid trong hỗn hợp

### Câu hỏi

1. Giải thích các bước đã tiến hành trong kỹ thuật. Từ đó thiết lập công thức tính nồng độ từng acid có trong hỗn hợp?
2. Tính sai số chuẩn độ nấc I và nấc II của axit Photphoric cho  $pK_1=2.12$ ,  $pK_2=7.21$ ,  $pK_3=12.38$ ?

### VII. ĐỊNH LƯỢNG BAZ ĐA CHỨC $Na_2CO_3$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $Na_2CO_3$   $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 5 mL dung dịch mẫu  $Na_2CO_3$   $C_N$  + 10 mL nước cất + 3 giọt pp cho vào erlen, làm 3 mẫu, dung dịch sẽ có màu hồng đậm. Rồi hút 5 mL  $NaHCO_3$  0,1N + 10 mL nước cất + 3 giọt PP cho vào erlen thứ 4 để làm bình chứng (có màu hồng tím nhạt).
- Chuẩn độ các mẫu bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím đậm sang màu của bình chứng. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{pp}$ ).
- Thêm tiếp tục 1 giọt MO vào mẫu, dung dịch chuyển sang màu đỏ. Đem đun sôi mẫu khoảng 2-3 phút, để nguội rồi cho từng giọt HCl từ trên buret nhỏ xuống cho đến khi dung dịch chuyển sang vàng cam.. Rồi tiếp tục chuẩn độ bằng HCl

0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ vàng cam sang đỏ cam. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{MO}$ ). (nên làm bình chứng để xác định màu cho dễ dàng)

- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Na_2CO_3$

### Câu hỏi

1. Vì sao việc chuẩn độ dung dịch  $Na_2CO_3$  lại dùng dung dịch  $NaHCO_3$  làm chứng để so sánh màu tại điểm tương đương?
2. Thiết lập công thức tính nồng độ  $Na_2CO_3$ . Giải thích vì sao phải dùng đến hai chỉ thị?

### VIII. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP $NaOH$ VÀ $Na_2CO_3$

- Hoá chất: dung dịch chuẩn HCl 0,1N, dung dịch  $NaHCO_3$  0,1N
- Chỉ thị: Phenolphthalein, MO, nước cất

Dung dịch mẫu là hỗn hợp dung dịch ( $NaOH + Na_2CO_3$ )  $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước.

### Thí nghiệm 1

- Hút chính xác 5 mL hỗn hợp mẫu  $NaOH + Na_2CO_3$   $C_N$  và 10 mL nước cất đã loại bỏ  $CO_2 + 3$  giọt PP cho vào erlen (làm 3 mẫu). Cần hút 5 mL  $NaHCO_3$  0,1 N + 10 mL nước cất + 3 giọt PP cho vào erlen 4 để làm bình chứng (có màu hồng tím).
- Sau đó tiến hành chuẩn độ các mẫu bằng dung dịch HCl chuẩn 0,1N cho đến khi dung dịch

chuyển sang màu của bình chứng. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{pp}$ ).

- Thêm tiếp tục 3 giọt MO vào mẫu, đem đun sôi mẫu khoảng 2 - 3 phút, để nguội rồi cho từng giọt HCl từ trên buret nhỏ xuống cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ cam sang cam vàng. Rồi tiếp tục chuẩn độ bằng HCl chuẩn 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ cam vàng sang đỏ cam. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{MO}$ )
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch hỗn hợp

## Thí nghiệm 2

- Cho 3 mẫu hỗn hợp dung dịch vào 3 bình nón, mỗi bình 10mL mẫu + khoảng 20mL nước đã loại hết  $CO_2$  + 3 giọt MO, chuẩn bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ da cam, ghi thể tích HCl tiêu tốn tức là  $V_{MO}$ .
- Lại lấy 3 mẫu cho vào 3 bình nón, mỗi bình 10mL mẫu + 20mL nước đã loại hết  $CO_2$  + 20mL dung dịch  $BaCl_2$  0,1N, đun nóng khoảng  $50^\circ C$ , để nguội + 3giọt Phenolphthalein. Chuẩn bằng dung dịch HCl cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng sang không màu, ghi thể tích HCl tiêu tốn tức là  $V_{PP}$ .

## Câu hỏi

1. Trong hai thí nghiệm trên, điểm khác biệt quan trọng của chúng là gì? Viết phương trình phản

ứng minh hoá. Tính  $C^N$  của từng chất trong hỗn hợp ở 2 thí nghiệm?

2. So sánh  $V_{PP}$  và  $V_{MO}$  trong chuẩn độ định lượng  $Na_2CO_3$  và hỗn hợp  $NaOH + Na_2CO_3$  ở thí nghiệm 1? Nhận xét, từ đó đưa ra công thức tính hàm lượng %? Tính sai số ứng với hai chỉ thị, bỏ qua độ tan của  $CO_2$ ?
3. Vì sao phải đun sôi khi ở giai đoạn chuẩn độ với chỉ thị MO?

## **IX. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP $NaHCO_3 + Na_2CO_3$**

### **Thí nghiệm 1**

Dung dịch mẫu là hỗn hợp dung dịch ( $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ )  $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 5 mL hỗn hợp mẫu cho vào erlen + 10 mL nước cất + 2 giọt MO (làm 3 mẫu). Rồi chuẩn độ bằng dung dịch HCl chuẩn 0,1 N cho đến khi dung dịch chuyển sang đỏ cam. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{MO}$ ).
- Hút 5 mL hỗn hợp mẫu cho vào erlen + 10 mL nước cất + 10 mL NaOH 0,1 N + 10 mL BaCl<sub>2</sub> 0,1 N (làm 3 mẫu). Đem đun nóng khoảng 50 – 60°C, để nguội, không cần lọc kết tủa rồi cho 3 giọt PP. Sau đó đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl chuẩn 0,1 N cho đến khi dung dịch mất màu hồng tím. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{pp}$ ).
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ hỗn hợp dung dịch

### **Thí nghiệm 2**

Dung dịch mẫu là hỗn hợp dung dịch ( $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước.

- Hút chính xác 10 mL hỗn hợp mẫu + 10 mL nước cất + 3 giọt Phenolphthalein cho vào erlen (làm 3 mẫu). Cần hút 10 mL  $\text{NaHCO}_3$  0,1 N + 10 mL nước cất + 3 giọt PP cho vào erlen 4 để làm bình chứng (có màu hồng tím nhạt).
- Sau đó tiến hành chuẩn độ các mẫu bằng dung dịch HCl chuẩn 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím đậm sang màu của bình chứng. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{pp}$ ).
- Thêm tiếp tục 1 giọt MO vào mẫu rồi cho từng giọt HCl từ trên buret nhỏ xuống cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng cam sang hồng cam.
- Đem đun sôi mẫu khoảng 2-3 phút, để nguội. Rồi tiếp tục chuẩn độ bằng HCl chuẩn 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển sang đỏ cam. Ghi thể tích HCl tiêu tốn ( $V_{MO}$ )
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ hỗn hợp dung dịch

### **Câu hỏi:**

1. Nêu sự khác biệt giữa hai phương pháp đã được áp dụng trong 2 thí nghiệm trên.
2. Thí nghiệm nào cho kết quả có sai số bé hơn?  
Giải thích



## BÀI 3: CHUẨN ĐỘ ACID – BAZ ĐỊNH LƯỢNG MUỐI

### I. CHUẨN BỊ

- Các dung dịch: NaOH 0,1N; HCl 0,1N; HNO<sub>3</sub> 1:1; KNO<sub>3</sub> 0,03N; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,5N; (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 0,05N.
- Chỉ thị: MR, phenolphtalein, giấy pH, giấy lọc.

### II. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG MUỐI AMONI:

Muối amoni sẽ phản ứng với một lượng kiềm dư chính xác, lượng kiềm dư được xác định bằng chất chuẩn HCl, chỉ thị sử dụng là MR ứng với sự chuyển màu tại điểm tương đương từ vàng qua hồng da cam.

Dung dịch mẫu là dung dịch NH<sub>4</sub>Cl C<sup>N</sup> (0,1N - 0,5N) được giáo viên hướng dẫn pha trước, SINH VIÊN không được biết trước

- Dùng pipet bầu hút 5 mL NH<sub>4</sub>Cl 0,1 N + 25mL NaOH chuẩn 0,1 N cho vào erlen (làm 3 mẫu).
- Đun trên bếp điện khoảng 5 -10 phút đối với mỗi mẫu, cho đến khi cạn còn 1/ 3 thể tích ban đầu, thử xem đã bay hết hơi NH<sub>3</sub> chưa (bằng giấy quỳ tím ướt), sau đó để nguội
- Thêm 2 giọt MR. Dem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ vàng chanh sang hồng tím. Ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch NH<sub>4</sub>Cl.

## Câu hỏi

1. Viết các phản ứng xảy ra và công thức tính cho mỗi trường hợp xác định  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
2. Tính sai số ứng với từng chỉ thị sử dụng khi xác định  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{NH}_3$ ?

## III. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG PHOTPHAT

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $C_N$  (0,1N - 0,5N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước.

Lấy 5 bình erlen, có ghi số nhãn để tiện theo dõi

Bình 1 và 5: Dùng pipet bầu hút 10 mL mẫu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 5 mL  $\text{HNO}_3$  1:1 + 5 mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3%, đun nóng khoảng 60 – 70°C, thêm từ từ 20 mL  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  10%, khuấy nhẹ, để lắng 2 giờ.

Bình 3 và 4: Dùng pipet bầu hút 10 mL mẫu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 5 mL  $\text{HNO}_3$  1:1 + 5 mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3% + 20 mL  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  10%, lắc nhẹ, đun nóng khoảng 60 – 70°C, để lắng 2 giờ.

Bình 2: Dùng pipet bầu hút 10 mL mẫu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 5 mL  $\text{HNO}_3$  1:1 + 5 mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3% + 20 mL  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  10%, lắc nhẹ, đun nóng khoảng 60 – 70°C, để lắng qua đêm (ở bài 4 các sinh viên đã chuẩn bị dung dịch này rồi).

- Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng xanh, vì hạt kết tủa rất mịn và rất dễ trôi theo nước tráng nên không được đổ dịch lọc quá 1/3 phễu. Sau khi chuyển hết kết tủa lên phễu, một ít kết tủa vẫn còn bám trên thành erlen, dùng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3%

tráng erlen 3 lần (mỗi lần là 5 mL), sau đó dùng  $\text{KNO}_3$  3% tráng và chuyển kết tủa lên phễu, ( chỉ thực hiện đối với các bình 1, 3, 4 còn các bình 2, 5 thì dùng  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3% để tráng hoàn toàn thay cho  $\text{KNO}_3$  3%). Thực hiện tráng các bình cho đến khi nước tráng trung tính (thử bằng giấy pH), và rửa tủa cho đến khi tủa hết axit (thử bằng giấy pH).

- Chuyển kết tủa cùng giấy lọc vào đúng các erlen đã sử dụng trước đó, cho thêm nước cất vào erlen và lắc mạnh để tủa không còn bám trên giấy lọc. Kế tiếp cho vào mỗi erlen 3 giọt Phenolphthalein
- Chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,1N nhỏ để hòa tan tủa cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng chanh sang màu hồng nhạt (nếu lượng kết tủa nhiều thì có thể dùng NaOH có nồng độ cao hơn), sau đó cho dư thêm khoảng 2 mL NaOH nữa, ghi tổng thể tích NaOH đã sử dụng. Lắc đều, đem chuẩn lượng NaOH dư bằng dung dịch HCl 0,1 N cho đến khi dung dịch mất màu hồng nhạt. Ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### Câu hỏi

1. Giải thích vai trò của các hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
2. Hãy thiết lập công thức tính nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$ ?

3. Đánh giá việc định lượng  $H_3PO_4$  bằng dung dịch NaOH (bài 3) và (bài 5). Rút ra nhận xét gì về 2 cách định lượng đã thực hành?

### BÀI TẬP

1. Đem chuẩn 100mL dung dịch HCl 0,025M bằng V(mL) dung dịch NaOH 0,1M:
- Tính giá trị pH của dung dịch chuẩn được khi V(mL) lần lượt là: 0 - 10 - 20 - 24,9 - 25 - 25,1 - 26 - 30 (mL)
  - Vẽ đường chuẩn độ (pH - VmL dung dịch NaOH) ứng với các giá trị pH vừa tìm được ở câu a.
  - Xác định bước nhảy chuẩn độ với sai số 0,2%.
2. Hút 10 mL dung dịch mẫu NaOH  $C_x$  cho vào erlen 250mL cùng với 30 mL nước cất +3 giọt pp (làm 4 mẫu). Đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím sang không màu. Ghi thể tích axit HCl 0,1N tiêu tốn  $V_0$  (mL). Với độ tin cậy 95%. tính nồng độ dung dịch NaOH

Mẫu số	1	2	3	4
$V_0$ (mL)	9,8	9,75	9,7	9,6

Biết rằng:

ST N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
---------	---	---	---	---	---	---	---	---	----

t	12,7	4, 3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23
Q	1,22	0, 94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Giả sử các dung dịch đều có khối lượng riêng  $d = 1 \text{ g/mL}$

## **BÀI 8. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHỬ**

**Mã bài: HPT 8**

### **Giới thiệu**

Để xác định hàm lượng một mẫu dung dịch phân tích trong hệ oxy hoá khử, ngoài phương pháp khối lượng, còn có phương pháp thể tích là phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở phương pháp oxy hóa khử.
2. Mô tả các phương pháp oxy hóa khử cơ bản (KMnO<sub>4</sub> Cơ sở của phương pháp chuẩn độ acid - bazơ.
3. Chuẩn độ oxy hóa khử.

### **Nội dung chính**

1. Cơ sở phương pháp oxy hóa khử.
2. Phương trình đường định phân
3. Các phương pháp oxy hóa khử cơ bản
4. Cách chuẩn độ oxy hóa khử.

## **8. 1. Cơ sở và nguyên tắc của phương pháp oxy hoá khử**

### **8.1.1. Khái niệm về phản ứng Oxy hoá khử.**

#### **Phương pháp cân bằng**

##### **8.1.1.1. Định nghĩa**

- Quá trình Oxy hoá khử là quá trình xảy ra sự tương tác giữa các chất có khả năng cho và nhận electron

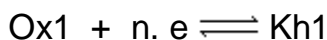
- Các chất có khả năng cho electron gọi là chất khử
- Các chất có khả năng nhận các electron gọi là chất oxy hoá
- Quá trình của chất khử khi cho electron gọi là quá trình oxy hoá
- Quá trình của chất oxy hoá nhận electron gọi là quá trình khử.
- Sự cho và nhận các electron của các chất hoàn toàn phụ thuộc vào khả năng tạo thế cực cho các quá trình đó.

### 8.1.1.2. Phản ứng oxy hoá khử

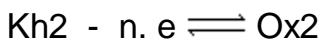
Phản ứng oxy hoá khử là phản ứng xảy ra có kèm theo sự trao đổi electron. Một phản ứng oxy hoá khử bao giờ cũng gồm hai quá trình cho và nhận electron.

Quá trình oxy hoá khử là quá trình gồm hai nửa phản ứng là phản ứng khử và phản ứng oxy hoá. Chẳng hạn:

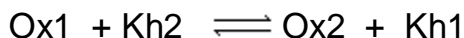
Quá trình khử:



Quá trình oxy hoá:



Quá trình oxy hoá - khử:



Trong thực tế phân tích thường sử dụng các phản ứng oxy hoá khử để tách và để nhận ra các ion. Việc tính toán cân bằng oxy hoá khử sẽ giúp lựa chọn dễ dàng các điều kiện thực nghiệm. Tuy vậy, cần chú ý không phải tất cả các quá trình oxy hoá khử đều là những quá trình

thuận nghịch, trong đó các phản ứng thuận và nghịch xảy ra vô cùng nhanh để đạt tới trạng thái cân bằng, mà trong thực tế không ít các trường hợp các phản ứng oxy hoá khử theo tính toán cân bằng thì có khả năng xảy ra, nhưng lại không xảy ra trong thực tế. Trong những trường hợp như vậy, cần sử dụng các yếu tố làm tăng tốc độ phản ứng như tăng nhiệt độ, dùng chất xúc tác...

Các phản ứng oxy hoá khử dùng trong phân tích thường là những phản ứng xảy ra trong dung dịch và do đó phản ứng giữa các chất điện ly oxy hoá khử cũng là các phản ứng ion

### **8.1.1.3. Phương pháp cân bằng phản ứng oxy hoá khử**

(Phương pháp ion - electron)

Phương pháp này dựa trên sự cân bằng khối lượng và cân bằng điện tích giữa các cấu tử tham gia phản ứng ở trạng thái tồn tại thực tế trong dung dịch, mà không tính theo số oxy hoá. Thực hiện các bước sau để cân bằng:

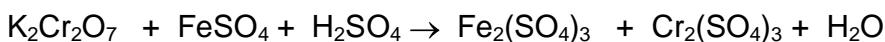
1. Xác định chất khử và chất oxy hoá
2. Viết các quá trình oxy hoá và quá trình khử:
  - Các chất viết ở dạng ion trong dung dịch (chất không tan - chất khí, chất rắn, giữ nguyên dạng phân tử)
  - Cân bằng nguyên tố ở 2 vế: thiếu n.  $H^+$  ở vế nào thì thêm n.  $H^+$  vào vế đó, còn thiếu n.  $OH^-$  ở vế trái trong phản ứng có môi trường acid, thì thêm n.  $H_2O$  vào vế phải, nhưng có môi trường baz thì thêm n.  $OH^-$  vào vế phải.



- Cân bằng điện tích 2 vế: cần thêm  $[n. (\delta-)]$  thì thêm  $[+ n. e]$ , còn thêm  $[n. (\delta+)]$  thì bớt  $[- n. e]$
  - Cân bằng hệ số cho và nhận electron
  - Cộng vế theo vế để được quá trình oxy hoá khử.
3. Điền các hệ số vừa tìm được trong quá trình oxy hoá khử trên vào phương trình phản ứng ban đầu.
  4. Kiểm tra lại phương trình phản ứng đã cân bằng, dùng số lượng nguyên tử oxy ở 2 vế để kiểm tra lại việc cân bằng phản ứng.

Ví dụ:

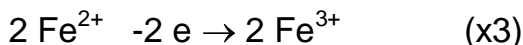
Cân bằng phương trình phản ứng sau:



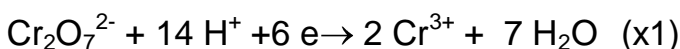
Giải:

(Các số đầu hàng sau là các số biểu thị các bước)

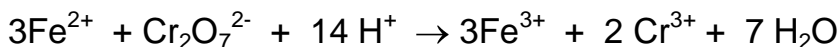
1. Chất khử là  $\text{Fe}^{2+}$  và chất oxy hoá là  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
2. Quá trình oxy hoá:



Quá trình khử:



Quá trình oxy hoá khử:



3.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

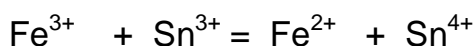
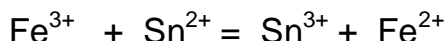


4. Kiểm tra thấy lượng oxy 2 vế bằng nhau, chứng tỏ cân bằng đã đúng.

#### 8.1.1.4. Điều kiện của phản ứng oxy hoá khử

1. Vận tốc của phản ứng oxy hoá khử phụ thuộc vào các yếu tố sau:
  - Nhiệt độ: khi tăng nhiệt độ lên thì phản ứng oxy hoá khử tăng theo
  - Nồng độ: Có những trường hợp khi tăng nhiệt độ làm các chất trong phản ứng bay hơi, làm giảm nồng độ, do đó phải tăng nồng độ các chất phản ứng để tốc độ tăng theo.
  - Chất xúc tác: chất xúc tác thường được dùng để là giảm năng lượng hoạt hoá của hệ, giúp cho phản ứng xảy ra nhanh hơn
2. Phản ứng liên hợp: là phản ứng xảy ra song song trong cùng một dung dịch cùng một điều kiện, làm cho phản ứng xảy ra nhanh hơn
3. Cơ chế phản ứng: có hai dạng thường gặp
  - Cơ chế của phản ứng xảy ra được nhờ cầu electron

Ví dụ phản ứng giữa  $\text{Fe}^{3+}$  với  $\text{Sn}^{2+}$  trong dung dịch muối diễn ra theo 2 giai đoạn:

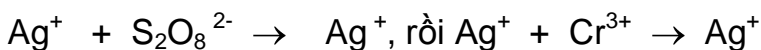


Sự vận chuyển electron từ  $\text{Sn}^{2+}$  đến  $\text{Fe}^{3+}$  được thực hiện nhờ ion  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch muối, ion này đóng vai trò là cầu truyền electron

- Cơ chế phản ứng xảy ra nhờ chất xúc tác là chính các ion kim loại khác. Các ion kim loại này sẽ tương tác với các ion oxy hoá thành một

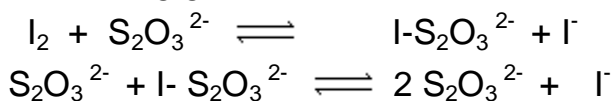
dạng oxy hoá, sau đó dạng oxy hoá của ion kim loại này tác dụng tiếp với ion chất khử, và trở về lại trạng thái ion ban đầu.

Ví dụ: Phản ứng giữa  $\text{Cr}^{3+}$  với  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  trong môi trường có ion  $\text{Ag}^+$  theo sơ đồ



– Cơ chế phản ứng giữa các ion phi kim

Ví dụ: Phản ứng giữa  $\text{I}_2$  và  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



## 8.1.2. Thế điện cực – Chiều phản ứng

### 8.1.2.1. Thế điện cực

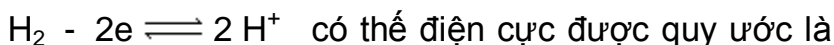
Khả năng oxy hóa khử của các chất phản ánh qua khả năng nhận hoặc cho electron của chúng, được đánh giá bằng đại lượng thế điện cực.

Theo quy ước đã được chấp nhận tại hội nghị quốc tế lần thứ 17 tại Stockholm năm 1953 (IUPAC) về hoá ứng dụng và hoá thuần túy thì thế điện cực được đo bởi sức điện động của pin tạo bởi điện cực hydro tiêu chuẩn đặt ở bên trái và điện cực cần xác định đặt ở bên phải. Khi đó giá trị sức điện động của một pin sẽ bằng hiệu giữa thế điện cực phải với thế điện cực trái:  $E = E_p - E_t$ .

### 8.1.2.2. Chiều phản ứng

Trong phản ứng oxy hóa khử luôn có hai quá trình oxy hóa và quá trình khử, thì tương ứng có 2 thế điện cực cho 2 cặp của 2 quá trình này

Chẳng hạn, trong phản ứng giữa Zn vào dung dịch HCl có 2 quá trình oxy hóa khử ứng với 2 thế điện cực là



$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ (volt)}$$

$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$  có thế điện cực được quy ước là

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76v$$

Dấu của thế điện cực cũng chính là dấu của sức điện động của pin. Nếu điện cực phải dương hơn so với điện cực hydro thì sức điện động của pin có dấu dương, và ngược lại. Một cách tổng quát thế điện cực càng dương thì dạng oxy hóa của hệ điện cực liên quan sẽ càng mạnh hơn nhiều so với ion  $H^+$  và dạng khử tương ứng càng yếu hơn nhiều so với hydro trên platin, ngược lại thế điện cực càng âm thì dạng khử của hệ điện cực tương ứng càng mạnh và dạng oxy hóa tương ứng càng yếu. phản ứng sẽ xảy ra dễ dàng hơn với các cặp oxy hóa khử đều mạnh, nghĩa là phản ứng xảy ra thuận lợi giữa dạng oxy hóa của cặp có thế điện cực càng dương với dạng khử của cặp có thế điện cực càng âm.

Chẳng hạn, phản ứng giữa  $Fe^{2+}$  với  $Sn^{4+}$  là không thể xảy ra vì  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77v$  và  $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15v$ , có nghĩa là dạng oxy hoá của  $Fe^{3+}$  mạnh hơn  $Sn^{4+}$  và dạng khử của  $Sn^{2+}$  lại mạnh hơn  $Fe^{2+}$ , nên chỉ có thể xảy ra phản ứng giữa  $Fe^{3+}$  với  $Sn^{2+}$  mà thôi (chứ không có phản ứng xảy ra giữa  $Fe^{2+}$  với  $Sn^{4+}$  )

Để xác định chiều phản ứng về mặt định lượng, cần phải tính toán dựa vào năng lượng GIBBS:  $\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E$

Trong đó:

n là số electron trao đổi trong phản ứng oxy hoá khử

F là hằng số Faraday:  $F = 965000$  Coulomb

$\Delta E$  là thế điện cực của phản ứng

Nếu  $\Delta E > 0 \Leftrightarrow \Delta G < 0$ : phản ứng xảy ra theo chiều thuận dễ dàng

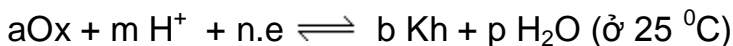
Nếu  $\Delta E = 0 \Leftrightarrow \Delta G = 0$ : phản ứng đạt trạng thái cân bằng động

Nếu  $\Delta E < 0 \Leftrightarrow \Delta G > 0$ : phản ứng không xảy ra hay xảy ra theo chiều nghịch

Như vậy phản ứng oxy hoá khử chỉ xảy ra khi có  $\Delta E < 0$

### Phương trình Nernst

Trong trường hợp tổng quát:



Phương trình Nerst có dạng:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{(Ox)^n (H^+)^m}{(Kh)^b}$$

Nếu  $(Ox1) = (Kh1)$  thì  $E = E^0$

Thay các giá trị của R, T, F, thì ở  $25^\circ C$ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{(Ox)^n (H^+)^m}{(Kh)^b}$$

Trong trường hợp chấp nhận  $f(Ox) / f(Kh) = 1$ , thì:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]^n [H^+]^m}{[Kh]^b}$$

(từ đây chấp nhận việc xét các hệ phản ứng oxy hoá khử đều ở  $25^\circ C$ )

Ví dụ: Viết phương trình Nerst cho hệ:



Phương trình Nerst cho:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{(ox1)}{(Kh1)} \quad (3.1)$$

Biểu diễn qua nồng độ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox1]}{[Kh1]} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{f(ox1)}{f(Kh1)} \quad (3.2)$$

Phương trình (3.2) cho thấy thế điện cực không những phụ thuộc vào nồng độ các chất mà còn phụ thuộc vào lực ion của dung dịch

Trong trường hợp chấp nhận  $f(ox1) / f(Kh1) = 1$ , thì:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox1]}{[Kh1]}$$

Ví dụ: Viết phương trình Nernst cho phản ứng:



Ta có phương trình Nernst là:

$$E = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{(H^+)^4}{(Pb^{2+})}$$

Trong trường hợp chấp nhận  $f(Ox) / f(Kh) = 1$ , thì:

$$E = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[H^+]^4}{[Pb^{2+}]}$$

### 8.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến chiều phản ứng

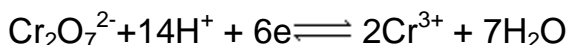
Phản ứng oxy hoá khử xảy ra có sự tác động của rất nhiều yếu tố. Một số yếu tố quan trọng được xem xét ở sau:

#### 8.1.3.1. Ảnh hưởng của pH

Các phản ứng oxy hoá khử xảy ra do sự trao đổi các electron giữa các chất, nên chúng phải được di chuyển trong những không gian nhất định, đó phải là dung môi hay nói rộng hơn là trong những môi trường thích hợp. Vì

vậy đa số các phản ứng oxy hoá khử đều được tiến hành trong những môi trường hoặc acid hoặc baz hoặc trung tính. Do đó  $[H^+]$  sẽ ảnh hưởng rất lớn đến chiều của phản ứng.

Ví dụ: Viết phương trình Nernst cho



$$\text{thì } E = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{3+})^2} + \frac{0,059}{6} \lg (H^+)^{14}$$

### 8.1.3.2. Ảnh hưởng của chất ít tan

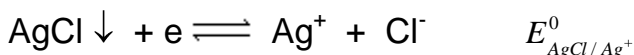
Trong một số trường hợp sự tạo thành các hợp chất ít tan giữa một trong các dạng oxy hóa - khử sẽ làm giảm nồng độ của nó xuống và do đó làm thay đổi thế điện cực của hệ, dẫn đến làm thay đổi chiều phản ứng

Ví dụ: Xét chiều phản ứng giữa Ag với dung dịch  $HNO_3$

Trường hợp: trong dung dịch không có ion  $Cl^-$  thì khả năng phản ứng oxy hoá khử giữa kim loại Ag với  $HNO_3$  là hoàn toàn có thể thực hiện được theo chiều:



Trường hợp: Trong dung dịch có ion  $Cl^-$ , thì sẽ xuất hiện kết tủa  $AgCl$  và tương ứng trong hệ có nửa phản ứng oxy hoá khử mới:



$E_{AgCl/Ag^+}^0$  sẽ được tính theo tổ hợp sau:



Thì nửa phản ứng có:

$$K_2 = T \cdot K_1 = 10^{E_2^0/0,059} \Leftrightarrow E_2^0 = E_1^0 + 0,059 \lg T$$

$$\Rightarrow E_{AgCl/Ag^+}^0 = 0,799 + 0,05915 \cdot (-9,75) = 0,222v$$

Như thế:  $E_{AgCl/Ag^+}^0 = 0,222 < E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799v$

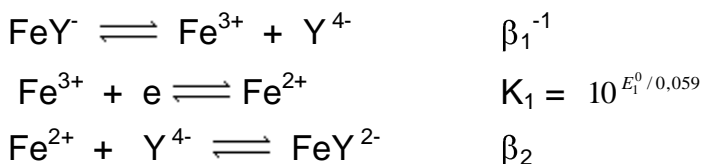
Vậy sự tạo thành kết tủa AgCl đã làm giảm hẳn tính oxy hóa của ion  $Ag^+$ , hay nói cách khác sự có mặt ion  $Cl^-$  đã tạo ra kết tủa AgCl làm phản ứng oxy hoá khử giữa Ag với  $HNO_3$  bị chậm hẳn lại.

### 8.1.3.3. Ảnh hưởng của chất tạo phức

Trong nhiều trường hợp phản ứng oxy hoá khử xảy ra trong dung dịch có chứa các chất tạo phức với các dạng oxy hóa và khử. Sự tạo phức là yếu tố quan trọng làm thay đổi thế điện cực và do đó làm thay đổi chiều phản ứng. Thông thường dạng oxy hóa có khả năng tạo phức mạnh hơn dạng khử, do đó sự tạo phức sẽ làm giảm nồng độ của dạng oxy hóa nhiều hơn nồng độ của dạng khử và thế điện cực khi có chất tạo phức thường giảm xuống.

Ví dụ: Xét chiều phản ứng giữa  $Fe^{3+}$  với  $Sn^{2+}$  trong môi trường có dư EDTA

Khi có dư EDTA thì  $Fe^{3+}$  và  $Fe^{2+}$  tồn tại dưới dạng phức bền  $FeY^-$  (có hằng số bền  $\beta_1 = 10^{25,1}$ ) và  $FeY^{2-}$  (có hằng số bền  $\beta_2 = 10^{14,3}$ ).



Phương trình nửa phản ứng oxy hoá khử (tạo phức)





$$\text{Nên: } E_2^0 = E_1^0 + 0,059 \lg \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{FeY}^-/\text{FeY}^{2-}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{\beta_2}{\beta_1} = 0,133\text{v}$$

Phương trình này cho thấy thế điện cực tương ứng với nửa phản ứng không phụ thuộc nồng độ các dạng mà chỉ phụ thuộc tỷ số logarit hằng số bền của các phức  $\text{FeY}^-$  và  $\text{FeY}^{2-}$ . Mặt khác, giá trị  $E^0$  tính được thấp hơn rất nhiều so với giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của cặp  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ . Như vậy sự tạo phức với EDTA đã làm tăng tính khử của  $\text{Fe}^{2+}$ , và do đó làm giảm khả năng phản ứng của  $\text{Fe}^{3+}$  xuống rất nhiều, nên phản ứng giữa  $\text{Fe}^{3+}$  với  $\text{Sn}^{2+}$  có thể không xảy ra.

#### 8.1.3.4. Ảnh hưởng của lực ion

Khi lực ion thay đổi thì hệ số hoạt độ của các dạng oxy hóa và khử cũng thay đổi theo. Bởi vì điện tích của các dạng oxy hóa - khử bao giờ cũng khác nhau nên sự thay đổi hệ số hoạt độ của chúng theo lực ion cũng khác nhau.

Đối với nửa phản ứng:  $A^{Z+} + n e \rightleftharpoons A^{(Z-n)+}$ , thì thế điện cực có dạng:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{[A^{Z+}]}{[A^{(Z-n)+}]} + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{f(A^{Z+})}{f(A^{(Z-n)+})} \quad (3.5)$$

Người ta đã chứng minh được rằng:

$$\lg \frac{f(A^{Z+})}{f(A^{(Z-n)+})} = \frac{\alpha\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} [n(n-2Z)] \quad (3.6)$$

Vì n chỉ có thể có giá trị lớn nhất là Z nên  $n < 2Z$  và số hạng thứ 3 trong (3.5) phải âm, nghĩa là thế điện cực khi kể đến lực ion thì giảm xuống so với khi bỏ qua ảnh hưởng lực ion và lực ion  $\mu$  càng tăng thì thế điện cực càng giảm.



(là trường hợp dạng oxy hóa là anion, chẳng hạn  $FeY^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .. thì điện tích là z- và dạng khử là (z + n)-), thì thế điện cực viết lại là:

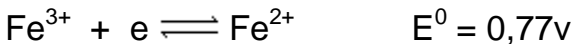
$$E = E^0 + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{[AX^{Z-}]}{[AX^{(Z+n)-}]} + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{f(AX^{Z-})}{f(AX^{(Z+n)-})} \quad (3.5a)$$

Và đã chứng minh được rằng:

$$\lg \frac{f(AX^{Z-})}{f(AX^{(Z+n)-})} = \frac{\alpha \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} [n(n + 2Z)] \quad (3.6a)$$

Ví dụ: Tính thế oxy hóa khử của cặp  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  trong dung dịch HCl 0,1N

Phương trình:



Thì thế điện cực là:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 0,059 \cdot \lg \frac{f(Fe^{3+})}{f(Fe^{2+})}$$

Với  $z = 3$ ;  $n = 1$ :  $\lg \frac{f(Fe^{3+})}{f(Fe^{2+})} = 0,036$

Vậy  $E = 0,77 - 0,036 = 0,734v$

### 8.1.4. Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng đến thế điện cực

Xuất phát từ biểu thức biến thiên năng lượng tự do

tiêu chuẩn đối với phản ứng xảy ra trong pin thuận nghịch:  
 $\Delta G^0 = - n. F. \Delta E^0$ , và biểu thức liên hệ giữa biến thiên  
 năng lượng tự do tiêu chuẩn và hằng số cân bằng:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Ta có:  $\lg K = \frac{1}{2,3} \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E^0$  (với  $\Delta E^0 = E_P^0 - E_T^0$ )

$$\Leftrightarrow \lg K = \frac{n(E_P^0 - E_T^0)}{0,059} \Leftrightarrow K = 10^{n(E_P^0 - E_T^0) / 0,059}$$

Tổng quát với nửa phản ứng:

$Ox_1 + n e \rightleftharpoons Kh_1$  có hằng số cân bằng là

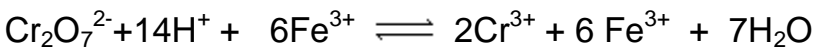
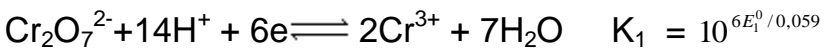
$$K_1 = 10^{nE_1^0 / 0,059}$$

$Kh_2 - n e \rightleftharpoons Ox_2$  có hằng số cân bằng là

$$K_2 = 10^{-n.E_2^0 / 0,059}$$

Ví dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng oxy hoá  
 khử  $Fe^{2+}$  bằng  $Cr_2O_7^{2-}$ , biết rằng:  $E_{Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}}^0 = E_1^0 = 1,36v$   
 và  $E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = E_2^0 = 0,77v$

Các nửa phản ứng:



$$K = K_1 \cdot K_2^{-6}$$

$$\text{Vậy } K = 10^{6(1,36 - 0,77) / 0,059} = 10^{-10} .$$

## 8.2. Phương trình đường định phân

### 8.2.1. Thiết lập phương trình đường định phân

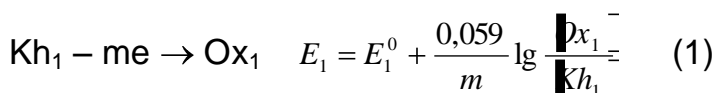
- Chất chỉ thị được dùng trong phương pháp này  
 tùy thuộc vào các phương pháp chuẩn độ cơ  
 bản mà nhà phân tích đã chọn. Chẳng hạn,

phương pháp pemanganat thì dùng chất chỉ thị là lượng dư  $\text{KMnO}_4$ , phương pháp lod lại dùng chỉ thị là hồ tinh bột.

- Đồ thị biểu diễn sự thay đổi thế oxy hoá khử E của dung dịch dựa theo mức độ thêm từng thể tích dung dịch chuẩn.
- Thiết lập phương trình đường định phân oxy hoá khử:

Giả sử có quá trình oxy hoá khử xảy ra khi chuẩn độ chất khử ( $\text{Kh}_1$ ) bằng chất oxy hoá ( $\text{Ox}_2$ ) như sau:

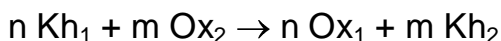
Quá trình oxy hóa:



Quá trình khử :  $\text{Ox}_2 + ne \rightarrow \text{Kh}_2$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} \quad (2)$$

Quá trình oxy hóa khử:



Khi tiến hành chuẩn độ:

$$[\text{Ox}_2] + [\text{Ox}_2]_{\text{yư}} = [\text{Ox}_2]_{\text{bư}} = \frac{VC}{V + V_0} \quad (3)$$

$$[\text{Kh}_1] + [\text{Kh}_1]_{\text{yư}} = [\text{Kh}_1]_{\text{bư}} = \frac{V_0 C_0}{V + V_0} \quad (4)$$

Tại điểm tương đương: số đương lượng của các chất trong phản ứng là  $\text{Ox}_2^{\text{đư}} = \text{Kh}_1^{\text{đư}}$ .

Mà:

$$\frac{[x_2]}{m} - [x_2]_p = \frac{1}{m} \frac{VC}{V+V_0}$$

$$\frac{[h_1]}{n} - [h_1]_p = \frac{1}{n} \frac{V_0 C_0}{V+V_0} \quad (3), (4)$$

Do đó: (trừ (3) với (4) được )

$$\Leftrightarrow \frac{[Ox_2]}{m} - \frac{[Kh_1]}{n} = \frac{1}{m} \frac{VC}{(V+V_0)} - \frac{1}{n} \frac{C_0 V_0}{(V+V_0)}$$

$$\Leftrightarrow n \left( \frac{[Ox_2]}{m} - \frac{[Kh_1]}{n} \right) \frac{V+V_0}{C_0 V_0} = \frac{n}{m} \frac{VC}{V_0 C_0} - 1$$

Ta được phương trình đường định phân là:

$$n \left( \frac{[x_2]}{m} - \frac{[h_1]}{n} \right) \frac{V+V_0}{C_0 V_0} = F - 1$$

với:

$$F = \frac{n}{m} \frac{VC}{V_0 C_0} \quad (5)$$

Trước xa điểm tương đương:  $[Ox_2]$  quá bé nên

$$(5) \Leftrightarrow -\frac{[Kh_1]}{n} \frac{V+V_0}{C_0 V_0} = F - 1 \quad (6)$$

Mà (1):

$$[Kh_1] + [Ox_1] = [Kh]_{\text{b}} = \frac{C_0 V_0}{V+V_0}$$

Thay vào (6):

$$\begin{aligned}
 - [Kh_1] \frac{1}{[Kh_1] + [Ox_1]} &= F - 1 \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{\frac{[Kh_1]}{[Kh_1]} + \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}} &= 1 - F \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{1 + \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}} = 1 - F &\Leftrightarrow \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} = \frac{F}{1 - F}
 \end{aligned}$$

Do đó:

$$E_{pu} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{F}{1 - F}$$

Tại điểm tương đương:

$$\frac{Ox_2}{m} = \frac{Kh_1}{n} \quad \text{và:} \quad \frac{Ox_1}{n} = \frac{Kh_2}{m}$$

Nên:

$$\frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} = 1$$

Mặt khác:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_1^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \\
 E_2 &= E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}
 \end{aligned}$$

$$mE_m = mE_1 = mE_1^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}$$

$$nE_m = nE_2 = nE_2^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$

$$\Leftrightarrow (m + n)E_m = (mE_1 + nE_2) + 0,059 \cdot \lg \frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1][Kh_2]}$$

Từ đó suy ra:

$$E_{td} = \frac{m.E_1^0 + n.E_2^0}{m + n}$$

Sau xa điểm tương đương:  $[Kh_1]$  quá bé, nên:

(5) tương đương:

$$\frac{n}{m} [Ox_2] \frac{V + V_0}{V_0 C_0} = F - 1 \quad (7)$$

$$\text{Mà: } [Kh1] + [Ox1] = \frac{V_0 C_0}{V_0 + V} \quad (\text{theo 1})$$

$$\text{Và lượng chất sau phản ứng thì: } \frac{Kh2}{m} = \frac{Ox1}{n}$$

Thay vào (7):

$$\frac{n}{m} [Ox_2] \frac{1}{[Ox_1]} = F - 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{[Ox2]}{[Kh2]} = F - 1 ;$$

$$E_{pu} = E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg(F - 1)$$

Ứng với từng giá trị thể tích của chất Oxy hoá đem chuẩn vào dung dịch Khử, suy ra giá trị F, tính được thế E tương ứng.

Từ đó vẽ nên đồ thị phụ thuộc của E - F

### 8.2.2. Sai số trong phép chuẩn độ Oxy hoá khử

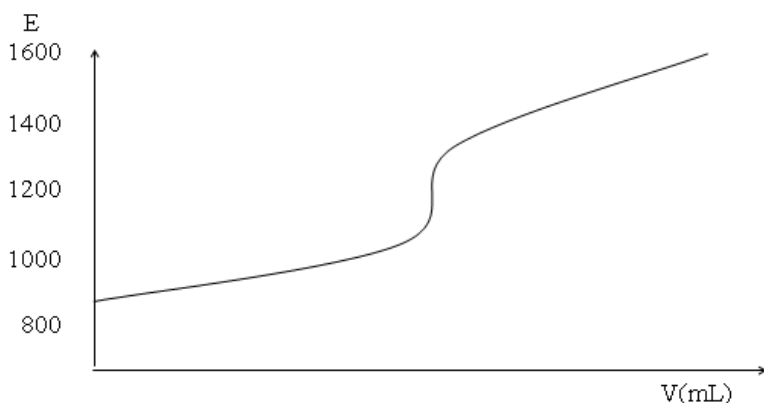
Để tính được sai số trong phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử, phải tiến hành theo các thứ tự của các bước sau:

- Thay giá trị thế điện cực chuẩn vào giá trị Etd ( thế tại điểm tương đương)
- Tiến hành đo thế tại điểm khảo sát: Edo (thế cực đo được tại điểm xét)
- So sánh hai giá trị này để xác định thời điểm đang khảo sát là trước hay sau điểm tương đương. Từ đó mới chọn được công thức tính E thích hợp
- Tính sai số: Lấy công thức được chọn thay  $F - 1 = S$ , chuyển hoá về để được S là sai số chuẩn độ cần tìm.

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ hợp chất  $Fe^{2+}$  bằng dung dịch amoni trisunfatơrat IV  $(NH_4)_2 [Cr(SO_4)_3]$

Sau mỗi lần cho một lượng dung dịch chuẩn  $(NH_4)_2 [Cr(SO_4)_3]$  vào dung dịch  $Fe^{2+}$ , đo E, và vẽ được đồ thị:





Hình 8.1. Đường cong chuẩn độ oxy hoá khử  $\text{Fe}^{2+}$   
Điểm tương đương có

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}}^0}{2} = \frac{0,771 + 1,45}{2} = 1,110\text{V}$$

Bước nhảy nằm trong khoảng pH = 9,8 ÷ 12,2

Vùng E ban đầu, dung dịch có màu đỏ sẫm, khi qua vùng tương đương về điểm cuối dung dịch chuyển sang màu xanh lơ, là do dùng chất chỉ thị pheroin

Ví dụ: Tìm sai số phép chuẩn độ oxy hoá khử dung dịch  $\text{Ti}^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  0,5N tại thế đo được là  $E_{\text{đo}} = -0,334\text{V}$ , biết  $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$  và  $E_0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0,37\text{V}$

### Giải

$$\text{Ta có: } E_{\text{td}} = \frac{0,77 - 0,37}{2} = 0,2 \Rightarrow E_{\text{đo}} < E_{\text{td}} \Leftrightarrow \text{điểm}$$

tiến hành chuẩn độ được đo trước điểm tương đương, do đó sai số được tính theo công thức:

$$E_{\text{pu}} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{F}{1-F}$$

$$E_{pu} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{S+1}{S}$$

$$E_{pu} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{F}{1-F}$$

$$E_{pu} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \lg \frac{S+1}{S}$$

$$\Leftrightarrow -0,334 = -0,37 + \frac{0,0059}{1} \lg \frac{S+1}{S}$$

$$\Leftrightarrow S = 0,325$$

Vậy sai số tại thời điểm được xét là  $S = 32,5\%$  (Sai số tại điểm xét quá lớn !)

### 8.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến đường cong chuẩn độ

Cũng như các chương trước đây, đường cong chuẩn độ đã phụ thuộc nhiều vào một số các yếu tố như, hiệu ứng nồng độ chất phản ứng và độ hoàn toàn của phản ứng v.v... Phần này đề cập đến một số ảnh hưởng của 3 yếu tố tác động đến đường chuẩn độ oxy hóa khử

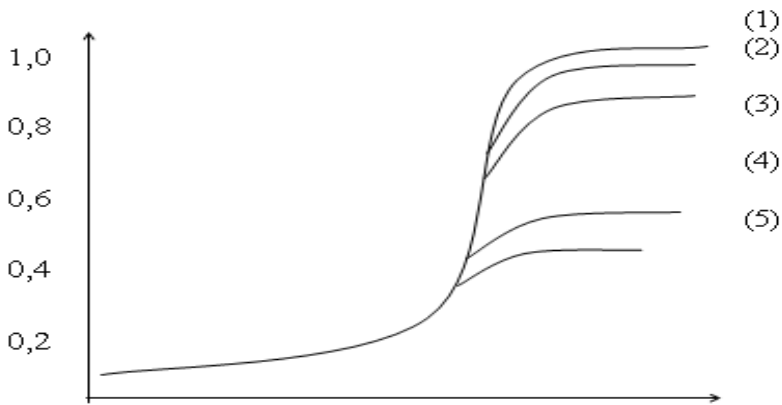
#### 8.2.3.1. Nồng độ chất phản ứng

Trong phần cơ sở lý thuyết, đã xác định E của hệ chuẩn độ oxy hóa khử thông thường không phụ thuộc vào sự pha loãng. Vì vậy đường chuẩn độ của những phản ứng oxy hóa khử thường không phụ thuộc vào nồng độ chất cần phân tích và chất phản ứng. Điều này hoàn toàn trái ngược với những điều đã xảy ra với các đường chuẩn

độ khác

### 8.2.3.2. Độ hoàn toàn của phản ứng

Phản ứng của một phép chuẩn độ oxy hóa khử chỉ xảy ra được hoàn toàn khi sự biến đổi của hệ ở vùng điểm tương đương càng lớn. Hiệu ứng về thế điện cực như đã nêu trong hình sau, cho một chất giả định có thế điện cực chuẩn là 0,2V bằng một số chất oxy hóa giả định có thế điện cực chuẩn từ 0,4 (1,2V và hằng số cân bằng tương ứng nằm trong khoảng  $2 \cdot 10^3 \div 8 \cdot 10^{16}$ . Rõ ràng là sự biến đổi thế lớn nhất của hệ gắn liền với phản ứng xảy ra hoàn toàn nhất. Về phương diện đó, đường chuẩn độ oxy hóa khử tương tự đường chuẩn độ khác.



Hình 8.2. Hiệu ứng thế điện cực của chất chuẩn ảnh hưởng lên độ hoàn toàn của phản ứng

(1)  $K_{cb} = 8 \cdot 10^{-16}$

(2)  $K_{cb} = 3 \cdot 10^{-13}$

(3)  $K_{cb} = 1 \cdot 10^{-10}$

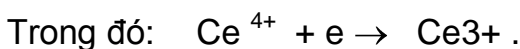
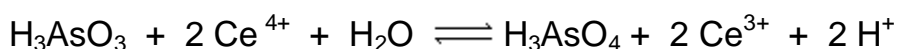
(4)  $K_{cb} = 6 \cdot 10^{-6}$

(5)  $K_{cb} = 2 \cdot 10^{-3}$

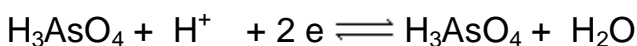
### 8.2.3.3. Tốc độ phản ứng và thế điện cực

Thế điện cực của các cặp đóng vai trò chất oxy hóa

và chất khử sẽ biết phản ứng xảy ra có hoàn toàn hay không, để có thể sử dụng và đặc biệt là cho mục đích phân tích, nhưng thế điện cực không cho một thông tin nào về tốc độ đạt tới trạng thái cân bằng. Kết quả là, một phản ứng xét về mặt điện cực có thể xảy ra hoàn toàn thuận lợi nhưng kết cuộc lại không được chấp nhận theo quan điểm động học. Phản ứng oxy hoá khử Asen (III) bằng Ce (IV) trong dung dịch acid  $H_2SO_4$  là một ví dụ điển hình:



$$E^0 = + 1,3V$$



$$E^0 = + 0,56V$$

Và có thể suy ra hằng số cân bằng khoảng  $10^{28}$ .

Như vậy theo quan điểm lý thuyết thì phản ứng này xảy ra rất dễ dàng nhưng thực tế không thể thực hiện được, vì khi chuẩn As(III) bằng Ce (IV), nếu không dùng chất xúc tác, thì sau vài giờ mới đạt tới cân bằng

### 8.3. Các phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử cơ bản

#### 8.3.1. Phương pháp pemangnat ( $KMnO_4$ )

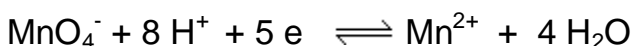
Là phương pháp dùng dung dịch  $KMnO_4$  dư làm chất chỉ thị nhỏ giọt, làm dung dịch chuyển từ không màu sang màu tím

##### 1. Nguyên tắc

Tùy vào môi trường mà ion  $MnO_4^-$  sẽ chuyển hoá thành ion tương thích. Nhìn chung trong dung dịch nước, với môi trường acid  $MnO_4^-$  sẽ thành  $Mn^{2+}$ ; với môi

trường trung tính  $MnO_4^-$  sẽ thành  $MnO_2$  ; và với môi trường baz  $MnO_4^-$  sẽ thành  $MnO_4^{2-}$ .

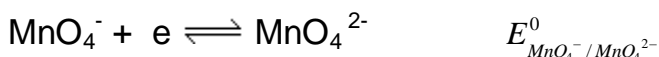
### Chuẩn độ trong môi trường acid



Phản ứng phải được tiến hành ở nhiệt độ và nồng độ  $[H^+]$  xác định

Đối với chất oxy hóa nhanh như  $H_2C_2O_4$  thì có thể dùng phương pháp trực tiếp nhưng với chất oxy hóa chậm thì dùng phương pháp chuẩn độ ngược dùng bằng lượng dư  $KMnO_4$ , sau đó dùng chất chuẩn để chuẩn độ lại lượng dư  $KMnO_4$ .

### Chuẩn độ trong môi trường baz



$$\text{Thì: } E_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} = E^0_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$$

Khi thêm  $Ba(NO_3)_2$  sẽ tạo được kết tủa màu đen xanh



$$\text{Thì: } E_{MnO_4^{2-} / MnO_2} = E^0_{MnO_4^{2-} / MnO_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[MnO_4^{2-}]}{[MnO_2] \cdot [OH^-]^4}$$

## 2. Kỹ thuật phân tích

### Pha chế dung dịch chuẩn $KMnO_4$

Pha chế 1 L dung dịch chuẩn  $KMnO_4$  0,05N trong môi trường acid

- Cân khoảng 1,6g  $KMnO_4$ , pha thành 1 L với nước cất trong bình nâu đậy kín, để trong chỗ tối sau 24 h mang ra chuẩn độ để xác định chính xác nồng độ

- Hút 10mL  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05N vào bình nón + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, đun nóng 80-90°C trong 3 phút, lắc đều. Làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong bình nón 250mL.
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đến khi dung dịch có màu hồng nhạt
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{KMnO}_4$

Tính toán:

Từ thể tích đo 3 lần lấy giá trị trung bình là V

Nồng độ dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là:  $C_N = \frac{10.0,05}{V}$

Pha chế 1 L dung dịch chuẩn  $\text{KMnO}_4$  0,05M trong môi trường baz

Ta dùng cách tính:

Đương lượng  $\text{KMnO}_4$  trong acid là  $\frac{M}{5}$

Đương lượng  $\text{KMnO}_4$  trong baz là  $\frac{M}{3}$

Nên  $\frac{D_A}{D_B} = \frac{M}{5} : \frac{M}{3} = \frac{3}{5} = 0,6$

Có nghĩa là 1 mL dung dịch  $\text{KMnO}_4$   $C^M$  trong môi trường acid tương ứng với 0,6mL dung dịch  $\text{KMnO}_4$   $C^M$  trong môi trường baz.

### 8.3.2. Phương pháp Iod ( $\text{I}_2$ )

#### 1. Nguyên tắc

Dùng iod hóa những chất khử như  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ... vì thế oxy hóa khử của iod  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = + 0,5345\text{V}$

lớn hơn thế của các ion này. Dung dịch Iod trong KI được làm dung dịch chuẩn

## 2. Phân loại: có 4 phương pháp

- Phương pháp chuẩn độ trực tiếp: dùng để chuẩn độ các chất dễ bị oxy hóa, tức những ion có thế điện cực nhỏ hơn thế của ion iod
- Phương pháp chuẩn độ dư: dùng để chuẩn độ các chất khó bị oxy hóa có thế điện cực gần với thế của Iod, bằng cách dùng một lượng dư dung dịch chuẩn Iod, sau đó định lượng lại lượng Iod còn thừa bằng dung dịch chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Phương pháp chuẩn độ gián tiếp: dùng để chuẩn độ các chất có thế điện cực lớn hơn thế của Iod,  $E > 0,5345(\text{V})$ , tức khó bị oxy hóa, bằng cách dùng KI hoặc NaI tạo phản ứng, sau đó chuẩn độ lượng Iod sinh ra bằng dung dịch chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (lượng KI hoặc NaI dùng phải thừa nhưng không cần chính xác)
- Phương pháp thế: là phương pháp dùng chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa Iod đến dạng  $\text{IO}^{3-}$ , sau đó đui hết các chất oxy hóa dư và chuẩn độ lại bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

## 3. Kỹ thuật phân tích

### Pha 250mL dung dịch chuẩn $\text{I}_2$ 0,1M

Nguyên tắc: Pha Iod có nồng độ lớn hơn 0,1M trong dung dịch KI, rồi sau đó dùng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  chuẩn lại.

Kỹ thuật pha:

- Cân 2.5 gam KI + 1.5 gam  $\text{I}_2$  + 10mL nước cất,

lắc và trộn đều cho iôt tan, nếu iôt chưa tan hết thì thêm một ít KI, sau đó chuyển vào bình định mức 250mL, dùng nước cất định mức tới vạch, chuyển vào bình chứa màu nâu có nút nhám để sử dụng.

- Dùng pipet lấy chính xác 5mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,05N + 5mL đệm acêtat + 5 giọt hồ tinh bột 1%, lắc đều, làm thành 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL. Chuẩn độ dung dịch thu được bằng dung dịch  $\text{I}_2$  mới pha đến khi xuất hiện màu vàng nâu (có ánh xanh bèn)
- Từ thể tích chuẩn độ  $\text{I}_2$  đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{I}_2$

Tính toán:

- Từ thể tích chuẩn độ  $\text{I}_2$  đo cho 3 mẫu tính ra lượng  $V_{tb} = V$
- Nồng độ dung dịch  $\text{I}_2$  là:  $\frac{5.0,05}{V}$  (N)
- Nồng độ tính được lớn hơn nồng độ cần pha ( $\frac{5.0,05}{V} > 0,1$ ), thì lượng nước cần thêm vào 250mL dung dịch  $\text{I}_2$  ở bình định mức sẽ là:  $50(2V - 5)$  mL

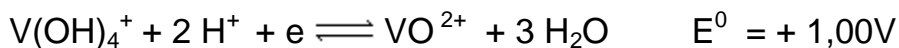
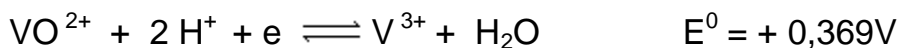
### 8.3.3. Chuẩn độ hỗn hợp

Với hỗn hợp có hai chất oxy hóa hay hai chất khử, thì đường cong chuẩn độ sẽ có hai điểm uốn, nếu thể chuẩn của hai chất cần phân tích khác nhau đủ lớn. Nếu sự khác biệt đó lớn hơn 0,2V thì hai điểm uốn thường



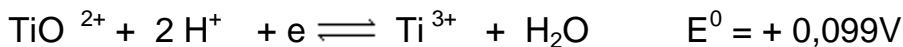
được phân biệt rõ ràng để xác định riêng từng hợp phần. Tình huống đó hoàn toàn giống phép chuẩn độ hai acid có hằng số phân ly khác nhau đủ lớn hoặc phép chuẩn hai ion tạo kết tủa có độ tan khác nhau đủ lớn

Ngoài ra một số ít hệ oxy hóa khử có tính chất tương tự như hệ đa acid,



Đường chuẩn độ  $\text{V}^{3+}$  bằng chất oxy hóa mạnh, như  $\text{KMnO}_4$ , có hai điểm uốn, điểm uốn tương ứng với sự oxy hóa  $\text{V}^{3+}$  đến  $\text{VO}^{2+}$  và điểm uốn tương ứng với sự oxy hóa từ  $\text{VO}^{2+}$  đến  $\text{V}(\text{OH})_4^+$

Phân tích chi tiết nguồn gốc của đường chuẩn độ cho từng chất riêng biệt trong hỗn hợp của những chất phản ứng loại này không có gì khó khăn nếu sự khác biệt về thế chuẩn đủ lớn. Ví dụ phép chuẩn dung dịch chứa ion  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Ti}^{3+}$  bằng  $\text{KMnO}_4$ :



Những phản ứng thêm  $\text{KMnO}_4$  đầu tiên được dùng cho ion  $\text{Ti}^{3+}$  vì dễ dàng bị oxy hóa hơn. Cho đến khi nồng độ của chất này còn lớn trong dung dịch, thế của hệ không thể đủ cao hơn để làm biến đổi nồng độ ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Như vậy là, có thể thu được những điểm tạo nên phần thứ nhất của đường chuẩn độ bằng cách thay thế những nồng độ hợp thức của ion  $\text{Ti}^{3+}$  và  $\text{Ti}^{4+}$  vào phương trình:

$$E = + 0,099 + 0,059 \lg \frac{[\text{TiO}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

Đoạn đầu của đường chuẩn độ  $\text{Ti}^{3+}$  bằng  $\text{KMnO}_4$  là

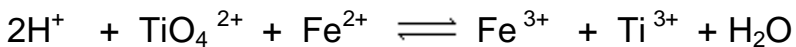
đồng nhất. Sau điểm tương đương thứ nhất, nồng độ cả hai ion  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$  đều lớn nên có thể có các điểm trên đường chuẩn độ một cách thuận lợi nhất theo hệ thức:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Khắp cả vùng tại điểm tương đương và cả vùng sau điểm tương đương thứ hai, đường chuẩn độ thực chất là đồng nhất với đường chuẩn độ ion  $Fe^{2+}$  riêng biệt. Những phép tính như vậy không tính được thế ở điểm tương đương thứ nhất. Có một cách thuận tiện để tính giá trị đó là cộng các phương trình Nernst biểu diễn thế của  $Fe^{2+}$  và  $Ti^{3+}$ . Vì thế điện cực của hai hệ bằng nhau ở điểm cân bằng nên ta có thể viết:

$$E = + 0,099 + 0,77 + 0,059 \lg \frac{[TiO^{2+}].[H^+]^2.[Fe^{3+}]}{[Ti^{3+}].[Fe^{2+}]}$$

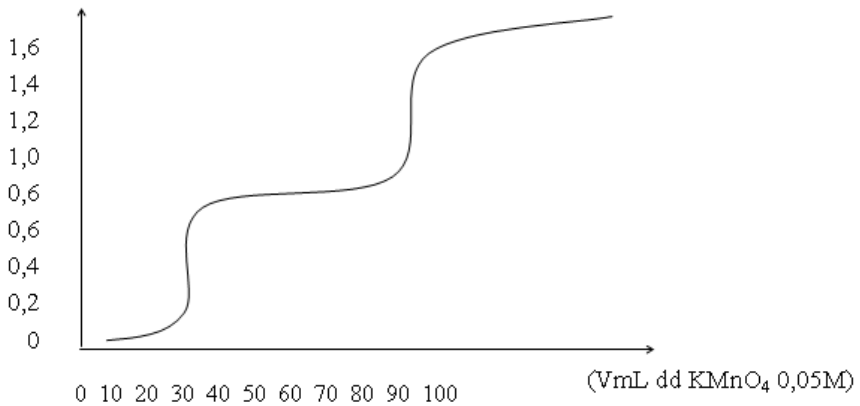
Các ion  $Fe^{3+}$  và  $Ti^{3+}$  tồn tại ở lượng nhỏ và bằng nhau do kết quả của cân bằng:



Nên

$$[Fe^{3+}] = [Ti^{3+}] \Leftrightarrow E = \frac{0,87}{2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[TiO^{2+}].[H^+]^2}{[Fe^{2+}]}$$

Cuối cùng nếu  $TiO_2^{2+}$  và  $Fe^{2+}$  được giả sử có nồng độ đồng nhất thì có thể tính được thế tương đương.



Hình 8.3. Đường chuẩn hỗn hợp Fe<sup>2+</sup> và Ti<sup>3+</sup>

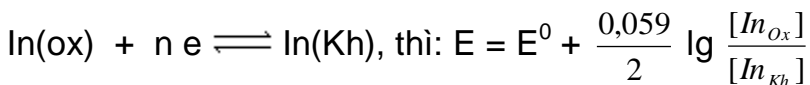
### 8.3.4. Chất chỉ thị oxy hóa khử

Có hai loại chất chỉ thị được dùng để phát hiện điểm cuối của những phép chuẩn độ oxy hóa khử: những chất chỉ thị thông thường và những chỉ thị oxy hóa khử đặc biệt

#### 8.3.4.1. Những chỉ thị thông thường

Đây là những chất chuyển màu khi bị oxy hóa khử. Khác với các chất chỉ thị đặc biệt có màu biến đổi phụ thuộc nhiều vào bản chất hóa học của chất phân tích và chất chuẩn, sự chuyển màu của các chất chỉ thị thật sự oxy hóa khử phụ thuộc vào sự biến đổi thế điện cực của hệ xuất hiện do sự tiến triển của phép chuẩn độ

Có thể viết nửa phản ứng tương ứng với sự chuyển màu của một chất chỉ thị oxy hóa khử thông thường như sau:



Mắt người chỉ thật sự quan sát được sự biến đổi màu khi  $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{Kh}}]} \leq 10$  chuyển thành  $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{Kh}}]} \leq \frac{1}{10}$ .

Có thể tìm thấy sự biến đổi thể cần thiết để tạo nên sự chuyển màu hoàn toàn của chất chỉ thị thông thường diễn hình bằng cách thay thế hai giá trị trên vào phương

$$\text{trình: } E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Như vậy một chất chỉ thị thông thường chỉ có thể biểu lộ khả năng phát hiện sự chuyển thế của mình khi chất chuẩn độ gây nên sự chuyển dịch thế của hệ từ  $E_0 + \frac{0,059}{n}$  đến  $E^0 - \frac{0,059}{n}$  hoặc khoảng  $(0,118/n)V$ . Với nhiều chất chỉ thị  $n = 2$  và sự chuyển dịch  $0,059V$  là đủ.

Bảng 8.1. Các chất chỉ thị oxy hóa khử

Chất chỉ thị	Màu		Thế chuyển dịch	Điều kiện
	Dạng oxy hóa	Dạng khử		
Fe(II)-5-nitro-1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ tím	+1,25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
Acid diphenylamindicacb oxilic	Xanh tím	Không màu	+ 1,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7 - 10M
Fe(II)-1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	đỏ	+ 1,11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
Fe(III)-5-metyl,1,10-phenantrolin	Xanh nhạt	đỏ	+ 1,02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
Eriglancin	Xanh đỏ	Vàng lục	+ 0,98	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M

Acid Diphenyl aminsunfonic	đỏ tím	Không màu	+ 0,85	Acid lõang
Diphenylamin	Tím vàng	Không màu	+ 0,76	Acid lõang
p-Etoxicrisidin	Vàng	đỏ	+ 0,76	Acid lõang
Metyl xanh	Xanh	Không màu	+ 0,53	Acid lõang
Indigo tetrasunfonat	Xanh	Không màu	+ 0,36	Acid lõang
Phenosafuranin	đỏ	Không màu	+ 0,28	Acid lang

### 8.3.4.2. Dung dịch Hồ tinh bột

Một chỉ thị đặc biệt được biết đến nhiều nhất là hồ tinh bột. Chỉ thị này tạo phức xanh thẫm với Iodua. Phức này cho tín hiệu về điểm cuối của phép chuẩn độ nhờ phản ứng làm xuất hiện hoặc biến mất Iod.

Hồ tinh bột tạo thành một phức màu xanh da trời với Iodua, nên được sử dụng rộng rãi làm chất chỉ thị đặc biệt trong các phản ứng oxy hóa khử sinh ra Iod do một chất oxy hóa hoặc sinh ra Iodua do một chất khử. Vì vậy, một dung dịch hồ tinh bột chứa một lượng nhỏ ion Iodua hoặc Iodua cũng có thể làm chức năng của một chất chỉ thị oxy hóa khử thực sự. Khi dư chất oxy hóa, tỷ số nồng độ Iod trên Iodua cao làm cho dung dịch có màu xanh. Khi dư chất khử, nồng độ ion Iodua chiếm ưu thế nên màu xanh biến mất. Như vậy, hệ chỉ thị biến đổi từ không màu

đến xanh trong phép chuẩn độ nhiều chất khử bằng các chất oxy hóa. Sự chuyển màu này hoàn toàn độc lập với thành phần hóa học của các chất phản ứng chỉ phụ thuộc vào thế của hệ tại điểm tương đương.

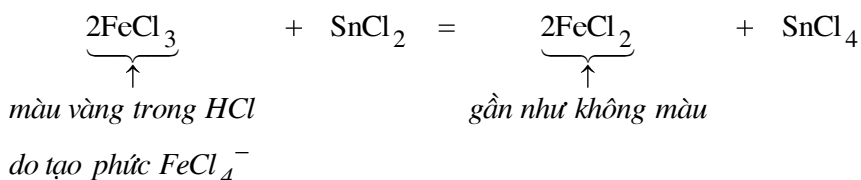
Một chỉ thị đặc biệt khác cũng được dùng là KSCN. Có thể sử dụng chất chỉ thị này để chuẩn  $Fe^{3+}$  bằng  $Ti_2(SO_4)_3$ . Điểm cuối của phép chuẩn độ được phát hiện là sự biến mất phức màu đỏ của sắt(II) tioxianat do nồng độ  $Fe^{3+}$  bị giảm tại điểm tương đương

## 8.4. Cách chuẩn độ oxy hoá khử

### 8.4.1. Định lượng $Fe^{3+}$

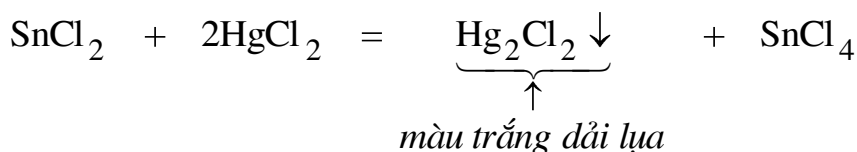
**Nguyên tắc:** gồm ba bước như sau

Bước 1: Tiến hành khử trước  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  bằng  $SnCl_2$



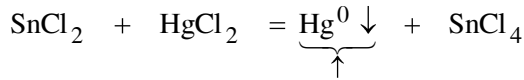
Điều kiện: Đun nóng tới  $60^\circ - 70^\circ C$ , chỉ được phép dư rất ít  $SnCl_2$ :

Bước 2: Loại bỏ lượng dư  $SnCl_2$  bằng dung dịch  $HgCl_2$



Điều kiện: Pha loãng dung dịch để nguội, cho ngay

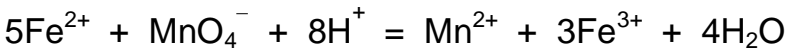
toàn bộ dung dịch  $\text{HgCl}_2$  lắng mạnh. Như vậy sẽ tránh được phản ứng tạo kết tủa đen.



*màu đen xuất hiện khi cho  $\text{SnCl}_2$  quá dư*

Bước 3: Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đến khi xuất hiện màu hồng nhạt bền vững.

Phản ứng chuẩn độ:



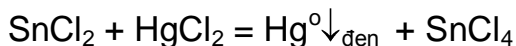
Điều kiện: Có mặt hỗn hợp bảo vệ Zymmerman.

### **Kỹ thuật phân tích**

- Hút 10mL mẫu + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N, lắc đều và đun sôi dung dịch ở  $60-70^\circ\text{C}$
- Nhỏ từng giọt  $\text{SnCl}_2$  10% cho đến khi dung dịch mất màu vàng
- Khi dung dịch đã chuyển màu thì nhỏ thêm 2 giọt nữa và làm nguội dung dịch bằng cách pha loãng dung dịch bằng nước cất đến tổng thể tích 100mL.
- Cho 5mL  $\text{HgCl}_2$  5% vào, dung dịch có kết tủa vẩn đục trắng (nếu có kết tủa trắng bông, hoặc xám đen phải làm lại từ đầu). Thêm 10mL hỗn hợp Zymmerman.
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,05N tới dung dịch có màu hồng nhạt bền. Ghi thể tích  $\text{KMnO}_4$  đã chuẩn, từ đó tính hàm lượng (mg/ L)  $\text{Fe}^{3+}$  có trong dung dịch.

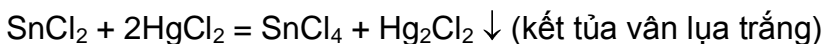
## Giải thích

Khi xác định  $\text{Fe}^{3+}$ , ở giai đoạn cho  $\text{SnCl}_2$  vào, nếu thấy kết tủa xám đen thì phải hút mẫu khác làm lại từ đầu vì:



Kết tủa xám đen là  $\text{Hg}^{\circ} \downarrow$  do sự khử tiếp Calomen thành thủy ngân kim loại (màu đen xuất hiện khi cho  $\text{SnCl}_2$  quá dư).  $\text{Hg}$  ở dạng phân tán phản ứng mạnh với  $\text{KMnO}_4$  gây sai số, ảnh hưởng đến thể tích pemanganat chuẩn độ.

Cho dư 2 giọt  $\text{SnCl}_2$  khi dung dịch mất màu vàng để phản ứng với lượng  $\text{HgCl}_2$  cho vào tạo kết tủa vân lụa trắng



Màu vàng là màu của  $\text{Fe}^{3+}$ , dung dịch mất màu vàng chứng tỏ  $\text{Fe}^{3+}$  đã được khử hoàn toàn thành  $\text{Fe}^{2+}$ .

Vai trò của hỗn hợp bảo vệ Zymmerman: Vì ion clorua cản trở sự xác định  $\text{Fe}^{2+}$  do sự oxi hoá của ion  $\text{Cl}^-$  bằng pemanganat khi có mặt ion  $\text{Fe}^{2+}$ , khi đó một thể tích  $\text{KMnO}_4$  bị tiêu tốn để oxi hoá ion  $\text{Cl}^-$  tạo thành  $\text{Cl}_2$  tự do sẽ làm sai lệch kết quả chuẩn độ. Do đó, khi trong dung dịch định phân có mặt ion  $\text{Cl}^-$  người ta thường thêm vào hỗn hợp thuốc thử bảo vệ Zymmerman. Thành phần thuốc thử bao gồm có  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Ý nghĩa của hỗn hợp bảo vệ: Khi có mặt ion  $\text{Mn}^{2+}$  sự oxi hoá phụ của các ion  $\text{Cl}^-$  không xảy ra vì ion  $\text{Mn}^{2+}$  bị oxi hoá nhanh hơn ion  $\text{Cl}^-$  tạo thành ion  $\text{Mn}^{3+}$  là chất oxi hoá mạnh, chất này có khả năng oxi hoá nhanh ion  $\text{Fe}^{2+}$ .



## Tính toán

Số đương lượng của  $Fe^{3+}$  = Số đương lượng của  $KMnO_4 = (mL) \cdot 0,05 \cdot 10^{-3}$

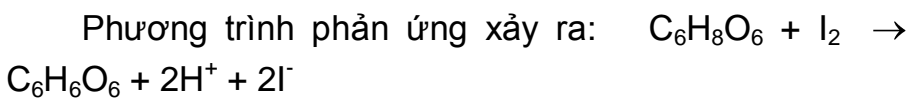
$$\begin{aligned}\Rightarrow \text{khối lượng } Fe^{3+} &= 0,05V \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M(Fe^{3+})}{2} \\ &= 1,4 \cdot 10^{-3} V \text{ (g)} = 1,4V \text{ (mg)}\end{aligned}$$

$$\text{Nên Hàm lượng (mg/ L) } Fe^{3+} = 1,4V \cdot \frac{1000}{10} = 140 \cdot V \text{ (mg/ L)}$$

### 8.4.2. Định lượng Vitamin C theo phương pháp Iod Nguyên tắc

Vitamin C là một chất khử, trong môi trường axit mạnh phản ứng với iốt với chỉ thị hồ tinh bột, điểm tương đương nhận được khi dung dịch vừa có màu xanh bền trong 30 giây.

Vitamin có công thức phân tử là  $C_6H_8O_6$ , trong phản ứng trao đổi 2 điện tử.



Khi chuẩn độ  $I_2$  vượt qua điểm tương đương của phản ứng, thì một lượng dư rất nhỏ của  $I_2$  sẽ làm hồ tinh bột có trong dung dịch sẽ chuyển sang màu xanh, để kết thúc quá trình chuẩn độ

#### Kỹ thuật phân tích

- Hút 10mL mẫu + 10mL nước cất + 5mL  $H_2SO_4$  6N + 5giọt hồ tinh bột 1%, làm thành 3 mẫu để thí nghiệm
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $I_2$  0,05N đến khi dung dịch có màu xanh
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính hàm lượng

(g/ L) dung dịch Vitamin C

### Tính toán

Từ thể tích  $I_2$  đo được khi chuẩn 3 mẫu, tính V bình là  $V_{(mL)}$ .

Số đương lượng của VitaminC = Số đương lượng của  $I_2 = 0,05 \cdot V \cdot 10^{-3}$

Khối lượng của Vitamin C có trong 10 mL là:

$$0,05 \cdot V \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M(C_6H_8O_6)}{2} = 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot V(g)$$

Nên hàm lượng Vitamin C:  $4,4V \cdot \frac{1000}{10} \cdot 10^{-3} = 0,44$ .

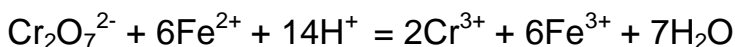
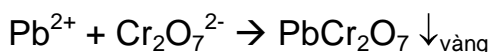
$V_{(mL)}$  (g/L)

### 8.4.3. Định lượng $Pb^{2+}$ theo phương pháp Cromat

#### Nguyên tắc

Mẫu muối chỉ được chuyển thành dung dịch, kết tủa chì bằng dung dịch bicromat trong môi trường axit acetic có dung dịch đệm acetat ổn định ở pH = 5–6. Lọc kết tủa chì cromat, rửa sạch kết tủa hết ion cromat, hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng HCl nóng sinh ra một lượng bicromat tương đương, được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn  $Fe^{2+}$  trong môi trường axit với chỉ thị ferroin, điểm tương đương nhận được khi dung dịch có màu đỏ nâu.

Các phương trình phản ứng xảy ra



#### Vai trò hoá chất

- Đệm acetat: để ổn định pH=5 – 6

- $\text{AgNO}_3$  0,05N: thử xem hết ion cromat chưa
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1%: rửa tủa nhằm tạo ion đồng dạng
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N: tạo môi trường axit
- HCl 1:1 nóng: hoà tan kết tủa
- Feroin: chỉ thị nhận màu

### Kỹ thuật phân tích

- Hút 10mL mẫu + 5mL dung dịch đệm acêtat (thử lại bằng giấy pH và điều chỉnh về pH =5 - 6), thêm 5mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  10% (đã để lắng tủa qua đệm), làm với 3 mẫu trong 3 cốc 250mL. Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng xanh với kỹ thuật lọc gạn
- Dùng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1% đã acid hóa bằng acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N rửa tủa, rửa hết tủa bằng nước cất nóng cho đến hết ion cromat. Thử bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,05N hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng HCl 1:1 nóng khoảng 20mL rửa sạch hết acid trên giấy lọc thử bằng giấy pH
- Thêm 2mL HCl 1:1 +2mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  đđ +nước cất sao cho tổng thể tích khoảng 100mL + 3 giọt feroin
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  0,1N cho đến khi dung dịch có màu nâu đỏ.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$ .

### Tính toán

Từ 3 giá trị thể tích chuẩn được, tính  $V_{\text{trung bình}}$  là  $V_{(mL)}$ .

Số đương lượng của  $\text{Pb}^{2+} = \text{Số đương lượng của}$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{Số đương lượng của } \text{Fe}^{2+} = V \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}$

$$\text{Nên số mol của Pb}^{2+} = \frac{0,1.V}{2} \cdot 10^{-3} = 0,05 V \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}$$

Do đó nồng độ mol/L của

$$\text{Pb}^{2+} = \frac{0,05.V}{10 \cdot 10^{-3}} 10^{-3} = 5V \cdot 10^{-3} = 0,005.V$$

## THỰC HÀNH PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

### BÀI THỰC HÀNH

#### BÀI 1: CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHỬ ĐỊNH LƯỢNG PERMANGANAT

##### I. CHUẨN BỊ

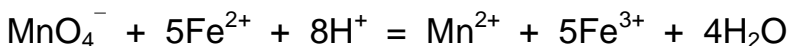
- Hoá chất: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, dung dịch chuẩn KMnO<sub>4</sub> 0,05N; dung dịch H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,05N; dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, dung dịch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> đđ.
- Hỗn hợp bảo vệ zymmerman

##### II. ĐỊNH LƯỢNG Fe<sup>2+</sup>

Ion sắt (II) sẽ bị pemanganat oxi hóa lên sắt (III) trong môi trường axit, điểm tương đương nhận được khi dung dịch có màu hồng nhạt ứng với lúc dư một giọt dung dịch chuẩn KMnO<sub>4</sub>.

Khi dung dịch có nhiều ion Cl<sup>-</sup>, thì phải dùng hỗn hợp bảo vệ. Khi dung dịch có nồng độ cao, thì phải dùng axit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6N để tránh sai số nhận màu.

Phản ứng chuẩn độ:



$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V} ; E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$$

## Thí nghiệm 1

Xác định chính xác nồng độ dung dịch  $\text{KMnO}_4$

- Hút 10mL  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05N vào bình nón + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, đun nóng 80-90°C trong 3 phút, lắc đều. Làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong bình nón 250mL.
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đến khi dung dịch có màu hồng nhạt
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{KMnO}_4$

## Thí nghiệm 2

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ.

- Hút 10 mL mẫu + 1mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  đậm đặc + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N lắc đều, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong bình nón 250mL.
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,05N đến khi dung dịch có màu hồng nhạt.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Câu hỏi

1. Tại sao khi chuẩn độ  $\text{Fe}^{2+}$  bằng  $\text{KMnO}_4$  chuẩn không cần phải đun nóng?
2. Giải thích vai trò của các dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{H}_3\text{PO}_4$  trong thí nghiệm?

## III. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA $\text{NO}_2$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{KNO}_2$   $C_N$  (0,01N -

0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ.

- Hút 5mL  $\text{KMnO}_4$  0,05N vào erlen + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N (chỉnh về pH 5-6), lắc đều đun sôi nhẹ trên bếp cách thủy (40- 50°C) trong 3 phút, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn bằng dung dịch mẫu đến khi dung dịch có màu hồng nhạt (lúc đầu cần chuẩn độ nhanh cho tới khi có màu hồng nhạt thì chuẩn độ chậm cho đến khi mất màu)
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch:  $\text{NO}_2^-$

Chú ý nếu dung dịch khi đun lại xuất hiện vẫn đục, thì phải làm lại thí nghiệm này (do có sự tạo tủa  $\text{MnO}_2$  trong dung dịch  $\text{KMnO}_4$ )

### **Câu hỏi**

1. Tại sao khi bắt đầu chuẩn độ thì ta phải chuẩn nhanh và phải đun nóng dung dịch trước khi chuẩn độ?
2. Có thể chuẩn độ nitrit bằng  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường trung tính hay kiềm hay không?
3. Khi chuẩn độ thấy xuất hiện kết tủa nâu thì cần phải xử lý như thế nào?

### **IV. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA $\text{H}_2\text{O}_2$**

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ.

- Hút 5mL mẫu + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, lắc đều, làm 3

mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL.

- Chuẩn bằng dung dịch chuẩn  $\text{KMnO}_4$  0.05N đến khi dung dịch có màu hồng nhạt (bền trong 30 giây), ghi thể tích  $\text{KMnO}_4$  0.05N tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  có trong mẫu.

### Câu hỏi

1. Nếu thay đổi vị trí các chất ngược lại trong thí nghiệm: cốc đựng  $\text{KMnO}_4$  và buret đựng dung dịch mẫu, thì kết quả có thay đổi không? Giải thích?
2. Với dữ liệu thu được từ thí nghiệm, hãy tính sai số phép chuẩn độ này?
3. Vì sao khi chuẩn độ axit Oxalic, Nitrit cần phải đun nóng, còn chuẩn độ Sắt II và Hydro peoxyt thì không cần đun nóng?

### Chú ý

1. Vì bài sau có dung dịch được chuẩn bị trước ít nhất 1 ngày, nên cuối buổi thực hành này, sinh viên cần hỏi giáo viên để tập pha trước dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cho bài thí nghiệm sau?
2. Nếu thêm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vào mà dung dịch bị mất màu thì phải chọn lại V dh  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc để dung dịch phải còn màu vàng của ion  $\text{Fe}^{3+}$ .
3. Khi dùng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N cũng có thể đun sôi nhẹ, còn nếu phải dùng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01N thì lại cần đun sôi mạnh

## V. ĐỊNH LƯỢNG ION $\text{Ca}^{2+}$

Ion  $\text{Ca}^{2+}$  được chuyển thành kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  bằng dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  trong môi trường axit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10% pH = 4–5. Hòa tan kết tủa trong môi trường axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% và chuẩn lượng  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  tách ra tương đương bằng dung dịch chuẩn  $\text{KMnO}_4$  0.05N, điểm tương đương nhận được khi dung dịch có màu hồng nhạt.

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 10mL dung dịch mẫu + 20mL  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05N + 5mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10% + 1 giọt MO 0,1% + 50 giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N để chỉnh dung dịch về màu vàng (chỉ thị MO), làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL.
- Đun sôi 5 phút khuấy đều (lắc) để kết tủa lắng trên bếp cách thủy 45 phút
- Lọc dung dịch qua giấy lọc bằng xanh bằng kỹ thuật lọc gạn chuyển hết phần dung dịch lên giấy lọc, gạn kết tủa bằng dung dịch Amonioxalat 1% (3 lần mỗi lần 10mL)
- Rửa kết tủa trên giấy lọc bằng nước cất nóng cho hết ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (kiểm tra đã hết  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  bằng  $\text{CaCl}_2$ )
- Hòa tan kết tủa ngay trên giấy lọc bằng 30 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%.
- Thu dung dịch qua lọc và thêm nước cất đến thể tích 50mL. Đun nóng 80-90°C



- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,05N cho đến khi có màu hồng bền 1 phút
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phản ứng xảy ra trong qui trình xác định, vai trò của từng hóa chất đã sử dụng?
2. Thiết lập công thức tính nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$ ?

### VI. ĐỊNH LƯỢNG $\text{Fe}^{3+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ.

- Hút 10mL mẫu + 2mL dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, lắc và đun sôi dung dịch ở 60-70°C (dung dịch phải còn màu vàng, nếu không phải làm lại thí nghiệm này)
- Nhỏ từng giọt  $\text{SnCl}_2$  10% cho đến khi dung dịch mất màu vàng
- Khi dung dịch đã chuyển màu thì nhỏ thêm 2giọt nữa và làm nguội dung dịch bằng cách pha loãng dung dịch bằng nước cất đến tổng thể tích 100mL.
- Cho 5mL  $\text{HgCl}_2$  5% vào, rồi để yên trong 10 phút dung dịch có kết tủa dải lụa trắng (nếu có kết tủa trắng bông, hoặc xám đen phải làm lại từ đầu).
- Thêm 10mL hỗn hợp Zymmerman.
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,05N tới dung

dịch có màu hồng nhạt bền

### Chú ý

Nếu mẫu là quặng sắt, muối có lẫn Sắt II thì hàm lượng là Sắt tổng chứ không phải là Sắt III

Cách pha hỗn hợp Zymmerman, SV phải hỏi GVHD để được chỉ cách pha hỗn hợp này.

### Câu hỏi

1. Khi xác định  $\text{Fe}^{3+}$ , ở giai đoạn cho  $\text{SnCl}_2$  vào, vì sao nếu thấy kết tủa xám đen thì phải hút mẫu khác làm lại từ đầu? Tại sao phải cho dư 2 giọt  $\text{SnCl}_2$  sau khi dung dịch mất màu vàng? Màu vàng đó là gì?
2. Vai trò của hỗn hợp Zymmerman?

### VII. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA $\text{Cr}^{6+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ nồng độ.

- Hút 5mL mẫu vào erlen + 10 mL  $\text{Fe}^{2+}$  0,05N + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, lắc đều, đun nóng 70-80°C trong 3 phút, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,05N, điểm tương đương nhận được khi dung dịch chuyển từ màu xanh lá cây sang màu hồng nhạt.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

## **Câu hỏi**

1. Đưa ra các công thức tính và chứng minh?
2. Giải thích quy trình kỹ thuật bằng phương trình phản ứng?

## BÀI 2: CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHƯ' - ĐỊNH LƯỢNG IOD & CROMAT

### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0,05N ( $Z = 6$ ),  $H_2SO_4$  đđ, KI 5%,  $Na_2S_2O_3$  rắn
- Dung dịch lot pha trong KI 0,05N; dung dịch lot 0,05N; dung dịch đệm acetat; axit  $CH_3COOH$  2N, KI 5%, KSCN 10%,  $H_2SO_4$  4N,  $(NH_4)_2MoO_4$  3%.
- Chỉ thị hồ tinh bột 1%.

### II. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH $Na_2S_2O_3$

#### Thí nghiệm 1

Xác định chính xác nồng độ dung dịch  $Na_2S_2O_3$

- Pha chế 250mL dung dịch  $Na_2S_2O_3$  0,05N và cho thêm 0.1g  $Na_2CO_3$
- Hút 5mL  $K_2Cr_2O_7$  0,05N + 40mL nước cất + 1mL  $H_2SO_4$  đậm đặc + 5mL KI 5% lắc nhẹ đậy kín để yên 10 phút trong tối, dung dịch có màu nâu đỏ, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón
- 250mL để kiểm tra.
- Chuẩn bằng dung dịch  $Na_2S_2O_3$  cho tới khi dung dịch có màu vàng rơm, sau đó thêm 5 giọt hồ tinh bột, dung dịch có màu xanh tím đậm rồi chuẩn tiếp bằng  $Na_2S_2O_3$  cho tới khi dung dịch mất màu xanh dương (VmL)
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung

dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

## Thí nghiệm 2

Xác định chính xác nồng độ  $\text{I}_2$

- Cân 2.5 gam KI + 1.5 gam  $\text{I}_2$  + 10mL nước cất, lắc và trộn đều cho lôt tan, nếu lôt chưa tan hết thì thêm một ít KI, sau đó chuyển vào bình định mức 250mL, dùng nước cất định mức tới vạch, chuyển vào bình chứa màu nâu có nút nhám để sử dụng.
- Dùng pipet lấy chính xác 5mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,05N + 5mL đệm Acêtat + 5 giọt hồ tinh bột 1% lắc, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL để kiểm tra.
- Chuẩn độ dung dịch thu được bằng dung dịch  $\text{I}_2$  mới pha đến khi xuất hiện màu xanh nhạt (hơi tím)
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{I}_2$ .

## Câu hỏi

1. Vì sao khi pha dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  phải cho thêm lượng 0,1g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
2. Vì sao phải đậy kín và để yên trong bóng tối trước khi hiệu chỉnh nồng độ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

## III. ĐỊNH LƯỢNG VITAMIN C (AXIT ASCOBIC)

Vitamin C là một chất khử, trong môi trường axit mạnh phản ứng của lôt với chỉ thị hồ tinh bột, điểm tương đương nhận được khi dung dịch vừa có màu xanh bền trong 30 giây (vitamin có công thức phân tử là  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,

trong phản ứng trao đổi 2 điện tử)

Dung dịch mẫu là dung dịch acid Ascobic (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ nồng độ

- Hút 10mL mẫu + 10mL nước cất + 5mL  $H_2SO_4$  6N + 5giọt hồ tinh bột 1%
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $I_2$  0,05N đến khi dung dịch có màu
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch Vitamin C

### Câu hỏi

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra trong quá trình thí nghiệm?
2. Điểm tương đương trong phép chuẩn độ  $I_2$  này, có màu gì? Giải thích?

### IV. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG SUNFIT

Anion sunfit trong môi trường trung tính phản ứng với một lượng dư chính xác dung dịch chuẩn iốt, lượng iốt dư được chuẩn bằng dung dịch chuẩn thiosunfat với chỉ thị hồ tinh bột, điểm tương đương nhận được khi dung dịch mất màu xanh.

Dung dịch mẫu là mẫu  $SO_3^{2-}$  pha từ  $Na_2SO_3$  (97%) (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước.

- Hút 5mL mẫu vào erlen + 10mL  $I_2$  0,05N đậy kín lắc để yên trong tối 5 phút, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL.(ở đây dung dịch thu được phải có màu tím)

- Chuẩn lượng  $I_2$  dư bằng dung dịch  $Na_2S_2O_3$  0,05N đến khi dung dịch mất màu nâu có ánh xanh
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $SO_3^{2-}$

### Câu hỏi

1. Vì sao phải đậy kín dung dịch trong bóng tối? Nếu dùng ngay có ảnh hưởng gì không?
2. So sánh hai cách định lượng bằng Iod và Pemanganat?

### V. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG $Cu^{2+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $Cu(NO_3)_2$  (0,01N - 0,05N) được GVHD pha trước, HS - SV không được biết trước nồng độ

- Hút 5mL mẫu + 1mL  $CH_3COOH$  đđ (hay 5mL  $CH_3COOH$  2N) + 5mL KI 5% lắc đều yên trong tối 10 phút, dung dịch vẫn đục màu trắng. Làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn bằng dung dịch  $Na_2S_2O_3$  0,05N đến màu vàng nhạt
- Thêm 5 giọt hồ tinh bột 1% chuẩn tiếp đến gần mất màu xanh tím
- Thêm 5ml KSCN lắc kỹ chuẩn tiếp đến khi mất màu xanh
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Cu^{2+}$

## Câu hỏi

1. Giải thích quy trình định lượng  $\text{Cu}^{2+}$  bằng phản ứng minh họa?
2. Vì sao phải thêm KSCN vào giai đoạn cuối của quá trình chuẩn độ khi xác định  $\text{Cu}^{2+}$ , mLĐ của  $\text{Cu}^{2+}$  trong bài này là bao nhiêu? Giải thích vì sao  $\text{Cu}^{2+}$  lại phản ứng với  $\text{I}^-$  mà không xảy ra theo chiều ngược lại? KSCN dư nhiều thì có ảnh hưởng gì? KI dư nhiều thì có phản ứng nào xảy ra?

## VI. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG $\text{H}_2\text{O}_2$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ nồng độ

- Hút 5mL mẫu  $\text{H}_2\text{O}_2$  vào erlen + 5mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N + 5mL KI 5% + 2giọt Amonimolypdat đầy bình lắc để yên trong tối 10 phút, dung dịch có màu vàng rom, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL. Thêm 5 giọt hồ tinh bột 1% ở mỗi mẫu, thì dung dịch chuyển sang màu vàng nâu ánh xanh.  
Chú ý rằng nếu ở đây thu được dung dịch lặn cặn đen, thì đó là do nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  đặc quá, cần phải làm loãng dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  này
- Chuẩn lượng Iod sinh ra bằng dung dịch Thiosunfat đến khi dung dịch mất màu xanh.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



## Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng đã thực hiện trong bài thực tập?
2. Nếu xác định hydropeoxyt ở nồng độ cao thì có ảnh hưởng đến kết quả không, giải thích?

## VII. ĐỊNH LƯỢNG CHỈ

Dung dịch mẫu là dung dịch  $Pb^{2+}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 10mL mẫu + 5mL dung dịch đệm acetat (thử lại bằng giấy pH và điều chỉnh về pH =5 - 6), thêm 5mL  $K_2Cr_2O_7$  10% để lắng rửa qua đêm làm với 3 mẫu trong 3 cốc 250mL
- Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng xanh với kỹ thuật lọc gạn, sau mỗi lần chuyển nước lọc lên giấy lọc là một lần nước cất xen kẽ, kết tủa trong cốc được chuyển lên phễu lọc từng lượng nhỏ, mỗi lần kèm theo 5mL  $K_2Cr_2O_7$  1%.
- Dùng dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  1% đã acid hóa bằng acid  $CH_3COOH$  0,1N rửa tủa, rửa hết tủa bằng nước cất nóng cho đến hết ion Cromat. Thử bằng dung dịch  $AgNO_3$  0,05N, cho đến khi nước rửa không xuất hiện màu đỏ của  $Ag_2Cr_2O_7$  thì tủa đã sạch ion  $Cr_2O_7^{2-}$ . Hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng HCl 1:1 nóng (khoảng 20mL dung dịch sẽ rửa sạch hết acid trên giấy lọc. Thử bằng giấy pH.
- Thêm 2mL HCl 1:1 + 2mL  $H_3PO_4$  đậm đặc +nước cất sao cho tổng thể tích khoảng 100mL

- + 3giọt Feroin
- Chuẩn bằng dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  cho đến khi dung dịch có màu nâu đỏ.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch Chi.

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài tập?
2. Giải thích đầy đủ vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?

### BÀI TẬP

1. Cho 2 cặp oxy hoá khử  $[\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}]$  và  $[\text{ClO}_3^- (\text{H}^+) / \text{Cl}^-]$  có  $E^0$  lần lượt là 1,51(v) và 1,45(v). Xác định chiều phản ứng xảy ra và hằng số cân bằng của phản ứng ở pH = 0.
2. Cho miếng đồng kim loại vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,01M. Tính  $K_{\text{CB}}$  và nồng độ các ion kim loại trong dung dịch tạo thành.

Biết  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34(\text{v})$  và  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8(\text{v})$

3. Viết công thức tính thế điện cực E (v) khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$   $C_0^N$  bằng V (mL) dung dịch  $\text{Ce}^{4+}$   $C^N$  trong các trường hợp sau:
  - a) Tổng quát khi chuẩn độ
  - b) Trước xa điểm tương đương
  - c) Tại điểm tương đương
  - d) Sau xa điểm tương đương

Biết  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = + 0,68 (\text{v})$ ,  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = + 1,44(\text{v})$

4. Tiến hành pha trộn dung dịch  $\text{Cu}^+$   $10^{-4}$  M với dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}$  0,1M, rồi đo thế điện của dung dịch bằng điện cực đồng-SCE thì được giá trị - 0,906(volt). Giả sử trong dung dịch không xảy ra quá trình tạo phức hydroxo của ion  $\text{Cu}^+$ , pH dung dịch đo được là 8, thế điện cực chuẩn của đồng là  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = + 0,34$  và  $\text{H}_2\text{S}$  được xem là một dung dịch acid yếu hai chức có hằng số phân ly acid 2 nấc lần lượt là:  $10^{-7}, 10^{-12,89}$ . Tính nồng độ  $[\text{Cu}^+]$  tại thời điểm cân bằng sau khi pha trộn

## BÀI 9. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

Mã bài: HPT 9

### Giới thiệu

Để xác định hàm lượng một mẫu dung dịch phân tích trong hệ phức chất, ngoài phương pháp khối lượng, còn có phương pháp thể tích là phương pháp chuẩn độ phức chất

### Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở phương pháp phức chất.
2. Phân tích định lượng một số mẫu thử.
3. Vẽ đường cong chuẩn độ.

### Nội dung chính

1. Cơ sở phương pháp phân tích phức chất (Nguyên tắc, khái niệm về complexon, đường cong chuẩn độ của phương pháp).
2. Định lượng một số mẫu thử.

### 9.1. Cơ sở và nguyên tắc của phương pháp

#### 9.1.1. Nguyên tắc

Điều kiện: Điều kiện để xác định đường cong chuẩn độ của phản ứng tạo phức là phản ứng phải xảy ra nhanh.

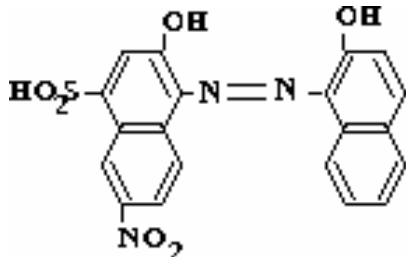
Phân loại: Gồm các phương pháp tạo phức sau:

- Chuẩn độ halogen bằng hợp chất  $\text{Hg}^{2+}$ :  
$$2 \text{Cl}^- + \text{Hg}^{2+} = \text{HgCl}_2$$
- Chuẩn độ Xyanur ( $\text{CN}^-$ ) bằng dung dịch muối bạc:  
$$2 \text{CN}^- + \text{Ag}^+ = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

- Phương pháp Complexon : dùng EDTA xác định nhiều kim loại

Chất chỉ thị:

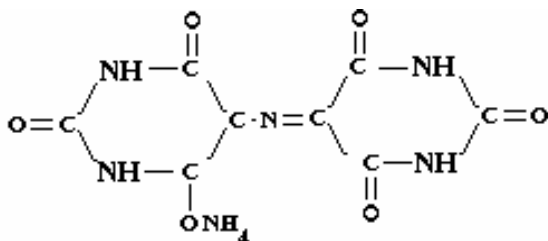
- 1) Eriocrom T đen: viết tắt là H<sub>3</sub>Ind



Một số tính chất của Eriocrom T đen:

- + Trong dung dịch có dạng phân ly: H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Ind<sup>-</sup>, HInd<sup>2-</sup>, Ind<sup>3-</sup>.
- + Dung dịch có màu xanh trong môi trường trung tính
- + Khi tạo phức với các ion Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> có màu trắng
- + Thường cho hỗn hợp đệm amoni làm môi trường duy trì pH

- 2) Murexit



Một số tính chất của Murexit:

- + Dung dịch có màu thay đổi theo độ pH:

pH < 9 : dung dịch có màu tím đỏ

pH = 9 ÷ 10 : dung dịch có màu tím

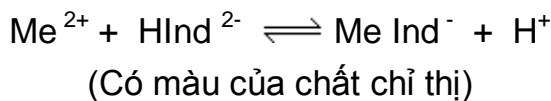
pH > 11: dung dịch có màu tím xanh

- + Dung dịch có màu vàng hoặc trắng khi tạo phức với  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .
- + Phản ứng chuẩn độ muối kim loại tại điểm tương đương sẽ chuyển màu từ đỏ sang tím xanh.

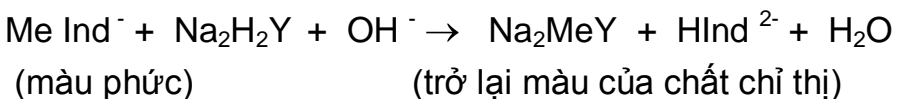
Điểm tương đương

Chất chỉ thị dùng trong phương pháp Complexon là các chất gây màu hữu cơ, tạo được phức với các cation thành phức màu tan trong nước. Các phức này kém bền hơn muối tạo thành từ cation cần xác định với Complexon tại điểm tương đương. Sự đổi màu này là do phức chất với chất chỉ thị bị phân hủy, chất chỉ thị bị tách ra ở dạng tự do.

Chẳng hạn: kim loại  $\text{Me}^{2+}$  trong thuốc chỉ thị Eriocrom:



Sau khi thêm EDTA vào phức này sẽ có sự phân hủy phức này

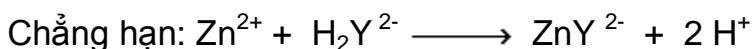


Kỹ thuật chuẩn độ:

1) Phương pháp trực tiếp

Chất chỉ thị gây phản ứng trên ion kim loại tạo phức trực tiếp. Phương pháp này được áp dụng

khi có kim loại tạo màu phức tương đối không bền



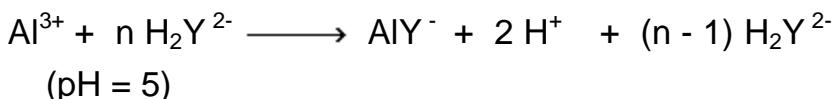
Thực hiện trong dung dịch đệm ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ )

pH = 10

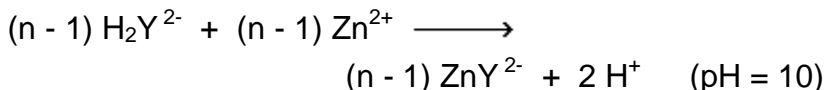
2) Phương pháp thừa trừ:

Dùng lượng dư Complecxon phản ứng với kim loại cần chuẩn độ. Sau đó dùng kim loại chuẩn để chuẩn độ lại EDTA dư.

Ví dụ: Xác định nhôm ở pH = 5, dung dịch đệm acetat cho lượng dư EDTA, sau khi phản ứng xong dùng dung dịch chuẩn kim loại Zn để chuẩn độ EDTA dư.

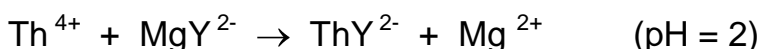
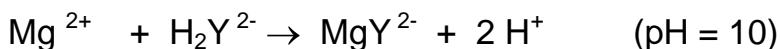


Sau đó dùng dung dịch chuẩn  $\text{Zn}^{2+}$  để chuẩn độ lại EDTA dư



3) Phương pháp thế:

Ion  $\text{Mg}^{2+}$  phản ứng với Complecxon tạo phức kim loại kém bền hơn so với các cation khác. Vậy nếu trộn các cation của kim loại phân tích với Complecxon magiê thì sẽ xảy ra phản ứng trao đổi.

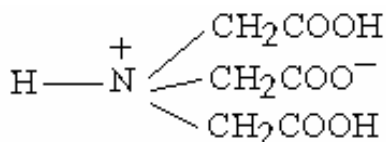


### 9.1.2. Khái niệm về Complecxon

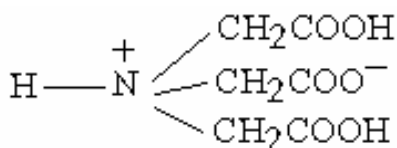
Complecxon là các hợp chất hữu cơ dạng phức

được dùng làm thuốc thử trong phân tích chuẩn độ, thường dùng các dạng sau:

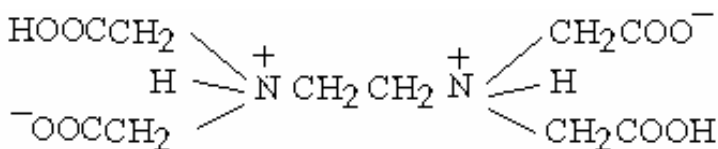
Complexon I (Nitrilo Tri Acetic - NTA), viết tắt là  $H_3Y$ .



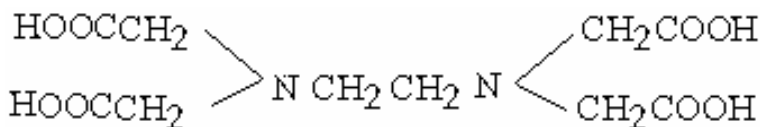
hay



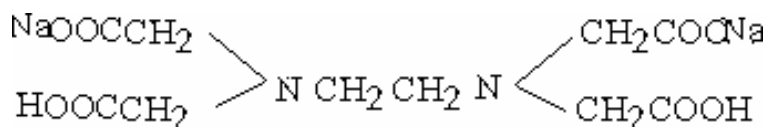
Complexon II (Etyl Diamin Tetra Acetic - EDTA), viết tắt là  $H_4Y$



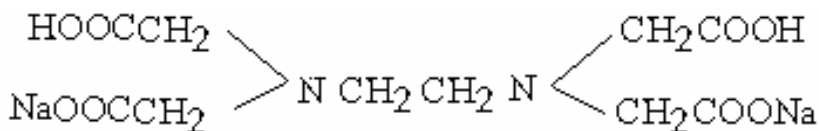
Hay:



Muối dinatri của acid etyldiamintetra Acetic,  $Na_2H_2Y$ :

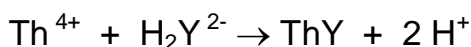
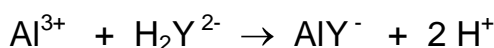
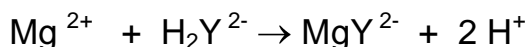






Trong phản ứng với kim loại luôn luôn theo tỷ lệ 1:1 về số mol và việc giải phóng  $[\text{H}^+]$  không phụ thuộc vào hóa trị của kim loại

Chẳng hạn:



Các hợp chất tạo thành là Complexonat, các Complexonat có hằng số bền khá lớn và rất khác nhau. Điều này cho phép có thể chuẩn độ liên tiếp được một số ion kim loại trong cùng một dung dịch bằng phương pháp Complexon.

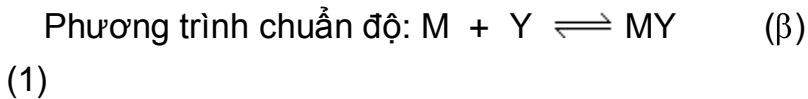
Khi chuẩn độ nhiều kim loại để ngăn quá trình tạo phức hydroxo, cần phải tạo với kim loại chuẩn độ một chất dạng phức. Khi chuẩn độ kim loại đó bằng EDTA sẽ xảy ra cân bằng giữa các phức đó, làm giảm độ bền của phức.

Vậy phương pháp Complexon là phương pháp phân tích chuẩn độ dựa trên việc dùng phản ứng của ion kim loại tạo phức với các Complexon, tạo thành các muối nội phức bền, ít phân ly, tan trong nước.

### 9.1.3. Phương trình đường cong chuẩn độ tạo phức

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ ion kim loại  $[\text{M}]$  thay đổi, do đó có sự biến đổi  $p[\text{M}] = -\lg [\text{M}]$ . Đường cong chuẩn độ được thiết lập dựa theo sự biến đổi  $p[\text{M}]$  khi thêm từ từ lượng EDTA vào.

Giả sử chuẩn độ  $V_0$  (L) dung dịch kim loại  $M$   $C_0^N$  bằng  $V$ (L) dung dịch chuẩn EDTA  $C^N$ . (trong các phương trình sau, không ghi cụ thể điện tích. Giả sử như không có các quá trình phụ: quá trình hydrua, hydroxo, quá trình tạo tủa ion khảo sát...)



Khi tiến hành chuẩn độ:

$$[M] + [M]_{\text{pư}} = [M]_{\text{bđ}} = \frac{V_0 C_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

$$[Y] + [Y]_{\text{pư}} = [Y]_{\text{bđ}} = \frac{V C}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$[M] - [Y] = \frac{V_0 C_0 - V \cdot C}{V_0 + V} \quad (4)$$

Mà:  $[M]_{\text{p-}} = [Y]_{\text{p-}} = [MY]$

Từ (1):  $[Y] = \frac{[MY]}{\beta \cdot [M]} \Leftrightarrow [Y] = \frac{\frac{V_0 \cdot C_0}{V_0 + V} - [M]}{\beta \cdot [M]}$

Do đó

$$(4) \Leftrightarrow \left( [M] - \frac{\frac{V_0 \cdot C_0}{V_0 + V} - [M]}{\beta \cdot [M]} \right) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = \left( \frac{V_0 C_0 - V \cdot C}{V_0 + V} \right) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0}$$

$$\Leftrightarrow \left( [M] - \frac{\frac{V_0 \cdot C_0}{V_0 + V} - [M]}{\beta \cdot [M]} \right) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = 1 - F \quad (5)$$

rước xa điểm tương đương: giả sử  $\beta$  rất lớn,  $[Y] \ll [M]$

Phương trình (4) viết lại:  $[M] = (1 - F) \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$

Tại điểm tương đương : ( F = 1)

$$\text{Phương trình (5) viết lại: } \beta \cdot [M]^2 + [M] - \frac{V_0 C_0}{V_0 + V} = 0$$

Tại sát điểm tương đương : [M]  $\approx$  [Y]

Tiến hành giải phương trình bậc 2 theo [M] ở (5) tìm được [M]

Tại sau xa điểm tương đương: [M]  $\ll$  [Y]

$$(5) \Leftrightarrow \frac{\frac{V_0 \cdot C_0}{V_0 + V} - [M]}{\beta \cdot [M]} = (F - 1) \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

#### 9.1.4. Sai số trong phép chuẩn độ tạo phức

Sai số được tính theo công thức:

$$S = \left( [M] - \frac{\frac{C \cdot C_0}{C + C_0} - [M]}{\beta \cdot [M]} \right) \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0}$$

#### Chú ý

Đường cong chuẩn độ hay sai số còn phụ thuộc vào hằng số bền có điều kiện của phức, hằng số bền lớn thì bước nhảy lớn theo. Bước nhảy lớn thì sẽ cho biết được sự thay đổi màu rõ rệt của chất chỉ thị, chuẩn độ được chính xác. Hằng số bền của phức phụ thuộc pH của dung dịch, mỗi ion kim loại phản ứng ở pH thích hợp. Vì thế, trong thực tế việc tính toán phải tính thêm các yếu tố ảnh hưởng của các quá trình hydroxo, hydrua hoá... để tính được  $\beta'$ . Giá trị  $\beta' \geq 10^7$  thì mới có giá trị định lượng:  $\beta' \cdot \alpha = \beta$ ; trong đó  $\alpha = \alpha_M \cdot \alpha_Y$ . Từ đó tính được  $[M] = \frac{[M]'}{\alpha_M}$

## 9.2. Định lượng một số mẫu thử

### 9.2.1. Xác định độ cứng của nước (phương pháp trực tiếp)

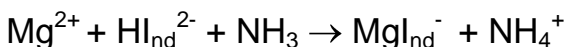
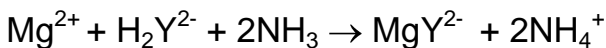
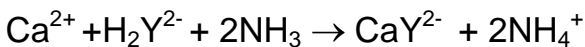
#### Nguyên tắc

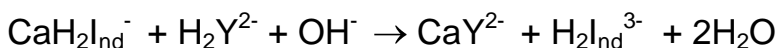
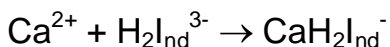
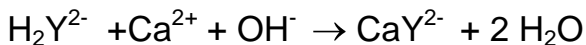
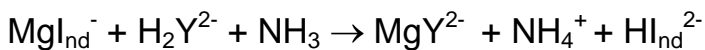
Nước cứng có muối  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ , Ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  trong môi trường pH = 8–10 sẽ tạo phức với chỉ thị ETOO có màu đỏ nho. Các phức này kém bền hơn phức của  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  với EDTA. Khi chuẩn dung dịch chứa phức của  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  với chỉ thị bằng dung dịch chuẩn EDTA thì phức của  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  với chỉ thị bị phá hủy bởi EDTA, điểm tương đương nhận được ứng với thời điểm EDTA thay thế toàn bộ chỉ thị trong phức  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ , dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh lục (màu của chỉ thị tự do).

Trường hợp muốn xác định riêng từng ion trong cùng hỗn hợp, thì nâng pH lên khoảng 12 để toàn bộ ion  $\text{Mg}^{2+}$  đi vào kết tủa hydroxyt, sau đó chuẩn riêng  $\text{Ca}^{2+}$  bằng dung dịch chuẩn EDTA với chỉ thị murexit như trên.

Nếu gọi thể tích EDTA tiêu tốn khi chuẩn dung dịch hỗn hợp với chỉ thị ETOO và với chỉ thị murexit lần lượt là  $V_{\text{ETOO}}$  và  $V_{\text{murexit}}$  thì  $V_{\text{ETOO}} - V_{\text{murexit}}$  chính là thể tích EDTA tiêu tốn cho riêng ion  $\text{Mg}^{2+}$ . Từ đó có thể tính được hàm lượng của từng chất.

#### Phản ứng





### Kỹ thuật phân tích

Lần 1: (dùng chỉ thị ETOO)

- Hút 10mL hỗn hợp dung dịch mẫu + 5mL dung dịch đệm + 0,01g chỉ thị ETOO, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch mẫu bằng nước cất.
- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch EDTA 0,02N: dung dịch vừa chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh lục.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch mẫu.

Lần 2: (dùng chỉ thị Murexit)

- Hút 10mL dung dịch mẫu + 5mL dung dịch NaOH 2N + 0,01g chỉ thị murexit, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch mẫu bằng nước cất.
- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch EDTA 0,02N: dung dịch vừa chuyển từ màu đỏ nho sang màu tím hoa cà.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ của

từng dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ .

### Tính toán

Từ thể tích đo được ở 3 mẫu đã thí nghiệm, tính thể tích trung bình  $V$

Dùng định luật đương lượng để xác định hàm lượng các ion.

Số đương lượng của EDTA là  $V \cdot 0,02 \cdot 10^{-3} = 2V \cdot 10^{-5}$  (ở lần 1 gọi là  $V_1$  và ở lần 2 gọi là  $V_2$ )

Ở lần 1 là xác định tổng hàm lượng  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  có trong nước cứng:

$$\text{Số đương lượng } (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 2 V_1 \cdot 10^{-5}.$$

Ở lần 2 là xác định hàm lượng riêng phần  $\text{Ca}^{2+}$ :

$$\text{Số đương lượng } \text{Ca}^{2+} = 2 V_2 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{Hàm lượng } \text{Ca}^{2+}$$

$$\Rightarrow \text{Số đương lượng } \text{Mg}^{2+} = 2(V_1 - V_2) \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{Hàm lượng } \text{Mg}^{2+}$$

### 9.2.2. Định lượng ion $\text{Ba}^{2+}$

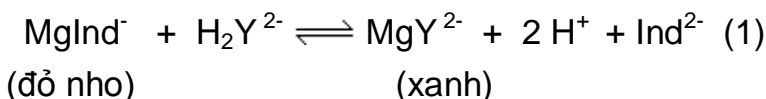
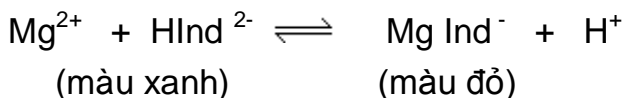
#### Nguyên tắc

Ở pH = 9–10,  $\text{Ba}^{2+}$  là ion tạo phức với EDTA bền hơn  $\text{Mg}^{2+}$ , nên khi cho ion  $\text{Ba}^{2+}$  vào dung dịch chứa một lượng dư  $\text{MgY}^{2-}$  thì có phản ứng trao đổi và sinh ra một lượng ion  $\text{Mg}^{2+}$  tương đương với lượng ion  $\text{Ba}^{2+}$  có trong mẫu, lượng  $\text{Mg}^{2+}$  này được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA với chỉ thị ETOO ở pH = 9–10, điểm tương đương nhận được khi dung dịch từ màu đỏ nho sang xanh lục.

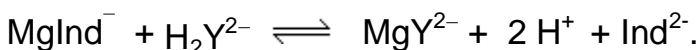
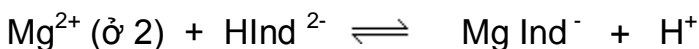
$$\lg \beta (\text{BaY}) = 7,78 \quad \lg \beta (\text{MgY}) = 8,69$$

$$\lg \beta (\text{BaIn}) = 3,0 \quad \lg \beta (\text{MgIn}) = 7,0$$

Phản ứng chuẩn độ:



Khi chuẩn bằng EDTA sẽ chỉ có  $\text{Mg}^{2+}$  được tạo ra trong phản ứng (2) mới tham gia phản ứng chuẩn độ này



### Kỹ thuật pha chế

- Hút 10 mL dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$  0,02N (chỉnh mẫu về pH = 9-10 bằng cách cho  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào) + 10 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO (làm 2 mẫu). Đem chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,02N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn ( $V_1$ ).
- Hút 5 mL dung dịch mẫu chứa  $\text{Ba}^{2+}$  cho vào erlen trên, chuẩn độ tiếp bằng dung dịch EDTA 0,02N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn ( $V_2$ ).
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Ba}^{2+}$ .

### Tính toán

$V_1$  của EDTA đo ở (1) >  $V_2$  của EDTA đo ở (2) thì phép chuẩn đúng, nếu ngược lại: lượng  $\text{Mg}^{2+} \leq$  lượng  $\text{Ba}^{2+}$  thì phản ứng (2) xảy ra không hoàn toàn, sẽ còn dư

$\text{Ba}^{2+}$ , nên không tính được hàm lượng  $\text{Ba}^{2+}$  có trong mẫu.

Số đương lượng của EDTA chuẩn (ở 2) = Số đương lượng của  $\text{MgInd}^-$  (ở 2) = Số đương lượng của  $\text{Mg}^{2+}$  (ở 2) = Số đương lượng  $\text{Ba}^{2+}$ .

$$\Leftrightarrow (C \cdot V_2) \text{ EDTA} = (C \cdot V) \text{ Ba}^{2+}$$

$$\text{Vậy: } C^N (\text{Ba}^{2+}) = \frac{C \cdot V_2}{V_{\text{Ba}}} = \frac{0,02}{5} \quad V_2 = 0,004 \cdot V_2$$



**THỰC HÀNH PHÂN TÍCH THỂ TÍCH**  
**BÀI THỰC HÀNH**  
**BÀI 1: CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC ĐỊNH LƯỢNG**  
**Ca<sup>2+</sup>VÀ Mg<sup>2+</sup>**

**I. CHUẨN BỊ**

- Dung dịch đệm pH = 10
- Dung dịch chuẩn Mg<sup>2+</sup> 0,01M
- NaOH 2N
- Dung dịch EDTA 0,01M.
- Chỉ thị: ETOO

**II. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CỦA DUNG DỊCH EDTA**

- Hút 10mL dung dịch chuẩn Mg<sup>2+</sup> 0,01M + 5mL dung dịch đệm pH = 10 + 0,01g ETOO (chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch Mg<sup>2+</sup> bằng nước cất), làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL. Dung dịch chuẩn sẽ có màu đỏ nho
- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch EDTA mới pha cho đến khi dung dịch vừa chuyển màu từ màu đỏ nho sang màu xanh chàm. Ghi các thể tích EDTA của mẫu thật và mẫu trắng
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch EDTA.

**Câu hỏi**

1. Viết các phương trình phản ứng giải thích thí nghiệm
2. Vì sao lại phải dùng dung dịch đệm pH = 10?

### III. ĐỊNH LƯỢNG $\text{Ca}^{2+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

#### Thí nghiệm 1

- Hút 10 mL dung dịch mẫu (chỉnh mẫu về pH = 9 -10 bằng cách cho  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào) + 5 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO + 10 mL nước cất cho vào erlen (làm 3 mẫu).
- Đem chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$

#### Thí nghiệm 2:

- Hút 10 mL dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$  + 5 mL NaOH 2N và ít chỉ thị Murexit cho vào erlen (làm 3 mẫu).
- Đem chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang tím hoa cà. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch.

#### Chú ý

Với một mẫu có môi trường axit hoặc kiềm mạnh, phải dùng axit hoặc bazơ để điều chỉnh đến gần giá trị pH qui định rồi mới cho đệm vào. Trường hợp với chỉ thị murexit, thể tích NaOH 2N phải tính thể tích phù hợp sao cho đưa về được pH = 12, ở gần điểm tương đương cần

thêm NaOH 2N.

### **Câu hỏi**

1. Giải thích các màu sắc có trong thực nghiệm?
2. Thí nghiệm nào cho kết quả gần đúng hơn, giải thích?

### **IV. ĐỊNH LƯỢNG $Mg^{2+}$**

Dung dịch mẫu là dung dịch  $Mg(NO_3)_2$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL dung dịch mẫu (chỉnh về pH = 9 -10 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào) + 5 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO + 10 mL nước cất cho vào erlen (làm 4 mẫu, trong đó 1 mẫu chứng).
- Đem chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn. Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Mg^{2+}$

### **V. ĐỊNH LƯỢNG $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ TRONG HỖN HỢP**

#### **Thí nghiệm 1**

Dung dịch mẫu là hỗn hợp  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ.

- Hút 10mL hỗn hợp dung dịch mẫu + 5mL dung dịch đệm + 0,01g chỉ thị ETOO, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL. Chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch mẫu bằng nước cất.

- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch EDTA: dung dịch vừa chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh chàm. Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch mẫu.

## **Thí nghiệm 2**

Dung dịch mẫu là hỗn hợp  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 10mL dung dịch mẫu + 5mL dung dịch NaOH 2N + 0,01g chỉ thị Murexit, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL. Chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch mẫu bằng nước cất.
- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch EDTA: dung dịch vừa chuyển từ màu đỏ nho sang màu tím hoa cà. Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ của từng dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ .

## **Câu hỏi**

1. Viết đầy đủ các phản ứng đã tiến hành trong bài thực tập? Cho biết ETOO ở pH trong qui trình ở dạng  $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$ , EDTA là  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .
2. Giả sử thể tích của dung dịch xác định là 50mL có pH = 2, hãy tính cần thêm bao nhiêu mL NaOH 2N để có pH = 12?

## BÀI 2: CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC ĐỊNH LƯỢNG $\text{Al}^{3+}$ và $\text{Fe}^{3+}$

### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: dung dịch đệm acetat pH = 5,5; dung dịch EDTA 0,02N; dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 N.
- Chỉ thị: Bromcresol lục; axit sunfosalicilic.

### II. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH $\text{Zn}^{2+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

#### Thí nghiệm 1

- Hút 10mL dung dịch chuẩn EDTA 0,01M + 5mL dung dịch đệm acetat pH = 5,5 + 3 giọt chỉ thị Xylenon da cam, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn bị một bình để làm mẫu trắng với thể tích tương đương bình mẫu và các hóa chất tương tự, chỉ thay dung dịch mẫu bằng nước cất.
- Chuẩn độ các bình bằng dung dịch mẫu cho đến khi dung dịch vừa chuyển màu từ màu vàng sang màu hồng tím.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### Thí nghiệm 2

- Hút 10 mL dung dịch mẫu (chỉnh mẫu về pH = 5 - 6 bằng cách cho  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào) + 5 mL đệm pH = 5,5 + 3 giọt Xylenol da cam + 10 mL nước cất

cho vào erlen, làm 3 mẫu và 1 mẫu trắng

- Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M: dung dịch chuyển từ màu đỏ cam sang vàng cam.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Zn^{2+}$ .

### **Chú ý**

Cần báo ngay nồng độ  $Zn^{2+}$  đã tìm được cho giáo viên để được đánh giá điểm và đồng thời, giáo viên sẽ cho kết quả nồng độ này nhằm thực hiện tiếp các thí nghiệm sau.

### **Câu hỏi**

1. Thí nghiệm nào có thể cho kết quả ít sai số hơn. Giải thích?
2. Giải thích sự chuyển màu trong các thí nghiệm trên?

### **III. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH $Fe^{3+}$**

Dung dịch mẫu là dung dịch  $Fe^{3+}$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

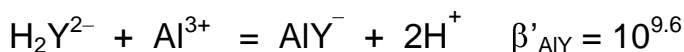
- Cho vào erlen 10mL dung dịch mẫu, rồi thêm từng giọt dung dịch  $NH_3$  đến khi dung dịch có pH = 5 -6 (lấy giấy quỳ kiểm tra pH), thiê thêm 3 giọt chỉ thị acid sulfoSalisilic. Làm 3 mẫu để thí nghiệm
- Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA chuẩn đến khi dung dịch chuyển từ màu nâu đỏ đến không màu. Ghi thể tích dung dịch EDTA đã tiêu tốn.

- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$ .

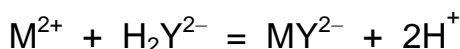
#### IV. ĐỊNH LƯỢNG $\text{Al}^{3+}$

Ion  $\text{Al}^{3+}$  trong môi trường pH = 5 – 6, tác dụng chậm với EDTA. Vì vậy phải dùng kỹ thuật chuẩn độ ngược bằng cách cho dư chính xác một lượng dung dịch chuẩn EDTA phản ứng với nhôm. Chuẩn lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn  $\text{Zn}^{2+}$  với chỉ thị Xylenon da cam, điểm tương đương nhận được ứng với thời điểm dung dịch chuyển từ màu vàng chanh sang màu hồng tím. Nếu dùng dung dịch chuẩn  $\text{Fe}^{3+}$  để chuẩn EDTA dư với chỉ thị axit sunfosalicilic thì điểm tương đương nhận được khi dung dịch từ không màu sang màu đỏ nâu.

Phản ứng chuẩn độ:



Chuẩn lượng EDTA thừa bằng dung dịch chuẩn  $\text{M}^{2+}$ :



$\text{M}^{2+}$  có thể là  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Phản ứng tạo phức  $\text{ZnY}^{2-}$  xảy ra nhanh ở nhiệt độ cao, do đó chuẩn độ khi dung dịch nóng khoảng  $60^\circ\text{C}$ .

Dung dịch mẫu là dung dịch  $\text{Al}^{3+}$  (0,01N - 0,05N ) được giáo viên hướng dẫn pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 5 mL dung dịch mẫu (chỉnh mẫu về pH = 5 bằng cách cho  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào) + 5mL đệm pH = 5,5 + 10 mL dung dịch EDTA + 3 giọt chỉ thị axit Sunfosalicilic, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL

- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  đã xác định được nồng độ ở thí nghiệm trên: dung dịch chuyển từ không màu sang nâu.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Al}^{3+}$

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?

### V. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch hỗn hợp  $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 5mL dung dịch mẫu +  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N chỉnh đến  $\text{pH} = 5,5 + 1$  giọt axit Sunfosalicilic cho vào erlen, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ đỏ nho sang mất màu. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Tiếp tục cho vào 1 giọt Bromcresol lục +  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N chỉnh đến  $\text{pH} = 5 + 2$  mL đệm  $\text{pH} = 5,5 +$  đun nhẹ ( $80^\circ\text{C}$ ). Làm nguội bằng nước lạnh và thêm vài giọt Xylenon da cam vào erlen
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  đã xác định nồng độ trong thí nghiệm trên: dung dịch chuyển từ xanh lục sang cam tím. Ghi thể tích  $\text{Zn}^{2+}$  tiêu tốn.



- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ của từng dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Al}^{3+}$

### **Câu hỏi**

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Vì sao phải đun sôi dung dịch phân tích trước khi cho chỉ thị Xylenon da cam vào?
4. Thiết lập công thức tính nồng độ  $\text{Al}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$ ?

### **VI. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP $\text{Mg}^{2+}$ + $\text{Zn}^{2+}$**

Dung dịch mẫu là hỗn hợp dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  +  $\text{Mg}^{2+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

#### **Thí nghiệm 1**

- Hút 10 mL dung dịch mẫu + 10 mL đệm pH = 10 + 0,01g ETOO cho vào erlen, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M: dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Cũng tiến hành như trên cho mẫu trắng tương tự, ghi thể tích EDTA tiêu tốn.

#### **Thí nghiệm 2**

- Hút 10 mL dung dịch mẫu + 10 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO +5 mL KCN 20% cho vào erlen, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M:

dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm của bình chứng. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.

- Cũng tiến hành như trên cho mẫu trắng tương tự, ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu và ở 2 thí nghiệm, tính nồng độ từng dung dịch  $Zn^{2+}$  và  $Mg^{2+}$

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Đưa ra và chứng minh các công thức tính?

### VII. ĐỊNH LƯỢNG HỖN HỢP $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$

Dung dịch mẫu là dung dịch hỗn hợp  $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ca^{2+} + Mg^{2+}$  (0,01M - 0,05M) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước nồng độ

- Hút 20 mL dung dịch mẫu + 5 giọt  $HNO_3$  đậm đặc, đun nhẹ trong khoảng 2 – 3 phút, để nguội + 2 giọt MR 0,1% (dung dịch có màu hồng) + nhỏ từng giọt  $NH_4OH$  2N cho đến khi dung dịch màu vàng (có kết tủa), có mùi  $NH_3$  bay ra, đun cho hết  $NH_3$  tự do, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng vàng, rửa kết tủa 5 lần bằng  $NH_4Cl$  5% nóng. Dịch lọc và nước rửa được gộp chung. Gọi là dung dịch 1, rồi đem định mức thành 100mL

- Hoà tan kết tủa bằng HCl 1: 4 nóng, thu được dung dịch mới, gọi là dung dịch 2.

Vậy (dung dịch 1) đem đi xác định  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ ; (dung dịch 2) đem đi xác định  $\text{Al}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1. Dung dịch 1: Xác định $\text{Ca}^{2+}$ và $\text{Mg}^{2+}$

#### Thí nghiệm 1

- Hút 5 mL (dd 1) + 5 mL đệm pH = 10 + ETOO.
- Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M: dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Làm mẫu trắng tương tự nhưng thay mẫu bằng nước cất. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn

#### Thí nghiệm 2

- Hút 5 mL (dd1) + 2 mL NaOH 2N + 0,01g Murexit cho vào erlen
- Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M: dung dịch chuyển từ màu hồng đục sang tím hoa cà của bình chứng. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn.
- Làm mẫu trắng tương tự nhưng thay mẫu bằng nước cất. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 2. Dung dịch 2: Xác định $\text{Al}^{3+}$ và $\text{Fe}^{3+}$

- Hút 5mL (dd2) +  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N chỉnh đến pH = 5,5 + 3 giọt axit Sunfosalicilic cho vào erlen
- Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M: dung dịch chuyển từ tím nho sang mất màu. Ghi thể

tích EDTA tiêu tốn.

- Làm mẫu trắng tương tự nhưng thay mẫu bằng nước cất. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn
- Tiếp tục cho vào 1 giọt Bromcresol lục +  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N chỉnh đến  $\text{pH} = 5$  + 2 mL đệm  $\text{pH} = 5,5$  + đun nhẹ ( $80^\circ\text{C}$ ). Làm nguội bằng nước lạnh + 1 giọt Xylenon da cam vào erlen
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  đã xác định nồng độ trong thí nghiệm trên: dung dịch chuyển từ xanh lục sang cam tím. Ghi thể tích  $\text{Zn}^{2+}$  tiêu tốn (tiến hành chuẩn độ nóng).
- Làm mẫu trắng tương tự nhưng thay mẫu bằng nước cất. Ghi thể tích  $\text{Zn}^{2+}$  tiêu tốn
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Al}^{3+}$

### **Câu hỏi**

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Đưa ra và chứng minh các công thức tính?

### BÀI 3: CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC ĐỊNH LƯỢNG $Ba^{2+}$ VÀ $SO_4^{2-}$

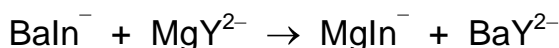
#### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: Dung dịch đệm pH = 10; EDTA 0,02N; dung dịch  $Mg^{2+}$  0,02N; HCl 1:4; pha dung dịch  $BaCl_2$  0,02N;  $NH_4OH$  2N;  $H_2SO_4$  0,1N.
- Chỉ thị: ETOO; MO 0,1 %.

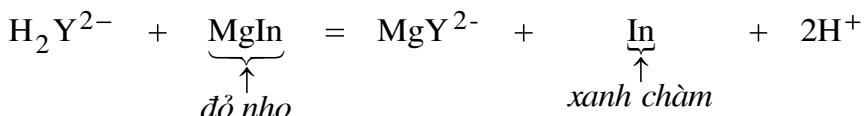
#### II. ĐỊNH LƯỢNG $Ba^{2+}$

Ở pH = 9–10,  $Ba^{2+}$  là ion tạo phức với EDTA bền hơn  $Mg^{2+}$ , nên khi cho một lượng dư  $MgY^{2-}$  vào dung dịch chứa ion  $Ba^{2+}$  thì có phản ứng trao đổi và sinh ra một lượng ion  $Mg^{2+}$  tương đương với lượng ion  $Ba^{2+}$  có trong mẫu, lượng  $Mg^{2+}$  này được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA với chỉ thị ETOO ở pH = 9–10, điểm tương đương nhận được khi dung dịch từ màu đỏ nho sang xanh lục.

Phản ứng chuẩn độ:



Phản ứng chỉ thị:



Dung dịch mẫu là dung dịch  $BaCl_2$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên hướng dẫn pha trước, sinh viên không được biết trước

#### Thí nghiệm 1

- Hút 10 mL dung dịch  $Mg^{2+}$  0,01M (chỉnh mẫu về pH = 9 -10 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào) + 10 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO (làm 2 mẫu). Đem chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn ( $V_1$ ).
- Hút 5 mL  $Ba^{2+}$  cho vào erlen trên, chuẩn độ tiếp bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn ( $V_2$ ).
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Ba^{2+}$

### **Thí nghiệm 2**

- Hút 10 mL dung dịch EDTA 0,01M (chỉnh mẫu về pH = 9 -10 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào) +10 mL đệm pH = 10 và ít chỉ thị ETOO (làm 3 mẫu). Đem chuẩn độ bằng dung dịch  $Mg^{2+}$  0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh chàm sang đỏ nho. Ghi thể tích  $Mg^{2+}$  tiêu tốn ( $V_1$ ).
- Hút 5 mL  $Ba^{2+}$  cho vào erlen trên, lắc chờ 5 phút, chuẩn độ tiếp bằng dung dịch EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn ( $V_2$ ).
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $Ba^{2+}$ .

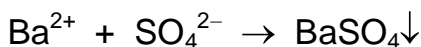
### **Câu hỏi**

1. Định lượng  $Ba^{2+}$  bằng 2 thí nghiệm trên có sự khác biệt gì? Thí nghiệm nào có thể cho kết quả gần đúng hơn? Giải thích?
2. Giải thích các hiện tượng có trong 2 thí nghiệm này?
3. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm?

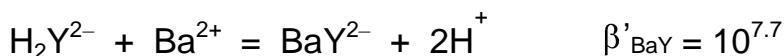
### III. ĐỊNH LƯỢNG SUNFAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP GIÁN TIẾP

Anion sunfat trong môi trường pH = 4–5 được kết tủa bằng một lượng dư chính xác dung dịch  $BaCl_2$  đã biết trước nồng độ, sau khi lọc kết tủa, dịch qua lọc được đem đi xác định lượng  $BaCl_2$  dư bằng chuẩn độ thế, dựa vào lượng EDTA tiêu tốn và lượng  $BaCl_2$  ban đầu sẽ tính được lượng  $BaCl_2$  đã phản ứng với sunfat, từ đó tính được nồng độ sunfat có trong mẫu.

Phản ứng chuẩn độ:



$$T_{BaSO_4} = 10^{-9.97}$$



Dung dịch mẫu là dung dịch  $Na_2SO_4$  (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL dung dịch mẫu + 10 mL nước cất + 1 giọt MO 0,1% + 1 giọt HCl 1:4 (cho HCl 1:4 đến khi dung dịch có màu hồng đỏ), thêm tiếp 2 giọt HCl 1:4 nữa. Làm tương tự 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL.

- Đun nóng khoảng  $80^{\circ}\text{C}$ , thêm từ từ 30mL dung dịch  $\text{BaCl}_2$  0,02N vào, khuấy đều, để kết tủa lắng trên bếp đun cách thủy 30 – 45 phút.
- Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng xanh, dịch lọc được hứng vào bình nón, rửa kết tủa bằng nước cất cho đến hết ion  $\text{Ba}^{2+}$  (thử bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N, khi đó dung dịch có màu đỏ nâu).
- Lấy dịch lọc chỉnh về  $\text{pH} = 9 - 10$  bằng cách cho từng giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N vào (thử bằng giấy pH) lúc đó dung dịch có màu cam, gọi là (dd 1).
- Lấy 1 erlen khác hút 10 mL EDTA 0,01M + 10 mL đệm  $\text{pH} = 10$  + 0,01g chỉ thị ETOO, lắc đều.
- Chuẩn độ bằng  $\text{Mg}^{2+}$  0,02 N cho đến khi dung dịch chuyển từ xanh chàm sang đỏ nâu, gọi là (dd 2)
- Hút 10mL (dd 1) cho vào erlen có chứa (dd 2). Đem chuẩn độ bằng EDTA 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ đỏ nâu sang xanh chàm. Ghi thể tích EDTA tiêu tốn. Làm tương tự với các mẫu còn lại.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch  $\text{SO}_4^{2-}$

### Câu hỏi

1. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng trong bài thực tập?
2. Giải thích vai trò của từng hóa chất đã sử dụng trong bài thực tập?
3. Đưa ra và chứng minh các công thức tính?



## BÀI TẬP

1. Viết công thức tính pMg khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $Mg^{2+}$   $C_0^N$  bằng  $V$  (mL) dung dịch EDTA  $C^N$  trong các trường hợp sau:

- Tổng quát khi chuẩn độ
- Trước xa điểm tương đương
- Tại điểm tương đương
- Sau xa điểm tương đương

Giả sử rằng Mg có khả năng tạo phức với EDTA và hydroxyt, EDTA là acid đa chức phân ly bốn nấc, hằng số bền điều kiện của phức giữa M và EDTA lớn.

2. Hút 5mL dung dịch mẫu (có chứa ion  $Al^{3+}$ ) cùng với 10 mL dung dịch chuẩn EDTA 0,1N thêm 3 giọt chỉ thị Bromcresol lục vào cùng một erlen, rồi chỉnh dung dịch pha trộn về pH = 5-6 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào đến khi dung dịch có màu xanh. Thêm tiếp 2mL dung dịch đệm pH = 5,5. Đun nhẹ khoảng 60 - 80°C, rồi lại thêm 2 mL đệm pH = 5,5 + 1 giọt chỉ thị Xylenon da cam (làm 4 mẫu trong các bình nón loại 250mL). Chuẩn độ bằng dung dịch  $Zn^{2+}$  0,1N (chuẩn nóng) cho đến khi dung dịch chuyển từ xanh sang vàng thì đo được thể tích dung dịch  $Zn^{2+}$  là  $V_0$ (mL), theo kết quả:

Mẫu số	1	2	3	4
$V_0$ (mL)	9,8	9,7	9,7	9,6

Với độ tin cậy 95% hãy tính hàm lượng g / L của ion  $Al^{3+}$  có trong mẫu ban đầu.

STN	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-----	---	---	---	---	---	---	---	---	----

t	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23
Q	1,22	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Giả sử các dung dịch đều có khối lượng riêng  $d = 1 \text{ g/mL}$

## **BÀI 10. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO TỬA**

**Mã bài: HPT 10**

### **Giới thiệu**

Để xác định hàm lượng chất trong mẫu quặng hay dung dịch ban đầu, ngoài phương pháp khối lượng, còn có thể sử dụng phương pháp chuẩn độ thể tích, đó là phương pháp tạo tửa

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

1. Mô tả cơ sở phương pháp kết tửa.
2. Mô tả phương pháp Mohr, Volhard.
3. Chuẩn độ kết tửa.
4. Vẽ đường cong chuẩn độ

### **Nội dung chính**

1. Cơ sở phương pháp kết tửa (nguyên tắc chuẩn độ, đường cong chuẩn độ).
2. Phương pháp Mohr, Volhard (phương pháp Mohr).
3. Định lượng một số mẫu theo phương pháp tạo tửa

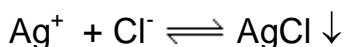
#### **10.1. Cơ sở và nguyên tắc của phương pháp tạo tửa**

##### **10.1.1. Nguyên tắc chuẩn độ**

Phương pháp chuẩn độ kết tửa dựa trên phản ứng tạo thành chất kết tửa trong quá trình chuẩn độ

Để áp dụng phản ứng tạo kết tửa vào quá trình chuẩn độ thì các phản ứng đó phải có tốc độ phản ứng nhanh, xảy ra tức thời, các kết tửa phải có thành phần xác định tương ứng với chất chỉ thị cho phép

Chẳng hạn chuẩn độ  $\text{Ag}^+$  bằng  $\text{X}^-$  tạo kết tủa  $\text{AgX} \downarrow$

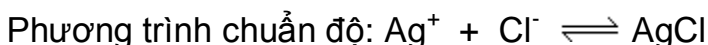


### 10.1.2. Phương trình đường cong chuẩn độ tạo tủa

Xây dựng phương trình đường định phân khi dùng phương pháp tủa bạc.

Giả sử tiến hành chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $\text{Cl}^- C_0^N$  bằng  $V$  (mL) dung dịch  $\text{Ag}^+ C^N$ , thì sự biến thiên nồng độ của  $\text{Ag}^+$  trong dung dịch sẽ làm thay đổi lượng kết tủa  $\text{AgCl}$  được tạo thành. Vì thế giá trị tích số tan của  $\text{AgCl}$  sẽ tham gia trong quá trình chuẩn độ này.

Dựa vào sự thay đổi nồng độ ion trong dung dịch để thực hiện việc vẽ đường cong chuẩn độ.



$$(T_t = 10^{-9,75})$$

Khi chuẩn độ:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+]_{\text{pu}} = \frac{VC}{V_0 + V}$$

$$[\text{Cl}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{pu}} = \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] = \frac{V_0 C_0 - V.C}{V_0 + V} \quad (\text{đặt } \frac{V.C}{V_0 C_0} = F)$$

$$\Leftrightarrow ([\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+]) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = 1 - F \quad (1)$$

Trước điểm tương đương: ( $0 < F < 1$ )  $[\text{Ag}^+]$  quá nhỏ nên:

$$(1): [\text{Cl}^-] \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = 1 - F$$

$$\Leftrightarrow \frac{T_t}{[Ag^+]} \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = 1 - F$$

$$\Leftrightarrow [Ag^+] = \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} \frac{T_t}{(1 - F)}$$

Tại điểm tương đương: ( $F = 1$ ) lúc này  $[Ag^+] = [Cl^-]$

$$\Rightarrow [Cl^-] = \frac{T_t}{[Ag^+]} = \sqrt{T_t} \Rightarrow pAg = -\frac{1}{2} \lg T_t$$

Trước sát điểm tương đương: ( $F \approx 1$ ) dung dịch có  $[Ag^+] \approx [Cl^-]$

$$(1) \Leftrightarrow \left( [Ag^+] - \frac{T_t}{[Ag^+]} \right) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = F - 1$$

Giải Phương trình bậc 2 theo  $[Ag^+]$

Sau xa điểm tương đương : ( $F > 1$ ) dung dịch có nồng độ  $[Cl^-]$  quá bé

$$(1) \Leftrightarrow [Ag^+] \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = F - 1 \Rightarrow [Ag^+] = (F - 1) \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

Sau khi tính được  $[Ag^+]$  thì chuyển logarit để tính được pAg. Từ giá trị pAg và V ( $Ag^+$ ) xây dựng được đường cong chuẩn độ tạo tủa theo phương pháp bậc.

### 10.1.3. Sai số trong phép chuẩn độ tạo tủa

Dựa vào lượng  $[Ag^+]$  đem chuẩn sẽ xác định được sai số phép chuẩn độ tạo tủa tại thời điểm khảo sát

$$S = \left( [Ag^+] - \frac{T_t}{[Ag^+]} \right) \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0}$$

Ví dụ: Xác định đường cong chuẩn độ dung dịch có  $Cl^-$  bằng dung dịch  $AgNO_3$ , biết giá trị  $T(AgCl)$  và các nồng độ ion  $Ag^+$  và  $Cl^-$  ở mỗi thời điểm xét.

### Giải

Dựa vào các công thức đã được tính toán trên, tại mỗi điểm chuẩn tìm được  $[Ag^+]$ :

Với dung dịch NaCl 0,1M ở thời điểm ban đầu chưa chuẩn độ:

$$[Cl^-] = C_{NaCl} = 0,1 \Leftrightarrow pCl = 1$$

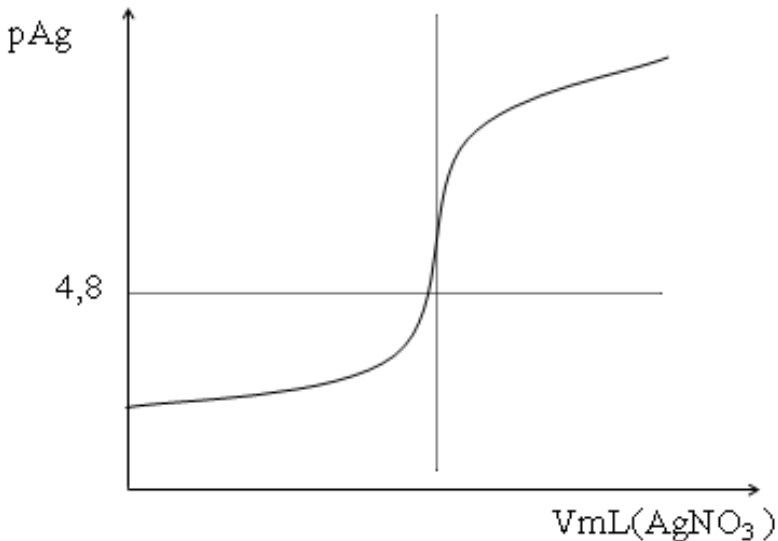
Tại thời điểm tương đương: số mol của NaCl và  $AgNO_3$  bằng nhau

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{T} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$pAg = pCl = -\lg [Ag^+] = 4,885$$

... (tiếp tục, sinh viên tự thiết lập để có kết quả tiếp theo)

Kết quả đồ thị được xây dựng có dạng như sau:



Hình 10.1 Kết quả đồ thị xây dựng

Đường cong chuẩn độ đối xứng qua điểm tương đương

Bước nhảy lớn nên khả năng chuẩn độ chính xác cao

Nồng độ dung dịch cần chuẩn và dung dịch chuẩn càng lớn thì bước nhảy càng lớn (khoảng nồng độ 0,1M có độ nhạy thích hợp hơn cả)

Độ tan của hợp chất kết tủa càng nhỏ thì bước nhảy càng lớn.

Ví dụ: Xây dựng đường cong chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  bằng phương pháp bạc ở các nồng độ đã nêu:

- Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,05M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,1M
- Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,005M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,01M
- Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,0005M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,001M

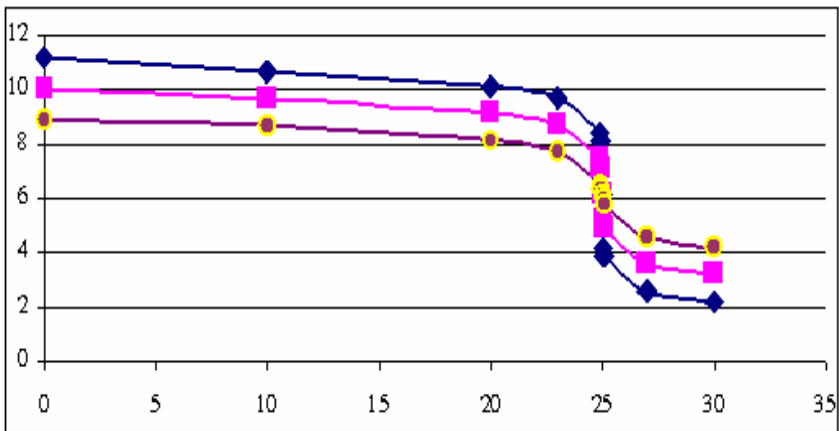
Cho nhận xét về dạng đường cong vẽ được.

Tương tự cho phép tìm pM như trên, ta có được kết quả sau:

Bảng 10.1. Biến đổi pAg và pBr trong quá trình chuẩn độ

Thể tích $\text{AgNO}_3$	Chuẩn 50mL $\text{Br}^-$ 0,05M bằng $\text{AgNO}_3$ 0,1M		Chuẩn 50mL $\text{Br}^-$ 0,005M bằng $\text{AgNO}_3$ 0,01M		Chuẩn 50mL $\text{Br}^-$ 0,0005M bằng $\text{AgNO}_3$ 0,001M	
	pAg	pBr	pAg	pBr	pAg	pBr
0	-	1,3	-	2,30	-	3,30
10	10,68	1,6	9,68	2,60	8,68	3,60
20	10,13	2,15	9,13	3,15	8,13	4,15

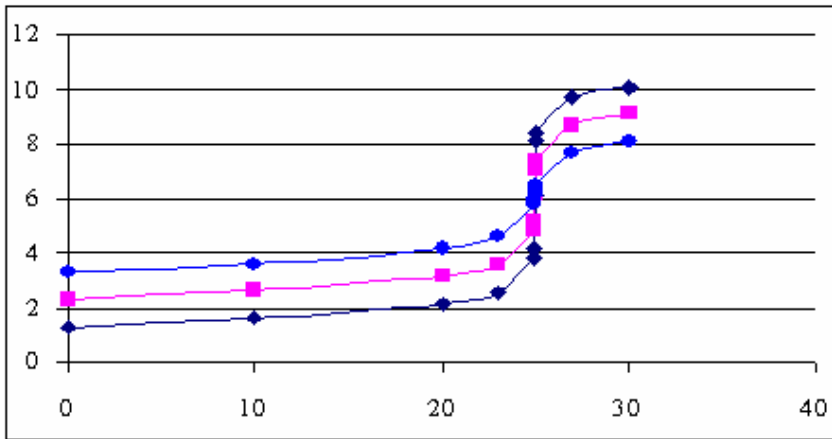
23	9,72	2,56	8,72	3,56	7,72	4,56
24,9	8,41	3,87	7,41	4,87	6,50	5,78
24,95	8,10	4,18	7,10	5,18	6,33	5,95
25	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14	6,14
25,05	4,18	8,10	5,18	7,10	5,95	6,33
25,10	3,88	8,40	4,88	7,40	5,78	6,50
27	2,58	9,70	3,58	8,70	4,58	7,70
30	2,20	10,08	3,20	9,08	4,20	8,08



Hình 10.2. Đường cong chuẩn độ của bảng trên  
(Đồ thị có trục tung theo pAg)

- (1) Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,05M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,1M
- (2) Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,005M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,01M
- (3) Chuẩn độ dung dịch  $\text{Br}^-$  0,0005M bằng dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,001M





Hình 10.3. Đường cong chuẩn độ của bảng trên  
(Đồ thị có trục tung theo pBr)

Rõ ràng khi tăng chất cần chuẩn và chất chuẩn, sự biến đổi pAg ở vùng gần điểm tương đương trở nên rõ hơn

Hiện tượng này cũng được quan sát thấy nếu thay thế pAg trên trục tung bằng pBr.

Nếu chuẩn độ nồng độ Br<sup>-</sup> đủ lớn để sử dụng những dung dịch AgNO<sub>3</sub> với nồng độ 0,1M hoặc lớn hơn thì điểm cuối được xác định dễ dàng và sai số chuẩn độ sẽ là cực tiểu. Ngược lại, đối với các dung dịch có nồng độ 0,001M hoặc nhỏ hơn, sự biến đổi pAg hoặc pBr nhỏ đến mức là khó khăn xác định điểm cuối. Trong trường hợp đó sai số chuẩn độ phải lớn.

Nồng độ thuốc thử ảnh hưởng tương tự đến bước nhảy của phép chuẩn độ theo các loại phản ứng khác.

Ví dụ: Chuẩn độ các dung dịch Halozenua 0,1M bằng AgNO<sub>3</sub> biết pT của lần lượt AgCl; AgBr; AgI là 9,75 ; 12,28 ; 16,08

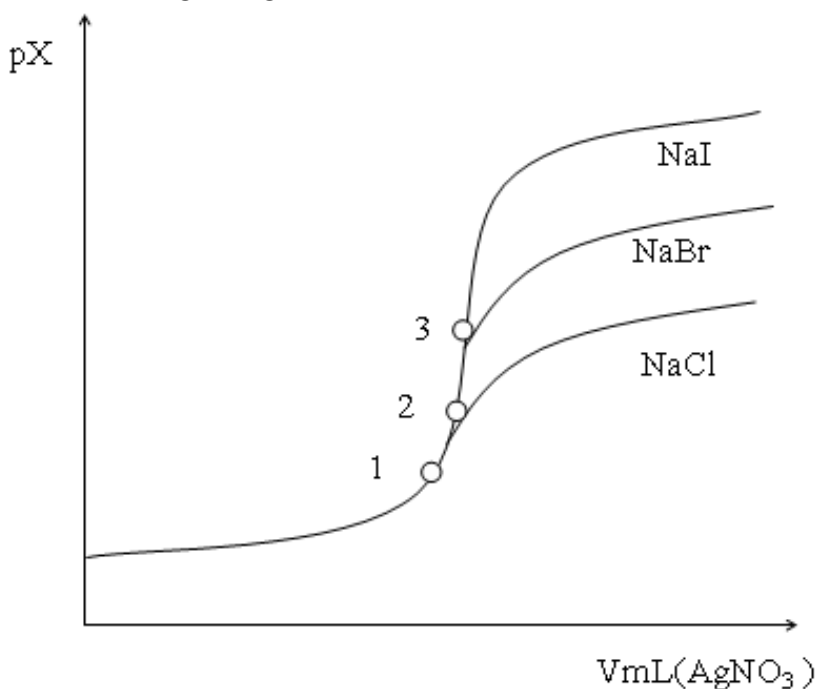
- Chuẩn độ 50mL dung dịch  $\text{Cl}^-$  bằng VmL dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N
- Chuẩn độ 50mL dung dịch  $\text{Br}^-$  bằng VmL dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N
- Chuẩn độ 50mL dung dịch  $\text{I}^-$  bằng VmL dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N

Từ đó nhận xét về đường cong đồ thị chuẩn độ của chúng

Vì độ tan của chúng được sắp xếp là:



Nên đường cong chuẩn độ được xác định như sau:



Hình 10.4. Đường cong chuẩn độ

- Điểm tương đương của NaCl
- Điểm tương đương của NaBr

(3) Điểm tương đương của NaI

## 10.2. Các phương pháp tạo tủa cơ bản

### 10.2.1. Phương pháp Mohr

#### 10.2.1.1. Nguyên tắc

Có 2 phương pháp thường được áp dụng là phương pháp so sánh độ đục và phương pháp dùng chất chỉ thị

Phương pháp này được ứng dụng rộng rãi khi chuẩn Clorua và Bromua bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  chuẩn. Ion cromat được dùng làm chất chỉ thị, ở điểm cuối phép chuẩn độ xuất hiện kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  màu đỏ gạch

Sự tạo thành kết tủa thứ hai có màu khác với màu của hợp chất kết tủa là cơ sở để xác định điểm cuối theo phương pháp Mohr

Độ tan của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  cao hơn nhiều độ tan của bạc halozenua. Do đó, khi chuẩn độ theo phương pháp Mohr,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  chưa tạo thành khi thực tế tất cả halozenua chưa kết tủa hết. Điều chỉnh nồng độ cromat có thể ngăn ngừa sự tạo thành  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  cho tới khi nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  chưa đạt tới nồng độ tính toán lý thuyết đối với vùng điểm tương đương khi chuẩn độ halozen.

Tinh thể  $\text{AgNO}_3$  có thể có chứa một ít tạp chất do đó khi pha cần định lại nồng độ chính xác bằng dung dịch chuẩn NaCl. Dung dịch  $\text{AgNO}_3$  để ngoài ánh sáng dễ bị phân hủy do đó cần chứa trong chai thủy tinh màu

#### 10.2.1.2. Kỹ thuật phân tích

Ví dụ: Sai số  $\pm 0,1\%$  tương ứng với  $\pm 0,025\text{mL}$  đối với thể tích 25 mL chất chuẩn. Nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  được tính là  $4,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  nếu thêm 24,975mL dung dịch  $\text{Ag}^+$  0,1M và sau khi thêm 25,05mL cũng dung dịch đó vào

dung dịch  $\text{Cl}^-$  0,05M thì được  $3,81 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Có thể thay đổi nồng độ ion cromat cần thiết để tạo thành  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  trong khoảng nào để chuẩn độ quá hoặc chuẩn độ chưa tới không lớn hơn 0,025mL

Khi thêm 24,975mL chất chuẩn, kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  có thể xuất hiện nếu:

$$T(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]$$

Nếu:

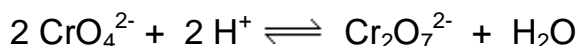
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = T / [\text{Ag}^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(4,78 \cdot 10^{-6})^2} = 0,048 \text{ M}$$

Và khi thêm 25,05mL chất chuẩn, nếu:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = T / [\text{Ag}^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(3,81 \cdot 10^{-6})^2} = 0,048 \text{ M}$$

Rõ ràng để áp dụng phương pháp Mohr một cách chính xác, thì có thể giữ nồng độ chất chỉ thị trong một khoảng khá rộng, giữa 0,0008 và 0,05M. Nhưng thực tế ở nồng độ lớn hơn 0,05M màu vàng đậm của ion cromat sẽ cản trở màu đỏ của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Nên phải dùng nồng độ cromat nhỏ hơn 0,05M. Không nên tính toán lượng tối thiểu cromat cần phải được tạo thành mà mắt có thể nhận biết ra nó, mà chỉ nên xác định nó bằng thực nghiệm

Cần chú ý đến độ acid của môi trường bởi vì khi tăng nồng độ ion  $[\text{H}^+]$  cân bằng xảy ra:



sẽ chuyển dịch về bên phải. Độ tan của dicromat bạc cao hơn khá nhiều so với độ tan của cromat bạc, do đó đối với pH chỉ thị trong môi trường acid đòi hỏi nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  lớn đáng kể, nếu phản ứng có thể xảy ra. Trong

môi trường kiềm có thể có oxyt bạc lắng xuống:



Như vậy phương pháp Mohr để xác định clorua bạc cần phải được tiến hành trong môi trường trung tính hoặc gần trung tính ( $\text{pH} = 7 \div 10$ ). Có thể giữ nồng độ ion  $[\text{H}^+]$  trong khoảng đó một cách thuận tiện bằng cách thêm vào  $\text{NaHCO}_3$

## 10.2.2. Phương pháp Volhard

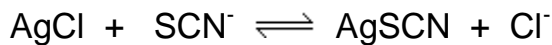
### 10.2.2.1. Nguyên tắc

Phương pháp Volhard được dùng để định lượng clorua gián tiếp

Thêm vào mẫu clorua một lượng chính xác dư dung dịch  $\text{AgNO}_3$  chuẩn và lượng dư ion  $\text{Ag}^+$  được xác định bằng phép chuẩn độ ngược bằng dung dịch Tioxyanat chuẩn.

Ưu thế đặc biệt của phương pháp này là ở khả năng chuẩn độ trong môi trường acid mạnh bởi vì những ion như  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , Asenat không cản trở.

Nhược điểm: Khác với các halozenua khác,  $\text{AgCl}$  tan nhiều hơn  $\text{AgSCN}$ , nên có phản ứng:



Sẽ gây trở ngại nhiều cho sự phát hiện điểm cuối phép chuẩn độ theo phương pháp Volhard. Vì vậy quan sát thấy sự tiêu tốn quá mức ion  $\text{SCN}^-$  và xuất hiện sai số phân tích âm. Giá trị sai số đó phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị.

Để tránh sai số liên quan với phản ứng giữa  $\text{SCN}^-$  và  $\text{AgCl}$  phải dùng hai biện pháp sau:

- Tạo ra nồng độ chất chỉ thị cực đại được phép

(khoảng 0,2M  $\text{Fe}^{3+}$ )

- Tách kết tủa  $\text{AgCl}$  trước khi chuẩn độ ngược bằng dung dịch  $\text{SCN}^-$  Phép chuẩn một phần nước lọc sau khi lọc  $\text{AgCl}$  cho kết quả tốt nhất trong điều kiện kết tủa đồng tụ tốt.

Sự tiêu tốn thời gian cho phép lọc chính là nhược điểm của phương pháp này.

Bảng 10.2. Những phương pháp kết tủa đo Ag

Cấu tử cần xác định	Phương pháp xác định điểm cuối	Ghi chú
$\text{AsO}_4^{2-}$ ; $\text{Br}^-$ ; $\text{I}^-$ ; $\text{SCN}^-$	Phương Pháp Volhard	Không cần tách muối bạc
$\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{CrO}_4^{2-}$ ; $\text{CN}^-$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; $\text{PO}_4^{3-}$		Trước khi chuẩn độ ngược lượng $\text{Ag}^+$ dư, cần tách muối bạc
$\text{BH}_4^-$		Chuẩn độ tiếp theo lượng $\text{Ag}^+$ dư trong phản ứng: $\text{BH}_4^- + 8 \text{Ag}^+ + 8 \text{OH}^- \rightleftharpoons 8 \text{Ag} \downarrow + \text{H}_2\text{BO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$
Epoxit		Chuẩn độ lượng $\text{Cl}^-$ dư sau khi chế hóa bằng hydro clorua

$K^+$		Kết tủa $K^+$ bằng lượng dư $B(C_6H_5)_4^-$ đã biết, thêm dư $Ag^+$ tạo kết tủa $AgB(C_6H_5)_4$ và chuẩn độ ngược $Ag^+$ dư
$Br^- ; Cl^-$	Phương pháp Mohr	
$I^- ; SeO_3^{2-} ; Br^- ; Cl^-$	Chỉ thị hấp thụ	
$V(OH)_4^+$ ; các acid béo, các mecaptan	Phương pháp phân tích điện hóa	Chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch $Ag^+$
$Zn^{2+}$	Phương pháp	Kết tủa dưới dạng $ZnHg(SCN)_4$ . Lọc và hòa tan trong acid, thêm dư $Ag^+$ , chuẩn độ ngược $Ag^+$ dư
$F^-$	Volhard biến dạng	Kết tủa dưới dạng $PbClF$ . Lọc và hòa tan trong acid thêm dư $Ag^+$ ; chuẩn độ ngược $Ag^+$ dư

Trong phần lớn các trường hợp, phép chuẩn độ kết tủa dựa trên sử dụng dung dịch  $AgNO_3$  chuẩn, nên phương pháp này còn gọi là phương pháp đo bạc. Nhiều phương pháp xác định đã nêu trong bảng trên, dùng

phương pháp kết tủa cấu tử cần xác định bằng một lượng chính xác dung dịch  $\text{AgNO}_3$  và chuẩn độ tiếp theo bằng dung dịch KSCN chuẩn theo phương pháp Volhard. Cả hai thuốc thử đã nêu có thể dùng được dưới dạng chất chuẩn đầu nhưng với thuốc thử KSCN có khả năng hút ẩm được, nên gây khó khăn cho phép cân nó ở những điều kiện thí nghiệm có độ ẩm cao. Những dung dịch  $\text{AgNO}_3$  và KSCN bền trong thời gian lâu không giới hạn.

Bảng 10.3. Các phương pháp chuẩn độ kết tủa khác

Chất chuẩn	Ion cần xác định	Sản phẩm phản ứng	Chất chỉ thị
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Diphenylamin
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4$	Erotrozin B
	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{PbMoO}_4$	Eosin E
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Dibromfluoretsein
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Pb C}_2\text{O}_4$	Fluoretsein
$\text{Th}(\text{NO}_3)_2$	$\text{F}^-$	$\text{ThF}_4$	Alizarin đỏ
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$	$\text{Hg}_2\text{X}_2$	Bromophenol chàm
$\text{NaCl}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}_2\text{X}_2$	Bromophenol chàm

### 10. 3. Định lượng một số mẫu

#### 10. 3. 1. Định lượng $\text{Cl}^-$ theo phương pháp Mohr

Ví dụ định lượng muối  $\text{NaCl}$  công nghiệp

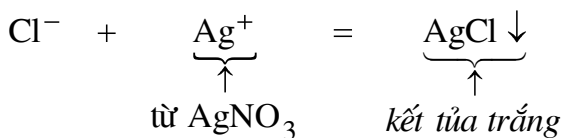
#### Nguyên tắc

Dựa trên cơ sở của phương pháp chuẩn độ kết tủa



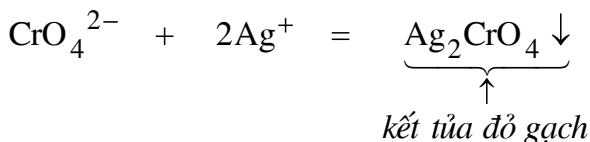
trực tiếp, dùng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  tiêu chuẩn chuẩn độ trực tiếp xuống dung dịch mẫu có chứa thành phần  $\text{NaCl}$ . Thực hiện phản ứng trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu và nhận biết điểm tương đương bằng chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  khi kết tủa xuất hiện kết tủa màu đỏ gạch.

Phản ứng chuẩn độ:



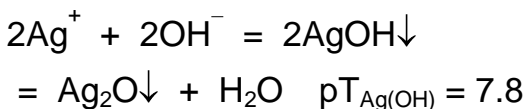
$$pT_{\text{AgCl}} = 9.75$$

Phản ứng chỉ thị: khi cho dư một giọt  $\text{Ag}^+$

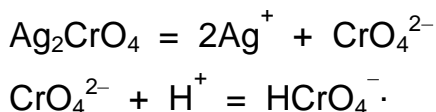


$$pT_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 11.95$$

Môi trường cần có  $\text{pH} < 10$  để tránh cân bằng phụ:



Và môi trường cũng cần có  $\text{pH} > 6$  để tránh cân bằng phụ:



### Kỹ thuật pha chế

- Cân khoảng 0,2g mẫu muối, chuyển vào cốc thủy tinh loại 100mL, dùng nước nóng hòa tan, sau đó lọc cạn qua giấy lọc băng xanh, dùng nước cất nóng rửa cho đến hết ion  $\text{Cl}^-$  (thử

bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ )

- Dịch qua lọc và nước rửa tập trung vào bình định mức 100mL, để nguội và dùng nước cất định mức tới vạch. Dùng pipet lấy 3 mẫu cho vào 3 bình nón loại 250mL mỗi bình 10mL mẫu + 5 giọt chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , lắc đều
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0.1N tới khi dung dịch xuất hiện kết tủa đỏ gạch. Ghi thể tích  $\text{AgNO}_3$  đã tiêu tốn. Tính hàm lượng % NaCl trong mẫu ban đầu.

### Tính toán

Từ thể tích chuẩn được của  $\text{AgNO}_3$  ở 3 mẫu, tính trung bình được  $V_{\text{mL}}(\text{AgNO}_3)$ .

Số đương lượng của  $\text{AgNO}_3 =$  Số đương lượng của NaCl =  $(C.V) \text{AgNO}_3$

Nên: khối lượng NaCl =  $(C.V) \text{AgNO}_3 \cdot M(\text{NaCl}) = 0,1 \cdot V \cdot 58,5 = 5,85V_{\text{mL}}$

Đây là lượng NaCl có trong 10mL dung dịch được trích từ bình định mức 100mL,

do đó: khối lượng NaCl trong mẫu ban đầu là

$$5,85V \cdot \frac{100}{10} = 58,5V$$

Vậy hàm lượng NaCl ban đầu là:

$$58,5 V \cdot \frac{100}{0,2} = 2,925 \cdot 10^3 \cdot V_{\text{mL}} (\%)$$

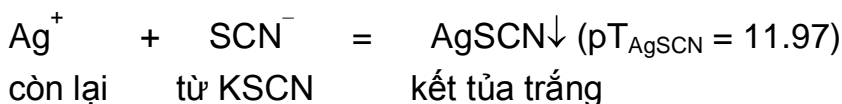
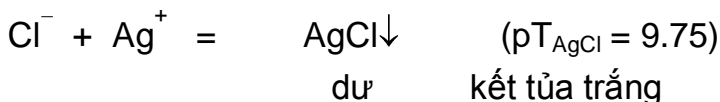
### 10.3.2. Định lượng $\text{Cl}^-$ theo phương pháp Volhard

Ví dụ định lượng dung dịch NaCl

Dựa trên cơ sở của phương pháp chuẩn độ kết tủa

của phần dư, dùng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  tiêu chuẩn dư chính xác để chuẩn dung dịch mẫu có chứa thành phần  $\text{NaCl}$ . Chuẩn phần dư của dung dịch  $\text{AgNO}_3$  bằng dung dịch  $\text{KSCN}$  thực hiện phản ứng trong môi trường axit nhận biết điểm tương đương bằng chỉ thị  $\text{Fe}^{3+}$  khi kết tủa xuất hiện màu hung đỏ.

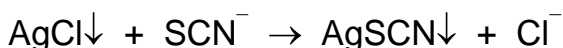
Phản ứng chuẩn độ:



Phản ứng chỉ thị:



Do  $T_{\text{AgSCN}} < T_{\text{AgCl}}$  nên gần điểm tương đương có thể có cân bằng phụ:



Để loại trừ cân bằng phụ này bằng cách loại hay cô lập tủa  $\text{AgCl}$ , có thể dùng biện pháp:

- Lọc bỏ tủa  $\text{AgCl}$  khỏi dung dịch trước khi chuẩn độ.
- Đun sôi dung dịch vài phút trước khi chuẩn độ nhằm tạo sự đông tụ tủa.
- Thêm dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước như nitro benzen để bao tủa lại bằng cách lắc thật mạnh dung dịch trước khi chuẩn độ.

### Kỹ thuật phân tích

- Hút 5 mL mẫu + 3 giọt  $\text{HNO}_3$  đđ + 10 mL  $\text{AgNO}_3$  0,1N + 3 giọt  $\text{Fe}^{3+}$ , lắc đều, làm 3 mẫu

trong 3 bình nón 250mL.

- Chuẩn độ bằng dung dịch KSCN 0,1N cho đến khi dung dịch có màu đỏ hung.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính hàm lượng (mg/L) NaCl có trong dung dịch mẫu ban đầu

### Tính toán

Từ kết quả chuẩn độ 3 mẫu, tính V bình của dung dịch KSCN là V

Số đương lượng của KSCN = Số đương lượng của  $\text{AgNO}_3$  dư = (C.V) KSCN

Số đương lượng của NaCl = Số đương lượng của  $\text{AgNO}_3$  phản ứng

Nên số đương lượng của NaCl = Số đương lượng của  $\text{AgNO}_3$  (ban đầu - dư)

$\Leftrightarrow$  khối lượng của NaCl có trong 5mL mẫu = (CV)  $\text{AgNO}_3$  bđ - (CV) KSCN chuẩn =  $10 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} - V_{\text{mL}} 0,1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} (10 - V) \text{ (g)} = 0,1 (10 - V) \text{ (mg)}$

Do đó, khối lượng NaCl có trong 1 L dung dịch NaCl là:

$$0,1 (10 - V) \cdot \frac{5}{1000} = 5(10 - V_{\text{mL}}) 10^{-4} \text{ (mg/L)}.$$

# THỰC HÀNH PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

## BÀI THỰC HÀNH ĐỊNH LƯỢNG ION CLO

### I. CHUẨN BỊ

- Hoá chất: Nitro benzen ; NaCl 0,05 N ; HNO<sub>3</sub> đđ ; Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 5%
- Chỉ thị: Hồ tinh bột 1 %; chỉ thị Cromat: K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 8% pha trong 100mL nước cất ; fluorescein 0.1% pha trong cồn.

### II. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CÁC DUNG DỊCH CHUẨN

#### Thí nghiệm 1

Dung dịch mẫu là dung dịch AgNO<sub>3</sub> (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước

- Hút 10 mL NaCl 0,05 N + 10 giọt chỉ thị Cromat + khoảng 20mL nước cất. Làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL
- Chuẩn độ bằng AgNO<sub>3</sub> cho đến khi tua có màu cam nhạt.
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính lại chính xác nồng độ dung dịch AgNO<sub>3</sub>

#### Thí nghiệm 2

Dung dịch mẫu là dung dịch KSCN (0,01N - 0,05N) được giáo viên pha trước, sinh viên không được biết trước.

- Hút 10 mL AgNO<sub>3</sub> (có nồng độ vừa được hiệu chỉnh ở trên) + 3giọt HNO<sub>3</sub> đậm đặc + 5 giọt Fe<sup>3+</sup>, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL (dung

- dịch sẽ có lợn cợn tủa trắng và vẫn đục nhẹ)
- Chuẩn độ bằng KSCN cho đến khi dung dịch có màu đỏ hung
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch KSCN

### III. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA NaCl TRONG MUỐI ĂN CÔNG NGHIỆP THEO PHƯƠNG PHÁP MOHR:

Mẫu là muối NaCl công nghiệp dạng tinh thể:

- Cân khoảng 0.2g mẫu muối, chuyển vào cốc thủy tinh loại 100mL, dùng nước nóng hòa tan, sau đó lọc cặn qua giấy lọc bằng xanh, dùng nước cất nóng rửa cho đến hết ion  $\text{Cl}^-$  (thử bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ )
- Dịch qua lọc và nước rửa tập trung vào bình định mức 100mL, để nguội và dùng nước cất định mức tới vạch. Dùng pipet lấy 3 mẫu cho vào 3 bình nón loại 250mL mỗi bình 5mL mẫu + 5 giọt chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , lắc đều.
- Chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0.05N (có hệ số hiệu chỉnh) tới khi dung dịch xuất hiện kết tủa đỏ gạch. Ghi thể tích Nitrat bạc đã tiêu tốn. Tính hàm lượng % NaCl trong mẫu ban đầu.

Dung dịch NaCl cần giữ lại để làm thí nghiệm sau.

### IV. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA NaCl TRONG MUỐI ĂN CÔNG NGHIỆP THEO PHƯƠNG PHÁP VOLHARD

Dung dịch mẫu là dung dịch NaCl (0,01N - 0,05N)

được HS - SV đã làm TN trên

### Thí nghiệm 1

- Hút 5 mL mẫu dung dịch muối ăn đã pha ở trên + 3 giọt  $\text{HNO}_3$  đậm đặc + 10 mL  $\text{AgNO}_3$  (đã được hiệu chỉnh ở trên) + 3 giọt  $\text{Fe}^{3+}$ , lắc đều, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn độ bằng KSCN (đã được hiệu chỉnh ở trên) cho đến khi dung dịch có màu đỏ hung
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính hàm lượng % NaCl có trong mẫu muối.

### Thí nghiệm 2

- Hút 5 mL mẫu + 1 giọt  $\text{HNO}_3$  đậm đặc + 10 mL  $\text{AgNO}_3$  (đã được hiệu chỉnh ở trên) + 3 giọt  $\text{Fe}^{3+}$  + 2 giọt Nitro benzen, lắc đều, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn độ bằng KSCN (đã được hiệu chỉnh ở trên) cho đến khi dung dịch có màu đỏ hung
- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch NaCl.

### Câu hỏi

1. So sánh kết quả tính toán nồng độ của NaCl trong 2 thí nghiệm trên?
2. Giải thích vai trò NitroBenzen?

### VI. ĐỊNH LƯỢNG HÀM LƯỢNG CỦA NaCl THEO PHƯƠNG PHÁP FAJANS

- Hút 25mL dung dịch mẫu + 5mL Fluorescein, làm 3 mẫu trong 3 bình nón 250mL.
- Chuẩn độ bằng dd  $\text{AgNO}_3$  thì dung dịch có kết tủa trắng  $\text{AgCl}$  nhuộm màu đỏ (khi cho  $\text{AgNO}_3$

vào thì dd bị đục, gần điểm tương đương AgCl kết tủa dần dần đông tụ lại lúc này ta phải lắc mạnh khi kết tủa nhuộm đỏ thì dừng lại).

- Từ thể tích đo được ở 3 mẫu, tính nồng độ dung dịch NaCl.

### Câu hỏi

1. So sánh kết quả ở 3 phương pháp Mohr, Volhard, Fajans. Có nhận xét gì về 3 phương pháp này?
2. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong thí nghiệm, và giải thích chúng?

### BÀI TẬP

1. Hoà tan 1(g) một loại quặng thành dung dịch (A) chứa  $\text{Fe}^{3+}$ . Hỏi cần dùng bao nhiêu mL dung dịch  $\text{NH}_3$  1,19% ( $d = 0,99 \text{ g/mL}$ ) để kết tủa hoàn toàn lượng  $\text{Fe}^{3+}$ . Biết trong quặng có chứa đến 10% Fe
2. Định lượng hàm lượng NaCl có trong muối ăn theo phương pháp Mohr: Cân 0,8849g muối ăn có độ tinh khiết 99,5 %, đem hoà tan bằng nước cất nóng đến khi thu được dung dịch 100 mL. Hút 5 mL dung dịch mẫu cho vào cốc tam giác cùng với 5 giọt hỗn hợp chỉ thị (gồm 4,2 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  + 0,7g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pha trong 100 mL nước cất) và thêm 3 giọt hồ tinh bột, rồi định mức đến 100mL. Tiến hành chuẩn độ bằng  $\text{AgNO}_3$  0,1N cho đến khi xuất hiện tủa có màu cam nhạt thì tốn hết 5,76mL dung dịch  $\text{AgNO}_3$ . Tính khối lượng NaCl có trong muối ăn ban đầu.



## CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG, NÂNG CAO

### Câu 1

Tính pH của các dung dịch sau:

- Metilamin 0.1M có  $pK_b = 3.36$
- Acid Lactic  $C_2H_5OCOOH$  0.2M và Kalilactat  $C_2H_5OCOOK$  0.2M có  $pK_a = 3.36$ .

### Câu 2

Tính độ tan của  $CaC_2O_4$  trong dung dịch  $(NH_4)_2C_2O_4$  0.5M so sánh với độ tan của nó trong nước. Biết  $T_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$

### Câu 3

Hòa tan 0.2486g  $K_2Cr_2O_7$  tinh khiết thành 500mL dung dịch chuẩn  $K_2Cr_2O_7$ . Hút 20.00mL dung dịch này, thêm một lượng nhất định HCl và KI thích hợp rồi chuẩn độ bằng 20.05mL  $Na_2S_2O_3$ . Tính nồng độ đương lượng của dung dịch  $Na_2S_2O_3$  và độ chuẩn của dung dịch đó ?

### Câu 4

Một mẫu Sud cân nặng 0.9210g, được pha loãng thành 250mL dung dịch. Hút ra 50mL dung dịch này đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0.1042N, thì thể tích HCl tiêu tốn là:

- Nếu dùng chỉ thị PP  $V_{HCl} = 20.50mL$
- Nếu dùng chỉ thị MO  $V_{HCl} = 21.30mL$

Xác định hàm lượng các thành phần trong mẫu ban đầu

### Câu 5

Nồng độ cân bằng của  $NH_3$  trong 100mL dung dịch chứa  $10^{-2}$  mol kết tủa AgCl phải là bao nhiêu để hoà tan

lượng kết tủa. Tích số tan của  $\text{AgCl}$   $T_{\text{AgCl}} = 10^{-9,75}$  và phức của  $\text{Ag}^+$  và  $\text{NH}_3$  có logarit hằng số bền tổng cộng lần lượt ở 2 nấc là 3,22 và 7,24.

### Câu 6

Đem chuẩn 50mL dung dịch  $\text{HCl}$  0,05M bằng  $V(\text{mL})$  dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M:

- Tính giá trị pH của dung dịch chuẩn được khi  $V(\text{mL})$  lần lượt là: 0 - 10 - 20 - 24,9 - 25 - 25,1 - 26 - 30 (mL)
- Vẽ đường chuẩn độ (pH -  $V_{\text{mL}}$  dung dịch  $\text{NaOH}$ ) ứng với các giá trị pH vừa tìm được ở câu a.
- Xác định bước nhảy chuẩn độ với sai số 0,2%.

## GIỚI THIỆU MỘT SỐ ĐỀ THI - ĐỀ KIỂM TRA

Thời gian làm bài: 90 phút

### ĐỀ SỐ 01

#### Câu 1: 2 điểm

Tính pH của dung dịch sau khi trộn như sau:

- Trộn 29.90mL dung dịch axit pyridinecarboxylic có nồng độ 0.020M với 20.00mL dung dịch  $\text{KOH}$  có nồng độ 0.023M.
- Trộn 29.90mL dung dịch axit pyridinecarboxylic có nồng độ 0.020M với 26.00mL dung dịch  $\text{KOH}$  có nồng độ 0.023M.

Biết axit pyridinecarboxylic ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ ) có hằng số ion hóa  $K=5 \cdot 10^{-6}$ .

**Câu 2: 1 điểm**

Anh (chị) hãy tính lượng hóa chất cần thiết để pha các dung dịch sau đây

- 1L dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  50ppm
- 500mL dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  0.1N (dùng làm chất chuẩn cho phản ứng oxy hóa khử)

Biết rằng các dung dịch trên được pha từ  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rắn có độ tinh khiết 99.8%. Cho biết N=14; H=1; Fe=56; S=32; O=16.

**Câu 3: 2 điểm**

Để xác định hàm lượng của  $\text{CaCO}_3$  trong mẫu đá vôi người ta làm như sau:

- Cân chén cân đã sấy khô thì được khối lượng là: 23.1024g
- Cân cả chén cân và mẫu thì được: 23.4560g
- Hòa tan thành dung dịch và kết tủa ion  $\text{Ca}^{2+}$  dưới dạng  $\text{CaC}_2\text{O}_4$
- Lọc, rửa và nung ở  $500^\circ\text{C}$  đến khối lượng không đổi
- Sau khi nung xong cân cả chén và mẫu thì được 23.2260g

Hỏi trong mẫu đá vôi có bao nhiêu % là  $\text{CaCO}_3$ ? Cho Ca=40; C=12; O=16.

**Câu 4: 3 điểm**

Chuẩn 10mL HCl 0.1M bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ

- Tính khoảng bước nhảy pH của phép chuẩn ứng với thể tích của chất chuẩn là 9.99mL và

10.01mL?

- b. Chọn chất chỉ thị nào trong số các chỉ thị sau đây với sai số không quá 0.1%: phenolphthalein ( $pT=9$ ); metyl đỏ ( $pT=5$ ); metyl cam ( $pT=4$ ). Tính sai số chỉ thị khi sử dụng chất chỉ thị đã chọn?
- c. Nếu tiến trình chuẩn độ chuẩn được 7mL HCl thì pH của dung dịch trong bình chuẩn lúc này là bao nhiêu?

### **Câu 5: 3 điểm**

Để định phân Fe(III) và Al(III) trong cùng một hỗn hợp, người ta làm như sau: Lấy 50.00mL hỗn hợp mẫu đem ở pH=2 rồi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0.04016M với chỉ thị sunfosalixilic thì hết 29.61mL. Tiếp theo, thêm vào dung dịch 50.00mL dung dịch EDTA trên, đun nóng đem ở pH=5 rồi chuẩn độ bằng dung dịch  $Zn^{2+}$  0.03228M với chỉ thị xyleneol da cam thì hết 19.03mL.

- a. Giải thích và viết các phản ứng xảy ra?
- b. Tính nồng độ mol/L của mỗi ion có trong dung dịch mẫu ban đầu?

## **ĐỀ SỐ 02**

### **Câu 1: 2 điểm**

Tính thế oxy hóa khử tiêu chuẩn điều kiện ( $E^0$ ) của cặp  $Cu^{2+}/Cu^+$  khi cho lượng KI dư kết tủa với  $Cu^+$  để tạo thành CuI. Biết tích số tan của CuI là  $10^{-12}$ , thế oxy hóa chuẩn của cặp  $Cu^{2+}/Cu^+$  là 0.170V.

### **Câu 2: 1 điểm**

Anh (chị) hãy tính lượng hóa chất cần thiết để pha

các dung dịch sau đây

- 1L dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0.1N (pha để xác định chất khử trong môi trường axit)
- 500mL dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  5%

Biết rằng các dung dịch trên được pha từ  $K_2Cr_2O_7$  rắn có độ tinh khiết 99.8%. Cho biết O=16; K=39; Cr=52.

**Câu 3: 2 điểm**

Để xác định hàm lượng MgO trong mẫu xi măng, người ta cân 2.0132g mẫu, đem phân hủy thành dung dịch rồi định mức thành 250mL. Lấy 25mL dung dịch trên kết tủa ion  $Mg^{2+}$  dưới dạng  $MgNH_4PO_4$ . Sau khi lọc, rửa và nung ở nhiệt độ thích hợp đến khối lượng không đổi thì cân được 0.1278g  $Mg_2P_2O_7$ . Tính hàm lượng % MgO có trong mẫu? Cho biết: Mg=27; P=31; O=16; N=14; H=1.

**Câu 4: 3 điểm**

Chuẩn 10mL HCl 0.01M bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ

- Tính pH và vẽ đường định phân tại các điểm khi thể tích chất chuẩn HCl là: 0.00mL; 5.00mL; 9.00mL; 9.99mL; 10.00mL; 10.01mL; 12.00mL; 15.00mL.
- Chọn chất chỉ thị nào trong số các chỉ thị sau đây (pT=9; pT=6.5; pT=5; pT=4) với sai số không quá 0.1%.
- Nếu tiến trình chuẩn độ chuẩn được 19.00mL HCl thì pH của dung dịch trong bình chuẩn lúc này là bao nhiêu?

**Câu 5: 2 điểm**

Có 100mL dung dịch hỗn hợp  $Fe^{3+}$  và  $TiO^{2+}$ , người ta

làm thí nghiệm như sau:

- Lấy ra 25mL dung dịch hỗn hợp trên cho qua cột khử Ag để khử  $\text{Fe}^{3+}$  xuống  $\text{Fe}^{2+}$  rồi chuẩn lượng  $\text{Fe}^{2+}$  sinh ra bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.05N trong môi trường axit thì hết 25.50mL
  - Cũng lấy ra 25mL hỗn hợp trên cho qua cột khử Zn để khử  $\text{Fe}^{3+}$  xuống  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{TiO}^{2+}$  xuống  $\text{Ti}^{3+}$ , dung dịch qua khỏi cột cũng được chuẩn như trên và tốn hết 40.25mL dung dịch chuẩn  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.05N.
- a. Viết các phản ứng xảy ra trong quá trình phân tích trên?
  - b. Tính số mg sắt và titan có trong dung dịch ban đầu?

### **ĐỀ SỐ 03**

#### **Câu 1: 2 điểm**

Tính độ tan của  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{CaSO}_4$  trong hai trường hợp sau

- a. Trong nước nguyên chất
- b. Trong dung dịch có chứa 0.01M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Biết tích số tan của  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{CaSO}_4$  lần lượt là:

$$10^{-10} \text{ và } 10^{-5}.$$

#### **Câu 2: 1 điểm**

Anh (chị) hãy tính lượng hóa chất cần thiết để pha các dung dịch sau đây

- a. 1L dung dịch EDTA 0.1N
- b. 500mL dung dịch EDTA 0.1M

Biết rằng các dung dịch trên được pha từ  $\text{Na}_2\text{Y}$  rắn có độ tinh khiết 99.8%. Cho biết khối lượng phân tử của  $\text{Na}_2\text{Y}$  là 372.24.

**Câu 3: 2 điểm**

Để xác định hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu gang, người ta cân 1.0000g mẫu hòa tan bằng dung dịch HCl dòng khí  $\text{H}_2\text{S}$  sinh ra được dẫn vào dung dịch chứa muối cadimi thu được kết tủa dưới dạng CdS, sau đó đem chế hóa kết tủa CdS bằng dung dịch  $\text{CuSO}_4$  để chuyển hoàn toàn kết tủa dưới dạng CuS. Lọc, rửa và nung đến khối lượng không đổi thì thu được 0.0872g. Tính % khối lượng lưu huỳnh có trong mẫu gang.

**Câu 4: 3 điểm**

Chuẩn 10mL NaOH 0.1M bằng dung dịch HCl có cùng nồng độ

- Tính khoảng bước nhảy pH của phép chuẩn ứng với thể tích của chất chuẩn là 9.99mL và 10.01mL?
- Chọn chất chỉ thị nào trong số các chỉ thị sau đây với sai số không quá 0.1%: phenolphtalein (pT=9); metyl đỏ (pT=5); metyl cam (pT=4). Tính sai số chỉ thị khi sử dụng chất chỉ thị đã chọn?
- Nếu tiến trình chuẩn độ chuẩn dừng ở pH=12 thì phải thêm bao nhiêu mL dung dịch chuẩn HCl nữa thì đạt điểm tương đương?

**Câu 5: 2 điểm**

Cân 1.2500g một axit yếu HA, hòa tan thành 50.00mL dung dịch. Dùng dung dịch chuẩn NaOH 0.0900M để chuẩn độ dung dịch axit HA đó. Biết rằng khi

thêm vào 8.24mL NaOH thì pH=4.30 và khi thêm 41.20mL thì đạt điểm tương đương.

- Tính khối lượng phân tử của HA
- Tính hằng số phân ly của axit HA
- Tính pH ở điểm tương đương của quá trình chuẩn độ

## **ĐỀ SỐ 04**

### **Câu 1: 2 điểm**

Một dung dịch chứa đồng thời các ion sau:  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , hãy:

- Vẽ sơ đồ dạng nhánh cây để phân tích hệ thống các ion này.
- Viết các phương trình phản ứng minh họa các hiện tượng đã nêu.

### **CÂU 2: (2 điểm)**

- Tính khối lượng tinh thể rắn  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$  ( $M=392$  đvC) 98% cần cân theo lý thuyết để pha được 200(mL) dung dịch  $(SO_4^{2-})$  10ppm (khối lượng riêng là  $d=1,02$  g/mL). Giả sử trong dung dịch điện ly hoàn toàn và không có các quá trình khác
- Pha 200(mL) dung dịch  $KMnO_4$  0,05N từ tinh thể rắn  $KMnO_4$  ( $M=158$  đvC) có độ tinh khiết (97%).

### **CÂU 3: 2 điểm**

Để xác định hàm lượng  $Al^{3+}$  có trong một mẫu quặng Boxit, người ta tiến hành phương pháp phân tích



khối lượng  $m_0(g)$  mẫu đó, và chuyển về dạng  $Al(OH)_3$ , sau đó nung thành  $Al_2O_3$  nặng  $m_1(g)$ , thì qua 5 lần thí nghiệm được các giá trị cân như sau:

STN	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	0,5124	0,5001	0,5204	0,5099	0,5112
$m_1(g)$	0,4981	0,4882	0,4996	0,4788	0,5019

Qua 5 lần thí nghiệm trên, tìm hàm lượng % của  $Al^{3+}$  có trong quặng, biết với xác suất tin cậy 0,95 thì:

STN (n=)	4	5	6	7
t	3,18	2,78	2,57	2,45
Q	0,77	0,64	0,56	0,51

#### Câu 4: 2 điểm

Thiết lập công thức tính thế điện cực E (v) khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $Fe^{2+}$   $C_0^N$  bằng V (mL) dung dịch  $Ce^{4+}$   $C^N$  trong các trường hợp sau:

- Tổng quát khi chuẩn độ
- Trước xa điểm tương đương
- Tại điểm tương đương
- Sau xa điểm tương đương

Biết  $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,68$  (v),  $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1,44$ (v)

#### Câu 5: 2 điểm

Cho 50mL dung dịch  $CH_3COOH$  0,1M được chuẩn bởi V (mL) dung dịch  $NaOH$  0,1M

- Hãy xác định pH của dung dịch thu được khi chuẩn dung dịch  $NaOH$  với  $V = 0 - 25 - 49 -$

49,9 - 50 - 50,1 - 60 (mL), biết  $pK_a = 10^{-4,75}$

- b) Khi chuẩn với  $V(\text{NaOH}) = 49,9$  (mL) thì sai số phép chuẩn là bao nhiêu?
- c) Tính sai số cho từng chỉ thị sau, từ đó nhận ra để phép chuẩn được chính xác, thì trong các chỉ thị sau, chỉ thị nào nên được sử dụng ?

Chất chỉ thị	Khoảng pH	Sự biến đổi màu	
		Dạng acid	Dạng baz
Metyl vàng	2,9 - 4,0	Đỏ	Vàng
BromCresol lục	3,8 - 5,4	Vàng	Xanh biển
Clo phenol đỏ	4,8 - 6,4	Vàng	Đỏ
Alizarin	10 - 12	Vàng	Tím

## ĐỀ SỐ 05

### Câu 1: 2 điểm

Một dung dịch chứa đồng thời các ion sau:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , hãy:

- Vẽ sơ đồ dạng nhánh cây để phân tích hệ thống các ion này.
- Viết các phương trình phản ứng minh họa các hiện tượng đã nêu.

### Câu 2: 2 điểm

- Pha 1(L) dung dịch  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  200ppm ( $d = 1,12$  g/mL) từ dung dịch  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  1% ( $d_0 = 1,24$ g/mL)
- Tính khối lượng tinh thể rắn

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $M=572$  đvC) 97% để pha được 200(mL) dung dịch ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 10ppm (khối lượng riêng là  $d=1,02$  g/mL). Giả sử trong dung dịch điện ly hoàn toàn và không có các quá trình khác

**Câu 3: 2 điểm**

Để xác định hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$  có trong một mẫu quặng Pyrit, người ta tiến hành phương pháp phân tích khối lượng  $m_0$ (g) mẫu đó, và chuyển về dạng  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sau đó nung thành  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nặng  $m_1$ (g), thì qua 5 lần thí nghiệm được các giá trị cân như sau:

STN	1	2	3	4	5
$m_0$ (g)	0,5124	0,5001	0,5204	0,5099	0,5112
$m_1$ (g)	0,4981	0,4882	0,4996	0,4788	0,5019

Qua 5 lần thí nghiệm trên, tìm hàm lượng % của  $\text{Al}^{3+}$  có trong quặng, biết với xác suất tin cậy 0,95 thì:

STN (n= )	4	5	6	7
t	3,18	2,78	2,57	2,45
Q	0,77	0,64	0,56	0,51

**Câu 4: 2 điểm**

Thiết lập công thức tính pMg khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$   $C_0^N$  bằng  $V$  (mL) dung dịch EDTA  $C^N$  trong các trường hợp sau:

- a) Tổng quát khi chuẩn độ
- b) Trước xa điểm tương đương
- c) Tại điểm tương đương
- d) Sau xa điểm tương đương

Giả sử rằng Mg có khả năng tạo phức với EDTA và

hydroxyt, EDTA là acid đa chức phân ly bốn nấc, hằng số bền điều kiện của phức giữa M và EDTA lớn.

**Câu 5: 2 điểm**

Cho 50mL dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 0,001M được chuẩn bởi V (mL) dung dịch NaOH 0,001M

- a) Hãy xác định pH của dung dịch thu được khi chuẩn dung dịch NaOH với V = 0 – 25 – 49 – 49,9 - 50 – 50,1 – 60 (mL), biết  $pK_a = 10^{-4,75}$
- b) Khi chuẩn với V(NaOH) = 49,9 (mL) thì sai số phép chuẩn là bao nhiêu?
- c) Tính sai số cho từng chỉ thị sau, từ đó nhận ra để phép chuẩn được chính xác, thì trong các chỉ thị sau, chỉ thị nào nên được sử dụng?

Chất chỉ thị	Khoảng pH	Sự biến đổi màu	
		Dạng acid	Dạng baz
Metyl vàng	2,9 – 4,0	Đỏ	Vàng
BromCresol lục	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh biển
Clo phenol đỏ	4,8 – 6,4	Vàng	Đỏ
Alizarin	10 – 12	Vàng	Tím

**ĐỀ SỐ 06**

**CÂU 1: 2 điểm**

Một dung dịch chứa đồng thời các ion sau: Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, hãy:

- a. Vẽ sơ đồ dạng nhánh cây để phân tích hệ thống các ion này.
- b. Viết các phương trình phản ứng minh họa các hiện tượng đã nêu.

**CÂU 2: 2 điểm**

1. Pha 500(mL) dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  20ppm ( $d=1,12$  g/mL) từ dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  5% ( $d=1,24$ g/mL)
2. Tính khối lượng tinh thể rắn  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 16H_2O$  ( $M=572$  đvC) 97% để pha được 200(mL) dung dịch  $(NH_4^+)$  10ppm (khối lượng riêng là  $d=1,02$  g/mL). Giả sử trong dung dịch điện ly hoàn toàn và không có các quá trình khác

**Câu 3: 2 điểm**

Hút 5 mL dung dịch mẫu  $Al^{3+}$   $C_x$  (chỉnh mẫu về pH = 5 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào) + 5mL đệm pH = 5,5 + 10 mL dung dịch EDTA 0,1N+ 3 giọt chỉ thị axit Sunfosalicilic, làm 5 mẫu trong 5 bình nón 250mL

Chuẩn độ bằng dung dịch  $Fe^{3+}$  0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang nâu thì đo được thể tích dung dịch  $Fe^{3+}$  là  $V_0$ (mL), theo kết quả:

Mẫu số	1	2	3	4	5
$V_0$ (mL)	9,8	9,7	9,7	9,6	9,8

Với độ tin cậy 95% hãy tính nồng độ  $C_x$  của ion  $Al^{3+}$  có trong mẫu ban đầu.

Số thí nghiệm	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23
Q	1,22	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Giả sử các dung dịch đều có khối lượng riêng  $d = 1$  g/mL

#### Câu 4: 2 điểm

Thiết lập công thức tính  $pAg$  khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $Cl^- C_0^N$  bằng  $V$ (mL) dung dịch  $Ag^+ C^N$  trong các trường hợp sau:

- Tổng quát khi chuẩn độ
- Trước xa điểm tương đương
- Tại điểm tương đương
- Sau xa điểm tương đương

#### Câu 5: 2 điểm

Cân 0,1982 (g)  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  ( $p = 98\%$ ), cho vào chén nung, thêm 3mL HCl 1:1 + 40mL nước cất + 2 giọt MR 0,1% + 15mL  $(NH_4)_2HPO_4$  0,1N. Đun nhẹ dung dịch ở 40-45 °C. Thêm 2mL  $NH_3$  đặc cho đến khi dung dịch hóa vàng. Để nguội hẳn thêm tiếp 5mL  $NH_3$  đặc. Đun cách thủy 30 phút. Tiến hành lọc nóng qua giấy lọc băng xanh với kỹ thuật lọc gạn (bằng cách dùng dung dịch  $NH_3$  1:10

rửa kết tủa cho đến hết ion  $\text{Cl}^-$ , thử bằng  $\text{AgNO}_3$ ). Tiếp tục rửa kết tủa 2 lần, mỗi lần 5mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,05N. Chuyển giấy lọc chứa kết tủa vào chén nung, tro hóa chén mẫu trên bếp điện đến khi giấy lọc hóa đen, chuyển vào lò nung đã chỉnh tới nhiệt độ  $850^\circ\text{C}$ , nung khoảng 40 phút (tới khi kết tủa trắng), lấy ra để bình hút ẩm 5 phút, cân được phần rắn là 0,0725(g).

- a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- b) Cho biết vai trò của  $\text{HCl}$  1:1, MR,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_3$
- b) Tính hàm lượng của  $\text{MgSO}_4$  có trong mẫu.

**ĐỀ TRẮC NGHIỆM**  
**MÔN: HOÁ HỌC PHÂN TÍCH**

Sinh viên đọc kỹ nội dung câu hỏi trong cột (2) rồi chọn các câu trong cột (3) để ghi vào cột (4) ngay ở dòng đầu tiên của cột này (chú ý không đánh chéo hay tô đậm sự lựa chọn ở cột 3)

STT (1)	NỘI DUNG (2)	LỰA CHỌN (3)	ĐS (4)
1	<p>Để pha chế 100mL dung dịch <math>C_2H_2O_4</math> 0,1M, thì + Cân bao nhiêu gam lượng tinh thể <math>C_2H_2O_4 \cdot 7H_2O</math>. Cân bao nhiêu gam lượng dung dịch <math>C_2H_2O_4</math> 20%( <math>d= 1,24g/mL</math>)</p>	<p>a) 2,16 (g) và 4,5(g) b) 2,16 (g) và 5,5(g) c) 3,16 (g) và 4,5(g) d) 3,16 (g) và 5,5(g)</p>	
2	<p>Cần bao nhiêu (g) muối <math>(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O</math> (<math>M=392,14</math>) 98% theo lý thuyết để pha thành 80(g) dung dịch muối <math>(NH_4)_2Fe(SO_4)_2</math> 5%. Tính khối lượng tinh thể <math>KMnO_4</math> 98% theo lý thuyết để pha 500mL dung dịch <math>KMnO_4</math> 0,05N.</p>	<p>a) 83,370(g) và 0,1344(g) b) 83,363(g) và 0,1344(g) c) 83,363(g) và 0,1340(g) d) 83,360(g) và 0,1344(g)</p>	



3	<p>Tính thể tích nước cất cần pha vào:</p> <p>a. 100mL dung dịch HCl 20% (d= 1,1g/mL) để thu được dung dịch có nồng độ 5%</p> <p>b. 100g dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% (d= 1,12g/mL) để thu được dung dịch có nồng độ 5%</p> <p>c. 100g dung dịch NH<sub>3</sub> 2M (có d = 1,14g/mL) để thu được dung dịch có nồng độ 1,5M</p>	<p>a) 300(mL) – 300(mL) - 29,24(mL)</p> <p>b) 300(mL) – 330(mL) - 29,24(mL)</p> <p>c) 330(mL) – 300(mL) - 29,20(mL)</p> <p>d) 330(mL) – 300(mL) - 29,24(mL)</p>	
4	<p>Hoà tan 0,2g quặng thành dung dịch (A) chứa Fe<sup>3+</sup>. Hỏi cần phải dùng bao nhiêu mL dung dịch NH<sub>3</sub> 1,89% (d = 0,99g/mL) để kết tủa hoàn toàn Fe<sup>3+</sup>. Biết trong quặng có chứa đến 30% Fe</p>	<p>a) 2,90 (mL)</p> <p>b) 3,00 (mL)</p> <p>c) 2,82 (mL)</p> <p>d) 2,92 (mL)</p>	

5	<p>Từ 0,4154g đá vôi có hàm lượng CaO là 43%, được chuyển hoá thành 250mL, rồi làm kết tủa hoàn toàn lượng <math>\text{Ca}^{2+}</math> bằng m(g) dung dịch <math>(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4</math> 4%. Biết tích số tan của <math>\text{CaC}_2\text{O}_4</math> là <math>1,78 \cdot 10^{-9}</math>. Tìm m, nếu lượng <math>\text{Ca}^{2+}</math> coi như kết tủa hoàn toàn nếu trong dung dịch hàm lượng <math>[\text{CaC}_2\text{O}_4] \leq 10^{-4}</math> g/L</p>	<p>a) 11,635 (g) b) 11,640 (g) c) 11,645 (g) d) 11,655 (g)</p>	
6	<p>Tính pH dung dịch thu được khi pha trộn 100 mL NaOH 0,1 N và 50 mL <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 0,1 N (<math>K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}</math>)</p> <p>Tính pH dung dịch thu được khi pha trộn 100 mL HCl 0,1 N và 100 mL NaOH 0,1 N và 100mL <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> 0, 2M</p>	<p>a) 12,63 - 5 b) 12,73 - 6 c) 12,83 - 7 d) 12,93 - 8</p>	
7	<p>Tính pH dung dịch thu được khi pha trộn 100 mL HCl 0,1 N và 100 mL NaOH 0,1 N và 50mL <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></p>	<p>a) 7 - 9,70 b) 7 - 9,72 c) 7 - 9,74 d) 8 - 9,72</p>	

	Tính pH hỗn hợp 50 mL NaOH 0,1 N và 150 mL NH <sub>4</sub> OH 0,1 N		
8	Tính hằng số cân bằng của dung dịch sau: Dung dịch NH <sub>3</sub> 0,1M có $\alpha = 1,35\%$ Dung dịch CCl <sub>3</sub> COOH 10 <sup>-3</sup> M có $\alpha = 54\%$	a) $1,35 \cdot 10^{-5} - 54 \cdot 10^{-6}$ b) $1,35 \cdot 10^{-6} - 54 \cdot 10^{-7}$ c) $1,35 \cdot 10^{-5} - 54 \cdot 10^{-7}$ d) $1,35 \cdot 10^{-4} - 54 \cdot 10^{-7}$	
9	Tính nồng độ [H <sup>+</sup> ] của các dung dịch sau: Dung dịch HCl 5.10 <sup>-4</sup> M Dung dịch CH <sub>3</sub> COONa 10 <sup>-2</sup> M (có pK <sub>a</sub> = 4,75)	a) 3,4 - 8,40 b) 3,3 - 8,38 c) 3,2 - 8,40 d) 3,1 - 8,38	
10	Tính nồng độ [H <sup>+</sup> ] khi pha trộn các dung dịch sau: Dung dịch CH <sub>3</sub> COOH 0,1M và dung dịch CH <sub>3</sub> COONa 0,2M 100mL dung dịch CH <sub>3</sub> COOH 0,1M và 50mL dung dịch CH <sub>3</sub> COONa 0,2M Dung dịch NH <sub>3</sub> 0,1M + dung dịch NH <sub>4</sub> Cl 0,2M 50mL dung dịch NH <sub>3</sub>	a) 5,04 - 4,70 - 8,90 - 8,60 b) 5,05 - 4,75 - 8,95 - 8,65 c) 5,06 - 4,80 - 8,96 - 8,70 d) 5,07 - 4,75 - 8,90 - 8,75	

	0,1M + 100mL dung dịch NH <sub>4</sub> Cl 0,2M		
11	<p>Dung dịch A là dung dịch HIO<sub>3</sub> 0,01N (pK<sub>a</sub> = 0,79)  Tính pH của dung dịch A.  Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch HCl 10<sup>-4</sup> N.  Tính pH của dung dịch tạo thành  Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch NaOH 10<sup>-1</sup> N. Tính pH của dung dịch tạo thành:  Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch NaOH 10<sup>-3</sup> N. Tính pH của dung dịch tạo thành.</p>	<p>a) 2,02 - 2,48  - 12,8 - 2,60  b) 2,04 - 2,47  - 12,8 - 2,58  c) 2,03 - 2,47 -  12,7 - 2,58  d) 2,02 - 2,47  - 12,8 - 2,58</p>	
12	<p>Dung dịch A là dung dịch HClO<sub>2</sub> 0,01N (pK<sub>a</sub> = 1,97)  Tính độ điện ly α dung dịch A.  Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch HCl 10<sup>-4</sup> N.</p>	<p>a) 62,9% - 2,56  - 12,5 - 2,67  b) 63,0% - 2,50  - 12,8 - 2,67  c) 62,0% - 2,50  - 12,5 - 2,67  d) 62,9% -</p>	

	<p>Tính pH của dung dịch tạo thành</p> <p>Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch NaOH <math>10^{-1}</math> N. Tính pH của dung dịch tạo thành</p> <p>Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch NaOH <math>10^{-3}</math> N. Tính pH của dung dịch tạo thành.</p>	<p>2,56 - 12,8 - 2,67</p>	
13	<p>Dung dịch A là dung dịch HSCN 0,01N (<math>pK_a = 0,6</math>)</p> <p>Tính độ điện ly <math>\alpha</math> và pH của dung dịch A.</p> <p>Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch HCl <math>10^{-4}</math> N. Tính pH của dung dịch tạo thành</p> <p>Hút chính xác 10 mL dung dịch A cho vào 20 mL dung dịch NaOH <math>10^{-1}</math> N. Tính pH của dung dịch tạo thành</p>	<p>a) 96,3% - 2,016 - 2,47 - 12,8</p> <p>b) 96,3% - 2,010 - 2,40 - 12,7</p> <p>c) 96,0% - 2,016 - 2,40 - 12,6</p> <p>d) 96,0% - 2,010 - 2,47 - 12,5</p>	
14	<p>Trong bình định mức 100mL dung dịch CH<sub>3</sub></p>	<p>a) 126,67mL - 2,49 - 3,61</p>	

	<p>COOH 20% ( d = 1,1g/mL), <math>pK_a = 4,75</math>  Hút chính xác 20 mL dung dịch CH<sub>3</sub> COOH trên, rồi pha với V mL H<sub>2</sub>O thì thu được dung dịch mới có nồng độ 0,5M. Tính V.</p> <p>Hút chính xác 20 mL dung dịch CH<sub>3</sub> COOH trên rồi pha với 80 mL dung dịch CH<sub>3</sub>COONa 10<sup>-3</sup> M thì dung dịch mới có pH là bao nhiêu ?</p> <p>Hút chính xác 20 mL dung dịch CH<sub>3</sub> COOH trên rồi pha với 80 mL H<sub>2</sub>O vào trong cùng một bình erlen khác, sau đó đem chuẩn với 10 mL dung dịch NaOH 0,5N thì tại điểm cân bằng dung dịch được chuẩn có pH là bao nhiêu?</p>	<p>b) 126,67mL - 2,49 - 3,60  c) 126,60mL - 2,50 - 3,60  d) 126,60mL - 2,50 - 3,61</p>	
15	<p>Trong bình định mức 100mL dung dịch CH<sub>3</sub> COOH 20% ( d = 1,1g/mL), <math>pK_a = 4,75</math></p>	<p>a) 20mL - 2,63 - 3,90  b) 20mL - 2,64 - 3,89</p>	

	<p>a) Hút chính xác 20 mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> trên, rồi pha với V mL <math>\text{H}_2\text{O}</math> thì thu được dung dịch mới có nồng độ 0,5M. Tính V.</p> <p>b) Hút chính xác 20 mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> trên rồi pha với 80 mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COONa } 10^{-3} \text{ M}</math> thì dung dịch mới có pH là bao nhiêu ?</p> <p>c) Hút chính xác 20 mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> trên rồi pha với 80 mL <math>\text{H}_2\text{O}</math> vào trong cùng một bình erlen khác, sau đó đem chuẩn với 10 mL dung dịch <math>\text{NaOH } 0,5\text{N}</math> thì tại điểm cân bằng dung dịch được chuẩn có pH là bao nhiêu?</p>	<p>c) 200mL - 2,65 - 3,89</p> <p>d) 200mL - 2,66 - 3,89</p>	
16	Bằng phương pháp giải chính xác, hãy xác định	a) 11,12 - 10,62 - 2,87 -	

	<p>pH của các dung dịch sau (tính đến 2 giá trị sau dấu p hẩy):</p> <p>100mL dung dịch <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 0,1N (<math>\text{pK}_b = 4,75</math>)</p> <p>100mL dung dịch <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 0,01N (<math>\text{pK}_b = 4,75</math>)</p> <p>100mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> 0,1N (<math>\text{pK}_a = 4,75</math>)</p> <p>100mL dung dịch <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> 0,01N (<math>\text{pK}_a = 4,75</math>)</p> <p>100mL dung dịch <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> 0,1N <math>\text{pK}_a = 9,24</math>)</p>	<p>3,38 - 5,12</p> <p>b) 11,12 - 10,72 - 2,90 -</p> <p>3,38 - 5,10</p> <p>c) 11,10 - 10,72 - 2,87 - 3,40 - 5,10</p> <p>d) 11,10 - 10,62 - 2,90 - 3,40 - 5,12</p>	
17	<p>Bằng phương pháp giải chính xác, hãy xác định pH của các dung dịch thu được sau khi pha trộn (tính đến 2 giá trị sau dấu p hẩy):</p> <p>Trộn 100 mL <math>\text{NaOH}</math> 0,1 N và 50 mL <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 0,1 N (<math>\text{pK}_b = 4,75</math>)</p> <p>Trộn 100 mL <math>\text{NaOH}</math> 0,01 N và 50 mL <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 0,01 N (<math>\text{pK}_b = 4,75</math>)</p> <p>Trộn 100 mL <math>\text{NaOH}</math> 0,01</p>	<p>a) 9,00 - 8,95 - 9,95 - 9,72 - 10,65</p> <p>b) 9,00 - 9,00 - 9,95 - 9,72 - 10,95</p> <p>c) 8,95 - 9,00 - 9,95 - 9,72 - 10,95</p> <p>d) 8,95 - 8,95 - 9,95 - 9,72 - 10,65</p>	



	<p>N và 50 mL NH<sub>4</sub>OH 0,1 N (pK<sub>b</sub> =4,75)</p> <p>Trộn 50 mL NaOH 0,1 N và 150 mL NH<sub>4</sub>OH 0,1 N (pK<sub>b</sub> =4,75)</p> <p>Trộn 50 mL NaOH 0,01 N và 150 mL NH<sub>4</sub>OH 0,1 N (pK<sub>b</sub> =4,75)</p>		
18	<p>Trong dung dịch chứa các anion: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Khi cho ion Ca<sup>2+</sup> vào thì kết tủa nào tạo trước? biết tích số tan của các tủa:</p> <p><math>T_{CaC_2O_4} = 3,8 \cdot 10^{-9}</math></p> <p><math>T_{CaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}</math></p> <p><math>T_{CaSO_4} = 6,26 \cdot 10^{-5}</math></p>	<p>Thứ tự xuất hiện tủa sẽ là:</p> <p>a) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CaCO<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub></p> <p>b) CaCO<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> - CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>c) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CaSO<sub>4</sub> - CaCO<sub>3</sub></p> <p>d) CaCO<sub>3</sub> - CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CaSO<sub>4</sub>.</p>	
19	<p>Cho 2 cặp oxy hoá khử [MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> / Mn<sup>2+</sup>] và [ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (H<sup>+</sup>) / Cl<sup>-</sup>] có E<sup>0</sup> lần lượt là 1,51(v) và 1,45(v). Xác định hằng số cân bằng của phản ứng này ở pH =</p>	<p>a) 10<sup>-30,5</sup></p> <p>b) 10<sup>-10,5</sup></p> <p>c) 10<sup>20,5</sup></p> <p>d) 10<sup>30,5</sup></p>	

	0.		
20	Cho miếng đồng kim loại vào dung dịch $\text{AgNO}_3$ 0,01M. Tính nồng độ ion $\text{Cu}^{2+}$ trong dung dịch tạo thành. Biết $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34(\text{v})$ và $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8(\text{v})$	a) $2,071 \cdot 10^{-3}$ M b) $2,0 \cdot 10^{-3}$ M c) $2,01 \cdot 10^{-3}$ M d) $2,071 \cdot 10^{-2}$ M	
21	Tính hàm lượng % P và $\text{P}_2\text{O}_5$ trong một 5(g) mẫu phân, khi đem kết tủa P dưới dạng $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , rồi nung ở nhiệt độ $650^\circ\text{C}$ , thu được 1,235(g) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .	a) 6,8987(g)-15,7981(g) b) 6,8990(g)-15,7981(g) c) 6,8990(g)-15,7980(g) d) 6,8987(g)-15,7980(g)	
22	Hoà tan 1(g) một loại quặng thành dung dịch (A) chứa $\text{Fe}^{3+}$ . Hỏi cần dùng bao nhiêu mL dung dịch $\text{NH}_3$ 1,19% ( $d = 0,99$ g/mL) để kết tủa hoàn toàn lượng $\text{Fe}^{3+}$ . Biết trong quặng có chứa đến 10% Fe	a) 7,73(mL) b) 7,83(mL) c) 7,93(mL) d) 7,70(mL)	
23	Lượng K trong một loại phân được chuyển từ	a) 1,000(g) b) 0,007(g)	

	dạng $K_2O$ thành $KClO_4$ . Hỏi khối lượng phân là bao nhiêu để % $K_2O$ thu được gấp 100 lần khối lượng dạng cân $KClO_4$	c) 0,008(g) d) 0,009(g)	
24	Đem chuẩn 50mL dung dịch HCl 0,05M bằng V(mL) dung dịch NaOH 0,1M: Tính giá trị pH của dung dịch chuẩn được khi V(mL) lần lượt là: 0 - 20 - 24,9 - 25,1 (mL)	a) 1,3 - 2,15 - 3,90 - 10,12 b) 1,3 - 2,2 - 3,90 - 10,12 c) 1,3 - 2,2 - 3,87 - 10,12 d) 1,3 - 2,15 - 3,87 - 10,12	
25	Đem chuẩn 50mL dung dịch HCl 0,05M bằng V(mL) dung dịch NaOH 0,1M: Xác định bước nhảy chuẩn độ với sai số 0,2%.	a) $3,176 \div 10,824$ b) $4,176 \div 10,824$ c) $3,176 \div 9,824$ d) $4,176 \div 9,824$	
26	Tính thế oxy hóa khử của phản ứng khi cho 10 mL $Fe^{2+}$ 0,1N pha trộn với 10 mL dung dịch $KMnO_4$ 0,1N trong môi trường acid. Nếu chỉ thêm 5 mL dung dịch $KMnO_4$ 0,1N thì	a) 1,38 (v) - 0,70 (v) b) 1,38 (v) - 0,68 (v) c) 1,40 (v) - 0,70 (v) d) 1,40 (v) -	

	<p>thế oxy hóa khử của phản ứng là bao nhiêu.</p> <p>Biết: <math>E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = + 0,68 (v) ;</math></p> <p><math>E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = + 1,52(V)</math></p>	0,68 (v)	
--	--	----------	--

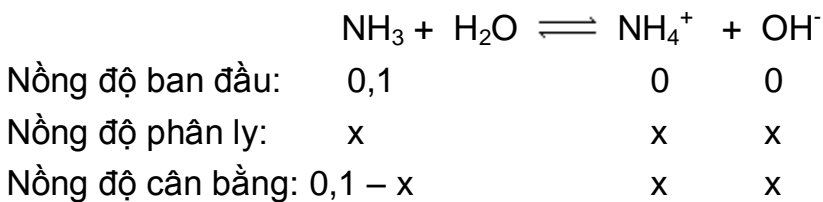
## ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI KIỂM TRA

### HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 1

- Tính hằng số cân bằng của dung dịch sau:
  - Dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M có  $\alpha = 1,35\%$
  - Dung dịch  $\text{CCl}_3\text{COOH}$   $10^{-3}$  M có  $\alpha = 54\%$
- Tính nồng độ  $[\text{H}^+]$  của các dung dịch sau:
  - Dung dịch  $\text{HCl}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M
  - Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $10^{-2}$  M (có  $\text{pK}_a = 4,75$ )
- Tính nồng độ  $[\text{H}^+]$  khi pha trộn các dung dịch sau:
  - Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M và dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M
  - 100mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M và 50mL dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M
  - Dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M + dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2M
  - 50mL dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1M + 100mL dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2M

Giải

- 1.1. Trong dung dịch có sự điện ly:



$$\text{Mà: } \alpha = \frac{x}{0,1} \Leftrightarrow x = 0,1 \cdot 1,35\% = 1,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Nên: } K_{\text{CB}} = \frac{x^2}{0,1 - x} = \frac{(1,35 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 1,35 \cdot 10^{-3}} \approx 1,35 \cdot 10^{-5}$$

- 1.2. Tương tự như câu 1.1, thì:



Nồng độ ban đầu:	0,01	0	0
Nồng độ phân ly:	x	x	x
Nồng độ cân bằng:	0,001 - x	x	x

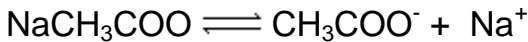
$$\alpha = \frac{x}{0,001} \Leftrightarrow x = 0,001 \cdot 54 \% = 54 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Nên: } K_{CB} = \frac{x^2}{0,001 - x} = \frac{(54 \cdot 10^{-5})^2}{0,001 - 54 \cdot 10^{-5}} \approx 54 \cdot 10^{-7}$$

2.1. Xét cân bằng trong dung dịch:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$$\text{Nên: } [\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,3$$

2.2. Xét cân bằng trong dung dịch:



Nồng độ ban đầu:	0,01	0	0
Nồng độ phân ly:	x	x	x
Nồng độ cân bằng:	0,01 - x	x	x

$$\text{p}K_a = 4,75 \Leftrightarrow k_a = 10^{-4,75} \Leftrightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25}$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

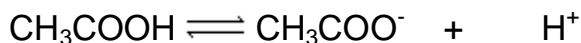
$$\Leftrightarrow x^2 + 10^{-9,25} x - 10^{-11,25} = 0$$

Giải phương trình này được:

$$x = 2,371 \cdot 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,371 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Vậy: } \text{pOH} = 5,62 \Leftrightarrow \text{pH} = 14 - 5,62 = 8,38.$$

3.1. Xét cân bằng trong dung dịch:



Nồng độ ban đầu:	0,1	0,2	0
Nồng độ phân ly:	x	x	x

Nồng độ cân bằng:  $0,1 - x$                        $0,2 + x$                        $x$

$$pK_a = 4,75 \Leftrightarrow k_a = 10^{-4,75} = \frac{x(0,2 + x)}{0,1 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + (0,2 + 10^{-4,75})x - 10^{-5,75} = 0$$

Giải phương trình này được:

$$x = 8,89 \cdot 10^{-6} \Rightarrow [H^+] = 8,89 \cdot 10^{-6}$$

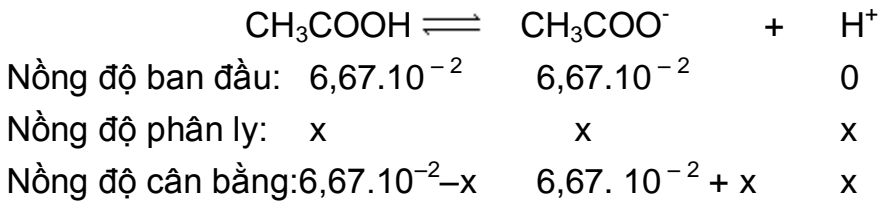
Vậy: pH = 5,05.

3.2. Nồng độ khi pha trộn các chất là:

$$[CH_3COOH] = \frac{100 \cdot 0,1}{100 + 50} = 6,67 \cdot 10^{-2} M$$

$$[CH_3COONa] = \frac{50 \cdot 0,2}{100 + 50} = 6,67 \cdot 10^{-2} M$$

Xét cân bằng trong dung dịch:



$$pK_a = 4,75 \Leftrightarrow k_a = 10^{-4,75} = \frac{x(6,67 \cdot 10^{-2} + x)}{6,67 \cdot 10^{-2} - x}$$

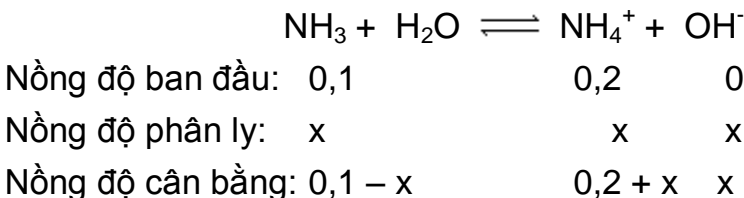
$$\Leftrightarrow x^2 + (6,67 \cdot 10^{-2} + 10^{-4,75})x - 6,67 \cdot 10^{-6,75} = 0$$

Giải phương trình này được:

$$x = 1,77 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [H^+] = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Vậy: pH = 4,75.

3.3. Trong dung dịch có sự điện ly:



Nên:

$$K_b = 10^{-4,75} = \frac{x(0,2+x)}{0,1-x} \Leftrightarrow x^2 + (0,2 + 10^{-4,75})x - 10^{-5,75} = 0$$

Giải phương trình này được:

$$x = 8,89 \cdot 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8,89 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Vậy } p\text{OH} = 5,05 \Leftrightarrow \text{pH} = 14 - 5,05 = 8,95$$

3.4. Nồng độ khi pha trộn các chất là:

$$[\text{NH}_3] = \frac{50 \cdot 0,1}{100+50} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{100 \cdot 0,2}{100+50} = 13,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Trong dung dịch có sự điện ly:

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
Nồng độ ban đầu:	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$13,3 \cdot 10^{-2}$		0
Nồng độ phân ly:	x	x		x
Nồng độ cân bằng:	$3,33 \cdot 10^{-2} - x$	$13,3 \cdot 10^{-2} + x$		x

$$\text{Nên } K_b = 10^{-4,75} = \frac{x(0,133+x)}{0,033-x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + (0,133 + 10^{-4,75})x - 0,033 \cdot 10^{-4,75} = 0$$

Giải phương trình này được:

$$x = 4,41 \cdot 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4,41 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Vậy: } p\text{OH} = 5,35 \Leftrightarrow \text{pH} = 14 - 5,05 = 8,65$$

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 2

1. Tính thể tích nước cất cần pha vào:

1.1. 100mL dung dịch HCl 20% (d= 1,1g/mL) để thu được dung dịch có nồng độ 5%

1.2. 100g dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% (d= 1,12g/mL) để thu được dung dịch có nồng độ 5%

1.3. 100g dung dịch NH<sub>3</sub> 2M (có d = 1,14g/mL) để



thu được dung dịch có nồng độ 1,5M

2. Để pha được dung dịch đậm loại:

2.1. Dung dịch đậm acid thì phải pha theo tỷ lệ như thế nào về thể tích giữa  $V_1$ (mL) dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH } C_1^M$  với  $V_2$  (mL) dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa } C_2^M$  ?

2.2. Dung dịch đậm baz thì phải pha theo tỷ lệ như thế nào về thể tích giữa  $V_1$ (mL) dung dịch  $\text{NH}_3 C_1^M$  với  $V_2$  (mL) dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl } C_2^M$  ?

Giải

1.1. Khối lượng dung dịch HCl 20% là

$$V \cdot d = 100 \cdot 1,1 = 110(\text{g})$$

Áp dụng quy tắc chéo ta có được tỷ lệ:

$$\frac{110}{m} = \frac{5}{20-5} \Leftrightarrow m = 330(\text{g}) \text{ hay thể tích } \text{H}_2\text{O}$$

cần thêm là 330(mL)

1.2. Áp dụng quy tắc chéo ta có được tỷ lệ:

$$\frac{100}{m} = \frac{5}{20-5} \Leftrightarrow m = 300(\text{g}) \text{ hay thể tích } \text{H}_2\text{O}$$

cần thêm là 300(mL)

1.3. Thể tích dung dịch  $\text{NH}_3$  2M là  $\frac{100}{1,14} = 87,72$  (mL)

Áp dụng quy tắc chéo ta có được tỷ lệ:

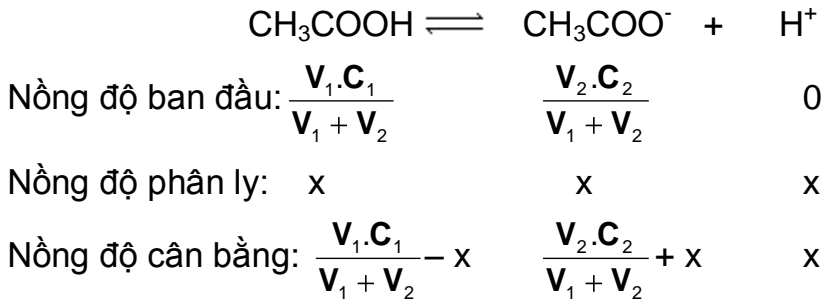
$$\frac{87,72}{V} = \frac{1,5}{2-1,5} \Leftrightarrow V = 29,24 \text{ hay thể tích } \text{H}_2\text{O}$$

cần thêm là 29,24(mL)

2.1. Nồng độ khi pha trộn các chất là:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} \text{ M và } [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$$

Xét cân bằng trong dung dịch:



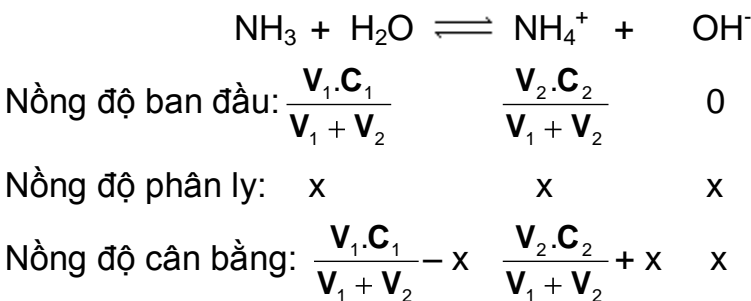
$$\text{Lập biểu thức: } k_a = 10^{-4,75} = \frac{x \left( \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} + x \right)}{\frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} - x}$$

Thay  $x = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$  và các giá trị  $C_1^M, C_2^M$  vào biểu thức để lập tỷ lệ  $V_1 / V_2$ .

2.2. Nồng độ khi pha trộn các chất là:

$$[\text{NH}_3] = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} \text{ M và } [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$$

Trong dung dịch có sự điện ly:



$$\text{Lập biểu thức: } K_b = 10^{-4,75} = \frac{x \left( \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} + x \right)}{\frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} - x}$$

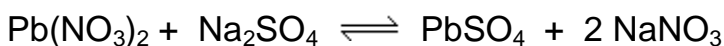
Thay  $x = [\text{OH}^-] = 10^{-(14 - \text{pH})}$  và các giá trị  $C_1^M$ ,  $C_2^M$  vào biểu thức trên để lập tỷ lệ  $V_1 / V_2$

### HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 3:

1. Khi trộn 100mL dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-4}\text{M}$  với 400mL dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-4}\text{M}$  thì có kết tủa tạo thành không? Biết tích số tan (T) của  $\text{PbSO}_4 = 10^{-7,8}$ .
2. Biện luận các giá trị a và b để khi pha  $V_1\text{mL}$  dung dịch  $\text{BaCl}_2$  nồng độ  $2a(\text{M})$  với  $V_2$  mL dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ  $2b(\text{M})$  thì:
  - 2.1. Dung dịch thu được không có tủa  $\text{BaSO}_4$  hình thành
  - 2.2. Dung dịch thu được có tủa  $\text{BaSO}_4$  tạo ra

#### Giải

1. Phản ứng pha trộn là:



Theo đề khi pha trộn:

$$\text{nồng độ của } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \frac{100 \cdot 10^{-4}}{100 + 400} = 0,2 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Nồng độ của } \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{400 \cdot 10^{-4}}{100 + 400} = 0,8 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Nên: } [\text{Pb}^{2+}] = 0,2 \cdot 10^{-4}, \text{ và } [\text{SO}_4^{2-}] = 0,8 \cdot 10^{-4}.$$

Do đó:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,8 \cdot 10^{-4} = 0,16 \cdot 10^{-8}.$$

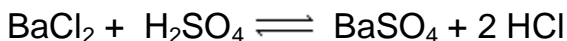
$$\text{Mà: } T(\text{PbSO}_4) = 10^{-7,78} = 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

Vậy

$$T(\text{PbSO}_4) > [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

⇔ dung dịch không thu được kết tủa  $\text{PbSO}_4$

2. Phản ứng khi pha trộn dung dịch:



Khi đó nồng độ mỗi chất khi pha trộn sẽ là:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V_1 \cdot 2a}{V_1 + V_2} \quad \text{và} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{V_1 \cdot 2b}{V_1 + V_2}$$

Do đó:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{V_1 \cdot 2b}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_1 \cdot 2a}{V_1 + V_2} = \frac{4 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot a \cdot b}{V_1 + V_2}$$

$$\text{Mà } T(\text{PbSO}_4) = 10^{-7,78} = 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

2.1. Để dung dịch thu được không có  $\text{BaSO}_4$  tạo ra thì:

$$\frac{4 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot a \cdot b}{V_1 + V_2} < 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

2.2. Để dung dịch thu được có  $\text{BaSO}_4$  tạo ra thì:

$$\frac{4 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot a \cdot b}{V_1 + V_2} > 1,5 \cdot 10^{-8}.$$

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 4

1. Khi cho dung dịch  $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$  vào dung dịch EDTA  $10^{-2} \text{ M}$ , thì nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  tại cân bằng là bao nhiêu? Biết rằng ion  $\text{Cu}^{2+}$  có khả năng kết hợp với EDTA tạo phức bền (hằng số bền  $\beta = 10^{18,8}$ ), và phức này không bị ảnh hưởng bởi các ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Ngoài ra  $\text{Cu}^{2+}$  còn có khả năng tạo phức với  $\text{OH}^-$  theo 4 phương trình kết hợp, còn EDTA là một dung dịch acid đa chức phân ly 4 nấc. Dung dịch tạo thành sau khi pha trộn có  $\text{pH} = 6$ , và các giá trị hằng số cho

trước là:

- Hằng số bền 4 nấc tạo phức  $\text{Cu}^{2+}$  với  $\text{OH}^-$  lần lượt là  $10^7$ ;  $10^{6,68}$ ;  $10^{3,32}$ ;  $10^{1,5}$
- Hằng số bền 4 nấc tạo EDTA từ  $\text{Y}^{4-}$  lần lượt là  $9,1 \cdot 10^{10}$ ;  $1,85 \cdot 10^6$ ;  $4,76 \cdot 10^2$ ;  $10^3$

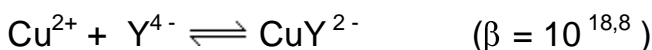
2. Pha trộn cùng một thể tích dung dịch  $\text{Hg}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$  với dung dịch EDTA  $10^{-4} \text{ M}$ , thì có thể tạo được phức Hg-EDTA không? Tính nồng độ  $\text{Hg}^{2+}$  tại thời điểm cân bằng sau pha trộn.

Biết rằng dung dịch tạo thành sau khi pha trộn có pH = 10, và ion  $\text{Hg}^{2+}$  có khả năng kết hợp với EDTA tạo phức bền (hằng số bền  $\beta = 10^{21,8}$ ), và phức này không bị ảnh hưởng bởi các ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Ngoài ra  $\text{Hg}^{2+}$  còn có khả năng tạo phức với  $\text{OH}^-$  theo 3 phương trình kết hợp, còn EDTA là một dung dịch acid đa chức phân ly 4 nấc. Các giá trị hằng số cho trước là:

- Hằng số bền tổng cộng 6 nấc tạo phức  $\text{Hg}^{2+}$  với  $\text{OH}^-$  lần lượt là:  $10^{10,3}$ ;  $10^{21,7}$ ; 0; 0; 0;  $10^{21,2}$ .
- Hằng số bền 4 nấc tạo EDTA từ  $\text{Y}^{4-}$  lần lượt là  $9,1 \cdot 10^{10}$ ;  $1,85 \cdot 10^6$ ;  $4,76 \cdot 10^2$ ;  $10^3$

### Giải

1. Phản ứng pha trộn:



Do có các quá trình:



Dung dịch có pH = 4  $\Leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-8}$

Nên:

$$\alpha(\text{Cu}^{2+} / \text{OH}^-) = 1 + \sum \beta [\text{OH}^-]^i = 1 + 10^7 10^{-8} + 10^7 10^{6,68} 10^{-16} + 10^7 \cdot 10^{6,68} 10^{3,32} 10^{-24} + 10^7 10^{6,68} 10^{3,32} 10^{1,5} \approx 1$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-} / \text{H}^+) = 1 + \sum \beta [\text{H}^+]^j = 1 + 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-6} + 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 10^{-12} + 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 4,76 \cdot 10^2 \cdot 10^{-18}$$

$$+ 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 4,76 \cdot 10^2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-24} = 10^{5,414}$$

$$\Rightarrow \alpha(\text{CuY}) = \alpha(\text{Cu}^{2+} / \text{OH}^-) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-} / \text{H}^+) = 10^{5,414}$$

Do đó giá trị  $\beta$  biểu kiến là  $\beta' = \frac{\beta}{\alpha} = 10^{13,386}$

Ta được:

$$\beta' = \frac{[\text{CuY}]}{[\text{Cu}][\text{Y}]} \Leftrightarrow 10^{13,386} = \frac{10^{-2} - x}{x} \quad (\text{Với } x = [\text{Cu}^{2+}])$$

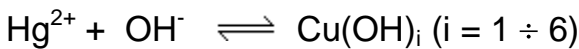
$$\Leftrightarrow 10^{13,386} x^2 + x - 0,01 = 0 \Leftrightarrow x = 2,02768 \cdot 10^{-8}$$

Vậy:  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,02768 \cdot 10^{-8} = \mathbf{10^{-7,69} \text{ M}}$

2. Phản ứng pha trộn:



Do có các quá trình:



Dung dịch có

$$\text{pH} = 10 \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-10} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4}$$

Nên:

$$\alpha(\text{Hg}^{2+} / \text{OH}^-)$$

$$= 1 + \sum \beta [\text{OH}^-]^i$$

$$= 1 + 10^{20,3} 10^{-4} + 10^{21,7} \cdot 10^{-8} +$$

$$+ 10^{21,7} 10^{-24} \approx 5,012 \cdot 10^{13} \approx 10^{13,7}$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-} / \text{H}^+) = 1 + \sum \beta [\text{H}^+]^j$$

$$= 1 + 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-10} + 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 10^{-20} +$$

$$\begin{aligned}
 &+ 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 4,76 \cdot 10^2 \cdot 10^{-30} + \\
 &+ 9,1 \cdot 10^{10} \cdot 1,85 \cdot 10^6 \cdot 4,76 \cdot 10^2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-40} = 9,9 \\
 \Rightarrow \alpha(\text{CuY}) &= \alpha(\text{Cu}^{2+} / \text{OH}^-) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-} / \text{H}^+) = 10^{13,7} \cdot 9,9
 \end{aligned}$$

$$\text{Do đó giá trị } \beta \text{ biểu kiến là } \beta' = \frac{\beta}{\alpha} = 10^{7,1}$$

Như vậy giá trị  $\beta = 10^7 < \beta' = 10^{7,1}$ , nên phản ứng tạo phức này xảy ra

$$\text{Khi đó ta được: } [\text{Hg}^{2+}] = \frac{C}{\alpha} = \frac{10^{-4}}{10^{13,7}} = 10^{-17,7} \text{ M.}$$

### HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 5

1. Tính hàm lượng % P và  $\text{P}_2\text{O}_5$  trong một 5(g) mẫu phân, khi đem kết tủa P dưới dạng  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , rồi nung ở nhiệt độ  $650^\circ\text{C}$ , thu được 1,235(g)  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .
2. Hoà tan 1(g) một loại quặng thành dung dịch (A) chứa  $\text{Fe}^{3+}$ . Hỏi cần dùng bao nhiêu mL dung dịch  $\text{NH}_3$  1,19% ( $d = 0,99 \text{ g/mL}$ ) để kết tủa hoàn toàn lượng  $\text{Fe}^{3+}$ . Biết trong quặng có chứa đến 10% Fe
3. Lượng K trong một loại phân được chuyển từ dạng  $\text{K}_2\text{O}$  thành  $\text{KClO}_4$ . Hỏi khối lượng phân là bao nhiêu để %  $\text{K}_2\text{O}$  thu được gấp 100 lần khối lượng dạng cân  $\text{KClO}_4$

Giải

$$1. \text{ Hệ số chuyển K } (\text{P} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{2,31}{222} = 0,2793$$

$$\text{Hệ số chuyển K } (\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{142}{222} = 0,6396$$

Nên

$$(\%) \text{ P} = \text{K} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 = 0,2793 \cdot \frac{1,235}{5} \cdot 100 = 6,8987(\text{g})$$

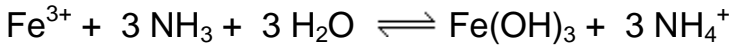
$$(\%) \text{P}_2\text{O}_5 = K. \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 = 0,6396 \cdot \frac{1,235}{5} \cdot 100 = 15,7981(\text{g})$$

2. Ta có:

khối lượng Fe có trong quặng = khối lượng  $\text{Fe}^{3+} = 1 \cdot 10\% = 0,1(\text{g})$

$$\Rightarrow \text{số mol của } \text{Fe}^{3+} = \frac{0,1}{56}$$

Phản ứng tạo tủa:



Nên:  $3 \cdot \text{số mol của } \text{Fe}^{3+} = \text{số mol của } \text{NH}_3 \Leftrightarrow 3 \cdot \frac{0,1}{56}$

$$= \frac{V \cdot 0,99 \cdot 1,19}{100 \cdot 17}$$

$$\Leftrightarrow V = 7,73(\text{mL})$$

3. Công thức tính % khối lượng dạng cân là:

$$K. \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot 100$$

Theo đề: %  $\text{K}_2\text{O}$  gấp 100 lần lượng cân  $\text{KClO}_4$

$$\Leftrightarrow \% \text{K}_2\text{O} = 100 \cdot m_{\text{KClO}_4}$$

$$\Leftrightarrow K. \frac{m_{\text{KClO}_4}}{m_{\text{phan}}} \cdot 100 = 100 \cdot m_{\text{KClO}_4}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{phan}} = \frac{94}{2.138,5} = 0,009(\text{g})$$

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 7

1. Đem chuẩn 100mL dung dịch HCl 0,025M bằng V(mL) dung dịch NaOH 0,1M

a) Tính giá trị pH của dung dịch chuẩn được khi V(mL) lần lượt là: 0 - 10 - 20 - 24,9 - 25 - 25,1 -



26 - 30 (mL)

b) Vẽ đường chuẩn độ (pH - VmL dung dịch NaOH) ứng với các giá trị pH vừa tìm được ở câu a.

c) Xác định bước nhảy chuẩn độ với sai số 0,2%.

2. Hút 10 mL dung dịch mẫu NaOH  $C_x$  cho vào erlen 250mL cùng với 30 mL nước cất +3 giọt pp (làm 4 mẫu). Dem chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng tím sang không màu. Ghi thể tích axit HCl 0,1N tiêu tốn  $V_0$  (mL). Với độ tin cậy 95%. tính nồng độ dung dịch NaOH

Mẫu số	1	2	3	4
$V_0$ (mL)	9,8	9,75	9,7	9,6

Biết rằng:

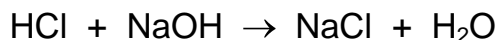
Số thí nghiệm	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23
Q	1,22	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Giả sử các dung dịch đều có khối lượng riêng  $d = 1$  g/mL

### Giải

1.

a) Phương trình phản ứng:



$$\text{Tại điểm tương đương: } V = \frac{100 \cdot 0,025}{0,1} = 25 \text{ (mL)}$$

Tại  $V = 0$ : dung dịch chỉ có HCl phân ly mạnh nên pH của dung dịch là pH của acid này

$$\text{pH} = -\lg C_x = -\lg 0,025 = 1,60$$

Tại V = 10: dung dịch gồm NaCl và HCl dư  $\Rightarrow$   
[H<sup>+</sup>] dung dịch = [H<sup>+</sup>]bd - [H<sup>+</sup>]phản ứng

$$[\text{H}^+] = \frac{100 \cdot 0,025 - 10 \cdot 0,1}{100 + 10} = 0,0136 \Rightarrow \text{pH dung dịch} \\ = 1,86$$

$$\text{Tại V} = 20: [\text{H}^+] = \frac{100 \cdot 0,025 - 20 \cdot 0,1}{100 + 20} = 4,167 \cdot 10^{-3} \\ \Rightarrow \text{pH dung dịch} = 2,38$$

$$\text{Tại V} = 24,9: [\text{H}^+] = \frac{100 \cdot 0,025 - 24,9 \cdot 0,1}{100 + 24,9} = 8 \cdot 10^{-5} \\ \Rightarrow \text{pH dung dịch} = 4,09$$

$$\text{Tại V} = 25: [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \\ \Rightarrow \text{pH dung dịch} = 7$$

Tại V = 25,1: dung dịch gồm NaCl và NaOH dư  
 $\Rightarrow$  pH dung dịch = pH (NaOH dư)

Mà:

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{bd}} - [\text{OH}^-]_{\text{phản ứng}} = \frac{25,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,025}{25,1 + 100} = 7,9 \cdot 10^{-5} \\ \Rightarrow \text{pOH} = 4,09 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,90$$

Tại

$$\text{V} = 26: [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{bd}} - [\text{OH}^-]_{\text{phản ứng}} \\ = \frac{26 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,025}{26 + 100} = 7,9310^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 3,10$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,90$$

Tại V = 30: [OH<sup>-</sup>] = [OH<sup>-</sup>]bd - [OH<sup>-</sup>]phản ứng

$$= \frac{30.0,1 - 100.0,025}{30 + 100} = 3,85 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 2,41 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,59$$

b) Sai số chuẩn độ là  $\pm 0,2\%$ , nghĩa là lượng NaOH cho vào dung dịch sẽ thiếu ( $- 0,2\%$ ) hoặc thừa ( $+ 0,2\%$ ) so với lượng acid HCl tại sát điểm tương đương, do đó:

$$([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \cdot \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0} = \pm 0,002$$

$$\text{Hay: } \left( \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \cdot \frac{C_0 + C}{C \cdot C_0} = \pm 0,002$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) \cdot \frac{0,025 + 0,1}{0,025 \cdot 0,1} = \pm 0,002$$

$$\left( \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) = \pm 4 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 \pm 4 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ và } [\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow \text{pH} = \{ 4,39 ; 9,60 \}$$

Vậy  $\Delta \text{pH} = 4,39 \div 9,60$  hay bước nhảy chuẩn độ khoảng 5,21 đơn vị pH

2. Ta có số đương lượng của NaOH = số đương lượng của HCl  $\Leftrightarrow 10 \cdot C_x = V_0 \cdot 0,1$

$$\Leftrightarrow C_x = \frac{0,1}{10} \cdot V_0 = 0,01 \cdot V_0$$

Nên:

Mẫu số	1	2	3	4
$C_x \cdot 10^2$	9,8	9,75	9,7	9,6

Với  $\gamma = 95\%$ ,  $n = 4$  thì  $Q_{\text{Lth}} = 0,77$  và  $t = 3,18$

Kiểm tra sai số thô bạo:

$$C_x (1) = \frac{0,098 - 0,0975}{0,098 - 0,096} = 0,25 < Q_{Lth.}$$

$$C_x (2) = \frac{0,0975 - 0,097}{0,098 - 0,096} = 0,25 < Q_{Lth.}$$

$$C_x (3) = \frac{0,097 - 0,096}{0,098 - 0,096} = 0,5 < Q_{Lth.}$$

Vậy dãy số này không có sai số thô bạo, hay dãy số thực nghiệm được tính

Số liệu thu được:

Nồng độ của NaOH TBình = 0,097125 (N)

Phương sai mẫu = 0,000853912

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{t.S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18.0,000835912}{\sqrt{4}} = 0,00135772$$

Vậy nồng độ của

NaOH = 0,097125 ± 0,00135772 ≈ 0,097 ± 0,001

Hay: 0,096(N) ≤ nồng độ NaOH ≤ 0,098 (N)

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 8

1. Cho 2 cặp oxy hoá khử  $[MnO_4^- / Mn^{2+}]$  và  $[ClO_3^- (H^+) / Cl^-]$  có  $E^0$  lần lượt là 1,51(v) và 1,45(v). Xác định chiều phản ứng xảy ra và hằng số cân bằng của phản ứng ở pH = 0.
2. Cho miếng đồng kim loại vào dung dịch  $AgNO_3$  0,01M. Tính  $K_{CB}$  và nồng độ các ion kim loại trong dung dịch tạo thành. Biết  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34(v)$  và  $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,8(v)$ .
3. Viết công thức tính thế điện cực E (v) khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $Fe^{2+}$   $C_0^N$  bằng V (mL) dung dịch

Ce<sup>4+</sup> / Ce<sup>N</sup> trong các trường hợp sau:

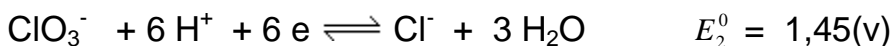
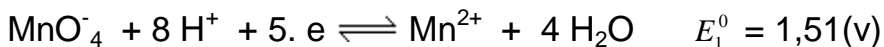
- Tổng quát khi chuẩn độ
- Trước xa điểm tương đương
- Tại điểm tương đương
- Sau xa điểm tương đương

Biết  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = + 0,68$  (v),  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = + 1,44$ (v)

4. Tiến hành pha trộn dung dịch Cu<sup>+</sup> 10<sup>-4</sup> M với dung dịch Na<sub>2</sub>S 0,1M, rồi đo thế điện của dung dịch bằng điện cực đồng-SCE thì được giá trị - 0,906(volt). Giả sử trong dung dịch không xảy ra quá trình tạo phức hydroxo của ion Cu<sup>+</sup>, pH dung dịch đo được là 8, thế điện cực chuẩn của đồng là  $E_{Cu^+/Cu}^0 = + 0,34$  và H<sub>2</sub>S được xem là một dung dịch acid yếu hai chức có hằng số phân ly acid 2 nấc lần lượt là: 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-12,89</sup>. Tính nồng độ [Cu<sup>+</sup>] tại thời điểm cân bằng sau khi pha trộn

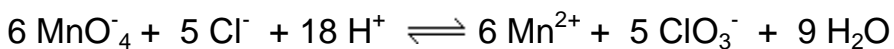
### Giải

1. Các bán phản ứng Oxy hoá khử:



Để phản ứng xảy ra thì  $\Delta E > 0$  mà với pH = 0 thì [H<sup>+</sup>] = 1N

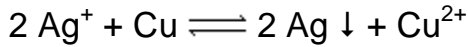
Nên  $E_1^0 - E_2^0 = 1,51 - 1,45 = + 0,06$  tương ứng với chiều của phản ứng:



Áp dụng tính hằng số cân bằng:  $K_{CB} = 10^{\frac{6.5.(E-E^0)}{0,059}} = 10^{30,5}$

2. Xét quá trình điện ly: AgNO<sub>3</sub> → Ag<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Nên phản ứng điện hoá xảy ra giữa Ag<sup>+</sup> và Cu là:



Nồng độ ban đầu: 0,01 0

Nồng độ cân bằng: 0,01 - x x

Ta có:  $K_{CB} = \frac{x}{0,01 - x}$

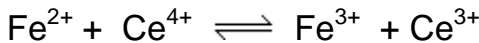
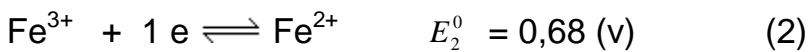
Mặt khác theo hệ quả từ phương trình Nernst:

$$K_{CB} = 10^{\frac{n.n.\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{2.1.(0,8-0,34)}{0,059}} = 10^{-15,6}$$

Do đó:  $\frac{x}{0,01 - x} = 10^{-15,6} \Rightarrow x = 2,071. 10^{-3}$

Vậy:  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,071. 10^{-3} \text{ M}$  và  $[\text{Ag}^+] = 5,858. 10^{-3} \text{ M}$

3. Phản ứng chuẩn độ:



Khi chuẩn độ:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}]^{\text{phản ứng}} = [\text{Fe}^{2+}]^{\text{pt}} = \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{4+}]^{\text{phản ứng}} = [\text{Fe}^{2+}]^{\text{pt}} = \frac{VC}{V_0 + V}$$

Đặt  $\frac{V.C}{V_0 C_0} = F$

Công thức tổng quát sẽ là:

$$([\text{Ce}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}]) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = F - 1 \quad (3)$$

Trước xa điểm tương đương:  $[\text{Ce}^{4+}] \approx 0$

$$(3) \Leftrightarrow E = \Delta E + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,68 + 0,059 \lg \frac{F}{1 - F}$$

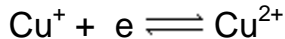
Tại điểm tương đương:  $F = 1$  và  $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$

$$E_{td} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = 1,06$$

Sau xa điểm tương đương:  $[Fe^{2+}] \approx 0$  :

$$(3) E = 1,44 + 0,059 \lg (F - 1)$$

4. Phản ứng phóng điện của các ion:



Nên theo phương trình Nernst:

$$E_{CB} = E_{Cu^+/Cu}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Cu^+] = 0,34 + 0,059 \lg [Cu^+]$$

Thế đo được trong dung dịch là:

$$E_{CB} = E_{do} + E_{chuan} = -0,906 + 0,247 = -0,659(v)$$

Do đó:  $[Cu^+] = 10^{-19,48}$ .

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 9

1. Viết công thức tính pMg khi chuẩn độ  $V_0$  (mL) dung dịch  $Mg^{2+}$   $C_0^N$  bằng  $V$  (mL) dung dịch EDTA  $C^N$  trong các trường hợp sau:

- Tổng quát khi chuẩn độ
- Trước xa điểm tương đương
- Tại điểm tương đương
- Sau xa điểm tương đương

Giả sử rằng Mg có khả năng tạo phức với EDTA và hydroxyt, EDTA là acid đa chức phân ly bốn nấc, hằng số bền điều kiện của phức giữa M và EDTA lớn.

2. Hút 5mL dung dịch mẫu (có chứa ion  $Al^{3+}$ ) cùng với 10 mL dung dịch chuẩn EDTA 0,1N thêm 3 giọt chỉ thị Bromcresol lục vào cùng một erlen, rồi chỉnh dung dịch pha trộn về pH = 5-6 bằng cách cho  $NH_4OH$  vào

đến khi dung dịch có màu xanh. Thêm tiếp 2mL dung dịch đệm pH = 5,5. Đun nhẹ khoảng 60 - 80<sup>0</sup>C, rồi lại thêm 2 mL đệm pH = 5,5 + 1 giọt chỉ thị Xylenon da cam (làm 4 mẫu trong các bình nón loại 250mL). Chuẩn độ bằng dung dịch Zn<sup>2+</sup> 0,1N (chuẩn nóng) cho đến khi dung dịch chuyển từ xanh sang vàng thì đo được thể tích dung dịch Zn<sup>2+</sup> là V<sub>0</sub>(mL), theo kết quả:

Mẫu số	1	2	3	4
V <sub>0</sub> (mL)	9,8	9,7	9,7	9,6

Với độ tin cậy 95% hãy tính hàm lượng g / L của ion Al<sup>3+</sup> có trong mẫu ban đầu.

Số thí nghiệm	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,23
Q	1,22	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Giả sử các dung dịch đều có khối lượng riêng d = 1 g/mL

### Giải

- Theo đề cho: Mg<sup>2+</sup> (kí hiệu M) chỉ có khả năng tạo phức với EDTA (kí hiệu Y) mà không có các quá trình phụ như hydroxo, hydrua... do hằng số bền điều kiện của phức này khá lớn, nên cách giải bỏ qua các quá trình phụ này.

Phương trình chuẩn độ:



Khi tiến hành chuẩn độ:



$$[M] + [M]_{pu} = [M]_{bd} = \frac{V_0 C_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

$$[Y] + [Y]_{pu} = [Y]_{bd} = \frac{VC}{V_0 + V} \quad (3)$$

Đặt  $\frac{V.C}{V_0 C_0} = F$ : Phương trình tổng quát định phân

chuẩn độ là:

$$\Leftrightarrow \left( [M] - \frac{V_0 \cdot C_0 - [M]}{V_0 + V} \right) \frac{V_0 + V}{V_0 C_0} = 1 - F \quad (5)$$

Trước xa điểm tương đương: Giả sử  $[Y] \ll [M]$

$$[M] = (1 - F) \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

Tại điểm tương đương: ( $F = 1$ )

$$\beta \cdot [M]^2 + [M] - \frac{V_0 C_0}{V_0 + V} = 0$$

Tại sau xa điểm tương đương:  $[M] \ll [Y]$

$$(5) \Leftrightarrow \frac{V_0 \cdot C_0 - [M]}{V_0 + V} = (F - 1) \frac{V_0 C_0}{V_0 + V}$$

2. Ta có số đương lượng của  $Al^{3+}$  = số đương lượng của EDTA phản ứng = số đương lượng của EDTA ban đầu – số đương lượng của EDTA dư = số đương lượng của EDTA ba đầu - số đương lượng của  $Zn^{2+}$

$$\Leftrightarrow 5 \cdot C_x = (10 - V_0) \cdot 0,1 \Leftrightarrow C_x = (10 - V_0) \cdot \frac{0,1}{5} \cdot V_0 = 0,02 \cdot (10 - V_0)$$

Và khối lượng của  $Al^{3+}$  trong mẫu là

$$C^N \cdot V(L) \cdot D = C^N \cdot V(L) \cdot \frac{M}{Z}$$

$$\Rightarrow \text{Hàm lượng g/L của } Al^{3+} = \frac{C \cdot V \cdot M}{Z \cdot V'} = \frac{C_x \cdot 5 \cdot 27}{3 \cdot 5} = 9 \cdot C_x$$

(trong đó V và V' lần lượt là thể tích được chuẩn và mẫu ban đầu tính theo L)

Nên:

Mẫu số	1	2	3	4
$C_x \cdot 10^3$	4	6	6	8
Hàm lượng g/L của $Al^{3+}$	$36 \cdot 10^{-3}$	$54 \cdot 10^{-3}$	$54 \cdot 10^{-3}$	$72 \cdot 10^{-3}$

Với  $\gamma = 95\%$ ,  $n = 4$  thì:  $Q_{Lth} = 0,77$  và  $t = 3,18$

Kiểm tra sai số thô bạo:

$$C_x(1) = \frac{0,072 - 0,054}{0,072 - 0,036} = 0,5 < Q_{Lth}$$

$$C_x(2) = \frac{0,054 - 0,036}{0,072 - 0,036} = 0,5 < Q_{Lth}$$

Vậy dãy số này không có sai số thô bạo, hay dãy số thực nghiệm được tính

Số liệu thu được:

Hàm lượng  $Al^{3+}$  TBình = 0,054 (g/L)

Phương sai mẫu = 0,014687

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,014687}{\sqrt{4}} = 0,02337$$

Vậy hàm lượng (g/L) của  $Al^{3+} = 0,054 \pm 0,023$

Hay:  $0,031 \text{ (g/L)} \leq \text{Hàm lượng } Al^{3+} \leq 0,077 \text{ (g/L)}$

## HƯỚNG DẪN GIẢI CÁC BÀI TẬP BÀI 10

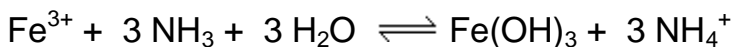
1. Hoà tan 1(g) một loại quặng thành dung dịch (A) chứa  $\text{Fe}^{3+}$ . Hỏi cần dùng bao nhiêu mL dung dịch  $\text{NH}_3$  1,19% ( $d = 0,99 \text{ g/mL}$ ) để kết tủa hoàn toàn lượng  $\text{Fe}^{3+}$ . Biết trong quặng có chứa đến 10% Fe
2. Định lượng hàm lượng NaCl có trong muối ăn theo phương pháp Mohr: Cân 0,8849g muối ăn có độ tinh khiết 99,5 %, đem hoà tan bằng nước cất nóng đến khi thu được dung dịch 100 mL. Hút 5 mL dung dịch mẫu cho vào cốc tam giác cùng với 5 giọt hỗn hợp chỉ thị (gồm 4,2 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  + 0,7g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pha trong 100 mL nước cất) và thêm 3 giọt hồ tinh bột, rồi định mức đến 100mL. Tiến hành chuẩn độ bằng  $\text{AgNO}_3$  0,1N cho đến khi xuất hiện tủa có màu cam nhạt thì tốn hết 5,76mL dung dịch  $\text{AgNO}_3$ . Tính khối lượng NaCl có trong muối ăn ban đầu.

### Giải

1. Ta có khối lượng Fe có trong quặng = khối lượng  $\text{Fe}^{3+} = 1 \cdot 10\% = 0,1(\text{g})$

$$\Rightarrow \text{số mol của } \text{Fe}^{3+} = \frac{0,1}{56}$$

Phản ứng tạo tủa:



Nên số mol của  $\text{Fe}^{3+} = \text{số mol của } \text{NH}_3$

$$\Leftrightarrow 3 \cdot \frac{0,1}{56} = \frac{V \cdot 0,99 \cdot 1,19}{100 \cdot 17} \Leftrightarrow V = 7,73(\text{mL})$$

2. Sơ đồ phân tích:

Muối ăn  $\rightarrow$  dung dịch (1)  $\rightarrow$  dung dịch (2)  $\rightarrow$  dung dịch (3)  $\rightarrow$  AgCl  
0,8849(g) 100mL 5mL 100mL

(99,5%)

Tại dung dịch (3) có: số đương lượng gam  $\text{Cl}^-$  = số đương lượng gam  $\text{Ag}^+$  =  $5,670,1 \cdot 10^{-3}$

Nên khối lượng NaCl trong dung dịch

$$(1) \text{ là } = 5,76 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{100 \cdot 100}{5} \cdot \frac{58,5 \cdot 100}{0,8849 \cdot 99,5} = 76,54\%$$

## CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

1. Điểm tương đương: là khái niệm mô tả thời điểm mà tại đó số đương lượng của các chất đem chuẩn độ bằng nhau
2. Chất chỉ thị là một chất hay hỗn hợp các chất có khả năng biến đổi màu khi dung dịch chứa nó đạt đến một giá trị, đại lượng phân tích nhất định  
Ví dụ: phenolphthalein trong dung dịch acid sẽ không có màu, nhưng khi pH dung dịch tăng dần đến pH = 8,2 thì phenolphthalein sẽ chuyển sang màu hồng  
Hồ tinh bột có màu xanh tím trong dung dịch có  $I_2$  nhưng khi dung dịch bị oxy hoá khử chuyển  $I_2$  thành  $I^-$  thì hồ tinh bột sẽ mất màu xanh đặc trưng này.
3. Sai số chuẩn độ là loại sai số của phương pháp chuẩn độ đó, khi dùng chỉ thị thích hợp cho phép chuẩn độ đó
4. Chuẩn độ là quá trình định lượng chất phân tích dựa theo lượng thuốc thử tiêu chuẩn tiêu tốn. Phép chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm một cách cẩn thận lượng dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ vào dung dịch chất cần xác định cho tới khi phản ứng giữa chúng kết thúc, sau đó, đo thể tích dung dịch thuốc thử chuẩn. Đôi khi, nếu điều đó không thuận tiện hoặc không cần thiết, thì thêm dư thuốc thử và sau đó chuẩn độ ngược bằng một thuốc thử khác đã biết nồng độ để xác định lượng dư thuốc thử thứ nhất không tham gia phản ứng.
5. Chất chuẩn gốc: là chất phải thỏa mãn một loạt các

yêu cầu sau

- Chúng phải có độ tinh khiết cao nhất, hơn nữa phải có những phương pháp đơn giản tin cậy để khẳng định độ tinh khiết của chúng
- Phải bền, nghĩa là không tác dụng với các cấu tử của khí quyển.
- Không chứa nước hydrat. Không phải là chất hút ẩm hoặc có xu hướng phong hóa vì sẽ khó làm khô và khó cân.
- Phải dễ kiếm trong thị trường và có giá thành vừa phải.
- Chất đó phải có khối lượng mol phân tử đủ lớn. Dung dịch có nồng độ đã cho sẽ càng lớn nếu khối lượng mol phân tử của nó càng lớn. Khi khối lượng tăng, sai số của phép cân sẽ giảm, tức khối lượng mol phân tử của chất càng cao thì chất đó càng có khả năng làm giảm sai số càng lớn

Chỉ có một ít chất có đủ các yêu cầu trên và do đó số chất đủ quy cách dùng làm chất chuẩn gốc bị hạn chế.

6. Dung dịch chuẩn lý tưởng để phân tích là dung dịch có những tính chất sau

- Sau khi điều chế nồng độ của nó phải không biến đổi, được bảo quản lâu (trong một vài tháng hoặc hàng năm)
- Phản ứng nhanh với chất cần xác định, tức thời gian chờ đợi sau khi thêm từng phần nhỏ thuốc

thử phải ngắn

- Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định cần phải xảy ra đủ hoàn toàn để có thể xác định điểm cuối đủ thỏa mãn.
- Phản ứng giữa thuốc thử và chất cần xác định phải xảy ra hợp thức, nếu khác đi thì không thể tính được trực tiếp khối lượng chất cần xác định
- Cần phải có phương pháp xác định điểm tương đương của phản ứng giữa thuốc thử với chất cần xác định, nghĩa là phải có phương pháp xác định điểm cuối đủ tin cậy.

7. Điểm cuối trong phép chuẩn độ được xác định bằng phương pháp quan sát biến đổi một tính chất vật lý nào đó ở điểm tương đương. Có thể xác định điểm cuối theo sự biến đổi màu của thuốc thử của chất cần xác định hoặc của chất chỉ thị. Để xác định điểm tương đương thì sử dụng sự biến đổi của các tính chất về thế điện cực, độ dẫn, nhiệt độ, chỉ số khúc xạ...

Tại điểm cuối của phép chuẩn độ xảy ra sự biến đổi nồng độ rất lớn, ít nhất là của một trong những chất phản ứng. Trong phần lớn (nhưng không phải là tất cả) trường hợp xác định điểm cuối là xác định những biến đổi xảy ra ở vùng lân cận điểm tương đương.

**Bảng tích số tan của một số hợp chất ở 25 °C**

Chất tan	T	Chất tan	T	Chất tan	T
Al(OH) <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-34}$	BaCO <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-9}$	BaCrO <sub>4</sub>	$2,1 \cdot 10^{-9}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	CdCO <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-15}$
CdS	$1 \cdot 10^{-27}$	CaCO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-9}$	CaF <sub>2</sub>	$3,9 \cdot 10^{-11}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$6,5 \cdot 10^{-6}$	CaSO <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CuBr	$1 \cdot 10^{-10}$
CuCl	$1,9 \cdot 10^{-7}$	CuI	$1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
FeCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-11}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,1 \cdot 10^{-15}$	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-11}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,4 \cdot 10^{-14}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbO	$7,4 \cdot 10^{-14}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$	MnS	$3 \cdot 10^{-11}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,6 \cdot 10^{-20}$	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,9 \cdot 10^{-17}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-18}$
HgO	$3,6 \cdot 10^{-26}$	HgS	$2 \cdot 10^{-53}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-16}$	AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	AgCl	$1,82 \cdot 10^{-10}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag <sub>2</sub> S	$8 \cdot 10^{-51}$
ZnCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$2 \cdot 10^{-25}$



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thạc Cát, Từ Vọng Nghi, Đào Hữu Vinh, Cơ sở lý thuyết hóa học phân tích - Xuất bản lần 2, Hà Nội 1985
2. Lâm Ngọc Thụ, Cơ sở lý thuyết hóa học Phân tích, Huế 3/ 2002
3. Nguyễn Tinh Dung, Hóa học phân tích, phần I. Lý thuyết cơ sở, NXB Giáo dục - 1991
4. Lê Xuân Mai, Nguyễn Thị Bạch Tuyết, Giáo trình phân tích định lượng, NXB Đại học quốc gia Tp. HCM, 2000
5. Hoàng Minh Châu, Cơ sở hóa học phân tích, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội, 2002
6. Từ Vọng Nghi, Hóa học phân tích, NXB Đại học quốc gia Hà nội, 2000
7. Trương Bách Chiến, Giáo trình Cơ sở lý thuyết hoá phân tích – Lưu hành nội bộ, Trường Cao đẳng Công nghiệp 4 – Tp.HCM
8. Trương Bách Chiến, Giáo trình Phân tích Định Lượng – Lưu hành nội bộ, Trường Đại học Công nghiệp Tp.HCM

## MỤC LỤC

<b>Đề mục</b>	<b>Trang</b>
GIỚI THIỆU MÔN HỌC .....	1
CÁC HÌNH THỨC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔN HỌC .....	3
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔN HỌC .....	4
BÀI 1: CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN .....	6
BÀI 2: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 1.....	75
BÀI 3: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 2.....	120
BÀI 4: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM 3.....	135
BÀI 5: PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG.....	154
BÀI 6: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ THỂ TÍCH ....	192
BÀI 7: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID- BAZ ...	212
BÀI 8: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ' .....	277
BÀI 9: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC..	331
BÀI 10: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO TỬA ...	362
CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG NÂNG CAO.....	384
GIỚI THIỆU MỘT SỐ ĐỀ THI – ĐỀ KIỂM TRA .....	385
ĐỀ TRẮC NGHIỆM .....	399
ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ KIỂM TRA .....	412
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN .....	436
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	440