

BÀI GIẢNG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Giảng viên: Nguyễn Thi Hường

Chương 1: MỞ ĐẦU

1.1. Đối tượng, nhiệm vụ của phân tích định lượng

1.1.1. Vị trí, chức năng

1.1.2. Quá trình phân tích đều bao gồm các giai đoạn cơ bản sau

-Chọn mẫu đại diện (chọn một phân nhỏ mẫu đại diện cho toàn bộ đối tượng cần phân tích), công việc này cần phải được quy hoạch trước.

-Chuyển chất phân tích về dạng dung dịch: hòa tan hoàn toàn mẫu trong dung môi thích hợp, tiến hành phân tích theo phương pháp đã chọn. Nếu phân tích bằng một số phương pháp vật lý thì có thể không cần hòa tan mẫu nhưng cần phải xử lý hóa học trước.

-Tách hoặc che các cấu tử cản trở cấu tử chính (dùng phương pháp hóa học, hóa lý, vật lý). Ví dụ: để xác định Ni^{2+} có mặt Fe^{2+} bằng dimethylglyoxim thì cần chuyển Fe^{2+} thành Fe^{3+} sau đó che Fe^{3+} bằng F^- ở dạng FeF_6^{3-} .

-Tiến hành phân tích theo phương pháp đã chọn.

-Tính kết quả (đánh giá kết quả và độ chính xác phân tích).

1.1.3. Phân loại các phương pháp phân tích

1.1.3.1. Các phương pháp phân tích hóa học

-Phương pháp phân tích khối lượng: dựa vào việc cân sản phẩm tạo thành sau quá trình thực hiện phản ứng tạo kết tủa từ đó xác định hàm lượng cấu tử cần phân tích.

-Phương pháp phân tích thể tích: Dựa vào việc đo chính xác thể tích dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác để tính hàm lượng cấu tử cần phân tích.

1.1.3.2. Các phương pháp phân tích công cụ

-Các phương pháp vật lý: dựa trên việc đo một tính chất vật lý nào đó (độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện, điện thế, cường độ dòng, cường độ bức xạ điện từ,...) mà tính chất này là hàm lượng của khối lượng hoặc của nồng độ của cấu tử cần phân

tích. Ví dụ: để xác định hàm lượng Bi^{3+} có thể đo độ hấp thụ ánh sáng BiI_3 ở bước sóng 450nm vì cường độ màu của dung dịch này tỉ lệ thuận với nồng độ của nó.

- Các phương pháp hóa lý: trong nhiều trường hợp, phản ứng hóa học đóng vai trò rất quan trọng để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lý có thể đo được. Ví dụ: định lượng Fe^{3+} : dùng thuốc thử axit sunfosalixilic trong môi trường amoniac để chuyển về dạng phức $\text{Fe}(\text{Ssal})_3^{3-}$ màu vàng, đo độ hấp thụ từ đó xác định được nồng độ của Fe^{3+} .

Hai yếu tố quan trọng để phân loại các phương pháp phân tích là: kích thước mẫu thử và hàm lượng phần trăm của cấu tử cần phân tích.

-Mẫu bán vi: 0,01-0,1g; mẫu vi lượng: 0,001-0,01g; mẫu siêu vi lượng <0,001g.

-Cấu tử lớn: 1-100%; bé: 0,01-1% và vết<0,01%.

1.2. Biểu diễn kết quả trong PTĐL

1.2.1. Cách biểu diễn kết quả phân tích: biểu diễn hóa học, số học

1.2.1.1. Biểu diễn hóa học

Biểu diễn cấu tử phân tích theo dạng tồn tại của nó trong chất phân tích. Ví dụ: Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ,

Biểu diễn cấu tử phân tích dưới dạng nguyên tố hoặc dưới dạng oxit thường áp dụng đối với các hợp chất chưa biết chính xác thành phần hoặc khi không cần xác định trực tiếp thành phần. Ví dụ: đối với mẫu vô cơ phức tạp chứa oxi người ta thường biểu diễn các nguyên tố dưới dạng oxit: Fe – Fe_3O_4 , Si – SiO_2 ,...

1.2.1.2. Biểu diễn số học

Hàm lượng cấu tử có trong mẫu phân tích thường được biểu diễn theo phần trăm khối lượng cấu tử trong mẫu:

$$q\% = \frac{\text{khoiluongcautuphantich}}{\text{khoiluongmau}} 100\%$$

$$q\% = \frac{a}{Q} 100\%$$

Nếu hàm lượng cấu tử trong mẫu quá bé thì biểu diễn theo phần triệu (ppm):

$$q\% = \frac{a}{Q}10^6$$

Trong nhiều trường hợp, chúng ta không thể xác định trực tiếp cấu tử trong mẫu mà phải thông qua khối lượng của một hợp chất thích hợp. Lúc đó cần phải nhân thêm thừa số chuyển khối K, để chuyển khối lượng hợp chất xác định sang khối lượng của chất phân tích.

1.2.2. Biểu diễn nồng độ trong PTĐL

1.2.2.1. Nồng độ phần trăm(%)

1.2.2.2. Nồng độ mol (M, mol/lít)

1.2.2.3. Nồng độ đương lượng(N) và độ chuẩn

Quan hệ giữa C%, C_M và C_N : $C_N = n.C_M$; $C_N = \frac{10.d.C\%}{D}$

Độ chuẩn là số gam (hoặc miligam) chất tan trong 1 ml dung dịch. Độ chuẩn được dùng để biểu diễn nồng độ các dung dịch chuẩn.

Công thức tính : $T = \frac{a}{V(ml)}$ (a: số gam chất tan, V: thể tích dung dịch ml)

1.3. Sai số trong PTĐL

1.3.1. Độ đúng và độ lặp (độ chính xác)

Độ đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được với giá trị thực của phép đo.

Tham số đánh giá độ đúng là sai số tuyệt đối d và sai số tương đối Δ%:

$$d = X_i - \mu \qquad \Delta\% = \frac{d}{\mu}100\%$$

Sai số tuyệt đối d phản ánh sự sai lệch giữa kết quả đo X_i và giá trị thực μ.

Sai số tương đối phản ánh độ lệch tương đối của kết quả đo với giá trị thực.

Độ lặp phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng một điều kiện thực nghiệm giống nhau. Kết quả phân tích có thể có độ lặp cao nhưng không đúng và ngược lại.

1.3.2. Sai số hệ thống

Sai số hệ thống (sai số xác định) là các sai số do các nguyên nhân cố định gây ra, nó lặp đi lặp lại trong mọi thí nghiệm. Nó phản ánh sự sai lệch giữa các giá trị trung bình với giá trị thực nên sai số này nói lên độ đúng của quy trình phân tích.

Nguyên nhân sai số hệ thống là xác định và về nguyên tắc có thể biết được. Mỗi loại sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích dịch chuyển theo một chiều nhất định (tăng hoặc giảm) (các giá trị thực nghiệm đều nằm về một phía của giá trị thực), nó luôn có dấu + hay -.

Sai số hệ thống có thể không đổi hay thay đổi tùy theo điều kiện.

Một số loại sai số hệ thống trong phân tích hóa học:

-Sai số do mẫu đo: gây ra khi mẫu phân tích không đại diện

-Sai số do dụng cụ: dù ít hay nhiều các dụng cụ đo lường luôn có sai số hệ thống. Sai số dụng cụ thường dễ phát hiện và hiệu chỉnh được bằng cách định kỳ chuẩn hóa các dụng cụ trong ptn.

-Sai số do phương pháp đo: phương pháp đo lường cũng gây sai số hệ thống. Vì vậy khi áp dụng một phương pháp mới để phân tích luôn phải xây dựng và thẩm định quy trình để chứng minh một cách khoa học rằng sai số của phương pháp là rất thấp và có thể chấp nhận được. Sai số do phương pháp thường khó phát hiện và là nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống.

-Sai số do người làm công tác phân tích : đòi hỏi có kỹ năng nghề và kinh nghiệm phân tích. Sai số do cá nhân là điều không tránh khỏi, ví dụ: mỗi cá nhân có một khả năng quan sát màu riêng, đọc vạch buret, đọc tín hiệu trên máy đo,... đều dẫn đến sai số. Sai số do cá nhân có thể khắc phục được khi thao tác đúng theo quy định và nhiều người phân tích cùng thực hiện trên một mẫu thử.

1.3.3. Sai số ngẫu nhiên

Sai số ngẫu nhiên do những nguyên nhân ngẫu nhiên, không xác định và biến thiên theo các chiều khác nhau (lúc tăng lúc giảm).

Sai số ngẫu nhiên luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và các điều kiện thí nghiệm được giữ nghiêm ngặt

Sai số ngẫu nhiên không bị triệt tiêu mà chỉ có thể giảm bằng cách đo lặp lại nhiều lần trong những điều kiện thực nghiệm được giữ cố định nghiêm ngặt và được xử lý bằng toán học thống kê.

1.3.4. Đánh giá sai số của phép đo trực tiếp

Phép đo trực tiếp được thực hiện khi so sánh vật đo với vật chuẩn như cân, đo thể tích. Mỗi phép đo trực tiếp đều mắc sai số ngẫu nhiên. Khi tiến hành phân tích ta thường tiến hành một số phép đo độc lập trong cùng một điều kiện giống nhau sau đó tiến hành xử lý thống kê để đánh giá độ chính xác của phép đo. Các đại lượng đặc trưng thống kê quan trọng nhất là giá trị trung bình cộng và phương sai.

1.3.4.1. Giá trị trung bình cộng (\bar{X})

Là giá trị gần với giá trị thực của đại lượng cần đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được của đại lượng cần đo.

Giả sử ta tiến hành n phép độc lập đại lượng X với các kết quả: X1, X2,....Xn:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

1.3.4.2. Phương sai (s^2)

Phương sai phản ánh độ phân tán của các giá trị đo được, là giá trị trung bình cộng của các bình phương hiệu giữa các giá trị riêng lẻ đo được và giá trị trung bình, biểu diễn theo công thức:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{k}$$

k: số bậc tự do, nếu chỉ có một đại lượng cần đo thì k = n – 1.

$$\text{Độ lệch chuẩn của phép đo: } s = \sqrt{s^2}$$

Độ lệch chuẩn của đại lượng trung bình cộng: $s_x = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Trong thực tế để tiện tính toán các đại lượng \bar{X}, s^2, s_x , người ta thường chọn trong dãy giá trị n giá trị đo được X_1, X_2, \dots, X_n một giá trị C sao cho $C \approx \bar{X}$. Sau đó tính \bar{X} và s^2 theo các công thức sau:

$$\bar{X} = C + \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad \text{và} \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n-1}$$

$$\text{ở đây: } i = \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i^2)^2}{n} \quad \text{và} \quad y_i = X_i - C$$

Ví dụ: Tính giá trị trung bình cộng, độ lệch chuẩn, phương sai của phép xác định phốt pho trong chất diệt trùng theo các số liệu sau: P%: 16,2;15,4;17,5;15,9;16,3.

Chọn $C = 16,3$

stt	$X_i\%$	$y_i \cdot 10$	$y_i^2 \cdot 100$
1	16,2	-1	1
2	15,4	-9	81
3	17,5	12	144
4	15,9	-4	16
5	16,3	0	0

$$\sum_{i=1}^5 y_i = -0,2 \quad \sum_{i=1}^5 y_i^2 = 2,42$$

$$\text{Ta có: } \bar{X} = 16,3 + \frac{-0,2}{5} = 16,26$$

$$\sum_{i=1}^5 X_i^2 = 2,42 - \frac{(-0,2)^2}{5} = 2,412$$

$$s^2 = \frac{2,412}{4} = 0,603$$

$$s = \sqrt{s^2} = 0,7765$$

$$s_{\bar{X}} = \frac{0,7765}{\sqrt{5}} = 0,347$$

1.3.4.3. Hệ số biến động(v)

Giả sử tiến hành n thí nghiệm được các giá trị X_1, X_2, \dots, X_n , từ các biểu thức toán học ta tính được \bar{X} , s. Hệ số biến động v của phương pháp phân tích đã trung cho độ lặp lại hay độ phân tán của các kết quả thí nghiệm:

$$v = \frac{s \cdot 100}{\bar{X}} \%$$

Từ đó ta có thể tính hệ số biến động theo độ lệch chuẩn và ngược lại.

Biên giới tin cậy (ϵ): Là giá trị tuyệt đối của hiệu giữa giá trị trung bình cộng \bar{X} và giá trị thực μ của đại lượng phải đo: $\epsilon = \left| \bar{X} - \mu \right|$

Trong thực tế số lượng thí nghiệm n thường là nhỏ nên để tính ϵ thường dùng chuẩn Student (t) :

$$t = \frac{\left| \bar{X} - \mu \right|}{\frac{s_{\bar{X}}}{s}} = \frac{\bar{X} - \mu}{s} \sqrt{n} \Rightarrow \mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Và ϵ được đánh giá ứng với một độ tin cậy α đã cho. Ví dụ: $\alpha = 0,95; \alpha = 0,99, \dots$

ϵ được tính theo công thức: $\epsilon_{\alpha} = s_{\bar{X}} t_{\alpha, k}$

với $t_{\alpha, k}$: hệ số student ứng với số bậc tự do k của phép đo và độ tin cậy α đã cho trong bảng 1.1.

Khoảng tin cậy của giá trị đo là khoảng tại đó có khả năng tồn tại giá trị thực của phép đo với xác suất α đã cho: $\bar{X} - \epsilon_{\alpha} \leq \mu \leq \bar{X} + \epsilon_{\alpha}$

Các giá trị hệ số Student ứng với $\alpha = 0,95; 0,99$

$\alpha \backslash k$	0,95	0,99	$\alpha \backslash k$	0,95	0,99
1	12,706	63,657	14	2,145	2,977
2	4,303	9,925	15	2,131	2,947
3	3,182	5,814	16	2,120	2,921
4	2,776	4,604	17	2,110	2,898
5	2,571	4,032	18	2,103	2,878
6	2,447	3,707	19	2,093	2,861
7	2,365	3,499	20	2,086	2,845
8	2,306	3,355	25	2,060	2,707
9	2,262	3,250	30	2,042	2,750
10	2,228	3,169	40	2,021	2,704
11	2,201	3,106	60	2,000	2,600
12	2,179	3,055	120	1,980	2,671
13	2,160	3,012			

Ví dụ: đánh giá độ chính xác của kết quả xác định hàm lượng phốt pho trong chất diệt trùng trong ví dụ trên với độ tin cậy $\alpha = 0,95$

$$\bar{X} = 12,26 \quad s_{\bar{X}} = 0,347$$

Tra bảng $t = 2,776$ ($\alpha = 0,95; k = 4$)

$$\text{Vậy } \varepsilon_{\alpha} = s_{\bar{X}} \cdot t_{\alpha,k} = 0,347 \cdot 2,776 = 0,96$$

$$\mu = \bar{X} \pm \varepsilon_{0,95} = 12,26 \pm 0,96 \quad \text{hay} \quad 11,30 \leq \mu \leq 13,22$$

Sai số tương đối, tính theo $\%(\Delta\%)$ của phép xác định được tính:

$$\Delta\% = \pm \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{X}} 100\% \quad \text{và ví dụ này} \quad \Delta\% = \pm \frac{0,96}{12,26} 100\% = \pm 0,078\%$$

1.3.5. Chữ số có nghĩa và cách ghi kết quả phân tích

1.3.5.1. Chữ số có nghĩa

Kết quả của một phép đo trực tiếp cũng như của một thao tác phân tích phải được ghi chép sao cho người sử dụng số liệu hiểu được mức độ chính xác của phép đo. Vì vậy người ta quy định việc biểu diễn kết quả của phép đo theo đúng quy ước về chữ số có nghĩa.

Chữ số có nghĩa bao gồm các chữ số tin cậy cùng với chữ số bất định đầu tiên. Về nguyên tắc, số liệu phải được ghi sao cho chữ số cuối cùng là bất định.

VD: 1, 2 3 4 5 : 5 chữ số có nghĩa, 4 chữ số tin cậy (1,2,3,4), 1 chữ số bất định (5)

Đối với kết quả đo trực tiếp ta dựa vào thông số kỹ thuật của thiết bị đo để ghi chữ số tin cậy và chữ số bất định.

Nếu cân trên cân phân tích với độ nhạy $\pm 0,1mg$ thì kết quả phải được ghi đến chữ số chỉ phần mười mg.

Ví dụ: 1,8925 gam mà không ghi là 1,89 gam hay 1,892 gam, trong đó các chữ số 1, 8, 9, 2 là các chữ số hoàn toàn tin cậy vì ta đọc được từ quả cân, còn chữ số 5 là bất định vì được ghi ước tính trên thang chia. Trong kết quả cân này, ta có 5 chữ số có nghĩa gồm 4 chữ số tin cậy (các chữ số 1, 8, 9, 2) và 1 chữ số bất định (chữ số 5).

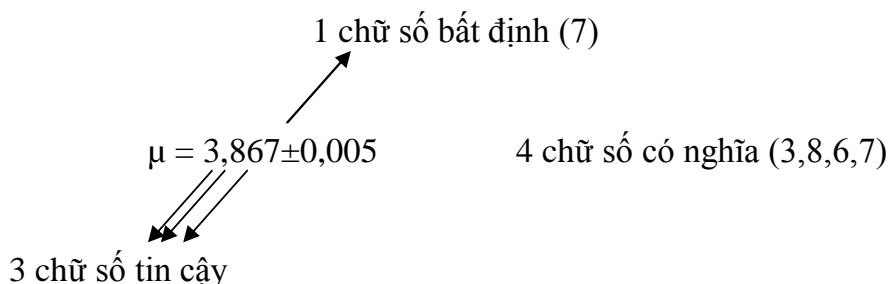
Khi đọc thể tích ghi trên buret được chia độ đến 0,1ml thì kết quả phải được ghi đến chữ số chỉ phần trăm ml vì phần mười ml là số chắc chắn (tin cậy), còn phần trăm ml là số ghi ngờ (bất định).

Ví dụ: phải ghi $V = 12,85ml$ mà không ghi 12,8ml hay 12,854ml

Đối với kết quả phân tích, ta dựa vào giá trị ε , s để biểu diễn các chữ số tin cậy và chữ số bất định.

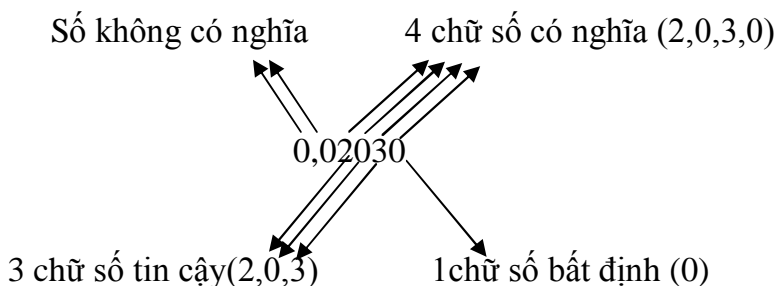
Ví dụ: ta tính được $\bar{X} = 3,86712$ và $\varepsilon = \pm 0,005$, như vậy chữ số thứ ba sau dấu phẩy là bất định và ghi kết quả phân tích phải làm tròn đến con số thứ ba sau dấu phẩy tức là $\bar{X} = 3,867$ ($\mu = 3,867 \pm 0,005$). Ở đây có 4 chữ số có nghĩa (**bao gồm các**

chữ số tin cậy cùng với chữ số bất định đầu tiên) (các chữ số 3, 8, 6 – tin cậy và chữ số 7 là bất định).



Trong trường hợp không có thông tin bổ sung thì ngầm hiểu rằng chữ số cuối cùng có độ bất định ± 1 . Ví dụ: nếu ghi pH = 6,77 có nghĩa là giá trị pH có thể dao động trong khoảng pH= 6,77-6,79 và như vậy máy đo pH có độ chính xác $\pm 0,01$ đv pH.

Đối với chữ số 0: không được tính là số có nghĩa khi nó được dùng để thiết lập điểm thập phân, còn chữ số 0 đứng giữa hoặc đứng sau các chữ số khác thì được tính vào số có nghĩa. Ví dụ: số 0,02030 thì hai chữ số 0 đứng trước số 2 không được tính là số có nghĩa, hai chữ số 0 còn lại là số có nghĩa, số này có 4 chữ số có nghĩa (2, 0, 3, 0) trong đó 2, 0, 3 là số tin cậy và 0 (chữ số cuối cùng) là số bất định.



Đối với các số phức tạp người ta thường chuyển sang dạng số lũy thừa thập phân thì các số ở phần nguyên được tính vào chữ số có nghĩa, còn bậc lũy thừa không được coi là chữ số có nghĩa.

Ví dụ: $1705 = 1,705 \cdot 10^3$ có 4 chữ số có nghĩa; $0,000840 = 8,40 \cdot 10^{-4}$ có 3 chữ số có nghĩa; 2,4 gam có 2 chữ số có nghĩa và nếu quy ra mg thì phải viết $2,4 \cdot 10^3$ mg (có 2 chữ số nghĩa) mà không được viết là 2400mg (có 4 chữ số có nghĩa).

Đối với các số logarit thì các chữ số ở bên trái điểm thập phân (phần nguyên) không được coi là số có nghĩa. Ví dụ: $\lg x = 3,45$ có 2 chữ số có nghĩa (chữ số 4 và 5) còn chữ số 3 là bậc của lũy thừa.

1.3.5.2. Quy tắc làm tròn số

Để tránh làm giảm độ chính xác của kết quả đo việc làm tròn số ở các giai đoạn trung gian, trong các phép tính chỉ được phép làm tròn ở kết quả cuối cùng.

-Phép cộng và phép trừ: chỉ giữ lại ở kết quả cuối cùng một số thập phân bằng đúng số thập phân của số hạng có số thập phân ít nhất.

$$Y = 1,526 + 10,45 + 58,1 = 70,076 \quad \text{Kết quả làm tròn } Y = 70,1$$

$$Y = 1158,451 - 415,28 = 743,171 \quad \text{Kết quả làm tròn } Y = 734,17$$

-Phép nhân và chia: cần giữ lại ở kết quả cuối cùng một số chữ số có nghĩa bằng đúng số chữ số có nghĩa của thừa số có số chữ số có nghĩa ít nhất.

$$Y = \frac{1,7120 \cdot 0,0279}{35,1497} = 1,3589 \cdot 10^{-3} \quad \text{kết quả làm tròn } Y = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

-Phép tính logarit

$$\text{VD: tính logarit của } Y = 6,19 \cdot 10^{-8}$$

$\text{Log } Y = -8 + 0,7917 = -7,208$ (có 3 chữ số có nghĩa là 2, 0, 8 tương tự trong Y có 3 chữ số có nghĩa).

$$\text{VD: cho } \text{pH} = -\lg[H^+] = 11,15. \text{ Tính } [H^+]$$

$[H^+] = 10^{-11,15} = 7,0795 \cdot 10^{-12}$ làm tròn $[H^+] = 7,1 \cdot 10^{-12}$ (có 2 chữ số có nghĩa tương tự ở giá trị pH có 2 chữ số có nghĩa).

Chương 2: PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG VÀ ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1. Phân tích khối lượng

2.1.1. Nguyên tắc chung. Dạng kết tủa và dạng cân

Phân tích khối lượng là phương pháp phân tích định lượng dựa vào việc cân khối lượng sản phẩm tạo thành sau phản ứng kết tủa bằng phương pháp hoá học hay phương pháp vật lí. Do chất phân tích chiếm một tỉ lệ xác định trong sản phẩm đem cân nên từ khối lượng sản phẩm dễ dàng tính được lượng chất phân tích trong đôi tượng phân tích.

2.1.2. Phân loại

Bao gồm: phương pháp tách, phương pháp cất và phương pháp kết tủa

2.1.2.1. Phương pháp tách

2.1.2.2. Phương pháp cất (làm bay hơi)

2.1.2.3. Phương pháp làm kết tủa

Dạng kết tủa là hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử làm kết tủa phản ứng với cation cần phân tích.

Dạng cân là sản phẩm cuối cùng sau khi nung đến khối lượng không đổi, đem cân để tính hàm lượng chất phân tích.

Dạng kết tủa có thể hoặc không phải dạng cân.

Ví dụ: BaSO_4 : dạng kết tủa, dạng cân.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: dạng kết tủa ; Fe_2O_3 : dạng cân

2.1.3. Điều kiện để tiến hành phân tích theo phương pháp kết tủa

2.1.3.1. Thuốc kết tủa

2.1.3.2. Lượng chất phân tích

2.1.3.3. Nồng độ thuốc thử

2.1.4. Lọc và rửa kết tủa

Lọc kết tủa: Kết tủa được lọc bằng giấy lọc không tàn, có độ dày mỏng khác nhau phụ thuộc vào kích thước của các phần tử kết tủa cần lọc.

Rửa kết tủa: Để đuổi hết chất bẩn, kể cả nước cái ra khỏi kết tủa, có thể dùng các loại nước rửa sau:

Kỹ thuật rửa kết tủa:

Trước hết cần để lắng sau mỗi lần rửa kết tủa trong cốc và chỉ khi gần sạch ta mới chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc và rửa trên giấy lọc.

2.1.5. Chuyển dạng kết tủa thành dạng cân

2.1.6. Sự hút ẩm của kết tủa

2.1.7. Phạm vi ứng dụng của phương pháp phân tích khối lượng

Phương pháp phân tích khối lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định các cấu tử lượng lớn và trung bình với sai số thường từ 0,2-0,4%.

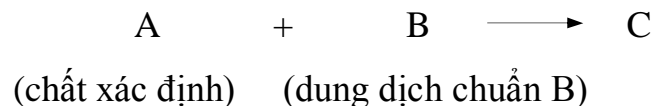
2.2. Đại cương về phân tích thể tích

2.2.1. Đại cương

Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa vào việc đo chính xác thể tích của dung dịch thuốc thử (B) đã biết trước nồng độ chính xác (dung dịch chuẩn) tác dụng vừa đủ với một thể tích nhất định của chất cần phân tích (A).

Người đặt cơ sở cho phép phân tích thể tích là nhà bác học J.L.Gay Lussac.

2.2.2. Một số định nghĩa và khái niệm cơ bản



Quá trình định phân là quá trình thêm từ từ dung dịch chuẩn B (đã biết nồng độ) từ buret vào dung dịch chất xác định A để tiến hành phản ứng phân tích.

Điểm tương đương là điểm mà chất B thêm vào vừa đủ để tác dụng hết với chất A theo phương trình phản ứng.

Để nhận biết điểm tương đương thường người ta dùng chỉ thị. Chất chỉ thị cho tín hiệu nhất định (đổi màu, kết tủa,...) tại điểm tương đương trong quá trình định phân. Thời điểm mà chất chỉ thị cho tín hiệu thay đổi rõ rệt để dựa vào đó ta kết thúc quá trình định phân gọi là *điểm kết thúc định phân hay điểm cuối*.

Trong thực tế, điểm tương đương và điểm cuối không trùng nhau và gây ra sai số của phép chuẩn độ.

Dung dịch chuẩn gốc là dung dịch chất B đã biết nồng độ chính xác. Có 2 phương pháp pha dung dịch chuẩn

Điều kiện của chất gốc:

2.3. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

- + Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ
- + Phương pháp chuẩn độ tạo phức
- + Phương pháp chuẩn độ kết tủa
- + Phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử

2.4. Các cách chuẩn độ

2.4.1.1. *Chuẩn độ trực tiếp*

2.4.1.2. *Chuẩn độ ngược*

2.4.1.3. *Chuẩn độ thay thế*

2.4.1.4. *Chuẩn độ gián tiếp*

2.4.1.5. *Chuẩn độ phân đoạn*

2.5. Tính kết quả trong phân tích thể tích

2.5.1.1. *Trường hợp chuẩn độ trực tiếp*

2.5.1.2. *Trường hợp chuẩn độ ngược*

2.5.1.3. *Trường hợp chuẩn độ gián tiếp*

Chương 3: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT-BAZƠ

3.1. Nguyên tắc của chuẩn độ axit – bazơ

Phương pháp chuẩn độ axit bazơ là phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng trung hoà : $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$ (A, B là axit, bazơ tương ứng).

Phương pháp này dùng để xác định chủ yếu các axit, bazơ (hoặc các chất có tính axit, tính bazơ).

3.2. Chất chỉ thị trong chuẩn độ axit – bazơ

3.2.1. Khái niệm

Các yêu cầu đối với chất chỉ thị axit bazơ là:

3.2.1.1. Lí thuyết về chất chỉ thị axit bazơ

1)Thuyết ion:

2)Thuyết nhóm mang màu:

3) Thuyết ion-nhóm mang màu:

3.2.1.2. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị

Khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit-bazơ là khoảng giá trị pH trong đó khi pH của dung dịch thay đổi thì màu của chất chỉ thị cũng thay đổi theo mà mắt ta nhận thấy được.

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_{ct} - \lg \frac{[\text{HInd}^0]}{[\text{Ind}^-]} \quad (2)$$

$\text{pK}_{ct} = - \lg K_{ct}$: gọi là chỉ số cường độ của chất chỉ thị.

(2) là phương trình cơ bản biểu diễn sự phụ thuộc màu của chất chỉ thị với pH của dung dịch .

Theo (2), khi thay đổi pH của dung dịch , tỉ số $[\text{HInd}^0] / [\text{Ind}^-]$ cũng thay đổi. Trong thực tế, người ta nhận thấy rằng không phải mọi sự biến đổi giá trị pH của dung dịch đều đưa đến sự đổi màu của chất chỉ thị mà mắt ta có thể nhìn thấy được. Mắt ta chỉ nhận thấy được chất chỉ thị có màu của một dạng hồ biến khi nồng độ của dạng này lớn hơn nồng độ của dạng kia một số lần nhất định (tùy theo mỗi loại chất chỉ thị)

Ví dụ: Đối với metyl da cam ta nhận thấy màu thay đổi như sau:

Màu đỏ khi $[HInd^0] / [Ind^-] \geq 4,5$; $pH \leq 3,1$

Màu vàng khi $[HInd^0] / [Ind^-] \leq 4,5$; $pH \geq 4,4$

Khi $pH \leq 3,1$ mắt ta thấy metyl da cam màu đỏ

Khi $pH \geq 4,4$ mắt ta thấy metyl da cam màu vàng

Khi thay đổi dần giá trị pH từ 3,1 đến 4,4, màu của metyl da cam thay đổi dần từ đỏ đến vàng và ngược lại. Khoảng giá trị pH từ 3,1 đến 4,4 hay 4,4 đến 3,1 ứng với sự đổi màu đó gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit bazơ.

Ví dụ : đối với chỉ thị phenolphthalein, tỉ số $[HInd^0] / [Ind^-] = 10$, $K_{ct} = 10^{-9}$;
 $pH = pK_{ct} \pm 1$ nên khoảng đổi màu từ 8-10.

Vậy khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit bazơ là khoảng giá trị pH trong đó khi pH của dung dịch thay đổi thì màu của chất chỉ thị cũng thay đổi theo mà mắt ta nhận thấy được.

3.2.1.3. Chỉ số định phân pT của chất chỉ thị

Người ta nhận thấy rằng trong khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit bazơ có một giá trị pH mà tại đó màu của chất chỉ thị thay đổi rõ nhất. Giá trị pH đó gọi là chỉ số định phân của chất chỉ thị (pT). *Vậy chỉ số định phân của chất chỉ thị axit bazơ là giá trị pH nằm trong khoảng đổi màu mà tại giá trị pH này màu của chất chỉ thị biến đổi rõ nhất.*

3.2.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến khoảng đổi màu của chất chỉ thị

1) Hiệu ứng muối của các chất điện li:

2) Ảnh hưởng của nhiệt độ:

3) Ảnh hưởng của dung môi:.

4) Thứ tự định phân

3.2.2. Sai số chỉ thị của phép chuẩn độ

Trong phân tích thể tích nói chung, ngoài sai số do dụng cụ và sử dụng nó (pipet, buret, bình định mức,...) gây nên còn sai số do pT của chất chỉ thị không

trùng với pH ở điểm tương đương. Sai số chỉ thị là sai số do điểm cuối được nhận ra bằng chất chỉ thị có pT không trùng với điểm tương đương.

3.3. Cách xác định điểm tương đương trong phương pháp trung hòa với dung môi nước

3.3.1. Khái niệm đường định phân (đường cong logarit)

Quá trình chuẩn độ axit bazơ không kèm theo hiện tượng bên ngoài mà mắt ta quan sát được (không thay đổi màu sắc, không tạo kết tủa) nên để xác định điểm tương đương phải dùng chất chỉ thị. Nếu biểu diễn sự biến đổi trên một hệ trục tọa độ gồm: trục tung biểu diễn sự thay đổi của pH, trục hoành biểu diễn lượng thuốc thử thêm vào (% hay Vml) ta sẽ được một đường cong liên tục: đường cong logarit hay đường cong định phân.

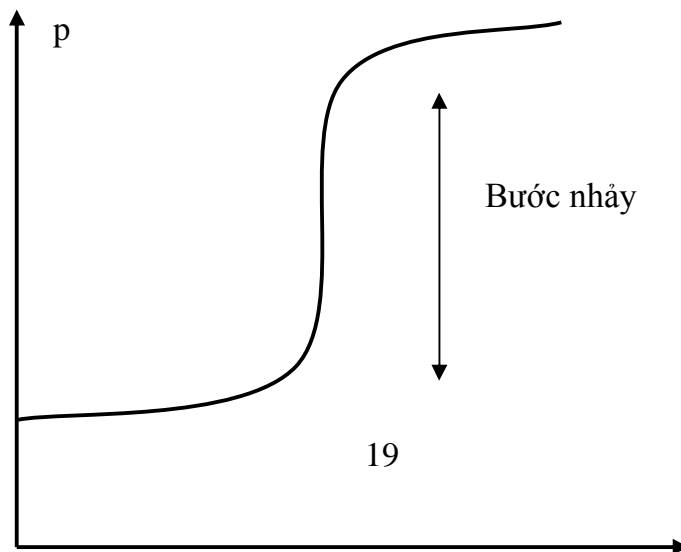
Vậy đường định phân là đồ thị biểu diễn sự biến đổi tính chất nào đó của dung dịch chất nghiên cứu theo lượng thuốc thử thêm vào trong quá trình định phân.

Cụ thể, đường định phân axit bazơ là một đường cong logarit biểu diễn sự thay đổi của pH (trục tung) của dung dịch chất nghiên cứu (axit hay bazơ) vào lượng thuốc thử (bazơ hay axit) (% hay Vml) thêm vào trong quá trình định phân.

Bằng tính toán và thực nghiệm đều thấy rằng pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ thay đổi đột ngột khi chỉ thêm một lượng nhỏ thể tích dung dịch chuẩn. Khoảng pH này gọi là bước nhảy của quá trình chuẩn độ và dựa vào đó để chọn chất chỉ thị thích hợp.

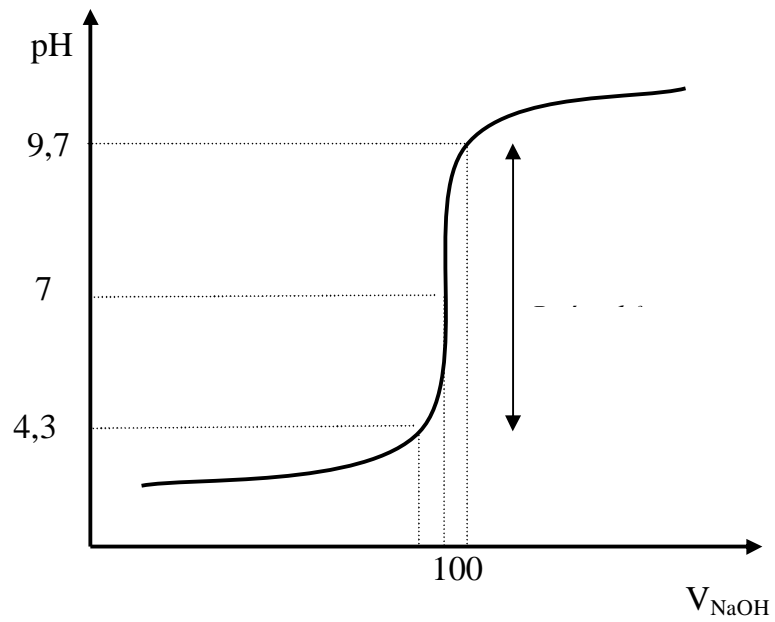
3.3.2. Nguyên tắc xây dựng đường định phân axit bazơ

Nổi các giá trị pH tại các thời điểm trên ta có đường định phân



3.4. Chuẩn độ axit mạnh và bazơ mạnh

3.4.1. Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

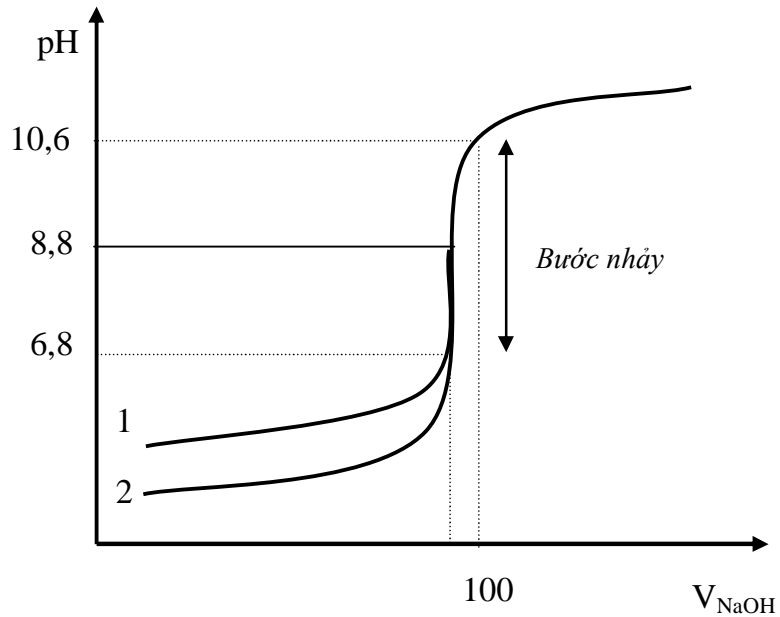


Đường chuẩn độ dung dịch axit HCl 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1M

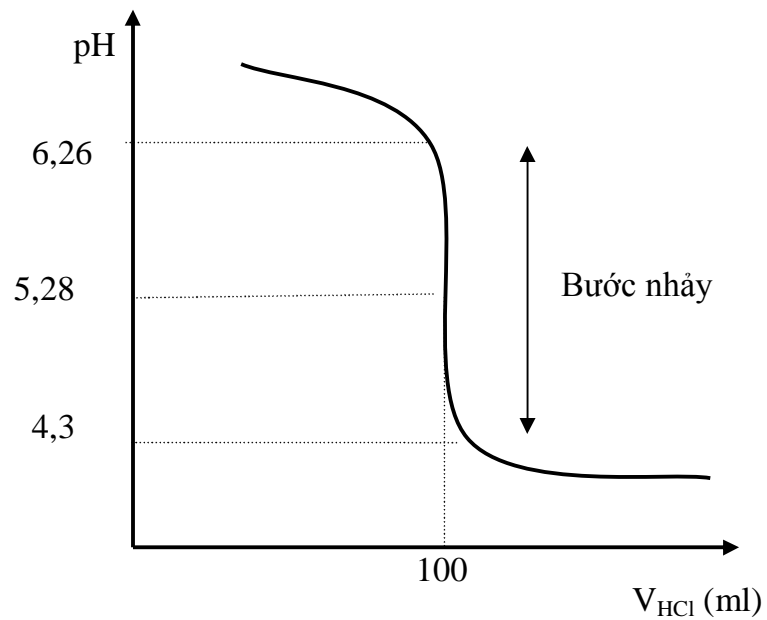
3.4.2. Chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh

3.5. Chuẩn độ đơn axit yếu và đơn bazơ yếu

3.5.1. Chuẩn độ đơn axit yếu CH_3COOH bằng bazơ mạnh NaOH



3.5.2. Chuẩn độ đơn bazơ yếu NH_3 bằng axit mạnh HCl



Đường chuẩn độ dung dịch NH_4OH 0,1 N bằng dung dịch HCl 0,1 N

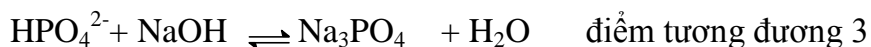
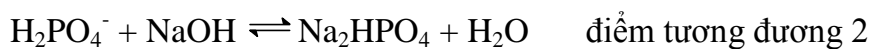
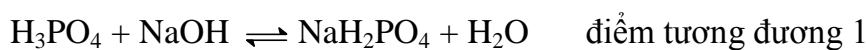
3.6. Chuẩn độ đa axit và đa bazơ

3.6.1. Chuẩn độ đa axit bằng đơn bazơ mạnh

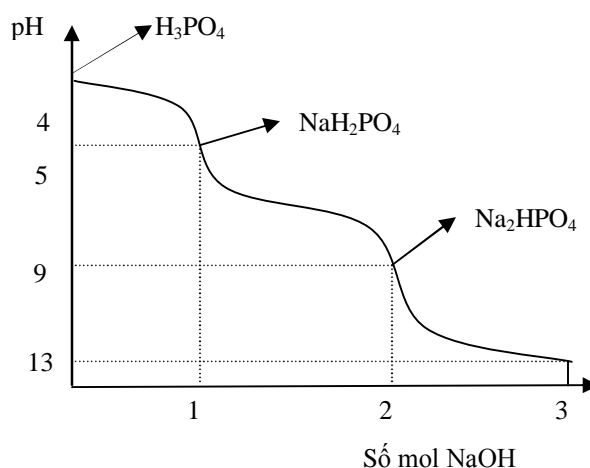
Khảo sát quá trình chuẩn độ 100 ml dung dịch H_3PO_4 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.



Theo các nấc phân ly trên, dung dịch H_3PO_4 coi như hỗn hợp của 3 axit: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} với các nồng độ C_1 , C_2 , C_3 vì $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ vì vậy khi dùng NaOH chuẩn độ thì H_3PO_4 sẽ được trung hòa lần lượt từng nấc 1:



*Tính pH của dung dịch tại các thời điểm:

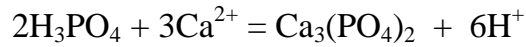


*Nhận xét:

-Đường định phân có 3 điểm tương đương. Tuy nhiên chỉ có điểm tương đương thứ 1 và 2 là có bước nhảy.

Để có được bước nhảy, tức là có thể xác định được điểm tương đương ứng với mỗi nấc thì hằng số K_i của mỗi nấc phải cách nhau ít nhất 10^4 lần.

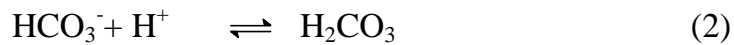
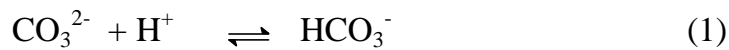
Trong thực tế có thể định phân đến nấc thứ 3 bằng cách gián tiếp như sau:
Cho tác dụng với CaCl_2 , lượng HCl giải phóng được xác định bằng NaOH :



-Chọn chỉ thị: Để xác định điểm tương đương thứ nhất 1 dùng metyl da cam, điểm tương đương thứ 2 dùng phenolphthalein.

3.6.2. Chuẩn độ đa bazơ bằng đơn axit mạnh

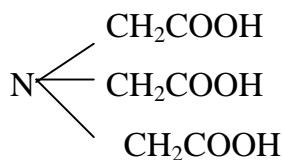
Xét cụ thể: Lập phương trình đường định phân 100 ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1M với $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ($\text{p}K_1=6,36$, $\text{p}K_2=10,3$)



Chương 4: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

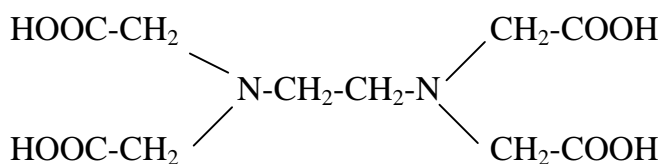
4.1. Giới thiệu các complexon

1)Complexon I là axit nitrilotriaxetic (NTA), kí hiệu:H₃Y, còn gọi là trilon A.

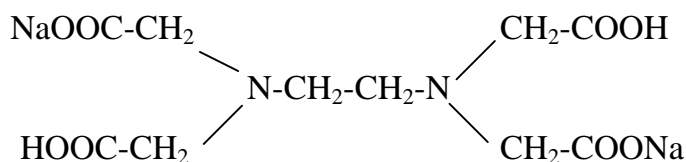


Complexon I tạo phức kém bền với ion kim loại nên ít dùng.

2)Complexon II là axit etylen diamin tetraaxetic (EDTA), kí hiệu : H₄Y, ít tan trong nước.



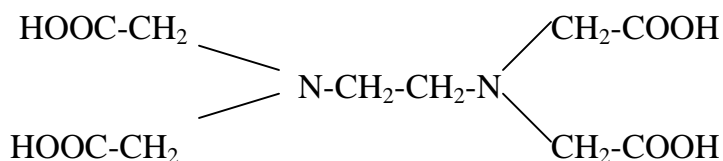
3) Complexon III (trilon B) : muối dinatri của axit etylen diaminotetra axetic (muối dinatri của EDTA), kí hiệu : NaH₂Y²⁻, trong phòng thí nghiệm vẫn hay quen gọi là EDTA.



4.2. Sự tạo phức của EDTA với các ion kim loại

4.2.1. Phản ứng tạo phức

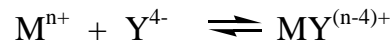
Một trong các axit amino polycaboxilic được ứng dụng rộng rãi và sớm nhất trong phân tích thể tích là axit etylen diamin tetra axetic (EDTA):



EDTA là axit 4 nấc H₄Y: $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-2,76}$, $K_3 = 10^{-6,16}$, $K_4 = 10^{-10,26}$.

EDTA ít tan trong nước, vì vậy hay dùng dưới dạng muối dinatri Na₂H₂Y₂, thường gọi là complexon III (thói quen vẫn gọi là EDTA)

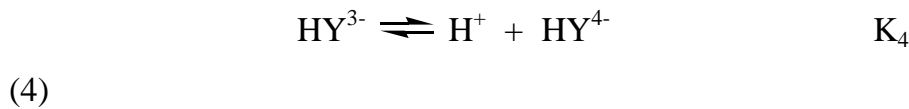
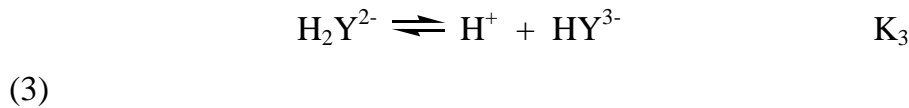
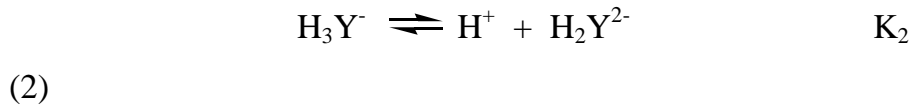
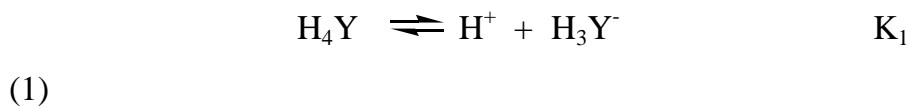
EDTA tạo phức bền với các ion kim loại và trong hầu hết trường hợp phản ứng tạo phức xảy ra theo tỉ lệ ion kim loại : thuốc thử = 1: 1:



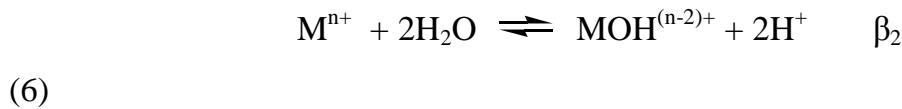
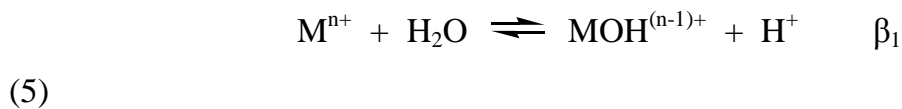
Với hằng số bền β khá cao.

Thường thì các phép chuẩn độ complexon được tiến hành khi có mặt các chất tạo phức phụ để duy trì pH xác định nhằm ngăn ngừa sự xuất hiện kết tủa hydroxit kim loại.

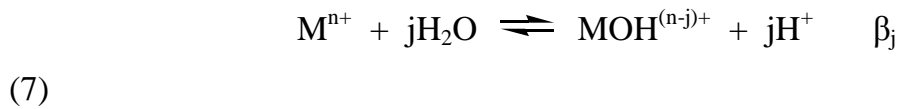
Sự phân ly của thuốc thử:



Sự tạo phức hydroxo của ion kim loại:

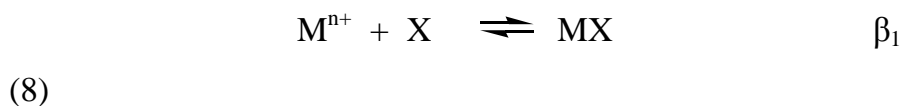


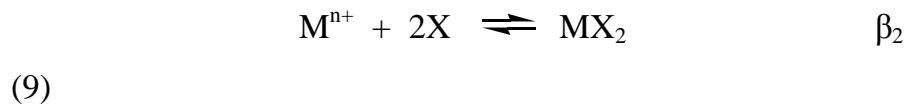
...



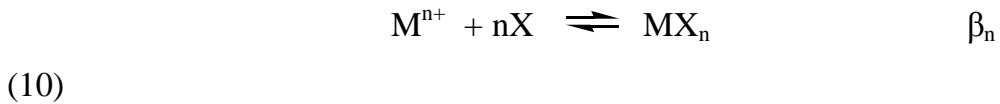
($j = 1 - N'$ với N' : số phân tử nước mà ion kim loại có khả năng tạo phức hydroxo tối đa).

Sự tạo phức phụ của ion kim loại:



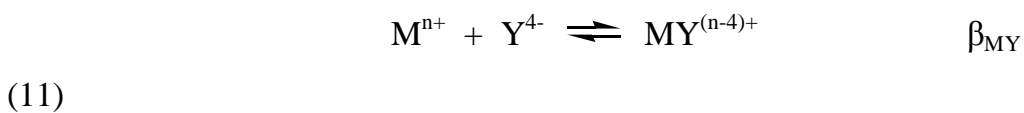


...

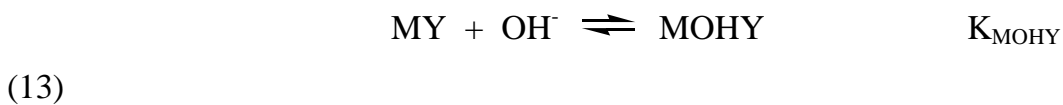
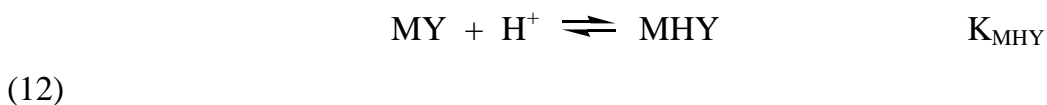


(n = 1 – N với N: số phân tử X mà ion kim loại có khả năng tạo phức phụ tối đa).

Phản ứng tạo phức chính giữa EDTA với ion kim loại:

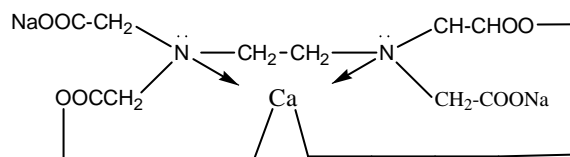


Sự tạo phức chứa proton hoặc tạo phức hydroxo của phức tạo thành:

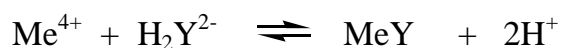
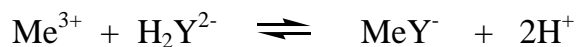
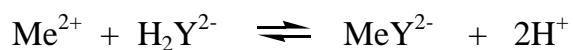


(để đơn giản không ghi điện tích của các phân tử)

4.2.1.1. *Sự tạo thành các complexonat



Phản ứng giữa complexon III và ion kim loại Me^{n+} như sau:



4.2.2. Độ bền phức chất, hằng số bền điều kiện

Để đơn giản và dễ dàng khi tính đường chuẩn độ chúng ta dùng phương pháp gần đúng dựa trên việc sử dụng hằng số bền điều kiện:

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M].[Y]} \quad (14)$$

Trong đó:

$[MY]'$ = tổng nồng độ các dạng tồn tại của phức giữa ion kim loại và EDTA

$$[MY]' = [MY] + [MHY] + [MOHY] \quad (15)$$

Tổ hợp (15) với định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (12) và (13) ta có:

$$[MY]' = [MY](1 + K_{MHY}[H^+] + K_{MOHY}[OH^-]) \quad (16)$$

$[M]'$ = tổng nồng độ các dạng tồn tại của ion kim loại trừ các dạng tạo phức với EDTA, tức là nồng độ ion kim loại chưa bị chuẩn độ

$$[M]' = [M] + \sum_{j=1}^{N'} [(MOH)_j] + \sum_{n=1}^N [MX] \quad (17)$$

Tổ hợp (17) với định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (5-10) ta có:

$$[M]' = [M] \left(1 + \sum_{j=1}^{N'} \beta_j [H^+]^{-j} + \sum_{n=1}^N \beta_n [X]^n \right) \quad (18)$$

$[Y]'$ = tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trừ các dạng tạo phức với ion kim loại

$$[Y]' = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] \quad (19)$$

Tổ hợp các biểu thức định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho (1-4) ta có:

$$[Y]' = [Y] \left(\frac{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \right) \quad (20)$$

$$(h = [H^+])$$

Tổ hợp (14, 16, 18, 20) ta có:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha_M \alpha_Y}{\alpha_{MY}} \quad (21)$$

Trong đó:

$$\alpha_{MY} = (1 + K_{MHY}h + K_{MOHY}[OH^-])^{-1} \quad (22)$$

$$\alpha_M = \left(1 + \sum_{j=1}^{N'} \beta_j^* h^{-j} + \sum_{n=1}^N \beta_n [X]^n \right)^{-1} \quad (23)$$

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (24)$$

(β^* : hằng số tạo phức hydroxo, β : hằng số tạo phức MX_n)

Như vậy hằng số bền điều kiện phụ thuộc vào pH của dung dịch và nồng độ chất tạo phức phụ X. Trong trường hợp không có hoặc bỏ qua chất tạo phức phụ thì β' chỉ phụ thuộc pH (ở một giá trị pH đã cho có một giá trị β' tương ứng).

4.3. Tính nồng độ ion kim loại trong quá trình chuẩn độ. Sai số chuẩn độ

4.3.1. Tính nồng độ ion kim loại trong quá trình chuẩn độ

Ta hãy thiết lập phương trình tổng quát của quá trình chuẩn độ dung dịch muối kim loại M (C_o, V_o) bằng EDTA (C, V).

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ đầu ta có:

$$C_M = \frac{C_o V_o}{V_o + V} = [M] + [MY] \quad (25)$$

$$C_Y = \frac{CV}{V_o + V} = [Y] + [MY] \quad (26)$$

(25) trừ (26) ta có:
$$[M] - [Y] = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} \quad (27)$$

Chia cả hai vế cho $C_o V_o$, biến đổi ta được:

$$([M] - [Y]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} + 1 - F = 0 \quad (28)$$

Từ (14) ta có:
$$[Y] = \frac{1}{\beta'} \frac{[MY]}{[M]} \quad (29)$$

$$([MY]) = \frac{C_o V_o}{V_o + V} - [M] \quad (30)$$

Phương trình tổng quát được tổ hợp từ (28), (29), (30):

$$\left(\frac{1}{\beta'} \frac{1}{[M]} \frac{C_o V_o}{V_o + V} - \frac{1}{\beta'} - [M] \right) \frac{C_o V_o}{V_o + V} + 1 - F = 0 \quad (31)$$

Khi $\beta' > 10^8$ ta có thể coi sự phân li của phức MY là không đáng kể, khi đó:

$$([MY]) = \frac{C_o V_o}{V_o + V} \quad (32)$$

Tính toán một số điểm trong quá trình chuẩn độ:

-Trước điểm tương đương: $[Y]' \ll [M]'$ nên từ (27) ta có:

$$[M] = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} \quad (33)$$

-Tại điểm tương đương: $F = 1$, nên từ (28) ta có:

$$([M] - [Y]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} = 0 \quad (34)$$

Từ (29), (32), (34) ta có: $[M]^2 = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C_o V_o}{V_o + V}$ (35)

Từ $CV = C_o V_o$ ta có: $\frac{C_o V_o}{V_o + V} = \frac{CC_o}{C_o + C}$ (36) thay vào (35):

$$[M]_{TD} = \sqrt{\frac{1}{\beta} \cdot \frac{CC_o}{C_o + C}} \quad (37)$$

-Sau điểm tương đương: $[M]' \ll [Y]'$ nên từ (27) ta được:

$$[Y] = \frac{CV - C_o V_o}{V_o + V} \quad (38)$$

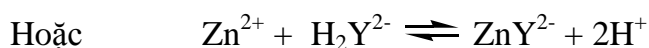
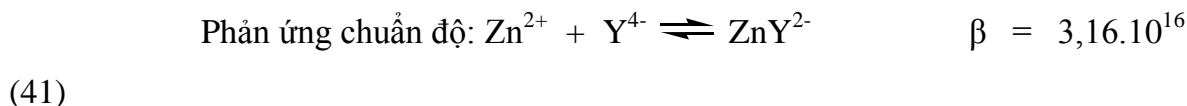
Từ (29), (32), (38) ta có: $[M] = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C_o V_o}{CV - C_o V_o}$ (39)

$$[M] = [M]' \cdot \alpha_M \quad \text{hay} \quad pM = pM' - \lg \alpha_M \quad (40)$$

với $pM = -\lg[M]$ và $pM' = -\lg[M]'$

Ví dụ: Chuẩn độ 25,00 ml $ZnSO_4$ 0,001M bằng EDTA cùng nồng độ ở pH = 9,00 được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$ trong đó $[NH_3] = 0,100M$. Tính pZn khi đã thêm : a) 24,00 ml b) 25,00 ml c) 26,00 ml Cho $\beta_{ZnY} = 10^{16,5}$

(không kể đến sự tạo phức hydroxo mà chỉ tính đến sự tạo phức của Zn^{2+} và NH_3)



Vì $C_{Zn^{2+}} = C_{EDTA}$ nên $V_{TD} = 25,00ml$

Áp dụng (23) và (24) ta có:

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} = \frac{1}{6,7681 \cdot 10^4} = 1,4775 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Vì $h = 10^{-9} \ll K_3 \ll K_2$, K_1 nên:

$$\alpha_Y \approx \frac{K_4}{h + K_4} = \frac{10^{-10,26}}{10^{-9} + 10^{-10,26}} = 0,0521$$

$$\beta'_{ZnY} = \beta_{ZnY} \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = 10^{16,5} \cdot 1,4775 \cdot 10^{-5} \cdot 5,21 \cdot 10^{-2} = 2,34 \cdot 10^{10} = 10^{10,39}$$

a) Khi thêm 24,00 ml (trước điểm tương đương), áp dụng (33) có:

$$[Zn]' = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} = \frac{0,001 \cdot 25,00 - 0,001 \cdot 24,00}{25,00 + 24,00} = 3,4483 \cdot 10^{-5}$$

$$pZn = pZn' - \lg \alpha_{Zn} = -\lg 3,4483 \cdot 10^{-5} - \lg 1,4775 \cdot 10^{-5} = 9,29$$

b) Khi thêm 25,00 ml (điểm tương đương), áp dụng (37) có:

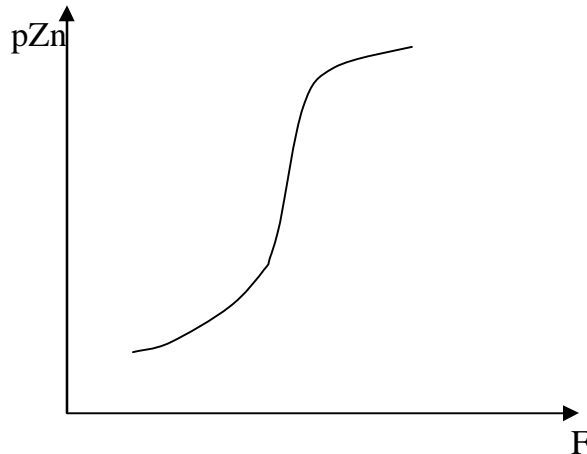
$$[Zn]_{TD} = \sqrt{\frac{1}{\beta'} \cdot \frac{C C_o}{C_o + C}} = \sqrt{\frac{1}{10^{10,39}} \cdot \frac{0,001 \cdot 0,001}{0,001 + 0,001}} = 10^{-6,845}$$

$$pZn_{TD} = pZn'_{TD} - \lg \alpha_{Zn} = -\lg 10^{-6,845} - \lg 1,4775 \cdot 10^{-5} = 11,68$$

c) Khi thêm 26,00ml (sau điểm tương đương), áp dụng (39) có:

$$[Zn] = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{C_o V_o}{CV - C_o V_o} = \frac{1}{10^{10,39}} \cdot \frac{0,001 \cdot 25,00}{0,001 \cdot 26,00 - 0,001 \cdot 25,00} = 10^{-8,9921}$$

$$pZn = pZn' - \lg \alpha_{Zn} = -\lg 10^{-8,9921} - \lg 1,4775 \cdot 10^{-5} = 13,82$$



Đường chuẩn độ 25,00 ml dung dịch Zn^{2+} bằng EDTA $10^{-10}M$ trong đệm NH_3+NH_4Cl trong đó $[NH_3] = 0,100M$

Nhận xét:

+Đường chuẩn độ cũng có dạng tương tự các đường chuẩn độ theo pp khác.
 +Ở gần điểm tương đương có bước nhảy chuẩn độ. Trong ví dụ trên, bước nhảy pZn là 11,10 – 12,25 (1,15 đơn vị pZn) nếu coi sai số là $\pm 0,1\%$; bước nhảy pZn là 10,13 – 13,22 (3,1 đơn vị pZn) nếu coi sai số là $\pm 1\%$.

4.3.2. Sai số chuẩn độ

Gọi S là sai số chuẩn độ và $S = F-1$, từ (28) ta có:

$$S = ([Y]-[M]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (42)$$

Ở gần điểm tương đương coi $CV \sim C_o V_o$ nên $\frac{C_o V_o}{V_o + V} = \frac{CC_o}{C_o + C}$ (43)

Từ (29,30,42,43) ta có phương trình tổng quát tính sai số là:

$$S = \left(\frac{1}{\beta'} \cdot \frac{1}{[M]} \cdot \frac{CC_o}{C_o + C} - \frac{1}{\beta'} \cdot [M] \right) \frac{C_o + C}{CC_o}$$

Hay $S = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{1}{[M]} - \left(\frac{1}{\beta'} + [M] \right) \frac{C_o + C}{CC_o}$ (44)

Khi $\beta' > 10^8$ (phức bền) có thể coi $[M]' \gg \frac{1}{\beta'}$ lúc này pt sai số như sau:

$$S = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{1}{[M]} - [M] \frac{C_o + C}{CC_o} \quad (45)$$

Ví dụ: Tính sai số khi chuẩn độ 25,00 ml Zn^{2+} 0,001M bằng EDTA 0,001M ở pH = 9 được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$ trong đó $[NH_3] = 0,100 M$, nếu phép chuẩn độ kết thúc ở pZn = 11,00 (không kể đến sự tạo phức hydroxo của kẽm).

Ở pH = 9 theo ví dụ trên ta có:

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1,4775 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha_Y \approx 0,0521; \quad \beta'_{ZnY} = 10^{10,39} > 10^8$$

$$\text{Nên } [Zn^{2+}]' = \frac{10^{-11}}{1,4775 \cdot 10^{-5}} = 10^{-6,17}$$

Thay các giá trị vào (45) ta được:

$$S = \frac{1}{10^{10,39}} \frac{1}{10^{-6,17}} - 10^{-6,17} \cdot \frac{0,001 + 0,001}{0,001 \cdot 0,001} = -0,13\%$$

Ví dụ: Chuẩn độ 25 ml CaCl₂ 0,001M bằng EDTA cùng nồng độ. Tính pCa sau khi đã thêm 24,5 ml EDTA. a) ở pH 6, b) ở pH 10

Ví dụ: Xây dựng đường cong chuẩn độ 50 ml Ca²⁺ 0,01M bằng EDTA cùng nồng độ trong dung dịch đệm pH 10.

4.4. Các chất chỉ thị trong phương pháp complexon

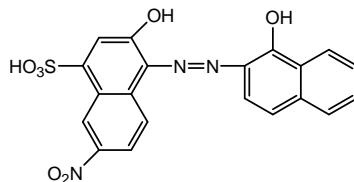
4.4.1. Yêu cầu

4.4.2. Một số chỉ thị kim loại phổ biến

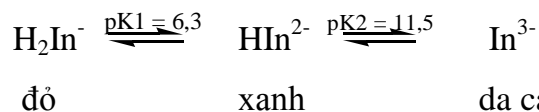
4.4.2.1. Eriocrom đen T (ETOO)

Là chỉ thị thuộc nhóm phẩm màu azo, được sử dụng nhiều nhất.

Màu đỏ khi tồn tại trong dung dịch có pH < 7



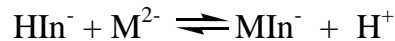
Ký hiệu : H₂In⁻ (pK₂ = 6,3; pK₁ = 11,6) mang điện tích âm vì trong phân tử có nhóm sunfo hóa nhờ đó nó có khả năng tan được trong nước. hai nguyên tử hydro trong ký hiệu là proton của các nhóm hydroxit chúng bị tách ra khi kiềm hóa trong dung dịch



Nếu chuẩn độ ion kim loại M²⁺ ở pH = 7-11 bằng EDTA dùng chỉ thị ETOO tại điểm dừng chuẩn độ: $\text{MIn}^- + \text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{HIn}^{2-} + \text{MY}^{2-}$

Màu chuyển từ đỏ nho của MIn^- sang xanh của HIn^{2-} .

Nếu chuẩn độ EDTA bằng M^{2+} tại điểm dừng chuẩn độ:



Màu chuyển từ xanh của HIn^{2-} sang đỏ nho của MIn^- .

4.4.2.2. Murexit

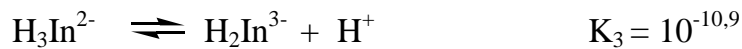
Thuộc nhóm phẩm màu azo và cũng hay được sử dụng.

Anion murexit có màu đỏ tím.

Ký hiệu : H_4In^- . Bốn nguyên tử hydro trong ký hiệu là proton của các nhóm amino.



Đỏ tím tím



Tím xanh tím

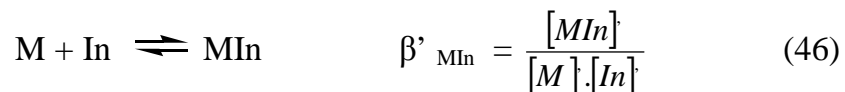
Màu Ca H_2In : đỏ; Cu H_2In , Ni H_2In , Co H_2In : vàng.

Khi chuẩn độ với chỉ thị murexit thường dung môi trường pH = 10-11 để chỉ thị giải phóng có màu tím H_3In^{2-} là sự chuyển màu rõ nhất.

4.4.3. Sự chuyển màu và độ nhạy của chất chỉ thị kim loại

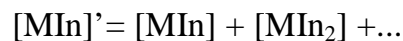
Hầu hết các chất chỉ thị kim loại là những axit và bazơ mà các dạng phân li có màu khác nhau thay đổi theo pH và sự đổi màu của chất chỉ thị khi chuẩn độ (đổi màu từ màu của phức giữa kim loại và chỉ thị sang màu của chất chỉ thị ở trạng thái tự do hay ngược lại) phụ thuộc vào pH.

Để đặc trưng định lượng cho sự đổi màu của chất chỉ thị kim loại người ta dùng hằng số bền điều kiện của phức chỉ thị kim loại.



(để đơn giản không ghi điện tích các phần tử)

$[MIn]'$: tổng nồng độ các dạng tồn tại của phức giữa chỉ thị và kim loại



$[M]'$: tổng nồng độ các dạng tồn tại của ion kim loại không tạo phức với chỉ thị và với EDTA

$$[M]' = [M] + \sum_{j=1}^{N'} [(MOH)_j] + \sum_{n=1}^N [MX] \quad X: \text{chất tạo phức phụ}$$

$[In]'$: tổng nồng độ các dạng tồn tại của chỉ thị không tạo phức với ion kim loại

$$[In]' = [In] + [HIn] + [H_2In] + \dots$$

Từ (46) ta có:
$$\beta'_{MIn} = \beta_{MIn} \cdot \frac{\alpha_M \alpha_{In}}{\alpha_{MIn}} \quad (47)$$

Trong đó:
$$\alpha_M = \left(1 + \sum_{j=1}^{N'} \beta_j^* h^{-j} + \sum_{n=1}^N \beta_n [X]^n \right)^{-1} \quad (48)$$

$$\alpha_{In} = \frac{K_1 K_2 K_3}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3} \quad (49)$$

(β^* : hằng số tạo phức hydroxo, β : hằng số tạo phức MX_n)

Tỉ số $\frac{[MIn]}{[In]}$ là tỉ số giữa nồng độ chất chỉ thị tồn tại dưới dạng phức kim loại với nồng độ các dạng chỉ thị tự do (không tạo phức). Tỉ này quyết định sự chuyển màu của chất chỉ thị. Từ (46) ta tính được nồng độ kim loại tự do $[M]'$ ứng với thời điểm chuyển màu:

$$[M]' = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{[MIn]}{[In]} \quad (50)$$

Giả thiết rằng $\frac{[MIn]}{[In]} = p$ có sự chuyển màu rõ thì

$$[M]' = \frac{p}{\beta'_{MIn}} \quad (51)$$

Hay
$$pM' = \lg \beta'_{MIn} - \lg p \quad (52)$$

Nếu chấp nhận quy ước thông thường màu chuyển rõ khi $p \geq 10$ (màu của MIn chiếm ưu thế) hoặc khi $p \leq 10^{-1}$ (màu của In chiếm ưu thế) thì khoảng chuyển màu của chất chỉ thị sẽ là:
$$pM' = \lg \beta'_{MIn} \pm 1$$

Ví dụ: $p = 1$ nghĩa là sự chuyển màu xảy ra khi 50% nồng độ chất chỉ thị tồn tại ở dạng phức với kim loại và 50% ở dạng tự do thì: $p[M]' = \lg \beta'_{MIn}$. Tính được hằng số tạo thành điều kiện β'_{MIn} ta có thể đánh giá pM tại điểm chuyển màu và đánh giá được sai số chuẩn độ.

Ví dụ: Chuẩn độ Ca^{2+} $1,00 \cdot 10^{-3} M$ bằng EDTA $1,00 \cdot 10^{-3} M$ ở $pH = 10,0$ được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$ trong đó $[NH_3] = 0,1 M$, dùng ETOO làm chỉ thị.

Hãy đánh giá sai số của phép chuẩn độ khi kết thúc:

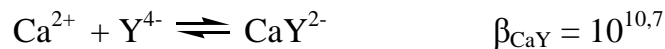
a) 50% lượng chỉ thị tồn tại ở trạng thái tự do

b) 90% lượng chỉ thị tồn tại ở trạng thái tự do

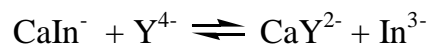
Phản ứng giữa kim loại và chỉ thị:



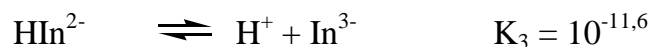
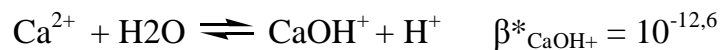
Phản ứng chuẩn độ:



Điểm cuối chuẩn độ:



Các phản ứng phụ:



Do $\beta^*_{CaOH^+} = 10^{-12,6} \ll [H^+] = 10^{-10}$ nên $\alpha_{Ca^{2+}} = 1$

Áp dụng (24) để tính α_Y :

$$\text{Vì } [H^+] = 10^{-10} \ll K_3 \ll K_2 \ll K_1 \text{ nên: } \alpha_Y = \frac{K_4}{h + K_4} = \frac{10^{-10,26}}{10^{-10} + 10^{-10,26}} = 0,447$$

Áp dụng (49) cho chỉ thị phân ly 2 nấc để tính α_{In} :

$$\alpha_{In} = \frac{10^{-17,9}}{10^{-20} + 10^{-6,3} \cdot 10^{-10} + 10^{-17,9}} = \frac{1}{41}$$

thay các giá trị $\alpha_{Ca^{2+}}$, α_{In} vừa tính được vào (47) và α_Y vào (21) có:

$$\beta'_{CaIn} = \beta_{CaIn} \cdot \frac{\alpha_{Ca} \alpha_{In}}{\alpha_{CaIn}} = \beta_{CaIn} \cdot \alpha_{In} = 10^{5,4} \cdot \frac{1}{41} = 10^{3,79}$$

tương tự ta được:

$$\beta'_{CaY} = \beta_{CaY} \cdot \frac{\alpha_{Ca} \alpha_Y}{\alpha_{CaY}} = \beta_{CaY} \cdot \alpha_Y = 10^{10,35}$$

a) Khi dùng chuẩn độ tại thời điểm 50% lượng chỉ thị tồn tại ở trạng thái tự do:

$$\text{Từ (50, 52) có: } pM' = \lg \beta'_{CaIn} = 3,79$$

Vì $\beta'_{CaY} = 10^{10,35} > 10^8$, nên áp dụng (45) để tính sai số:

$$S = \frac{1}{10^{10,35}} \cdot \frac{1}{10^{-3,79}} - 10^{-3,79} \cdot \frac{10^{-3} + 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 10^{-3}} = -32,4\%$$

b) Khi dùng chuẩn độ tại thời điểm 50% lượng chỉ thị tồn tại ở trạng thái tự do:

$$\text{Từ (50) có: } [Ca]' = \frac{1}{\beta_{CaIn}} \cdot \frac{[CaIn]}{[In]} = \frac{1}{\beta_{CaIn}} \cdot \frac{1}{9} \text{ nên } [Ca]' = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$S = \frac{1}{10^{10,35}} \cdot \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-5}} - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-3} + 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 10^{-3}} = -3,6\%$$

4.5. Các phương pháp chuẩn độ complexon

4.5.1. Chuẩn độ trực tiếp

4.5.2. Chuẩn độ ngược

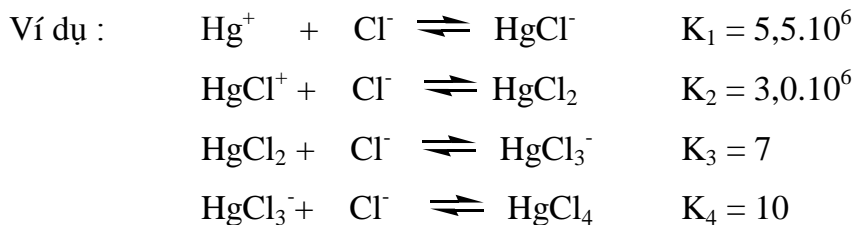
4.5.3. Chuẩn độ thay thế

4.5.4. Chuẩn độ gián tiếp

4.6. Các phương pháp chuẩn độ phức chất khác

4.6.1. Chuẩn độ thủy ngân

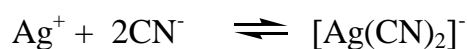
Phương pháp này dựa vào phản ứng tạo phức giữa Hg^{2+} với các anion halogenua, CN^- , SCN^- ,... với chỉ thị là diphenylcabazit, diphenylcabazon trong môi trường pH thích hợp.



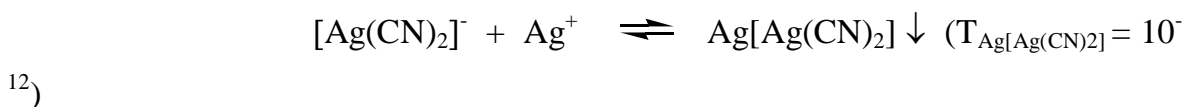
Hai phản ứng sau không có giá trị định lượng vì vậy trong thực tế chỉ dựa vào 2 phản ứng đầu.

4.6.2. Phương pháp xyanua

Phương pháp này dựa vào phản ứng tạo phức giữa Ag^+ (dung dịch AgNO_3) và ion xyanua CN^- tạo phức $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



Nếu thừa Ag^+ thì lại tạo ra kết tủa:



kết thúc định phân khi bắt đầu thấy dung dịch vẫn đục do tạo kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Phương pháp này dùng để định phân gián tiếp một số ion kim loại như: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} vì chúng tạo được với CN^- những phức chất bền hơn $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ và phản ứng xảy ra theo một hệ số tỉ lệ lượng xác định.

Ví dụ: nếu cho lượng dư chính xác CN^- vào dung dịch Ni^{2+} trong amoniac thì toàn bộ Ni^{2+} sẽ ở dạng phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ bền hơn phức $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, do đó có thể định phân lượng thừa CN^- bằng phương pháp trên.

4.7. Các chất chỉ thị khác

4.7.1. Chỉ thị axit bazơ

4.7.2. Chỉ thị oxy hoá khử

4.7.3. Chỉ thị đặc biệt

Chương 5: CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

5.1. Chất chỉ thị trong chuẩn độ oxy hóa khử

5.1.1. Trường hợp không dùng chất chỉ thị từ ngoài vào

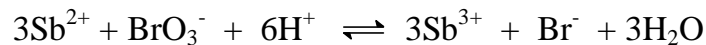
5.1.2. Dùng chất chỉ thị đưa từ ngoài vào

5.1.2.1. Chỉ thị đặc biệt

5.1.2.2. Chất chỉ thị bất thuận nghịch

Loại chỉ thị này có đặc tính là màu của dạng oxy hoá và dạng khử khác nhau và không biến đổi thuận nghịch được.

Ví dụ : định phân dung dịch Sb^{3+} bằng dung dịch $KBrO_3$ trong môi trường axit với chỉ thị metyl da cam hay metly đỏ:



dung dịch sẽ có màu đỏ. Nếu cho thừa 1,2 giọt dung dịch $KBrO_3$ thì sẽ có phản ứng :



Br_2 sinh ra sẽ oxy hoá metyl da cam hay metyl đỏ tạo thành 1 hợp chất không màu, ta kết thúc định phân.

5.1.2.3. Chất chỉ thị oxy hoá khử

Chất chỉ thị oxy hoá khử là những chất oxy hoá khử mà màu của dạng oxy hoá (Ind_{OX}) và dạng khử (Ind_{KH}) là khác nhau và đổi màu theo điện thế của dung dịch, tồn tại trong dung dịch theo cân bằng:



Thế oxy hoá của hệ oxy hoá khử liên hợp này tính bằng phương trình Nerst:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{OX}]}{[Ind_{KH}]}$$

Tương tự các chất chỉ thị axit bazơ, màu sắc của dung dịch được quyết định bởi tỉ số: $\frac{[Ind_{OX}]}{[Ind_{KH}]}$.

Mắt ta có thể phân biệt được màu của một dạng nào là tùy thuộc vào tỉ số nồng độ dạng oxy hoá và dạng khử trong dung dịch. Thường thì mắt người có thể nhận được màu của dạng oxy hoá hay dạng khử khi tỉ số đó hơn kém nhau 10 lần, nghĩa là:

$$\text{Khi } \frac{[\text{Ind}_{\text{OX}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \geq 10 : \text{dung dịch có màu dạng Ind}_{\text{OX}},$$

$$\text{ứng với dung dịch có } E_1 \geq E^0 + \frac{0,059}{n}$$

$$\text{Khi } \frac{[\text{Ind}_{\text{OX}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \leq \frac{1}{10} : \text{dung dịch có màu dạng Ind}_{\text{Kh}},$$

$$\text{ứng với dung dịch có } E_2 \leq E^0 - \frac{0,059}{n}$$

Như vậy, màu của chất chỉ thị trong dung dịch sẽ biến đổi từ màu của dạng Ind_{OX} sang dạng Ind_{Kh} (mắt nhận thấy được) ứng với thế của E nằm trong khoảng:

$$E^0 - \frac{0,059}{n} \leq E_{\text{d.d}} \leq E^0 + \frac{0,059}{n}$$

và khoảng giới hạn này gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hoá khử .

Vậy khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hoá khử là khoảng giá trị điện thế E mà trong khoảng đó khi E của dung dịch thay đổi thì màu của chất chỉ thị oxy hoá khử thay đổi (mắt người nhận thấy được).

Lưu ý: do $0,059/n$ là quá nhỏ, trong thực tế khoảng đổi màu gần trùng với giá trị thế E^0 của chất chỉ thị oxy hoá khử nên người ta chỉ quan tâm đến giá trị thế E^0 của chất chỉ thị và dùng “thế đổi màu”.

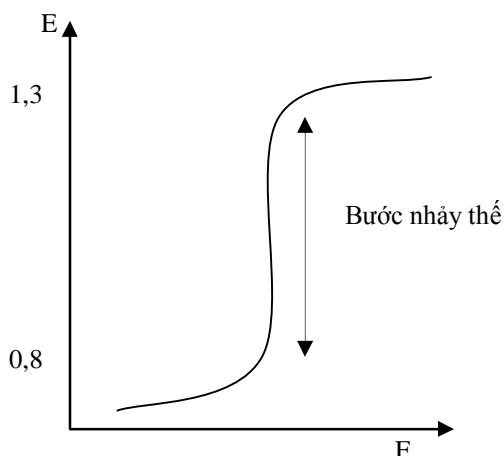
Một số chất chỉ thị oxy hoá khử hay dùng:

Chỉ thị	Màu dạng oxy hoá	Màu dạng khử	E^0 khi $[\text{H}^+]=1$
Diphenylamin	Xanh tím	không màu	+0,76V
Axit diphenylazosulphonic	đỏ tím	không màu	+0,84V
Axit phenylantranilic	đỏ tím	không màu	+1,08V

Pheroin	Xanh nhạt	đỏ	+1,06V
Axio,o-diphenylamindiacarbonic	Xanh tím	không màu	+1,26V

5.2. Đường chuẩn độ oxy hóa khử

5.2.1. Trường hợp khi số electron trao đổi trong các nửa phản ứng oxy hóa khử là bằng nhau



5.2.2. Trường hợp khi số electron trao đổi trong các nửa phản ứng oxy hóa khử là khác nhau

*Cụ thể xét trường hợp chuẩn độ Fe^{2+} 0,1M bằng MnO_4^- 0,1M (pH = 0) :



Tại điểm tương đương : $E_{td} = \frac{1 \cdot 0,68 + 5 \cdot 1,51}{1 + 5} = 1,371(\text{V})$

Bước nhảy với sai số $S = \pm 0,1\%$ là :

$$E_d = 0,68 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1 - 0,001}{0,001} = 0,857$$

$$E_c = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,001 = 1,474$$

E(V)	0,620	0,680	0,736	0,797	0,857	1,371	1,474	1,486	1,498
F	0,09	0,50	0,90	0,99	0,999	1,00	1,001	1,010	1,10

Nhận xét :

5.2.3. Trường hợp khi hệ số hợp thức của 2 dạng của ít nhất 1 cặp trong 2 cặp oxy hóa khử là khác nhau



Hay
$$E_{td} = \frac{E_2 + 6E_1}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{1}{2[\text{Cr}^{3+}]_{td}} = \frac{E_2 + 6E_1}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{3}{2[\text{Fe}^{3+}]_{td}}$$

Như vậy thế tại điểm tương đương phụ thuộc nồng độ các chất phản ứng.

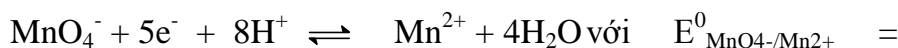
Như vậy sau điểm tương đương thế phụ thuộc nồng độ các chất phản ứng.

5.3. Một số phương pháp oxy hóa khử hay dùng

5.3.1. Phương pháp pemanganat

5.3.1.1. Nguyên tắc

Đây là phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử dựa trên phản ứng oxy hoá của ion MnO_4^- trong môi trường axit :



1,51V

5.3.1.2. Một số đặc điểm của phương pháp chuẩn độ này là:

a) *Chất chỉ thị:*

b) KMnO_4 không phải là chất gốc

c) Chỉ nên chuẩn độ trong môi trường axit H_2SO_4

Tuy nhiên, quá trình chuẩn độ cần lưu ý:

+Không tiến hành trong môi trường axit HNO_3 vì HNO_3 sẽ oxy chất khử làm sai kết quả chuẩn độ .

+Không tiến hành trong môi trường axit HCl vì:



phản ứng này bình thường thì xảy ra rất chậm nhưng phản ứng giữa Fe^{2+} và MnO_4^- đã gây cảm ứng đến phản ứng (***) và làm cho phản ứng (***) xảy ra nhanh hơn.

Phản ứng (***) là phản ứng cảm ứng. Để hạn chế phản ứng (***) này người ta sử dụng hỗn hợp bảo vệ Zimmecman (H_2SO_4 , H_3PO_4 , MnSO_4) trong đó:

H₂SO₄: ngăn ngừa các sản phẩm thủy phân của muối sắt, ngăn cản sự oxi hoá Fe²⁺ bằng O₂ trong không khí, tạo môi trường axit mạnh.

H₃PO₄ : Fe³⁺ được hình thành có màu vàng gây cản trở cho việc xác định điểm cuối chuẩn độ (màu phớt hồng do dư 1 giọt KMnO₄), H₃PO₄ tạo được với Fe³⁺ phức không màu [FeHPO₄]⁺.

Mn²⁺ (MnSO₄): hạn chế phản ứng cảm ứng.

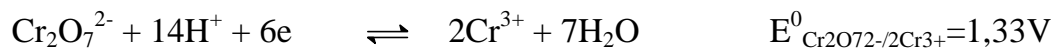
5.3.1.3. Ưu điểm của phương pháp permanganat

5.3.1.4. Ứng dụng của phương pháp permanganat

5.3.2. Phương pháp dicromat

5.3.2.1. Nguyên tắc

Đây là phương pháp chuẩn độ oxi hoá khử dựa trên phản ứng oxy hoá của ion cromat Cr₂O₇²⁻ trong môi trường axit.



5.3.2.2. Một số đặc điểm của phương pháp chuẩn độ này là:

a) Chất chỉ thị :

b) K₂Cr₂O₇ là chất gốc rất bền và ổn

c) Phương pháp này có thể chuẩn độ trong môi trường axit H₂SO₄, H₃PO₄ và HCl (vì E⁰_{Cr₂O₇²⁻/2Cr³⁺}=1,33V; E⁰_{Cl₂/2Cl⁻}=1,33V). Tuy nhiên, không tiến hành trong môi trường HCl có nồng độ lớn hơn 2M vì lúc này nồng độ Cl⁻ rất lớn sẽ làm giảm thế của cặp Cl₂/2Cl⁻ và Cr₂O₇²⁻ sẽ oxy hoá được 1 phần Cl⁻ thành Cl₂.}}

5.3.2.3. Ứng dụng của phương pháp bicromat

5.3.3. Phương pháp iot

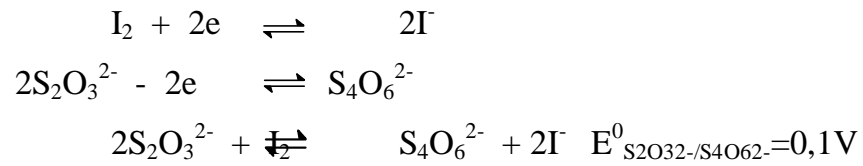
5.3.3.1. Nguyên tắc

Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hoá của I₂ và phản ứng khử của I⁻:



Từ giá trị E⁰_{I₂/2I⁻}- ta thấy I₂ là chất oxy hoá yếu hơn KMnO₄, K₂Cr₂O₇ nhưng I⁻ là chất khử mạnh. Nhiều chất khử có thể bị oxy, và nhiều chất oxy hoá có thể bị khử. Trong phân tích, người ta thường dùng cả 2 tính chất oxy hoá (của I₂) và khử(của I⁻) để xác định chất khử và chất oxy hoá. Phương pháp này, người ta}

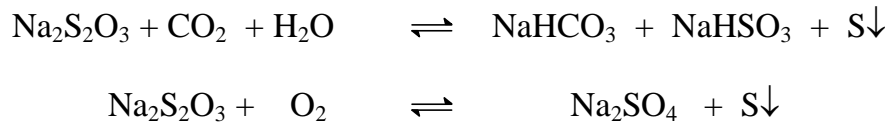
thường dùng phản ứng của thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$) với iot nên phương pháp này có tên là phương pháp iot-thiosunfat, phản ứng như sau:



5.3.3.2. Một số đặc điểm của phương pháp :

a) *Chất chỉ thị :*

b) *Natri thiosunfat* $Na_2S_2O_3$ có thể kết tinh tinh khiết ứng đúng với công thức $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ nhưng nó không phải là chất gốc vì dung dịch $Na_2S_2O_3$ không bền, dễ bị tác động bởi CO_2 , O_2 và vi sinh vật trong không khí (để hạn chế sự phân huỷ này, người ta thêm vào 10mgHgI₂ /1 lít dung dịch $Na_2S_2O_3$):



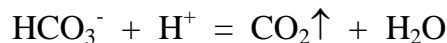
c) *Quá trình chuẩn độ theo phương pháp iot-thiosunfat* cần phải tiến hành trong môi trường kiềm yếu ($pH < 9$) vì nếu môi trường kiềm mạnh thì phản ứng sau sẽ xảy ra:



IO^- tạo thành có tính oxy hoá mạnh, nó sẽ oxy hoá 1 phần $S_2O_3^{2-}$ thành SO_4^{2-} :



Trong trường hợp sản phẩm có sinh ra H^+ làm pH của dung dịch giảm, không đảm bảo môi trường kiềm yếu thì phải dùng $NaHCO_3$ để lấy bớt H^+ trong dung dịch:



I_2 là chất dễ thăng hoa và khả năng hấp phụ I_2 của hồ tinh bột giảm khi nhiệt độ tăng nên không đun nóng khi tiến hành phép chuẩn độ này.

I_2 ít tan trong nước, tan nhiều trong dung dịch KI : $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ (*)

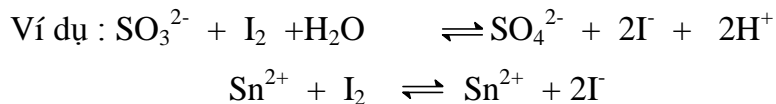
khi sử dụng phép chuẩn độ này phải cho KI dư. Phản ứng (*) tạo I_3^- là phản ứng thuận nghịch và ion I_3^- rất kém bền nên khi dùng $Na_2S_2O_3$ để chuẩn độ I_2 , cân bằng (*) bị phá vỡ và chuyển dịch hoàn toàn sang trái, lượng I_2 thoát ra được chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$.

Phản ứng giữa I_2 với các chất khử và I^- với các chất oxy hoá thường xảy ra chậm, do đó sau khi thêm I_2 hay I^- vào dung dịch cần chờ 1 thời gian, phải đậy kín dung dịch và đặt vào chỗ tối (vì ánh sáng làm tăng phản ứng oxy hoá I^- thành I_2 bởi O_2 trong không khí) rồi mới tiến hành chuẩn độ:



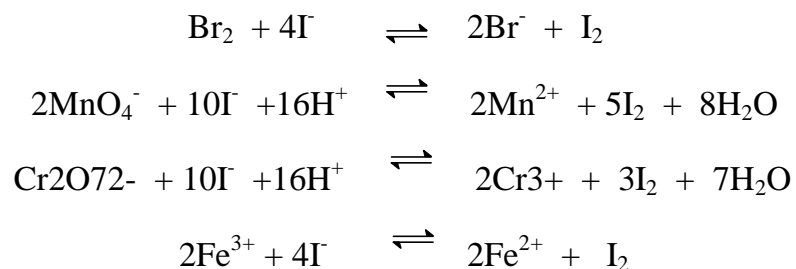
5.3.3.3. Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ iot-thiosunfat

a) Xác định chất khử



b) Xác định chất oxy hoá : bằng phương pháp chuẩn độ thay thế phương pháp này tiến hành theo nguyên tắc: thêm vào dung dịch chất oxy hoá 1 lượng KI dư, rồi tạo điều kiện thích hợp để phản ứng giữa I^- và chất oxy hoá xảy ra hoàn toàn. I^- bị oxy hoá thành I_2 (tan nhiều trong KI nên phải dùng dư KI), chuẩn lượng I_2 thoát ra (ở dạng KI_3^-) bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

Ví dụ : Các chất oxy hoá như : Br_2 , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{3+} , ...



c) Xác định axit : cách này dùng để xác định nồng độ ion H^+ của môi trường và ở đây người ta căn cứ vào phản ứng :

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

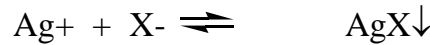
Từ phương trình ta thấy lượng ion H^+ tham gia phản ứng tương đương lượng I_2 giải phóng ra. Do đó, sau khi phản ứng đã hoàn toàn, ta chuẩn lượng I_2 thoát ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$. Từ đó tính được lượng ion H^+ trong dung dịch.

Chương 6: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỬA

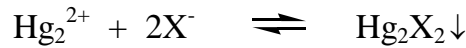
6.1. Đặc điểm của phương pháp

Trong thực tế có 1 số phản ứng kết tủa được dùng là:

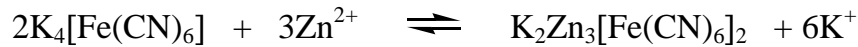
1) Phương pháp bạc: dựa vào phản ứng giữa ion Ag^+ (AgNO_3) với các halogenua (Cl^- , Br^- , I^-) và SCN^- . Phương pháp này được sử dụng phổ biến hơn.



2) Phương pháp thủy ngân: dùng định phân SCN^- bằng cách tạo kết tủa Hg_2X_2 .



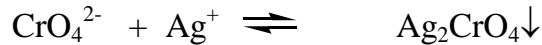
3) Phương pháp feroxianua: dùng để xác định Zn^{2+} bằng feroxianua kali với chỉ thị diphenylamin theo phản ứng sau:



4) Chuẩn ion Ba^{2+} bằng sunfat: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$

với chỉ thị là rodizonat natri làm chỉ thị. Khi có mặt Ba^{2+} thì dung dịch nhuộm màu đỏ, gần điểm tương đương màu đỏ biến mất.

5) Chuẩn Pb^{2+} bằng cromat với chỉ thị Ag^+ , ở gần điểm tương đương sẽ xuất hiện màu đỏ gạch do:



6.2. Đường chuẩn độ kết tủa

6.2.1. Đường chuẩn độ

Khảo sát quá trình định phân dung dịch chứa anion halogenua X (C_0, V_0) bằng dung dịch chuẩn $\text{AgNO}_3(C, V)$ biết $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, $p\text{Ag} + p\text{Cl} = 10$

Phản ứng chuẩn độ: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}$

Khi thêm V ml dung dịch chuẩn để phản ứng xảy ra thì: $[\text{Ag}^+].[\text{X}^-] = T_{\text{AgX}}$ (1)

Theo định luật bảo toàn nồng độ ta có:

$$[\text{X}^-] + m_{\text{AgX}} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

và
$$[\text{Ag}^+] + m_{\text{AgX}} = \frac{CV}{V + V} \quad (3)$$

(m_{AgX} : số mol kết tủa ứng với 1 lít dung dịch)

(3) trừ (2) được: $[Ag^+] - [X^-] = \frac{CV - C_oV_o}{V_o + V}$ và chia 2 vế của ptr này cho

$$\frac{C_oV_o}{V_o + V} \text{ ta được: } \frac{CV - C_oV_o}{C_oV_o} = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \right) \frac{V_o + V}{C_oV_o}$$

$$F - 1 = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \right) \frac{V_o + V}{C_oV_o} \quad (4)$$

ất sát điểm tương đương ta không thể bỏ qua $[Ag^+]$ và $[X^-]$ nên phải giải (4).

Ví dụ: Khảo sát đường định phân dung dịch NaCl 0,1M hoặc NaI 0,1M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M, cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, $T_{AgI} = 10^{-16}$

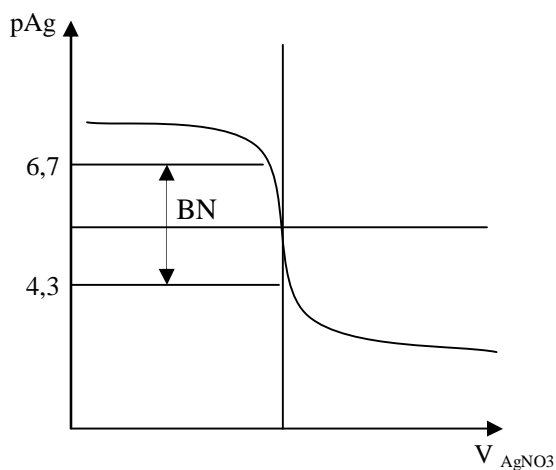
Ta tính pAg hoặc pCl, pI theo F:

Khi $F = 0,999$ áp dụng (5) ta tính pAg, pCl, pI

Khi $F = 1,001$ áp dụng (7) ta tính pAg, pCl, pI

Ở sát điểm tương đương dùng (4) để tính.

Tính toán với tương tự khi thay đổi nồng độ dung dịch NaCl ta có bảng số liệu sau:



6.2.2. Sai số chuẩn độ

Tính sai số chuẩn độ ta dựa vào (4).

Nếu dùng chuẩn độ trước điểm tương đương thì(4) sẽ được đơn giản là:

$$S = F_c - 1 = - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]_e} \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (8)$$

Nếu dùng chuẩn độ sau điểm tương đương thì(4) sẽ được đơn giản là:

$$S = F_c - 1 = [Ag^+] \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (9)$$

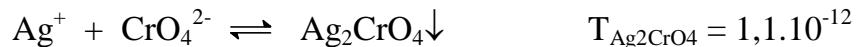
Nếu dùng chuẩn độ sát điểm tương đương thì giải(4).

6.3. Các phương pháp xác định điểm cuối trong chuẩn độ đo bạc

6.3.1. Phương pháp Mohr



Tại gần điểm tương đương hay tại điểm tương đương khi dư 1 giọt $AgNO_3$, xuất hiện kết tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4 ta sẽ dùng chuẩn độ:



Vấn đề đặt ra là: phải chọn được nồng độ K_2CrO_4 là bao nhiêu để kết tủa xuất hiện tại điểm tương đương, tức là khi: $pAg = pCl = 5$ ($T_{AgCl} = 10^{-10}$)

Để có kết tủa Ag_2CrO_4 thì $[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] \geq 2 \cdot 10^{-12}$

$$[CrO_4^{2-}] \geq \frac{2 \cdot 10^{-12}}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Vậy thì muốn kết thúc ở gần điểm tương đương cần dùng lượng K_2CrO_4 thỏa mãn: $2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \leq C_{K_2CrO_4} \leq 2 \text{ M}$.

Tuy nhiên, với nồng độ này màu vàng đậm của ion cromat sẽ cản trở việc nhận ra màu nâu đỏ của kết tủa Ag_2CrO_4 nên thực tế thường dùng dung dịch $K_2CrO_4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (tương ứng khoảng 5%).

Điều kiện chuẩn độ trong phương pháp Mohr:

- Trong môi trường bazơ mạnh xảy ra phản ứng của Ag^+ với OH^- tạo Ag_2O :
- Cần phải loại các ion cản trở như Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} (vì chúng tạo kết tủa với CrO_4^{2-}); S^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ (vì chúng tạo kết tủa với Ag^+).
- Dung dịch chuẩn $AgNO_3$ bao giờ cũng chứa ở buret.

-Độ nhạy của chất chỉ thị giảm khi nhiệt độ tăng do độ tan của Ag_2CrO_4 tăng nên phải chuẩn độ ở nhiệt độ thấp.

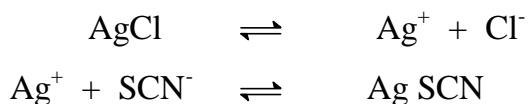
6.3.2. Phương pháp Volhard

Phương pháp Volhard dùng để định phân dung dịch AgNO_3 bằng dung dịch NH_4SCN chuẩn với chỉ thị là Fe^{3+} ở dạng phen $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1M (dùng 1 -2 ml dung dịch phen sát trên 100 ml hỗn hợp chuẩn độ).

Cl^-) theo nguyên tắc: dung dịch chứa halogen cần chuẩn độ tác dụng với lượng dư chính xác dung dịch chuẩn AgNO_3 : $\text{X}^- + \text{Ag}^+(\text{dư}) \rightarrow \text{AgX}\downarrow + \text{Ag}^+(\text{còn lại})$

Sau đó định phân lượng Ag^+ còn lại bằng dung dịch chuẩn NH_4SCN theo phương pháp Volhard trực tiếp. Từ đó tính được lượng Ag^+ đã phản ứng với X^- và tính được lượng halogen X^- .

Lưu ý : trong số các halogen thì định phân ngược Br^- , I^- thuận lợi và chính xác hơn so với định phân ngược Cl^- vì kết tủa AgCl có $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, kết tủa AgSCN có $T_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$ nên khi định phân lượng Ag^+ còn lại, đáng lẽ ở gần hay tại điểm tương đương, một giọt dung dịch cuối cùng NH_4SCN làm dung dịch định phân phải nhuộm hồng ngay nhưng lại thấy xuất hiện kết tủa AgSCN do SCN^- kết hợp với Ag^+ của kết tủa AgCl tan phân li ra. Do đó kết quả phân tích sẽ bị sai:



Muốn định phân ngược Cl^- theo phương pháp trên đạt kết quả tốt có thể dùng 2 biện pháp sau đây: lọc kết tủa AgCl tách ra khỏi dung dịch trước khi dùng NH_4SCN để định phân lượng Ag^+ còn lại hoặc cho thêm một ít dung môi hữu cơ như: nitrobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ để làm chậm quá trình phân li của AgCl và ngăn cản AgCl tiếp xúc với SCN^- .

Ưu điểm của phương pháp này là có thể định phân trong môi trường axit do AgSCN không tan trong axit nên ta có thể dùng để định phân bạc trong hợp kim được phá mẫu bằng axit mạnh. Các ion Ba^{2+} , Pb^{2+} không gây cản trở trong phương

pháp này. Các ion cản trở : muối thủy ngân (I) tạo kết tủa với SCN^- , các chất oxy hoá sẽ oxy hoá SCN^- , chất có khả năng tạo phức bền với Fe^{3+} như PO_4^{3-} , F^- .

6.3.3. Phương pháp Fajans

6.3.3.1. Hiện tượng hấp phụ trong quá trình định phân

Trong quá trình định phân, các kết tủa có xu hướng hoá keo, nhất là các halogenua bạc. Kết tủa keo hấp phụ chọn lọc, đặc biệt hấp phụ mạnh ion tạo ra kết tủa có trong dung dịch nên sẽ tạo ra những hạt keo tích điện cùng dấu đẩy nhau.

Ví dụ : định phân dung dịch KI bằng dung dịch AgNO_3 ta thấy rằng:

Trước điểm tương đương : trong dung dịch thừa I^- , kết tủa AgI sẽ hấp phụ I^- tạo thành hạt keo tích điện âm :

$$\text{AgI} + m\text{I}^- \rightleftharpoons n\text{AgI}.m\text{I}^-$$

Sau điểm tương đương : dung dịch thừa Ag^+ , ta lại có hạt keo tích điện dương:

$$p\text{AgI} + q\text{Ag}^+ \rightleftharpoons p\text{AgI}.q\text{Ag}^+$$

Trạng thái kết tủa AgI từ tích điện âm sang tích điện dương sẽ có lúc không tích điện, lúc đó gọi là điểm trung hoà điện (điểm đẳng điện). Điểm trung hoà điện có thể trùng hoặc không trùng điểm tương đương tùy thuộc vào bản chất của kết tủa.

6.3.3.2. Chất chỉ thị hấp phụ

Chất chỉ thị hấp phụ là những chất màu hữu cơ điện li yếu. Theo Fajans, các anion của chỉ thị hấp phụ khi bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa tích điện dương sẽ bị biến dạng và thay đổi màu. Lợi dụng tính chất này để xác định điểm tương đương. Các chất chỉ thị thường dùng là fluoretxein và các dẫn xuất của nó như eozin.

Ví dụ : Chất chỉ thị eozin là một axit hữu cơ yếu kí hiệu là HE. Trong dung dịch tồn tại theo cân bằng : $\text{HE} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{E}^-$

E^- ở trạng thái tự do có màu hồng, khi bị kết tủa hấp phụ có màu tím hoa cà. Nếu dung eozin để xác định điểm tương đương khi định phân dung dịch KI bằng dung dịch AgNO_3 thì :

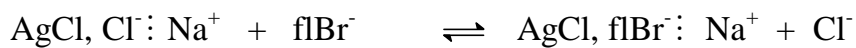
Trước điểm tương đương: $n\text{AgI}.m\text{I}^-$ không hấp phụ E^- vì cùng dấu (-), E^- vẫn ở trạng thái tự do, dung dịch có màu hồng.

Sau điểm tương đương : $p\text{AgI}.q\text{Ag}^+$ sẽ hấp phụ E^- , kết tủa sẽ nhuộm màu tím hoa cà.

6.3.3.3. Độ chính xác của phép chuẩn độ dùng chất chỉ thị hấp phụ phụ thuộc vào các yếu tố sau

a) Tính hấp phụ chọn lọc của chất chỉ thị : Trường hợp lí tưởng nhất là chất chỉ thị thay đổi màu ngay sau điểm tương đương khi điện tích kết tủa vừa đổi dấu. Điều này còn tùy thuộc vào lực ion của chất màu và ion lưới. Sự hấp phụ không những phụ thuộc vào tương tác tĩnh điện mà còn phụ thuộc vào tính chất phân cực của các chất, vì vậy anion của chất màu có thể hấp phụ “chạy đua” với anion lưới.

Ví dụ : Eozin có thể đẩy Cl^- và chiếm vị trí ion tạo thể:



b) Ảnh hưởng của pH : Chất màu bị hấp phụ chủ yếu ở dạng anion mà nồng độ của nó phụ thuộc pH vì vậy khi chuẩn độ phải duy trì pH thích hợp sao cho nồng độ anion màu đủ lớn để bảo đảm cân bằng hấp phụ và sự đổi màu rõ.

Ví dụ: Fluoretsein là axit rất yếu ($K_A = 10^{-7}$) do đó không thể chuẩn độ ở pH < 7 vì khi ấy chất chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng không phân li và khả năng hấp phụ bị hạn chế. Mặt khác, cần lưu ý : dạng axit của fluoretsein ít tan trong nước. Đối với chỉ thị diclofluoretsein là axit mạnh hơn ($K_A = 10^{-4}$) và khả năng hấp phụ của anion này mạnh hơn nên có thể chuẩn độ ở pH thấp.

c) Tính chất bề mặt của kết tủa: Sự hấp phụ phụ thuộc nhiều vào bề mặt của pha rắn. Nếu chất kết tủa bị đông tụ thì chất chỉ thị hấp phụ kém tác dụng. Cần tránh sự có mặt của các ion kim loại đa hoá trị (như Al^{3+} , Fe^{3+}) có tác dụng làm đông tụ mạnh kết tủa. Để tránh đông tụ có thể cho vào hỗn hợp chuẩn độ một chất keo bảo vệ, ví dụ khi chuẩn độ Cl^- có thể cho dextrin, gelatin. Không được chuẩn độ các dung dịch quá đặc vì sự đông tụ dễ xảy ra hơn (nồng độ chuẩn độ không được quá 0,025 M). Ngoài các chất chỉ thị anion, người ta cũng dùng cả các chất chỉ thị cation như metyl tím, rozamin 6G, metyl vàng,...

