

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
KHOA KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ XÃ HỘI

GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC PHÂN TÍCH
(DÙNG CHO CÁC HỆ KHÔNG CHUYÊN HÓA)

TS. Nguyễn Đăng Đức

Thái Nguyên, tháng 5 năm 2008

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

1. AAS: Phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử
2. CBHH: Cân bằng hóa học
3. ĐLTDKL: Định luật tác dụng khối lượng
4. HCL: Đèn cathốt rỗng (Hollow Cathod Lamp)
5. HSKB: Hằng số không bền
6. TTCB: Trạng thái cân bằng

MỞ ĐẦU

Hóa học Phân tích là một môn khoa học độc lập, nó là chuyên ngành riêng của Hóa học. Trong hóa học gồm có 4 chuyên ngành: hóa Vô cơ, hóa Hữu cơ, hóa phân tích, Hóa lý thì hóa Phân tích đóng vai trò quan trọng vì nó là một môn hóa học thực nghiệm được xây dựng trên nền tảng của hóa học Vô cơ hóa Hữu cơ và Hóa lý, nó gồm có phân tích định tính và phân tích định lượng. Phân tích định tính làm nhiệm vụ phát hiện thành phần định tính (sự có mặt) của các chất hay hỗn hợp các chất, còn phân tích định lượng làm nhiệm vụ xác định hàm lượng cụ thể của chất có trong mẫu phân tích (thường tính thành phần trăm).

Để giải quyết nhiệm vụ của phân tích định tính người ta thường dùng hai phương pháp phân tích hóa học như: phương pháp H_2S , phương pháp Axit - bazơ hoặc các phương pháp phân tích hóa lý: phân tích phổ phát xạ nguyên tử, phân tích huỳnh quang, phương pháp quang kế ngọn lửa... Để giải quyết nhiệm vụ của phân tích định lượng người ta cũng dùng các phương pháp phân tích hóa học: phân tích khối lượng, phân tích thể tích hoặc các phương pháp phân tích hóa lý: đo màu, phân tích phổ hấp thụ nguyên tử, các phương pháp phân tích điện hóa, các phương pháp phân tích sắc ký...

Hóa học phân tích rất quan trọng không những trong các ngành Hóa học nói riêng mà còn trong các ngành Sinh học nói chung: Y học, Nông nghiệp, Lâm nghiệp, Dược học... Chính vì vậy Ăngghen đã từng nói: *“Không có phân tích thì không thể tổng hợp”*.

Vì quan trọng như vậy nên mỗi sinh viên muốn học tốt môn học này phải học tốt các môn: Hóa Đại cương, hóa Vô cơ, hóa Hữu cơ và Hóa lý, vì các môn này cơ sở cho môn hóa học Phân tích.

Để phân tích một đối tượng nào đó, người làm phân tích phải thực hơn các bước sau:

1. Xác định các vấn đề cần giải quyết để chọn phương pháp phân tích thích hợp.
2. Chọn mẫu đại diện và chuyển mẫu đó từ dạng rắn sang dung dịch.
3. Tách các chất, đó là công việc cần thiết để xác định đối tượng chính trong mẫu có độ chọn lọc và chính xác cao.
4. Tiến hành định lượng các chất bằng phương pháp phân tích đã chọn ở trên.
5. Tính toán đánh giá độ tin cậy của nó.

Chúng tôi soạn giáo trình này nhằm mục đích trang bị cho sinh viên các ngành:

Sinh học, Khoa học Môi trường, Y học, Nông học có kiến thức cơ bản nhất về Hóa phân tích, giúp cho họ có vốn kiến thức trong quá trình học tập trên ghế nhà trường cũng như sau khi ra trường để có thể bắt tay vào công việc chuyên môn của họ, đủ điều kiện làm việc với những công việc liên quan đến hóa Phân tích.

Khi biên soạn giáo trình này không thể tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi mong được sự đóng góp ý kiến của các bạn đồng nghiệp và các em sinh viên.

Tháng 5 năm 2008

Tác giả

PHẦN THỨ NHẤT CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA PHÂN TÍCH

CHƯƠNG 1: DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY - CÂN BẰNG HÓA HỌC

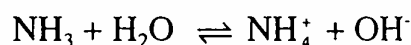
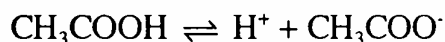
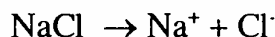
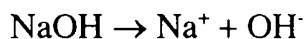
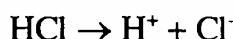
1.1. CHẤT ĐIỆN LY VÀ SỰ ĐIỆN LY

1.1.1. Định nghĩa về sự điện ly và chất điện ly

- Sự điện ly là quá trình phân tử phân ly thành ion còn chất điện ly là chất có khả năng phân li thành ion khi hòa tan vào nước làm cho dung dịch dẫn được điện.

Ví dụ: NaCl, HCl hòa tan trong nước hay trong dung môi phân cực khác.

Ví dụ:



Tổng quát cho một chất điện ly có công thức A_mB_n thì:

s

1.1.2. Chất điện ly mạnh, chất điện ly yếu

1.1.2.1. Khái niệm

Chất điện ly mạnh thực tế phân ly hoàn toàn. Đa số các muối tan (NaCl, KCl, NaNO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3 ...). Các kiềm mạnh (KOH, NaOH) đều thuộc loại này.

Các chất điện ly yếu trong dung dịch phân ly không hoàn toàn (dung dịch NH_3 , CH_3COOH , HCOOH , dung dịch axit cacbonic....).

Trong dung dịch chất điện ly mạnh ở nồng độ lớn có độ dẫn điện nhỏ, độ dẫn điện tăng khi pha loãng dung dịch. Dung dịch chất điện ly yếu có độ dẫn điện nhỏ và ở nồng độ lớn thì độ dẫn điện khác nhau không đáng kể nhưng khi pha loãng dung dịch độ dẫn điện tăng lên mạnh.

1.2.2. Các đại lượng đặc trưng cho sự điện ly

Để đặc trưng cho khả năng phân ly của các chất trong dung dịch, người ta dùng hai đại lượng là độ điện ly và hằng số điện ly.

a. Độ điện ly α là tỷ số giữa phần nồng độ đã điện ly và phần nồng độ ban đầu.

$$\alpha = \frac{x}{C} = \frac{\text{Nồng độ đã điện ly}}{\text{Nồng độ ban đầu}}$$

$$\text{Hay } \alpha\% = \frac{x}{C} \cdot 100 \quad (1.1)$$

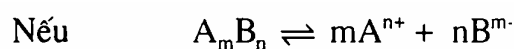
Từ giá trị α người ta tạm phân loại:

$\alpha \leq 2\%$: Chất điện ly yếu (các axit yếu, các bazơ yếu).

$2\% \leq \alpha \leq 30\%$: Chất điện ly trung bình (HF, H₂SO₃ ở nấc 1).

$\alpha \geq 30\%$: Chất điện ly mạnh các axit mạnh, các bazơ mạnh, các muối trung tính.

b. Hằng số điện ly (K_d): Thực chất là hằng số cân bằng của phản ứng phân ly, là tỷ số giữa phân tích số nồng độ của sản phẩm đã điện ly và phân tích số nồng độ chưa điện ly.



Thì
$$K_d = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[AmBn]} \quad (1.2)$$

Người ta đã chứng minh được rằng: giữa α và K_d có mối quan hệ với nhau qua hệ thức.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (1.3)$$

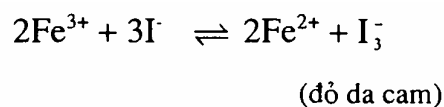
Trong đó C là nồng độ ban đầu của chất điện ly.

Từ đó ta thấy độ điện ly α tỉ lệ nghịch với nồng độ, nồng độ càng cao, độ điện ly α càng giảm và ngược lại.

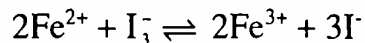
1.2. CÂN BẰNG HÓA HỌC

1.2.1. Trạng thái cân bằng

Giả sử ta có cân bằng:



Khi thêm 2 milimol Fe^{2+} vào 1 lít dung dịch chứa 1 milimol I_3^- màu đỏ giảm nhanh, nghĩa là phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.



Ngược lại khi thêm 2 milimol Fe^{3+} vào 3 milimol I^- thì màu đỏ tăng lên, phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Ví dụ dẫn ra chỉ rõ mối quan hệ về nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng hóa học. Mối quan hệ này biến đổi dưới tác dụng của một số yếu tố nhiệt độ, áp suất nồng độ (theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Losatolie). Một trạng thái cân bằng được đặc trưng bằng 1 hằng số cân bằng.

1.2.2. Các phương pháp biểu diễn hằng số cân bằng.

Giả sử có cân bằng hóa học



Gọi v_1 là tốc độ của phản ứng thuận và v_2 là tốc độ phản ứng nghịch.

Theo định luật tác dụng khối lượng về tốc độ phản ứng ta có:

$$v_1 = k_1 \cdot C_M^m \cdot C_N^n$$

$$v_2 = k_2 \cdot C_P^p \cdot C_Q^q$$

Trong đó k_1, k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch. Tại trạng thái cân bằng của phản ứng ta có $v_1 = v_2$ hay $k_1 \cdot C_M^m \cdot C_N^n = k_2 \cdot C_P^p \cdot C_Q^q$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q}{C_M^m \cdot C_N^n} = K \text{ (Const)}$$

Người ta gọi K là hằng số cân bằng của phản ứng, ký hiệu là K_C . Để phân biệt nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng và nồng độ các chất ở trạng thái bất kỳ, người ta ký hiệu nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng qua dấu móc vuông [].

Do đó:

$$K_C = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[M]^m \cdot [N]^n} \quad (1.4)$$

Nếu phản ứng trên là của các chất khí và gọi p_M, p_N, p_P, p_Q là áp suất riêng phần của các chất M, N, P, Q thì người ta còn chứng minh được hằng số cân bằng tính theo áp suất (K_p).

$$K_p = \frac{P_p^p \cdot P_Q^q}{P_M^m \cdot P_N^n} \quad (1.5)$$

Nếu phản ứng M, N, P, Q thực hiện trong dung dịch và gọi N_M, N_N, N_P, N_Q là nồng độ phần mới của các chất M, N, P, Q thì ta có:

$$K_N = \frac{N_p^p \cdot N_Q^q}{N_M^m \cdot N_N^n} \quad (1.6)$$

Giữa K_C và K_p và K_N có mối quan hệ với nhau như sau:

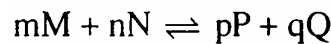
$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (1.7)$$

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n} \quad (1.8)$$

Trong đó $\Delta n = (n_p + n_Q) - (n_M + n_N)$ và chỉ áp dụng được khi M, N, P, Q là các chất khí.

Ngoài các cách biểu diễn trên đây, người ta còn biểu diễn hằng số cân bằng thông qua các hàm nhiệt động.

Ví dụ: với phản ứng:



Biết ΔH^0 và ΔS^0 phản ứng, cho nhiệt độ phản ứng là T. Gọi ΔG là thế đẳng nhiệt đẳng áp của phản ứng thì:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad (1.9)$$

Ở trạng thái cân bằng:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p = 0$$

$$\rightarrow RT \ln K_p = -\Delta G^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0)$$

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right)} \quad (1.10)$$

1.2.3. Biểu diễn định luật tác dụng khối lượng đối với một số dạng cân bằng thường gặp

1.2.3.1. Cân bằng axit - bazơ

Cân bằng phân ly của Axit:



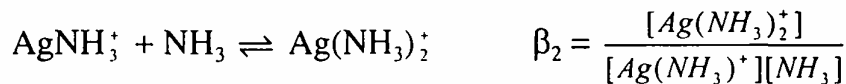
Kết gọi là hằng số phân ly axit (gọi tắt là hằng số axit).

Cân bằng phân li của bazơ:

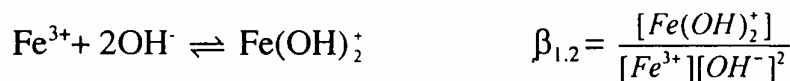


K_b gọi là hằng số phân li bazơ (hằng số bazơ).

1.2.3.2. Cân bằng tạo phức



β_1, β_2 là hằng số tạo thành từng nấc của các phức chất $Ag(NH_3)^+$ và $Ag(NH_3)_2^+$



$\beta_{1.1}, \beta_{1.2}$ là hằng số tạo thành tổng hợp của các phức chất $Fe(OH)^{2+}$ và $Fe(OH)_2^+$

1.2.3.3. Cân bằng tạo thành hợp chất ít tan



T_s là tích số tan của $AgCl$

1.2.3.4. Cân bằng phân bố



K_D gọi là hằng số phân bố của I_2

1.2.3.5. Cân bằng hòa tan của chất khí - Định luật Henri



Khi áp suất riêng phần của khí bằng 1 at thì hằng số Henri K chính là độ tan của khí.

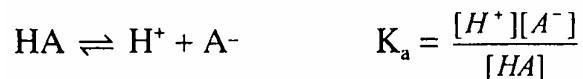
1.2.4. Tổ hợp cân bằng

Trong các bảng tra cứu về cân bằng người ta cho giá trị hằng số của các cân

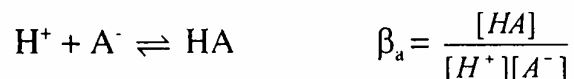
bằng đơn giản. Trong thực tế chúng ta thường gặp các cân bằng phức tạp được tổ hợp từ các cân bằng riêng lẻ. Sau đây là một số ví dụ tổ hợp.

1.2.4.1. Biểu diễn cân bằng theo chiều nghịch

Quá trình thuận:



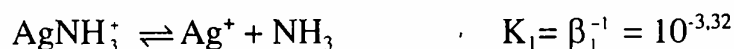
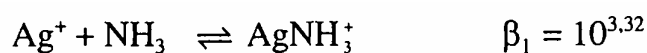
Quá trình nghịch:



$$\beta_a = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)^{-1} = K_a^{-1}$$

Như vậy hằng số cân bằng của quá trình nghịch bằng giá trị nghịch đảo hằng số của cân bằng của quá trình thuận.

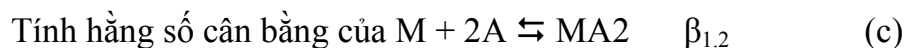
Ví dụ:



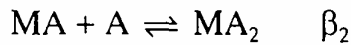
Như vậy, β_1 được gọi là hằng số bền của phức và K_1 được gọi là hằng số không bền của phức.

1.2.4.2. Cộng cân bằng

Cho:

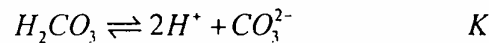
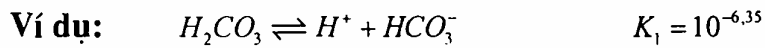


Cân bằng (c) thu được khi ta cộng vế theo vế của các cân bằng (a), (b), đồng thời loại bỏ số hạng MA cùng có mặt ở hai vế.



$$\beta_{1,2} = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2} = \frac{[MA_2]}{[MA][A]} \cdot \frac{[MA]}{[M][A]} = \beta_1 \beta_2$$

Hằng số cân bằng tổ hợp thu được khi cộng các cân bằng với nhau bằng tích các hằng số cân bằng riêng lẻ.



$$K = K_1 \times K_2 = 10^{-6,35} \cdot 10^{-10,33} = 10^{-16,68}$$

1.2.5. Tính gần đúng khi hệ chỉ có một cân bằng chủ yếu

Trong trường hợp đơn giản thường gặp chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể tổ hợp định luật bảo toàn nồng độ với định luật tác dụng khối lượng (ĐLTDKL) để tính nồng độ cân bằng các cấu tử.

Ví dụ I: Trong dung dịch MX có nồng độ C mol/l chỉ có cân bằng.



Theo định luật bảo toàn nồng độ đối với MX, ta có:

$$C_{MX} = [M^{n+}] + [MX] = C \quad (b)$$

Hay: $[MX] = C_{MX} - [M^{n+}] \quad (c)$

Theo biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho (a) ta có:

$$\frac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]} = K \quad (d)$$

Đặt $[X^{n-}] = [M^{n+}] = x \quad (e)$

Thay (c) và (e) vào (d) ta có:

$$\frac{x^2}{C-x} = K \quad (g)$$

Giải phương trình (g) cho phép đánh giá X và từ (c), (e) ta tính được nồng độ cân bằng các cấu tử trong dung dịch.

Để cho tiện ta ghi sơ đồ tính toán như sau:



| | | | |
|--|-------|----|----|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | C | O | O |
| Nồng độ đã phân li: (ΔC) (mol/l) | -x | +x | +x |
| Nồng độ lớn: ([]) (mol/l) | c - x | x | x |

Theo ĐLTDKL:

$$K = \frac{x^2}{C-x}$$

Nếu $x \ll C$ (khi K rất nhỏ).

$$\text{Thì } \frac{x^2}{C} = K \rightarrow x = \sqrt{K \cdot C}$$

Trong trường hợp K lớn, nghĩa là phản ứng xảy ra mạnh theo chiều thuận thì nên đặt nồng độ cân bằng của cấu tử có nồng độ bé nhất ở vế trái của phương trình phản ứng làm ẩn số.

Ví dụ 2: Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch HCN 0,01M .

Trong dung dịch có cân bằng:



Bởi vì K_a rất bé ($10^{-9,35}$) nên sự phân li của HCN xảy ra không đáng kể.

Ta chọn ẩn số ở vế phải của phương trình: $[H^+] = [CN^-] = x$. Đại lượng này cũng chính là nồng độ phản ứng.



| | | | |
|---------------------------|----------|---|---|
| Nồng độ ban đầu C (mol/l) | 0,1 | | |
| ΔC (mol/l) | -x | x | x |
| [] (mol/l) | 0,01 - x | x | x |

$$\frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-9,35}$$

Với $x \ll 0,01$, ta có $\frac{x^2}{0,01} = 10^{-9,35}$

$$x = \sqrt{10^{-9,35} \cdot 10^{-2}} = 10^{-5,75} \ll 10^{-2}$$

Vậy ta chấp nhận:

$$x = [H^+] = [CN^-] = 10^{-5,75} = 2,1 \cdot 10^{-6}$$

$$[HCN]_{\text{con}} = 0,01 - x = 0,01.$$

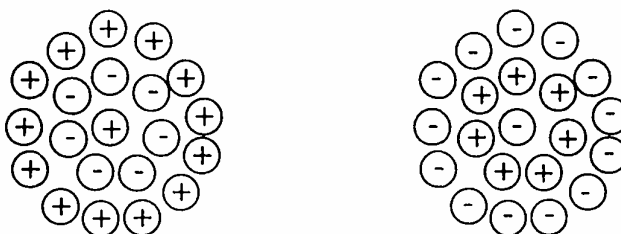
1.3. HOẠT ĐỘNG

Theo thuyết về chất điện li mạnh của Đobai - Huken, với những dung dịch loãng và rất loãng khoảng cách giữa các con cách xa nhau, lực tương tác giữa các ion là không đáng kể, được tính bằng công thức:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\epsilon \cdot r^2} \quad (1.11)$$

Trong đó F là lực hút giữa các con, q_1 và q_2 là điện tích hai ion, r là khoảng cách giữa các ion, E là hằng số điện môi của dung môi.

Còn với dung dịch đậm đặc hơn, xung quanh một cation còn có nhiều anion và ngược lại hiện tượng bao bọc này tạo thành lớp "khí quyển" ion:



Do đó lực tương tác F giữa các ion đã bị giảm hẳn vì có hiệu ứng chắn giữa các con với nhau và nồng độ thể hiện hoạt tính hóa học của chúng bị giảm xuống và nồng độ có hoạt tính hóa học thực sự này được gọi là nồng độ hoạt động, gọi tắt là hoạt độ và ký hiệu là a(active concentration).

Như vậy $a = f \cdot c$, trong đó f được gọi là hệ số hoạt độ, vì $a < c$ nên $f < 1$.

Dựa trên lý thuyết động học phân tử, định luật phân bố Boltzman, các ông đã thiết lập phương trình tính f:

$$\lg f_i = \frac{-0,509 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1.12)$$

Trong đó Z_i là điện tích lớn thứ i, μ là lực ion.

Lực ion ít được tính theo công thức.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (1.13)$$

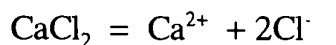
Trong đó: i là ion thứ i; n là tổng số ion có mặt trong dung dịch.

$$\text{Nếu } \mu < 0,01 \rightarrow \lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad (1.14).$$

Nếu $0,01 \leq \mu \leq 0,2$. Ta tính $\lg f$ theo (1.12).

Ví dụ: Tính hoạt độ của ion Ca^{2+} trong dung dịch bao gồm CaCl_2 0,01M và NaNO_3 0,01M.

Giải:



$$0,01 \quad 0,01 \quad 2.0,01$$



$$0,01 \quad 0,01 \quad 0,01$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left([\text{Ca}^{2+}] \cdot Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + 2[\text{Cl}^-] \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2 + [\text{Na}^+] \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot Z_{\text{NO}_3^-}^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} (10^{-2} \cdot 2^2 + 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2) = 0,04 \end{aligned}$$

Tính hệ số hoạt độ f:

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,509 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,3333$$

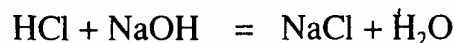
$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,464$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,464 \cdot 0,01 = 0,0046$$

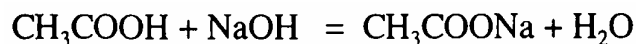
1.4. CÁC LOẠI PHẢN ỨNG SỬ DỤNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

1.4.1. Phản ứng trung hòa

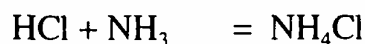
- Axit mạnh và bazơ mạnh:



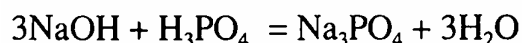
- Axit yếu và bazơ mạnh:



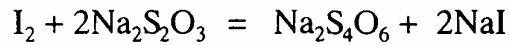
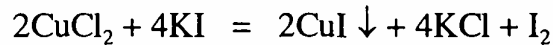
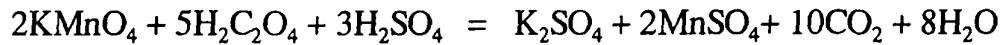
- Axit mạnh và bazơ yếu:



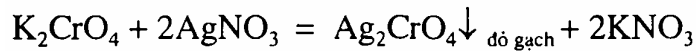
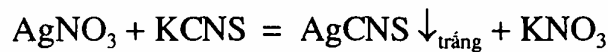
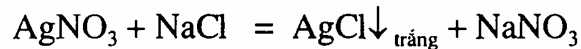
- Bazơ mạnh và axit đa chức:



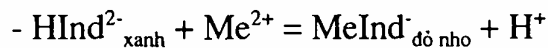
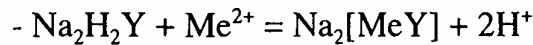
1.4.2. Phản ứng oxy hóa khử



1.4.3. Phản ứng kết tủa



1.4.4. Phản ứng tạo phức



1.5. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.

1.5.1. Các loại nồng độ dùng trong phân tích thể tích

Nồng độ dung dịch là: lượng chất tan trong một đơn vị thể tích hay một đơn vị khối lượng.

1.5.1.1. Nồng độ % khối lượng (C%) chỉ ra có bao nhiêu gam chất tan trong lòng dung dịch. Ví dụ dung dịch NaOH 40% tức là trong lòng dung dịch NaOH có 40g NaOH nguyên chất.

$$C\% = \frac{a}{a+b} \cdot 100 \quad (1.15)$$

Trong đó a là số gam chất tan và b là số gam dung môi.

1.5.1.2. Nồng độ mol /l (gọi là nồng độ mol, ký hiệu là M) chỉ ra có bao nhiêu một chất tan trong 1 lít dung dịch. Ví dụ dung dịch H_2SO_4 0,5M nghĩa là trong 1 lít dung dịch H_2SO_4 có 0,5mol axit:

$$M = \frac{a}{P.V} \quad (1.16).$$

Trong đó a là số gam chất tan, p là khối lượng và V là số lít dung dịch.

1.5.1.3. Nồng độ đương lượng gam/ lít, còn gọi là nồng độ đương lượng, ký hiệu là N chỉ ra có bao nhiêu đương lượng gam chất tan trong một lít dung dịch. Ví dụ dung dịch KMnO_4 0,1N nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 0,1 đương lượng KMnO_4 .

$$N = \frac{a}{D.V} \quad (1.17)$$

Trong đó a là số gam chất tan, D là đương lượng gam và V là số lít dung dịch.

1.5.1.4. Độ chuẩn T là số gam (hay miligam) chất tan trong 1mililit dung dịch.

1.5.1.5. Độ chuẩn (A) theo chất được xác định (chất định phân). TNB chỉ ra có bao nhiêu gam chất định phân B tác dụng với lưu dung dịch chuẩn A. Ví dụ, $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,004$ (g/ml) nghĩa là 0,004g chất định phân Cl^- tác dụng vừa đủ với lưu dung dịch chuẩn AgNO_3 .

1.5.1.6. Mối liên hệ giữa các loại nồng độ:

Nếu gọi nồng độ % của dung dịch là C%, khối lượng riêng của dung dịch là d, P là phân tử gam chất tan, D là đương lượng gam chất tan, ta có:

$$M = \frac{C.d.10}{P} \text{ và } N = \frac{C.d.10}{D} \quad (1.18)$$

1.5.2. Các bài toán về nồng độ dung dịch

1.5.2.1. Pha chế dung dịch từ lượng muối rắn tinh thể

Ví dụ: Hãy pha 2 lít dung dịch Axít oxalic 0,1N từ Axít tinh khiết $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$.

Áp dụng công thức:

$$N = \frac{a}{D.V} \rightarrow a = N.D.V$$

Ta tính ra lượng gam axít cần thiết để pha dung dịch là:

$$a = 0,1.63.2 = 12,6\text{g}$$

Vậy, ta cân chính xác 12,6g axít tinh khiết, hòa tan hoàn toàn vào nước rồi chuyển toàn bộ lượng dung dịch này sang bình định mức 2 lít, nhớ tráng cốc hòa tan axít ba lần, mỗi lần 10ml H_2O , đổ hết vào bình 2 lít. Cuối cùng thêm nước đến vạch mức, đảo đều.

1.5.2.2. Pha chế dung dịch từ dung dịch gốc (quy tắc đường chéo)

a. Với nồng độ phần trăm: Giả sử phải trộn dung dịch 1 có nồng độ % là C_1 , thể tích V_1 , khối lượng riêng là d_1 với dung dịch 2 có nồng độ % là C_2 , thể tích V_2 ,

khối lượng riêng là d_2 để được dung dịch có nồng độ $\%C_2$. Người ta chứng minh được:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{V_1 \cdot d_1}{V_2 \cdot d_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C} \quad (1.19)$$

Các ví dụ:

1. Trộn 500ml dung dịch HNO_3 30% với 500ml dung dịch HNO_3 10% thu được dung dịch HNO_3 bao nhiêu % (cho $d_1 = 1,2\text{g/ml}$, $d_2 = 1,05\text{g/ml}$).

Áp dụng (1.19) ta có:

$$\begin{aligned} \frac{500 \cdot 1,2}{500 \cdot 1,05} &= \frac{C - 10}{30 - C} \\ 36 - 1,2C &= 1,05C - 10,5 \\ 2,25C &= 46,5 \rightarrow C = \frac{46,5}{2,25} = 20,7\% \end{aligned}$$

2. Cần bao nhiêu ml dung dịch HNO_3 25% ($d = 1,19$) trộn với dung dịch HNO_3 5% ($d = 1,04$) để được 1 lít dung dịch HNO_3 10%

Áp dụng (1.19):

$$\begin{aligned} \frac{V_1 \cdot 1,19}{(1 - V_1) \cdot 1,04} &= \frac{10 - 5}{25 - 10} = \frac{1}{3} \\ 3,57V_1 &= 1,04 - 1,04V_1 \\ 4,61V_1 &= 1,04 \rightarrow V_1 = \frac{1,04}{4,61} = 0,225(l) \end{aligned}$$

Hãy pha 2 lít dung dịch HCl 0% từ axit đặc 36% ($d = 1,19\text{g/ml}$).

Đây là trường hợp pha loãng dung dịch trong đó dung dịch thứ 2 là H_2O có nồng độ % bằng không và khối lượng riêng là 1 g/ml. Áp dụng (1.19) ta có:

$$\begin{aligned} \frac{V_1 \cdot 1,19}{(2 - V_1) \cdot 1} &= \frac{10 - 0}{36 - 10} = \frac{5}{13} \\ 13 \cdot 1,19V_1 &= 10 - 5V_1 \\ 15,47V_1 &= 10 - 5V_1 \\ 20,47V_1 &= 10 \rightarrow V_1 = \frac{10}{20,47} = 0,448(l) \end{aligned}$$

Vậy ta đóng 448ml axit đặc, chuyển toàn bộ sang bình 2 lít, tráng bình bằng

nước cất và thêm nước cất đến vạch mức, rồi đậy kín nắp bình, đảo đi đảo lại để trộn đều dung dịch.

b. Với nồng độ M, N.

Giả sử phải trộn V_1 ml dung dịch thứ nhất có nồng độ mới là M_1 (hoặc nồng độ đương lượng N_1) với V_2 ml dung dịch thứ hai có nồng độ mới là M_2 (hoặc nồng độ N_2) để được dung dịch có nồng độ là M (hoặc N) thể tích là $V = V_1 + V_2$ (ml). Khi đó ta có:

$$V_1M_1 + V_2M_2 = VM \quad (1.20)$$

hoặc $V_1N_1 + V_2N_2 = VN$

Các Ví dụ:

1. Pha 2 lít dung dịch H_2SO_4 0,5 M với 1 lít dung dịch H_2SO_4 0,1 M được dung dịch bao nhiêu M.

Áp dụng công thức (1.20) thay số vào ta có:

$$0,5.2 + 0,1.1 = 3.M$$

$$M = \frac{1,1}{3} = 0,366 \text{ (mol/l)}$$

2. Cần bao nhiêu mililit dung dịch NaOH 0,5N trộn với 1 lít dung dịch NaOH 0, là để được 2 lít dung dịch NaOH 0,2N.

Áp dụng (1.20) ta có:

$$0,5V_1 + 0,1.1 = 0,2.2$$

$$0,5V_1 = 0,3$$

$$V_1 = 0,6 \text{ (lít)}$$

→ $V_1 = 600\text{ml}$

3. Pha 2 lít dung dịch HCl 0,1N từ axit HCl 0,5M.

Đây cũng là sự pha loãng dung dịch trong đó nước là dung dịch thứ hai có nồng độ bằng không. Do đó áp dụng (1.20) ta có:

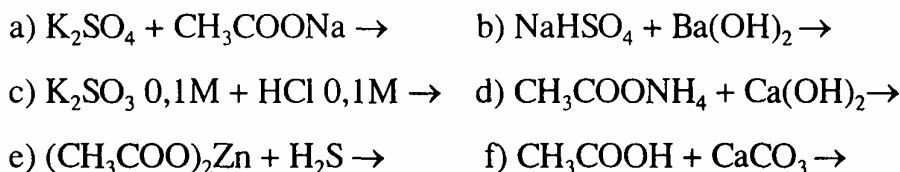
$$V_1.0,5 + V_2.0 = 2.01$$

$$V_1 = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ (lít)}$$

Vậy cần đo chính xác 0,4 lít dung dịch HCl 0,5M, chuyển toàn bộ sang bình định mức 2 lít tráng bình để chuyển hết HCl sang bình định mức thêm nước đến vạch mức, đảo đều bằng cách đậy nắp kín vào đảo lên đảo xuống.

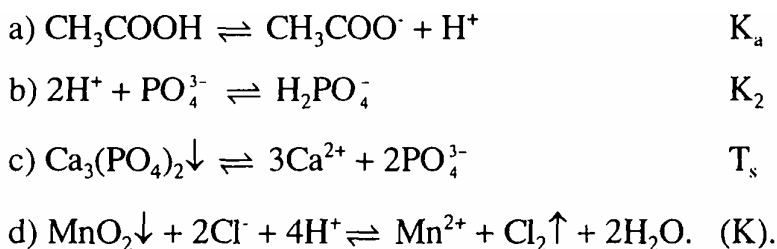
CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1.1. Viết phương trình phản ứng ở dạng ion thu gọn xảy ra (nếu có) trong các dung dịch nước sau:



1.2. Trộn 20,00 ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,0211M với 40ml dung dịch Na_2SO_4 0,0153M. Hãy Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch (coi phản ứng xảy ra hoàn toàn).

1.3. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng đối với các cân bằng sau:



1.4. Cho biết nồng độ còn lại của dung dịch H_2SO_4 .

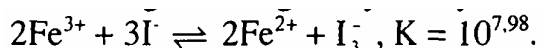
1.5. Hãy pha 2 lít dung dịch H_2SO_4 0,1N từ axit đặc 98% ($d = 1,84g/ml$).

1.6. Tính lực ion của dung dịch gồm $NaNO_3$ 0,01M, $NaOH$ 0,02M và $BaCl_2$ 0,005M.

1.7. Tính hệ số hoạt độ của ion OH^- trong dung dịch $NaOH$ 0,001 M và $NaCl$ 0,009M.

1.8. Tính độ điện li của dung dịch HCN $0,10^{-4}M$, cho $K_a = 10^{-9,35}$.

1.9. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch gồm Fe^{3+} 0,1 M, H^+ 1,00M và I^- 0,100M. Biết rằng cân bằng chủ yếu xảy ra:



1.10. Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch gồm CH_3COOH 0,10M và CH_3COONa 1,00M. Biết cân bằng chủ yếu xảy ra trong dung dịch:



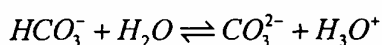
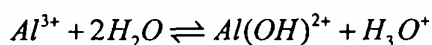
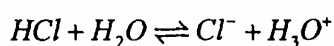
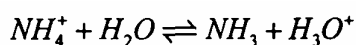
CHƯƠNG 2: PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

2.1. AXÍT BAZƠ

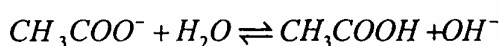
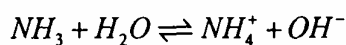
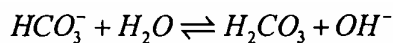
2.1.1. Quan điểm axit và bazơ của Bronsted - Laury

Axit là chất cho proton, bazơ là chất nhận proton.

Axít:



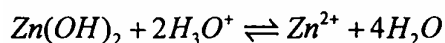
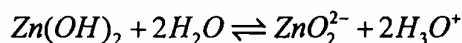
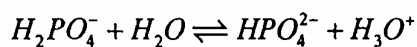
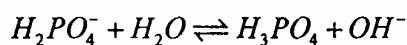
Bazơ:



Trung tính:



Lưỡng tính:



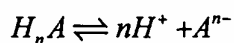
Người ta đã chứng minh được $[H^+][OH^-] = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ ở $25^\circ C$ theo qui ước quốc tế: $pH = -\lg(H^+)$ và $POH = \lg(OH^-)$ (2.1)

2.1.2. Định nghĩa phản ứng axit - bazơ.

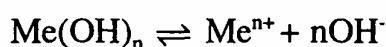
Phản ứng axit - bazơ là phản ứng giữa một axit và một bazơ đó là những phản ứng trung hòa đã nghiên cứu trên đây, tạo ra sản phẩm là một muối axit hoặc trung tính và nước.

Độ mạnh axit được đặc trưng bằng hằng số phân li. Khi độ mạnh bazơ được

đặc trưng bằng hằng số phân li K_b .

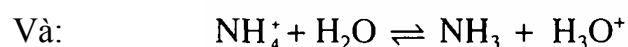
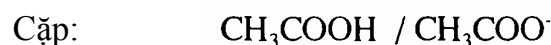
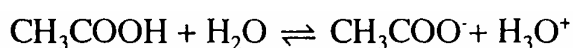


$$K_a = \frac{[H^+]^n [A^{n-}]}{[H_nA]} \quad (2.2)$$



$$K_b = \frac{[Me^{n+}] [OH^-]^n}{[Me(OH)_n]} \quad (2.3)$$

Trong dung dịch nước bao giờ cũng tồn tại một cặp axit bazơ liên hợp,



Được gọi là các cặp axit - bazơ liên hợp. Với 1 cặp axit bazơ liên hợp nếu axit càng mạnh thì bazơ càng yếu và ngược lại. Mối quan hệ giữa K_a và K_b cũng được biểu diễn bằng hệ thức sau:

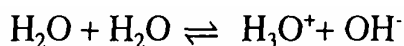
$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \text{ hay } pK_a + pK_b = 14 \quad (2.4)$$

2.2. PHƯƠNG TRÌNH BẢO TOÀN PROTON

Phương trình bảo toàn proton của một dung dịch axit - bazơ là phương trình biểu diễn sự trao đổi proton của các axit bazơ có trong dung dịch đó qua các nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch: số mol proton các axit cho luôn bằng số mol proton các bazơ nhận. Sau đây là một số thí dụ:

Ví dụ 1: Phương trình bảo toàn proton của nước nguyên chất.

Trong nước nguyên chất chỉ có một cân bằng trao đổi proton: H_2O và H^+ .



Số mol proton nước nhận là $[H_3O^+]$ bằng số mol proton $[OH^-]$ cho vì 1 phân tử H_2O khi cho đi 1 proton thì biến thành ion OH^- nên phương trình bảo toàn proton là $[H_3O^+] = [OH^-]$

Ví dụ 2: Xét dung dịch HCl nồng độ C mol/l.

Trong dung dịch có hai axit là HCl và H_2O và 1 bazơ là H_2O . Trong đó xảy ra các quá trình sau:



Số mol proton H_2O nhận bằng số mol proton HCl cho và H_2O cho:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{OH}^-] + C$$

Ví dụ 3: Xét dung dịch hỗn hợp HCl $C_1\text{M}$ + CH_3COOH $C_2\text{M}$.

Trong dung dịch có axit mạnh HCl, axit yếu CH_3COOH và bazơ yếu H_2O , axit yếu H_2O nên xảy ra các quá trình sau:

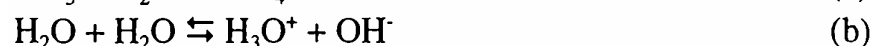
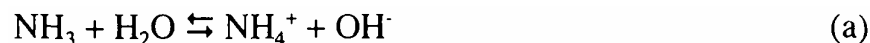


Số mol proton nước nhận bằng số mol proton 3 axit cho nên:

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

Ví dụ 4: Xét dung dịch NH_3

Đó là dung dịch của 2 bazơ (H_2O , NH_3) và một axit (H_2O):

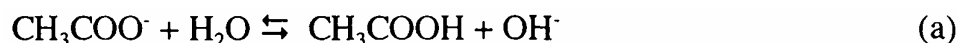


Số proton các bazơ nhận bằng số proton các axit cho:

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

Ví dụ 5: Xét dung dịch hỗn hợp CH_3COO^- và CN^- .

Trong dung dịch có 3 bazơ và 1 axit, nên xảy ra các cân bằng

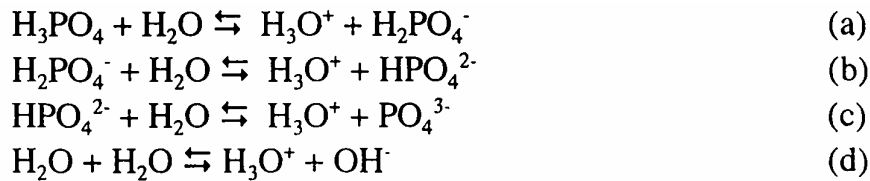


Tổng số mol proton mà các bazơ nhận bằng số mol proton nước cho nên phương trình bảo toàn proton là:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{HCN}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Ví dụ 6: Xét dung dịch H_3PO_4

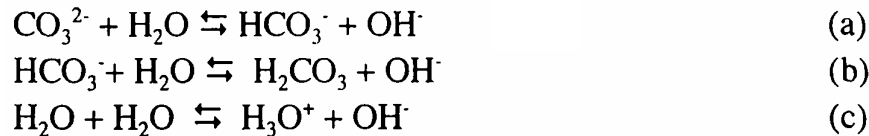
Dung dịch gồm hai axit: đa axit (H_3PO_4), đơn axit và đơn bazơ (H_2O) nên trong dung dịch có các cân bằng sau:



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch này:

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

Ví dụ 7: Xét dung dịch đa bazơ CO_3^{2-} (Na_2CO_3) các Cân bằng trong dung dịch này:

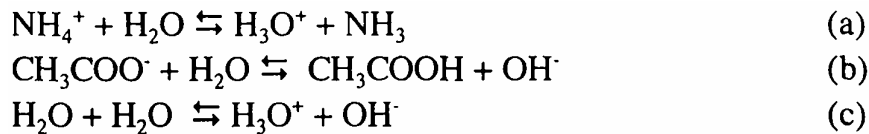


Phương trình bảo toàn proton của dung dịch:

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

Ví dụ 8: Xét dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Trong dung dịch này có các cân bằng sau:

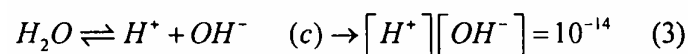
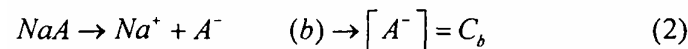
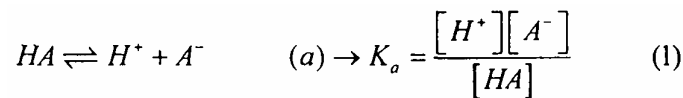


Phương trình bảo toàn proton của dung dịch là:

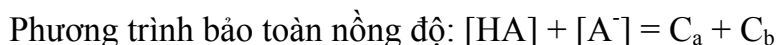
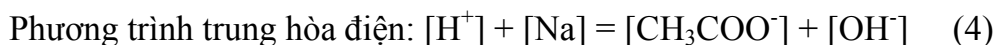
$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

2.3. TÍNH pH TRONG CÁC DUNG DỊCH NƯỚC

Giả sử có hệ gồm: một axit yếu HA có hằng số K_a và nồng độ C_a một bazơ yếu NaA (muối của axit yếu và bazơ mạnh) có nồng độ C_b .



Ngoài các phương trình (1, 2, 3) ta còn có:



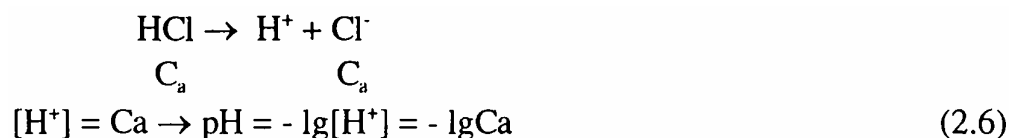
Bằng các phép biến đổi toán học, từ 5 phương trình trên, người ta đã chứng

minh được:

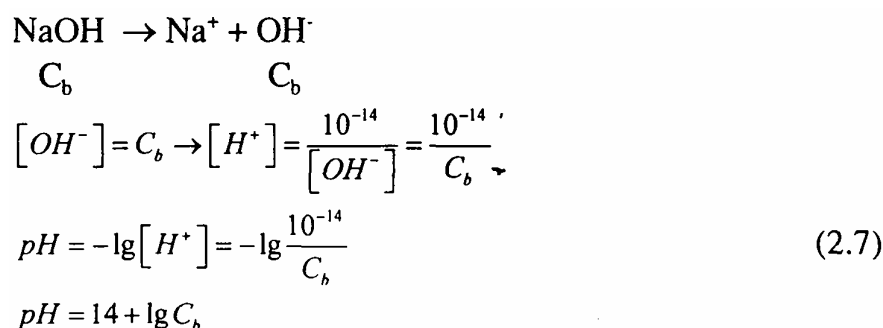
$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_a(C_a - [H^+] + [OH^-])}{(C_b + [H^+] - [OH^-])} \quad (2.5)$$

Đây là phương trình tổng quát tính $[H^+]$ trong dung dịch, nó là phương trình bậc 3 của $[H^+]$. Do đó để tính pH trong các dung dịch nước, ta phải dùng cách giải gần đúng.

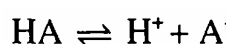
2.3.1. Dung dịch axit mạnh có nồng độ C_a .



2.3.2. Dung dịch bazơ mạnh có nồng độ C_b .



2.3.3. Dung dịch axit yếu có K_a , C_a .



Vì là một Axit yếu nên $[OH^-] \ll K_a$ và $C_b = 0$, do đó từ (2.5) ta có:

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{[H^+]} \rightarrow [H^+]^2 = K_a C_a$$

$$\text{pH} = \lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_a C_a} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a \quad (2.8)$$

2.3.4. Dung dịch của một bazơ yếu có K_b và C_b .

Vì là một bazơ nên

$$C_a = 0, K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} \text{ và } [H^+] \ll [OH^-] \ll C_b$$

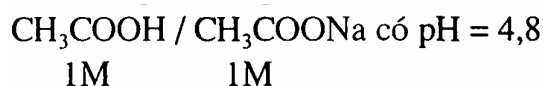
Từ (2.5) ta có:

$$\begin{aligned}
[H^+] &= \frac{K_a [OH^-]}{C_b} = \frac{K_a \cdot 10^{-14}}{C_b \cdot [H^+]} \\
[H^+]^2 &= \frac{K_a \cdot 10^{-14}}{C_b} \\
\rightarrow pH &= 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_b \\
&= 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_b
\end{aligned} \tag{2.9}$$

2.3.5. Dung dịch gồm 1 axit yếu và 1 bazơ yếu (dung dịch đệm)

2.3.5.1. Định nghĩa: Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH không thay đổi hoặc thay đổi rất ít khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh hoặc một lượng nhỏ bazơ mạnh vào dung dịch đó, kể cả khi pha loãng dung dịch.

Ví dụ hệ đệm axetat 1 M:



Thêm 10ml HCl 0,1M vào \rightarrow pH = 4,7

Thêm 10ml NaOH 0,1 M vào \rightarrow pH = 4,9

2.3.5.2. Các loại dung dịch đệm

- Đệm axetat: CH₃COOH / CH₃COONa
- Đệm cacbonat: NaHCO₃ / Na₂CO₃
- Đệm Amoni: NH₄Cl / NH₄OH
- Đệm photphat: Na₂HPO₄ / Na₃PO₄ (hoặc NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄; H₃PO₄ / NaH₂PO₄).

Những hệ đệm chỉ có một cặp axit bazơ liên hợp được gọi là đệm đơn, còn hệ có 2 cặp axit bazơ liên hợp được gọi là đệm đa.

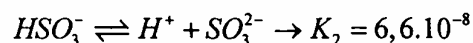
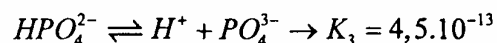
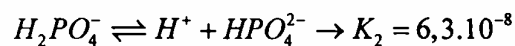
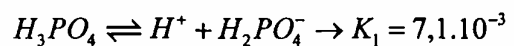
2.3.5.3. Công thức tính pH của dung dịch đệm

Vì dung dịch có một axit yếu và một bazơ yếu nên từ (2.5) ta có:

$$\begin{aligned}
[OH^+], [OH^-] &\ll C_a, C_b \\
[H^+] &= \frac{K_a C_a}{C_b} \\
pH &= pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

2.3.6. Dung dịch axit đa chức: H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 .

Loại axit đa chức này phân li theo nhiều nấc ?



Nếu nấc (1) cách xa nhiều nấc (2) hàng vạn lần thì khi tính toán với axit 2 nấc người ta không tính đến nấc 2, coi như như một đơn axit yếu mà $pK_1 = pK_a$ của đơn axit yếu:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_a \quad (2.11)$$

Với axit ba nấc người ta tính pH ở nấc 1 NaH_2PO_4 theo công thức sau:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \text{ và nấc 2 (} Na_2HPO_4 \text{)}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) \quad (2.12)$$

Còn nấc thứ 3 được tính (Na_3PO_4):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C_b \quad (C_b = C_{Na_3PO_4}) \quad (2.13)$$

2.4. CÁC VÍ DỤ TÍNH pH CỦA DUNG DỊCH:

Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch $HCOOH$ 0,1M. Cho $K_a = 10^{-4}$. Ta áp dụng (2.8).

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,5$$

Ví dụ 2: Tính pH của dung dịch NH_3 0,1 M. Cho $K_{NH_3} = 10^{-4,8}$. Áp dụng (2.9) ta có:

$$pH = \frac{1}{4} \cdot 4 - \frac{1}{2} \cdot 4,8 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,1$$

Ví dụ 3: Tính pH của dung dịch thu được khi thêm 15ml HCl 0,1M vào 20ml dung dịch NH_3 0,1M. Cho $K_{NH_3} = 10^{-4,8}$

Phản ứng xảy ra: $HCl + NH_3 = NH_4Cl$

Nồng độ hai chất đều bằng nhau và đều là 0,1 M nên thể tích tiêu tốn phải tương đương nhau. Do đó thể tích HCl trung hòa NH_3 là 15ml, lượng NH_3 còn là

5ml, đây là một bazơ yếu, dung dịch còn có NH₄Cl tạo thành là 15ml và là một axit yếu. Dung dịch thu được là một hệ đệm.

Áp dụng (2.10):

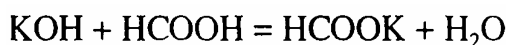
$$pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

Thay $pK_a = 14 - pK_b$ và $C_b = \frac{5.0,1}{V_{ch}}$, $C_a = \frac{15.0,1}{V_{ch}}$ vào ta có:

$$\begin{aligned} pH &= (14 - 4,8) + \lg \frac{5.0,1}{15.0,1} = 9,2 + \lg \frac{1}{3} \\ &= 9,2 + \lg 1 - \lg 3 = 9,2 - 0,47 = 8,73 \end{aligned}$$

Ví dụ 4: Tính pH của dung dịch thu được khi thêm 20ml KOH 0,1 M vào 25ml dung dịch HCOOH 0,1 M. Cho $K_a = 10^{-4}$

Phản ứng xảy ra:



Cũng tương tự bài trên, ta thấy dung dịch sau phản ứng còn dư HCOOH là 5ml, lượng muối HCOOK tạo thành là một bazơ yếu có nồng độ tương đương nồng độ KOH thêm vào. Do đó dung dịch thu được là hệ đệm.

Áp dụng (2.10), ta có:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 4 + \lg \frac{V_b \cdot C_b}{V_a \cdot C_a} = 4 + \lg \frac{20.0,1}{5.0,1} = 4,6$$

2.5. CÂN BẰNG AXIT - BAZƠ TRONG DUNG MÔI KHÔNG NƯỚC

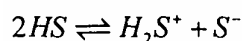
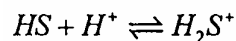
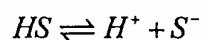
2.5.1. Phân loại các dung môi

Về nguyên tắc, mọi chất lỏng đều có thể dùng làm dung môi. Có các dung môi phân tử trong đó tồn tại chủ yếu các phân tử không mang điện (ví dụ nước, rượu, amoniac lỏng, các axit các boxylic, các amin...) có các dung môi ion, trong đó chỉ tồn tại các cation và anion và loại dung môi kim loại là kim loại nóng chảy (ở nhiệt độ cao).

Các dung môi phân tử đóng vai trò quan trọng, trong đó các dung môi lưỡng tính là quan trọng hơn cả.

2.5.2. Phản ứng Axit - bazơ trong dung môi lưỡng tính

Trong các dung môi lưỡng tính có quá trình tự phân proton của các phân tử dung môi. Chẳng hạn với dung môi HS.



ion lioni ionliat

Tích số ion của dung môi.

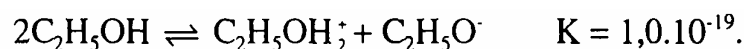
$$[H_2S^+] [S] = K_1 \quad (2.14)$$

Phản ứng tự phân proton của một số dung môi lưỡng tính.

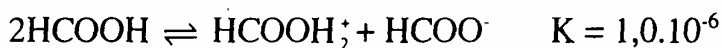
Nước:



Rượu etylic:



Axit fomic:



Cũng như trong nước, trong dung môi lưỡng tính HS, ta có:

$$pH = -\lg [H^+] ; pS = -\lg [S^-]$$

Và $pK_i = pH + pS$

Trong dung môi nguyên chất $pH = pS = 1/2 pK_i$

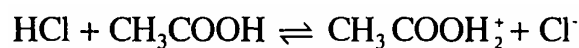
Dung dịch sẽ có phản ứng axit khi $[H_2S^+] > [S^-]$ hoặc $pH < pS$, sẽ có phản ứng bazơ khi $[H_2S^+] < [S^-]$ hoặc $pH > pS$

Nói chung trong dung môi này pH được xác định trong phạm vi $pH = 0$ cho đến $pH = pK_{(HS)}$. Trong bảng (2.1) có cho đặc tính axit - bazơ của một số dung môi lưỡng tính.

Bảng 2.1. Đặc điểm axit - bazơ của một số dung môi lưỡng tính.

| Dung môi (HS) | Ionlionni | Ionliat | K_i | Thang pH | pH trung bình |
|---------------|----------------|-------------|--------------|----------|---------------|
| H_2SO_4 | $H_3SO_4^+$ | HSO_4^- | $10^{-3,8}$ | 0 - 3,8 | 1,9 |
| HCOOH | $HCOOH^+$ | $HCOO^-$ | 10^{-6} | 0 - 6,0 | 3,0 |
| CH_3OH | CH_3OH^+ | CH_3O^- | $10^{-16,7}$ | 0 - 16,7 | 8,35 |
| C_2H_5OH | $C_2H_5OH_2^+$ | $C_2H_5O^-$ | 10^{-19} | | |

Trong nước HCl là một axit mạnh, nhưng trong dung môi axit axêtic băng có tính bazơ rất yếu nên HCl lại là một axit yếu.



Đối với các dung môi có hằng số điện môi thì thường xảy ra sự liên hợp giữa các ion tích điện ngược dấu. Chẳng hạn, trong dung dịch axit HA, còn xảy ra sự liên hợp giữa các ion H_2S^+ và A^- tạo ra các cặp ion $\text{H}_2\text{S}^+\text{A}^-$ (hay H^+A^-) khác với phân tử HA. Do đó trong các dung môi này lực axit của nhiều chất giảm đi.

Ở trong H_2O ($\epsilon = 78,5$) axit axetic có $\text{pK}_a = 4,76$; còn trong rượu (etanol $\epsilon = 24,2$) thì pK_a của axit axetic bằng 10,3, nghĩa là lực axit giảm đi nhiều.

Hằng số phân li của axit K_a phụ thuộc vào hằng số điện môi của dung môi, phụ thuộc vào điện tích và kích thước các ion và nồng độ các ion.

Bảng 2.2. cho chỉ số hằng số axit và chỉ số hằng số bazơ của một số cặp axit - bazơ trong etanol và trong axit axetic băng.

Bảng 2.2. Chỉ số hằng số axit và bazơ

| Cặp Axit – Bazơ | Dung môi | pK_a | pK_b |
|--|---------------------------------|---------------|---------------|
| $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 3,6 | 15,4 |
| $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 9,2 | 9,5 |
| $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 10,3 | 8,7 |
| $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$ | CH_3COOH băng | 2,9 | 11,5 |
| HCl/Cl^- | CH_3COOH băng | 5,0 | 9,4 |
| $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ | CH_3COOH băng | 9,4 | 5,0 |

Việc đánh giá pH trong các dung dịch không nước cũng tương tự như trong dung dịch nước.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2

2.1. Tính $[\text{OH}^-]$, pH, pOH đối với dung dịch axit có nồng độ $[\text{H}^+] = 0,0010\text{M}$, coi hệ số hoạt độ các cấu tử bằng 1.

2.2. Thêm 300ml H_2O Vào 200ml dung dịch HCl có nồng độ lớn H^+ 0,10M. Tính pH của dung dịch sau khi đã pha loãng.

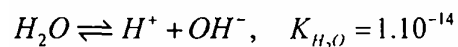
2.3. Tính pH, pOH và $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ của dung dịch HCl $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

2.4. Trộn 200ml dung dịch HCl có pH = 2,0 với 300ml dư HNO_3 có pH = 3,0. Tính pH của dung dịch thu được.

2.5. Nhỏ 1 giọt HCl $3,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ vào 300,00 ml nước. Tính pH của dung dịch, biết thể tích 1 giọt là 0,03ml.

2.6. Tính $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH của dung dịch thu được khi thêm 20,0 ml dung dịch NaOH $1,00 \cdot 10^{-3}\text{M}$ vào 80,00 ml dung dịch HCl $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

2.7. Tính pH của dung dịch HCOOH 0,1M.



2.8. Tính nồng độ của dung dịch CH_3COO^- phải có trong dung dịch sao cho pH = 3,0.

pH = 3,0 \ll 7,0. Vậy sự phân li của nước là không đáng kể.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,0}$$



2.9. Tính pH của dung dịch NaCN 0,010M, $K_b = 10^{-4,65}$

2.10. Trộn 20,00ml HCl 0,02M với 30,00 ml dung dịch CH_3COOH 0,15M. Tính pH của hỗn hợp thu được, cho $K_a \cdot 10^{-4,76}$.

2.11. Tính pH của dung dịch CH_3COOH $C_1 = 0,01\text{M}$ và NH_4Cl $C_2 = 0,100\text{M}$, $K_a = 10^{-4,76}$, $K_b = 10^{-4,76}$.

2.12. Tính pH trong hỗn hợp HCOOH $1,00 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và KCN 0,100M, $K_a = 10^{-9,75}$.

2.13. Tính pH của hỗn hợp HCN $1,00 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và KCN 0,100M, $K_a = 10^{-9,36}$.

2.14. Tính pH và nồng độ S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,10M: $K_1 = 10^{-7,03}$, $K_2 = 10^{-12,92}$

CHƯƠNG 3: PHẢN ỨNG TẠO PHỨC

3.1. KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT

3.1.1. Định nghĩa - phân loại

Phức chất là những hợp chất có thành phần phức tạp, đủ bền trong dung dịch nước, nghĩa là khả năng phân li kém.

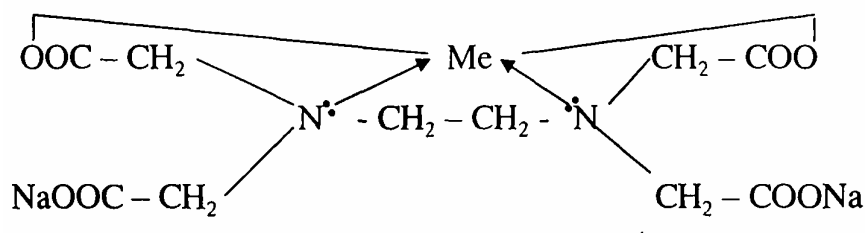
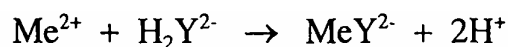
Ví dụ: Cho 1mmol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ hòa tan vào thể tích xác định nước và cho vào đó lượng KCNS dư, dung dịch nhận được có màu đỏ máu.

Cho 2mmol $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hòa tan vào thể tích nước như trên và cho vào đó lượng KCNS dư \rightarrow dung dịch nhận được sẽ có màu hồng. Điều đó chứng minh $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bền hơn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Khả năng phân li ra Fe^{3+} tự do của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ là rất yếu vì nó là phức chất, còn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ là muối kép.

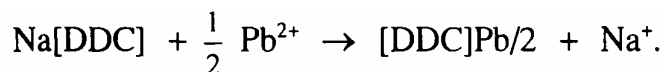
Phức chất có hai loại, đó là phức chất vô cơ và phức chất hữu cơ.

- Phức chất vô cơ: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{NH}_4^+ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} ...

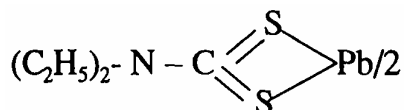
- Phức chất hữu cơ: $+\text{Me}^{2+}$ tạo với muối 2 lần thế Na của EDTA (Etylen Diamin Tetra Axetic axit):



Pb^{2+} tạo với Dietyl Dithio Cacbammat Natri:



Phức $[\text{DDC}]\text{Pb}/2$ có công thức như sau:



3.1.2. Cách gọi tên phức chất:

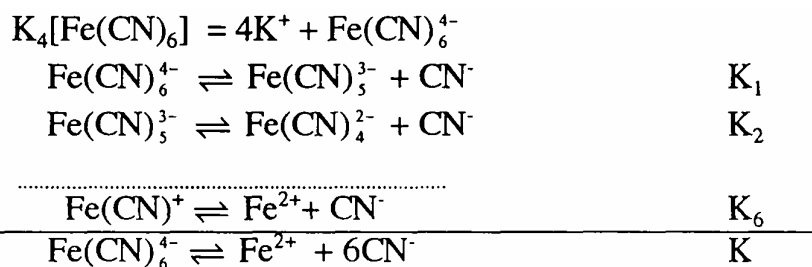
Số chỉ số phối tử + tên phối tử + tên ion trung tâm + tên ion cầu ngoại.

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: Tetramino đồng (II) sun phat.

- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Kali hexa xyanua sắt (III)

Tên của phối tử: X-halogen nua; OH - hydroxo; NO_3^- nitrato; H_2O - aquo; $\text{NH}_2(\text{NH}_3^- \text{NH})$ amino; CO - cacbonyl.

3.1.3. Hằng số bền và không bền của phức chất:



Trong đó:

$$\text{K}_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}][\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (3.1)$$

được gọi là hằng số không bền bậc 1 thì:

$$\text{K}_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}][\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}]} \quad (3.2)$$

$$\text{K}_6 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})^+]} \quad (3.3)$$

là HSKB nầu 6, còn

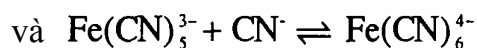
$$\text{K} = \text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \dots \cdot \text{K}_6 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad \text{được gọi là hằng số không bền tổng hợp.}$$

Ngược lại: $\text{Fe}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})^+$

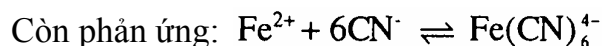
$$\text{thì } \beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]} \quad \text{được gọi là hằng số bền bậc 1} \quad (3.4)$$

còn: $\text{Fe}(\text{CN})^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_2$

$$\text{thì } \beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_2]}{[\text{Fe}(\text{CN})^+][\text{CN}^-]} \quad \text{được gọi là hằng số bền bậc 2} \quad (3.5)$$

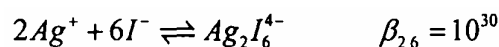


$$\text{thì } \beta_6 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}][\text{CN}^-]} \quad \text{được gọi là hằng số bền bậc 6} \quad (3.6)$$



$$\text{thì } \beta_{1,6} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} \quad \text{được gọi là hằng số bền tổng hợp} \quad (3.7)$$

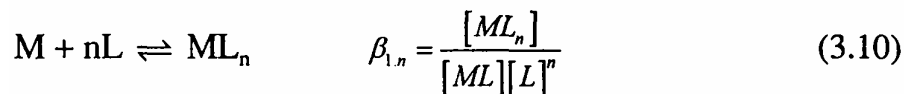
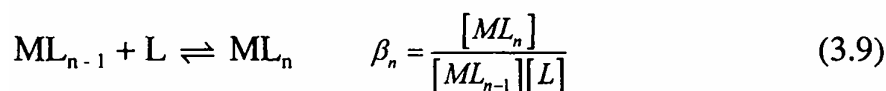
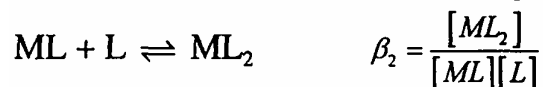
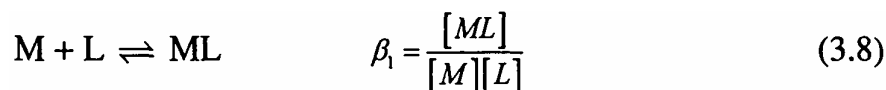
Đối với phức nhiều nhân thì hằng số tạo thành tổng hợp có thể thêm chỉ số cho biết số lượng lớn trung tâm, chỉ số này để sau chỉ số phối tử. Ví dụ:



$$\frac{[\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{I}^-]^6} = 10^{30}$$

3.2. TÍNH NỒNG ĐỘ CÂN BẰNG CỦA CẤU TỬ TRONG DUNG DỊCH PHỨC CHẤT

Giả sử có các phản ứng tạo phức xảy ra theo sơ đồ:



Nồng độ các dạng ứng:

$$\begin{aligned} [\text{ML}] &= \beta_1[\text{M}][\text{L}] \\ [\text{ML}_2] &= \beta_2[\text{ML}][\text{L}] = \beta_1\beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 \\ [\text{ML}_n] &= \beta_1\beta_2 \dots \beta_n[\text{M}][\text{L}]^n. \end{aligned}$$

Như vậy khi biết được dạng tồn tại chủ yếu của phức chất, ta có thể tính được nồng độ cân bằng theo định luật tác dụng khối lượng hoặc theo định luật bảo toàn

nồng độ đối với ion kim loại và đối với phối tử.

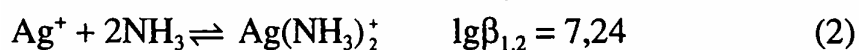
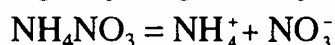
3.2.1. Phối tử rất dư so với ion trung tâm.

Để đạt được điều đó phải tính toán bằng những phương pháp gần đúng thích hợp.

Khi đó phức tạo thành sẽ có thể có số phối trí cao nhất (vì $C_L \gg C_M$).

Ta có nồng độ cân bằng phối tử bằng nồng độ ban đầu ($[L] \approx C_L$)

Ví dụ 1: Tính nồng độ cân bằng các cấu tử trong dung dịch AgNO_3 0,01M, NH_3 1,00 và NH_4NO_3 1,00M. Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



Xét các điều kiện gần đúng.

Tính gần đúng pH của dung dịch.

Từ cân bằng (3) ta có:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \approx \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 9,24 + \lg \frac{0,1}{1} = 9,24$$

Ở giá trị pH này: $[\text{NH}_3] = 1 = C_{\text{NH}_3}$

Như vậy có thể bỏ qua sự proton hóa của NH_3 .

Từ (4) ta có:

$$[\text{AgOH}] = K[\text{Ag}^+] / [\text{H}^+] \approx 10^{-11,7} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{9,24} = 10^{-4,46} \ll C_{\text{Ag}^+}$$

Như vậy sự tạo phức hidroxơ cũng xảy ra không đáng kể.

Từ (1), (2) ta có:

$$[\text{AgNH}_3^+] = \beta_{1,1} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad (5)$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_{1,2} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \quad (6)$$

$$C = \beta_{1,2} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

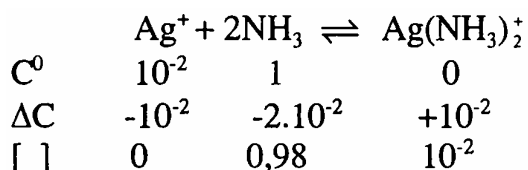
Việc so sánh (5) và (6) với $[\text{NH}_3] \approx C_{\text{NH}_3} = 1$ cho thấy.

$$\beta_1[\text{NH}_3](10^{3,32}) \ll \beta_{1,2} [\text{NH}_3]^2(10^{7,24}).$$

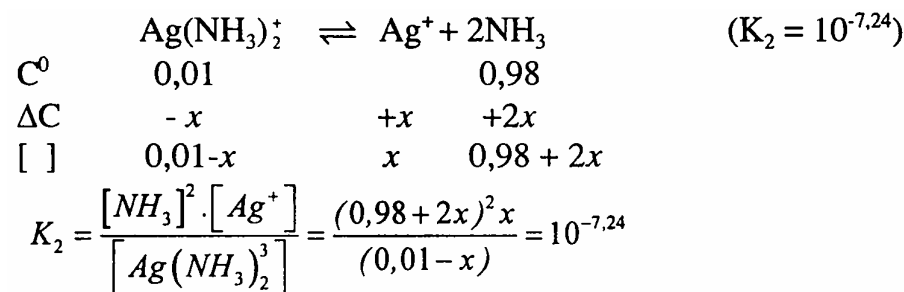
Vậy phức tồn tại trong dung dịch chủ yếu là $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Từ lập luận trên ta có thể tính gần đúng như sau:

- Xác định thành phần giới hạn:



Tính CB theo sơ đồ Kamar:

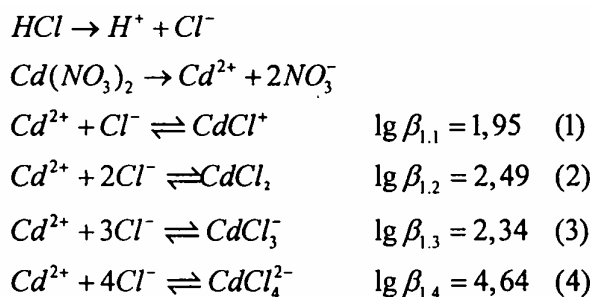


Với $x \ll 0,01$ ta tính ra:

$$\begin{array}{l} x = 6,0 \cdot 10^{-10} \ll 0,01 \\ \text{Vậy} \quad [\text{Ag}^+] = x = 6,10^{-10}\text{M}; [\text{NH}_3] = 0,98\text{M} \\ \quad [\text{AgNH}_3^+] = 1,2 \cdot 10^{-6}\text{M}; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01 - x = 0,01\text{M} \\ \quad [\text{AgOH}] = 2,1 \cdot 10^{-12}\text{M} \end{array}$$

Như vậy các giả thiết gần đúng ở trên đều hoàn toàn thỏa mãn.

Ví dụ 2: Tính nồng độ cân bằng trong dòng dịch $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M và HCl 1,00M.



Xét các điều kiện gần đúng.

- Môi trường axit, có thể bỏ qua sự tạo thành phức Hidroxo của ion Cd^{2+} .

- $\text{C}_{\text{Cl}^-} \gg \text{C}_{\text{Cd}^{2+}}$, các giá trị $\lg \beta$ không quá lớn và không chênh lệch nhau nhiều.

Do đó có thể coi $[\text{Cl}^-] \approx \text{C}_{\text{Cl}^-}$ nhưng không thể coi 1 dạng phức nào là chiếm ưu thế ($\beta_1 \approx \beta_2 \approx \beta_3 \approx \beta_4$).

Khi tính gần đúng, phải kể sự có mặt của tất cả các dạng phức cloro của Cd^{2+}

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ ban đầu đối với ion Cd^{2+} ta có:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] \quad (5)$$

Áp dụng định luật TDKL cho các cân bằng (1) \rightarrow (4) và thay các giá trị tính được của các dạng phức vào (5) ta có:

$$C_{Cd} = 0,01 = [Cd^{2+}] + \beta_1 [Cd^{2+}][Cl^-] + \beta_{1,2} [Cd^{2+}][Cl^-]^2 + \beta_{1,3} [Cd^{2+}][Cl^-]^3 + \beta_{1,4} [Cd^{2+}][Cl^-]^4 \quad (6)$$

Sau khi tổ hợp ta rút ra:

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd^{2+}}}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_{1,2} [Cl^-]^2 + \beta_{1,3} [Cl^-]^3 + \beta_{1,4} [Cl^-]^4} \quad (7)$$

Chấp nhận $[Cl^-] \approx C_{Cl^-} = 1$. Giải (7) ra ta có:

$$\begin{aligned} [CdCl^+] &= 1,3 \cdot 10^{-3}; [CdCl_2] = 4,7 \cdot 10^{-3} \\ [CdCl_3^-] &= 3,3 \cdot 10^{-3}; [CdCl_4^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

Việc kiểm tra bằng cách thay các kết quả đã tính được vào phương trình (5) cho thấy:

$C_{Cd^{2+}} = 9,975 \cdot 10^{-3} M$ so với giá trị ban đầu ($C_{Cd^{2+}} = 0,010$) thì sai số là không đáng kể (-0,25%).

Nếu thay các kết quả đã tính được vào phương trình định luật bảo toàn nồng độ đối với ion Cl^- thì:

$$C_{Cl} = [CdCl^+] + 2[CdCl_2] + 3[CdCl_3^-] + 4[CdCl_4^{2-}] + [Cl^-] = 1$$

Suy ra: $[Cl^-] = 1 - \sum_i [CdCl_i] = 0,9768 M$

Sai số: $\frac{0,977 - 1}{1} \cdot 100 = -2,3\%$

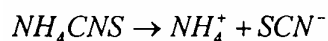
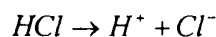
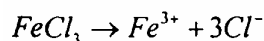
Có thể chấp nhận được, nếu chú ý rằng sai số của các hằng số cân bằng có thể dao động trong khoảng 1 - 10%.

Các kết quả tính toán cũng cho thấy trong hệ $Cd^{2+}(0,010M) + Cl^-(1,0M)$ các dạng phức tồn tại ở mức độ ngang nhau, trong đó nồng độ $CdCl_2$ hơi lớn hơn, có nồng độ $CdCl_4^{2-}$ lại bé nhất.

3.2.2. Ion trung tâm rất dư so với phối tử ($C_M \gg C_L$)

Trường hợp này thường gặp khi phát hiện định tính các ion.

Ví dụ: Thêm 1 giọt (0,03 ml) dung dịch NH_4CNS 0,10M vào 1,00ml dung dịch FeCl_3 0,100M khi có mặt HCl 1 M (coi thể tích thay đổi không đáng kể khi thêm thuốc thử). Tính nồng độ cân bằng các cấu tử trong dung dịch.



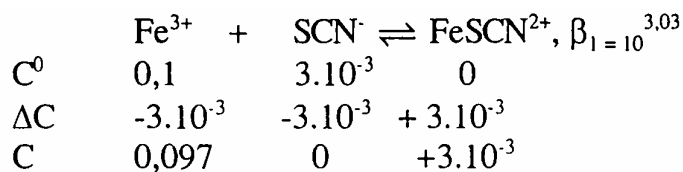
$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,10; C_{\text{SCN}^-} = \frac{0,10 \cdot 0,03}{1} = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{H}^+} = 1$$

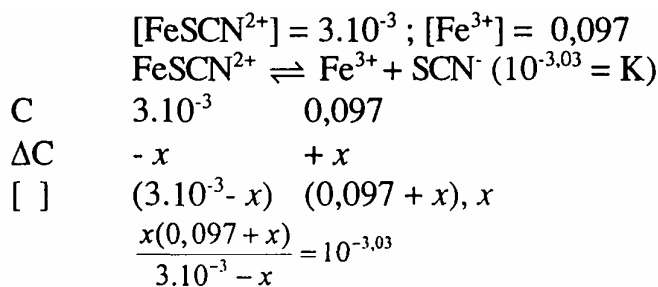
Xét các điều kiện gần đúng.

Vì nồng độ lớn H^+ lớn nên có thể bỏ qua sự phân li của ion NH_4^+ và sự tạo phức hydroxo của Fe^{3+} .

Vì $C_{\text{Fe}^{3+}} \gg C_{\text{SCN}^-}$ nên có thể coi phản ứng tạo thành phức FeSCN^{2+} là chủ yếu:



Thành phần các ion:

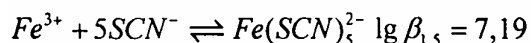
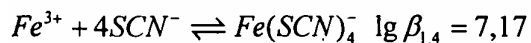
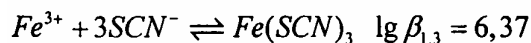
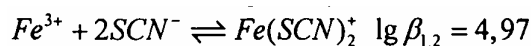


Với $x \ll 3 \cdot 10^{-3}$

$$x = \frac{2,8 \cdot 10^{-6}}{0,097} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ M} \ll 3 \cdot 10^{-3}$$

Vậy $[\text{SCN}^-] = x = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,097 + x = 0,097$
 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-3} - x = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Ngoài phức FeSCN^{2+} trong dung dịch còn các quá trình:



Việc kiểm tra cho thấy:

$$\begin{aligned}[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] &= 7,6 \cdot 10^{-6} \\ [\text{Fe}(\text{SCN})_3^+] &= 5,5 \cdot 10^{-9} \\ [\text{Fe}(\text{SCN})_4^-] &= 1,0 \cdot 10^{-12} \\ [\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}] &= 3,1 \cdot 10^{-17}\end{aligned}$$

đều rất bé so với $[\text{FeSCN}^{2+}]$. Vậy cách tính gần đúng ở trên là hoàn toàn phù hợp.

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA pH VÀ CỦA CÁC CHẤT TẠO PHỨC PHỤ ĐẾN NỒNG ĐỘ CÂN BẰNG CỦA PHỨC. HẰNG SỐ KHÔNG BỀN VÀ HẰNG SỐ BỀN ĐIỀU KIỆN

Trên đây chúng ta đã nghiên cứu cân bằng tạo phức trong điều kiện lớn trung tâm và phối tử chỉ tham gia vào một phản ứng duy nhất là phản ứng tạo phức giữa chúng với nhau. Trong thực tế các trường hợp đó rất ít gặp mà ta thường gặp các trường hợp trong đó ion trung tâm hoặc phối tử hoặc cả hai thường tham gia vào những phản ứng phụ khác. Ví dụ: cation Cu^{2+} và anion etylen - điamintetraaxetat (viết tắt là EDTA) và được ký hiệu là Y^{4-} không những chỉ phản ứng với nhau để tạo thành phức CuY^{2-} mà Cu^{2+} còn có thể tạo phức với các phối tử khác như OH^- , NH_3, \dots và Y^{4-} còn có thể tham gia phản ứng với ion H^+ . Vì vậy, những ion và phân tử này (OH^- , H^+ , NH_3, \dots) là những yếu tố làm thay đổi sự tạo phức của Cu^{2+} và EDTA. Trong trường hợp này người ta thường dùng hằng số bền hoặc không bền điều kiện để phản ánh những điều kiện cụ thể trong đó phản ứng tạo phức được nghiên cứu xảy ra đồng thời để đơn giản hóa việc tính toán các nồng độ cân bằng.

Hằng số bền điều kiện.

Giả sử ion kim loại Mn^{n+} , ngoài việc tham gia phản ứng tạo phức chính với anion EDTA Y^{4-} :



còn tham gia phản ứng phụ với phối tử L tạo nên các phức ML , $\text{ML}_2, \dots, \text{ML}_m$ và anion Y^{4-} còn tham gia phản ứng với các ion H^+ để tạo thành HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y . Trong điều kiện này hằng số bền điều kiện β_{MY} của phức MY^{n-4} được định nghĩa như sau:

$$\beta'_{MY} = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}'][\text{Y}']} \quad (3.11)$$

Trong đó: $[\text{M}']$ là tổng nồng độ cân bằng các dạng tồn tại của Mn^{n+} , trừ phức MY^{n-4} , tức là:

$$[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_m]$$

$[Y']$ là tổng các nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của Y^{4-} , trừ phức MY^{n-4} , tức là:

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Nếu ký hiệu hằng số bền từng nấc của các phức ML, ML_2, \dots lần lượt là $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m$ và các hằng số axit từng nấc của H_4Y lần lượt là $K_1, K_2, K_3, K_4, \dots$ thì ta có:

$$\begin{aligned} [M'] &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_1\beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_1\beta_2\dots\beta_m[M][L]^m = \\ &= [M](1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2 + \dots + \beta_1\beta_2\dots\beta_m[L]^m) = [M] \cdot \alpha_{M(L)} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} [Y'] &= [Y^{4-}] + \frac{[H^+][Y^{4-}]}{K_4} + \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{K_4K_3} + \frac{[H^+]^3[Y^{4-}]}{K_4K_3K_2} + \frac{[H^+]^4[Y^{4-}]}{K_4K_3K_2K_1} \\ &= [Y^{4-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4K_3K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4K_3K_2K_1} \right) \end{aligned}$$

$$= [Y^{4-}] \cdot \alpha_{Y(H)} \quad (3.13)$$

Thay (3.12, 3.13) vào (3.11) ta có:

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \alpha_{M(L)} [Y^{4-}] \alpha_{Y(H)}} = \frac{1}{\alpha_{M(L)} \alpha_{Y(H)}} \beta_{MY} \quad (3.14)$$

Do hằng số bền điều kiện chỉ là hằng số trong những điều kiện xác định. Tại những điều kiện xác định, giá trị hằng số bền điều kiện của một phức càng lớn thì phức đó càng bền tức là trong điều kiện đó phức tạo thành càng hoàn toàn. Hằng số không bền điều kiện K'_{MY} là nghịch đảo của hằng số bền điều kiện.

$$K'_{MY} = \frac{[M'] [Y']}{[MY^{n-4}]} = \frac{1}{\beta_{MY}} \quad (3.15)$$

Ví dụ 1: Tính hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11,0. Biết hằng số của phức đó là $\beta_{MgY} = 10^{8,7}$. Hằng số bền của phức $MgOH^+$: $\beta_{MgOH^+} = 10^{2,58}$, H_4Y có $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,27$; $pK_4 = 10,95$;

Đặt β' là hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} tại pH = 11, ta có:

$$\beta'_{MgY} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg'] [Y']}$$

Trong đó $[Mg'] = [Mg^{2+}] \alpha_{Mg(OH)^+}$ và $[Y'] = [Y^{4-}] \alpha_{Y(H)}$

Hãy tính $\alpha_{Mg(OH)^+}$ và $\alpha_{Y(H)}$

$$\begin{aligned} \alpha_{Mg(OH)^+} &= 1 + \beta_{Mg(OH)^+} [OH^-] = 1 + 10^{2,58} \cdot 10^{-3} = 1 + 10^{0,42} = 1,38 \\ \alpha_{Y(H)} &= 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \\ &= 1 + \frac{10^{-11}}{10^{-10,95}} + \frac{10^{-22}}{10^{-10,95} \cdot 10^{-6,27}} + \frac{10^{-33}}{10^{-10,95} \cdot 10^{-6,27} \cdot 10^{-2,67}} + \frac{10^{-44}}{10^{-10,95} \cdot 10^{-6,27} \cdot 10^{-2,67} \cdot 10^{-2}} \\ &= 1 + \frac{10^{-11}}{10^{-10,95}} = 1,89 \end{aligned}$$

Hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11 là

$$\beta'_{MY} = 10^{8,7} \cdot \frac{1}{1,38} \cdot \frac{1}{1,89} = 10^{8,28}$$

Tức là β' có nhỏ hơn β chút ít và giá trị này khá lớn chứng tỏ trong dung dịch có pH = 11 và không còn chất nào khác tạo phức với ion Mg^{2+} thì ion Mg^{2+} tạo với EDTA thành phức khá hoàn toàn.

Ví dụ 2: Tính nồng độ cân bằng ở pH = 11 của các cấu tử trong dung dịch Mg^{2+} có nồng độ ban đầu 0,01M và EDTA có nồng độ ban đầu là 0,02M. Trong thí dụ trên, ta đã tính được hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11 là $\beta' = 108,28$.

Phương trình bảo toàn khối lượng của Mg^{2+} :

$$[Mg'] + [MgY^{2-}] = 10^{-8,28}$$

và của EDTA là:

$$[Y'] + [MgY^{2-}] = 0,02.$$

Từ hai phương trình trên suy ra:

$$[Y'] = 0,01 + [Mg']$$

Thay $[MgY^{2-}] = 0,01 - [Mg']$ và $[Y'] = 0,01 + [Mg']$ vào biểu thức của hằng số bền điều kiện:

$$\beta'_{MgY} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg'] [Y']} = \frac{0,01 - [Mg']}{[Mg'] (0,01 + [Mg'])} = 10^{8,28}$$

Giả sử $[Mg'] \ll 0,01$ thì:
$$\frac{0,01}{0,01[Mg']} = 10^{8,28}$$

$$[Mg'] = \frac{1}{10^{8,28}} = 10^{-8,28}$$

Như vậy, giả thiết trên là đúng vì $[Mg']$ chỉ bằng một phần triệu của 0,01. Ta biết: $[Mg'] = [Mg^{2+}] \alpha_{Mg(OH)}$. Trong ví dụ trước ta đã tính được $\alpha_{Mg(OH)^+} = 1,38$; do đó:

$$[Mg^{2+}] = \frac{10^{-8,28}}{1,38} = 10^{-8,42}$$

$$[MgY^{2-}] = 10^{-2} - 10^{-8,28} \approx 10^{-2}$$

$$[Y'] = 0,02 - MgY^{2-} = 0,02 - 0,01 = 0,01$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0,01}{1,89} = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

Như vậy tại pH = 11 toàn bộ Mg^{2+} đã tạo phức với Y^{4-} .

Ví dụ 3: Tính hằng số bền điều kiện của phức NiY^{2-} trong dung dịch đệm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78M. Biết rằng trong điều kiện đó nồng độ ban đầu của ion Ni^{2+} không đáng kể so với nồng độ NH_3 . Phức của Ni^{2+} với EDTA có hằng số bền $\beta = 10^{18,62}$. Phức của Ni^{2+} với NH_3 có các hằng số bền tổng cộng lần lượt là $10^{2,67}$; $10^{4,80}$; $10^{6,46}$; $10^{7,50}$ và 10^+ . pK của H_4Y đã cho trong các phần trên. Theo định nghĩa:

$$\beta'_{NiY} = \frac{\beta_{NiY}}{\alpha_{Ni(NH_3)} \alpha_{Y(H)}}$$

Vì nồng độ $[Ni^{2+}]$ khá nhỏ không đáng kể so với nồng độ NH_3 , nên ta coi pH của dung dịch là pH của hỗn hợp đệm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78M.

$$[H^+] = K_{NH_4} \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{10^{-9,25} \cdot 1,78}{1} = 10^{-9}$$

Tính $\alpha_{Y(H)}$.

Ta tính $\alpha_{Y(H)}$ tương tự như ở ví dụ 1. Khi $[H^+] = 10^{-9}$, ta tính được $\alpha_{Y(H)} = 10^{1,28}$.

Ta tính được $\alpha_{Ni(NH_3)} = 1 + \beta_{1.1} [NH_3] + \dots + \beta_{1.5} [NH_3]$ thay các giá trị β , $[NH_3]$

Tính $\alpha_{Ni(NH_3)} = 10^{8,2}$. Do đó ta tính được β'_{NiY}

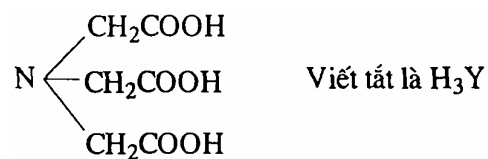
$$\beta'_{NiY} = \frac{10^{18,62}}{(10^{1,28} \cdot 10^{8,2})} = 10^{9,14} = 1,38 \cdot 10^9$$

Như vậy trong dung dịch đậm $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ có nồng độ NH_3 khá lớn, có $\text{pH} = 9$, ion Ni^{2+} vừa tạo phức với EDTA vừa tạo phức với NH_3 nhưng khi tính α'_{MY} ta thấy giá trị hằng số đó rất lớn chứng tỏ Ni^{2+} tạo phức định lượng với EDTA.

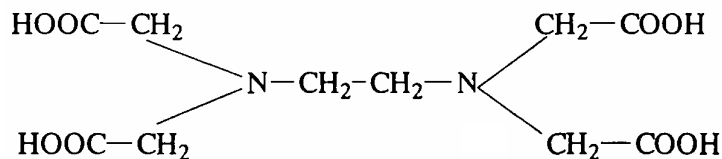
3.4. PHỨC CHẤT CỦA CÁC ION KIM LOẠI VỚI AXIT ETILENDIAMINTETRAAXETIC.

Trong số các chất tạo phức vòng càng (Chelate) với các ion kim loại thì nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon có ứng dụng rất rộng rãi trong hóa phân tích, các complexon là những dẫn xuất của các axit aminopolycarboxilic.

Ví dụ: Nitrylotriaxetic hay complexon I.



Axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA) hay complexon II.



Được viết tắt là H_4Y . Vì EDTA tương đối khó tan trong nước nên trong thực tế người ta thường dùng muối đinatri của nó tan nhiều trong nước. Muối đó $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ được gọi là complexon III hay Trilon B.

Các complexon tạo được phức bền với hàng chục ion kim loại. Các phức này thỏa mãn các điều kiện của những phản ứng dùng trong phân tích thể tích, vì vậy ngày nay người ta sử dụng rất rộng rãi phương pháp chuẩn độ tạo phức dùng các complexon được gọi là phương pháp chuẩn độ complexon.

Trong phần này chúng ta sẽ bàn tới độ bền của các phức complexon được gọi là các complexonnat.

Complexon III tạo phức với hầu hết các ion kim loại. Bảng sau đây ghi lại hằng số bền của các phức đó và giá trị $\log K$ của các hằng số đó

Bảng 3.1. Hằng số tạo thành β của các complexonat kim loại

| Cation KL | Phức complexonat | β | $\lg\beta$ |
|------------------|-------------------|---------------------|------------|
| Ag^+ | AgY^{3-} | $2,1 \cdot 10^7$ | 7,32 |
| Mg^{2+} | MgY^{2-} | $4,9 \cdot 10^8$ | 8,69 |
| Ca^{2+} | CaY^{2-} | $5,0 \cdot 10^{10}$ | 10,70 |
| Sr^{2+} | SrY^{2-} | $4,3 \cdot 10^8$ | 8,63 |
| Ba^{2+} | BaY^{2-} | $5,8 \cdot 10^7$ | 7,76 |
| Mn^{2+} | MnY^{2-} | $6,2 \cdot 10^{13}$ | 13,79 |
| Fe^{2+} | FeY^{2-} | $2,1 \cdot 10^{14}$ | 14,33 |
| Co^{2+} | CoY^{2-} | $2,0 \cdot 10^{16}$ | 16,31 |
| Ni^{2+} | NiY^{2-} | $4,2 \cdot 10^{18}$ | 18,62 |
| Cu^{2+} | CuY^{2-} | $6,3 \cdot 10^{18}$ | 18,80 |
| Zn^{2+} | ZnY^{2-} | $3,2 \cdot 10^{15}$ | 16,50 |
| Cd^{2+} | CdY^{2-} | $2,9 \cdot 10^{16}$ | 16,46 |
| Hg^{2+} | HgY^{2-} | $6,3 \cdot 10^{21}$ | 21,80 |
| Pb^{2+} | PbY^{2-} | $1,10^{18}$ | 18,04 |
| Al^{3+} | AlY^- | $1,3 \cdot 10^{16}$ | 16,13 |
| Fe^{3+} | FeY^- | $1,3 \cdot 10^{25}$ | 25,10 |
| V^{3+} | VY^- | $7,9 \cdot 10^{25}$ | 15,90 |
| Th^{4+} | ThY | $1,6 \cdot 10^{23}$ | 13,20 |

EDTA là axit 4 lần axit, các hằng số axit từng nấc của nó là:

$$\begin{array}{ll}
 K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} & \text{p}K_1 = 2,0 \\
 K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3} & \text{p}K_2 = 2,67 \\
 K_3 = 5,4 \cdot 10^{-7} & \text{p}K_3 = 6,27 \\
 K_4 = 1,1 \cdot 10^{-11} & \text{p}K_4 = 10,95
 \end{array}$$

Vì phần tạo phức với ion kim loại ở đây là anion Y^{4-} nên sự tạo phức của ion kim loại phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại (thể hiện ở các giá trị hằng số bền nhiệt động trong bảng 3. 1) và vào pH của dung dịch.

Đối với mỗi ion kim loại ta có thể tính được pH để kim loại đó tạo phức một

cách định lượng với EDTA.

Ta hãy tính pH của dung dịch phải bằng bao nhiêu để khi trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch ion kim loại M^{n+} và dung dịch EDTA có nồng độ bằng nhau C_0 thì 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonate là MY^{n-4} .

Khi trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch EDTA và của dung dịch M^{n+} thì nồng độ của chúng giảm đi một nửa, bằng $\frac{C_0}{2}$. Theo định luật bảo toàn khối lượng thì:

$$\begin{aligned} [MY^{n-4}] + [M^{n+}] &= 0,5C_0 & (a) \\ [MY^{n-4}] + [Y'] &= 0,5C_0 \end{aligned}$$

trong đó: $[Y']$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trừ phức MeY^{n-4} .

Từ (a) và (b) suy ra: $[M^{n+}] = [Y']$ (c)

Khi 99,9% lượng ion kim loại đã tạo phức MY^{n-4} , tức là:

$$[M^{n+}] = [Y'] = \frac{0,1}{100} \cdot \frac{C_0}{2} = \frac{C_0}{2000}$$

Thay các giá trị của $[MY^{n-4}]$, $[M^{n+}]$, $[Y']$ vào biểu thức của hằng số bền điều kiện β' , ta có:

$$\beta' = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y']} = \frac{2 \cdot 10^6}{C_0} \quad (3.16)$$

Như vậy, muốn cho 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonate thì hằng số bền điều kiện của phức phải bằng $\frac{2 \cdot 10^6}{C}$. Ta hãy tính pH để β' bằng giá trị đó.

Ta đã biết, theo định nghĩa:

$$\beta' = \frac{\beta}{\alpha_{Y(H)}}$$

nên $\alpha_{Y(H)} = \frac{\beta}{\beta'}$

Giả sử ta tìm điều kiện để tạo phức hoàn toàn khi nồng độ ban đầu và EDTA đều bằng nhau và bằng $2 \cdot 10^{-2}M$ (nồng độ thường gặp trong thực tiễn). Trong trường hợp này:

$$\beta' = \frac{2 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^{-2}} = 10^8$$

Với mỗi phức, ta sẽ tìm được một giá trị $\alpha_{Y(H)}$ để $\beta' = 10^8$.

Phương trình biểu diễn đại lượng $\alpha_{\gamma(H)}$ là phương trình bậc 4 đối với $[H^+]$:

$$\alpha_{\gamma(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \quad (d)$$

Nên khi biết $\alpha_{\gamma(H)}$ ta phải giải phương trình bậc 4 để tìm pH là việc cực kỳ khó khăn. Do đó, ta nên vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\alpha_{\gamma(H)}$ vào pH của dung dịch.

Muốn vậy ta thay các giá trị $[H^+]$ lần lượt bằng 10^{-1} , 10^{-2} ... và 10^{-12} vào phương trình (d) trên rồi tính các giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ tương ứng. Các kết quả tính được tập hợp trong bảng 3.2 sau đây.

Bảng 3.2. Các giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ ở các pH khác nhau

| | | | | | | |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $\alpha_{\gamma(H)}$ | $10^{17,13}$ | $10^{13,43}$ | $10^{10,6}$ | $10^{8,44}$ | $10^{6,45}$ | $10^{4,66}$ |
| pH | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $\alpha_{\gamma(H)}$ | $10^{3,32}$ | $10^{2,27}$ | $10^{1,28}$ | $10^{0,45}$ | $10^{0,07}$ | 1 |

Bảng 3.1 ghi giá trị β của các phức complexonat các kim loại khác nhau. Từ các giá trị đó, ta tìm được giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ để cho $\beta' = 10^8$. Dùng đồ thị trên ta có thể tính được pH ứng với giá trị đó. Đó là pH tối thiểu khi trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch iôn kim loại $2 \cdot 10^{-2}M$ với dung dịch EDTA $10^{-2}M$ thì 99,9% lượng lớn kim loại đi vào phức với EDTA.

Bảng 3.3 là các giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ của các phức kim loại $\beta' = 10^8$ tức là các giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ cần thiết để các phức đó được tạo hoàn toàn.

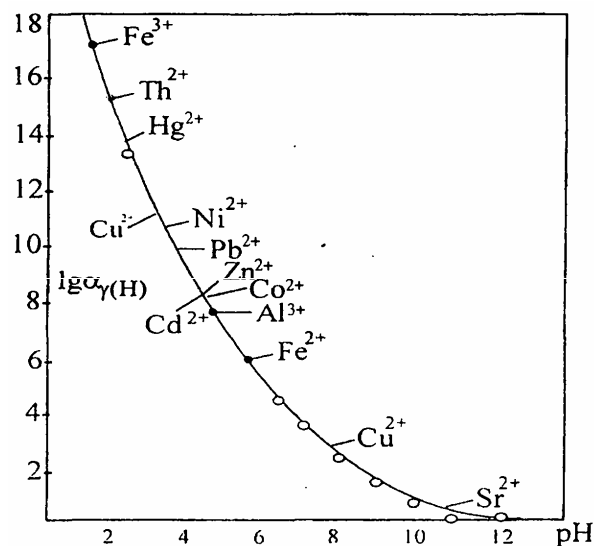
Bảng 3.3. Các giá trị $\alpha_{\gamma(H)}$ để các phức complexonat kim loại có $\beta' = 10^8$.

| Phức complexonat | $\alpha_{\gamma(H)}$ |
|------------------|----------------------|
| AgY^{3-} | $10^{-0,68}$ |
| MgY^{2-} | $19^{0,69}$ |
| CaY^{2-} | $10^{2,70}$ |
| SrY^{2-} | $10^{0,63}$ |
| BaY^{2-} | $10^{-0,24}$ |
| MnY^{2-} | $10^{5,8}$ |
| FeY^{2-} | $10^{6,33}$ |
| CoY^{2-} | $10^{8,31}$ |

| | |
|-------------------|---------------------|
| NiY ²⁻ | 10 ^{10,62} |
| CuY ²⁻ | 10 ^{10,8} |
| ZnY ²⁻ | 10 ^{8,5} |
| CdY ²⁻ | 10 ^{8,46} |
| Hg ²⁻ | 10 ^{13,8} |
| PbY ²⁻ | 10 ^{10,04} |
| AlY ⁻ | 10 ^{8,13} |
| FeY ⁻ | 10 ^{17,1} |
| VY ⁻ | 10 ^{17,9} |
| ThY ⁻ | 10 ^{15,2} |

Hình 3.1. Giảm độ sự phụ thuộc của $\alpha_{\gamma(H)}$ vào pH của dung dịch và trên đường cong biểu diễn sự phụ thuộc đó có các chấm biểu thị giá trị để phức kim loại có $\beta' = 10^8$. Từ điểm đó ta tìm được giá trị pa tương ứng trên trục hoành là giá trị pH tối thiểu để 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat.

Từ đồ thị ta thấy các ion Fe (III), In (III), Th (IV), Se (III) và Hg (I) tạo bền phức trong khoảng pH = 1 - 2. Các ion Ni (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II) và Al (III), Cd (II), Co (II) tạo phức hoàn toàn trong khoảng pH = 2 - 5. Các kim loại kiềm thổ tạo phức hoàn toàn trong khoảng pH = 8 - 10.



**Hình 3. 1. Giảm độ sự phụ thuộc của $\alpha_{\gamma(H)}$ vào pH.
pH tối thiểu để 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat
từ dung dịch ion kim loại nồng độ $2 \cdot 10^{-2} M$.**

3.5. ỨNG DỤNG PHẢN ỨNG TẠO PHỨC TRONG HÓA HỌC PHÂN TÍCH

3.5.1. Phân tích định tính các chất

Các phản ứng màu đặc trưng thường được sử dụng để phát hiện các ion.

a. Các phức của ion kim loại với amoniac. Ví dụ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ màu xanh đậm dùng để phát hiện ion Cu^{2+} , phức Co^{2+} với NH_3 có màu vàng $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ bị oxi hóa bởi không khí hoặc H_2O_2 tạo thành phức $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ có màu hồng đặc trưng.

Phức thioxyanát kim loại, ví dụ $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)}$ ($n = 1 - 5$) có màu đỏ máu đặc trưng được dùng để phát hiện Fe^{3+} . Phức $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ có màu xanh ít bền trong nước nhưng bền với dung môi hữu cơ (axeton, các ancol, ete etylic) vì vậy phản ứng giữa Co^{2+} với SCN^- khi có mặt dung môi hữu cơ được dùng để phát hiện Co^{2+} .

b. Các thuốc thử hữu cơ được dùng để phát hiện ion kim loại khá phong phú: Phát hiện Ni^{2+} bằng Dimetyl glyoxim, Al^{3+} bằng Alizarin đỏ hoặc Aluminon, Fe^{2+} bằng O - phenantrolin hoặc α, α' dipiridin....

3.5.2. Xác định định lượng các ion kim loại.

a. EDTA là thuốc thử quan trọng được dùng để xác định định lượng nhiều ion kim loại.

b. Phản ứng màu giữa nhiều thuốc thử hữu cơ với các ion kim loại được dùng để định lượng trắc quang hoặc chiết trắc quang các ion kim loại. Ví dụ định lượng Ni^{2+} bằng Dimethylglyoxim, Fe^{3+} bằng SCN^- , Al^{3+} bằng Aluminon, Pb^{2+} bằng Đithizon và Cu^{2+} bằng Dietyl đithiocacbamát... Cd^{2+} bằng Amoni Pirolidin đithiocacbamát (APDC).

3.5.3. Hòa tan các kết tủa khó tan, tách các ion.

Nhiều thuốc thử tạo phức được sử dụng để hòa tan các kết tủa. Ví dụ AgCl tan trong NH_3 do tạo phức $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tan trong NH_4Cl do tạo phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; - cũng do đặc tính này mà người ta có thể sử dụng các thuốc thử tạo phức để tách các ion, ví dụ dung NH_3 dư để tách hỗn hợp Fe^{3+} , Al^{3+} và Cu^{2+} do Fe^{3+} , Al^{3+} được chuyển vào kết tủa Hydroxit $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, còn Cu^{2+} được giữ lại trong dung dịch dưới dạng phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

3.5.4. Che các ion cản trở

Một trong các ứng dụng quan trọng của phức chất trong phân tích hóa học là che các ion cản trở. Khi một thuốc thử có khả năng phản ứng với ion B cũng có mặt trong dung dịch chứa ion phân tích A thì ta nói đến ion B cản trở phản ứng của A với thuốc thử. Để loại trừ ảnh hưởng của B ta phải kết tủa B với một thuốc thử thích hợp.

Một biện pháp tích cực là "che" ion B, nghĩa là không cần tách B mà chuyển nó sang tạo phức với một thuốc thử khác để nó không cản trở phản ứng chính. Chất được đưa vào để làm triệt tiêu hoặc kìm hãm phản ứng cản trở được gọi là “chất che”.

Ví dụ: ion Fe^{3+} cản trở đến phản ứng giữa Co^{2+} và SCN^- ta che nó bằng cách cho Fe^{3+} tạo phức với F^- vì phức FeF_6^{3-} bền hơn nhiều phức $\text{Fe}(\text{CNS})_n^{n-3}$ ở trên. Chất “che” phải có khả năng tạo phức bền với ion cản trở để nó không còn tác dụng với thuốc thử chính dùng để định lượng, ion cần xác định, mặt khác độ bền của phức giữa chất che và ion cần định lượng phải rất bé để không gây cản trở cho phản ứng chính. Chẳng hạn, việc tìm ion Cd^{2+} trong dung dịch chứa ion Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} bằng Na_2S không thực hiện được vì các ion này cho kết tủa sunfua màu đen không cho phép nhận ra kết tủa CdS màu vàng. Để che các ion này người ta dùng KCN , vì chất che này tạo ra các phức bền $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$; $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ không phản ứng với Na_2S , trong khi đó phức $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ kém bền, Cd^{2+} phản ứng với Na_2S .

CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 3

3.1. Mô tả các quá trình xảy ra trong dung dịch nước của các chất sau đây: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, FeF_3 .

3.2. Nhỏ rất chậm dung dịch NH_3 vào dung dịch CuSO_4 thì mới đầu có kết tủa xanh lam xuất hiện, sau đó kết tủa tan và dung dịch tạo thành có màu xanh da trời. Nếu thêm tiếp từng giọt HCl loãng vào dung dịch thì màu xanh da trời biến mất, dung dịch hơi đục rồi trong suốt và có màu xanh nhạt, giải thích hiện tượng. Viết các phương trình phản ứng ion.

3.3. Nhỏ HCl vào dung dịch AgNO_3 được kết tủa trắng, thêm dần NH_3 vào hỗn hợp thì kết tủa tan. Thêm chậm từng giọt HNO_3 vào hỗn hợp thu được thì lại có kết tủa trắng xuất hiện. Giải thích hiện tượng, viết các phương trình phản ứng ion.

3.4. Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch Pb^{2+} 0,1 M và CH_3COO^- làm ở pH = 2,0, $\beta_{\text{PbCH}_3\text{COO}^+} = 0,56$.

3.5. Tính nồng độ CH_3^+ để làm giảm nồng độ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1M xuống còn $1,0 \cdot 10^{-6}$ M, $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 10^{3,32}$.

3.6. Thêm 1ml dung dịch NH_4SCN 0,10M vào 1ml dung dịch Fe^{3+} 0,01M và F^- 1,00M. Có màu đỏ của phức xuất hiện hay không? Biết rằng màu chỉ xuất hiện khi $C_{\text{FeCN}^{2+}} > 7 \cdot 10^{-6}$ M và dung dịch được axit hóa vừa đủ để sự tạo phức Hidroxo của $\text{Fe}(\text{III})$ không xảy ra. Cho $C_{\text{Fe}^{3+}} (= 0,01) < C_{\text{F}} (= 1)$.

3.1. Hằng số bền tổng cộng của các phức tạo bởi ion Hg^{2+} và ion β_1^- lần lượt là: $\beta_{1.1} = 10^{9,05}$, $\beta_{1.2} = 10^{17,33}$, $\beta_{1.3} = 10^{19,74}$ và $\beta_{1.4} = 10^{21,0}$. Tính các hằng số bền và không bền từng nấc của các phức đó.

3.8. Tính nồng độ cân bằng của các ion và phân tử trong dung dịch $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 10^{-3} M và KI 1 M. Trong dung dịch có đủ HClO_4 để Cd^{2+} không tạo phức được với OH^- mà chỉ tạo phức với I^- ; các phức có hằng số bền tổng cộng lần lượt là $10^{2,88}$, $10^{3,92}$, $10^{5,00}$, $10^{6,11}$.

3.9. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch gồm bạc nitrat 10^{-3} M và amoniac có nồng độ cân bằng là:

a) 10^{-3} M và b) 10^{-2} M

Các phức của Ag^+ và NH_3 có logarit hằng số bền từng nấc là 3,32 và 3,92.

3.10. Tính nồng độ cân bằng của ion và phân tử trong dung dịch HgCl_2 10^{-2} M.

Phức của Hg^{2+} và Cl^- có logarit hằng số bền tổng cộng là 6,74 và 13,22.

3. 11. Tính nồng độ cân bằng của ion Fe^{3+} và FeY^- trong dung dịch hỗn hợp $\text{Fe}^{3+} 10^{-2}\text{M}$ và $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} 10^{-2}\text{M}$ có $\text{pH} = 2,0$, $\beta_{\text{FeY}^-} = 10^{25,1}$.

3.12. Cần phải thêm NH_3 vào dung dịch $\text{AgNO}_3 10^{-2}\text{M}$ đến nồng độ cân bằng nào để giảm nồng độ Ag^+ tự do xuống 10^{-8}M . Phức của Ag^+ và NH_3 có logarit hằng số bền tổng cộng lần lượt là 3,32 và 7,24.

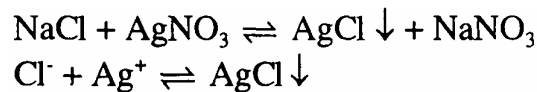
CHƯƠNG 4 PHẢN ỨNG KẾT TỦA

4.1. ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH CHẤT KẾT TỦA

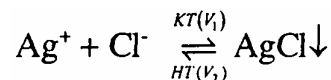
Phản ứng kết tủa là phản ứng hóa học xảy ra khi một trong các sản phẩm tạo thành là chất rắn ít tan. Chất rắn ít tan được gọi là chất kết tủa.

4.1.1. Tích số tan (T)

Khi thêm dung dịch NaCl vào dung dịch AgNO₃, sẽ có cân bằng sau:



Quá trình dừng lại khi có sự cân bằng giữa quá trình hòa tan và quá trình kết tủa:



Theo định luật TDK thì:

$$\begin{aligned} V_1 &= k_1 [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] S_{\text{AgCl}} \\ V_2 &= k_2 S_{\text{AgCl}} \\ \text{Ta có: } V_1 &= V_2 \text{ hay } k_1 [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \cdot S_{\text{AgCl}} = k_2 \cdot S_{\text{AgCl}} \\ \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} &= [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K \end{aligned}$$

Với dung dịch bão hòa $K = \text{const}$ và được gọi là tích số hòa tan, ký hiệu là T.
Vậy $T = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$

Theo hoạt độ, ta có:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = T_{\text{AgCl}}$$

Tổng quát cho quá trình: $m\text{A}^{n+} + n\text{B}^{m-} \rightleftharpoons \text{A}_m\text{B}_n \downarrow$ thì

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = a_{\text{A}^{n+}}^m \cdot a_{\text{B}^{m-}}^n \quad (4.1)$$

Hoặc coi hoạt động bằng nồng độ thì:

$$\text{Nếu: } T_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n \quad (\text{dung dịch bão hòa})$$

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} < [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n \quad (\text{dung dịch quá bão hòa})$$

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} > [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n \quad (\text{dung dịch chưa bão hòa}).$$

4.1.2. Độ tan (S) của kết tủa, quan hệ giữa S và T.

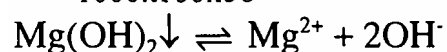
Độ tan (S) của chất tan là nồng độ mol/l của chất đó trong dung dịch bão hòa.

Giữa S và T có mối quan hệ:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{AmBn}}{m^m \cdot n^n}} \quad (4.2)$$

Ví dụ: Tính $T_{Mg(OH)_2}$ ở $20^\circ C$, biết trong 100ml dung dịch bão hòa ở nhiệt độ này có chứa 0,84mg $Mg(OH)_2$.

$$S = \frac{0,84 \cdot 1000}{1000 \times 100 \times 58} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}$$



$$T_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = S = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[OH^-] = 2S = 2,8 \cdot 10^{-4}$$

$$T_{Mg(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot (2,8 \cdot 10^{-4})^2 = 1,1 \cdot 10^{-11}$$

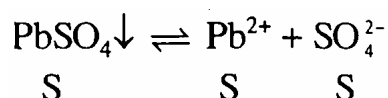
4.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ TAN

4.2.1. Ảnh hưởng của ion chung

Ion chung là ion có trong thành phần của kết tủa. Nếu thêm ion chung vào dung dịch bão hòa, tích số nồng độ ion sẽ tăng lên, dung dịch trở nên quá bão hòa và sẽ xuất hiện kết tủa, tức là độ tan giảm đi.

Ví dụ 1: Tính $SPbSO_4$ trong nước nguyên chất và trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$, cho $TPbSO_4 = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

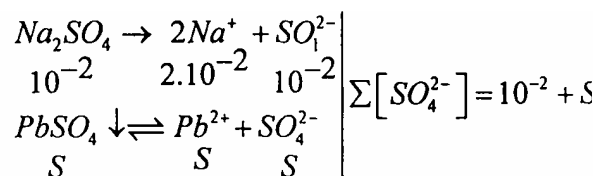
Gọi độ tan của $PbSO_4$ trong nước nguyên chất là S.



Theo công thức tính độ tan ta có:

$$S = \sqrt{T_{PbSO_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$.



$$T_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S(S + 10^{-2})$$

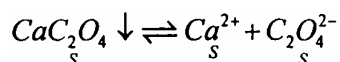
Giả sử: $S \ll 10^{-2}$ ta có $T_{PbSO_4} = S \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$

→ $S = 16 \cdot 10^{-6}$ mol/l kết quả này cho thấy giả thiết trên là đúng. Vậy độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 là $1,6 \cdot 10^{-6}$ và thấy rằng độ tan của nó nhỏ hơn trong H_2O rất nhiều, cụ thể tới $\frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-6}} \approx 100$ lần.

Ví dụ 2: Tích số tan của CaC_2O_4 ở $20^\circ C$ bằng $2 \cdot 10^{-9}$. Hãy so sánh độ tan của nó trong H_2O và trong dung dịch $(NH_4)_2 C_2O_4$ 0,1 M.

Gọi độ tan của CaC_2O_4 trong nước nguyên chất là S, theo cân bằng.

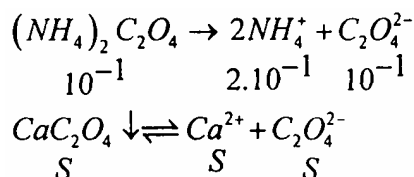
Ta có:



Theo công thức:

$$S = \sqrt{T_{CaC_2O_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} (mol/l) \rightarrow S = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

- Độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2 C_2O_4$ 0,1 M



Gọi độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2 C_2O_4$ 0,1M là S thì:

$$[Ca^{2+}] = S \quad \text{và} \quad [C_2O_4^{2-}] = S + 10^{-1}$$

Giả sử: $S \ll 0,1$ thì $[C_2O_4^{2-}] = 0,1$

$$T_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-9} \rightarrow S = 2 \cdot 10^{-8}$$

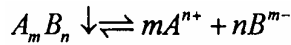
Vậy độ tan của nó so với trong nước nguyên chất nhỏ hơn:

$$\frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-8}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ (lần)}$$

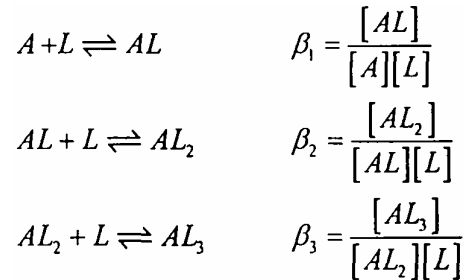
4.2.2. Ảnh hưởng của ion H^+ (pH) và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

Độ tan của kết tủa sẽ tăng lên nếu các ion kết tủa có tham gia phản ứng phụ với các chất lạ có mặt trong dung dịch. Để phản ánh được các ảnh hưởng của các phản ứng phụ, người ta dùng tích số tan điều kiện.

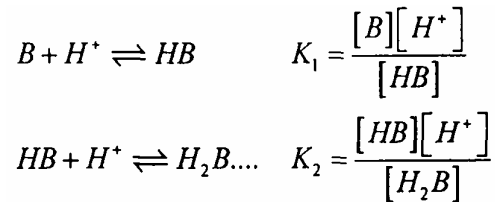
Chẳng hạn kết tủa A_mB_n trong dung dịch có ion H^+ có khả năng phản ứng với B và có chất tạo phức L có khả năng tạo phức với A, trong dung dịch có các ion bằng:



A tạo phức với L:



- B phản ứng phụ với H^+



K_1, K_2 là hằng số không bền của phức HB, H_2B cũng là hằng số phân li của axit HB và H_2B .

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

$$\begin{aligned} [A'] &= mS = [A] + [AL] + [AL_2] + [AL_3] \\ [B'] &= nS = [B] + [HB] + [H_2B] \end{aligned}$$

Từ các hằng số K_1, K_2 ta tính được $[HB], [H_2B] \dots$ theo $[B]$ và $[H^+]$ Ta có:

$$\begin{aligned} [A'] &= [A] + \beta_1[A][L] + \beta_1\beta_2[A][L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[A][L]^3 \\ [A'] &= [A] \times \frac{[1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[L]^3]}{\alpha_{A(L)}} \end{aligned}$$

Gọi đại lượng này là $\alpha_{A(L)}$

$$[A'] = [A]\alpha_{A(L)}$$

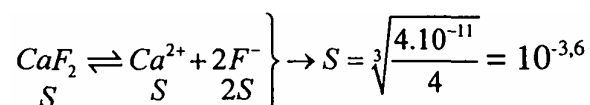
Và
$$[B'] = [B] + \frac{[H^+][B]}{K_1} + \frac{[H^+]^2[B]}{K_1K_2}$$

$$[B'] = [B] \underbrace{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} \right)}_{\alpha_{B(H)}}$$

$$\begin{aligned} \text{Nếu } T_{A_mB_n} &= [A']^m [B']^n = [A]^m \alpha_{A(L)}^m [B]^n \alpha_{B(H)}^n = [A]^m \cdot [B]^n \cdot \alpha_{A(L)} \cdot \alpha_{B(H)} \\ &= T_{A_mB_n} \cdot \alpha_{A(L)}^m \cdot \alpha_{B(H)}^n \end{aligned} \tag{4.4}$$

Ví dụ: Tính độ tan của CaF_2 trong dung dịch $\text{HCl } 10^{-2}\text{M}$ cho $K_{\text{HF}} = 6.10^{-4}$ và T_{CaF_2} (trong nước) $= 4.10^{-11}$.

Trong nước:



Vì Ca^{2+} không tham gia phản ứng phụ với F nên $[\text{Ca}^{2+}] = S$.

Còn F⁻ tham gia phản ứng phụ: $\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6.10^{-4}$$

$$\text{Do đó } [\text{F}'] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K}$$

$$= [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right)$$

$$= 2S \left(1 + \frac{10^{-2}}{6.10^{-4}} \right) = 2.10^{-3,6} \cdot 16 = 3,2.10^{-2,6}$$

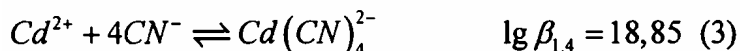
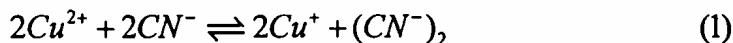
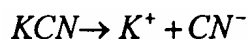
$$T'_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}']^2 = 10^{-3,6} \cdot (3,2.10^{-2,6})^2 = 7.10^{-7}$$

$$\text{Do đó } S = \sqrt[3]{\frac{7.10^{-7}}{4}} = 5,5.10^{-3} (\text{mol/l})$$

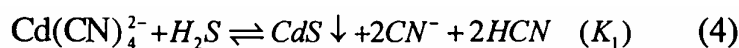
4.2.3. Ảnh hưởng của chất tạo phức phụ

Các chất tạo phức phụ có mặt trong dung dịch có thể làm hạn chế hoặc ngăn cản quá trình kết tủa do sự tạo phức với kim loại: Tính chất này được dùng để che các ion cản trở.

Ví dụ Khi làm kết tủa Cd^{2+} bằng H_2S có mặt của ion Cu^{2+} thì ion Cu^{2+} sẽ cản trở quá trình kết tủa CdS do sự tạo thành kết tủa CuS màu đen. Để "che" ion Cu^{2+} người ta cho KCN dư vào dung dịch. Ở đây xảy ra các quá trình sau:

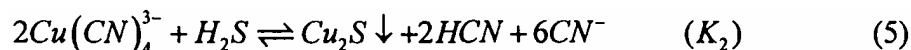


Phức $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ bền hơn rất nhiều so với phức $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ nên khi cho H_2S lội qua dung dịch thì chỉ có kết tủa CdS được tạo thành.



$$K_1 = (\beta_{1,4})^{-1} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_a^{-2} \cdot T_S^{-1} = 10^{(18,85)^{-1}} \cdot 10^{-19,92} \cdot (10^{9,35})^2 \cdot 10^{26,1} = 10^{6,03}$$

K_1 khá lớn, phản ứng (4) xảy ra dễ dàng. Trong khi đó phản ứng kết tủa Cu_2S xảy ra khó khăn:



$$K_2 = \beta_{1,4}^{-2} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_a^{-2} \cdot T_S^{-1} = (10^{30,29})^{-2} \cdot 10^{-19,92} \cdot 10^{47,6} \cdot (10^{9,35})^2 = 10^{-14,2}$$

Qua ví dụ trên ta thấy quá trình kết tủa phụ thuộc vào nhiều yếu tố: hằng số bền của phức tạo thành giữa ion kim loại và chất tạo phức, tích số tan của kết tủa, tính chất axit - bazơ của thuốc thử làm kết tủa và của chất tạo phức. Khi tính toán gần đúng có thể áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng chủ yếu hoặc tính theo hằng số điều kiện.

Ví dụ 2: Trộn 1,00ml hỗn hợp đậm (A) gồm NH_3 2,0M + NH_4NO_3 2,0M với 100ml dung dịch B gồm FeCl_3 $2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ + NaF 0,20M. Có kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hay không? Cho $T_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-37}$

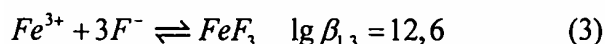
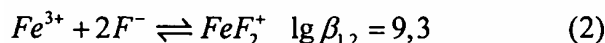
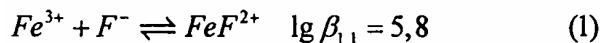
Sau khi trộn ta có:

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_4^+} = 1,0\text{M}$$

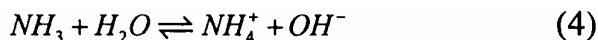
$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}; C_{\text{F}^-} = 0,10\text{M}$$

Các quá trình xảy ra:

Trong dung dịch B, Fe^{3+} tồn tại chủ yếu dưới dạng phức Floro ($C_{\text{F}^-} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$).



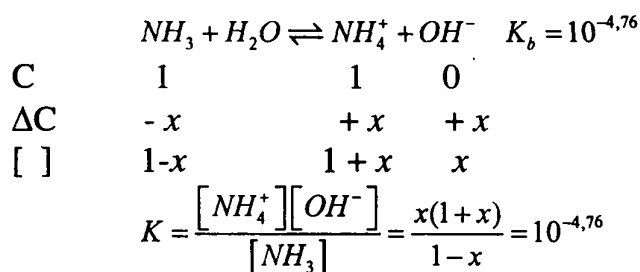
Trong dung dịch A:



$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1.10^{-3} = [\text{Fe}^{3+}] \left(1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 \right) \text{ coi } [\text{F}^-] \approx C_{\text{F}^-} = 0,10 \text{ ta rút ra:}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \approx \frac{1.10^{-3}}{1 + 10^{5,8} \cdot 10^{-1} + 10^{9,3} \cdot 10^{-2} + 10^{12,6} \cdot 10^{-3}} = 8,6.10^{-13} \quad (5)$$

Từ cân bằng (4) ta có:



Giả sử $x \ll 1 \rightarrow x = [OH^-] = 10^{-4,76}$

Ta có: $C_{Fe^{3+}} \cdot C_{OH^-}^3 \approx 8,6 \cdot 10^{-13} \cdot (10^{-4,76})^3 = 10^{-26,3} > T_s = 10^{-37} = T_{S(Fe(OH)_3)}$

Vậy vẫn có kết tủa $Fe(OH)_3$

4.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Vì quá trình hòa tan thu hoặc tỏa nhiệt, nó ảnh hưởng không có qui luật nên không có những biểu thức định lượng chung. Sự thay đổi độ tan một chất theo nhiệt độ có liên quan tới hiệu ứng nhiệt khi hòa tan. Đối với những chất thu nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ tăng theo nhiệt độ, thí dụ PbI_2 tan nhiều khi đun nóng. Độ tan của $AgCl$ ở $100^\circ C$ lớn gấp 25 lần độ tan của nó ở $10^\circ C$. Đối với những chất tỏa nhiệt thì ngược lại, độ tan giảm khi nhiệt độ tăng. Thí dụ $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ở $60^\circ C$ có độ tan lớn gấp 3 lần độ tan của nó ở $100^\circ C$.

4.2.5. Ảnh hưởng của kích thước hạt kết tủa.

Đối với cùng một lượng chất kết tủa có dạng hạt nhỏ tan nhiều hơn kết tủa có dạng hạt lớn vì bề mặt của các tinh thể nhỏ có các góc, cạnh, các ion ở vị trí góc, cạnh dễ tan hơn những vị trí khác vì các ion ở vị trí bên trong bị giữ chặt hơn.

Ngoài các yếu tố kể trên, còn có yếu tố khác như quá trình sắp xếp tinh thể từ dạng này sang dạng khác bền hơn.

4.3. KẾT TỦA PHÂN ĐOẠN.

Nếu trong dung dịch có chứa hai hay nhiều con có khả năng tạo được kết tủa cùng với một con khác, nhưng các kết tủa hình thành có độ tan khác nhau thì khi thêm chất làm kết tủa vào dung dịch các kết tủa lần lượt được tạo thành. Đó là sự kết tủa phân đoạn.

Để đơn giản cho việc tính toán, ở các ví dụ sau ta bỏ qua số lẻ thập phân của các đại lượng tích số tan.

Ví dụ 1: Các ion Cl^- , I^- đều có khả năng tạo kết tủa với ion Ag^+ , nhưng có tích số tan khác nhau.

Ta có:

$$T_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 10^{-16} \quad (a)$$

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \quad (b)$$

Khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp gồm Cl^- và I^- , vì $T_{AgI} \ll T_{AgCl}$ nên đầu tiên AgI kết tủa và khi $AgCl$ bắt đầu kết tủa, hai phản ứng xảy ra trong cùng một dung dịch nên từ hai biểu thức (a) và (b) ta có: $\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 10^{-6} \Rightarrow$ khi trong dung

dịch xuất hiện cả hai kết tủa AgI và $AgCl$ thì $[I^-] = 10^{-6} [Cl^-]$.

Nếu mới có AgI kết tủa còn $AgCl$ chưa kết tủa thì:

$$\begin{aligned} [Ag^+][I^-] &= 10^{-16} \\ [Ag^+][Cl^-] &< 10^{-10} \end{aligned}$$

Khi đó tỷ số $\frac{[I^-]}{[Cl^-]} < 10^{-6}$ có nghĩa là $[I^-] < 10^{-6} [Cl^-]$ thì $AgCl$ chưa kết tủa.

Giả sử nồng độ ban đầu của $Cl^- (C_{Cl^-})$ gấp 100 lần nồng độ ban đầu của $I^- (C_I)$ vì $AgCl$ bắt đầu kết tủa khi $[I^-] = 10^{-6} [Cl^-]$ lúc đó % $[I^-]$ còn lại trong dung dịch là:

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} \times 100.$$

($[I^-]$ là nồng độ còn lại khi Cl^- bắt đầu kết tủa và C_I là nồng độ ban đầu của nó).

Vì $[I^-] = 10^{-6} [Cl^-]$ và $C_I = 10^{-2} [Cl^-]$.

$$\text{Nên: } \frac{10^{-6} [Cl^-]}{10^{-2} [Cl^-]} \times 100 = 0,01\%$$

Như vậy, trong điều kiện này khi $AgCl$ bắt đầu kết tủa thì có thể coi I^- đã đi vào kết tủa hết (chỉ còn 0,01%). Rõ ràng có thể kết tủa lần lượt các ion I^- và Cl^- bằng Ag^+ .

Ví dụ 2: Tính nồng độ lớn Cl^- còn lại trong dung dịch khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp gồm $10^{-2} \text{ mol/l } Cl^-$ và $10^{-2} \text{ mol/l } CrO_4^{2-}$, cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, $T_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12}$.

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 10^{-12}$$

Khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp, Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa thì:

$$\frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-20}}{10^{-12}} = 10^{-8}$$

Tức là từ khi đó nồng độ Cl^- trong dung dịch nhỏ hơn hàng vạn lần nồng độ CrO_4^{2-}

Theo các dữ liệu của bài toán khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa thì:

$$[\text{Cl}^-]^2 = 10^{-8} [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-5}$$

Và % Cl^- còn lại trong dung dịch là:

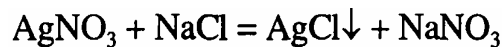
$$\frac{[\text{Cl}^-]}{C_{\text{Cl}^-}} \cdot 100 = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100 = 0,1\%$$

Cũng có thể coi khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa thì Cl^- đã đi hết vào kết tủa AgCl .

4.4. KẾT TỦA KEO

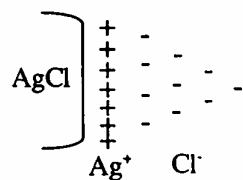
Có nhiều trường hợp tích số con đã vượt quá tích số tan nhưng kết tủa tạo thành vẫn không tách ra được mà chỉ hình thành những hạt rất nhỏ lơ lửng trong dung môi, dung dịch đó gọi là dung dịch keo.

Nguyên nhân có kết tủa trong trạng thái keo là do các hạt kết tủa hấp phụ các hạt mang điện nên nó mang điện tích. Chẳng hạn, thêm Nữa vào dung dịch AgNO_3 , khi đó trong dung dịch hình thành keo AgCl .

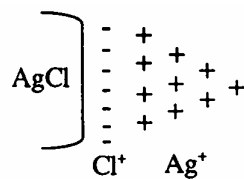


Lúc đó sẽ có hai khả năng hấp phụ xảy ra tùy thuộc vào lượng dư Ag^+ hay $\text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Khi dư Ag^+ thì



và dư Cl^-



Để làm đông tụ keo này ta phải thêm vào dung dịch chất điện li mạnh khác có nồng độ cao và có điện tích lớn.

Những loại keo ưa nước như silic oxit (SiO_2) thường có khuynh hướng tạo nên dung dịch keo rất bền vì các hạt keo được bao bọc bởi lớp dung môi. Muốn cho keo đông tụ trong trường hợp này phải phá bỏ được lớp vỏ dung môi thì chất điện li mới xâm nhập được để trung hòa điện tích các hạt keo. Để phá keo silic ta phải axit hóa bằng dung dịch axit clohydric và phải đun cạn khô, đôi khi phải đốt nóng tới nhiệt độ trên 100°C thì lớp nước bọc hạt keo mới bị phá vỡ.

Khi lọc các kết tủa keo gặp rất nhiều khó khăn vì các hạt keo thường nhỏ nên phải dùng loại giấy lọc mịn, rất khó chảy. Khi rửa kết tủa keo, chất điện li dùng làm đông tụ keo bị loại bớt một phần, kết tủa có thể trở lại trạng thái keo hiện tượng này gọi là sự tái keo hay pécptin hóa. Vì vậy khi rửa kết tủa keo phải chọn chất điện li thích hợp để tránh sự tái keo.

4.5. SỰ HÒA TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC.

Quá trình hòa tan xảy ra ngược với quá trình tạo kết tủa, muốn có quá trình hòa tan xảy ra cần làm giảm tích số con của chất ít tan xuống đại lượng bé hơn tích số tan của hợp chất bằng các biện pháp sau:

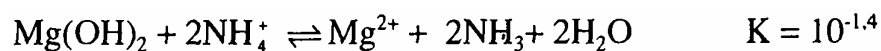
- Hòa tan kết tủa trong axit hoặc kiềm.
- Chuyển kết tủa sang phức chất bền ít phân li.
- Chuyển ion của chất ít tan sang dạng oxi hóa khử.
- Chuyển hợp chất ít tan này sang hợp chất ít tan khác có khả năng tan dễ trong thuốc thử thích hợp.

4.5.1. Hòa tan kết tủa trong axit và kiềm

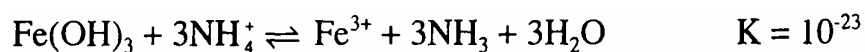
4.5.1.1. Hòa tan các hydroxit

a. Các hydroxit kim loại tan trong các axit tạo thành muối tan và nước ít phân li. Độ tan phụ thuộc tích số tan của hydroxit và hằng số phân li của axit.

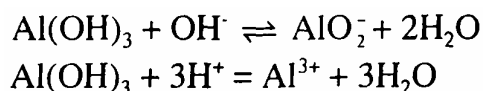
Ví dụ 1: $Mg(OH)_2$ ($pT_S = 10,9$) tan dễ trong cả các axit rất yếu (NH_4^+ có $DKa = 9,24$).



Nhưng $Fe(OH)_3$ ($T_S = 10^{-37}$) chỉ tan trong ít mạnh, không tan trong các axit yếu như NH_4^+ .



b. Các hydroxit lưỡng lĩnh ($Al(OH)_3$; $Cr(OH)_3$; $Zn(OH)_2$; $Pb(OH)_2$)... tan trong axit và trong kiềm dư.

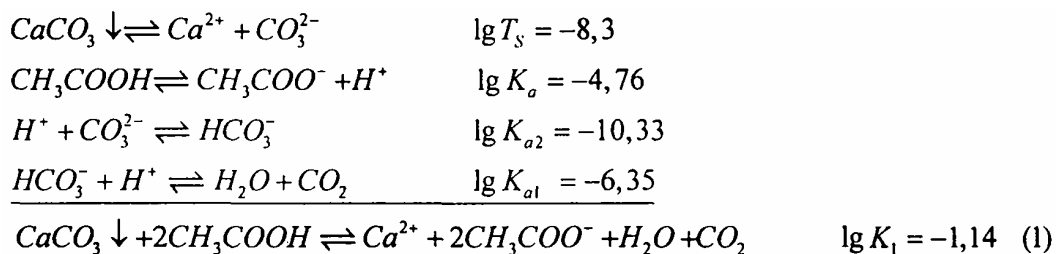


4.5.1.2. Hòa tan các muối

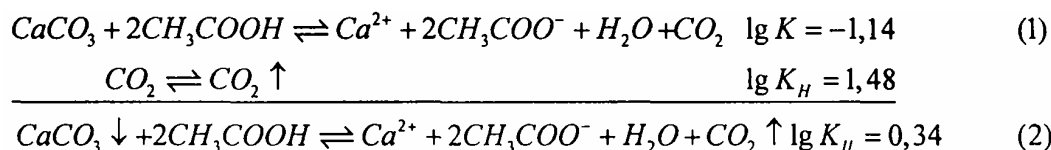
Các muối của các axit yếu tan trong axit mạnh hơn để tạo thành axit ít phân li.

a. Các muối cacbonat tan trong axit (kể cả axit axetic, H_2CO_3).

Ví dụ 2: Đánh giá độ tan của CaCO_3 trong axit axetic.

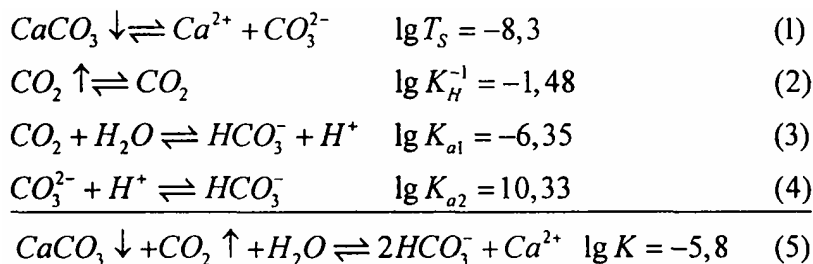


Khi nồng độ CO_2 vượt quá độ tan thì CO_2 bay ra khỏi dung dịch. Lúc đó:

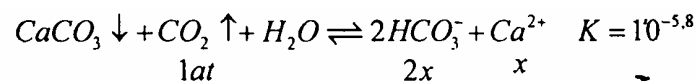


Hằng số cân bằng của các quá trình (1) và (2) tương đối lớn $K_I = 0,072$; $K_{II} = 2,19$ cho phép dự đoán khả năng tan dễ của CaCO_3 trong axit axetic nhất là khi đun nóng (đuổi CO_2). Mặt khác CaCO_3 cũng dễ tan trong dung dịch bão hòa khí CO_2 .

Ví dụ 3: Đánh giá độ tan của CaCO_3 trong dung dịch được bão hòa liên tục bằng khí CO_2 ở $P = 1$ at.



Coi cân bằng (5) là chủ yếu, nghĩa là nồng độ Ca^{2+} tạo ra từ cân bằng (5) lớn hơn rất nhiều nồng độ Ca^{2+} do quá trình (1) sinh ra. Và nồng độ HCO_3^- cũng lớn hơn nồng độ HCO_3^- sinh ra do (3). Từ đó có thể tính độ tan theo (5).



$$\frac{x(2x)^2}{1} = 10^{-5,8}$$

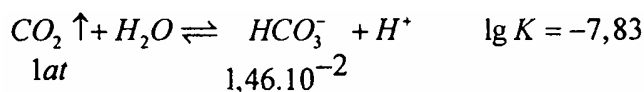
$$4x^3 = 10^{-5,8} \rightarrow x = 7,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = x = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{HCO}_3^-] = 1,46 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Từ (1)} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{T_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 7,10^{-7} \ll [\text{Ca}^{2+}]$$

Như vậy có thể coi nồng độ $[\text{Ca}^{2+}]$ chủ yếu do (5) tạo ra.

Cũng vậy, từ (2) và (3).

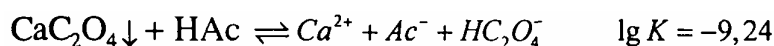


$$\text{Suy ra } y = [\text{H}^+] = 10^{-7,83} \cdot \frac{1}{1,46 \cdot 10^{-2}} = 1,01 \cdot 10^{-6}$$

$[\text{H}^+] \ll [\text{HCO}_3^-]$ do đó có thể coi nồng độ lớn HCO_3^- sinh ra do (5) là chủ yếu. Vậy có thể chấp nhận cách tính gần đúng ở trên. Độ tan của CaCO_3 trong dung dịch bão hòa CO_2 là $7,3 \cdot 10^{-3}$, trong khi đó độ tan CaCO_3 trong nước là $7 \cdot 10^{-5}$ M.

b. Các oxalat có khả năng tan trong các axit mạnh, nhưng khó tan trong axit yếu. Chẳng hạn CaC_2O_4 khó tan trong axit axetic yếu hơn nhiều so với axit oxalic ($\text{pK}_1 = 1,25$; $\text{pK}_2 = 4,27$).

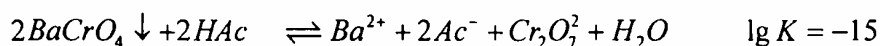
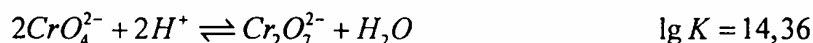
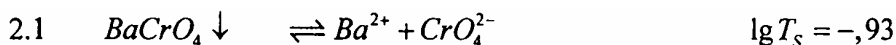
Ví dụ 4:



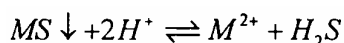
Độ tan của CaC_2O_4 trong HAC 1M vào khoảng $8,3 \cdot 10^{-4}$ M (HAc là CH_3COOH).

c. Các Cromat cũng tương tự các oxalat, tan được trong axit mạnh, nhưng khó tan trong axit axetic ($K_a(\text{HAc}) \sim K_a(\text{HCrO}_4^-)$)

Ví dụ 3:



d. Các sunfua có tích số tan khác nhau nên độ tan trong các axit cũng rất khác nhau:



$$K = T_s (K_{a1} \cdot K_{a2})^{-1}$$

Bảng sau cho giá trị hằng số K của phản ứng hòa tan một số sunfua trong axit.

| Sunfua | pTs | lgK | Khả năng tan trong axit |
|--------------|------|-------|------------------------------|
| MnS | 9,6 | 10,32 | Tan dễ trong axit, kể cả HAc |
| FeS | 17,2 | 2,72 | Tan dễ trong HCl |
| NiS α | 18,5 | 1,42 | Tan dễ trong HCl |
| CoS α | 20,4 | -0,48 | Tan dễ trong HCl |

| | | | |
|-----|------|--------|------------------------|
| CdS | 26,1 | 9,18 | Tan dễ trong HCl > 1 M |
| CuS | 35,2 | -15,28 | Khó tan trong HCl |
| HgS | 51,8 | -31,88 | Khó tan trong HCl |

Lợi dụng tính tan khác nhau trong các axit mà ta có thể thiết lập các điều kiện để tách các muối sunfua.

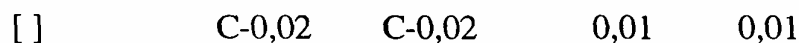
Ví dụ 5: Thiết lập nồng độ HCl để tách CdS và CuS.

Phản ứng hòa tan CdS trong HCl.



$$\text{Cho: } K = T_S(K_{a1}, K_{a2})^{-1} \cdot \beta_2 = 10^{-26,1} \cdot 10^{19,92} \cdot 10^{2,49} = 10^{-3,7}$$

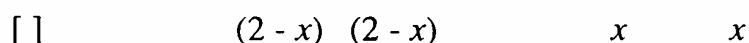
Để hoà tan hoàn toàn ví dụ 0,10 mol CdS cần thiết lập nồng độ HCl bằng bao nhiêu?



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{CdCl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = \frac{(0,01)^2}{(\text{C}-0,02)^2} = 10^{-3,7}$$

Giải ra ta được $C = 0,73\text{M}$

Trong điều kiện này CuS không tan. Ví dụ trong HCl 2M thì:



Tương tự trên ta có:

$$\frac{x^2}{(2-x)^2} = 10^{-10,9} \rightarrow x = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

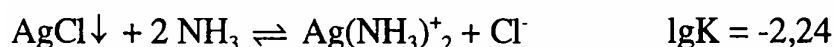
Như vậy để tách CdS khỏi CuS chỉ cần thiết lập nồng độ axit HCl khoảng 1 - 2M

4.5.2. Hoà tan kết tủa trong các thuốc thử tạo phức

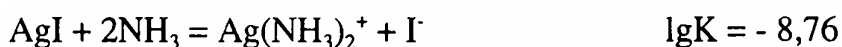
Trong trường hợp ion của kết tủa tạo được phức bền với một thuốc thử, thì có thể dùng thuốc thử này để hoà tan kết tủa của ion đó. Độ tan phụ thuộc tích số tan của kết tủa, hằng số bền của phức tạo thành, pH của dung dịch, nồng độ thuốc

thử...

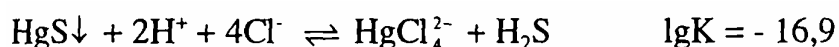
Ví dụ, một số ion tạo được phức bền với NH₃ do đó có thể dùng NH₃ để hoà tan kết tủa hydroxit của nhiều ion kim loại: Cu(OH)₂, Zn(OH)₂, Ag₂O, Cd(OH)₂. Một số muối của các kim loại này cũng tan được trong NH₃, ví dụ AgCl tan dễ dàng trong NH₃:



Tuy vậy AgI, Ag₂S, CuS, ZnS, CdS có tích số tan quá bé nên không thể tan trong NH₃:



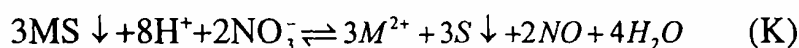
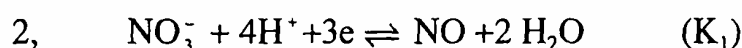
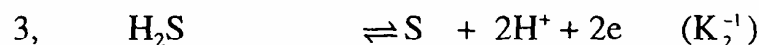
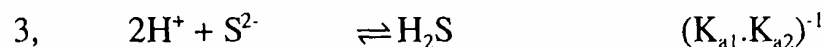
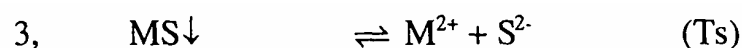
Cũng vậy, HgS không tan trong HCl bởi vì tích số tan của HgS quá bé, mặc dầu Hg²⁺ tạo phức bền với ion Cl⁻:



Việc đánh giá gần đúng theo cân bằng trên cho thấy độ tan của HgS trong HCl 1 M vào cỡ $S \approx 3,3 \cdot 10^{-9} \text{M}$. Độ tan này rất bé mặc dầu lớn gấp nhiều lần so với độ tan của HgS trong nước ($= 10^{-26} \text{M}$).

4.5.3. Hoà tan kết tủa trong thuốc thử oxy hoá - khử

Nếu ion của kết tủa có tính oxy hoá thì có thể sử dụng phản ứng oxy hoá khử để hoà tan kết tủa bằng một thuốc thử thích hợp. Độ tan phụ thuộc tích số tan của kết tủa và bằng hằng số cân bằng của phản ứng oxy hoá khử. Ví dụ các kết tủa sunfua kim loại có khả năng tan trong HNO₃:



$$\text{K} = \text{T}_s^3 (\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2})^{-3} \text{K}_1^2 \cdot \text{K}_2^3$$

Ở đây: $K_2 = 10^{2E_2^0/0,059}$; $K_1 = 10^{3E_1^0/0,059}$

$$E_2^0 = E_{S/H_2S}^0 = 0,14V$$

$$E_1^0 = E_{NO_3^-/NO}^0 = 0,96V$$

Thay các đại lượng này vào biểu thức tính K ta có:

$$K = 10^{-13} \cdot T_s^3$$

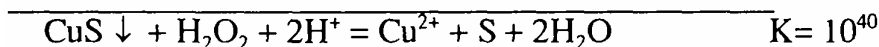
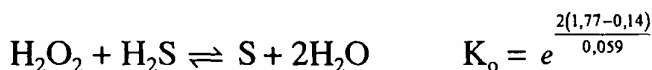
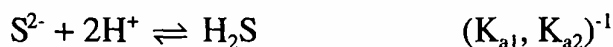
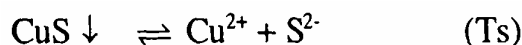
Đối với CuS, $T_s = 10^{-35,2}$; $\lg K = 37,4$

HgS, $T_s = 10^{-51,8}$; $\lg K = -12,4$

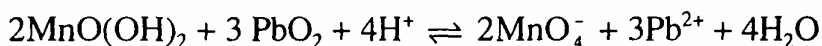
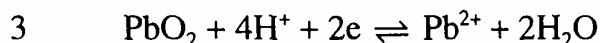
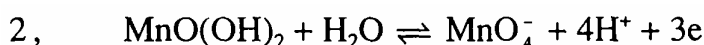
Do đó ta thấy CuS tan dễ dàng trong HNO₃

Còn HgS tan rất khó trong HNO₃

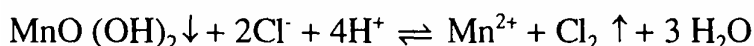
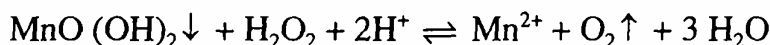
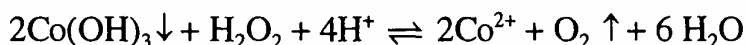
Ngoài HNO₃ có thể dùng H₂O₂ (môi trường axit) (NH₄)₂S₂O₈, PbO₂.... để hoà tan các kết tủa có tính khử. Ví dụ: Hoà tan kết tủa trong HCl + H₂O₂



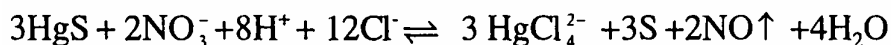
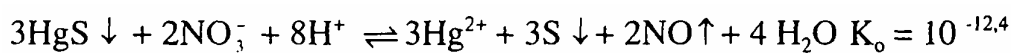
Hoà tan kết tủa MnO(OH)₂ trong PbO₂ + HNO₃:



Có thể dùng một số thuốc thử có tính khử để hoà tan các kết tủa có tính oxy hoá: hoà tan MnO(OH)₂; CO(OH)₃ trong HCl_d, trong H₂O₂ (môi trường axit)



Trong một số trường hợp sự hoà tan kết tủa là kết quả phản ứng oxi hoá khử và sự tạo phức. Ví dụ: có thể hoà tan HgS trong hỗn hợp HNO₃ + HCl, ion S²⁻ bị oxy hoá bởi HNO₃ đồng thời với sự tạo phức của Hg²⁺ với Cl⁻:



$$K = 10^{-12,4} (10^{14,92})^3 = 10^{32,4}$$

Phản ứng xảy ra rất nhanh vì k rất lớn.

4.5.4. Hoà tan các kết tủa khó tan bằng cách chuyển chúng sang hợp chất khác dễ tan trong thuốc thử thích hợp

Một số kết tủa khó tan trong các thuốc thử thông thường, Ví dụ: BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 rất khó tan trong các axit. Có thể chuyển chúng sang muối Cacbonat tương ứng tan dễ trong axit.

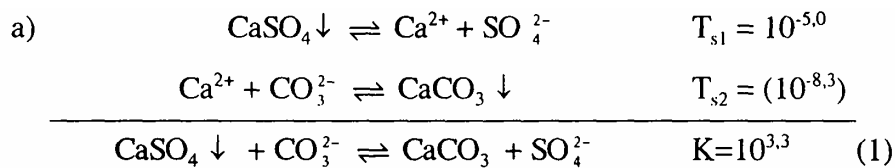
Nếu tích số tan của muối tạo thành bé hơn tích số tan của hợp chất cần chuyển hoá thì quá trình chuyển hoá xảy ra dễ dàng. Còn nếu ngược lại sự chuyển hoá xảy ra khó khăn hơn.

Ví dụ 6: Tính nồng độ Na_2CO_3 phải lấy để 1 lít dung dịch này có thể chuyển hoá hoàn toàn các muối sau:

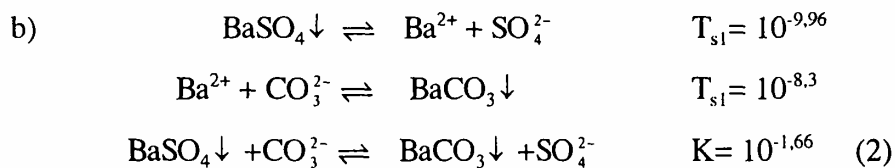
a) 0.010 mol CaSO_4

bị 0,0 10 mol BaSO_4

Để chuyển hoá muối sunfat thành cacbonat người ta cho kết tủa sunfat tác dụng với muối cacbonat tan, Ví dụ: Na_2CO_3



$$\begin{array}{l} \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ [] \quad \quad \text{C} - 0,01 \quad \quad \quad 0,01 \\ \quad \quad \quad \frac{0,01}{(C - 0,01)} = 10^{3,3} \rightarrow C = 0,01M \end{array}$$



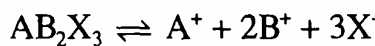
$$\begin{array}{l} \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ [] \quad \quad \text{C} - 0,01 \quad \quad \quad 0,010 \end{array}$$

$$\frac{0,01}{(C-0,010)} = 10^{-1,66} \rightarrow C = 0,47M$$

Ở trường hợp (1) chỉ cần nồng độ Na_2CO_3 0,010M là đủ. Còn ở trường hợp (2) thì cần nồng độ Na_2CO_3 lớn gấp 50 lần. Thực tế để chuyển hoá được thì phải dùng Na_2CO_3 bão hoà và chuyển nhiều lần, mỗi lần đều phải đun nóng dung dịch.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG

4.4. Trong dung dịch bão hoà của muối AB_2X_3 có cân bằng:



Nồng độ lớn X^- trong dung dịch bằng $4,0 \cdot 10^{-3} M$

1. Tính tích số tan của kết tủa AB_2X_3
2. Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch BCl $5,0 \cdot 10^{-6} M$
3. Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch ACl $1,0 \cdot 10^{-4} M$

4.2. Hãy cho biết ảnh hưởng của các chất đến độ tan S của kết tủa trong các trường hợp sau:

1. NH_4Cl đến $S_{MgNH_4PO_4}$
2. NH_3 trên $S_{Mg(OH)_2}$
3. H^+ đến $S_{Ag_2CrO_4}$
4. $NaOH$ đến S_{PbSO_4}
5. NH_3 đến $S_{Ag_2CrO_4}$

Giải thích tại sao?

4.3. Trộn 1,0ml K_2CrO_4 0,120M với 2,0ml $Ba(OH)_2$ 0,009M, có kết tủa $BaCrO_4$ xuất hiện hay không, $pT_{s(BaCrO_4)} = 9,93$.

4.4. Cho H_2S lội qua trung dịch $CuCl_2$ 0,010M, $FeCl_3$ 0,010M và $MnCl_2$ 0,010M cho đến bão hoà bằng 0,10M. Có hiện tượng gì xảy ra? Cho pT_s của các chất: $CuS(35,2)$, $FeS(17,2)$; $MnS(9,6)$; pK_a của (H_2S) : 7,02; 12,9

4.5. Trộn 1,0 ml HCl 0,30M với 1,0ml $Pb(NO_3)_2$ 0,01M. Có kết tủa $PbCl_2$ tách ra không? Cho $T = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

4.6. Tính độ tan của AgI trong:

- a) Dung dịch KNO_3 $10^{-2} M$
- b) Dung dịch $Ba(NO_3)_2$
- c) Dung dịch $Al(NO_3)_3$ $10^{-2} M$

Độ tan của AgI trong các dung dịch đó tăng bao nhiêu lần so với độ tan của nó trong nước tinh khiết.

Tích số tan của AgI ở $20^\circ C$ là $8,3 \cdot 10^{-17}$.

4.7. Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ $5 \cdot 10^{-2} M$ và so sánh với độ tan của nó trong nước. Tích số tan của kết tủa này là $1,38 \cdot 10^{-9} M$

4.8. Người ta dùng 20ml dung dịch NH_4NO_3 để rửa kết tủa MgNH_4PO_4 . Hãy tính nồng độ dung dịch NH_4NO_3 theo phần trăm khối lượng để khi rửa không mất quá $0,01\text{mgMgO}$. $T_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

4.9. Tính nồng độ ion H^+ ít nhất cần phải có trong dung dịch CaCl_2 $0,02\text{M}$ và $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1\text{ M}$ để CaC_2O_4 không kết tủa.

Nếu dung dịch gồm CaCl_2 $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, HCl 10^{-2}M và $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10^{-2}M thì CaC_2O_4 có kết tủa được không?

$$T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1,78 \cdot 10^{-9}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ có } pK_1 = 1,25, pK_2 = 4,27$$

4.10. Tính độ tan của các sunphua sau: Ag_2S , Cu_2S , PbS và HgS trong nước, có kể đến tương tác của ion của kết tủa với các ion của H_2O .

$$T_{\text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-50}, T_{\text{Cu}_2\text{S}} = 2,5 \cdot 10^{-48}, T_{\text{PbS}} = 6,8 \cdot 10^{-29}$$

$$T_{\text{HgS}} = 10^{-52}, \text{H}_2\text{S} \text{ có } pK_1 = 7 \text{ và } pK_2 = 14.$$

4.11. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có kết tủa được không khi thêm 1ml dung dịch MgO_2 1 M vào 100ml dung dịch $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (1 M); $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có $T = 10^{-9,22}$ và NH_3 có $pK_b = 4,75$.

4.12. Nồng độ cân bằng của NH_3 trong 100ml dung dịch chứa 10^{-2}M kết tủa AgO phải là bao nhiêu để hoà tan hoàn toàn lượng kết tủa đó, $T_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, các phức $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ có $\beta_{1.1} = 10^{3,32}$, $\beta_{1.2} = 10^{7,24}$.

4.13. Thêm dung dịch Ag^+ $0,1\text{ M}$ vào dung dịch hỗn hợp Cl^- $0,1\text{ M}$, Br^- $0,1\text{ M}$ thì ion nào kết tủa trước và khi ion thứ hai bắt đầu kết tủa thì nồng độ cân bằng là bao nhiêu? AgCl và AgBr có tích số tan lần lượt là $10^{9,75}$ và $10^{-42,29}$.

4.14. Thêm dung dịch Ag^+ vào dung dịch hỗn hợp Cl^- (10^{-1}m) và Cr_4^{2-} (10^{-2}M)

Tính nồng độ cân bằng của ion Cl^- khi kết tủa đỏ nâu Ag_2CrO_4 bắt đầu xuất hiện. $T_{\text{AgCl}} = 10^{-9,75}$, $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 10^{-11,95}$.

CHƯƠNG 5

PHẢN ỨNG OXY HOÁ - KHỬ

5.1. KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG OXY HOÁ KHỬ

5.1.1. Định nghĩa

5.1.1.1. Phản ứng oxy hoá khử là phản ứng trong đó có sự thay đổi mức oxi hoá, chất oxi hoá nhận electron và mức oxi hoá giảm, chất khử nhường electron và mức oxi hoá tăng.

Có thể định nghĩa theo nhiều cách khác.

5.1.1.2. Chất khử là chất cho electron số oxi hóa tăng, hoá trị tăng, còn chất oxi hoá là chất nhận electron và số oxy hóa giảm.

5.1.1.3. Quá trình khử là sự nhận electron quá trình oxi hoá là sự nhường electron.

Ví dụ: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$

- Chất khử: Fe

- Chất oxi hoá: Cl_2

- Sự khử Fe: $\text{Cl}^0 + 1\text{e} = \text{Cl}^-$

- Sự oxi hoá Cl^- : $\text{Fe} - 3\text{e} = \text{Fe}^{3+}$

5.1.2. Cân bằng phản ứng oxy hoá khử (Theo phương pháp thăng bằng e).

5.1.2.1. Nguyên tắc: Tổng electron mà chất khử nhường đi bằng tổng electron mà chất oxi hoá thu vào.

5.1.2.2. Các bước:

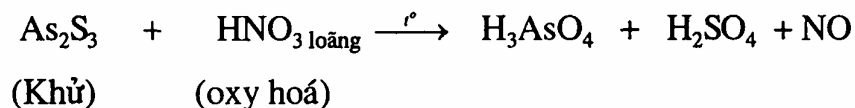
a. Xác định chất oxi hoá, chất khử.

b. Thành lập phương trình electron

c. Cân bằng phương trình electron (Tìm BSCNN của tổng thu và tổng nhường rồi tìm hệ số để cân bằng).

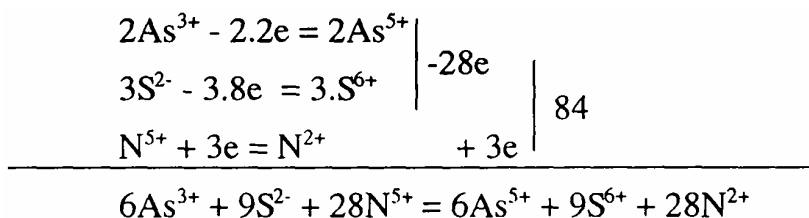
d. Hoàn thiện phương trình phản ứng.

Ví dụ:

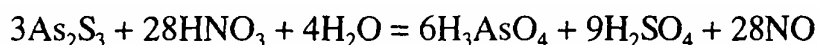


Bước 1: Chất khử là As_2S_3 ; Chất oxy hóa là HNO_3

Bước 2 và 3: thành lập phương trình electron và cân bằng:



Bước 4: hoàn thiện phương trình phản ứng:



5.2. THẾ OXI HOÁ KHỬ - CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ

5.2.1. Thế oxi hoá khử - Phương trình Nernst

Để đơn giản ta xét cặp oxi hoá khử liên hợp.



Theo nguyên lý II nhiệt động học, nếu $\Delta G < 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều thuận, $\Delta G > 0 \rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch và $\Delta G = 0$, phản ứng đạt trạng thái cân bằng. Nếu ΔG càng âm, phản ứng càng xảy ra theo chiều thuận và khả năng oxy hoá của chất oxy hóa càng lớn khi thế khử của cặp càng lớn. Thế đẳng nhiệt đẳng áp của phản ứng được tính theo công thức:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (5.2)$$

(K là hằng số cân bằng của phản ứng (5.1))

Ở trạng thái cân bằng, $\Delta G = 0$, nghĩa là:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0$$

Mặt khác: $\Delta G^0 = -A'$ (A' là công hữu ích chuyển n moi electron trong điện trường có hiệu số điện thế ΔE , mà $A' = -nF\Delta E$ và để đơn giản ta đặt $\Delta E = E$. Về mặt nhiệt động học E đặc trưng cho TTCB của phản ứng khử $Ox + ne = Kh$ nên nó được gọi là thế khử. Về mặt hoá học đặc trưng cho độ mạnh yếu của cặp Oxh/kh nên gọi là thế oxi hoá khử. Còn về điện hóa học nó chỉ ra thế điện cực của cặp điện cực tạo nên nguyên tố ganvanic nên được gọi là thế điện cực.

$$\text{Do đó } \Delta G = A' = -nFE = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (5.3)$$

Chia cả 2 vế cho $-nF$, ta có:

$$E = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Kh]}{[OX]} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Kh]} \quad (5.4)$$

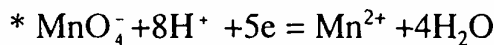
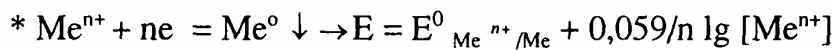
Ở điều kiện tiêu chuẩn, $T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298^\circ$, $F: 96.500\text{C}$. Đồng thời chuyển $\ln K = 2,3 \cdot \lg K$; $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[Kh]} \quad (5.5)$$

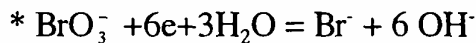
Đó là phương trình Nernst tính thế oxi hoá của cặp oxi hoá khử liên hợp.

E° được gọi là thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp oxi hoá khử liên hợp được đo ở điều kiện chuẩn và nồng độ dạng oxi hoá bằng nồng độ dạng khử = 1 mol/l

Áp dụng (5.5) cho 3 trường hợp sau:



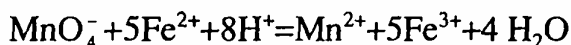
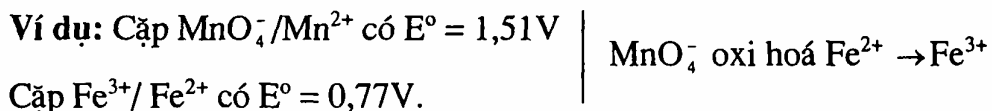
$$\rightarrow E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} [\text{H}^+]^8$$



$$\rightarrow E = E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{OH}^-]^6}$$

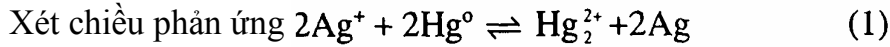
5.2.2. Chiều của phản ứng oxi hoá khử

Để xét chiều của phản ứng oxi hoá khử, ta dựa vào thế tiêu chuẩn E° của các cặp. Cặp nào có E° lớn thì dạng oxi hoá của cặp đó sẽ oxi hoá dạng khử của cặp có thế tiêu chuẩn nhỏ hơn.



Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hoá khử và chiều của phản ứng oxi hoá khử.

5.2.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ

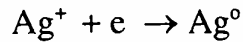


a) Khi $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}\text{M}$ và $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-1}\text{M}$

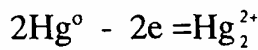
b) Khi $[\text{Ag}^+] = 10^{-1}\text{M}$ và $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$

Cho $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{V}$ $E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79\text{V}$

Từ (1) ta có 2 bán phản ứng:



$$\text{Nên } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \quad (\text{E}_1)$$



$$\text{Nên } E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}] \quad (\text{E}_2)$$

a) Khi $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-1}(\text{mol/l})$, $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}(\text{mol/l})$

Ta có:

$$E_1 = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,57 \text{ V}$$

$$E_2 = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,76\text{V}$$

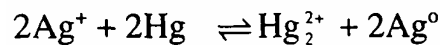
Như vậy Hg_2^{2+} oxy hoá $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$, phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

b) Khi $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$

$$E_2 = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = 0,67\text{V}$$

$$E_1 = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,74\text{V}$$

Lúc này Ag^+ oxi hoá $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$, phản ứng xảy ra theo chiều thuận.



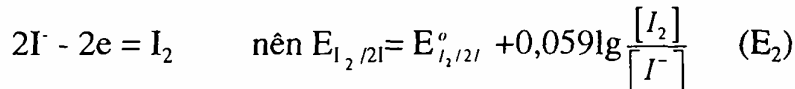
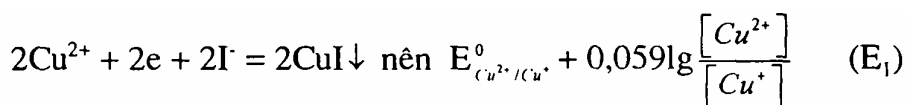
5.2.2.2. Ảnh hưởng của sự kết tủa

Xét chiều phản ứng:



Cho $[\text{I}^-] = 1 \text{ mol/l}$, $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17\text{V}$, $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{V}$

Từ (2) ta cũng có hai bán phản ứng:

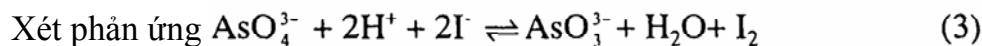


Do có kết tủa CuI tạo thành mà $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$ rất bé nên nồng độ Cu^+ trong dung dịch giảm mạnh, làm thế E, tăng lên:

$$E'_1 = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{\frac{C_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]}} = 0,17 + 0,059 \lg \text{Cu}^{2+} - 0,059 \lg \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 0,85 \text{ (V)}$$

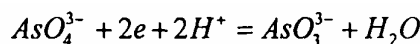
Đây chính là thế tiêu chuẩn điều kiện khi (E_0') khi có sự kết tủa CuI. Thế này lớn hơn thế $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,54\text{V}$ nên Cu^{2+} oxi hoá được I^- thành I_2 theo chiều thuận.

5.2.2.3. Ảnh hưởng của pH

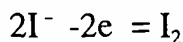


Xét chiều phản ứng ở pH = 0 và pH = 8 cho $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{\circ} = 0,57\text{V}$, $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,54\text{V}$

Từ phản ứng (3) ta cũng tách ra được hai bán phản ứng:



$$\text{ nên: } E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} [\text{H}^+]^2 \quad (\text{E}_1)$$



$$\text{ nên } E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \quad (\text{E}_2)$$

Do có ảnh hưởng của $[\text{H}^+]$ nên đã làm ảnh hưởng đến thế E_1

* Tại pH = 0, $[\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$

$$E_1 = 0,57 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = \frac{0,059}{2} \lg 1 + 0,57\text{V} = 0,57\text{ (V)}$$

Vì $E_1 > E_2$ nên AsO_4^{3-} oxy hóa được I^- thành I_2 theo chiều thuận.

* Tại pH = 8, $[\text{H}^+] = 10^{-8}\text{ mol/l}$

$$E'_1 = 0,57 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} + \frac{0,059}{2} \lg (10^{-8})^2 = 0,088\text{V}$$

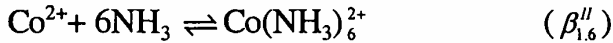
Vì $E'_1 < 0,54\text{V}$ nên I_2 oxi hóa AsO_3^{3-} thành AsO_4^{3-} (theo chiều nghịch).

5.2.2.4. Ảnh hưởng của chất tạo phức

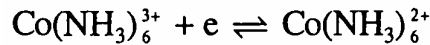
Tính thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ khi có mặt NH_3 .

Cho hằng số bền tổng cộng của phức $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ là $\beta_{1,6}^{\text{III}} = 10^{35,21}$, hằng số bền tổng cộng của phức $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ là $\beta_{1,6}^{\text{II}} = 10^{4,39}$ $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} = 1,84\text{V}$

Trong dung dịch có cân bằng:



Phản ứng oxi hoá khử khi có mặt NH_3



Khi không có mặt NH_3 :

$$E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (1)$$

Khi có mặt NH_3 thì:

$$E = E'_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \quad (2)$$

Ta có các biểu thức tính bằng số bền $\beta_{1,6}^{\text{III}}$ & $\beta_{1,6}^{\text{II}}$:

$$\beta_{1,6}^{\text{III}} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}; \quad \beta_{1,6}^{\text{II}} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}$$

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{\beta_{1,6}^{\text{III}} \cdot [\text{NH}_3]^6}; \quad [\text{Co}^{2+}] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_{1,6}^{\text{II}} \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

Từ (2) ta có:

$$E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{\beta_{1,6}^{\text{III}} \cdot [\text{NH}_3]^6}}{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_{1,6}^{\text{II}} \cdot [\text{NH}_3]^6}}$$

$$= E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{\beta_{1,6}^{\text{II}}}{\beta_{1,6}^{\text{III}}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

$$E_0' = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{\beta_{1,6}^{\text{II}}}{\beta_{1,6}^{\text{III}}} \text{ khi } \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = 1$$

$$\text{Vậy } E'_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} + 0,0591 \lg \frac{\beta_{1.6}''}{\beta_{1.6}''}$$

$$E'_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,84 + 0,0591 \lg \frac{10^{4,39}}{10^{35,21}} = 0,05V (E'_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} \text{ là thế tiêu chuẩn điều kiện})$$

Như vậy hoạt tính oxi hóa của Co^{3+} giảm, hoạt tính khử của Co^{2+} tăng lên.

5.3. HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ.

Xét hai bản phản ứng sau:

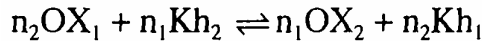


$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Kh}_1]}{[\text{OX}_1]} \quad \& \quad \Delta G_1 = \Delta G_1^{\circ} + RT \ln K_1$$



$$E_2 = E_2^{\circ} - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Kh}_2]}{[\text{OX}_2]} \quad \& \quad \Delta G_2 = \Delta G_2^{\circ} + RT \ln K_2$$

Giả sử OX_1 là chất oxi hoá mạnh và Kh_2 là chất khử mạnh thì:



$$\Delta G = n_2 \Delta G_1 - n_1 \Delta G_2$$

$$= -n_2 n_1 F E_1 - (-n_1 n_2 F E_2)$$

$$= -n_2 n_1 F (E_1 - E_2).$$

Ở trạng thái cân bằng $\Delta G = 0$, tức là

$$E_1 - E_2 = 0 \text{ và } E_1 = E_2$$

Như vậy lúc cân bằng ta có:

$$E_1^{\circ} - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Kh}_1]}{[\text{OX}_1]} = E_2^{\circ} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Kh}_2]}{[\text{OX}_2]}$$

Nhân cả tử và mẫu của vế trái với n_1 , đưa vào biểu thức logarit, nhân cả tử và mẫu vế phải với n_2 đưa vào biểu thức logarit, biến đổi ta có:

$$\rightarrow n_1 n_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Kh}_1]^{n_2} [\text{OX}_2]^{n_1}}{[\text{OX}_1]^{n_2} [\text{Kh}_2]^{n_1}}$$

$$\ln K = \frac{n_1 n_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{RT} \cdot F \quad (5.6)$$

Thay các giá trị: $F = 96.500C$, $\ln K = 2,3 \lg K$, $R = 8,314J/mol.K$, $T = 298K$

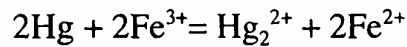
Ta có:

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 (E_1^o - E_2^o)}{0,059} \quad (5.7)$$

Khi $n_1 = n_2 = n$ thì:

$$\lg K = \frac{n(E_1^o - E_2^o)}{0,059} \quad (5.8)$$

Ví dụ: Người ta thêm dư thủy ngân lỏng vào dung dịch $Fe^{3+} \cdot 10^{-3}M$. Lúc cân bằng chỉ còn 4,6% Fe ở dạng Fe^{3+} (ở 298K). Biết thế khử tiêu chuẩn của cặp $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 077V$ Tính thế khử của cặp Hg_2^{2+}/Hg nếu phản ứng xảy ra duy nhất trong hệ là:



Bài giải:

$$[Fe^{3+}] = 0,046 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-5}(M)$$

$$[Fe^{2+}] = (1 - 0,046) 10^{-3} = 9,5 \cdot 10^{-4}(M)$$

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1}{2} [Fe^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-4}(M)$$

HSCB của phản ứng trên là K:

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-4} (9,5 \cdot 10^{-4})^2}{(4,6 \cdot 10^{-5})^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot (9,5)^2 \cdot 10^{-8}}{(4,6)^2 \cdot 10^{-10}} = 0,26$$

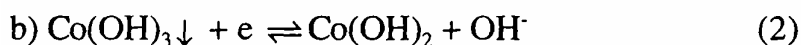
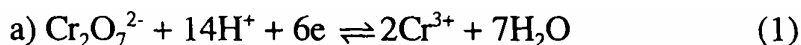
Theo (5.7):

$$\lg K = \frac{1.2[E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o] - E_{Hg_2^{2+}/Hg}^o}{0,059}$$

$$\Rightarrow E_{Hg_2^{2+}/2Hg}^o = \frac{2E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - 0,059 \lg K}{2} = \frac{2 \cdot 0,77 - 0,059 \cdot 0,26}{2} = 0,791(V)$$

CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 5

5.1. Thiết lập sự phụ thuộc thế - pH đối với các hệ oxi hoá - khử sau:



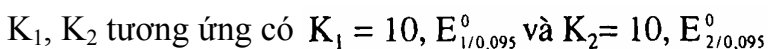
5.2. Đánh giá khả năng oxi hoá của Fe^{3+} đối với I khi có mặt của F^- . Giả sử Fe^{3+} chỉ tạo phức với F^- :



và các quá trình trao đổi electron:



5.3. Đánh giá khả năng oxi hoá I^- bởi $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ cho biết hằng số không bền tổng hợp của FeF_6^{3-} là 10^{-42} và của FeF_6^{4-} là 10^{-35} và các hằng số CB của các sản phẩm phản ứng: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ và $\text{FeF}_6^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{FeF}_6^{4-}$



5.4. Đánh giá khả năng oxi hoá - khử của cặp Ag^+/Ag khi có mặt của ion X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$):



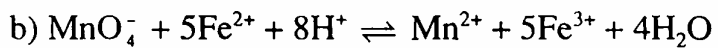
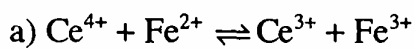
5.5. Tính thế oxy hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{H})$ trong dung dịch có dư F^- để tạo phức FeF_6^{3-} có $\beta_{1,6} = 10^{6,1}$, biết $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$.

5.6. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu là $0,337\text{V}$. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện khi có dư NH_3 để tạo phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ là $-0,07\text{V}$. Tính hằng số bền tổng cộng của phức đó.

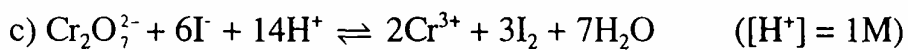
5.7. Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ là $E^0 = +0,153\text{V}$. Tính thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp khi có đủ thiocyanat SCN^- để tạo kết tủa CuSCN có tính số tan của $T_{\text{CuSCN}} = 10^{-14,32}$.

5.8. Giải thích tại sao bạc kim loại không tác dụng với HCl mà tác dụng với HI để giải phóng ra Hydro (H_2) cho $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{V}$, $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, $T_{\text{AgI}} = 10^{-16}$

5.9. Tính hằng số cân bằng các phản ứng oxi hoá khử:



trong dung dịch nồng độ lớn H^+ là 1M.



Cho $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,55\text{V}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,36\text{V}$

$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$

$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54\text{V}$,

5.10. Tính HSCB của phản ứng giữa AsO_3^{3-} và I_2

a) Trong môi trường axit có pH = 2

b) Trong môi trường NaHCO_3 0,1 M có pH = 8.

Cho $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 = 0,57\text{V}$, $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54\text{V}$.

PHẦN THỨ HAI

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

Như đã nêu ở trên hoá học phân tích gồm phân tích định tính và phân tích định lượng. Phân tích định lượng gồm các phương pháp phân tích hoá học và các phương pháp phân tích hoá lý. Các phương pháp phân tích hoá học gồm có phân tích khối lượng và phân tích thể tích. Các phương pháp hoá lý gồm phân tích đo màu, phân tích sắc ký, phân tích điện hoá.

CHƯƠNG 1

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

1.1. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng là phương pháp định lượng hóa học trong đó người ta đo chính xác bằng cách cân khối lượng của chất cần xác định hoặc những hợp phần của nó đã được tách ra ở trạng thái tinh khiết hóa học hoặc là dưới dạng hợp chất có thành phần biết trước.

Thí dụ, để định lượng vàng trong hợp kim, người ta lấy một mẫu đại diện cho hợp kim đó đem hòa tan mẫu này trong một lượng thích hợp nước cường toan $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ đặc để chuyển hoàn toàn mẫu thành dung dịch. Dem chế hóa dung dịch đó bằng những thuốc thử thích hợp, rồi khử chọn lọc và định lượng vàng (III) thành vàng kim loại (Au). Dem lọc, rửa kết tủa Au đó rồi sấy và nung đến khối lượng không đổi. Cuối cùng cân lượng Au đó trên cân phân tích để xác định khối lượng của nó. Từ khối lượng này, xác định hàm lượng vàng trong mẫu hợp kim.

Để xác định Mg, người ta tiến hành như sau: hòa tan mẫu phân tích trong dung môi thích hợp để chuyển toàn bộ lượng Mg vào dung dịch dưới dạng ion Mg^{2+} . Chế hóa dung dịch bằng các thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn và chọn lọc ion Mg^{2+} dưới dạng hợp chất khó tan MgNH_4PO_4 . Lọc, rửa kết tủa và sấy nó ở nhiệt độ thích hợp để chuyển hoàn toàn thành hợp chất $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Cuối cùng cân để xác định khối lượng của nó. Dựa vào công thức của kết tủa và khối lượng vừa cân được sẽ tính được hàm lượng của Mg trong mẫu phân tích. Trong thí dụ này hợp chất MgNH_4PO_4 được kết tủa để tách định lượng Mg được gọi là dạng kết tủa, còn

Mg₂P₂O₇ hợp chất được tạo thành sau khi nung dạng kết tủa và đem cân để xác định hàm lượng của Mg được gọi là dạng cân. Phương pháp phân tích khối lượng Mg như trên được gọi là phương pháp kết tủa. Phương pháp kết tủa là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong phân tích khối lượng.

Để xác định CO₂ trong quặng cacbonat người ta phân hủy lượng mẫu CaCO₃ bằng axit trong một dụng cụ riêng:



Toàn bộ lượng khí CO₂ giải phóng ra được hấp thụ hết vào hỗn hợp Cao + NaOH đựng trong một bình riêng. Lượng CO₂ đó được xác định theo độ tăng khối lượng của bình đựng hỗn hợp hấp thụ, phương pháp xác định hàm lượng CO₂ như trên gọi là phương pháp cất.

Để xác định SO₄²⁻ người ta kết tủa nó dưới dạng BaSO₄ (dạng kết tủa), lọc rửa, sấy, nung, cân kết tủa (dạng cân), ta tính ra được hàm lượng SO₄²⁻ trong dung dịch nào đó.

1.2. YÊU CẦU CỦA DẠNG KẾT TỬA VÀ DẠNG CÂN

Để phương pháp phân tích khối lượng đạt được độ chính xác cao, dạng kết tủa phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Kết tủa cần phải thực tế không tan. Muốn vậy khi tiến hành kết tủa người ta phải chọn những điều kiện thích hợp như pH tối ưu, nồng độ thuốc thử, nhiệt độ thích hợp để kết tủa hình thành thực tế không tan, hoặc như người ta nói chất phân tích được kết tủa một cách định lượng, thí dụ kết tủa tới 99,99%.

- Kết tủa thu được cần phải tinh khiết, không hấp phụ cộng kết và nội hấp các tạp chất. Chỉ có như vậy thì dạng cân mới có thành phần xác định ứng đúng với công thức hóa học của nó.

- Kết tủa cần thu được dưới dạng dễ lọc rửa để có thể tách ra khỏi dung dịch một cách nhanh chóng và thuận lợi nhất.

Yêu cầu quan trọng nhất của phân tích khối lượng là chất rắn thu được cuối cùng phải có công thức xác định để từ khối lượng của nó tính ra được chính xác hàm lượng nguyên tố hoặc ion cần định phân. Đối với những kết tủa loại BaSO₄ có công thức xác định, bền vững ở nhiệt độ cao, nên sau khi rửa sạch và sấy khô thì từ khối lượng của nó sẽ có thể tính được lượng lớn Ba²⁺ hoặc SO₄²⁻ có trong dung dịch phân tích. Như vậy, trong trường hợp này dạng kết tủa và dạng cân là một hợp chất. Nhưng không ít kết tủa, chẳng hạn Fe(OH)₃ và Al(OH)₃ thường không có công thức xác định nên không thể chọn là dạng cân mà phải nung chúng ở nhiệt độ

cao tới khi có khối lượng không đổi để chuyển chúng thành Fe_2O_3 hoặc Al_2O_3 là những dạng cân phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Phải có công thức xác định, có thành phần không đổi từ khi sấy hoặc nung xong đến khi cân nó trên cân phân tích. Thí dụ, dạng cân không được hút ẩm, không hấp thụ khí CO_2 có trong không khí, không bị phân hủy bởi ánh sáng... Để thỏa mãn yêu cầu này cần phải tiến hành phân tích theo những kỹ thuật nhất định.

Hệ số chuyển (còn gọi là hệ số phân tích) càng nhỏ thì càng tốt. Thí dụ, có thể xác định Cr^{3+} dưới dạng cân là BaCrO_4 hoặc Cr_2O_3 . Giả sử, sai số tuyệt đối khi cân BaCrO_4 và Cr_2O_3 đều là 1 mg, nhưng khi cân ở dạng Cr_2O_3 thì sai số là $52 \times 2/152 = 0,7\text{mg Cr}$, còn khi cân ở dạng BaCrO_4 thì sai số là $52 \times 1/253,3 = 0,20\text{mg Cr}$, nhỏ hơn trường hợp trước $0,7/0,2=3,5$ lần.

1.3. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

a/ Hệ số chuyển còn gọi là hệ số phân tích

Thông thường dạng cân không phải là dạng cân xác định hàm lượng, vì vậy, từ khối lượng của dạng cân tính khối lượng của dạng cân xác định hàm lượng. Do đó, để tiện cho việc tính kết quả phân tích, người ta đưa ra khái niệm hệ số chuyển. Đó là đại lượng mà ta cần phải nhân khối lượng của dạng cân với nó để được khối lượng của dạng cân xác định, thông thường hệ số chuyển là tỉ số của khối lượng của một, hai hoặc nhiều nguyên tử hoặc phân tử hoặc tôn của dạng cân xác định và khối lượng phân tử của dạng cân. Nói cách khác hệ số chuyển chỉ ra có bao nhiêu gam nguyên tố (chất) cần định phân trong 1 gam dạng cân. Trong trường hợp cần xác định Si thì hệ số chuyển từ SiO_2 (dạng cân) thành Si dạng cân xác định là:

$$K = \frac{Si}{SiO_2} = 0,4674$$

Thí dụ khác: nếu dạng cân là $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_4$ và dạng cân xác định hàm lượng là Mg; MgO hay MgCO_3 thì hệ số chuyển lần lượt là

$$K_{Mg} = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_4} = 0,2185$$

$$K_{MgO} = \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_4} = 0,3622$$

$$K_{MgCO_3} = \frac{2MgCO_3}{Mg_2P_2O_4} = 0,7576$$

b) Cách tính kết quả phân tích

Thông thường người ta tính kết quả theo % khối lượng của chất cần định phân trong mẫu.

Giả sử lượng cân mẫu là p (g). Khối lượng dạng cân là q (g). K là hệ số chuyển.

Hàm lượng tính theo % khối lượng x .

$$x\% = \frac{K \cdot q \cdot 100}{p} \quad (1.1)$$

Nếu p (g) mẫu chứa trong v (ml) dung dịch mà lấy ra v (ml) để phân tích thì:

$$x\% = \frac{k \cdot q \cdot v \cdot 100}{pv} \quad (1.2)$$

Trong trường hợp phân tích khí và hơi thì cách tính khá đơn giản. Ví dụ, để xác định độ ẩm của mẫu, ta lấy p (g) mẫu, Sau khi sấy khô thì còn lại p' (g). Vậy độ ẩm của mẫu là:

$$\% \text{ độ ẩm} = \frac{p - p'}{p} \cdot 100$$

CHƯƠNG 2

PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1.1. Nguyên tắc của phương pháp

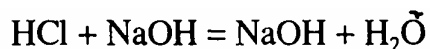
2.1.1.1. Định nghĩa: Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp phân tích dựa trên việc đo chính xác thể tích dung dịch thuốc thử (là dung dịch chuẩn) đã phản ứng vừa đủ với dung dịch phân tích. Từ thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn chúng ta tính ra hàm lượng chất cần phân tích.

Để đo thể tích chính xác của dung dịch chuẩn độ ta dùng dụng cụ là Bu rét (còn gọi là ống chuẩn độ) còn bình đựng dung dịch phân tích gọi là bình nón. Bu rét được chia độ đến 0,1ml, thường dùng là 25, 50, 100ml. Còn bình nón thường dùng có dung tích 50, 100, 250ml.

Quá trình thêm từ từ dung dịch thuốc thử B từ trên Buret xuống chất định phân A gọi là sự chuẩn độ.

Điểm mà A phản ứng vừa đủ với B gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương người ta cho chỉ thị vào bình nón. Tại điểm tương đương chỉ thị bị mất màu hoặc xuất hiện màu hoặc đổi màu do bản thân nó phản ứng với lượng dư của thuốc thử (chỉ cần 1,2 giọt) là xuất hiện hay đổi màu.

Ví dụ: Khi chuẩn độ HCl bằng NaOH



Ta cho phenolphthalein vào bình nón chứa HCl, dung dịch không màu. Nhưng khi lượng HCl hết thì 1 giọt NaOH dư xuống sẽ làm dung dịch chuyển sang màu hồng do phenolphthalein tác dụng với OH⁻.

2.1.1.2. Các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích

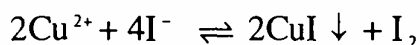
Do quá trình chuẩn độ diễn ra nhanh lại đòi hỏi nhận biết đổi màu tức khắc để kết thúc chuẩn độ đúng lúc nên phản ứng trong phân tích đòi hỏi các yêu cầu sau:

a) *Phản ứng phải hoàn toàn:* Có nghĩa là phân chất còn lại sau khi kết thúc định phân nhỏ hơn sai số cho phép.

Ví dụ: Sai số $\pm 0,1\%$ là cho phép được. Điều đó có nghĩa là tốc độ phản ứng phải đủ lớn, qua tính toán và qua thực tế tốc độ phản ứng phải lớn hơn 10^6 .

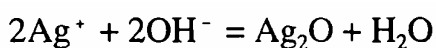
Nếu phản ứng diễn ra không hoàn toàn thì phải có biện pháp thúc đẩy phản ứng

bằng cách tạo phức hoặc kết tủa với sản phẩm, ví dụ:

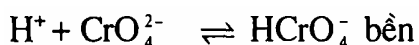


để phản ứng hoàn toàn phải cho thêm KCNS vào để vừa tạo phức bền $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ vừa tránh kết tủa đục, vừa dễ nhận biết sự chuyển màu.

b) Phản ứng phải chọn lọc: Nghĩa là chỉ cho một loại sản phẩm duy nhất không kèm theo phản ứng phụ tạo ra các sản phẩm phụ vừa khó xác định điểm tương đương vừa gây sai số lớn vì thuốc thử (dung dịch chuẩn) hoặc chất định phân tiêu tốn một lượng nào đó với chất lạ mà ta không tính được để loại trừ. Để khắc phục tình trạng này ta phải dùng chất chết bằng cách thêm chất tạo phức vào nó sẽ ngăn cản ion là không phản ứng với thuốc thử hoặc chất định phân cũng có trường hợp chỉ cần điều chỉnh pH của môi trường sẽ ngăn cản được phản ứng phụ. ví dụ khi chuẩn độ Cl^{-} bằng AgNO_3 , ta phải thực hiện trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu vì nếu môi trường kiềm mạnh thì:



hoặc axit mạnh sẽ phản ứng với CrO_4^{2-} (chất chỉ thị) theo phản ứng:



làm mất tác dụng chất chỉ thị:

c) Tốc độ phản ứng phải đủ lớn: Trong phân tích thể tích điểm tương đương được xác định bằng sự đổi màu của chỉ thị, nếu chậm sẽ dư rất nhiều dung dịch chuẩn nếu phản ứng chậm thì phải thêm vào hệ phản ứng chất xúc tác nào đó.

d) Phải xác định được điểm tương đương bằng chỉ thị: Trong phương pháp trung hoà ta dùng chỉ thị pH, trong phương pháp oxy hoá khử và trong phương pháp kết tủa và tạo phức dùng chỉ thị là các chất vô cơ hoặc hữu cơ có khả năng tạo với thuốc thử dư một sản phẩm có màu đặc trưng.

e) Đương lượng gam của thuốc thử càng lớn càng tốt: để khi pha dung dịch tiêu chuẩn sai số cân là nhỏ nhất.

2.1.2. Phân loại các phương pháp chuẩn độ.

2.1.2.1. Phân loại theo bản chất và cơ chế phản ứng: Theo cách này có bốn cách chuẩn độ:

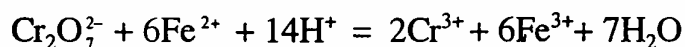
a) Chuẩn độ trung hoà (còn gọi là phương pháp trung hoà):

Đó là phép xác định nồng độ một axit hay kiềm bằng dung dịch chuẩn kiềm hay axit, chỉ thị của phép chuẩn độ này là chỉ thị pH, khoảng pH đổi màu của chỉ

thì nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ, ví dụ Phenolphthalein, metyldacam.

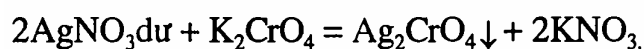
b) *Chuẩn độ oxy hoá khử (còn gọi là phương pháp oxy hoá khử)*: Phương pháp này được dựa trên việc xác định nồng độ các chất oxy hoá (hoặc chất khử) bằng các chất khử (hoặc oxy hoá) chỉ thị của phép chuẩn độ là chất chỉ thị oxy hoá khử có khoảng thế đổi màu nằm gọn hoặc gần gọn trong bước nhảy thế.

Ví dụ chuẩn Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn Cr_2O_7 .



Sau khi lượng Fe^{2+} (dưới bình nón) hết thì $Cr_2O_7^{2-}$ dư sẽ phản ứng với Diphenyl quan, làm cho nó biến đổi từ không màu sang màu tím xanh. Khi đó ta kết thúc định phân.

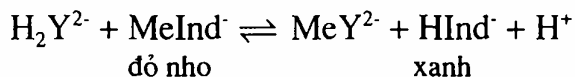
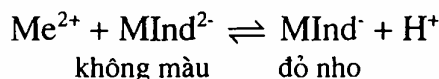
c) *Chuẩn độ kết tủa (phương pháp kết tủa)*: Sản phẩm tạo thành là kết tủa, song vẫn nhận biết được sự đổi màu chỉ thị nào đó. Ví dụ việc xác định Cl^- bằng $AgNO_3$, khi dư $AgNO_3$ nó sẽ phản ứng với K_2CrO_4 (là Chất chỉ thị ở dưới bình nón):



đỏ gạch

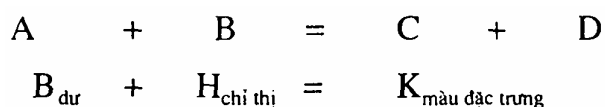
Màu của dung dịch chuyển từ đục trắng (màu của $AgCl$) sang hồng nhạt báo hiệu sự kết thúc chuẩn độ.

d) *Chuẩn độ tạo phức (phương pháp tạo phức)*: Sản phẩm tạo thành phải là những phức chất đủ bền và tan trong nước. Dung dịch chuẩn cũng là những chất tạo phức, chúng tạo với ion kim loại thành phức bền hơn phức của chỉ thị với ion kim loại. Sau tương đương cũng có sự đổi màu rõ rệt của chỉ thị:



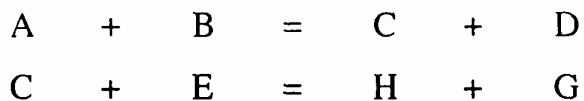
2.1.2.2. Phân loại theo trình tự và thao tác thí nghiệm.

a) *Chuẩn độ trực tiếp*: Cho dung dịch chuẩn tác dụng trực tiếp với dung dịch định phân.



b) *Chuẩn độ gián tiếp*: Đó là việc xác định nồng độ chất định phân thông qua sản phẩm tạo thành giữa A (dung dịch định phân) và B (dung dịch chuẩn).

Ví dụ:



Thực tế là việc xác định A không thông qua B mà phải có C (sản phẩm của A và B) tác dụng với E rồi từ E suy ngược lại gián tiếp tính ra A.

c) *Chuẩn độ ngược*: Đó là việc xác định A..phải qua hai dung dịch chuẩn (B và C)



Tính A theo công thức sau: $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B - V_C \cdot N_C$

2.1.3. Tính toán trong phân tích thể tích.

Để tính toán người ta phải dựa vào loại nồng độ cơ bản là nồng độ đương lượng và độ chuẩn theo chất được xác định và phải dùng định luật đương lượng.

2.1.3.1. Nồng độ đương lượng.

a) *Nồng độ đương lượng* (còn gọi là nồng độ chuẩn hay là độ nguyên chuẩn).

Đó là số đương lượng gam chất tan có trong một lít dung dịch.

$$N = \frac{a}{DV} \quad (2.1)$$

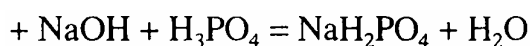
Trong đó: a là số gam chất tan, D là đương lượng gam chất tan, V là số lít dung dịch.

Để xác định đương lượng gam (D) ta dựa vào biểu thức:

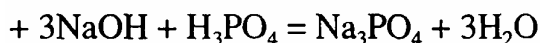
$$D = \frac{P}{n} \quad (2.2)$$

(P là phân tử gam của chất tan n là đại lượng đặc trưng cho từng loại phản ứng).

- Trong phản ứng trung hoà, n: Số mol H^+ (hoặc OH^-) của axit(hay bazơ) trao đổi.



$$D_{\text{NaOH}} = P_{\text{NaOH}} \quad , \quad D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = P_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$



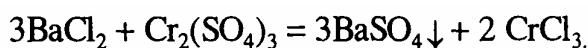
$$D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{P_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3}$$

- Trong phản ứng oxy hoá khử, n = số electron mà chất oxy hoá (hoặc chất khử) trao đổi.



$$D_{\text{KMnO}_4} = \frac{P_{\text{KMnO}_4}}{5} ; \quad D_{\text{FeSO}_4} = \frac{P_{\text{FeSO}_4}}{1}$$

- Trong phản ứng kết tủa, n = số điện tích trao đổi,



$$D_{\text{BaCl}_2} = \frac{P_{\text{BaCl}_2}}{2} ; \quad D_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{P_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3}}{6}$$

b) *Độ chuẩn theo chất được xác định ($T_{A/B}$)*

Độ chuẩn của một thuốc thử (A) theo chất cần xác định (B) là số gam chất cần xác định (B) tác dụng vừa đủ với 1 ml dung dịch chuẩn A.

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,00355 \quad \text{tức là 1 ml do AgNO}_3 \text{ tác dụng vừa đủ với 0,00355g Cl}^-.$$

$$\text{Độ chuẩn } T_{A/B} = \frac{a_A D_B}{D_A \cdot 1000} \quad (2.3)$$

Trong đó a là số gam chất A, DA' DB là đương lượng gam của A, B.

2.1.3.2. Định luật đương lượng:

Các chất phản ứng với nhau theo những đương lượng bằng nhau:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.4)$$

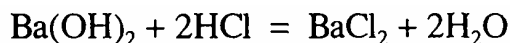
Gọi V_A , N_A là thể tích và nồng độ của chất định phân A.

Gọi V_B , N_B là thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn B. Theo định luật đương lượng ta có:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B \quad (2.5)$$

Đây là dạng cơ bản của định luật đương lượng để tính toán trong phân tích thể tích.

Ví dụ 1: Có bao nhiêu gam $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hoà tan trong 250ml dung dịch nếu chuẩn độ 20ml dung dịch này hết 22,4ml dung dịch HCl 0,09884N? Ta có phản ứng chuẩn độ:



$$\text{Do đó } D_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{P_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{171,35}{2} = 85,675 \text{ (g)}$$

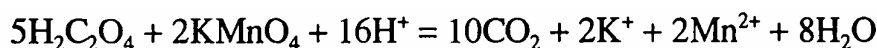
Áp dụng định luật đương lượng ta có:

$$N_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{22,4 \cdot 0,09884}{20}$$

$$\begin{aligned} \text{ag}_{\text{Ba}(\text{OH})_2} &= \frac{N_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \times D_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{1000} \cdot V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \\ &= \frac{22,4 \cdot 0,09884}{20 \cdot 1000} \times 250 = 2,275 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Tính % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong mẫu, nếu cân 0,200g mẫu và hoà tan vào 50ml dung dịch, chuẩn độ dung dịch này trong môi trường axit hết 30,5ml KMnO_4 0,10N.

Giải: Ta có phản ứng chuẩn độ.



$$D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{P_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ (g)}$$

$$\text{Dùng công thức: } a_{(g)} = D_A \cdot V_B \cdot N_B \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Ta có: } a_{(g)} = 45 \cdot 30,5 \cdot 0,10 \cdot 10^{-3} = 0,1372 \text{ (g)}$$

$$\text{Suy ra } \% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{0,1372}{0,2000} \times 100 = 68,60\%$$

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

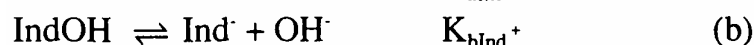
2.2.1. Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ (phương pháp trung hòa)

Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ dựa trên phản ứng trao đổi proton giữa dung dịch chuẩn và dung dịch định phân để xác định nồng độ của các axit và bazơ. Các phản ứng dùng trong phương pháp này đều thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp này thường là các dung dịch axit mạnh hoặc bazơ mạnh. Trong quá trình chuẩn độ nồng độ của các ion H^+ và OH^- thay đổi, tức là pH của dung dịch này thay đổi. Vì vậy, để xác định điểm tương đương người ta thường dùng những chất mà màu sắc

của chúng thay đổi theo pH của dung dịch. Những chất này được gọi là chất chỉ thị axit - bazơ hoặc chất chỉ thị pH. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong quá trình chuẩn độ vào thể tích dung dịch chuẩn thêm vào hoặc lượng chất định phân đã được chuẩn độ được gọi là đường định phân. Người ta thường dựa vào đường định phân để chọn chất chỉ thị thích hợp nhất.

2.2.1.1. Chất chỉ thị axit-bazơ.

Các chất chỉ thị axit - bazơ phần lớn là các phẩm nhuộm hữu cơ. Chúng là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu trong đó dạng axit và bazơ liên hợp có màu khác nhau. Vì vậy màu của chúng phụ thuộc vào p_a của dung dịch. Ta ký hiệu chất chỉ thị là axit HInd và bazơ là IndOH. Trong nước các chất chỉ thị đó phân ly như sau:



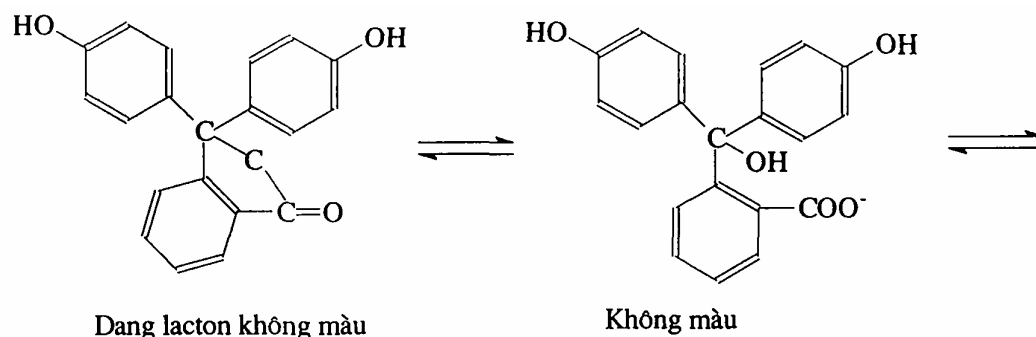
Trong đó các dạng liên hợp tương ứng của mỗi chất có màu khác nhau.

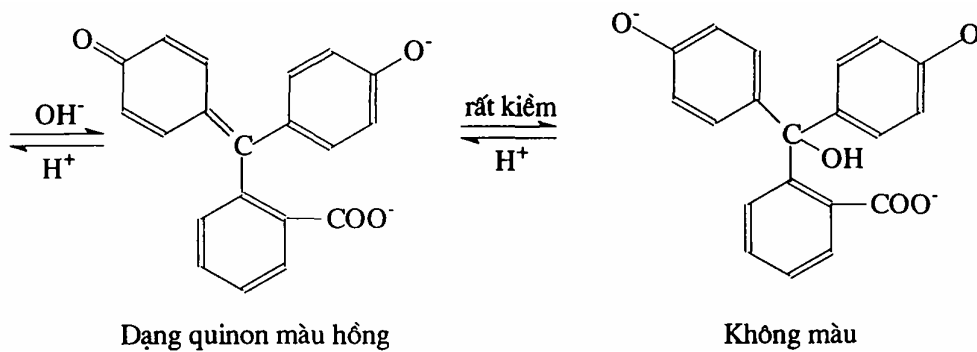
Sự thay đổi màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH của dung dịch được giải thích bằng thuyết ion - mang màu.

Khi pH thay đổi thì các cân bằng (a) hoặc (b) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc phía trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng liên hợp, nên có màu của dạng nào tồn tại chủ yếu trong dung dịch. Ví dụ: nếu chất chỉ thị là HInd thì khi thêm axit vào dung dịch của nó thì cân bằng (a) sẽ chuyển về phía trái nên dung dịch có màu của dạng axit HInd. Ngược lại nếu giảm độ axit của dung dịch (chẳng hạn thêm kiềm vào) thì cân bằng (a) sẽ chuyển sang phía phải nên dung dịch có màu của dạng Ind⁻ (dạng bazơ).

Khi pH của dung dịch chứa chất chỉ thị thay đổi thì cấu trúc của phân tử trong đó có những nhóm mang màu thay đổi dẫn đến sự thay đổi màu của chất chỉ thị.

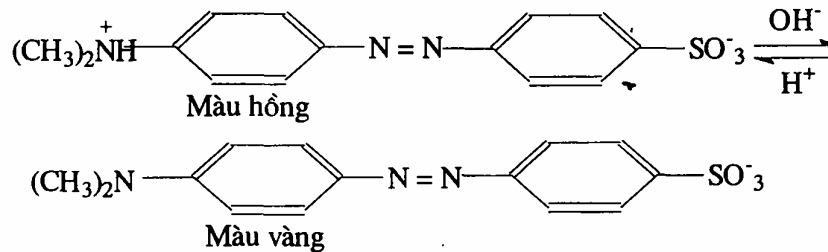
Ví dụ: Phenolphthalein có thể tồn tại trong dung dịch các dạng cấu trúc phân tử sau đây:





Vì vậy trong môi trường axit và trung tính phenolphthalein tồn tại chủ yếu dưới dạng lacion không màu, trong môi trường bazơ tồn tại chủ yếu dưới qui non màu hồng, nhưng trong môi trường kiềm mạnh lại tồn tại ở dạng không màu.

Metyl da cam có thể tồn tại trong dung dịch dưới các dạng sau:



Mỗi chất chỉ thị axit - bazơ thường có một khoảng pH đổi màu. Ta hãy xét chất chỉ thị là axit hữu cơ yếu HInd. Trong dung dịch nước chứa lượng nhỏ của chất chỉ thị đó:



$$K_{\text{aHInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Hoặc
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{aHInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (2.7)$$

Tỉ số $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ quyết định màu của dung dịch.

Mắt ta thường chỉ phân biệt được sự đổi màu khi tỉ lệ $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ ở trong khoảng

1/10 - 10. Nói cách khác khi nồng độ của dạng axit chênh lệch với nồng độ dạng bazơ khoảng 10 lần thì ta chỉ thấy được màu của dạng có nồng độ lớn. Thay đổi tỉ số nồng độ:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1}{10} \text{ và } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 10 \text{ vào biểu thức (2.7), ta có:}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a\text{HInd}} \pm 1 \quad (2.8)$$

Như vậy, khoảng đổi màu mà mắt ta nhận thấy được là 2 đơn vị pH. Tuy nhiên đối với một số chất chỉ thị mắt ta có thể nhận được sự đổi màu nhỏ hơn 2 đơn vị, nghĩa là khi tỉ số nồng độ của các dạng nhỏ hơn 10 lần. Đối với chất chỉ thị loại IndOH, ta cũng lập luận tương tự để xác định khoảng pH đổi màu. Trong bảng sau đây là một số chất chỉ thị axit - bazơ quan trọng nhất.

Bảng 2. Một số chất chỉ thị axit-bazơ quan trọng

| Tên thông dụng | Khoảng đổi màu | pK _a | Màu của dạng axit-bazơ |
|-----------------|----------------|-----------------|------------------------|
| Thimol xanh | 1,2 - 2,8 | 1,65 | Đỏ vàng |
| Metyl vàng | 2,9 - 4,0 | 3,55 | Đỏ - vàng |
| Metyl da cam | 3,1 - 4,4 | 3,46 | Đỏ da cam |
| Bromcresol xanh | 3,8 - 5,4 | 4,66 | Vàng - xanh |
| Metyl đỏ | 4,2 - 6,3 | 5,00 | Đỏ - vàng |
| Bromcresol tím | 5,2 - 6,8 | 6,12 | Vàng - đỏ tím |
| Bromthimol xanh | 6,2 - 7,6 | 7,10 | Vàng - xanh |
| Phenol đỏ | 6,8 - 8,4 | 7,81 | Vàng - đỏ |
| Cresol tím | 7,6 - 9,2 | 8,40 | Vàng - tím |
| Phenolphthalein | 8,3 - 10 | 9,15 | K ₀ - hồng |
| Thimolphthalein | 9,3 - 10,5 | 9,90 | K ₀ - xanh |
| Alizann vàng GG | 10 - 12 | 11,00 | K ₀ - vàng |

Đối với loại chất chỉ thị có màu tức là chỉ một trong hai dạng axit - bazơ liên hợp có màu, chẳng hạn chất chỉ thị loại HInd mà dạng HInd không màu thì màu của dung dịch sẽ do nồng độ dạng có màu Ind⁻ quyết định. Nếu C là giá trị mà nồng độ Ind⁻ cần đạt tới để ta nhận ra màu của nó và C₀ là nồng độ ban đầu của chất chỉ thị thì pH của dung dịch tại đó màu của Ind bắt đầu xuất hiện là:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a\text{HInd}} - \lg \frac{C_0 - C}{C} \quad (2.9)$$

Như vậy, pH làm đổi màu phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị. Ví dụ, trong dung dịch phenolphthalein bão hòa, màu hồng xuất hiện khi pH = 8 còn trong dung dịch loãng hơn 10 lần thì pH = 9 mới xuất hiện màu.

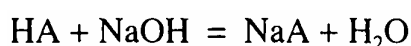
Ngoài khoảng đổi màu của chất chỉ thị, người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị axit - bazơ để chỉ pa mà tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất. Ta thường thấy giá trị pT trùng với giá trị pK_{aHInd} của chất chỉ thị.

2.2.1.2. Đường định phân

Đường định phân trong chuẩn độ axit - bazơ là đường biểu diễn sự liên hệ giữa nồng độ cân bằng của ion H^+ và lượng axit hoặc bazơ đã chuẩn độ. Thiết lập được phương trình định phân ta có thể vẽ được đường đó để thấy được sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, để chọn chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ và khi có phương trình đường phân định ta dễ dàng tính sai số chỉ thị.

a. Đường định phân khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh: Giả sử chuẩn độ V_0 ml axit mạnh HA nồng độ C_0 (mol/l) bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh NaOH hoặc KOH nồng độ C (mol/l).

Phương trình phản ứng chuẩn độ là:



Hoặc viết dưới dạng ion:



Gọi F là phần axit đã được chuẩn độ, tức là:

$$F = \frac{\text{Số mili mol bazơ đã thêm vào}}{\text{Số mili mol axit ban đầu}} = \frac{CV}{C_0V_0} \quad (2.10)$$

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch trong quá trình chuẩn độ:

$$[H^+] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V} \quad (2.11)$$

$$\frac{CV - V_0C_0}{V_0 + V} = [OH^-] - [H^+] \quad (2.12)$$

Đưa F vào phương trình (2.12) bằng cách nhân 2 vế của phương trình với

$$\frac{V_0 + V}{C_0V_0} \text{ ta có } \frac{V_0 + V}{V_0 + V} \times \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \quad (2.13)$$

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \quad (2.14)$$

Phương trình (2.14) là phương trình tổng quát của đường định phân, nó cho ta biết mọi liên hệ giữa pH của dung dịch và phần axit đã được chuẩn độ. Nếu biết được giá trị của V, ta biết được F và dựa vào phương trình trên ta tính được $[H^+]$, tức là pH của dung dịch.

Khi mới chuẩn độ còn tương đối xa điểm tương đương, trong dung dịch còn nhiều $[H^+]$, nên $[H^+] \gg [OH^-]$ nên từ (2.14) suy ra:

$$[H^+] = (1 - F) \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V}$$

Phương trình trên cho ta thấy nồng độ $[H^+]$ bằng nồng độ axit chưa được chuẩn độ đã bị pha loãng bằng V ml dung dịch chuẩn NaOH được thêm vào. Tuy nhiên, điều này chỉ đúng khi tương đối xa điểm tương đương. Càng gần đến điểm tương đương ta phải kể đến sự phân ly của nước. Tại điểm tương đương khi $F = 1$, từ (2.14) ta có:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Sau và xa điểm tương đương vì dư tương đối nhiều NaOH nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và từ phương trình (2.14) suy ra:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = (F - 1) \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V}$$

Sát trước và sau điểm tương đương $[H^+] \approx [OH^-]$ nên phải giải phương trình (2.14) để tính pH. Cần chú ý rằng, có thể coi $CV = C_o V_o$, tức là:

$$\frac{V}{V_o} = \frac{C_o}{C} \text{ Hoặc } \frac{V_o + V}{V_o} = \frac{C_o + C}{C}$$

Ví dụ 1: vẽ đường định phân khi chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

Áp dụng công thức (2.15), (2.16) kết hợp với (2.17) ta tính được pH khi cho những thể tích NaOH khác nhau vào dung dịch HCl để chuẩn độ HCl. Các kết quả được tập hợp trong bảng sau:

| | | | | | | | | | | |
|-------|---|-----|------|------|------|-------|-----|-------|------|-------|
| V(ml) | 0 | 10 | 50 | 90 | 99 | 99,9 | 100 | 100,1 | 101 | 110 |
| F | 0 | 0,1 | 0,5 | 0,9 | 0,99 | 0,999 | 1 | 1,001 | 1,01 | 1,1 |
| pH | 1 | 1,1 | 1,48 | 2,28 | 3,30 | 4,30 | 7,0 | 9,70 | 10,7 | 11,68 |

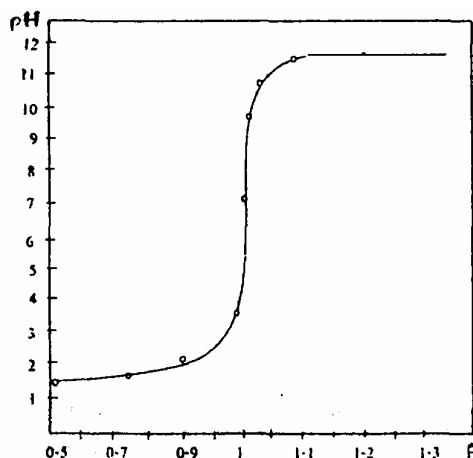
Nhận xét về đường định phân axit mạnh bằng bazơ mạnh:

- Trước và sau điểm tương đương khi F nhỏ hơn 0,99 và lớn hơn 1,01 thì pH của dung dịch biến đổi rất ít. Trái lại ở vùng gần điểm tương đương pH thay đổi rất nhiều tạo nên bước nhảy pH ở sát điểm tương đương.

- Đoạn pH ứng với thời điểm còn 0,1 % lượng axit chưa được chuẩn và 0,1 % lượng kiềm dư so với axit, tức là khoảng pH ứng với $F = 0,999$ và $1,001$ thường

được quy ước là bước nhảy của đường định phân. Trong trường hợp này bước nhảy của đường định phân là 5,4 đơn vị pH (9,70 - 4,30)

- Dựa vào bước nhảy của đường định phân ta có thể dễ dàng chọn chất chỉ thị. Trong trường hợp này ta chọn bất kỳ chất chỉ thị pa nào có pT nằm trong bước nhảy. Tức là trong khoảng pH từ 4,3 - 9,7 ta đều nhận ra điểm tương đương với sai số không vượt quá 0,1 %.



Hình 2. Đường định phân chuẩn độ HCl 0,1M bằng NaOH 0,1M

- Nồng độ axit càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Ta hãy Tính pH của bước nhảy.

Khi chuẩn độ thiếu 0,1 % tức là:

$$F - 1 = -0,001 = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

Giả sử C và C_o gần điểm tương đương nên V gần V_o, ngoài ra có thể bỏ qua OH⁻ cạnh H⁺, nên phương trình trên được đơn giản thành:

$$-10^{-3} = -[H^+] \frac{2}{C_o}$$

$$[H^+] = \frac{C_o \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 3 + 0,3 - \lg C_o = 3,3 - \lg C_o \quad (a)$$

Khi chuẩn độ thừa 0,1 % tức là:

$$F - 1 = +0,001 = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

Vì sau điểm tương đương nên ta bỏ qua H⁺ cạnh OH⁻ và có thể coi V = V_o nên

phương trình trên được đơn giản hóa thành:

$$+0,001 = [OH^-] \frac{2}{C_o} = \frac{10^{-14}}{[H^+] C_o} \cdot 2$$

$$[H^+] = \frac{10^{-11} \cdot 2}{C_o}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 11 - 0,3 + \lg C_o \quad (b)$$

Bước nhảy bằng hiệu số 2 giá trị pH trên ΔpH

$$\Delta pH = 10,7 + \lg C_o - 3,3 + \lg C_o = 7,4 + 2 \lg C_o \quad (c)$$

Ví dụ 2: Tính pH của bước nhảy trong các trường hợp sau:

Chuẩn độ dung dịch HCl có nồng độ bằng: a) 1 M; b) 0,1 M; c) 0,01 M và d) 0,005M bằng dung dịch NaOH cùng nồng độ.

Sau khi áp dụng công thức (c) trên và tập hợp các kết quả trong một bảng ta có:

| | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nồng độ | 1 | 0,1 | 0,01 | 0,005 | 0,001 |
| Bước nhảy | 7,4 đv pH | 5,4 đv pH | 3,4 đv pH | 2,8 đv pH | 1,4 đv pH |

Ta thấy ngay rằng, bước nhảy pa tại điểm tương đương khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh cùng nồng độ càng lớn khi nồng độ càng lớn.

Sai số chỉ thị:

Trong phân tích thể tích nói chung và phương pháp chuẩn độ axit - bazơ nói riêng, ngoài sai số thể tích do sử dụng dụng cụ (buret, pipet, bình định mức...) gây nên, còn hai loại sai số quan trọng khác là sai số do pa của chất chỉ thị không trùng với pH ở điểm tương đương gọi tắt là sai số chỉ thị và sai số do xác định sai pT của chất chỉ thị, tức là xác định pH ở điểm cuối được gọi là sai số điểm cuối.

Sai số chỉ thị là sai số do điểm cuối được nhận ra bằng chất chỉ thị không trùng với điểm tương đương. Ta hãy thiết lập phương trình tính sai số đó dưới dạng sai số tương đối S. Theo định nghĩa:

$$S = \frac{CV - C_o \cdot V_o}{C_o \cdot V_o} = F - 1$$

hoặc dưới dạng phần trăm: $S\% = (F - 1) \cdot 100$

Khi F nhỏ hơn 1 thì S là phần axit chưa được chuẩn độ và có dấu âm. Khi F lớn hơn 1, S là phần axit tương đương với lượng bazơ dư và có dấu dương. Dựa vào phương trình đường định phân, ta lập được phương trình sai số chỉ thị theo pH ở

điểm cuối tức là theo pT của chất chỉ thị. Đối với trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh từ phương trình (2.14) ta có:

$$S = F - 1 = \left([OH^-]_c - [H^+]_c \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.18)$$

Trong đó: c là chữ viết tắt của chữ cuối. Nếu kết thúc chuẩn độ ở gần điểm tương đương thì:

$$C_0 V_0 \approx CV, \text{ nên } \frac{V_0 + V}{V_0} = \frac{C_0 + C}{C} \quad (2.19)$$

Trước điểm tương đương, nếu $[H^+] \gg [OH^-]$ thì:

$$S = -[H^+]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.20)$$

Sau điểm tương đương, nếu $[OH^-] \gg [H^+]$, thì:

$$S = [OH^-]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.21)$$

Nếu ở sát điểm tương đương thì dùng phương trình (2.19).

Thí dụ 1: Tính sai số chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M nếu kết thúc chuẩn độ ở a) pH = 5,0 và b) pH = 10,0.

Trường hợp a, ta áp dụng (2. 14):

$$A = -10^{-5} \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} = -0,0002 \text{ tức là } -0,02\%.$$

Trường hợp b, ta áp dụng (2.21):

$$A = 10^{-4} \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} = 0,0002 \text{ tức là } +0,2\%.$$

Thí dụ 2: Nếu chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1 M thì cần kết thúc trong khoảng pH nào để sai số chỉ thị không quá 0,1 %. Đối với sai số - 0,1 % tức là $S = -0,001$: nghĩa là lượng NaOH thêm vào chưa đủ. Áp dụng công thức (2.20), ta có:

$$\begin{aligned} -0,001 &= [H^+] \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} \\ [H^+] &= 5 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 4,3. \end{aligned}$$

Đối với sai số + 0,01%; tức là $S = +0,001$; nghĩa là lượng NaOH thêm vào dư:

Ta dùng (2.2 1):

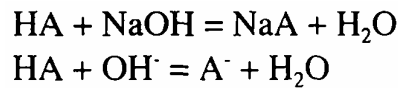
$$+ 0,001 = [OH^-] \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 5 \cdot 10^{-10} \rightarrow \text{pH} = 9,7.$$

Như vậy, muốn sai số chỉ thị không vượt quá 0,1 % ta phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH từ 4,3 và 9,7 hay nói cách khác là dùng các chất chỉ thị có pH nằm trong khoảng 4,3 - 9,7.

b. Chuẩn độ đơn ít yếu bằng bazơ mạnh

Phản ứng chuẩn độ:



Phương trình bảo toàn proton

$$[H^+] + [HA] - \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V} = [OH^-] - \frac{C \cdot V}{V_o + V}$$

Ta cũng đặt $F =$ và đưa F vào phương trình trên, ta được:

$$F - 1 = \frac{CV - C_o \cdot V_o}{C_o \cdot V_o} = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (2.22)$$

Phương trình trên là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$ nhưng trong các giai đoạn của quá trình chuẩn độ nó được đơn giản hóa.

Khi chưa chuẩn độ $F = 0$, $V = 0$ trong dung dịch Axít nồng độ C , ta bỏ qua nồng độ lớn OH^- , phương trình (2.22) được biến đổi thành:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot C_o}{K_a + [H^+]} \quad (2.23)$$

$$\text{Và nếu } [H^+] \gg K_a \text{ thì } [H^+]^2 = K_a \cdot C_a \quad (2.24)$$

Ta có công thức quen thuộc tính pH của dung dịch axit yếu và từ công thức đó dễ dàng suy ra: $\text{pH} = 0,5\text{p}K_a - 0,5\lg C_o$ (2.25)

- Sau khi thêm v ml NaOH vào nhưng còn xa điểm tương đương, thì $[H^+]$ và $[OH^-]$ thường nhỏ hơn $[Na^+]$ và $[A^-]$ nhiều nên có thể bỏ qua số hạng đó trong phương trình $\left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o}$, (2.20) trở thành:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (2.26)$$

Từ (2.26) suy ra được:

$$[H^+] = \frac{1-F}{F} \cdot K_a \quad (2.27)$$

Trong phương trình (2.27), $1 - F$ ứng với phần axit HA còn lại chưa được chuẩn độ, còn F ứng với phần axit đã được chuẩn độ để sinh ra bazơ A^- liên hợp với nó. Vì vậy, phương trình đó chính là phương trình tính pH của dung dịch đệm gồm axit HA và bazơ liên hợp A^- .

Tại điểm tương đương $F = 1$, ta có dung dịch A^- , nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và phương trình (2.22) trở thành:

$$\text{Hoặc} \quad \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = [OH^-] \frac{C_o + C}{C_o \cdot C}$$

$$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \frac{C_o + C}{C_o \cdot C}$$

Nếu axit không quá yếu thì $K_a \gg [H^+]$, nên ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh K_a và phương trình trên chỉ đơn giản thành:

$$[H^+]^2 = K_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_o + C}{C_o C}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_o + C}{C_o C}} \quad (2.28)$$

Đây chính là công thức tính pH của dung dịch A^- có thể kể đến sự pha loãng.

Sau và tương đối xa điểm tương đương $F > 1$ ta có dung dịch bảm yếu A^- và bazơ mạnh NaOH dư, nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và nếu:

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = [HA] \frac{V_o + V}{C_o V_o} \ll [OH^-] \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

tức là $[HA] \ll [OH^-]$ thì phương trình (2.22) chỉ còn là:

$$F - 1 = [OH^-] \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

hoặc

$$[OH^-] = (F - 1) \frac{C_o V_o}{V_o + V} \quad (2.29)$$

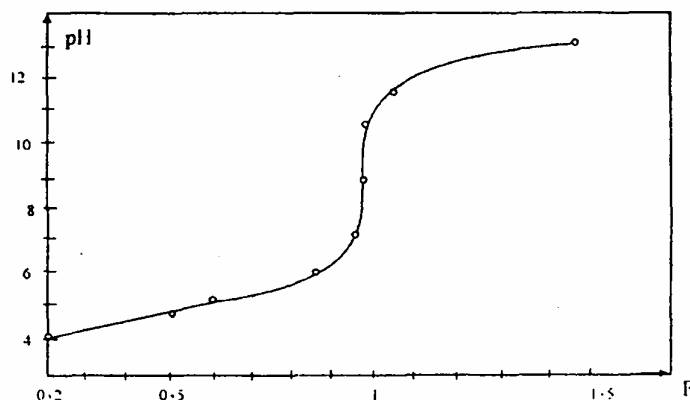
Ở vùng sát điểm tương đương ứng với $0,999 < F < 1,001$ chỉ bỏ qua được $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$ và K_a thương không bỏ qua được số hạng nào trong 2 số hạng

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \text{ và } [OH^-] \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

ta phải giải phương trình:

$$F - 1 = -\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} + \frac{K_{H_2O} V_o + V}{[H^+] C_o V_o} \quad (2.30)$$

| | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-----|------|-----|------|-------|------|-------|------|------|------|
| V(ml) | 0 | 20 | 50 | 90 | 99 | 99,9 | 100 | 100,1 | 101 | 110 | 150 |
| F | 0 | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 0,99 | 0,999 | 1,0 | 1,001 | 1,01 | 1,1 | 1,5 |
| pH | 2,88 | 3,4 | 4,75 | 5,8 | 6,8 | 7,8 | 8,74 | 9,7 | 10,7 | 11,6 | 12,5 |



Hình 2. Đường định phân CH_3COOH 0,1M bằng $NaOH$ 0,1M

Nhận xét về đường cong chuẩn độ trong trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh:

- Cũng giống như chuẩn độ đơn axit mạnh bằng bazơ mạnh, trước và sau điểm tương đương khi chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh pH ít biến đổi theo F nhưng ở sát điểm tương đương pH tăng đột ngột theo F tạo nên bước nhảy của đường định phân. Nếu cũng qui ước bước nhảy là pa ứng với sự chuẩn độ thừa và thiếu 0,1 % lượng axit thì trong trường hợp này bước nhảy ngắn hơn trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh (1,9 đơn vị pH so với 5,4 đơn vị pH).

- Khác với trường hợp chuẩn độ axit mạnh khi chuẩn độ axit yếu pH tại điểm tương đương không bằng 7,0 mà lớn hơn 7 vì sản phẩm của pa phản ứng chuẩn độ là bazơ yếu CH_3COONa .

- Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào cường độ axit. Axit càng yếu thì bước nhảy pH ở vùng điểm tương đương càng ngắn. Ta hãy giả sử chuẩn độ các dung dịch axit HA nồng độ 0,1 M bằng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0,1M. Các axit đó có pha lần lượt là 3, 4, 5, 7 và 9. Trong trường hợp này ta sẽ tính pH tại điểm tương đương và bước nhảy là giá trị ΔpH khi chuẩn độ thiếu và thừa 0,2%. Ta có bảng sau:

| Cường độ axit (pK_a) | pH tương đương | Bước nhảy pH | ΔpH |
|--------------------------|----------------|----------------|-------------|
| 3,0 | 7,85 | 5,7 ÷ 10,0 | 4,3 đv |
| 4,0 | 8,35 | 6,7 ÷ 10,0 | 3,3 đv |
| 5,0 | 8,70 | 7,7 ÷ 10,0 | 2,3 đv |
| 7,0 | 9,85 | 9,7 ÷ 10,3 | 0,43 đv |
| 9,0 | 10,85 | 10,84 ÷ 10,9 1 | 0,06 đv |

Qua các kết quả trên ta thấy, các dung dịch axit cùng nồng độ nhưng có pK_a khác nhau thì với axit càng yếu, tức có pK_a càng lớn thì pH tại điểm tương đương càng lớn hơn 7 nhiều và bước nhảy pa tại điểm đương đương càng ngắn. Khi pK_a bằng 9 thì thực tế không có bước nhảy. Đối với axit có pK_a bằng 7 bước nhảy pH chưa đạt được 0,5 đơn vị pH; nên khó chọn được chất chỉ thị để có thể phân biệt được sự đổi màu bằng mắt thường. Đối với axit có pK_a bằng 8 hoặc 9 thì không thể chuẩn độ được vì không thể chọn được chất chỉ thị.

- Bước nhảy của đường định phân còn phụ thuộc vào nồng độ của axit cần chuẩn độ và nồng độ của dung dịch chuẩn bazơ mạnh.

Ta hãy tính nước nhảy đường định phân khi chuẩn độ các dung dịch CH_3COOH $pK_a = 4,75$ có các nồng độ là 1,0; 0,1; 0,01; 0,001M bằng các dung dịch chuẩn NaOH cùng nồng độ. Trong trường hợp này giả sử bước nhảy ứng với $F - 1 = \pm 0,002$; tức là chuẩn độ thiếu và thừa 0,2% lượng axit cần chuẩn độ. Sau khi giải phương trình (a), ta được các kết quả sau:

| Nồng độ CH_3COOH và NaOH | pH bước nhảy | ΔpH |
|----------------------------|--------------|-------------|
| 100 M | 7,45 - 11,0 | 3,55 đv pH |
| 0,10 M | 7,45 - 10,0 | 2,55 đv pH |
| 0,01 M | 7,44 - 9,0 | 1,50 đv pH |
| 0,001 M | 7,37 - 7,8 | 0,43 đv pH |

Qua các ví dụ trên ta thấy bước nhảy càng ngắn nếu nồng độ axit càng nhỏ. Các dung dịch nồng độ nhỏ hơn 0,001M gần như không có bước nhảy, nên nếu chuẩn độ sẽ mắc sai số chỉ thị rất lớn hoặc không thể chọn được chất chỉ thị.

Phương trình tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh: Từ phương trình đường định phân ta rút ra phương trình tính sai số chất chỉ thị:

$$S = F_C - 1 = -\frac{[H^+]_c}{[H^+]_c + K_a} + \left([OH^-]_c - [H^+]_c \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.31)$$

Nên điểm cuối gần điểm tương đương thì:

$$S = F_C - 1 = -\frac{[H^+]_c}{[H^+]_c + K_a} + \left([OH^-]_c - [H^+]_c \right) \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C} \quad (2.32)$$

Tùy theo pT của chất chỉ thị, ta có thể đơn giản hóa được các phương trình trên hơn nữa.

Ví dụ 1: Tính sai số chỉ thị, khi chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,1 M bằng dung dịch NaOH 0,1M dùng các chất chỉ thị có pT bằng a) 4,0; b) 8,0; c) 9,0. Trước hết tính pH tại điểm tương đương theo (2.28)

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14} \cdot 10^{-4,75} \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1}} = 1,72 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,74$$

a) Trường hợp pH = 4:

Vì $[H^+] = 10^{-4}$ và $[OH^-] = 10^{-10}$ nên có thể bỏ qua số hạng thứ hai trong phương trình (2-31) để tính sai số:

$$S = \frac{-10^{-8}}{10^{-4,75} + 10^{-4}} = -0,85 \text{ tức là } -85\%.$$

Nghĩa là mắc sai số âm rất lớn: 85% lượng axit chưa được chuẩn độ.

b) Trường hợp pH = 8:

Ta kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương nên vẫn bỏ qua số hạng thứ 2 trong phương trình (2.31) để tính sai số:

$$S = \frac{-10^{-14}}{10^{-4,75} + 10^{-4}} = 10^{-3,25} = 0,00056$$

hoặc -0,056%. Sai số khá nhỏ vì chỉ còn 0,056% lượng axit chưa bị chuẩn độ.

c) Trường hợp pH = 9:

Ta kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương khi đã dư lượng nhỏ kiềm của dung dịch chuẩn. Trong trường hợp này ta bỏ qua số hạng thứ nhất trong phương trình (2.31) để tính S:

$$S = \frac{10^{-14} (0,1 + 0,1)}{10^{-9} \cdot 0,1 \times 0,1} = +0,0002 \text{ hoặc } +0,02\%.$$

Sai số rất nhỏ vì chỉ chuẩn độ thừa 0,02% lượng axit.

Ví dụ 2: tính sai số chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 10^{-3}M bằng dung dịch NaOH cùng nồng độ và kết thúc chuẩn độ khi $\text{pH} = 7,5$.

Áp dụng phương trình (2.28) để tính pH điểm tương đương:

$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_{H_2O} + 0,5\text{p}K_a - 0,5\lg \frac{2}{C_o} = 7 + 2,38 - 0,15 + 0,5\lg 0,001 = 7,73$$

Khi kết thúc chuẩn độ ở $\text{pH} = 7,5$ tức là sát trước điểm tương đương, ta tính sai số theo phương trình (2.32).

$$S = \frac{10^{-7,5}}{10^{-4,75} + 10^{-7,5}} + (10^{-0,5} - 10^{-7,5}) \frac{2}{0,001} = -0,0026$$

Tức là -0,26%. Sai số này chấp nhận được.

c) *Phương trình đường định phân bazơ yếu bằng axit mạnh:* Tất cả các lập luận đối với trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh cũng dùng cho trường hợp chuẩn độ đơn bazơ yếu bằng axit mạnh. Vì vậy, chỉ cần hoán vị H^+ cho OH^- và thay K_a bằng K_b trong phương trình (2.22) ta sẽ được phương trình đường định phân dung dịch đơn bazơ yếu bằng dung dịch đơn axit mạnh.

$$F - 1 = ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} - \frac{[\text{OH}^-]}{K_b + [\text{OH}^-]} \quad (2.33)$$

Phương trình có biểu thị $F - 1$ theo $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ và K_b . Nhưng ta cũng có thể thiết lập phương trình đường chuẩn độ theo cách tương tự và biểu thị $F - 1$ theo $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ và K_a là hằng số axit của axit yếu liên hợp với bazơ. Phương trình đó như sau:

$$F - 1 = ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} - \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (2.34)$$

Để vẽ đường định phân hoặc tính sai số chỉ thị ta có thể dùng phương trình (2.33) hoặc (2.34) đều đưa đến cùng một kết quả.

Cũng tương tự như đường định phân đơn axit yếu bằng đơn bazơ mạnh, đường định phân đơn bazơ yếu bằng đơn axit mạnh, thí dụ: chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch chuẩn HCl có những tính chất tương tự nhau. Đối với trường hợp này, pH ở điểm tương đương không phải là 7,0 mà nhỏ hơn 7 và phụ thuộc vào nồng độ dung dịch bazơ cần định phân vì dung dịch ở điểm tương đương là dung dịch đơn axit liên hợp với bazơ cần định phân. Đường định phân cũng có bước nhảy pH ở vùng điểm tương đương và bước nhảy này ngắn hơn bước nhảy của đường định

phân đơn axit mạnh. Bước nhảy dài hay ngắn còn phụ thuộc vào cường độ bazơ và nồng độ của nó, bazơ càng yếu thì bước nhảy càng ngắn, nồng độ bazơ cần định phân càng nhỏ bước nhảy cũng càng ngắn.

Ta hãy dùng phương trình (2.34) để tính pH tại điểm tương đương và pH bước nhảy (với qui ước chuẩn độ thiếu và thừa 0,2% lượng bazơ) khi chuẩn độ dung dịch NH₃ có nồng độ khác nhau 1 M; 0,1 M; 0,001 M bằng dung dịch HCl cùng nồng độ.

Tại điểm tương đương tức là khi $F = 1$, phương trình (2.34) được đơn giản hóa khi bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$, $K_a = K_{NH_4^+} = 10^{-9,25}$ cạnh $[H^+]$ và $C_0 = C$ nên khi đó trở thành $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$ và ta có:

$$F - 1 = 0, \text{ nên } \frac{2}{C_0} [H^+] = \frac{10^{-9,25}}{[H^+]} \text{ và } [H^+]^2 = \frac{1}{2} K_a C_0$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5\text{p}K_a + 0,5\lg 2 - 0,5\lg C_0 \\ &= 4,63 + 0,15 - 0,5 \lg C_0 = 4,78 - 0,5 \lg C_0 \end{aligned}$$

Khi giải phương trình (2.34) với $F - 1 = + 0,002$; tức là đầu bước nhảy ta có thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$ và $K_{NH_4^+}$ cạnh $[H^+]$ đồng thời thay $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = \frac{2}{C_0}$

- Khi giải phương trình (2.34) với $F - 1 = + 0,002$ tức là cuối bước nhảy khi đã dư 0,2% lượng axit cần để trung hòa NH₃ ta bỏ qua số hạng thứ 2 trong phương trình đó và đồng thời bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$ ở số hạng thứ nhất. Với sự đơn giản đó, sau khi giải ta được các kết quả sau:

| Nồng độ dung dịch NH ₃ (mol/l) | pH _{td} (F = 1) | pH bước nhảy (F - 1 = 0,002) |
|---|--------------------------|------------------------------|
| 1,00 | 4,78 | 6,55 - 3,00 |
| 0,10 | 5,28 | 6,55 - 4,00 |
| 0,01 | 5,78 | 6,56 - 5,00 |
| 0,001 | 6,28 | 7,16 - 5,97 |

Để tính sai số chỉ thị trước hết ta cũng tính pH tại điểm tác dụng để đơn giản hóa việc giải phương trình:

$$S = F - 1 = \left([H^+]_c - [OH^-]_c \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{K_a}{[H^+]_c + K_a}$$

Ví dụ: Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch NH₃ 0,1 M bằng dung dịch HCl 0,1M dùng chất chỉ thị có pT bằng a) 5; b) 4,0.

a) Trường hợp kết thúc chuẩn độ khi pH = 5. Ta tính pH tại điểm tương đương
 $pH_{td} = 4,78 - 0,5 \lg 0,1 = 5,28$

Khi pH = 5,0 tức là $[H^+] = 10^{-5}$ nên có thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$ và bỏ qua $K_{NH_4^+}$ cạnh $[H^+]$. Vì pH này gần pH tại điểm tương đương và vì $C = C_0$ nên thay

$$\frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} = \frac{2}{C_o}$$

$$S = \left(10^{-5} \cdot \frac{2}{0,1} \right) - \frac{10^{-9,25}}{10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4,25} = +1,44 \cdot 10^{-2} = +0,0144 \%$$

b) Trường hợp kết thúc chuẩn độ khi pH = 4,0. pH này tương đối xa pH điểm tương đương, nên ta bỏ qua số hạng thứ 2 trong phương trình tính sai số, bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$ trong số hạng thứ nhất.

$$S = 10^{-4} \cdot \frac{2}{0,1} = +2 \cdot 10^{-3} \text{ hoặc } +0,2\%$$

d. Đường định phân chuẩn độ đa axit bằng bazơ mạnh:

Ta hãy thiết lập đường định phân chuẩn độ dung dịch đa axit H_2A nồng độ mới là C_0 bằng dung dịch chuẩn ba mạnh NaOH nồng độ C .

Sự chuẩn độ này được tiến hành theo 2 nấc:



Trong trường hợp này ta cũng biểu thị mức độ chuẩn độ bằng đại lượng F với định nghĩa:

$$F = \frac{CV}{C_o \cdot V_o}$$

Tức là phần axit đã được chuẩn độ.

Khi chuẩn độ theo các nấc thứ nhất, tức là tiến hành chuẩn độ theo phản ứng (a) thì tại điểm tương đương thứ nhất, ta có $F = 1$. Khi chuẩn độ theo nấc thứ 2, tức là tiếp theo phản ứng (b), tại điểm tương đương thứ 2, ta có $F = 2$.

Trong trường hợp chuẩn độ đa axit này cũng có $F - 1$ là sai số khi chuẩn độ theo nấc thứ 1 và $F - 2$ là sai số chỉ thị theo nấc thứ 2.

Ta hãy thiết lập phương trình đường định phân theo nấc thứ nhất.

Ta viết phương trình bảo toàn proton xuất phát từ sản phẩm phản ứng (a), tức là từ HA^- & H_2O khi có mặt H_2A và đã thêm vào V ml NaOH.

$$[H^+] + [H_2A] - \frac{C_o.V_o}{V_o+V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_o+V} + [A^{2-}]$$

$$\frac{CV - C_o.V_o}{V_o+V} = [OH^-] - [H^+] + [A^{2-}] - [H_2A] = [OH^-] - [H^+] + \frac{C_o.V_o}{V_o+V} - \frac{K_1.K_2 - [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1.K_2}$$

Nhân 2 vế của phương trình trên với $\frac{V_o+V}{C_o.V_o}$ ta được:

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_o+V}{C_o.V_o} + \frac{K_1.K_2 - [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1.K_2} \quad (2.35)$$

Phương trình trên là phương trình bậc cao theo $[H^+]$ nhưng có thể được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Khi chưa chuẩn độ $V = 0, F = 0$. Ta bỏ qua được $[OH^-]$ và $[A^{2-}]$ cạnh $[H_2A]$ nên (2.35) được đơn giản hóa thành:

$$[H^+] = \frac{K_1.C_o}{H^+ + K_1} \quad (2.36)$$

Khi mới chuẩn độ còn xa điểm tương đương thứ nhất. $[H^+]$; $[OH^-]$ và $[A^{2-}]$ không đáng kể so với H_2A và HA^- , phương trình (2.35) được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{1-F}{F} \quad (2.37)$$

Như vậy, khi $K_1 \gg K_2$ và thường như vậy nên ta có thể coi H_2A như đơn axit yếu nồng độ C_o và có $K_4 = K_1$ và ta có phương trình tính pH của dung dịch đệm của hệ H_2A và HA .

Sát điểm tương đương thứ nhất (bước nhảy pH thứ nhất của đường định phân) ta thường bỏ qua được $[OH^-]$ và hai số hạng $[H^+]^2$ (tương ứng với phần H_2A rất nhỏ chưa được chuẩn độ) và K_1K_2 (tương ứng với lượng A^{2-} cũng rất nhỏ do HA^- phân ly ra) trong vế phải của (2.35) nên phương trình đó được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = - [H^+] \frac{V_o+V}{C_o.V_o} + \frac{K_1.K_2 - [H^+]^2}{K_1.[H^+]} \quad (2.38)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, khi $F - 1 = 0, C.V = C_o.V_o$, phương trình (2.38) trở thành :

$$[H^+] \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C} = \frac{K_1 \cdot K_2 - [H^+]^2}{K_1 \cdot [H^+]}$$

Biến đổi, chuyển về ta tính ra H^+ :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 \frac{C_0 C}{C_0 + C}}{K_1 + \frac{C_0 C}{C_0 + C}}} \quad (2.39)$$

Nếu $\frac{C_0 C}{C_0 + C}$ lớn hơn nhiều K, thì có thể bỏ qua K, trong mẫu số biểu thức trong căn của (2.39) và (2.39) trở thành:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (2.39')$$

Để lập phương trình đương định phân cho nấc thứ hai, ta viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ các sản phẩm của phương trình chuẩn độ nấc đó là A^{2-} và H_2O

$$\begin{aligned} [H^+] + [HA^-] + 2[H_2A] - 2\frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V} &= [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V} \\ \frac{CV - 2C_0 \cdot V_0}{V_0 + V} &= [OH^-] - [H^+] - [HA^-] - 2[H_2A] \\ &= [OH^-] - [H^+] - \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V} \left(\frac{K_1 [H^+ + 2[H^+]^2]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \right) \end{aligned}$$

Nhân 2 vế của phương trình trên với $\frac{V_0 + V}{C_0 \cdot V_0}$ ta được:

$$F - 2 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 \cdot V_0} - \frac{K_1 [H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (2.40)$$

Phương trình (2.40) trên cũng là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$ nhưng trong giai đoạn của quá trình chuẩn độ nó có thể đơn giản hóa. Khi đang chuẩn độ nấc thứ hai, còn xa điểm tương đương thứ 2 ta có thể bỏ qua được $[H^+]$, $[OH^-]$, $[A^{2-}]$ và $[H_2A]$ nên (2.40) được đơn giản hóa thành:

$$F - 2 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$$

và suy ra $[H^+] = K_2 \frac{2 - F}{1 - F} \quad (2.41)$

Phương trình (2.41) chính là phương trình tính pH của dung dịch hệ đệm HA và A²⁻ trong biểu thức (2.41), 2- F₁ ứng với nồng độ HA⁻ còn lại chưa bị trung hòa. Còn 1-F ứng với nồng độ phần HA⁻ bị trung hòa thành A²⁻. Ở sát điểm tương đương thứ 2 ta có thể bỏ qua được [OH⁻], [H₂A], [HA⁻] nên phương trình đường định phân còn là:

$$F - 2 = [OH^-] \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \quad (2.42)$$

Tại điểm tương đương thứ 2, F = 2, CV = 2C_o.V_o, $\frac{2C_o + C}{C} = \frac{V_o + V}{V_o}$ nên:

$$[OH^-] \frac{2C_o + C}{C \cdot C_o} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \quad (2.43)$$

Tùy theo giá trị của K₂ so với nồng độ ion H⁺ điểm tương đương (giá trị H⁺ thường lớn hơn 10⁻⁷) mà phương trình trên còn đơn giản hóa hơn nữa. Sau điểm tương đương ngoài bước nhảy khi dư OH⁻, ta bỏ qua sự thủy phân của A²⁻, tức là bỏ qua số hạng thứ hai về phải phương trình (2.35) nên phương trình chỉ còn:

$$F - 1 = [OH^-] \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} = \frac{10^{-14} \cdot V_o + V}{[H^+] \cdot C_o \cdot V_o} \quad (2.44)$$

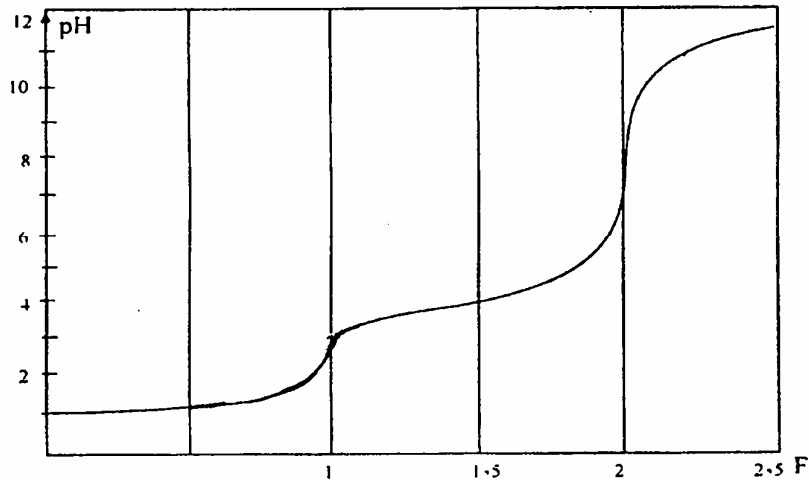
Ví dụ: vẽ đường định phân chuẩn độ dung dịch H₂C₂O₄ 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M, H₂C₂O₄ có pK₁ = 1,25 và pK₂ = 4,27.

Để vẽ đường phân định hãy tính pH khi F = 0,5; 0,9; 1,00; 1,1; 1,5; 1,996; 2,00 và 2,004; 2,5.

Áp dụng công thức trên đây, tính pH tại các điểm của đường định phân ta được các kết quả sau đây:

| | | | | | | | | | |
|----|------|-----|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| F | 0,5 | 0,9 | 1,00 | 1,10 | 1,50 | 1,996 | 2,00 | 2,004 | 2,5 |
| pH | 1,15 | 2,2 | 2,76 | 3,32 | 3,27 | 6,67 | 8,35 | 9,97 | 12,16 |

Nhận xét: axit oxalic có pK₁ khá nhỏ tức là K₁ khá lớn, K₁ và K₂ không lớn hơn nhau nhiều nên khi chuẩn độ bước nhảy ở điểm tương đương thứ nhất hầu như không có, chỉ có bước nhảy ở điểm tương đương thứ hai như khi chuẩn độ axit axetic cùng nồng độ. Vì vậy, khi chuẩn độ axit oxalic ta chỉ chuẩn độ theo nấc thứ 2 và có thể dùng các chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng pH từ 7,0 đến khoảng gần 10.

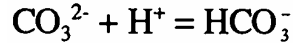


Hình 2.3. Đường định phân dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M.

e. Định phân đa bazơ bằng đơn axit mạnh:

Chúng ta xét trường hợp cụ thể: định phân dung dịch CO_3^{2-} một tia bazơ rất thường gặp trong thực tế. Ví dụ: phải chuẩn độ dung dịch (V_o ml) Na_2CO_3 nồng độ C_o bằng dung dịch chuẩn HCl nồng độ mới C . Phương trình đường định phân:

Chuẩn độ CO_3^{2-} theo nấc thứ nhất:



Để thiết lập phương trình đường định phân và phương trình sai số chỉ thị ta cũng viết phương trình bảo toàn proton xuất phát từ sản phẩm phản ứng là HCO_3^- và H_2O .

Ta cũng đặt $F = \frac{CV}{C_o V_o}$.

$$[H^+] - \frac{CV}{V_o + V} + [H_2CO_3] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V}$$

$$\frac{CV - C_o \cdot V_o}{V_o + V} = [H^+] - [OH^-] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}]$$

Nhân 2 vế của phương trình trên với $\frac{V_o + V}{C_o V_o}$,

$$\frac{CV - C_o \cdot V_o}{C_o V_o} = F - 1 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} + \frac{[H^+]^2 - K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (2-45)$$

Phương trình trên là phương trình tổng quát, nó cũng được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

- Khi chưa chuẩn độ $F = 0$, ta bỏ qua được $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$, $[H_2CO_3]$ cạnh $[CO_3^{2-}]$ nên (2.45) được đơn giản hóa thành:

$$\frac{[OH^-]}{C_o} = \frac{K_2}{[H^+] + K_2} \leftrightarrow \frac{10^{-14}}{C_o[H^+]} = \frac{K_2}{[H^+] + K_2}$$

Từ phương trình trên suy ra:

$$[H^+] = \frac{K_2 \cdot 10^{-14}}{C_o \cdot K_2 - 10^{-14}} \quad (2.46)$$

Tại vùng gần điểm tương đương, các giá trị $[H^+]$ và $[OH^-]$ không đáng kể so với $[HCO_3^-]$ và $[CO_3^{2-}]$ nên phương trình (2.45) được đơn giản hóa thành:

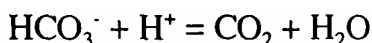
$$F - 1 = \frac{[H^+]^2 - K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot [H^+]} \quad (2.47)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, $F - 1 = 0$, phương trình (2.47) trở thành:

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \quad (2.48)$$

$$pH = 0,5 (pK_1 + pK_2) = 0,5(6,35 + 10,32) = 8,35.$$

Khi chuẩn độ tiếp tục theo nấc thứ hai:



Để thiết lập phương trình đường định phân ta cũng có thể viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ sản phẩm của phản ứng là $CO_2 + H_2O$ hoặc lấy phương trình $F - 1 - 1$, phương trình cuối cùng thu được:

$$F - 2 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} - \frac{K_1 [H^+] + 2 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (2.49)$$

Tại vùng sát điểm tương đương thứ 2 phương trình (2.49) được giản hóa thành:

$$F - 2 = [H^+] \frac{2C_o + C}{C_o C} - \frac{K_1}{[H^+] + K_1} \quad (2.50)$$

Ví dụ 1: Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1 M. Theo nấc thứ nhất khi dùng chất chỉ thị có $pT = 9$.

Áp dụng phương trình (2.47) để tính $F - 1$ tại điểm $pH = 9$ ta được $S = -0,0477$ tức là sai số bằng $-4,77\%$.

Ví dụ 2: Tính sai số chỉ thị khi dùng chất chỉ thị có $pT = 4$ để nhận ra điểm tương đương khi chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1M. Giả thiết là toàn bộ CO_2 còn lại trong dung dịch.

Để tính sai số ta dùng phương trình (2.50) để tính $F - 2$. Khi thay $[H^+] = 10^{-4}$, $C = C_o = 0,1$ vào ta tính được:

$$F - 2 = -0,00146 = -0,0015.$$

$$S = \frac{F-2}{2} = -0,00075 \text{ tức là sai số thiếu } 0,075\%.$$

Ví dụ 3: Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch HCl 0,05M vào 20 ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M để pH của dung dịch thu được bằng a) 9,0 và b) 5,0. (Giả sử khi pH bằng 5,0 toàn bộ khí CO_2 còn lại trong dung dịch.) c) khi pH = 5,0 đem đun sôi dung dịch để lượng CO_2 trong dung dịch không đáng kể thì pH của dung dịch bằng bao nhiêu và khi thêm tiếp HCl 0,1M thì cần thêm tiếp bao nhiêu ml HCl vào để pH của dung dịch = 4,0. Giả sử lúc này nồng độ CO_2 cũng không đáng kể.

a) Gọi thể tích dung dịch HCl cần thêm vào để pH của dung dịch thu được bằng 9,0 là V. Để tính V ta dùng phương trình (2.47):

$$F - 1 = \frac{CV}{C_o \cdot V_o} - 1 = \frac{[H^+]^2 - K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot [H^+]}$$

Thay $C_o = 0,1$; $[H^+] = 10^{-9}$; $K_1 = 10^{-6,35}$, $K_2 = 10^{-10,32}$, $C = 0,05$ vào phương trình trên, giải ra được $V = 38,09$ ml.

b) Cũng sử dụng phương trình trên và thay các đại lượng vào nhưng với $[H_+] = 10^{-5}$ rồi giải thì ta được $V = 78,48$ ml.

c) Nếu khi thêm HCl vào đến pH = 5, ta đun sôi dung dịch để loại CO_2 khỏi dung dịch thì pH của dung dịch là pH của HCO_3^- còn lại chưa được chuẩn độ hết theo nấc thứ hai. pH của dung dịch đó gần bằng 0,5 ($pK_1 + pK_2$) = 8,35, tức là pH lại tăng lên.

Sau khi đun sôi dung dịch ở pH bằng 5 nếu ta tiếp tục chuẩn độ và giả sử CO_2 vẫn không đáng kể, ví dụ do ta lắc mạnh dung dịch khi tiếp tục chuẩn độ thì có thể xem như chuẩn độ bazơ mạnh và ta dùng phương trình:

$$F - 2 = [H^+] \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o}$$

Thay $F = \frac{0,05V}{0,1 \times 20}$; $[H^+] = 10^{-4}$; $V_o = 20$ vào, ta giải được: $V = 80,20$ ml.

Vậy sau khi thêm HCl vào đến pH = 5, loại CO_2 , ta cần thêm tiếp vào 80,20 ml - 78,48 = 1,72 ml HCl 0,05 M thì pH = của dung dịch bằng 4,0.

g. *Định phân hỗn hợp axit và hỗn hợp bazơ.*

Trong thực tiễn ta thường gặp nhiều trường hợp phải xác định nồng độ từng axit hoặc từng bazơ trong các hỗn hợp của chúng. Có rất nhiều hỗn hợp axit hoặc bazơ nhưng không có nhiều trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt từng axit bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh hoặc chuẩn độ lần lượt từng bazơ bằng thị Fluorexein

vào dung dịch Clorua cần chuẩn độ thì trước điểm tương đương AgCl do hấp phụ ion Cl^- tích điện âm nên các hạt kết tủa không hấp phụ muón FInd^- của chất chỉ thị. Nhưng ngay sau điểm tương đương các hạt kết tủa AgCl do hấp phụ cation Ag^+ tích điện dương sẽ hấp phụ muón của chất chỉ thị nó biến dạng và đổi màu lục sang màu hồng. Chất chỉ thị này là một axit hữu cơ yếu có $\text{pK}_a = 8$ nên pH của dung dịch phân tích phải lớn hơn hay bằng 6,5. FInd^- phân ly ra đủ làm chất chỉ thị đổi màu rõ rệt nhưng pH của dung dịch phân tích không được vượt quá 10 vì kết tủa Ag_2O màu đen hình thành sẽ ngăn cản việc nhận ra điểm cuối. Nếu thay Fluorexein bằng eoxin (Tetrapromo - Fluorexein) là axit mạnh hơn Fluorexein thì có thể dùng chất chỉ thị này để chuẩn độ brommua, iodua và thioxianat tại những pH thấp hơn (pH = 2-4). Tuy vậy, ta không thể dùng eoxin làm chất chỉ thị để chuẩn độ clorua vì muón của chất chỉ thị này có thể đẩy Cl^- bị hấp thụ yếu hơn ra khỏi kết tủa ngay khi còn nhiều clorua trong dung dịch. Khi dùng các chất chỉ thị hấp phụ nồng độ các halogenua phải nằm trong khoảng 0,005 - 0,25M vì nếu dung dịch phân tích loãng quá thì sự chuyển màu của chất chỉ thị không rõ ràng nếu dung dịch khác đặc thì kết tủa bạc halogenua dễ vón cục ở gần điểm tương đương làm giảm hiệu ứng hấp phụ gây khó khăn cho sự chuyển màu của chất chỉ thị.

c) Phương pháp Volhard

Nhà hóa học người Đức Jacob Volhard đề nghị dùng dung dịch chứa ion Fe (III) làm chất chỉ thị để chuẩn độ lớn Ag^+ bằng dung dịch thioxianat SCN^- . Khi chuẩn độ hết bạc, ngay sau điểm tương đương lượng dư rất nhỏ ion SCN^- của dung dịch chuẩn tạo với ion Fe^{3+} một phức màu đỏ máu $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ làm trung dịch có màu hồng da cam trên kết tủa trắng AgSCN . Ưu điểm của phương pháp là tiến hành chuẩn độ được trong dung môi axit mạnh. Cần môi trường axit để chống sự thủy phân của ion Fe^{3+} . Phương pháp này được áp dụng để chuẩn độ ngược muón Cl^- và Br^- . Để xác định Cl^- người ta thêm vào dung dịch phân tích lượng dư dung dịch chuẩn AgNO_3 đã biết trước nồng độ. Lọc bỏ kết tủa AgCl rồi chuẩn độ lượng Ag^+ còn lại bằng dung dịch chuẩn thioxianat với chỉ thị là phen sắt hóa trị III. Để định phân bổ sau khi thêm lượng dư dung dịch chuẩn AgNO_3 không cần lọc bỏ kết tủa AgBr vì độ tan của AgBr nhỏ hơn độ tan của AgSCN mà kết tủa ngay trong dung dịch phân tích rồi chuẩn độ lượng lớn Ag^+ bằng dung dịch chuẩn SCN^- với chất chỉ thị sắt hóa trị III.

2.2.4. Phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử

Trong các phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử người ta thường tiến hành phản ứng chuẩn độ là phản ứng trao đổi electron giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxi hóa (hoặc khử) với dung dịch phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxi hóa). Để nhận ra

điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ người ta cũng dùng các chất chỉ thị.

$$C_o = C_{H_3PO_4} = \frac{[(V_2 - V_1)]C}{V_o}$$

Để tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ hỗn hợp các axit đa bazơ như trường hợp này, cách tốt nhất, ít bị nhầm lẫn khi tính toán là dựa vào thể tích dung dịch chuẩn ứng với điểm cuối và điểm tương đương.

Nếu gọi V_o và V_{td} là thể tích dung dịch chuẩn ứng với điểm cuối và điểm tương đương thì sai số (tương đối) chỉ thị là:

$$S = \frac{V_c - V_{td}}{V_{td}}$$

Ví dụ 1: Cần phải thêm bao nhiêu ml dung dịch chuẩn NaOH 0,05M vào 20 ml dung dịch hỗn hợp HCl 0,05M + H_3PO_4 0,1M để tính pH của dung dịch hỗn hợp thu được bằng a) 4,0 và b) 9,0. Từ đó tính sai số chỉ thị đối với mỗi chất HCl và H_3PO_4 khi chuẩn độ hỗn hợp của chúng bằng dung dịch NaOH 0,05M dùng chất chỉ thị có $pT = 4$, $pT = 9$ và tính nồng độ mỗi axit như trên đã trình bày.

Đặt V_o là thể tích dung dịch hỗn hợp hai axit (20ml), V_1 và V_2 là thể tích dung dịch thêm vào lần lượt để được pH = 4; pH = 9. C_o là nồng độ mới của dung dịch HCl (0,05M), C_o' là nồng độ mới của H_3PO_4 (0,1M) và C là nồng độ dung dịch chuẩn NaOH (0,05M).

a) Tính thể tích V_1 của dung dịch NaOH cần thêm vào để pH = 4, phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và $H_2PO_4^-$:

$$[H^+] - \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V_1} + [H_3PO_4] - \frac{C_o' \cdot V_o}{V_o + V_1} = [OH^-] - \frac{CV_1}{V_o + V_1} + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$$

Tại pH = 4 ta bỏ qua được $[OH^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$ trong phương trình trên, sau khi đơn giản hóa phương trình, thay các nồng độ cân bằng của chúng bằng các biểu thức theo K và $[H^+]$ đơn giản hóa bằng cách bỏ các số hạng bé bên cạnh các số hạng lớn, thay các giá trị bằng số của các đại lượng đó, giải phương trình ta tìm được $V_1 = 59,43$ ml.

b) Tính thể tích V_2 cần thêm vào để pH của hỗn hợp bằng 9,0: Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và HPO_4^{2-} :

$$[H^+] - \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V_2} + 2[H_3PO_4] - \frac{C_o' \cdot V_o}{V_o + V_2} + [H_2PO_4^-] = [OH^-] - \frac{CV_2}{V_o + V_2} + [PO_4^{3-}]$$

Khi pH = 9, ta có thể bỏ qua các giá trị nồng độ $[H^+]$, $[H_3PO_4]$, $[PO_4^{3-}]$ trong

phương trình trên. Giải phương trình đó, sau khi đã được đơn giản hóa các đại lượng nhỏ bên cạnh các đại lượng lớn ta được $V_2 = 99,37$ ml.

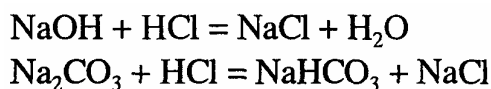
Như vậy nếu chuẩn độ H_3PO_4 theo một nấc dựa vào sự đổi màu của các chất chỉ thị có $pT = 4$, $pT = 9$ thì thể tích theo thực nghiệm là $V_o = 99,37 - 59,43 = 39,94$ ml. Theo đầu bài, vì nồng độ của $H_3PO_4 = 2$ lần nồng độ NaOH nên thể tích NaOH ứng với điểm tương đương khi chuẩn độ theo một nấc là $20 \times 2 = 40,00$ ml. Do đó sai số đối với H_3PO_4 là:

$$\%S = \frac{40,00 - 39,94}{40,00} \times 100 = -0,15\%$$

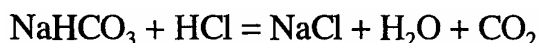
Thể tích ứng với điểm cuối khi chuẩn độ HCl là: $59,43 - 39,94 = 19,49$ (ml). Vì nồng độ của HCl và NaOH bằng nhau nên thể tích NaOH chuẩn độ HCl ứng với điểm tương đương là 20,00 ml. Sai số đối với nồng độ HCl là:

$$\%S = \frac{19,49 - 20,00}{20,00} \times 100 = -2,55\%$$

Trong phần trên (2.48) chúng ta biết rằng có thể chuẩn độ đa bazơ Na_2CO_3 bằng dung dịch chuẩn HCl dùng 2 chất chỉ thị là phenolphthalein (với điểm tương đương thứ nhất) và metyl da cam (với điểm tương đương thứ hai). Vì vậy, ta cũng có thể chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 bằng dung dịch chuẩn HCl, hai chất chỉ thị đó tương tự như chuẩn độ dung dịch hỗn hợp HCl + H_3PO_4 bằng dung dịch chuẩn NaOH đã trình bày trong phần trên. Khi phenolphthalein đổi màu ta đã chuẩn độ NaOH và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 .



Khi metyl da cam đổi màu, ta đã chuẩn độ Na_2CO_3 , theo nấc thứ 2:



Đặt thể tích dung dịch hỗn hợp hai bazơ trên là V_o , nồng độ dung dịch chuẩn HCl là C, thể tích dung dịch HCl khi phenolphthalein đổi màu là V_1 , khi metyl da cam đổi màu là V_2 , thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn độ một nấc của Na_2CO_3 là $V_2 - V_1$ (Các thể tích đó được tính từ điểm 0 của buret). Thể tích HCl chuẩn độ NaOH là $V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$. Do đó biểu thức tính nồng độ từng chất là:

$$C_{NaOH} = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot C}{V_o}, \quad C_{Na_2CO_3} = \frac{2(V_2 - V_1)C}{V_o}$$

Ví dụ 2: Cân thêm bao nhiêu ml dung dịch cho 0,05M vào 100ml dung dịch hỗn hợp NaOH 0,1M + $NaHCO_3$ 0,02M để pH của dung dịch hỗn hợp thu được

bằng a) 9,0 và b) 4,0. biết H_2CO_3 có $pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,3$.

Đặt thể tích dung dịch hai bazơ là V_o , nồng độ HCl là C , thể tích dung dịch chuẩn HCl thêm vào để pH đạt được 9,0 là V_1 , để đạt được pH = 4 là V_2 (V_1, V_2 tiêu được tính từ điểm của buret). Nồng độ của NaOH trong hỗn hợp là C_o , của Na_2CO_3 là C_o' .

a) Tính thể tích HCl cần thêm vào để pH = 9,0.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và HCO_3^- :

$$[H^+] - \frac{C.V_1}{V_o + V_1} + [H_2CO_3] = [OH^-] - \frac{C_o.V_o}{V_o + V} + [CO_3^{2-}] - \frac{C_o'.V_o}{V_o + V} \quad (a)$$

Khi $[H^+] = 10^{-9}$, ta bỏ qua được $[H^+]$, $[H_2CO_3]$, $[OH^-]$ dụng phương trình trên, nên nó chỉ còn:

$$-\frac{C.V_1}{V_o + V_1} = -\frac{C_o.V_o}{V_o + V_1} + [CO_3^{2-}] - \frac{C_o'.V_o}{V_o + V} \quad (a')$$

$$\text{Với: } [CO_3^{2-}] = \frac{C_o'.V_o}{V_o + V_1} \times \frac{K_2}{[H^+] + K_2}$$

Thay giá trị của các đại lượng vào các phương trình (a') giải ra ta tính được $V_1 = 238,1$ ml.

b) Tính thể tích V_2 bằng bao nhiêu ml để pH của dung dịch bằng 4,0.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và H_2CO_3 :

$$[H^+] - \frac{C.V_2}{V_o + V_2} = [OH^-] - \frac{C_o.V_o}{V_o + V} + [HCO_3^-] + 2\left([CO_3^{2-}] - \frac{C_o'.V_o}{V_o + V_2}\right) \quad (b)$$

Ở dung dịch $[H^+] = 10^{-4}$, thì phương trình (b) được đơn giản hóa khi bỏ qua $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ thành:

$$[H^+] - \frac{C.V_2}{V_o + V_2} = -\frac{C_o.V_o}{V_o + V_2} + \frac{C_o'.V_o}{V_o + V_2} \frac{K_1}{[H^+] + K_1} - 2\frac{C_o'.V_o}{V_o + V_2} \quad (b')$$

Sau khi thay các giá trị đã biết vào phương trình trên (b), giải ra ta được $V_2 = 279,64$ ml.

Như vậy thể tích HCl dùng để chuẩn độ 1 nấc của Na_2CO_3 là:

$$279,64 - 238,1 = 41,54 \text{ ml.}$$

$$\text{Nồng độ của dung dịch } Na_2CO_3 \text{ là } \frac{41,54 \times 0,05}{100} = 0,0208M$$

$$\text{Sai số là: } \%S = \frac{0,0208 - 0,02}{0,02} = 0,0385 \text{ hay } 3,85\%.$$

Thể tích dung dịch chuẩn HCl dùng để chuẩn độ NaOH là

$$238,1 - 41,5 = 196,56.$$

$$\text{Nồng độ của dung dịch NaOH là } \frac{196,56 \times 0,05}{100} = 0,09828M$$

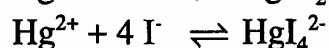
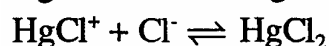
$$\text{sai số là: } \%S = \frac{0,09828 - 0,1}{0,1} = -0,0172 \text{ hay } -1,72\%.$$

Bằng phương pháp tương tự, chúng ta có thể chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH + Na₃PO₄ bằng dung dịch chuẩn HCl dùng hai chất chỉ thị là phenolphtalein (khi đã chuẩn độ toàn bộ NaOH và Na₃PO₄ thành Na₂HPO₄) và metyl da cam (khi chuẩn độ Na₂HPO₄ thành NaH₂PO₄).

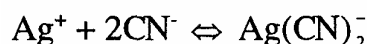
2.2.2. Phương pháp chuẩn độ tạo phức

Các phương pháp chuẩn độ tạo phức dựa trên phản ứng tạo phức của các chất. Trong phân tích thể tích, người ta thường dùng các phương pháp chuẩn độ tạo phức sau đây:

Phương pháp thủy ngân II. Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức bền giữa ion Hg²⁺ với các anion clorua, bromua, iodua và xianua. Thí dụ:



Phương pháp bạc: Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức của ion Ag⁺ và ion xianua.



Phương pháp complexon: Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức của các ion kim loại với nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon như đã nói trong chương 3 ở trên.

Complexon là những dẫn xuất của axit aminopolycacboxylic. Trong số các thuốc thử đó thì complexon III (muối đinatri của axit etylendiamin - tetraaxetic) là hợp chất được sử dụng phổ biến nhất. Các complexon nói chung và complexon m nói riêng tạo phức bền với hàng chục ion kim loại. Các phản ứng tạo phức này thỏa mãn các điều kiện của các phản ứng dùng trong phân tích, do đó, ngày nay phương pháp complexon là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phân tích thể tích. Trong chương này chúng ta đề cập chủ yếu đến phương pháp chuẩn độ này.

Ở phần này chúng ta xét phương pháp chuẩn độ dùng dung dịch complexon III làm dung dịch chuẩn.

2.2.2.1. Chất chỉ thị trong phương pháp complexon

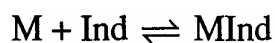
Để xác định điểm tương đương của phương pháp chuẩn độ complexon, người ta dùng một số loại chất chỉ thị, loại chất chỉ thị được sử dụng nhiều nhất (có tới hàng chục chất khác nhau) được gọi là chất chỉ thị màu kim loại. Ở đây chúng ta chỉ xét loại chất này.

Các chất chỉ thị màu kim loại là những chất màu hữu cơ có khả năng tạo với các ion kim loại phức càng cua có màu và trong những điều kiện xác định màu của phức đó khác với màu của chất chỉ thị tự do. Các chất chỉ thị màu kim loại thường là những axit hữu cơ yếu hoặc bazơ yếu, phân tử của chúng chứa những nhóm mang màu và trợ màu nên cũng là những chất chỉ thị pH. Do đặc điểm kể trên màu của chất chỉ thị loại này biến đổi theo pM ($pM = -\lg[Mn^{+}]$) và theo pH của dung dịch.

Khi chọn chất chỉ thị cho sự chuẩn độ một ion kim loại nào đó bằng phương pháp complexon, người ta phải chọn pH thích hợp (bằng cách dùng các dung dịch đệm thích hợp) để phản ứng tạo complexon kim loại xảy ra hoàn toàn, chất chỉ thị tự do và phức của chất chỉ thị với ion kim loại phải có màu khác nhau, dễ phân biệt và sự đổi màu của chất chỉ thị phải xảy ra ở rất gần điểm tương đương, độ bền của phức giữa kim loại với Complexon bền hơn với chỉ thị.

Khoảng đổi màu của chất chỉ thị màu kim loại là khoảng tìm trong đó có thể xảy ra sự biến đổi màu của chất chỉ thị.

Giả sử Ind là dạng của chất chỉ thị tạo với ion kim loại phức màu. Dựa vào cân bằng:



ta có thể tính được khoảng đổi màu của chất chỉ thị (ở đây để đơn giản hóa trong cân bằng trên ta không viết điện tích của các ion). Thí dụ, xét trường hợp của ion Mg^{2+} và chất chỉ thị Eriocrom đen T (thường được viết tắt ET - 00).

ET - 00 là đa axit yếu, ta ký hiệu H_3Ind , anion Ind^{3-} có màu da cam, tạo ion Mg^{2+} phức chất có màu đỏ:



Hằng số không bền của phức đó:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}^{3-}]}{[\text{MgInd}^-]} = 10^{-7} \quad (2.51)$$

Ion Ind^{3-} còn phản ứng với ion H^+ tạo thành những dạng axit có màu khác nhau:



Đặt Ind' là nồng độ của các dạng của chất chỉ thị không liên kết với ion kim loại dung dịch, tức là:

$$[\text{Ind}'] = [\text{Ind}^{3-}] + [\text{HInd}^{2-}] + [\text{H}_2\text{Ind}^-] \quad (2.52)$$

Hằng số không bền điều kiện của phức giữa Mg^{2+} và ET- 00 là:

$$K' = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}']}{[\text{MgInd}^-]} \quad (2.53)$$

Từ biểu thức các hằng số cân bằng (b) và (c), ta suy ra:

$$\begin{aligned} [\text{Ind}'] &= [\text{Ind}^{3-}] + \frac{[\text{Ind}^{3-}][\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{Ind}^{3-}][\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_2} \\ &= [\text{Ind}^{3-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_2} \right) = [\text{Ind}^{3-}] \alpha_{\text{Ind}(\text{H})} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Từ (2.53) và (2.54), suy ra:

$$K' = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}^{3-}]}{[\text{MgInd}^-]} \alpha_{\text{Ind}(\text{H})} = K \alpha_{\text{Ind}(\text{H})} \quad (2.55)$$

$$\text{và } [\text{Mg}^{2+}] = K' \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}']} \quad (2.56)$$

$$\text{pMg} = -\lg[\text{Mg}^{2+}] = \text{pK}' - \lg \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}']}$$

$$\text{pMg} = \text{pK}' - \lg \alpha_{\text{Ind}(\text{H})} - \lg \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}^{3-}]} \quad (2.56a)$$

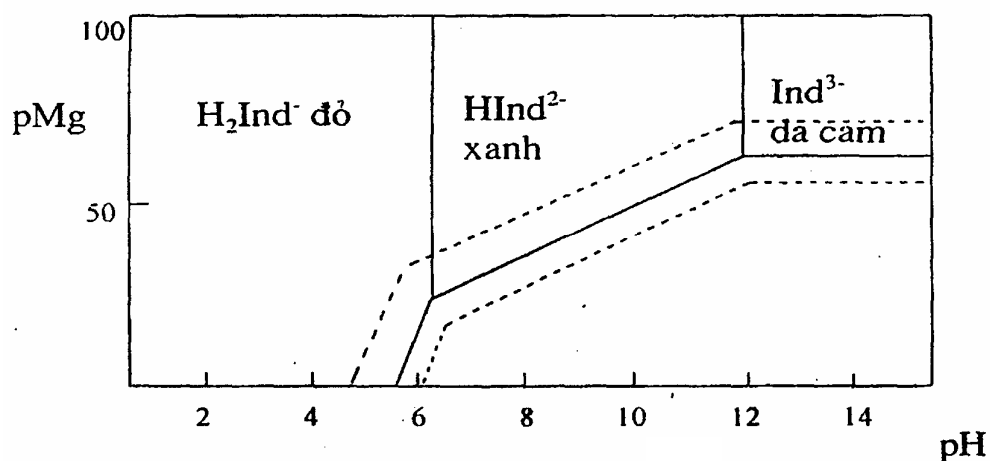
Như vậy ứng với mỗi giá trị của từng, tại pH xác định, tỉ số $[\text{MgInd}^-]/[\text{Ind}^{3-}]$ có giá trị xác định. Màu sắc của dung dịch phụ thuộc vào tỉ số đó. Ta phân biệt màu của một trong hai dạng khi nồng độ của nó lớn hơn dạng kia một số lần (thông thường khoảng 10 lần). Và trong trường hợp này khoảng đổi màu của chất chỉ thị là $\text{pK} \pm 1$, khi $\text{pM} \geq \text{pK} + 1$ dung dịch có màu của chất chỉ thị tự do khi $\text{pM} \leq \text{pK} - 1$ dung dịch có màu của phức MgInd . Màu sắc của chất chỉ thị tự do còn phụ thuộc

vào pH của dung dịch, khi $pH < pK_2$ chất chỉ thị tồn tại trong dung dịch chủ yếu dưới dạng H_2Ind màu đỏ. Khi $pK_2 < pH < pK_3$ chất chỉ thị tồn tại chủ yếu trong dung dịch dưới dạng $HInd^{2-}$ màu xanh và khi $pH > pK_3$ chất chỉ thị trong dung dịch tồn tại chủ yếu dưới dạng Ind^{3-} màu da cam.

Dựa vào phương trình (2.56) ta có thể vẽ được giản đồ sự phụ thuộc của khoảng đổi màu của chất chỉ thị vào pH của dung dịch. Trên hình 2.4 là giản đồ đó đối với trường hợp ET - 00 - Mg^{2+} .

Cũng như trong phương pháp trung hòa để chọn chất chỉ thị thích hợp cho sự chuẩn độ một ion kim loại nào đó, trong phương pháp complexon người ta cũng dựa vào đường định phân hoặc việc tính sai số chỉ thị.

Trên hình 2.4 là giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc khoảng đổi màu của ET - 00 đối với ion Mg^{2+} và pH của dung dịch. Dựa vào đồ thị này và đường định phân khi chuẩn độ magiê ta thấy được việc chọn điều kiện như thế nào (chọn pH dung dịch như thế nào) để khoảng đổi màu nằm trong bước nhảy của đường định phân.



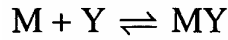
Hình 2.4. Khoảng đổi màu của ET-00 phụ thuộc vào pH dung dịch

2.2.2.2. Đường định phân trong phương pháp complexon

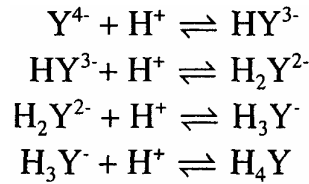
Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch muối kim loại có nồng độ mới là C_0 bằng dung dịch complexon III có nồng độ mới là C . Đường định phân là đường biểu diễn sự biến thiên của phi theo phần chuẩn độ F , $pM = f(F)$ trong đó cũng như ở các chương trước, $pM = -\lg[M]$ và $F = CV/C_0V_0$ là mức độ lượng ion kim loại đã được chuẩn độ hay là phần lớn kim loại đã tạo phức với complexon. Ta hãy thiết lập phương trình của đường định phân.

Trong quá trình chuẩn độ trong dung dịch có các cân bằng sau:

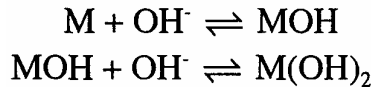
- Cân bằng tạo phức giữa Y^{4-} và ion M^{n+} (để đơn giản ta không viết điện tích của các ion):



- Các cân bằng của 4 nấc phân ly của axit H_4Y :



- Các cân bằng tạo phức phụ của M^{n+} với các ion khác có trong dung dịch như với ion OH^- hoặc là một thành phần của dung dịch đệm (NH_3).



Gọi $[M']$ và $[Y']$ là tổng các nồng độ cân bằng của các dạng của ion kim loại M và của EDTA trừ phức MY giữa M và Y. Để tính $[M']$ theo F ta dùng các phương trình sau:

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

$$[M'] + [MY] = \frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V} \quad (b)$$

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

$$\text{Lấy (c) - (b), ta có } [Y'] - [M'] = \frac{CV - C_o \cdot V_o}{V_o + V} \quad (d)$$

Đưa $F = \frac{CV}{C_o \cdot V_o}$ vào (d) bằng cách nhân 2 vế của (d) với $\frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o}$.

ta được: $([Y'] - [M']) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} = F - 1$ hoặc:

$$\left(\frac{\frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V} - [M']}{\beta' [M']} - [M'] \right) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} = F - 1 \quad (2.57)$$

Phương trình (2.57) là phương trình đường định phân khi chuẩn độ lớn kim loại M bằng dung dịch chuẩn EDTA. Bằng phương trình đó ta có thể tính chính xác M' theo F từ đó suy ra theo công thức:

$$[M] = \frac{[M']}{\alpha_M}$$

rồi từ các giá trị của F và $[M]$ tương ứng ta vẽ đường định phân. Phương trình đó là

phương trình bậc 2, nhưng nó có thể được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ:

- Trước và tương đối xa điểm tương đương, nếu β' khá lớn. $[Y']$ sẽ không đáng kể cạnh $[M']$, phương trình (2.57) được đơn giản hóa thành:

$$\begin{aligned} [M'] \frac{V_o + V}{C_o V_o} &= 1 - F \\ [M'] &= (1 - F) \frac{V_o + V}{C_o V_o} \end{aligned} \quad (2.58)$$

- Tại điểm tương đương $F = 1$, vậy: $[Y'] = [M']$ hoặc:

$$\frac{C_o V_o - [M']}{V_o + V} = \beta' [M']$$

$[M']$ rất nhỏ so với $\frac{C_o V_o}{V_o + V}$, nên có thể bỏ qua, vậy:

$$[M'] = \sqrt{\frac{C_o V_o}{(V_o + V) \beta'}} \quad (2.59)$$

- Sau và tương đối xa điểm tương đương $[M']$ không đáng kể so với $[Y']$ vì khi đó có dư complexon trong dung dịch, nên:

$$[Y'] \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1$$

Hoặc:
$$\frac{C_o V_o - [M']}{\beta' [M']} \cdot \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1$$

Vì M' rất nhỏ so với $\frac{C_o V_o}{V_o + V}$ phương trình trên được đơn giản hóa thành

$$\frac{1}{\beta' [M']} = F - 1 \text{ hoặc } [M'] = \frac{1}{\beta' (F - 1)} \quad (2.60)$$

Ngay sát trước và sau điểm tương đương khi $0,999 \leq F \leq 1,001$; thì $[M']$ và $[Y']$ xấp xỉ nhau, nên phải dùng phương trình đầy đủ (2.57). Trong trường hợp này có thể không kể $[M']$ so với $\frac{C_o V_o}{V_o + V}$, nên ta có:

$$\frac{1}{\beta' [M']} - [M'] \cdot \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1 \quad (2.61)$$

Cách tính β' xin xem các chương trước.

Thí dụ: vẽ đường định phân khi chuẩn độ 100 ml dung dịch muối Mg^{2+} 0,01M được đệm bằng hỗn hợp đệm $NH_3 + NH_4Cl$ để giữ pH = 10 bằng dung dịch EDTA

0,01M. Phức Mg^{2+} với EDTA có $\beta = 10^{8,7}$.

Trong dung dịch này có ion Mg^{2+} thực tế chỉ tạo phức với EDTA do đó hằng số bền điều kiện của phức là:

$$\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y']} = \beta_{MgY} \frac{1}{\alpha_{Y(H)}}$$

trong đó: $\beta_{MgY} = 10^{8,7}$ và

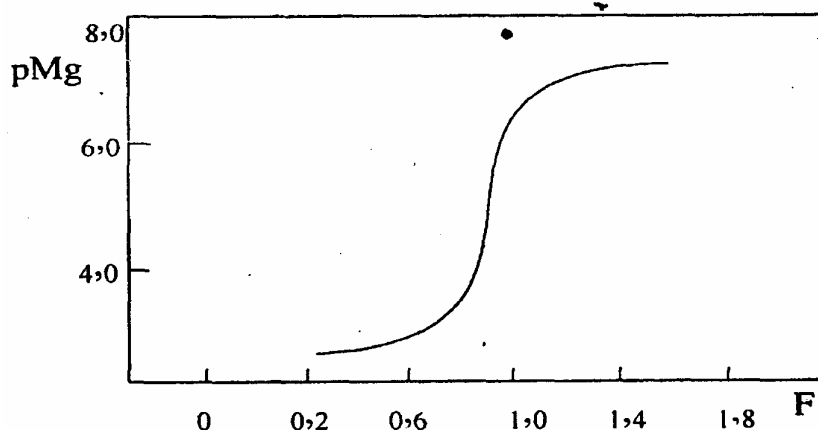
$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$$

Thay $[H^+] = 10^{-10}$ vào biểu thức trên ta được $\alpha_{Y(H)} = 10^{0,45}$. Từ đó tính được $\beta' = 10^{8,25}$. Áp dụng các công thức từ (2.58) đến (2.61) để tính phía ta được các kết quả sau:

| Thể tích EDTA (ml) | F | Mg ²⁺ | pMg | V (ml) | F | Mg ²⁺ | pMg |
|--------------------|-------|------------------|------|--------|-------|------------------|------|
| 25,00 | 0,25 | $10^{-2,2}$ | 2,2 | 100,10 | 1,001 | $10^{-5,10}$ | 5,10 |
| 50,00 | 0,50 | $10^{-2,48}$ | 2,48 | 101,00 | 1,01 | $10^{-5,7}$ | 5,70 |
| 75,00 | 0,75 | $10^{-2,85}$ | 2,85 | 110,00 | 1,10 | $10^{-6,7}$ | 6,70 |
| 90,00 | 0,90 | $10^{-3,28}$ | 3,28 | 125,00 | 1,25 | $10^{-7,10}$ | 7,10 |
| 99,00 | 0,99 | $10^{-4,30}$ | 4,30 | 150,00 | 1,50 | $10^{-7,40}$ | 7,40 |
| 99,90 | 0,999 | $10^{-4,95}$ | 4,94 | | | | |
| 100,00 | 1,00 | $10^{-5,00}$ | 5,00 | | | | |

Hình 2.5. là đường định phân vẽ theo các số liệu của bảng trên.

Qua đường định phân chúng ta thấy rằng trước và sau điểm tương đương pMg tăng chậm nhưng ở vùng điểm tương đương tung tăng nhanh tạo nên bước nhảy ở điểm tương đương trên đường định phân. khi F tăng từ 0,99 – 1,00 và từ 1,00-1,01, tức là 1 % thì pMg 0,7 đơn vị. Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào nồng độ dung dịch chuẩn EDTA và hằng số bền điều kiện của phức giữa EDTA và ion kim loại. Khi các đại lượng đó càng lớn thì bước nhảy của đường định phân càng dài.



Hình 2.5. Đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Mg^{2+} 0,01M

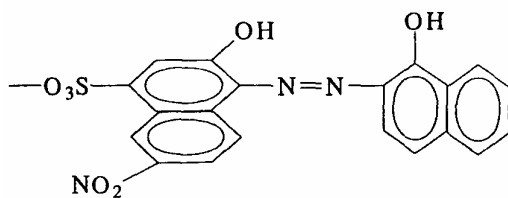
Thí dụ: Nếu quy ước bước nhảy là hiệu pMg khi F tăng từ 0,99 - 1,01 thì bước nhảy khi chuẩn độ Mg^{2+} 0,01M ở pH bằng 10 bằng dung dịch EDTA cùng nồng độ là 1,4 đơn vị pMg, bước nhảy khi chuẩn độ dung dịch 0,1M cũng ở pH đó bằng dung dịch EDTA cùng nồng độ là 2,4 đơn vị pMg. Hằng số bền điều kiện phụ thuộc vào pH của dung dịch. Thí dụ đối với ion Mg^{2+} khi tăng pH nếu hằng số bền điều kiện càng lớn thì bước nhảy càng dài. Dựa vào đường định phân và giản đồ đổi màu của chất chỉ thị đó cho việc chuẩn độ một tôn kim loại bằng EDTA. Thí dụ theo giản đồ 24 tại pH bằng 10 chất chỉ thị ET - 00 đổi màu trong khoảng từ 4,3 - 5,7; khoảng đó nằm trong bước nhảy của đường định phân của các dung dịch Mg (II) 0,1 M và 0,01 M bằng dung dịch chuẩn EDTA cùng nồng độ.

2.2.2.3. Một số chất chỉ thị quan trọng dùng trong các phương pháp chuẩn độ complexon

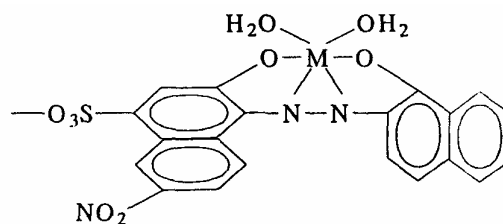
Ngày nay người ta đã tổng hợp được hàng chục thuốc thử hữu cơ làm chất chỉ thị màu kim loại trong chuẩn độ complexon. Sau đây là một số chất chỉ thị quan trọng nhất được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm phân tích vì số lượng các chất chỉ thị rất nhiều, nên tính phổ biến của các phương pháp chuẩn độ complexon ngày càng được mở rộng và người ta nói các phương pháp chuẩn độ complexon là hạt nhân của phân tích thể tích hiện đại.

Eriocrom đen T (ET- 00)

Đó là muối natri của axit (1-oxi -2 -naphtylazo)-6-nitro-2-naphtol-4- sunfonic. Công thức cấu tạo của chất chỉ thị là:



Công thức của ET - 00



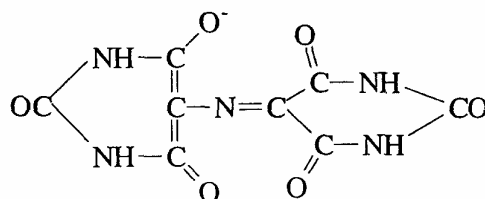
Công thức phức MInd

ET - 00 là chất màu, chất chỉ thị tự do có màu khác nhau phụ thuộc pH của dung dịch hòa tan nó. Chất chỉ thị là đa axit H_3Ind . Khi $pH = 6$ chất chỉ thị có màu đỏ nho, trong dung dịch có pH nằm trong khoảng 7 - 11 nó có màu xanh biếc, khi $pH = 11,5$ nó có màu đỏ da cam. Vì H_3Ind có $pK_1 = 6,3$; $pK_2 = 11,5$.

ET - 00 tạo phức đỏ hoặc hồng với các ion kim loại Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} thường được dùng để chuẩn độ trực tiếp các ion đó trong môi trường có $pH = 10$ dùng hỗn hợp đệm $NH_3 - NH_4^+$. Ngoài ra nó còn được dùng để định phân gián tiếp các ion kim loại khác như định phân Ni^{2+} , Pb^{2+} bằng phương pháp chuẩn độ ngược với muối Zn^{2+} ($pH = 10$), chuẩn độ Ca^{2+} ở $pH = 10$ bằng cách thêm phức MgY^{2-} vào.

Murexit

Murexit là muối amoni của axit pupuric $C_8H_5O_6N_5$. Trong môi trường axit mạnh anion H_4Ind^- có công thức cấu tạo như sau:



Anion H_4Ind^- của Murexit trong dung dịch axit mạnh, axit pupuric là đa axit có $pK_1 = 0$, $pK_2 = 9,2$, và $pK_3 = 10,9$. Nên màu của các dạng của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Trong dung dịch nước có $pH < pK_2$ chất chỉ thị có màu đỏ tím, trong khoảng pH từ $pK_2 - pK_3$ có màu tím hoa cà và khi $pH = pK_3$ chất chỉ thị có màu xanh tím.

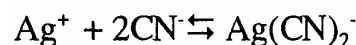
Murexit tạo phức với các ion kim loại sau: với Ca^{2+} khi $pH = 12$ phức màu đỏ; với Co^{2+} , Cu^{2+} và Ni^{2+} khi pH trong khoảng 7 - 9 (dung dịch đệm amoniac) phức có màu da cam; với ion Ag^+ trong dung dịch đệm NH_3 $pH = 10 - 11,5$ phức có màu đỏ.

Murexit là chất chỉ thị tốt cho việc chuẩn độ trực tiếp các ion Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} và Ag^+ .

2.2.2.4. Phương pháp bạc. Chuẩn độ xianua

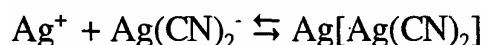
Trong phương pháp tạo phức này người ta chuẩn độ dung dịch xianua bằng dung dịch chuẩn bạc thuật.

Trong quá trình chuẩn độ, trước điểm tương đương, trong dung dịch có dư các ion CN^- nên xảy ra các phản ứng tạo phức:



Hằng số bền tổng cộng của phức đó $\beta_{1,2} = 10^{20,9}$

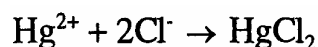
Sau đó Ag^+ kết tủa với ion phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



Kết tủa trên có tích số tan $T = 10^{-14,2}$. phức, giữa Ag^+ và OH^- kém bền so với phức giữa Ag^+ và O^- . Sự thủy phân của CN^- có thể bỏ qua, nên trong quá trình chuẩn độ trong dung dịch chủ yếu chỉ xảy ra 2 phản ứng (a) và (b). Sự xuất hiện kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ làm gục dung dịch có thể dùng làm dấu hiệu chỉ thị kết thúc chuẩn độ lớn CN^- bằng dung dịch chuẩn Ag^+ theo phản ứng (a). Chúng ta có thể tính sai số khi kết thúc chuẩn độ tại thời điểm kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mới xuất hiện dựa vào các cân bằng (a), (b) và các hằng số tương ứng.

2.2.2.5. Phương pháp thủy ngân, chuẩn độ các halogenua

Ion Cl^- tạo phức khá bền với ion Hg^{2+} ($\beta_1 = 5,5 \cdot 10^6$, $\beta_2 = 3 \cdot 10^6$). Do đó nếu chuẩn độ dung dịch clorua bằng dung dịch Hg^{2+} (dùng thuật) thủy phân II) thì trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng:



Để nhận biết điểm tương đương người ta dùng chất chỉ thị là điphenyl - cacbazol. Chất đó tạo với Hg^{2+} phức có màu xanh tím. Ngay sau điểm tương đương ion Hg^{2+} của trung dịch chuẩn sẽ tạo phức màu với chất chỉ thị đó. Khi dùng oiphenylcacbazol thì pH của dung dịch phải trong khoảng 1,5 - 2,0. Người ta có thể dùng chất chỉ thị khác điphenylcacbazon, trong trường hợp này pH của dung dịch phải trong khoảng 2,0 - 3,5 vì chỉ những pH đó ion Hg^{2+} của dung dịch mới tạo phức màu với chất chỉ thị, phương pháp thủy ngân còn dùng để chuẩn độ các halogenua khác như bromua, iodua và cả xianua và thioxianat. Tuy nhiên phương pháp này không có nhiều ưu điểm như phương pháp kết tủa dùng dung dịch chuẩn bạc nitrat nên ở đây chúng ta không xét tới.

2.2.3. Chuẩn độ kết tủa

2.2.3.1. Nguyên tắc chung của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên việc sử dụng các phản ứng tạo thành các hợp chất khó tan (kết tủa). Các phản ứng kết tủa được sử dụng phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

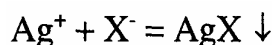
- Kết tủa được tạo thành trong phản ứng chuẩn độ phải thực tế không tan, tức là phản ứng phải hoàn toàn và theo một tỉ lệ lượng xác định.

- Tốc độ tạo thành kết tủa phải đủ lớn, tức là không tạo thành dung dịch quá bão hòa.

- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là ảnh hưởng của các quá trình cộng kết, hấp phụ, kết tủa theo phải không đáng kể.

- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương. Tuy số lượng các phản ứng kết tủa rất nhiều nhưng thường không thỏa mãn các yêu cầu trên nên đa số các phản ứng đó chỉ được áp dụng trong phân tích định tính còn rất ít được áp dụng trong phân tích định lượng. Trong thực tế phân tích, người ta thường chỉ dùng các phương pháp chuẩn độ kết tủa sau:

- Phương pháp bạc, trong đó dùng dung dịch chuẩn AgNO_3 để chuẩn độ các ion halogenua Cl^- , Br^- , I^- và thioxianat SCN^-



Ngoài ra còn dùng phương pháp kết tủa tạo thành các muối ít tan của Hg (I) như Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 và phản ứng tạo thành kết tủa $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nhưng ở đây chúng ta chỉ xét đến phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa có nhiều ứng dụng thực tiễn.

2.2.3.2. Phương trình đường chuẩn độ các halogenua

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch chứa anion halogenua X^- nồng độ C_0 (mol/lit) bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 nồng độ C (mol/lit).

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Khi thêm vào dung dịch phân tích V ml dung dịch chuẩn để (1) xảy ra thì các ion Ag^+ và X^- có nồng độ cân bằng liên hệ với nhau bằng các hệ thức sau:

$$[\text{Ag}^+][\text{X}^-] = T_{\text{AgX}} \quad (1)$$

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

$$[\text{Ag}^+] + U = \frac{C \cdot V}{V_0 + V} \quad (3)$$

Trong đó, U là số mol kết tủa ứng với 1 lít dung dịch.

Đặt $F = \frac{C.V}{C_o.V_o}$ tức là phần lượng anion X^- đã được chuẩn độ rồi lấy (3) trừ đi (2) và nhân 2 vế của phương trình nhận được với $\frac{C_o.V_o}{V_o+V}$ ta được:

$$\frac{C.V - C_o.V_o}{C_o.V_o} = F - 1 = ([Ag^+] - [X^-]) \frac{V_o + V}{C_o.V_o} \quad (2.62)$$

hoặc
$$F - 1 = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \right) \frac{V_o + V}{C_o.V_o} \quad (2.63)$$

Các phương trình (2.62) và (2.63) trên dùng để vẽ đường định phân tức là đường biểu diễn sự phụ thuộc của pAg (tức là $-\lg [Ag^+]$ hoặc pX tức là $-\lg [X^-]$ theo V hoặc theo F). Các phương trình đó là phương trình bậc 2 của $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$ nhưng chúng sẽ được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Trước và xa điểm tương đương $[Ag^+]$ rất nhỏ so với $[X^-]$ có thể coi như không đáng kể. Nên (2.62) được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = -[X^-] \frac{V_o + V}{C_o.V_o}$$

$$F - 1 = -\frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \cdot \frac{V_o + V}{C_o.V_o}$$

hoặc

$$[Ag^+] = -\frac{T_{AgX}}{(F-1)} \cdot \frac{V_o + V}{C_o.V_o} \quad (2.64)$$

Tại điểm tác dụng, tức là khi $CV = C_oV_o$, $F - 1$, ta có:

$$[Ag^+] = [X^-] = -\frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \quad (2.65)$$

Sau và tương đối xa điểm tương đương khi dư Ag^+ , X^- rất nhỏ coi như không đáng kể, nên ta có:

$$F - 1 = [Ag^+] \frac{V_o + V}{C_o.V_o}$$

$$[Ag^+] = (F - 1) \cdot \frac{C_o.V_o}{V_o + V} \quad (2.66)$$

Rất sát điểm tương đương ta không bỏ qua được $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$ nên phải giải phương trình (2.62) hoặc (2.63).

Ví dụ: vẽ đường định phân chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl 0,1M bằng dung

dịch chuẩn AgNO_3 0,1M.

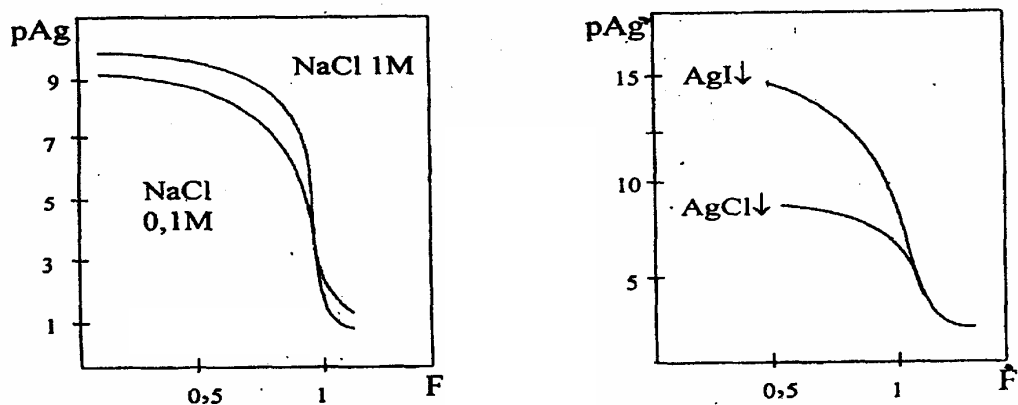
| F | Cl^- 0,1M | | Cl^- 10 M | | I^- 0,1 M | |
|-------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|-------|
| | pCl | pAg | pCl | pAg | pI | pAg |
| 0,50 | 1,48 | 8,52 | 0,48 | 9,52 | 1,48 | 14,52 |
| 0,90 | 2,28 | 7,72 | 1,28 | 8,72 | 2,28 | 13,72 |
| 0,99 | 3,30 | 6,70 | 2,30 | 7,70 | 3,30 | 12,70 |
| 0,999 | 4,30 | 5,70 | 3,30 | 6,70 | 4,30 | 11,70 |
| 1,000 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 8,00 | 8,00 |
| 1,01 | 6,70 | 3,30 | 7,70 | 2,30 | 12,70 | 3,30 |
| 1,10 | 7,70 | 2,30 | 8,70 | 1,30 | 13,70 | 2,30 |
| 1,50 | 7,97 | 0,03 | 7,67 | 0,33 | 15,67 | 0,33 |

Để vẽ đường định phân trong ví dụ này ta tính phở hoặc pH theo F khi F = 0,999 ta áp dụng công thức (2.63) để tính phở và từ phở tính pH. Khi F = 1,01 ta dùng công thức (2.65) ở rất sát điểm tương đương nếu muốn tính ta dùng các công thức (2.62) và (2.63').

Trên bảng (2.62) là các giá trị đã tính được của phở, pH và tri khi chuẩn độ các dung dịch các dung dịch Cl^- , I^- bằng các dung dịch AgNO_3 cùng nồng độ.

2.2.3.3. Đường định phân

Ta thấy các đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 cùng nồng độ là các đường có bước nhảy theo phở tại vùng sát điểm tương đương và đường định phân đối xứng qua điểm tương đương. Tại điểm tương đương nồng độ của các ion tạo nên kết tủa bằng nhau. Nồng độ dung dịch càng lớn, tích số tan của kết tủa càng bé thì bước nhảy pAg tại điểm tương đương càng lớn (hình 2.6).



Hình 2.6. Đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng các dung dịch chuẩn AgNO_3 cùng nồng độ.

2.2.3.4. Sai số chuẩn độ

Cũng như trong phương pháp trung hòa để tính sai số chỉ thị ta sử dụng phương trình định phân là tiện lợi nhất.

Phương trình tổng quát để tính sai số chỉ thị là:

$$S = F_c - 1 = \left([\text{Ag}^+]_c - [\text{X}^-]_c \right) \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} \quad (2.66)$$

Phương trình đó có thể được đơn giản hóa. Nếu dùng chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = -[\text{X}^-]_c \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} = -\frac{T_{\text{AgX}}}{[\text{Ag}^+]_c} \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} \quad (2.67)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = [\text{Ag}^+]_c \frac{V_o + V}{C_o \cdot V_o} \quad (2.68)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ sát điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = \left([\text{Ag}^+]_c - \frac{T_{\text{AgX}}}{[\text{Ag}^+]_c} \right) \times \frac{C_o + C}{C_o \cdot C} \quad (2.69)$$

Ví dụ 1:

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Cl^- 0,1M bằng dung dịch chuẩn Ag^+ cùng nồng độ nếu kết tủa chuẩn độ khi $\text{pAg} = 4,3$. Lấy tích số tan của AgCl là 10^{-10} .

Kết thúc chuẩn độ $\text{pAg} = 4,3$ tức là khi $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-5}$. Áp dụng phương trình

(2.69) ta có

$$S = \left(5 \cdot 10^{-5} - \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-5}} \right) \frac{0,1+0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ tức là } S = +0,1\%$$

Ví dụ 2:

Chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1 M bằng dung dịch chuẩn AgNO₃ 0,1 M.

Muốn sai số chuẩn độ không vượt quá 0,2% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng phổ nào? Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

Ta phải tính phổ khi $F - 1 = \pm 0,002$.

Khi $F - 1 = -0,002$.

$$-0,002 = \left([Ag^+]_c - \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_c} \cdot \frac{0,1+0,1}{0,1 \cdot 0,1} \right)$$

Giải ra, ta được $[Ag^+]_c = 10 \cdot 10^{-6}$, tức là $pAg = 6,0$.

Khi $F - 1 = +0,002$.

$$+0,002 = \left([Ag^+]_c - \frac{10^{-10}}{[Ag^+]_c} \cdot \frac{0,1+0,1}{0,1 \cdot 0,1} \right)$$

Giải ra ta được $[Ag^+]_c = 10 \cdot 10^{-4}$, tức là $pAg = 4,0$.

Vậy phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pAg từ 4,0 đến 6,0 thì sai số không vượt quá 0,2%.

2.2.3.5. Chuẩn độ hỗn hợp

Trong một số trường hợp khi một con, ví dụ Ag⁺ tạo được kết tủa với hai hoặc ba lớn khác mà các hợp chất khó tan được tạo thành có tích số tan khác nhau nhiều thì các kết tủa đó sẽ kết tủa lần lượt hoặc là kết tủa phân đoạn và ta có thể tiến hành chuẩn độ phân đoạn, ví dụ chuẩn độ hỗn hợp Cl⁻ + Br⁻ hoặc Cl⁻ + Br⁻ + I⁻ bằng dung dịch chuẩn AgNO₃.

2.2.3.6. Các chất chỉ thị dùng trong phương pháp bạc

Phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa được sử dụng rộng rãi nhất trong các phương pháp kết tủa. Trong phương pháp này người ta dùng dung dịch AgNO₃ làm dung dịch chuẩn để định phân các anion Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻. Trong phương pháp bạc có thể dùng một số cách để xác định điểm cuối.

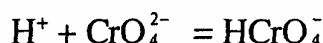
a. Phương pháp Morh

Nhà hóa học Morh đề nghị sử dụng dung dịch CrO₄²⁻ để làm chất chỉ thị để xác

định các anion Br^- , Cl^- bằng dung dịch chuẩn Nitrat bạc vì ion Ag^+ tạo với anion CrO_4^{2-} một kết tủa màu đỏ nâu. Kết tủa này có độ tan lớn hơn độ tan của AgCl và AgBr . Nếu thêm vào dung dịch phân tích một ít dung dịch chứa ion CrO_4^{2-} thì AgCl hoặc AgBr sẽ kết tủa trước và đến khi Ag_2CrO_4 màu đỏ nâu (bỏ gạch) bắt đầu kết tủa thì lượng Br^- và Cl^- đã kết tủa hoàn toàn. Ta hãy tính nồng độ lớn CrO_4^{2-} trong dung dịch phải bằng bao nhiêu để Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa tại điểm tương đương khi chuẩn độ Cl^- bằng dung dịch chuẩn Ag^+ , vì $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, nên tại điểm tương đương $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$. Nồng độ CrO_4^{2-} phải bằng:

$$\frac{T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,02M$$

Nhưng với nồng độ này màu của cromát quá đậm. Vì vậy thường dùng nồng độ Cromát là 0,005M để sự xuất hiện màu đỏ gạch được rõ ràng. Phương pháp Morh được dùng để định phân Cl^- hoặc Br^- chứ không dùng để định phân I^- và SCN^- vì với các anion này sự hấp thụ xảy ra khá mạnh. Phương pháp Morh được dùng để chuẩn độ ở những pH trong khoảng 6,5 - 8,5 vì ở những pH thấp hơn nồng độ lớn cromat sẽ giảm do tạo thành ion HCrO_4^- theo phản ứng:



còn ở những pH cao thì sẽ kết tủa Ag_2O khó tan màu đen

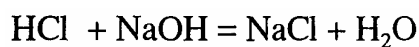
b. Phương pháp FaJans

Phương pháp này được gọi là phương pháp chất chỉ thị hấp phụ do nhà hóa học người Ba Lan đề nghị năm 1926. Theo Fajans một số chất màu hữu cơ như Fluorexein hoặc eosin khi bị hấp phụ ở dạng anion trên bề mặt kết tủa tích điện dương sẽ bị biến dạng và thay đổi màu. Nếu thêm một lượng nhỏ chất chỉ dung dịch axit mạnh tương tự như chuẩn độ lần lượt các nấc của đa axit như H_3PO_4 hoặc đa bazơ như Na_2CO_3 với các chất chỉ thị thích hợp với độ chính xác chấp nhận được như ta đã thấy trong các phần trên.

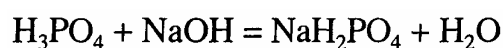
Giả sử chúng ta có hỗn hợp hai đơn axit HCl và CH_3COOH nồng độ không khác nhau nhiều. Thoạt đầu ta có thể tưởng rằng có thể chuẩn độ lần lượt chúng bằng dung dịch chuẩn NaOH vì một axit là axit mạnh (HCl có K vô cùng lớn) và axit còn lại là axit yếu (CH_3COOH có $K = 10^{-4,75}$). Nhưng không phải như vậy vì khi thêm từ từ dung dịch chuẩn NaOH vào hỗn hợp hai axit đó, đương nhiên đầu tiên HCl bị trung hòa vì nó là axit mạnh, nhưng axit CH_3COOH cũng bị chuẩn độ đồng thời với HCl khi lượng HCl còn khá nhiều và trong thực tế nếu dùng máy đo pH để theo dõi sự biến thiên pH trong quá trình chuẩn độ hỗn hợp này thì ta thấy

trên đường định phân chỉ có một bước nhảy pH ứng với sự chuẩn độ tổng số cả hai axit chứ hầu như không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đối với sự chuẩn độ một mình HCl. Ở vùng gần điểm tương đương thứ nhất thì CH₃COOH đã bắt đầu sự chuẩn độ sinh ra CH₃COO⁻ tạo thành một hệ đệm (CH₃COOH + CH₃COO⁻) nên pH biến thiên rất từ từ làm đường định phân không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đó.

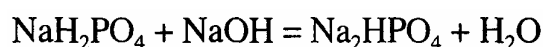
Trong phần trên chúng ta đã biết, đối với dung dịch H₃PO₄ là đa axit có pK₁ << pK₂ << pK₃ và pK₂ = 7,21 không quá nhỏ nên ta có thể chuẩn độ được từng nấc của dung dịch axit đó với hai chất chỉ thị là metyl đỏ (cho nấc thứ nhất) và phenolphthalein (cho nấc thứ hai). Vì vậy, trong trường hợp này ta có thể chuẩn độ được hỗn hợp hai axit HCl và H₃PO₄ dùng hai chất chỉ thị đó. Khi thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch hỗn hợp 2 axit đó, đầu tiên HCl bị chuẩn độ:



sau đó đến H₃PO₄ được chuẩn độ theo nấc thứ nhất:



Khi metyl đỏ hoặc metyl da cam đổi màu trừ toàn bộ HCl và nấc thứ nhất của H₃PO₄ đã được chuẩn độ. Vì vậy khi tiếp tục chuẩn độ thì lúc này chỉ một mình nấc thứ 2 của H₃PO₄ bị chuẩn độ thôi:



Nếu đặt C₀ là nồng độ HCl, có C₀' là nồng độ của H₃PO₄ trong hỗn hợp của chúng. C là nồng độ của NaOH, V₁ là thể tích của NaOH đã được thêm vào đến khi metyl da cam đổi màu và V₂ là thể tích của NaOH đã được thêm vào đến khi phenolphthalein đổi màu (V₁ và V₂ đều được tính từ điểm không của buret) thì V₁ là thể tích dung dịch NaOH đã dùng để chuẩn độ toàn bộ HCl và nấc thứ nhất của H₃PO₄. V₂ - V₁ là thể tích dung dịch NaOH đã tiêu tốn để chuẩn độ một nấc của H₃PO₄.

$$\text{Do đó } C_0 = C_{\text{HCl}} = \frac{[V_1 - (V_2 - V_1)]C}{V_0} = \frac{(2V_1 - V_2)C}{V_0}$$

2.2.4.1. Chất chỉ thị oxi hóa - khử

Đối với chuẩn độ oxi hóa - khử trong một số trường hợp có thể nhận ra điểm cuối bằng sự thay đổi màu của dung dịch khi dư một giọt dung dịch chuẩn. Ví dụ, khi chuẩn độ dung dịch các chất khử không màu bằng dung dịch chuẩn pemanganat, thì một giọt dung dịch chuẩn dư ra cũng đủ làm dung dịch có màu hồng. Một trường hợp khác nữa là một trong hai dạng oxi hóa hoặc khử tạo chất

màu với một chất khác chẳng hạn tét tạo màu xanh với hồ tinh bột thì cũng dùng chất đó (hồ tinh bột) làm chất chỉ thị cho phản ứng chuẩn độ tốt hoặc dung dịch chất khử bằng dung dịch chuẩn tốt. Trường hợp này hồ tinh bột không tham gia phản ứng oxi hóa - khử. Trong đại đa số các trường hợp chất chỉ thị trong phương pháp oxi hóa - khử là những chất oxi hóa - khử mà dạng oxi hóa và dạng khử của nó có màu khác nhau. Vì vậy, màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào thế oxi hóa - khử của dung dịch. Mỗi chất chỉ thị oxi hóa - khử cũng có một khoảng đổi màu. Ta hãy xét một chất chỉ thị oxi hóa - khử. Giữa dạng oxi hóa và dạng khử của nó có cân bằng trao đổi electron.



Phương trình Nernst đối với hệ này là:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]}$$

Giả sử rằng ta phân biệt được màu của một dạng khi nồng độ cân bằng của nó lớn hơn dạng kia khoảng 10 lần. Do đó khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị oxi hóa - khử từ:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{\text{Ind}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} (V) \quad (2.70)$$

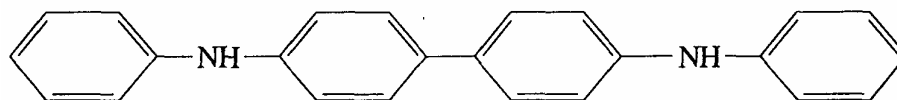
đến
$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} (V) \quad (2.71)$$

Sau đây là một số chất chỉ thị oxi hóa - khử thường được sử dụng.

Diphenylamin: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$.

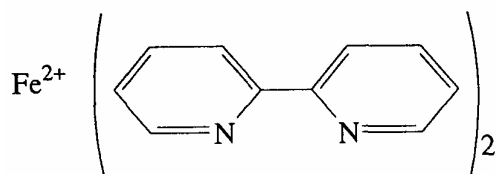
Được sử dụng dưới dạng dung dịch 1 % trong axit sunfuric đặc. Chất này có thế tiêu chuẩn $E^{\circ} = +760\text{mV}$ (+0,76V). Dạng oxi hóa có màu tèn dạng khử không màu.

Diphenylbenziin: Chất chỉ thị có công thức cấu tạo:



Nó được sử dụng dưới dạng dung dịch 1 % trong axit sunfuric đặc. Chất chỉ thị có thế tiêu chuẩn = +0,76V. Dạng oxi hóa có màu tím dạng khử không màu.

Phức của Fe^{2+} với 2,2' - dipiridin: Công thức cấu tạo là:

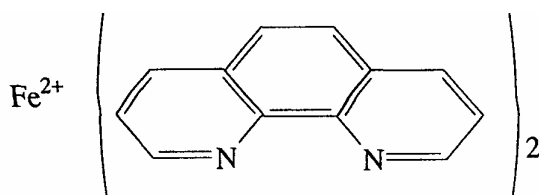


Được sử dụng dưới dạng dung dịch HCl loãng. Chất chỉ thị này có thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn là +0,97V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử có màu đỏ.

Feroin:

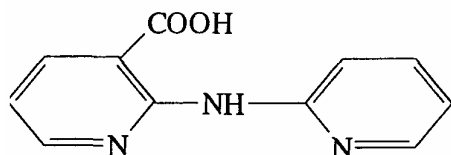
Phức của Fe²⁺ với 1,10 - phenaltrolin:

Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:



Dung dịch chất chỉ thị được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,26 g phenal - trong clohydrat và 0,695 g FeSO₄ trong 100 ml nước. Chất chỉ thị này có E^o là + 1,06V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử màu đỏ.

Axit fenylantranilic Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:



Nó thường được sử dụng dưới dạng dung dịch 0,2% trong nước hoặc 0,1% trong dung dịch Na₂CO₃ 0,2%. Thế tiêu chuẩn E^o là +1,08V. Dạng oxi hóa có màu tím dạng khử không màu. Để chọn chất chỉ thị cho một phép chuẩn độ người ta thường dùng phương pháp vẽ đường định phân và phương pháp tính sai số chỉ thị tương tự như các phương pháp chọn chất chỉ thị trong chuẩn độ trung hòa, chuẩn độ complexon.

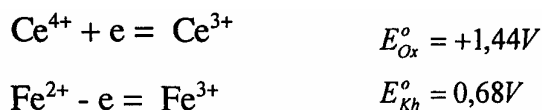
2.2.4.2. Đường định phân

a. Chuẩn Fe²⁺ bằng Ce⁴⁺

Thiết lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ V₀ ml dung dịch Fe²⁺, nồng độ đương lượng N₀ bằng dung dịch chuẩn Ce⁴⁺ nồng độ đương lượng N. Cho biết các thế tiêu chuẩn của các hệ là:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,44\text{V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,68\text{V}$$

Phản ứng trao đổi electron của từng chất trong cặp của nó:



Do đó nồng độ đương lượng của các dung dịch Ce^{4+} và Fe^{2+} đều bằng nồng độ mới của chúng. Phản ứng chuẩn độ là:



Phương trình bảo toàn electron của dung dịch xuất phát từ sản phẩm phản ứng (Ce^{3+} , Fe^{3+}), khi thêm V ml dung dịch Ce^{4+} vào V_0 ml dung dịch Fe^{2+} :

$$[\text{Ce}^{4+}] - \frac{VN}{V_0 + V} = [\text{Fe}^{2+}] - \frac{V_0 N_0}{V_0 + V} \quad (2')$$

$$\frac{VN - N_0 V_0}{V_0 + V} = [\text{Ce}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}] \quad (2'')$$

Gọi F là phần Fe^{2+} bị chuẩn độ, tức là $F = \frac{VN}{N_0 V_0}$. đưa F vào (2'') bằng cách nhân 2 vế của (2'') với $\frac{V_0 + V}{N_0 V_0}$, ta có;

$$F - 1 = ([\text{Ce}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}]) \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \quad (3)$$

Các nồng độ cân bằng trong phân tử A là nồng độ mới sẽ tính từ các phương trình bảo toàn khối lượng của Fe^{2+} và Ce^{4+} . Từ (3) ta tính được các tỉ số nồng độ của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ theo F và thiết lập được phương trình chuẩn độ là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của thế oxi hóa - khử của dung dịch vào F .

* Trước điểm tương đương tức là khi $F < 1$, trong dung dịch còn dư Fe^{2+} , ngoài ra vì phản ứng xảy ra khá hoàn toàn ($K = 1012,8$), nên $[\text{Ce}^{4+}]$ khi đó rất nhỏ, không đáng kể so với $[\text{Fe}^{2+}]$, nên phương trình (3) trở thành:

$$F - 1 = -[\text{Fe}^{2+}] \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \quad (4)$$

Ta biết rằng: $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{N_0 V_0}{V_0 + V}$

nên suy ra: $\frac{V_0 + V}{N_0 V_0} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$

Nên (4) trở thành:

$$F - 1 = -[Fe^{2+}] \cdot \frac{1}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]} \quad (4')$$

Chia tử và mẫu số của vế phải phương trình (4') với Fe^{2+} , ta có:

$$F - 1 = -\frac{1}{\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 1}$$

Từ đó suy ra:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{F}{1 - F}$$

Phương trình đường định phân là:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{F}{1 - F} \quad (2.72)$$

$$E = +0,68 + 0,059 \lg \frac{F}{1 - F} \quad (2.72')$$

* Tại điểm tương đương, khi lượng dung dịch Ce^{4+} thêm vào tương đương với lượng Fe^{2+} , 2 chất tác dụng vừa đủ với nhau, tức là $F = 1$ và $F - 1 = 0$, ta có:

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

Ngoài ra, ta luôn có: $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$

Do đó, ta suy ra:

$$\frac{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]} = 1$$

Từ 2 phương trình Nernst của 2 hệ:

$$E_{td} = E_{Ox}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad (2.73)$$

$$E_{td} = E_{Kh}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2.73')$$

Ta suy ra E tại điểm tương đương:

$$2E_{td} = (E_{Ox}^{\circ} + E_{Kh}^{\circ}) + 0,059 \lg 1$$

$$E_{td} = 1/2 (1,44 + 0,68) = 1,06V.$$

* Sau điểm tương đương, tức là khi $F > 1$, ta đã thêm vào những lượng dung dịch chuẩn Ce^{4+} , nên ta bỏ qua được $[Fe^{2+}]$ trong (3) và phương trình đó trở thành:

$$F - 1 = [\text{Ce}^{4+}] \frac{V_o + V}{N_o V_o} \quad (5)$$

Thay $\frac{V_o + V}{N_o V_o} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$ ≤ và $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ vào (5), rồi bỏ qua $[\text{Fe}^{2+}]$ vì

quá nhỏ ta được:

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = F - 1 \quad (6)$$

Do đó phương trình định phân là:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,059 \lg(F - 1) \quad (2.74)$$

$$= 1,44 + 0,059 \lg(F - 1) \quad (2.74')$$

Như vậy, trước điểm tương đương ta tính thế oxi hóa - khử của dung dịch bằng phương trình Nerst của cặp liên hợp chứa chất khử (cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) sau điểm tương đương ta tính thế cân bằng phương trình Nernst của cặp chứa chất oxi hóa ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Tại điểm tương đương thế của dung dịch được xác định bằng phương trình Nemst của cả hai cặp và thế đó là hằng số chỉ phụ thuộc vào E° của hai cặp. Bảng sau cho ta thấy các dữ kiện tính theo các phương trình trên để vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng Ce^{4+} 0,1M.

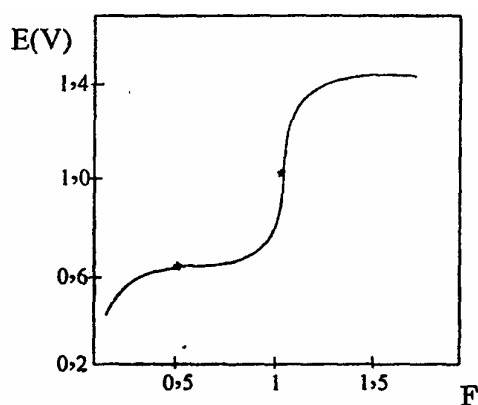
Thế oxi hóa - khử E trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} cùng nồng độ.

| | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| F | 0,1 | 0,5 | 0,9 | 0,99 | 0,999 | 1,000 | 1,001 | 1,01 | 1,10 | 1,50 |
| E (v) | 0,62 | 0,68 | 0,74 | 0,78 | 0,86 | 1,04 | 1,26 | 1,32 | 1,35 | 1,42 |

Từ công thức trên và ví dụ vẽ đường định phân ta có những nhận xét sau: Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chuẩn cũng như chất cần xác định.

Khi mới bắt đầu chuẩn độ và đặc biệt ở điểm tương đương độ dốc của đường cong rất cao và tại điểm tương đương có bước nhảy thế. Tại vùng xung quanh $F = 0,5$. Thế biến thiên rất ít ta có thể dùng dung dịch đệm thế.

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào pH, tuy nhiên axit làm thay đổi dạng của các chất (Fe (III) và Ce (IV)) do làm mất sự thủy phân hoặc sự tạo phức làm thay đổi thế tiêu chuẩn của các hệ.



Hình 2.7. Đường định phân dung dịch Fe²⁺ 0,1M bằng dung dịch Ce⁴⁺ 0,1M.

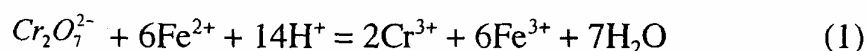
Cần chú ý là đối với cả hai hệ vừa xét hệ số của chất oxi hóa và chất khử liên hợp trong phương trình trao đổi electron là bằng nhau nên các phương trình thiết lập để tính thế không phụ thuộc vào nồng độ của các chất. Tuy nhiên đối với trường hợp các hệ số bất đối xứng thì các kết quả sẽ khác đi. Ta hãy tính thế trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe²⁺ bằng dung dịch chuẩn Cr₂O₇²⁻ trong môi trường axit.

b. Chuẩn Fe²⁺ bằng Cr₂O₇²⁻ Giả sử ta cần vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe²⁺ 0,1M bằng dung dịch chuẩn K₂Cr₂O₇ 0,03M trong môi trường axit có [H⁺] = 1M. Biết các thế tiêu chuẩn

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = +0,68V$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} = +1,33V$$

Phương trình chuẩn độ



Phương trình bảo toàn electron được viết xuất phát từ các sản phẩm phản ứng là Cr³⁺ và Fe³⁺ khi thêm V ml dung dịch chuẩn Cr₂O₇²⁻ vào V_o ml dung dịch Fe²⁺:

$$[Fe^{2+}] - \frac{N_o V_o}{V_o + V} = 6[Cr_2O_7^{2-}] - \frac{NV}{(V_o + V)} \quad (2)$$

$$\frac{NV - N_o V_o}{V_o + V} = 6[Cr_2O_7^{2-}] - [Fe^{2+}] \quad (2')$$

Gọi F là phần Fe²⁺ bị chuẩn độ tức là $F = \frac{VN}{V_o N_o}$. Đưa F vào (2') bằng cách nhân cả 2 vế của (2') với $\frac{V_o + V}{N_o V_o}$, biến đổi ra ta có:

$$F - 1 = (6[Cr_2O_7^{2-}] - [Fe^{2+}]) \frac{V_o + V}{N_o V_o} \quad (2.75)$$

Phản ứng giữa Fe^{2+} và $Cr_2O_7^{2-}$ xảy ra rất hoàn toàn vì thế tiêu chuẩn của hai cặp khác nhau nhiều ($K = 10^{66,1}$). Do đó, trước điểm tương đương ta bỏ qua được $[Cr_2O_7^{2-}]$ bên cạnh $[Fe^{2+}]$ trong phương trình (2.75), phương trình đó còn:

$$F - 1 = -[Fe^{2+}] \left(\frac{V_o + V}{N_o V_o} \right) \quad (2.75')$$

Kết hợp với phương trình

$$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = \frac{N_o V_o}{V_o + V}$$

Ta đi đến phương trình đường định phân

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + 0,059 \lg \frac{F}{1-F} \quad (2.76)$$

Tại điểm tương đương, khi $N_o V_o = NV$, ta có:

$$\begin{aligned} [Fe^{3+}] &= 3[Cr^{3+}] \text{ và } [Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}] \\ E_{td} &= \frac{1}{7} (E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^o + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o) + 0,059 \lg [Cr^{3+}] \\ \text{Trong đó } [Cr^{3+}] &= \frac{1}{3} \frac{N_o V_o}{V_o + V} = 1/3 [Fe^{3+}] \end{aligned} \quad (2.77)$$

Sau điểm tương đương. Khi $F > 1$, ta bỏ qua nồng độ $[Fe^{2+}]$ trong phương trình (2.77) và tính thế theo phương trình Nernst của hệ $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$:

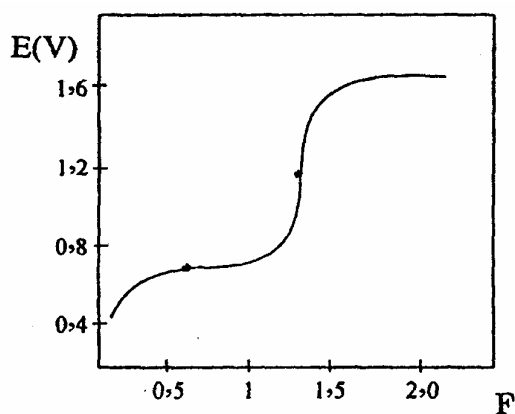
$$E_{td} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^o + \frac{0,059}{6} \lg(F-1) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1}{[Cr^{3+}]}$$

$$\text{Trong đó } [Cr^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{N_o V_o}{V_o + V} \quad (2.78)$$

Áp dụng các phương trình trên ta được các giá trị thế trong quá trình chuẩn độ Fe^{2+} 0,1M bằng $Cr_2O_7^{2-}$ 0,1M và vẽ được đường định phân của phép chuẩn độ này.

Nếu qui ước bước nhảy tại điểm tương đương là hiệu thế hiệu ứng với $F - 1 = \pm 0,002$ thì ta tính được hiệu thế đó là 0,552V.

Như vậy, trong trường hợp khi có ion H^+ tham gia vào phản ứng chuẩn độ và khi hệ số của các chất oxi hóa - khử liên hợp trong phương trình phản ứng chuẩn độ không bằng nhau thì thế oxi hóa - khử của dung dịch tại điểm tương đương và sau điểm tương đương phụ thuộc vào độ axit cũng như vào nồng độ của chất oxi hóa hoặc chất khử.



Hình 2.8. Đường định phân dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,2M

2.3. NỘI DUNG VÀ ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.3.1. Phương pháp trung hoà

2.3.1.1. Bản chất và nội dung

Phương pháp trung hoà được dựa trên phản ứng trung hoà.



Do đó có thể dùng axit để xác định nồng độ các bazơ (gọi là phép đo axit) hoặc dùng các bazơ để xác định nồng độ các axit (phép đo bazơ)

a) *Phép đo axit*: ở đây ta phải dùng các axit có nồng độ chính xác, đó là các axit gốc ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ax Tartaric, (... $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) chất gốc của phân tích thể tích là chất phải đảm bảo ba yêu cầu:

- Dễ điều chế, dễ kết tinh ở dạng tinh khiết hoá học.
- Bền khi để ngoài không khí (không bị phân huỷ bởi ánh sáng, oxy, không khí, không hút nước, không hấp thụ CO_2).
- Có nồng độ ổn định sau khi pha dung dịch.

Như vậy ta phải pha dung dịch chuẩn gốc là $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rồi từ đó xác định nồng độ NaOH, từ NaOH lại xác định nồng độ các axit như HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH .

b) *Phép đo bazơ*.

Ta dùng chất gốc là $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ để xác định nồng độ các axit HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ...

2.3.1.2. Ứng dụng và tính toán

Phương pháp trung hoà được dùng để xác định nồng độ các bazơ từ axit gốc hoặc ngược lại. Ví dụ, dùng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tiêu chuẩn để xác định nồng độ NaOH với chỉ thị là phenolphthalein, sau đó lại dùng NaOH để xác định nồng độ HCl , CH_3COOH với chỉ thị phenolphthalein, rồi từ HCl ta lại xác định nồng độ NH_4OH với chỉ thị methyl da cam. Để xác định nồng độ của chúng người ta tiến hành chuẩn độ trực tiếp $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCl , CH_3COOH bằng NaOH và chuẩn độ trực tiếp NH_4OH bằng HCl và tính toán trực tiếp theo công thức của định luật đương lượng.

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

$$\rightarrow N_B = \frac{V_A N_A}{V_B}$$

Chúng ta chỉ xét chi tiết ba trường hợp sau đây:

a) *Xác định nồng độ hỗn hợp bazơ và hỗn hợp axit:*

* Xác định nồng độ hỗn hợp bazơ ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) bằng HCl . Việc chuẩn độ hỗn hợp bazơ xảy ra theo hai bước:

- Bước 1: ứng với việc trung hoà toàn bộ NaOH và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 , vì điểm tương đương của chuẩn độ NaOH bằng HCl có $\text{pH} = 7$ và điểm tương đương của chuẩn độ nấc 1 của Na_2CO_3 chính là pH của dung dịch HCO_3^- được tính theo công thức:

$$\text{pH} = 0,5 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 0,5(6,35 + 10,32) = 8,35$$

Cả hai giá trị pH này đều nằm trong khoảng đổi màu của phenolphthalein, nên nếu dùng phenolphthalein làm chỉ thị thì khi phenolphthalein đổi màu, toàn bộ NaOH và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 được trung hoà. Đọc thể tích HCl tiêu tốn, ta có V_1 .

Bước 2: Tiếp tục chuẩn độ dung dịch còn lại bằng HCl , khi đó $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, pH của dung dịch này được tính theo công thức của một đơn axit yếu:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 - \frac{1}{2} \lg C_a$$

Nếu coi: $C_a = 10^{-1}$, ta có:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 6,35 - \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 3,95$$

Giá trị pH này nằm trong khoảng chuyển màu của methyl da cam. Do đó có thể thêm tiếp methyl da cam vào dung dịch vừa chuẩn độ (nấc 1) và chuẩn bằng HCl đến khi methyl da cam đổi màu từ vàng da cam sang đỏ nhạt da cam thì dừng chuẩn độ, ghi thể tích V_2 .

Vì thể tích HCl tiêu tốn cho nấc 1 và nấc 2 bằng nhau nên $2V_2$ là thể tích HCl tiêu tốn cho chuẩn độ toàn bộ Na_2CO_3 . Còn thể tích HCl tiêu tốn cho việc chuẩn độ riêng NaOH: $V_1 + V_2 - 2V_2 = V_1 - V_2$ (ml)

$$\text{Do đó: } N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} = \frac{(V_1 - V_2) N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} \quad (2.79)$$

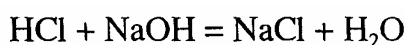
$$\text{và } N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2V_2 \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} \quad (2.80)$$

Nếu xác định nồng độ chung của hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 ta chỉ việc chuẩn độ trực tiếp hỗn hợp bằng HCl với chỉ thị là metyl da cam và:

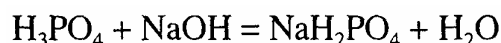
$$N_{h^2} = \frac{\sum V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} = N_{\text{NaOH}} + N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (2.81)$$

b. Xác định nồng độ hỗn hợp HCl và H_3PO_4 bằng NaOH: Nếu chỉ chuẩn riêng H_3PO_4 bằng NaOH, khi nấc 1 của H_3PO_4 ở mức trung hoà ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$) ($\text{pH}_1 = 4,6$) ứng với sự chuyển màu của metyl da cam. Khi nấc 2 của H_3PO_4 được trung hoà ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^-$ và $\text{pH}_2 = 9,6$) ứng với sự chuyển màu của phenolphthalein)

Khi thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch hỗn hợp HCl và H_3PO_4 có cùng nồng độ, đầu tiên HCl bị chuẩn độ:

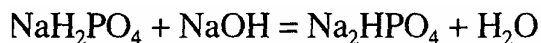


Sau đó đến H_3PO_4 ở mức chuẩn độ theo nấc thứ nhất:



Do đó nếu cho chỉ thị là metyl đỏ hoặc metyl da cam vào hỗn hợp và chuẩn độ bằng HCl, khi chỉ thị đổi màu thì nấc 1 của H_3PO_4 và toàn bộ HCl được trung hoà. Ghi lấy thể tích $V_1(\text{HCl})$ tiêu tốn.

Cho phenolphthalein vào và tiếp tục chuẩn độ dung dịch thì nấc 2 của H_3PO_4 là H_2PO_4^- được trung hoà.



Vì nấc 2 của H_3PO_4 được trung hoà bởi lượng NaOH cũng bằng nấc 3 của nó, nên thể tích NaOH chuẩn cho nấc 2 và nấc 3 như nhau cũng bằng thể tích NaOH chuẩn cho nấc 1 của H_3PO_4 do đó thể tích NaOH chuẩn cho riêng H_3PO_4 là $3 V_2$, còn thể tích NaOH chuẩn riêng cho NaOH là $V_1 - V_2$.

$$\text{Do đó: } N_{\text{HCl}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} \quad (2.82)$$

$$N_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{3V_2 \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{h^2}} \quad (2.83)$$

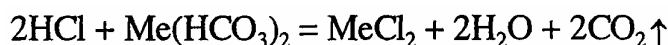
Còn nồng độ chung của hỗn hợp HCl và H₃PO₄:

$$N_{h^2} = N_{\text{HCl}} + N_{\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (2.84)$$

b) *Xác định độ cứng của nước:*

* Độ cứng tạm thời của nước được tính bằng số mặt đương lượng gam muối cacbonat axit magiê và canxi trong một lít nước

Để xác định K_{TT} người ta chuẩn độ trực tiếp nước cứng bằng dung dịch chuẩn H₂SO₄ với chỉ thị metyl da cam, phản ứng chuẩn độ xảy ra:



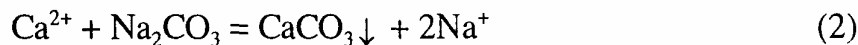
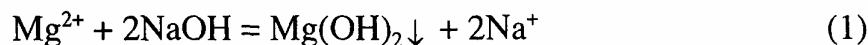
Khi metyl da cam đổi màu thì dùng chuẩn độ và ghi thể tích HCl tiêu tốn (V₁).
Do đó:

$$K_{\text{TT}} = \frac{V_1 \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \times 1000 \quad (2.85)$$

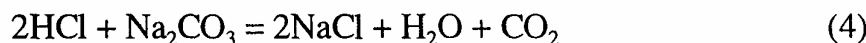
Sau đó đun sôi dung dịch chuẩn độ để đuổi hết CO₂. Để nguội dung dịch và xác định độ cứng tổng cộng của nước.

* Độ cứng tổng cộng (K_{TC}) được tính bằng tổng số mặt đương lượng gam muối Me²⁺ (Ca²⁺, Mg²⁺) trong một lít nước. Để xác định nó, người ta dùng phương pháp chuẩn độ ngược.

Đầu tiên, kết tủa toàn bộ Me²⁺ bằng hỗn hợp NaOH, Na₂CO₃ đã biết nồng độ ở trên, khi đó thể tích hỗn hợp là V_{h²}



Sau đó chuẩn độ lượng hỗn hợp còn lại bằng HCl với chỉ thị là metyl da cam:



Khi metyl da cam đổi màu, ghi thể tích HCl tiêu tốn (V₂):

Do đó:

$$K_{TC} = \frac{V_{h^1} \cdot N_{h^2} - V_2}{V_{H_2O}} \times 1000 \quad (2.86)$$

* *Độ cứng vĩnh cửu (K_{VC}) của nước* là tổng mặt đương lượng gam muối Me^{2+} tự do, có sẵn trong một lít nước. Do đó:

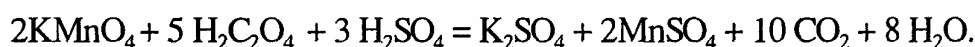
$$K_{VC} = K_{TC} - K_{TT} \quad (2.87)$$

2.3.2. Phương pháp oxi hoá khử

2.3.2.1. Phép đo Pemanganat

a) *Bản chất và điều kiện Áp dụng của phép đo:*

Người ta dùng dung dịch chuẩn gốc $H_2C_2O_4$ để xác định nồng độ $KMnO_4$ vì bản thân $KMnO_4$ không phải là chất gốc:



Do đó phải chuẩn độ trực tiếp bằng. Khi $H_2C_2O_4$ phản ứng hết thì dung dịch $KMnO_4$ dư sẽ nhuộm dung dịch thành màu hồng nhạt, lắc không tan thì dừng chuẩn độ. Ta tính nồng độ $KMnO_4$ theo công thức.

$$N_{KMnO_4} = \frac{V_{H_2C_2O_4} \cdot N_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

Từ $KMnO_4$ người ta có thể xác định Fe^{2+} , HI , H_2O_2 theo cơ chế tương tự.

Vì $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51$ V có giá trị khá lớn, nên MnO_4 là chất oxi hoá mạnh, do đó không được chuẩn độ trong môi trường HCl mà phải chuẩn độ trong môi trường H_2SO_4 .

Mặt khác, để phản ứng chuẩn độ xảy ra nhanh ta phải đun nóng dung dịch trước khi chuẩn độ lên tới $60 - 70^\circ C$.

b) *Ứng dụng:* ứng dụng quan trọng của phép đo là việc xác định nồng độ Ca^{2+} trong dung dịch (thậm chí cả Pb^{2+}).

Đầu tiên kết tủa Ca^{2+} bằng lượng $C_2O_4^{2-}$ dư:



Sau đó đem lọc rửa và hoà tan kết tủa bằng H_2SO_4 nóng:



Cuối cùng chuẩn độ lượng $H_2C_2O_4$ giải phóng ra bằng $KMnO_4$ theo phản ứng trên:



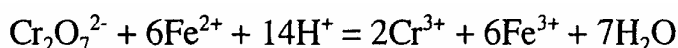
Theo các phương trình phản ứng trên thì:

$$VN_{\text{Ca}^{2+}} = VN_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = VN_{\text{MnO}_4^-}$$

$$\rightarrow N_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{V_{\text{MnO}_4^-} \cdot N_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{Ca}^{2+}}}$$

2.3.2.2. *Phép đo Bicromat.*

Ở đây người ta dùng dung dịch chuẩn gốc là $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ để xác định trực tiếp Fe^{2+} với chỉ thị là Điphenylamin:



Người ta cho vào bình nón dung dịch Fe^{2+} , xác định ($V_{\text{Fe}^{2+}}$) axit H_2SO_4 và H_3PO_4 , Điphenylamin chuẩn độ Fe^{2+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ từ trên buret xuống. Khi lượng Fe^{2+} phản ứng hết thì $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư sẽ phản ứng với Điph (dạng khử) chuyển thành Điph (dạng oxy hoá) có màu tàn xanh.

Như đã nói ở trên, trong phép chuẩn độ này ta phải cho thêm H_3PO_4 vào để PO_4^{3-} liên kết với Fe^{3+} thành phức $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ bền, làm cho thế của hệ ở đầu bước nhảy giảm và khoảng thế đổi màu của Điphenylamin nằm gọn trong bước nhảy thế. Khoảng thế đổi màu của Điphenylamin là $E = 0,73-0,79$ (V).

Ta tính trực tiếp nồng độ của Fe^{2+} theo biểu thức:

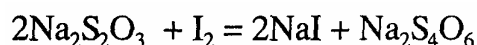
$$N_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V_{\text{Fe}^{2+}}}$$

2.3.2.3. *Phép đo Iod*

a. Người ta xác định các chất oxi hoá (hoặc khử) nhờ cách gián tiếp.

- Chất oxi hoá + $\text{KI}_{\text{dư}} \rightarrow \text{I}_2$ + loạt sản phẩm khác.

- Sau đó chuẩn độ I_2 giải phóng ra nhờ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị là hồ tinh bột.



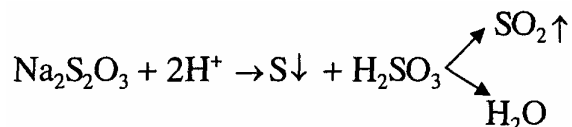
Khi màu xanh đậm biến mất (màu của phức của hồ tinh bột với I_2) thì dừng chuẩn độ.

b. Trong phương pháp này cần lưu ý một số điểm sau:

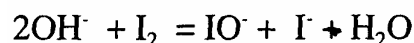
- Không được tiến hành chuẩn độ từ dung dịch nóng vì I_2 dễ bay hơi.

- Phải cho KI dư để I₂ sinh ra ôức hoà tan do tạo phức KI₃ (Poliiodua), đồng thời để chất oxi hoá phản ứng hết.

Không được tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit mạnh vì gây ra phản ứng phụ:



- Không được tiến hành chuẩn độ trong môi trường kiềm mạnh vì khi đó sinh phản ứng phụ:

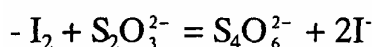
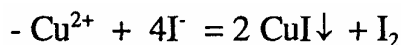


Chính IO⁻ lại tác dụng với Na₂S₂O₃.

- Phải cho hồ tinh bột vào lúc dung dịch có màu vàng rom vì I₂ phản ứng nhạy với hồ tinh bột, nên chỉ cần lượng nhỏ cũng đủ có màu đặc trưng và I₂ tự lố trông tinh bột "chui" ra phản ứng.

b. Ứng dụng:

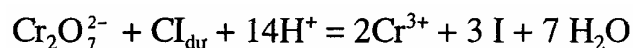
- Thường dùng phép đo I₂ để xác định Cu²⁺ nhờ phản ứng.



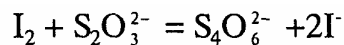
$$N_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{VN_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{Cu}^{2+}}}$$

- Na₂S₂O₃ phải được xác định lại nồng độ sau khi pha nhờ phép đo Iod:

+ Cho dung dịch chuẩn K₂Cr₂O₇ tác dụng với KI dư.



+ Chuẩn độ lượng I₂ giải phóng ra bằng Na₂S₂O₃:

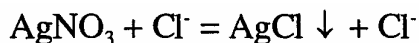


$$N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{VN_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

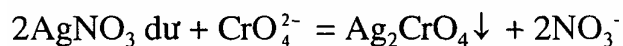
2.3.3. Phép chuẩn độ kết tủa:

2.3.3.1. Phương pháp Mor.

Chuẩn độ trực tiếp Cl^- nhờ dung dịch chuẩn AgNO_3 với chỉ thị K_2CrO_4 :



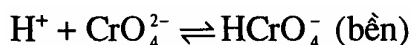
đục trắng



đỏ gạch

Khi dung dịch chuyển từ đục trắng sang hồng nhạt lắng không tan thì dừng chuẩn độ.

Phương pháp Mor chỉ được chuẩn độ trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu vì nếu trong môi trường axit mạnh thì vai trò chỉ thị của CrO_4^{2-} bị biến mất do có phản ứng.



Còn trong môi trường kiềm mạnh thì Ag^+ sẽ phản ứng phụ:

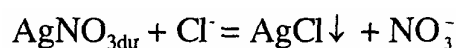


Dung dịch phải vắng mặt Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} vì chúng cũng tạo kết tủa đỏ gạch với CrO_4^{2-} . Ngoài ra dung dịch phải vắng mặt muối amoni, vì nó sẽ hoà tan AgCl do tạo phức với AgCl .

2.3.3.2. Phương pháp Vothard

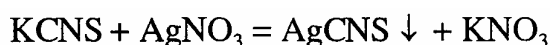
Xác định Cl^- bằng cách chuẩn độ ngược bằng AgNO_3 .

- Đầu tiên cho Cl^- kết tủa bởi AgNO_3 dư

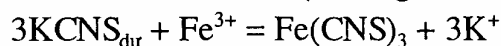


đục trắng

Sau đó chuẩn độ AgNO_3 còn bằng dung dịch chuẩn KCNS với chỉ thị Fe^{3+}



đục trắng



đỏ máu

Phương pháp Volhard chỉ được dùng trong môi trường axit mạnh vì nếu trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu thì Fe^{3+} bị thủy phân - ở đây không cần vắng mặt Ba^{2+} , Pb^{2+} nhưng lại không được có mặt muối amoni vì khi đó sẽ tạo phức giữa AgCl và NH_3



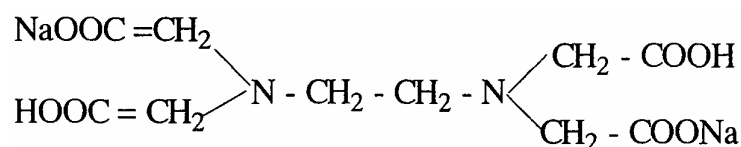
Việc tính toán nồng độ Cl^- theo phương pháp này có phức tạp hơn.

$$N_{Cl^-} = \frac{VN_{Ag^+} - VN_{CNS^-}}{V_{Cl^-}}$$

2.3.4. Phép chuẩn độ phức chất

2.3.4.1. Phép chuẩn độ Komplexon

Phép chuẩn độ komplexon dựa trên sự tạo phức bền và tan trong nước của komplexon với các ion kim loại. Trong đó tiêu biểu nhất là Trilonb, nó chính là muối hai lần thế của axit etylen điamin tetraaxetic.

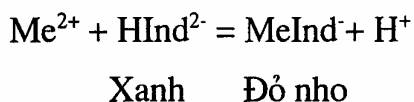


Viết tắt là $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

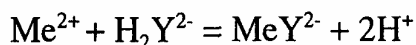
Chỉ thị của phương pháp là Eriocrom đen T (viết tắt là ET_{OO}) hay Murexit. Vì phức của chỉ thị với kim loại kém bền hơn phức của Trilonb với kim loại nên khi cho dung dịch trilonb xuống dung dịch chứa phức kim loại với chỉ thị (MeInd), thì phức này bị phá huỷ và ion kim loại sẽ tạo phức với Trilonb.

Toàn bộ quá trình chuẩn độ được mô tả bằng sơ đồ sau:

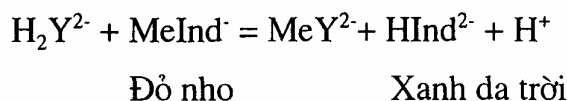
- Cho chỉ thị (Eriocrom đen T) vào dung dịch chứa ion kim loại thì ion kim loại phản ứng với chỉ thị:



Sau đó chuẩn dung dịch chứa ion kim loại bằng Trilonb thì ion kim loại tự do sẽ phản ứng với Trilonb.

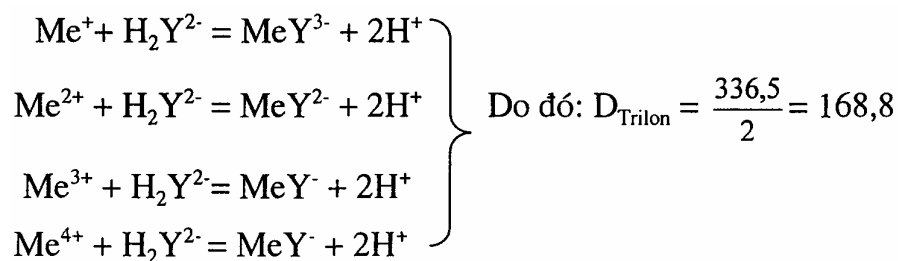


Sau khi hết ion kim loại tự do thì:



Khi dung dịch chuyển từ đỏ nho sang xanh da trời thì dừng chuẩn độ với phương pháp này cần lưu ý mấy điểm sau:

- Vì Trilonb phản ứng với các ion kim loại có hoá trị khác nhau đều giải phóng ra 2H^+ :



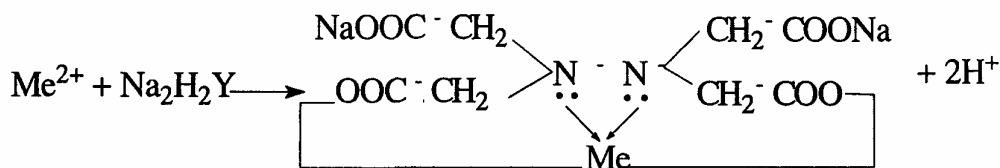
- Mọi phản ứng chuẩn độ đều sinh ra H^+ nên ta phải thêm hỗn hợp đệm amoni vào để ổn định pH của dung dịch, hỗn hợp đệm amoni có pH = 8 -10, như vậy màu của phức bền.

- Phép chuẩn độ thường hay dùng để xác định độ cứng của nước vì trong nước có rất nhiều Ca^{2+} , Mg^{2+} .

- Tính toán theo phương pháp chuẩn độ trực tiếp:

$$N_{\text{Me}^{2+}} = \frac{V_{\text{Trilonb}} \cdot N_{\text{Trilonb}}}{V_{\text{Me}^{2+}}}$$

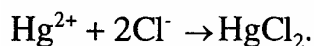
Cơ chế tạo phức giữa Me^{2+} và Trilonb được biểu diễn bằng sơ đồ sau:



Như vậy ion kim loại liên kết với Trilonb nhờ hai liên kết chính với hai nhóm a xê tát và hai liên kết phối trí với 2 nguyên tử N nên phức này đủ bền không màu và tan trong nước.

2.3.4.2. Phương pháp thủy ngân chuẩn độ các halogennua

Ion Cl^- tạo phức khá bền với Hg^{2+} ($\beta_1 = 5,5 \cdot 10^6$, $\beta_2 = 3 \cdot 10^6$). Do đó nếu chuẩn độ dung dịch clonla bằng Hg^{2+} thì trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng :



Để nhận hết điểm tương đương người ta dùng chỉ thị là Diphenylcabcazol, nó tạo với Hg^{2+} thành phức có màu xanh tím. Ngay sau điểm tương đương Hg^{2+} sẽ tạo ngay với chỉ thị làm dung dịch có màu xanh tím nhạt. Khi dùng Diphenylcabcazol thì pH phải ở khoảng 1- 2. Người ta có thể dùng chỉ thị khác là Diphenylcabcazid, khi đó pH tạo phức là 2,0 - 3,5. Phương pháp thủy ngân còn dùng để chuẩn độ các Halogennua khác như Br^- , CNS^- , I^- . Tuy nhiên nó không có nhiều ưu điểm như phương pháp chuẩn Cl^- bằng AgNO_3 .

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2

2.1. Phân tích thể tích và sự chuẩn độ là gì? Tính toán của phân tích thể tích dựa trên cơ sở nào? Cho ví dụ.

2.2. Bản chất và phạm vi ứng dụng của phương pháp trung hoà, cách pha chế dung dịch chuẩn của phương pháp trung hoà.

2.3. Chất chỉ thị của phương pháp trung hoà, oxi hoá khử kết tủa và tạo phức.

2.4. Nhận xét về các dạng đường cong chuẩn độ của phương pháp trung hoà.

2.5. Ứng dụng của phương pháp trung hoà.

2.6. Nhận xét về bước nhảy của đường cong chuẩn độ pH, oxi hoá khử và quy tắc chọn chỉ thị.

2.7. Bản chất của phương pháp oxi hoá khử. Nồng độ dạng oxi hoá và dạng khử ảnh hưởng thế nào đến bước nhảy thế.

2.8. Hãy trình bày cách xác định điểm tương đương trong phương pháp oxi hoá khử.

2.9. So sánh về đường cong chuẩn độ trung hoà và chuẩn độ oxi hoá khử.

2.10. So sánh sự giống và khác nhau về phép đo Pemanfanat và phép đo Bicromat.

2.11. Chỉ thị màu của oxi hoá khử là gì? Hồ tinh bột có phải là chất chỉ thị này không?

2.12. Bản chất và đặc điểm và ứng dụng của phép đo Iod.

2.13. Bản chất đặc điểm và ứng dụng của phép chuẩn độ kết tủa.

2.14. Bản chất đặc điểm và ứng dụng của phép chuẩn độ Komplexon.

2.15. Để pha dung dịch chuẩn Na_2CO_3 người ta cân chính xác một lượng 1,325g muối Na_2CO_3 tinh khiết sau đó đem hoà tan trong bình định mức 250ml và thêm nước đến vạch mức. Tính độ chuẩn và độ nguyên chuẩn của dung dịch thu được.

2.16. Pha loãng 2,9ml H_2SO_4 điều kiện 96%($d= 1,84 \text{ g/ml}$) trong bình định mức 1 lít sẽ thu được dung dịch có độ nguyên chuẩn bằng bao nhiêu?

2.17. Khi chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 bằng HCl 0,12N thì hết 22ml axit. Tính số gam Na_2CO_3 trong dung dịch và từ đó suy ra độ chuẩn của HCl theo Na_2CO_3 .

2.18. Tính (không kể sự thay đổi thể tích) bước nhảy pH khi chuẩn 20ml dung

dịch NH_4OH 0,2N bằng dung dịch HCl 0,2N cho $K_{\text{NH}_3} = 10^{-4,75}$

2.19. Tính (không kể sự thay đổi thể tích) bước nhảy thế và thế tại điểm tương đương khi chuẩn độ 100ml dung dịch FeSO_4 0,1N bằng dung dịch chuẩn KMnO_4 0,1N trong môi trường axit có nồng độ lớn H^+ là 1 mol/l, cho $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$

2.20. Hỏi có bao nhiêu gam canxi trong 250 ml dung dịch CaCl_2 , biết rằng nếu cho 40 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ vào 25ml dung dịch CaCl_2 đó thì sau khi tách kết tủa phải dùng hết 15ml dung dịch KMnO_4 0,02N để chuẩn độ lượng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ không tham gia phản ứng, cho $\text{Ca} = 40$.

2.21. Chuẩn hỗn hợp NaOH , Na_2CO_3 bằng dung dịch H_2SO_4 0,1N, chia làm hai phần bằng nhau:

a) Phần thứ nhất chuẩn bằng Phenolphthalein hết 20ml axit H_2SO_4

b) Phần thứ hai chuẩn bằng metyl da cam hết 25 ml. Tính thành phần % của hỗn hợp, cho $\text{H} = 1$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$, $\text{Na} = 23$.

2.22. Tính p Ag và p Cl khi chuẩn độ 25 ml dung dịch AgNO_3 0,1 M bằng dung dịch chuẩn NaCl 0,1M tại các điểm khi thêm 24,0; 25,0; 26,0ml NaCl cho $\text{AgCl} = 10^{-10}$.

2.23. Tính sai số mắc phải khi chuẩn 50 ml dung dịch AgNO_3 0,1 M bằng AgNO_3 0,1M nếu kết thúc khi pAg = 4,9 và bằng 5,25.

2.24. Thêm 20 ml $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M vào một mẫu cân 1,2340g PbO_2 để khử $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ và hoà tan PbO . Trung hoà dung dịch bằng NH_3 để toàn bộ Pb^{2+} kết tủa hết ở dạng muối oxalat. Nước lọc đem chuẩn bằng dung dịch KMnO_4 0,04M hết 10ml. Kết tủa lọc được đem hoà tan trong axit và chuẩn bằng KMnO_4 hết 30ml. Tính thành phần% khối lượng của PbO và PbO_2 cho $\text{PbO} = 223,2$ và $\text{PbO}_2 = 239,2$.

2.25. Tính sai số mắc phải khi chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M nếu kết thúc chuẩn độ ở pH = 3,0 và pH = 11.

2.26. Tính sai số mắc phải khi chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,1 M bằng dung dịch NaOH 0,1 M nếu kết thúc chuẩn độ ở pH = 6,0 và pH = 11.

Ví dụ 2: Tính nồng độ cân bằng ở pH = 11 của các cấu tử trong dung dịch Mg^{2+} có nồng độ ban đầu 0,01M và EDTA có nồng độ ban đầu là 0,02M. Trong thí dụ trên, ta đã tính được hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11 là $\beta' = 108,28$.

Phương trình bảo toàn khối lượng của Mg^{2+} :

$$[Mg'] + [MgY^{2-}] = 10^{-2}$$

và của EDTA là:

$$[Y'] + [MgY^{2-}] = 0,02.$$

Từ hai phương trình trên suy ra:

$$[Y'] = 0,01 + [Mg']$$

Thay $[MgY^{2-}] = 0,01 - [Mg']$ và $[Y'] = 0,01 + [Mg']$ vào biểu thức của hằng số bền điều kiện:

$$\beta'_{MgY} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg'][Y']} = \frac{0,01 - [Mg']}{[Mg'](0,01 + [Mg'])} = 10^{8,28}$$

$$\text{Giả sử } [Mg'] \ll 0,01 \text{ thì: } \frac{0,01}{0,01[Mg']} = 10^{8,28}$$

$$[Mg'] = \frac{1}{10^{8,28}} = 10^{-8,28}$$

Như vậy, giả thiết trên là đúng vì $[Mg']$ chỉ bằng một phần triệu của 0,01. Ta biết: $[Mg'] = [Mg^{2+}]\alpha_{Mg(OH)}$. Trong ví dụ trước ta đã tính được $\alpha_{Mg(OH)^+} = 1,38$; do đó:

$$[Mg^{2+}] = \frac{10^{-8,28}}{1,38} = 10^{-8,42}$$

$$[MgY^{2-}] = 10^{-2} - 10^{-8,28} \approx 10^{-2}$$

$$[Y'] = 0,02 - [MgY^{2-}] = 0,02 - 0,01 = 0,01$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0,01}{1,89} = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

Như vậy tại pH = 11 toàn bộ Mg^{2+} đã tạo phức với Y^{4-} .

Ví dụ 3: Tính hằng số bền điều kiện của phức NiY^{2-} trong dung dịch đệm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78M. Biết rằng trong điều kiện đó nồng độ ban đầu của ion Ni^{2+} không đáng kể so với nồng độ NH_3 . Phức của Ni^{2+} với EDTA có hằng số bền $\beta = 10^{18,62}$. Phức của Ni^{2+} với NH_3 có các hằng số bền tổng cộng lần lượt là $10^{2,67}$; $10^{4,80}$; $10^{6,46}$; $10^{7,50}$ và $10^{8,10}$. pk của H_4Y đã cho trong các phần trên. Theo định nghĩa:

$$\beta'_{NiY} = \frac{\beta_{NiY}}{\alpha_{Ni(NH_3)} \cdot \alpha_{Y(H)}}$$

Vì nồng độ $[Ni^{2+}]$ khá nhỏ không đáng kể so với nồng độ NH_3 , nên ta coi pH của dung dịch là pH của hỗn hợp đệm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78M.

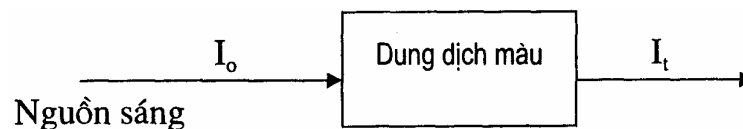
$$[H^+] = K_{NH_4} \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{10^{-9,25} \cdot 1,78}{1} = 10^{-9}$$

C: Là nồng độ chất tan (mol/l)

l: Là chiều dày lớp dung dịch, tính bằng cm.

ϵ : Là hệ số hấp thụ phân tử là hệ số tắt của dung dịch khi nồng độ C là 1 mol/l và chiều dày dung dịch = 1cm. Đó là một đại lượng không đổi đặc trưng cho mỗi chất màu và phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng chiếu vào, bản chất của chất tan, nhiệt độ dung dịch và tương đương với mật độ quang của dung dịch có nồng độ mol/l của chất nghiên cứu.

Thực nghiệm đã xác định với nhiều hợp chất màu thấy ϵ thường không vượt quá $2 \cdot 10^5$.



1.1.2.2. Các đại lượng trắc quang và ý nghĩa của nó.

a. *Độ truyền qua* là tỷ số cường độ dòng sáng sau khi đi qua dung dịch I_t với cường độ dòng sáng dọi vào dung dịch I_o .

$$\text{Ký hiệu là } T = \frac{I_t}{I_o} = 10^{-\epsilon \cdot C \cdot l}$$

Đại lượng T ứng với chiều dày lớp dung dịch bằng 1 cm được gọi là hệ số truyền qua.

b. *Mật độ quang*: (hay độ tắt: Extinxim) của dung dịch là logarit thập phân của đại lượng nghịch đảo với độ truyền qua, gọi là mật độ quang (hay độ tắt), ký hiệu bằng chữ A (hay E) và bằng:

$$A = E = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_o}{I_t} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (1.2)$$

Từ định nghĩa này ta suy ra: Mật độ quang tỷ lệ thuận với nồng độ chất tan trong dung dịch và chiều dày của dung dịch.

Nói một cách khác: Khi chiều dày của dung dịch của chất đã cho là như nhau, mật độ quang của dung dịch sẽ càng lớn, khi lượng của chất màu trong dung dịch càng lớn. Hoặc ngược lại, khi nồng độ của chất tan (chất màu) đã cho bằng 1, mật độ quang của dung dịch chỉ phụ thuộc vào chiều dày của nó.

Từ đây, có thể đi đến kết luận: Nếu hai dung dịch của cùng một chất màu có

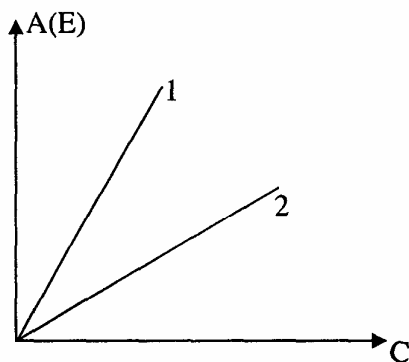
nồng độ khác nhau, cường độ màu của các dung dịch đó sẽ đạt được như nhau, khi chiều dày của chúng tỷ lệ nghịch với nồng độ dung dịch.

$$A_1 = \epsilon \cdot C_1 \cdot l_1 = A_2 = \epsilon \cdot C_2 \cdot l_2$$

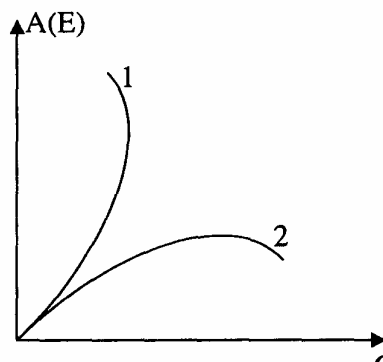
$$\rightarrow C_1 l_1 = C_2 l_2 \text{ hay là } \frac{l_1}{l_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (1.3)$$

Kết luận này rất quan trọng bởi vì nó là cơ sở của một số phương pháp phân tích đo màu.

Nếu biểu diễn bằng đồ thị sự phụ thuộc mật độ quang (A) vào nồng độ (C) trên trục hoành biểu diễn nồng độ, trục tung biểu diễn mật độ quang, ta sẽ thu được một đường thẳng đi từ gốc tọa độ. Độ dốc của đường thẳng này sẽ phụ thuộc vào đại lượng hệ số tắt phân tử.



HÌNH 1.1A. DUNG DỊCH TUÂN THEO ĐỊNH LUẬT BIA



HÌNH 1.1B. DUNG DỊCH KHÔNG TUÂN THEO ĐỊNH LUẬT BIA

Nếu dung dịch tuân theo định luật cơ bản Bugơ - Lăm be - Bia, đồ thị sẽ là đường thẳng. Nếu dung dịch không tuân thủ theo Bia, đồ thị biểu diễn sự tuyến tính (A và C) sẽ phá hủy tại một khoảng nào đó hoặc trên toàn bộ trường biểu diễn. Đó là điều rất hay thường gặp trong thực tế. với cùng một chất thì trong khoảng nồng độ lớn có sự sai lệch đáng kể (phá hủy quan hệ tuyến tính). Như vậy, định luật Bia áp dụng được ở một khoảng nồng độ nhất định. Định luật Bia còn không áp dụng với các dung dịch huyền phù và huyền quang vì các dung dịch đó có sự khuếch tán ánh sáng rất lớn và ánh sáng sau khi đi qua lại có λ lớn hơn, việc đo cường độ ánh sáng hấp thụ không chính xác. Định luật Bia còn bị sai lệch do ảnh hưởng của các quá trình pha loãng.

1.1.2.3. Những yêu cầu đối với hợp chất màu (dung dịch màu) và qui tắc làm việc.

a. *Phức phải có độ bền lớn:* tức là hằng số không bền nhỏ, hệ số hấp thụ phân tử của phức phải lớn.

- Nếu K_{kb} nhỏ thì ion Me^{n+} tạo phức nhiều, ở dạng tự do ít, làm cho độ chính xác của phương pháp tăng thêm, độ nhạy tăng, vì chỉ cần nồng độ Me^{n+} rất loãng đã tạo phức màu.

Ví dụ: $Me + nR = MeR_n$

$$K_{kb} = \frac{[Me][R]^n}{[MeR_n]}$$

- Phức bền thì các ion lạ ảnh hưởng đến việc tạo phức càng ít.

- Hệ số hấp thụ phân tử ϵ của hợp chất màu lớn thì độ nhạy của phương pháp tăng lên. Ví dụ phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ trong H_2O có $\epsilon = 500$, phức đithizol của Cu^{2+} trong H_2O có $\epsilon = 5000$. Vì vậy mà độ nhạy của phức đithizol hơn phức amiacát là 10 lần.

- Màu của phức nghiên cứu phải chọn lọc. Mọi chất màu tương tự hoặc làm giảm cường độ màu của chất nghiên cứu phải tách ra hoặc liên kết vào những phức không màu.

b. Phức phải có thành phần không đổi.

Nghĩa là phải ứng đúng với một công thức hóa học nhất định, có như vậy mật độ quang dung dịch mới tỉ lệ với nồng độ phức tại cùng một bước sóng hấp thụ.

Muốn vậy, phải chọn các điều kiện thích hợp như:

- Thuốc thử chỉ tạo nên một loại phức màu.

- Môi trường pH ảnh hưởng tới thành phần phức phải ổn định để màu của phức không đổi, nghĩa là phải tạo phức ở pH tối ưu nào đó.

- Thời gian tạo phức màu bền nhất phải đủ lớn, từ đó thích hợp trong đó màu phức mạnh nhất và bền nhất, đồng thời phải đo màu trong khoảng này.

Nhìn chung các phức màu không bền theo thời gian do có hiện tượng thủy phân, oxy hóa - khử, do tác động của môi trường... Trong thực tế người ta thường phải chọn các phức bền màu trong khoảng 10 đến 30 phút để kịp đo.

- Có thể thêm vào phức màu những chất làm bền màu như giêlatin. Trong một số trường hợp phải tạo dãy màu giả. Dãy màu giả là dãy dung dịch có màu sắc và cường độ giống dung dịch phức màu khảo sát, nhưng màu bền hơn, nên thường dùng được lâu, thường có thể pha chế từ hợp chất vô cơ. Ví dụ dùng $K_2Cr_2O_7$ để tạo dung dịch màu da cam.

c. Màu không được thay đổi theo nhiệt độ: nếu có sự thay đổi cần đo màu tại nhiệt độ xác định

d. Cường độ màu phải tỷ lệ với nồng độ của chất nghiên cứu (tuân theo định luật Bia): nồng độ của các dung dịch đem đo màu không được quá thấp hoặc quá cao, vì mắt ta khó phân biệt sự thay đổi cường độ màu của những dung dịch như thế.

1.1.3. Các phương pháp phân tích đo màu:

Trong đo màu được chia làm 2 phương pháp chính:

- Phương pháp chủ quan (cường độ sáng được đo bằng mắt).
- Phương pháp khách quan hay phương pháp quang điện (tức là cường độ sáng được đo bằng tế bào quang điện)...

1.1.3.1. Phương pháp đo màu bằng mắt.

a. Phương pháp dãy tiêu chuẩn:

- So sánh cường độ màu của dung dịch nghiên cứu với cường độ màu của các dung dịch tiêu chuẩn đã biết nồng độ (dĩ nhiên chiều dày của dung dịch nghiên cứu và dung dịch tiêu chuẩn như nhau).

Nồng độ của dung dịch nghiên cứu bằng nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn nào có màu trùng với nó hoặc bằng nồng độ trung bình cộng của hai dung dịch chuẩn kề nhau, trong đó một dung dịch có màu đậm hơn còn một dung dịch kia có màu nhạt hơn.

- Cách pha loãng dung dịch màu tiêu chuẩn: Lấy 5-6 bình định mức đồng nhất cho vào dãy dung dịch tiêu chuẩn của ion cần xác định với lượng tăng dần. Sau đó thêm dung dịch thuốc thử và các chất cần thiết đến thể tích bằng nhau. Ta được dãy tiêu chuẩn có cường độ màu tăng dần.

- Pha dung dịch nghiên cứu: Cho một lượng dung dịch khảo sát vào bình định mức khác (giống bình tiêu chuẩn) và cũng cho thuốc thử cùng các chất cần thiết như các ống tiêu chuẩn. Sau đó lấy các ống nghiệm đồng nhất đánh số và thứ tự các dung dịch màu tương ứng rồi đem so sánh theo nguyên tắc ở trên.

- Trong một số trường hợp để thu được những kết quả chính xác hơn, người ta phải tạo ra một dãy dung dịch tiêu chuẩn trung gian. Đối với những dung dịch có màu không bền, ta dùng dung dịch tiêu chuẩn trung gian giả (chế từ các chất có màu bền vững như FeCl_3 - vàng, CoCl_2 - hồng, CuSO_4 - lam, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - da cam).

Gần đây, người ta có dùng các bộ kính thủy tinh màu giả.

Ưu điểm hạn chế của phương pháp.

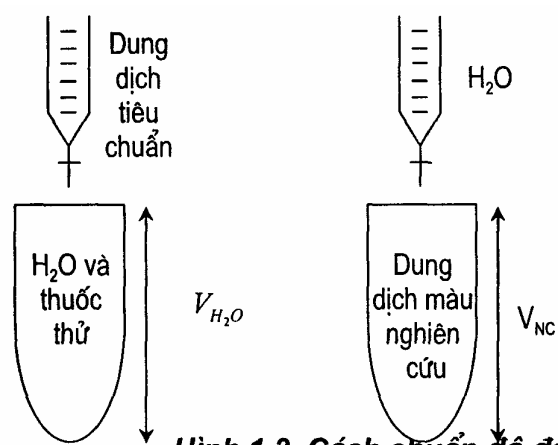
- Phương pháp dãy tiêu chuẩn có ưu điểm là dung dịch không cần tuân theo

định luật Bira, nó có thể tiến hành nhanh, không cần dụng cụ phức tạp. Song phương pháp có hạn chế ở chỗ là chỉ biết được gần đúng nồng độ của dung dịch khảo sát nằm trong khoảng hai dung dịch tiêu chuẩn kề nhau. Những dung dịch màu tiêu chuẩn thường không bền, còn nếu thay bằng dung dịch giả hoặc kính thủy tinh màu giả thì gặp khó khăn trong việc tuyển lựa đúng màu sắc của chúng.

b. Phương pháp chuẩn độ đo màu (kẹp đôi).

- Nội dung và nguyên tắc: Đây là phương pháp phân tích gián tiếp, người ta so sánh màu của hai dung dịch ở tình trạng luôn luôn có thể tích bằng nhau. Một bên là dung dịch màu nghiên cứu chưa biết nồng độ, có thể tích ban đầu xác định còn một bên là nước và thuốc thử tạo màu có thể tích ban đầu tương đương.

Sau đó tiến hành chuẩn độ: thêm vào bên nước và thuốc thử dung dịch tiêu chuẩn đã biết nồng độ từ buret xuống. Người ta thêm vào bên dung dịch màu nghiên cứu một thể tích H_2O tương đương thể tích dung dịch chuẩn đã cho xuống cũng nhờ một buret thứ 2.



Cách tính nồng độ chất cần xác định.

Cả hai trường hợp tính nồng độ nghiên cứu như sau: Giả sử thể tích ban đầu của dung dịch nghiên cứu là V , thể tích của dung dịch tiêu chuẩn đã cho thêm lúc màu bằng nhau là W , độ chuẩn của dung dịch tiêu chuẩn là T , nồng độ C_x của dung dịch nghiên cứu được tính theo công thức:

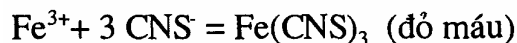
$$C_x = \frac{W.T}{V} \quad (1.4)$$

- Ưu nhược điểm của phương pháp:

Khi chuẩn độ đo màu, dung dịch màu không cần tuân theo định luật cơ bản Bugơ - Lăm be - Bira. Việc tiến hành có thể nhanh chóng. Song không phải mọi

phản ứng tạo màu đã biết đều dùng được, mà chỉ có một số phản ứng tạo màu đảm bảo được điều kiện như: sinh màu tức thời và sự tạo màu không gắn liền với những quá trình hóa học phụ thuộc khác.

Ví dụ: phản ứng tạo phức màu sau:



là dùng được; còn phức của silíc dưới dạng amôni mômip đất thì không dùng được, vì phản ứng gắn liền với sự khử hoặc những quá trình hoá học khác.

c. Phương pháp cân bằng dùng tỉ sắc kế Duybốt.

Cơ sở và nguyên tắc: Cơ sở của phương pháp là dựa vào quan hệ giữa chiều dày của lớp dung dịch với nồng độ của chúng.

Trong phương pháp này người ta điều chỉnh bề dày của dung dịch khảo sát và tiêu chuẩn đến cường độ màu của hai ống bằng nhau (thấy được trên thị kính của máy). Tức là khi hai dung dịch hấp thụ cùng một tỉ lệ như nhau của dòng sáng rơi vào, nghĩa là mật độ quang bằng nhau: $A_{tc} = A_{ks}$ hay chính là $C_{tc} \cdot l_{tc} = C_{ks} \cdot l_{ks}$ (vì ϵ là như nhau với cùng một chất màu).

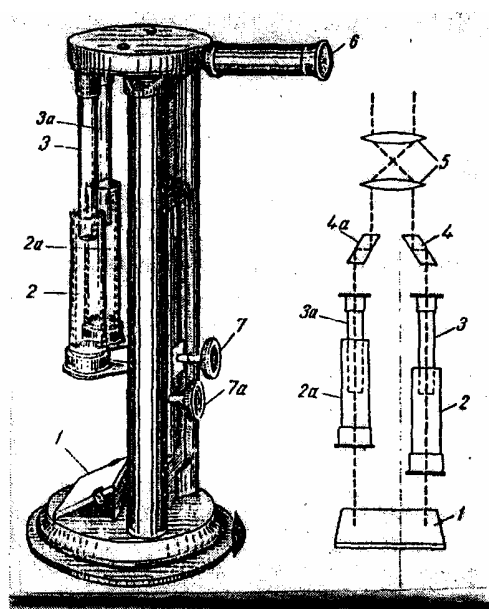
Từ đây ta suy ra:

$$C_{ks} = C_{tc} \cdot \frac{l_{tc}}{l_{ks}} \quad (1.6)$$

Sơ đồ quang học của tỉ sắc kế Duybốt (hình 1.3) và nguyên tắc hoạt động của tỉ sắc kế.

1. Nguồn sáng
2. Cuvét đựng dung dịch
3. Thanh nhúng
4. Gương phản xạ
5. Thấu kính
6. Thị kính
7. Đinh vít điều khiển

Hình 1.3. Tỉ sắc kế Duybốt và Sơ đồ nguyên tắc làm việc



- Tia sáng từ nguồn sáng qua thấu kính tạo thành 2 tia.

+ Một tia đi qua cu vét bên phải đựng dung dịch màu khảo sát qua trục thủy tinh lăng kính, kính lọc rồi tập trung vào nửa trái của thị trường.

+ Tia kia qua cu vét trái đựng dung dịch màu tiêu chuẩn, rồi trụ thủy tinh (2 trụ thủy tinh luôn nhúng trong dung dịch), tiếp đến lăng kính, kính lọc và tập trung vào nửa phải của thị trường.

Người ta điều chỉnh trụ thủy tinh lên xuống sao cho khi quan sát thị kính thấy màu (độ sáng) của hai nửa thị trường bằng nhau.

Độ nhúng của trụ thủy tinh vào dung dịch sâu, nông là bề dày của dung dịch khảo sát và tiêu chuẩn được phản ánh trên thang của máy.

- Ưu nhược điểm của phương pháp.

Phương pháp cân bằng là phương pháp đo màu bằng mắt chính xác nhất. Song phương pháp này chỉ có thể áp dụng để phân biệt những dung dịch màu tuân theo định luật cơ bản của phép đo màu, phương pháp đòi hỏi dụng cụ đặc biệt tỷ sắc kế Duy bột.

e. Ứng dụng của phương pháp đo màu bằng mắt.

Ứng dụng quan trọng nhất là để xác định pH dung dịch, dựa trên nguyên tắc dãy tiêu chuẩn.

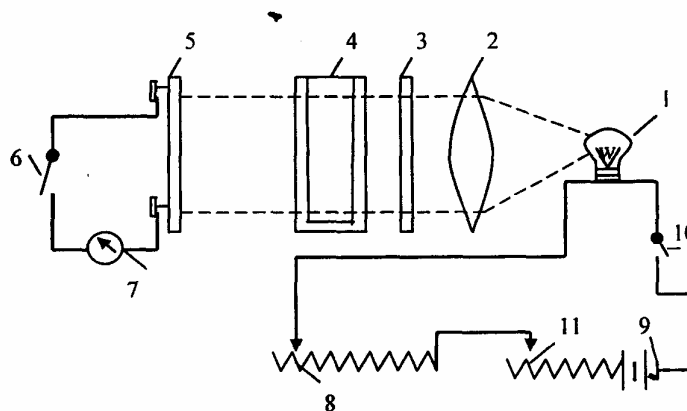
Muốn xác định pH của dung dịch đậm cũng như dung dịch nghiên cứu, ta dùng một bộ chất chỉ thị có khoảng pH đổi màu khác nhau. Bằng cách thử lần lượt từng chất chỉ thị, ta xác định được gần đúng pH của dung dịch nghiên cứu Sau đó xác định chính xác pH. Chọn một dãy tương ứng các dung dịch đậm cũng như dung dịch nghiên cứu. Những dung dịch nào có màu bằng nhau là có trị số pH bằng nhau.

Độ chính xác phương pháp đo màu chủ quan phụ thuộc vào độ nhạy của mắt người quan sát. Các phương pháp này làm mắt mỏi mệt nếu phân tích nhiều. Cho nên để thuận lợi hơn với việc tự động hóa cần dùng phương pháp đo màu quang điện.

1.1.3.2. Phương pháp đo màu quang điện.

a. Nguyên tắc chung: Các phương pháp đo màu quang điện đều dựa trên sơ đồ nguyên tắc chung sau đây:

1. Bóng đèn
2. Thấu kính
3. Kính lọc màu
4. Cuvét đựng dung dịch màu
5. Tế bào quang điện
6. Cửa sổ
7. Điện kế
8. Điện trở
9. Nguồn điện
10. Công tắc



Hình 1.4. Sơ đồ nguyên tắc làm việc của máy đo màu quang điện

Dòng sáng đi qua cu vét (hoặc ống thử) đựng đầy dung dịch màu khảo sát. Ánh sáng qua dung dịch bị tiếp thu bởi tế bào quang điện, trong đó năng lượng ánh sáng biến thành năng lượng điện. Dòng điện được phát sinh khi đó được đo bằng ganvanômét có độ nhạy cao. Tế bào quang điện là dụng cụ trong đó quang năng được biến thành điện năng.

Stôlêtôp đã chỉ ra: *Cường độ dòng điện được phát sinh dưới tác dụng của năng lượng ánh sáng lên tế bào quang điện tỷ lệ thuận với cường độ ánh sáng.*

b. Các phương pháp đo màu quang điện

* *Đo phổ trực tiếp:* Đo độ hấp thụ A của dung dịch, tính nồng độ C của dung dịch dựa vào giá trị E_1^1 biết trước (tra cứu).

$$A = E_1^1 \cdot l \cdot C \rightarrow C = \frac{A}{E_1^1} \quad (\text{với } l = 1\text{cm}) \quad (1.7)$$

Với phương pháp này phải kiểm tra máy đo về bước sóng λ và mật độ quang A .

* *Phương pháp so sánh:*

$$C_X = \frac{A_X}{A_H} \cdot C_H \quad (1.8)$$

* *Phương pháp thêm:* Đo độ hấp thụ A_x của dung dịch cần tìm nồng độ C_x . Thêm một lượng chất tan đã biết vào dung dịch, đo độ hấp thụ A_x của dung dịch tạo thành.

$$\frac{A_x}{A'_x} = \frac{C_x}{C_o + C_x} \rightarrow \frac{A_x}{A'_x - A_x} = \frac{C_x}{C_o + C_x - C_x}$$

Do đó:
$$C_x = C_o \cdot \frac{A_x}{A'_x - A_x} \quad (1.9)$$

- Phương pháp đường chuẩn:

Chuẩn bị một thang tiêu chuẩn với nồng độ tăng dần C_1, C_2, C_3, \dots

Đo MĐQ của các dung dịch này $\rightarrow A_1, A_2, A_3, \dots$. Đo mật độ quang A_x của dung dịch có C_x .

Dựng đường chuẩn $A = f(c)$, từ phép nội suy đồ thị ta tính C_x .

$$T_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S \cdot 0,1 = 2,10^{-9} \rightarrow S = 2 \cdot 10^{-8}$$

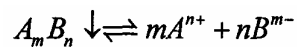
Vậy độ tan của nó so với trong nước nguyên chất nhỏ hơn:

$$\frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-8}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ (lần)}$$

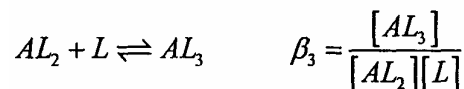
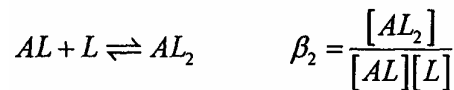
4.2.2. Ảnh hưởng của ion H^+ (pH) và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

Độ tan của kết tủa sẽ tăng lên nếu các ion kết tủa có tham gia phản ứng phụ với các chất lạ có mặt trong dung dịch. Để phản ánh được các ảnh hưởng của các phản ứng phụ, người ta dùng tích số tan điều kiện.

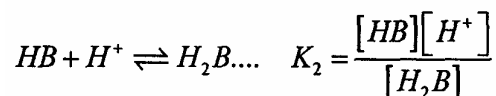
Chẳng hạn kết tủa $A_m B_n$ trong dung dịch có ion H^+ có khả năng phản ứng với B và có chất tạo phức L có khả năng tạo phức với A, trong dung dịch có các cân bằng:



A tạo phức với L:



- B phản ứng phụ với H^+



K_1, K_2 là hằng số không bền của phức HB, H_2B cũng là hằng số phân li của axit HB và H_2B .

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

$$\begin{aligned} [A'] &= mS = [A] + [AL] + [AL_2] + [AL_3] \\ [B'] &= nS = [B] + [HB] + [H_2B] \end{aligned}$$

Từ các hằng số K_1, K_2 ta tính được $[HB], [H_2B], \dots$ theo $[B]$ và $[H^+]$ Ta có:

$$\begin{aligned} [A'] &= [A] + \beta_1[A][L] + \beta_1\beta_2[A][L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[A][L]^3 \\ [A'] &= [A] \times \frac{[1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[L]^3]}{\dots} \end{aligned}$$

Gọi đại lượng này là $\alpha_{A(L)}$

$$[A'] = [A]\alpha_{A(L)}$$

Và
$$[B'] = [B] + \frac{[H^+][B]}{K_1} + \frac{[H^+]^2[B]}{K_1K_2}$$

Cách xác định C_x :

Cách 1: Kéo dài đồ thị về bên trái, cắt trục hoành tại đâu, đó là C_x .

Cách 2: Từ O kẻ 1 đường phụ song song với đồ thị. Từ A_0 kẻ 1 đường thẳng song song trục hoành, cắt đường phụ tại M. Từ M kẻ vuông góc trục hoành đó tại C_x .

Tuy nhiên trong thực tế phân tích có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến kết quả đo mật độ quang như lượng dư thuốc thử, pH môi trường, các cation lạ...

Tóm lại: Để thực hiện một phép đo quang hoàn chỉnh cho mỗi phép xác định hàm lượng các nguyên tố, tức là để tìm ra qui trình phân tích thích hợp cho các nguyên tố, nhà hóa học phân tích phải thực hiện tốt các bước sau đây:

Giả sử muốn xác định Cr^{3+} trong mẫu nhờ phép đo quang, chúng ta cần thực hiện các bước nghiên cứu sau đây:

1. Nghiên cứu sự tạo phức của ion kim loại với thuốc thử, ví dụ Cr^{6+} với 1,5 - Diphenylcabcbazide ($\lambda_{max} = 542 \text{ nm}$).

* Khảo sát phổ hấp thụ của phức màu đỏ tím giữa Cr^{6+} và 1,5 Diphenylcabcbazide, gồm:

* Xác định pH tối ưu \rightarrow Qua khảo sát, $pH = 1,5 \div 2,5$ ($pH = 2,0$).

* Khảo sát ảnh hưởng của lượng dư thuốc thử đến sự tạo phức ($V = 2 \text{ ml}$).

* Ảnh hưởng của thời gian ($t = 10 - 15'$) đến độ bền của phức.

* Khảo sát sự tuân theo định luật Beer của phức $Cr(6+)$ với 1,5D phenylcabcbazid ($C = 0 - 4 \text{ mg/l}$).

* Khảo sát ảnh hưởng các ion lạ: $Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} \dots$ Chỉ Fe^{2+}, Fe^{3+} và Cu^{2+} ảnh hưởng (ảnh hưởng hơn cả là Fe^{3+}), loại trừ các ion đa lượng $Ca^{2+}, Al^{3+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}$ không ảnh hưởng.

Từ đó ta tìm cách loại trừ các yếu tố ảnh hưởng: Fe^{3+} dùng phương pháp “che” bằng cách cho tạo phức bền với PO_4^{3-} (trong một số trường hợp khác che bằng CN^- , F^- ...); còn loại trừ ảnh hưởng của Cu^{2+} bằng cách cho kết tủa trước nó bằng thuốc thử thích hợp (cufferon).

2. Xây dựng đường chuẩn dựa trên các dữ kiện đa khảo sát ở trên.

3. Pha các mẫu giả rồi xác định nguyên tố cần phân tích, từ kết quả tính sai số (xử lý kết quả thống kê đường chuẩn theo phương pháp bình phương tối thiểu). Xác định độ chính xác của phép phân tích và kết luận dùng được hay không dùng được qui trình đã chọn.

4. Xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu thực.

1.2. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (AAS)

1.2.1. Những vấn đề chung về phổ hấp thụ nguyên tử

1.2.1.1. Sự xuất hiện phổ hấp thụ nguyên tử (chưa thỏa đáng cần nói rõ hơn)

Khi nguyên tử ở trạng thái cơ bản, năng lượng của nó là nghèo nàn nhất. Nhưng khi ở trạng thái kích thích (thể khí, hơi) nguyên tử tự do hấp thụ được năng lượng và sinh ra phổ gọi là phổ hấp thụ nguyên tử

Nếu gọi năng lượng tia sáng đã bị nguyên tử hấp thụ là ΔE thì chúng ta có:

$$\Delta E = (E_m - E_0) = h\nu \rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.10)$$

Như vậy ứng với mỗi giá trị năng lượng ΔE_i mà nguyên tử đã hấp thụ ta sẽ có một vạch phổ hấp thụ với độ dài sóng λ_i đặc trưng. Quá trình hấp thụ chỉ xảy ra đối với các vạch phổ nhạy, các vạch phổ đặc trưng và các vạch cuối cùng của các nguyên tố.

1.2.1.2. Cường độ của vạch phổ hấp thụ.

Nghiên cứu sự phụ thuộc của cường độ một vạch phổ hấp thụ của một nguyên tố vào nồng độ C của nguyên tố đó trong mẫu phân tích, mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ hấp thụ và nồng độ N của nguyên tố đó trong đám hơi cũng tuân theo định luật Lambe - Bia. Nghĩa là nếu chiếu 1 chùm sáng cường độ ban đầu là I_0 qua đám hơi nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích nồng độ N và bề dày là L cm, chúng ta có:

$$I = I_0 \cdot e^{-(K_V \cdot N \cdot L)} \quad (1.11b)$$

Trong đó: K_V là hệ số hấp thụ nguyên tử của vạch phổ tần số ν_0 và K_V là đặc trưng cho từng vạch phổ của mỗi nguyên tố.

Nếu gọi D là cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử, từ công thức: $I = I_0 \cdot e^{-(K \cdot N \cdot L)}$ chúng ta có:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot K_v \cdot N \cdot L$$

Hay: $D = 2,303 K_v \cdot N \cdot L$ (1.12)

Ở đây, D chính là độ tắt nguyên tử của chùm tia sáng cường độ I_0 sau khi qua môi trường hấp thụ. D phụ thuộc vào nồng độ nguyên tử N trong môi trường hấp thụ, phụ thuộc vào cả bề dày của L của lớp hấp thụ. Nhưng trong máy đo thì $L = \text{const}$, nên:

$$D = K \cdot N$$
 (1.13)

Giữa N và C có mối quan hệ qua biểu thức:

$$N = 3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{F \cdot W \cdot S \cdot n_{R_0}}{Q \cdot T \cdot n_T} \cdot C^b$$
 (1.14)

Đây là công thức tổng quát tính giá trị N trong ngọn lửa nguyên tử hoá mẫu theo Wine Fordner và Vicker. Trong đó:

- F là tốc độ dẫn mẫu vào hệ thống nguyên tử hoá (ml/phút).
- W là hiệu suất aerosol hoá mẫu.
- S là hiệu suất nguyên tử hoá.
- n_{R_0} là số phân tử khí ở nhiệt độ ban đầu. $T^0 (^{\circ}\text{K})$.
- n_T là số phân tử khí ở nhiệt độ $T (^{\circ}\text{K})$.
- Q là tốc độ của dòng khí.
- C là nồng độ nguyên tố phân tích có trong dung dịch mẫu.

Phương trình trên là rất phức tạp, phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Nhưng nhiều kết quả thực nghiệm chỉ ra trong một giới hạn nhất định của nồng độ C thì

$$3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{F \cdot W \cdot S \cdot n_{R_0}}{Q \cdot T \cdot n_T} = \text{const} = K_a. \text{ Do đó } D_\lambda = K \cdot K_a \cdot C^b$$
 (1.15)

(K_a là hằng số thực nghiệm, b là hằng số bản chất)

Tóm lại ta có: $D_\lambda = a \cdot C^b$ (1.16)

Đây là phương trình cơ bản của phép đo phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

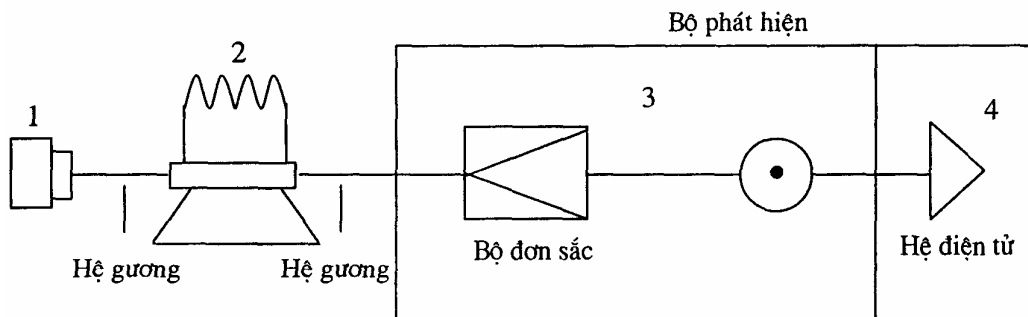
1.2.2. Nguyên tắc trang bị của phép đo AAS.

Dựa trên chức năng của bộ phận thiết bị AAS nguyên tắc trang bị cho phép đo gồm:

Phần 1: Nguồn phát tia bức xạ cộng hưởng để chiếu vào môi trường hấp thụ chứa các nguyên tử tự do của nguyên tố. Đó là các đèn HCL (Hollow Cathod Lamp), các đèn phóng điện không điện cực EDL (Electrodeless Discharge Lamp) hay nguồn phát bức xạ liên tục đã được biến điệu.

Phần 2: Hệ thống nguyên tử hóa mẫu phân tích. Đó là kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa F-AAS (Flame Atomic Absorption Spectrophotometry) và kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa ETA-AAS (Electro Thermal Atomization Atomic Absorption Spectrophotometry) gồm 2 bộ phận là bộ phận dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa và bộ phận thực hiện quá trình Aerocol.

Phần 3: Máy quang phổ làm nhiệm vụ thu, phân li và chọn tia sáng cần được hướng vào nhân quang điện để phát hiện tín hiệu AAS của vạch phổ.



1. Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc.
2. Hệ thống nguyên tử hóa mẫu
3. Hệ thống đơn sắc và Detector

4. Bộ khuếch đại và chỉ thị kết quả đo.
5. Micro Computer.

Hình 1.7. Sơ đồ nguyên tắc máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Phần 4: Là hệ thống chỉ thị tín hiệu hấp thụ của vạch phổ. Hệ thống này có thể có các trang bị: điện kế chỉ năng lượng hấp thụ E của vạch phổ, máy tự ghi vào píc của vạch phổ, bộ biến số, bộ máy in.

1.2.3. Phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

1.2.3.1. Cơ sở lý thuyết.

a. Phương trình cơ bản của phép đo.

Nếu chiếu chùm tia sáng đơn sắc cường độ I₀ đi qua một chùm môi trường chứa một loại nguyên tử tự do nồng độ N và có bề dày là L cm, thì mối quan hệ

giữa I_0 và phần cường độ sáng I đi qua môi trường đó được tính theo công thức:

$$\text{Lg } \frac{I_0}{I} = K'.NL \quad (1.17)$$

Ở đây đại lượng $\log (I_0 / I)$ chính là năng lượng của tia sáng đã bị mất đi do sự hấp thụ của các nguyên tử tự do trong môi trường đó. Như vậy nó chính là cường độ của vạch phổ hấp thụ và chúng ta có:

$$D_\lambda = K'. N. L \quad (1.18)$$

Vì N là nồng độ ở trạng thái khí, do đó ta phải tìm mối quan hệ giữa C và N , được xác định theo công thức:

$$N = K.C^b \quad (1.19)$$

Trong đó K là hằng số thực nghiệm, nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện hóa hơi để nguyên tử hóa mẫu, b là hằng số bản chất.

$$\text{Nếu: } C_x < C_0 \rightarrow b = 1$$

$$C_x > C_0 \rightarrow b < 1$$

Như vậy $D_\lambda = f(K, L, C)$, trong đó K, L đều không đổi theo mọi phép đo (F - AAS và ETA - AAS) do đó D_λ chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ C của nguyên tố cần xác định ở trạng mẫu phân tích.

$$\text{Do vậy một cách tổng quát chúng ta có } D_\lambda = a.c^b \quad (1.20)$$

Đây chính là phương trình cơ bản của phép đo AAS.

b. Mẫu đầu để dựng đường chuẩn.

* Các mẫu đầu phải có trạng thái vật lý và hóa học như mẫu phân tích, nghĩa là mẫu phân tích phải tồn tại ở trạng thái, môi trường và dạng liên kết nào thì mẫu đầu cũng phải có tính chất giống như thế. Có như thế mới loại trừ được ảnh hưởng của thành phần của mẫu đến kết quả phân tích. Mẫu đầu và mẫu phân tích phải được chế luyện trong cùng điều kiện như nhau.

* Các mẫu đầu phải bền vững theo thời gian nghĩa là không bị thay đổi thành phần sau khi chế luyện và bảo quản để sử dụng lâu dài.

* Nồng độ các nguyên tố cần phân tích trong các mẫu đầu rất chính xác theo yêu cầu của phép phân tích.

c. Các loại nồng độ trong phép đo AAS.

Nồng độ microgam / ml hay mg/l được sử dụng phổ biến trong phân tích lượng vết và thường được biểu thị theo hai cách:

+ mg/l hay $\mu\text{g/ml}$.

+ mg/ kg hay $\mu\text{g/g}$

- Nồng độ ppm và ước số của nó: Nồng độ ppm (part per milion), nồng độ phần triệu cũng được biểu thị theo hai cách.

+ Với mẫu rắn nếu trong 1g chứa 10^{-6} g chất phân tích thì giá trị này (10^{-6}g) được gọi là 1ppm. Ước số của ppm là ppb - nồng độ phần tỉ.

+ Với mẫu lỏng trong 1 lít có chứa 10^{-6}g mẫu phân tích thì cũng tương đương 1 ppm hay 1 mg/l (hay 1 $\mu\text{g/ml}$).

d. Khái niệm về độ nhạy:

- Độ nhạy tuyệt đối là lượng gam (khối lượng) nhỏ nhất của nguyên tố phân tích có trong môi trường hấp thụ để còn thu được cường độ của vạch phổ hấp thụ đã chọn chiếm 1% toàn băng hấp thụ, hay bằng 3 lần dao động của tín hiệu nền. Mỗi nguyên tố và mỗi vạch phổ sẽ có độ nhạy khác nhau.

- Độ nhạy tương đối còn gọi là độ nhạy nồng độ nó là nồng độ nhỏ nhất có trong mẫu để có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo một vạch phổ nhất định đã chọn và tín hiệu này phải bằng 1% của băng hấp thụ toàn phần, hay bằng 3 lần dao động của giá trị nền.

e. Giới hạn phát hiện:

- Giới hạn phát hiện tương đối của một nguyên tố theo một vạch phổ nhất định được xem là nồng độ nhỏ nhất của nguyên tố ở trong mẫu phân tích để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo vạch phổ đó trong một điều kiện đã chọn.

- Giới hạn phát hiện tuyệt đối của một nguyên tố là khối lượng tối thiểu của nguyên tố đó trong môi trường hấp thụ của nó cũng trong một điều kiện nhất định đã chọn để phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó.

e. Khoảng xác định:

- Trong AAS, việc định lượng một nguyên tố là dựa vào phương trình cơ bản.

$$D_{\lambda} = a.C^b \quad (1.21)$$

Trong mỗi quan hệ này, D_{λ} chỉ phụ thuộc tuyến tính vào C khi $b = 1$, nghĩa là khi nhiệt độ C là rất nhỏ, khi đó chúng ta có thể viết.

$$D_{\lambda} = K.C \quad (1.22)$$

Như vậy, mỗi quan hệ giữa D và C là tuyến tính.

Khoảng nồng độ C của nguyên tố phân tích ứng đúng với phương trình (1.20) được gọi là khoảng xác định của nguyên tố đó theo phương pháp đã nêu. Trong khoảng nồng độ này thì quan hệ giữa D và C có dạng $y = ax$.

1.2.3.2. Các phương pháp phân tích AAS.

a. Phương pháp đường chuẩn

Chuẩn bị 5 mẫu đầu có nồng độ tăng dần $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4 \rightarrow C_5$

Chọn các điều kiện phù hợp nguồn đèn (HCL) bước sóng (nm) đo của đèn, độ rộng khe đo (nm) cường độ bóng đèn (mA), nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu, hỗn hợp khí đất, tốc độ dẫn mẫu (l/phút).

Tiến hành đo ta được các giá trị A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 .

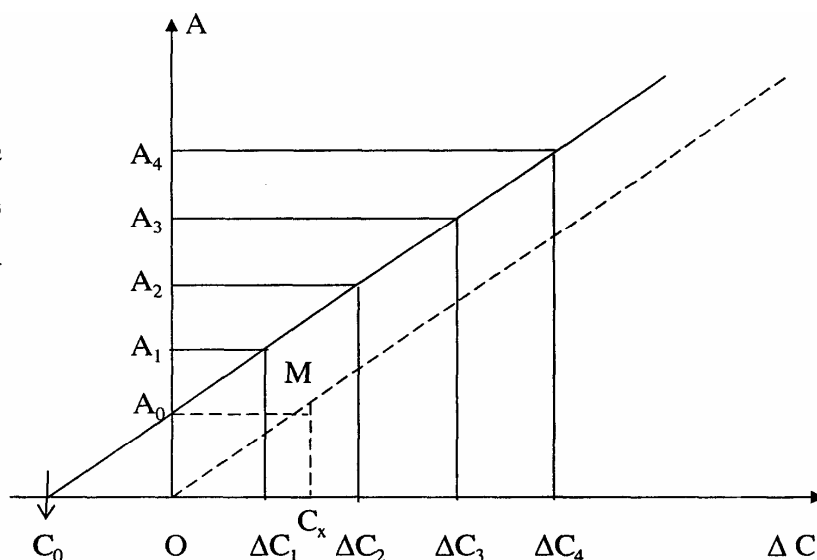
Tính C_x nhờ phép nội suy từ đồ thị

b. Phương pháp thêm chuẩn:

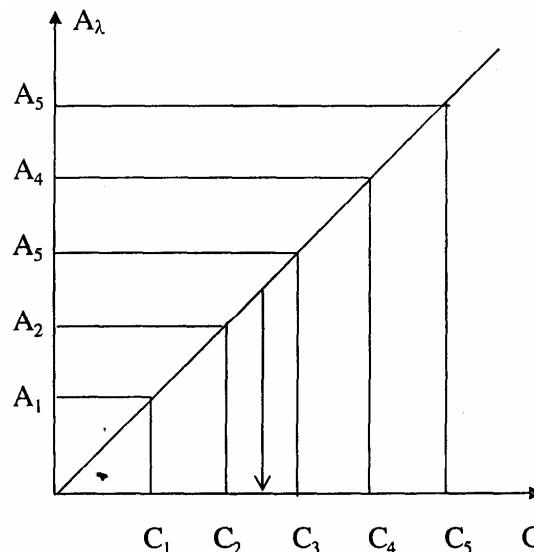
Nguyên tắc của phương pháp này là người ta dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một dãy mẫu đầu bằng cách lấy một lượng mẫu phân tích nhất định và cho thêm vào đó những lượng nhất định của nguyên tố cần xác định theo từng bậc nồng độ (theo cấp số cộng). Ví dụ lượng thêm vào là $\Delta C_1, \Delta C_2, \Delta C_3 \dots$

Ta được dãy mẫu đầu là:

$$\begin{aligned} C_0 &= C_x \\ C_1 &= C_x + \Delta C_1 \\ C_2 &= C_x + \Delta C_2 \\ C_3 &= C_x + \Delta C_3 \\ C_4 &= C_x + \Delta C_4 \end{aligned}$$



Hình 1.9. Đồ thị của phương pháp thêm chuẩn



Hình 1.8. Đồ thị của phương pháp đường chuẩn

Cũng chọn các điều kiện thí nghiệm như trên rồi tiến hành đo các dung dịch trên ta được A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 tương ứng và xây dựng đồ thị $A - \Delta C$.

Cách xác định nồng độ:

+ Cách 1: Kéo dài đường chuẩn, cắt trục hoành tại C_0 thì OC_0 là nồng độ C_x .

+ Cách 2: Từ O kẻ đường song song đường chuẩn. Từ A_0 kẻ đường song song với trục hoành cắt đường chuẩn tại M. Từ M kẻ vuông góc với trục hoành, cắt M tại X ta có C_x phải tìm.

CHƯƠNG 2

ĐẠI CƯƠNG VỀ SẮC KÝ

2.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

2.1.1. Sắc ký là gì ?

Sắc ký là một nhóm các phương pháp hóa lý dùng để tách hỗn hợp thành các thành phần của một hỗn hợp đó. Sự tách sắc ký được dựa trên sự phân chia khác nhau của các chất khác nhau vào hai pha không trộn lẫn vào nhau và luôn tiếp xúc với nhau: một pha tĩnh và một pha động. Quá trình sắc ký gồm 4 giai đoạn:

- Nạp chất hấp thụ vào cột.
- Đưa hỗn hợp lên pha tĩnh (ví dụ đưa các sắc tố lên đầu cột cacbonát).
- Cho pha động chạy qua pha tĩnh (ví dụ, dung môi ete, dầu hỏa qua cột). Quá trình tách sẽ diễn ra trên cột.
- Phát hiện các chất: Sau khi tách được các sắc tố trên bằng cách hứng vào các bình khác nhau ta dễ dàng phát hiện chúng, thậm chí xác định định lượng đúng.

2.1.2. Phân loại:

2.1.2.1. Theo bản chất vật lý các pha (theo trạng thái tổng hợp).

- Sắc ký lỏng - lỏng.
- Sắc ký lỏng - rắn.
- Sắc ký khí - lỏng
- Sắc ký khí - rắn.

2.1.2.2. Theo bản chất hiện tượng

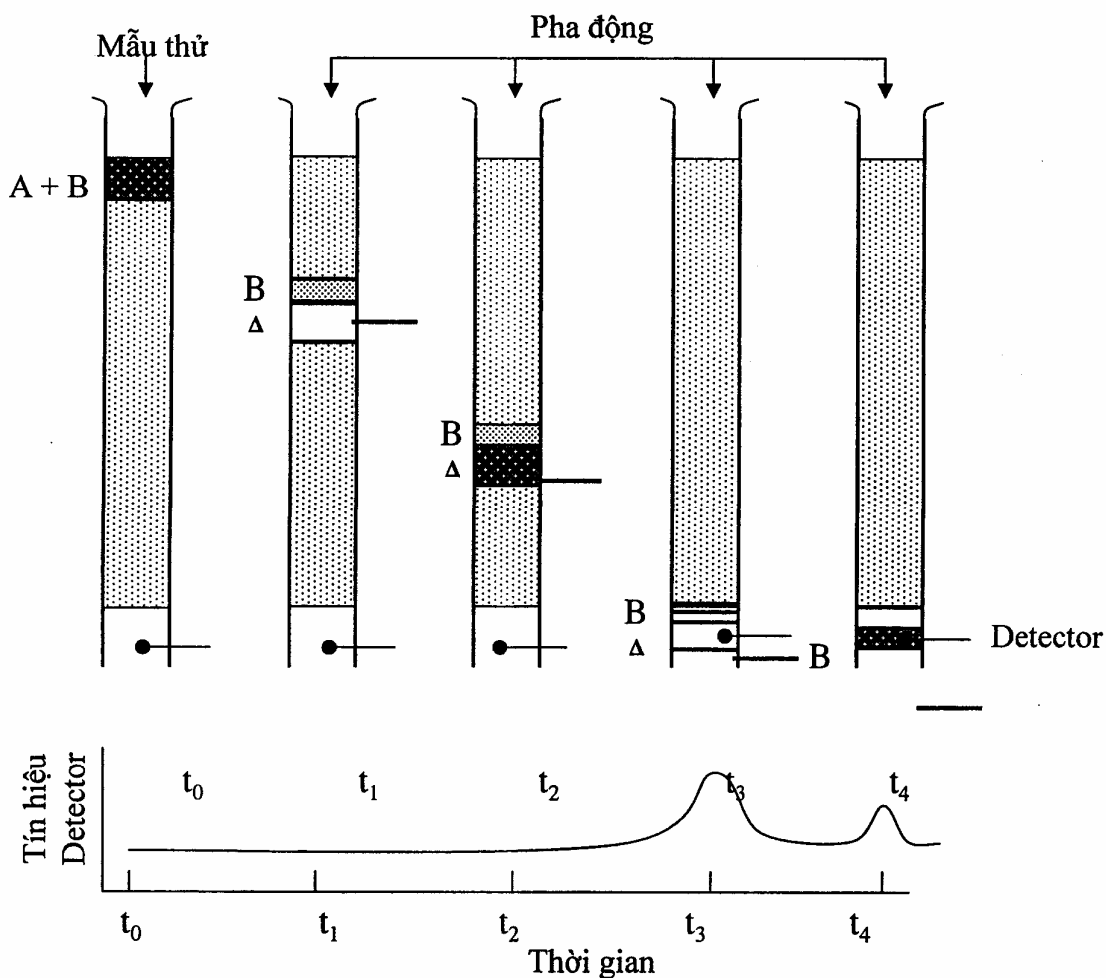
- Sắc ký hấp phụ: pha tĩnh là chất rắn có khả năng hấp phụ (L - R và K - R).
- Sắc ký phân bố: pha tĩnh là chất lỏng không hòa lẫn với pha động, chất lỏng được bao trên bề mặt chất rắn, gọi là giá hoặc chất mang (trơ không tham gia vào sắc ký) trên cột và trên giấy.
- Sắc ký trao đổi lớn: pha tĩnh là nhựa trao đổi, pha động là dung dịch chứa chất tan dội qua cột.
- Sắc ký theo loại cỡ.

2.1.2.3. Theo kỹ thuật và phương tiện sắc ký

- Sắc ký trên cột.
- Sắc ký lớp mỏng.
- Sắc ký trên giấy.

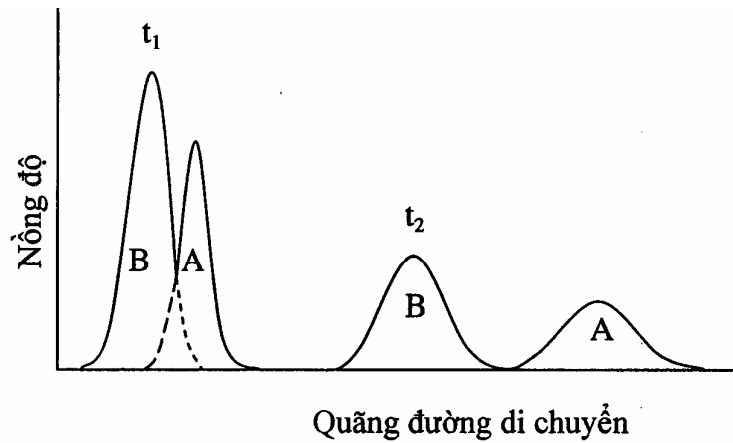
2.1.3. Sự tách sắc ký và sắc đồ

Xét quá trình tách hai chất A, B trên cột (hình 2.1).



Hình 2.1. Quá trình tách sắc ký và sắc đồ

Tại t_1 hai chất A, B còn trong hỗn hợp dải A và B còn xen phủ nhau một phần. Tại t_2 chúng tách khỏi nhau: A ở phía dưới cột, B ở trên cột. Tại t_3 , A đã được tách ở dưới cột, còn B vẫn ở trên cột. Tại t_4 thì B được tách nốt (bắt đầu xuống bình). Vậy nếu cột có độ dài cần thiết, ta có thể tách riêng- các chất trên đó vậy theo thời gian, trong quá trình di chuyển các dải bị mở rộng làm ảnh hưởng đến việc tách hai dải cạnh nhau.



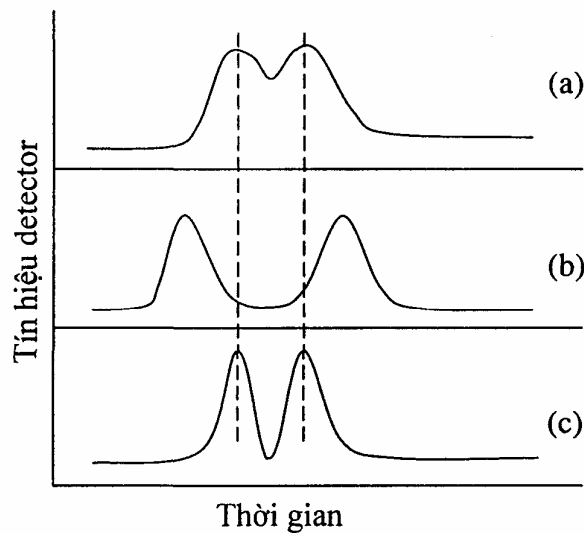
Hình 2.2. Sự mở rộng dải sắc ký

2.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA SẮC KÝ.

Để hai chất được tách hoàn toàn khỏi nhau ta thấy:

- Hai pic phải cách xa nhau nghĩa là hai chất phải có tốc độ di chuyển khác nhau rõ rệt (hay bị lưu giữ mạnh yếu khác nhau rõ rệt trên cột): sắc đồ (b) (hình 2.3)

- Hai pic phải gọn (hẹp và cân đối) nghĩa là không có sự doãng pic (hay sự mở dài) (sắc đồ (c)) (hình 2.3).



Hình 2.3. Hai cách tách hai chất xen phủ nhau

2.2.1. Tốc độ di chuyển của các chất, được đặc trưng bởi hệ số phân bố của nó giữa hai pha, bởi các đại lượng về sự lưu giữ của chất đó trên các pha tĩnh (thời gian lưu, thể tích lưu).

a) *Thời gian lưu.* (t_R) là thời gian cần thiết để một chất di chuyển từ nơi tiêm

mẫu qua cột sắc ký tới detector và cho pic trên sắc đồ (tính từ lúc tiêm đến khi xuất hiện đỉnh của pic).

Thời gian chết (t_M) là thời gian cần để một chất không bị giữ lại trên cột.

t_R càng lớn, chất tan bị lưu giữ càng mạnh và tốc độ di chuyển qua nó càng nhỏ.

b) Hệ số phân bố K

$$K = \frac{C_S}{C_M} \quad (2.1.)$$

Ở đây C_S và C_M là nồng độ chất tan trong pha tĩnh và pha động

c. Hệ số dung lượng K' là một đại lượng quan trọng được dùng rộng rãi để mô tả tốc độ di chuyển của một chất.

$$K' = \frac{Q_S}{Q_M} \quad (2.2)$$

Q_S , Q_M là lượng chất tan phân bố trên pha tĩnh và pha động

Do đó $K' = \frac{C_S V_S}{C_M V_M} = K \cdot \frac{V_S}{V_M}$; trong đó V_S , V_M là thể tích pha tĩnh, pha động

$$K' = \frac{t'_{R}}{t_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = -\frac{V_R - V_M}{V_M} \quad (2.3)$$

Và từ đó ta có: $t_R = t_M (1 + K')$

Khác với K , K' không những phụ thuộc vào bản chất các pha, bản chất của chất tan, vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào đặc điểm của cột (tỷ lệ V_S/V_M của cột).

Nếu K' càng lớn tốc độ di chuyển càng thấp. Để tách một hỗn hợp các chất, người ta thường chọn cột, pha động, các điều kiện phân tích khác sao cho K' các chất nằm trong khoảng từ 1 - 8. Nếu $K' > 8$ thì thời gian phân tích quá dài. Nếu $K' < 1$ pic sẽ xuất hiện quá sớm dễ lẫn với pic khác.

Tốc độ di chuyển tỷ đối của hai chất: được đặc trưng bởi thừa số chọn lọc hay hệ số chọn lọc α .

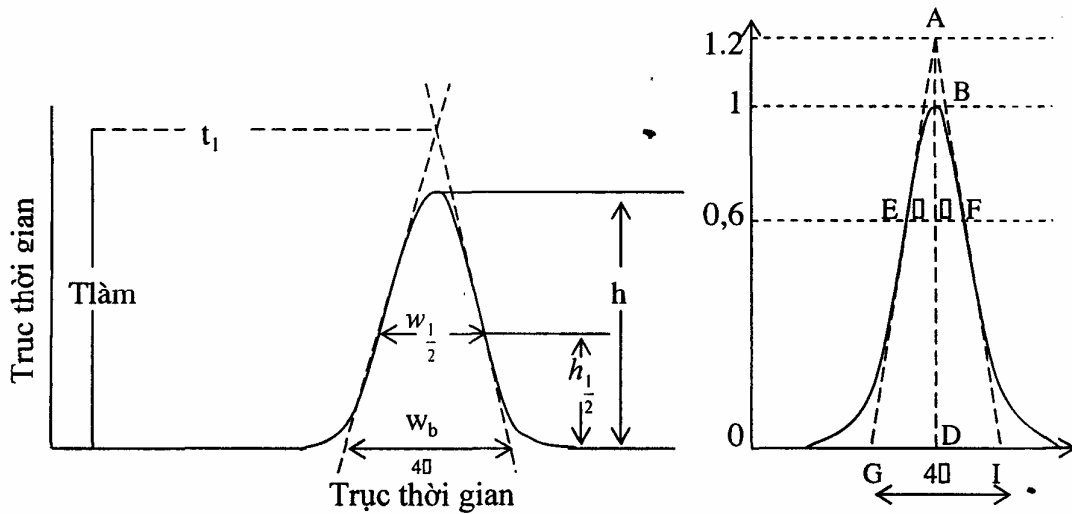
$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{K'_B}{K'_A} = \frac{t'_{R,B}}{t'_{R,A}} \quad (2.4)$$

Theo qui ước, B bị lưu giữ lại mạnh hơn A vì vậy α luôn lớn hơn 1, α còn được gọi là độ lưu giữ tỉ đối (relative retention).

2.2.2. Sự doãng pic và hình dáng pic

Khi quan sát các pic trên sắc ký đồ hay biểu đồ nồng độ chất trên cột, ta thấy

chúng có dạng tương tự như đường cong phân bố chuẩn Gauss thu được khi ta vẽ đường cong phụ thuộc giữa giá trị của kết quả các thí nghiệm lặp và tần số xuất hiện các kết quả đó (hình 2.4).

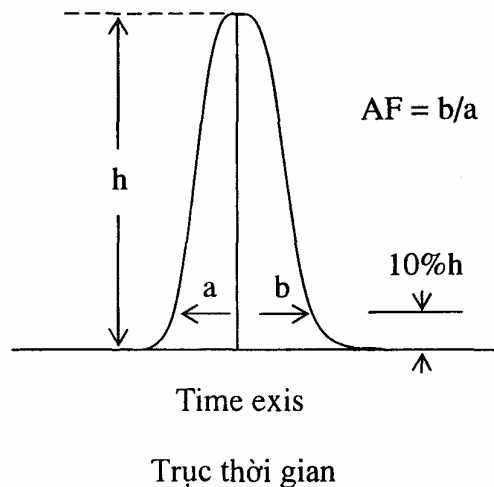


Hình 2.4. Pic sắc đồ (a) và đường cong chuẩn Gauss (b).

Hình dáng lý tưởng của pic là lực đối xứng. Trên thực tế pic sắc ký chỉ gần đối xứng. Để đánh giá tính bất đối của các lực người ta dùng hệ số bất đối.

$$AF = \frac{b}{a} \quad (2.5)$$

$b = 1/2$ chiều rộng phía sau của lực, $a = 1/2$ chiều rộng phía trước.



Hình 2.5. Tính bất đối của pic

Chiều rộng của pic được đo ở $1/10$ chiều cao của pic.

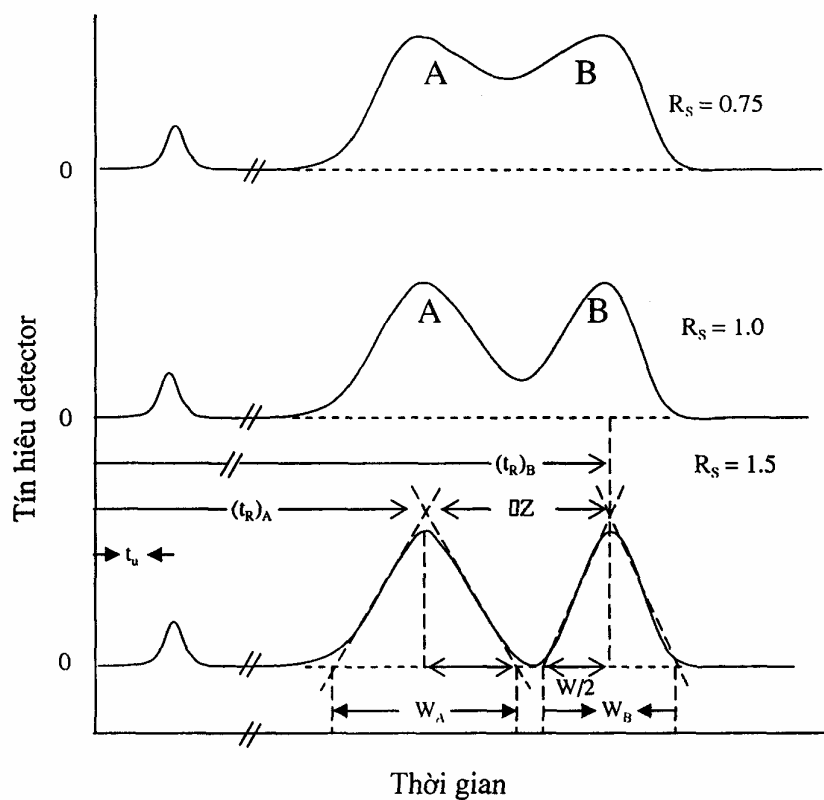
Một cột được nhồi tốt sẽ có giá trị AF trong khoảng 0,9 - 1,1.

Sự doãng pic hay sự mở rộng dải là hiện tượng đặc biệt quan trọng trong sắc ký và được nghiên cứu qua thuyết về địa và thuyết động học. Sự doãng pic là kết quả của sự di chuyển nhanh chậm khác nhau của các phân tử của cùng một chất khi đi qua cột sắc ký. Các lực ra muôn bao giờ cũng tù hơn. Một cột sắc ký tốt sẽ cho các lực nhọn.

2.2.3. Độ phân giải và các yếu tố ảnh hưởng.

Độ phân giải là đại lượng đo mức độ tách hai chất trên một cột sắc ký.

Xét trường hợp tách hai chất A và B (hình 2.6).



Hình 2.6. Độ phân giải được định nghĩa như sau

$$R_s = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{1/2 (W_b + W_A)} = \frac{K/c \text{ 2 pic}}{\text{Độ rộng TB của pic}} \quad (2.6)$$

- Để tăng R_s :
- Tăng chiều dài cột để tăng N.
 - Thay đổi thành phần pha động để tăng K'_B
 - Tăng α (bằng cách thay cột tức là thay đổi pha tĩnh hoặc thay đổi thành phần pha động).

2.2.4. Thời gian phân tích

Đó là yếu tố quan trọng nhất. Để đạt được độ phân giải R_S xác định thì cần thời gian phân tích là bao nhiêu. Muốn vậy ta dùng công thức.

$$t_{R,B} = R_S^2 \frac{16H}{u} \left(\frac{\alpha^2}{(\alpha-1)^2} \right) \cdot \frac{(1+K'_B)^3}{K'_B} \quad (2.7)$$

$t_{R,B}$ là thời gian lưu của pic cuối cùng

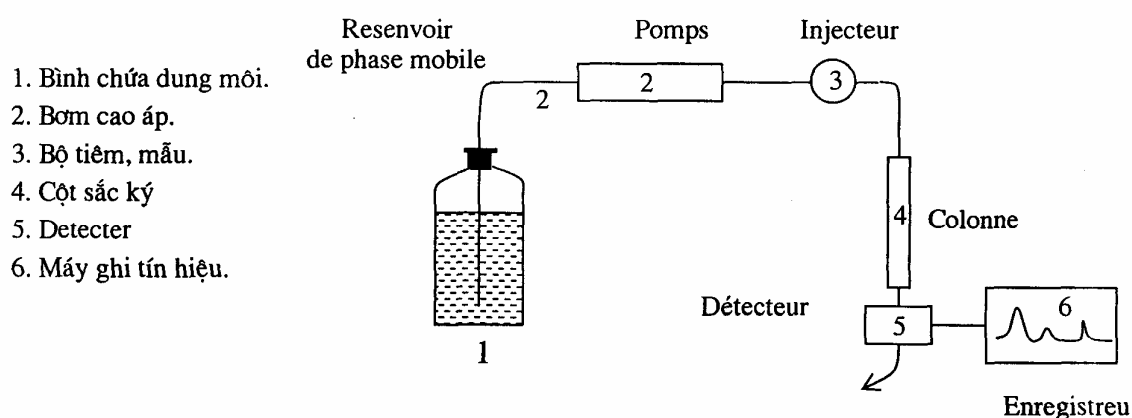
u là tốc độ thẳng của dung môi.

H là hiệu lực cột.

2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TẮC SẮC KÝ

2.3.1. Sắc ký lỏng hiệu năng cao.

2.3.1.1. Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao



Hình 2.7. Sơ đồ nguyên tắc cho máy sắc ký lỏng cao áp

Các thành phần chính của máy sắc ký lỏng cao áp.

a. *Bình chứa dung môi và hệ thống xử lý dung môi*, bằng thủy tinh hoặc thép không gỉ.

b. *Hệ thống bơm* phải được áp suất cao (3000 - 6000psi hoặc 250 - 500at, lưu lượng bơm khoảng 0,1- 10ml/ph, không bị ăn mòn bởi nhiều loại dung môi).

c. *Hệ tiêm mẫu*: phổ biến là dùng 1 van tiêm có vòng chứa mẫu với dung tích xác định và chính xác 5 - 500 μ l.

d. *Cột sắc ký* (dài 10 - 30cm), bằng thủy tinh hoặc thép không gỉ.

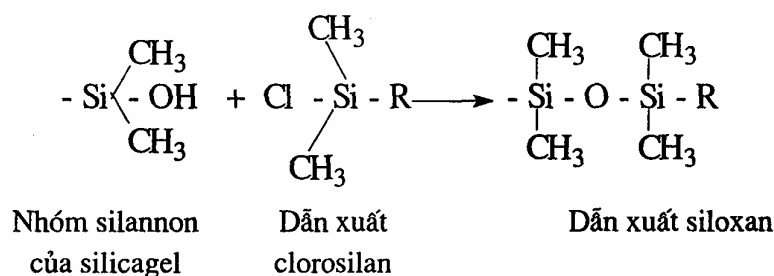
e. *Detector*: Để phát hiện các chất và cho các tín hiệu được ghi trên sắc đồ (từ ngoại (UV) dùng đèn Doteri hay đèn Vonfram).

2.3.1.2. Các phương pháp sắc ký.

a. *Sắc ký phân bố hiệu năng cao*: Gồm hai loại: sắc ký lỏng - lỏng và sắc ký pha liên kết.

* *Sắc ký lỏng - lỏng*: Pha tĩnh là chất lỏng được hấp phụ (bão hòa - bao) trên bề mặt chất mang (support), pha động là dung dịch chứa chất tan (cần tách qua cột), pha tĩnh thường bị dung môi hòa tan dần.

* *Sắc ký pha liên kết*: Pha tĩnh được gắn hóa học (liên kết với chất mang) tạo nên HC cơ siloxan



- Nếu R là nhóm dung môi ít phân cực như octyl (C₈) octadecyl (C₁₈) hay phenyl (C₆H₅) và dung môi phân cực như methanol, acetonitril thì có sắc ký pha đảo.

- Nếu R là nhóm khá phân cực như anky amin-(CH₂)_n-NH₂ hay ankylnitril ta có sắc ký pha thuận.

* Ứng dụng của sắc ký phân bố hiệu năng cao để tách các chất thuộc nhiều lĩnh vực: thuốc kháng sinh, thuốc an thần, thuốc giảm đau.

b. *Sắc ký hấp thụ hiệu năng cao*: chất tan bị giữ lại trên bề mặt pha tĩnh tức là chất hấp phụ và bị dung môi đẩy ra (phản ứng hấp phụ).

- Pha tĩnh là những bột mịn silicagel và Al₂O₃ - pha động là các dung môi hữu cơ: hexen, heptan.

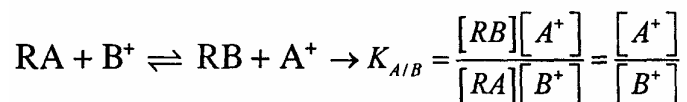
- Ứng dụng: Để tách các chất ít phân cực, các chất hữu cơ không tan trong nước.

c. *Sắc ký trao đổi ion hiệu năng cao*.

* Nhựa trao đổi lớn là hợp chất cao phân tử có chứa nhóm chức có khả năng trao đổi.

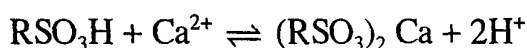
Phân thành hai loại: cationit và anionit: cationit axit mạnh (HSO₃⁻) và được dùng rộng rãi, cationit axit yếu - COOH. Anionit bazơ mạnh có nhóm quan bậc 4 - N(CH₃)₃⁺, OH⁻ và anionit bazơ yếu có nhóm amin bậc 2 hoặc bậc 3.

* Hằng số trao đổi ion:

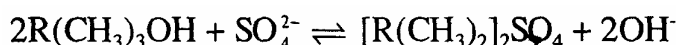


$K_{A/B} > 1, < 1$ và $= 1$ biểu thị ái lực của B^+ với RA mạnh, yếu hoặc thuận nghịch.

- Với cationit:



- Với anionit.



* Dung lượng trao đổi đặc trưng cho khả năng trao đổi của ion chất tan với 1g ionit. Nó phụ thuộc vào bản chất chất hấp phụ, dung môi và nhiệt độ.

* Ứng dụng: để tách các chất hữu cơ và vô cơ.

2.3.2. Sắc ký lỏng trên mặt phẳng

Quá trình sắc ký được tiến hành trên một tờ giấy hay một lớp bột vải và được giữ trên một mặt tấm kính, chất dẻo hay kim loại. Bản thân lớp mỏng có thể là pha tĩnh hay chỉ là chất mang để giữ pha tĩnh trên đó. Phổ biến nhất là sắc ký lớp mỏng.

2.3.2.1. Sắc ký lớp mỏng.

Dùng để thử độ tinh khiết của sản phẩm, được dùng trong các thí nghiệm lâm sàng, trong nghiên cứu sinh học, hóa sinh. Nó được tiến hành trên một bản thủy tinh có rải một lớp mỏng dính chắc của các hạt bột mịn.

a. *Trang bị.*

* Chất hấp phụ: silicagel (0,07 - 0,1 mm), Al_2O_3 , thạch cao, celuloza, bột poli axít...

* Bản mỏng: - Bản mỏng dính chắc (chất hấp phụ để trộn thêm chất kết dính (thạch cao, tinh bột), nó là kính có các cỡ khác nhau).

- Bản mỏng không dính chắc, rải bột có hoạt động thích hợp lên tấm kính và rải bằng một đĩa thép.

* Dung môi phải tinh khiết: hexan, heptan, xyclohexan, cacbon tetra clorua.

* Bình sắc ký: Có thể dùng các bình chuyên dụng hoặc các lọ rộng miệng, bình hình trụ thông thường.

b. *Quá trình chuẩn bị và kỹ thuật sắc ký.*

* Chuẩn bị:

- Bản mỏng và bình sắc ký thích hợp.
- Chấm dung dịch lên lớp mỏng.
- Đặt bản sắc ký vào bình.
- Hiện hình sắc phổ.

2.3.2.2. *Sắc ký giấy.*

a. *Trang bị:*

* Giấy sắc ký: Được làm bằng một loại giấy đặc biệt. Bột giấy được chế hóa bằng hỗn hợp axit vô cơ HCl + HF các sợi xenlulozơ phải thẳng và dung môi di chuyển chậm trên giấy này.

* Dung môi:

- Pha tĩnh là nước có pha axit, kiềm, các dung dịch đệm hay các dung môi phân cực.
- Pha động thường ít phân cực hơn pha tĩnh: butanol, ancolbenzylíc, benzen, axeton.

b. *Quá trình tách và kỹ thuật sắc ký.*

* Bình sắc ký: làm bằng xô can thủy tinh hay lọ miệng rộng.

* Chuẩn bị bản mỏng và bình sắc ký thích hợp.

Cho dung môi vào bình, quanh thành bình lót giấy lọc để bão hòa dung môi được nhanh hơn. Nếu tiến hành sắc ký phân bố thì chuẩn bị dung môi và bình tương tự như sắc ký giấy.

→ Với lớp mỏng dính chắc có thể đánh dấu đường xuất phát ở mép dưới khoảng 1cm. Dùng micropipét hay ống mao quản chấm lên những điểm cách nhau ít nhất 1 cm. Vết chấm phải gọn.

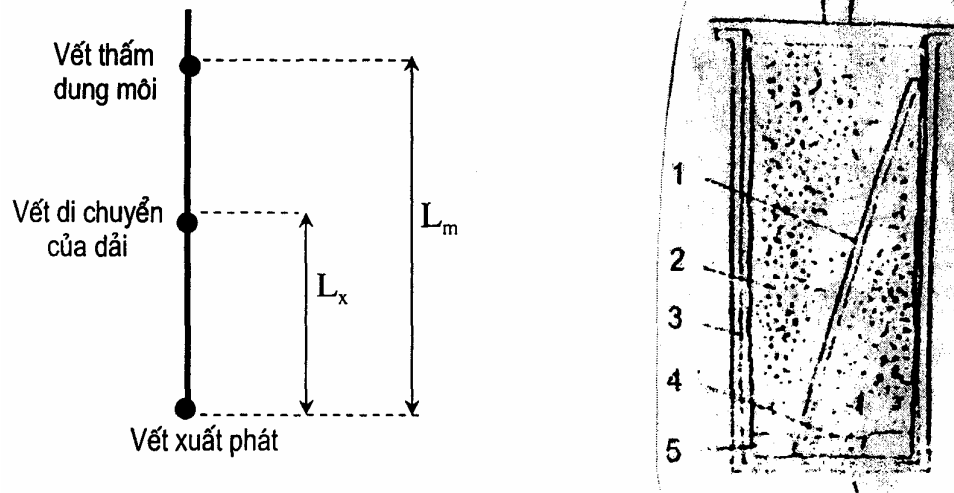
* Xác định hệ số chậm: R_f

$$R_f = \frac{L_x}{L_m}$$

Trong đó: L_x là vết di chuyển của dải

L_m là vết di chuyển của dung môi, được tính từ điểm xuất phát đến vạch cuối cùng của nó. Hệ số chậm R_f không phụ thuộc vào

nồng độ mà chỉ phụ thuộc nhiệt độ điều kiện tiến hành, pH môi trường vào bản chất của chất phân tích.



Hình 2.8. Bình sắc ký

(1. bản mỏng sắc ký; 2. hơi dung môi;
3. Dung môi; 4. miếng kính mờ; 5 vạch xuất phát).

CHƯƠNG 3

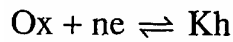
CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

Trong phân tích điện hoá người ta chia ra nhiều phương pháp sau: Phương pháp đo thế, phương pháp cực phổ, phương pháp điện phân, phương pháp điện trọng lượng, phương pháp điện dẫn... Tuy nhiên chúng ta chỉ nghiên cứu hai phương pháp đo thế và phương pháp cực phổ.

3.1. PHƯƠNG PHÁP ĐO THẾ

3.1.1. Thế điện cực

Trong trường hợp tổng quát, xét phản ứng:



Cho ta một thế gọi là thế oxy hóa khử (hay thế điện cực).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}} \quad (3.1)$$

Thay giá trị của $R = 8,314\text{J/mol.K}$; $T = 298\text{K}$; $\ln = 2,303\lg$;

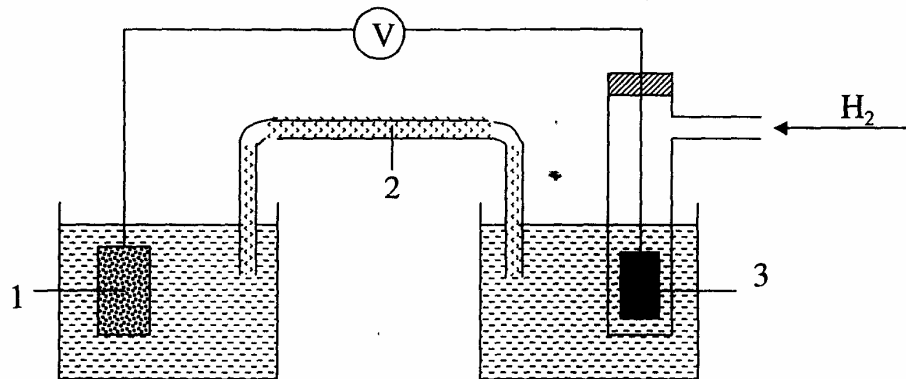
$F = 96.500\text{Culong}$ vào (3.1) ta có:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}} \quad (3.2)$$

3.1.1.1. Cách xác định thế điện cực

Để xác định thế điện cực của bán phản ứng: $\text{M}^{2+} + 2e = \text{M}^0(\text{s})$

Ở đây M^0 là kim loại để tạo ra 1 điện cực dùng mạch đo thế ở hình 3.1.

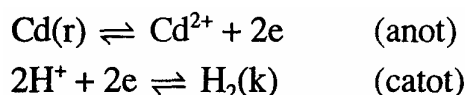


Hình 3.1. Mạch đo thế điện cực.

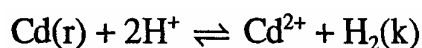
- Điện cực kim loại M (1)
- Cầu muối (2)
- Điện cực hydro tiêu chuẩn (3)

Có ký hiệu: $P_t, H_2 (p \text{ at}) // H^+(x \text{ M})$

Nếu kim loại M là Cd nhúng vào dung dịch có nồng độ lớn Cd^{2+} là 1mol/l, thì vận thế của mạch sẽ chỉ là 0,403V. Lúc đó Cd đóng vai trò 1 anot, các electron đi từ kim loại này qua mạch ngoài đến điện cực Hydro tiêu chuẩn, phản ứng trên 2 điện cực là:



Phản ứng điện hóa toàn phần là:

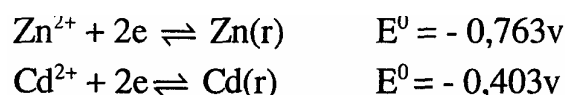


Nếu thay Cd bằng Cu có tính khử kém hơn H_2 ta có phản ứng.

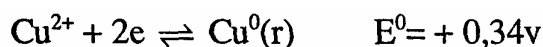


Và Cu đóng vai trò cathode, còn H_2 là anot. Như vậy khi ghép với H_2 thì, Cd – anot. Cu - catot.

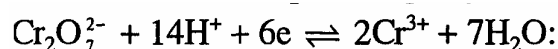
Theo qui ước Jupac (Stockhom 1953) dấu của thế được xác định chính bằng dấu của điện cực này khi ghép với điện cực H_2 chuẩn của mạch galvanic điện cực Zn, Cd là những chốt cho các electron qua mạch ngoài đi đến điện cực H_2 . Như vậy các kim loại này là dấu âm của mạch, giá trị thế của nó mang dấu âm.



Còn Cu khi nối với điện cực H_2 chuẩn sẽ là cực dương của mạch.



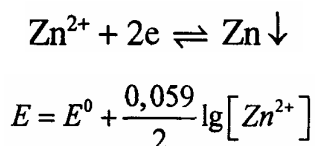
Áp dụng phương trình Nernst cho các phản ứng oxy hóa khử:



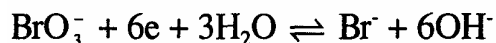
- Có H^+ tham gia:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

- Có kim loại hình thành:



- Có OH⁻ tham gia



$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{OH}^-]^6}$$

3.1.1.2. Mạch điện hóa

* Mạch điện hóa phân ra 2 loại: mạch ganvaníc, mạch điện phân.

* Mạch điện hóa gồm có 2 dây dẫn gọi là hai điện cực nhúng vào hai dung dịch chất điện ly, một điện cực gọi là catot, điện cực kia gọi là anot, ở đây xảy ra quá trình oxi hóa.

* Cách ký hiệu: M/M²⁺(ymol) // H⁺ (x mol) / Pt, H₂ (p at).

3.1.2. Các loại điện cực

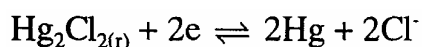
3.1.2.1. Điện cực so sánh

Là loại điện cực trơ mà thế thay đổi ít không đáng kể.

Thường dùng là điện cực calomen và điện cực bạc clorua.

a. *Điện cực calomel // Hg₂Cl₂bh, KCl (x M) / Hg, Pt (X là nồng độ mới của KCl trong dung dịch).*

Phản ứng điện hóa trên 2 điện cực.



Thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ Cl⁻ và nhiệt độ. Sau đây là các số liệu liên quan đến điện cực calomel:

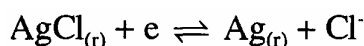
| Tên điện cực bão hòa | Nồng độ KCl | Thế điện cực ở nhiệt độ t ⁰ C |
|----------------------|-------------|--|
| | Bão hòa | + 0,241 - 6.6.10 ⁻⁴ (t-25) |
| 1N | 1M | + 0,280 - 2,8.10 ⁻⁴ (t-25) |
| 0,1N | 0,1M | + 0,334 - 8,8.10 ⁻⁵ (t-25) |

b. *Điện cực bạc clorua (điện cực bạc).*

Tương tự như điện cực calomel, sợi dây bạc nhúng vào dung dịch KCl bão hòa muối AgCl.

// AgCl bão hòa, KCl (xM) / Ag

Phản ứng điện cực:



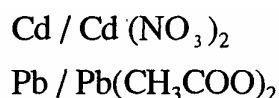
Điện cực này thường được chế tạo với dung dịch KCl bão hòa, thế ở 25°C (đo với điện cực Hydro chuẩn) là 0,197V. Cả hai điện cực này luôn sẵn có trên thị trường.

3.1.2.2. Điện cực chỉ thị

- Chia làm hai nhóm: - Điện cực chỉ thị kim loại.
- Điện cực màng chọn lọc ion.

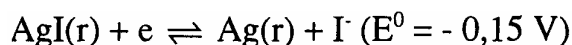
a. Điện cực chỉ thị kim loại.

* *Điện cực loại 1, cho cation:* Điện cực này dùng để xác định nồng độ trong dung dịch. Nó gồm 1 dây dẫn kim loại nhúng vào dung dịch muối hòa tan của kim loại đó. Ví dụ:



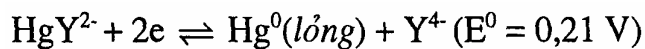
* *Điện cực loại 2, cho anion:* Điện cực kim loại có thể chỉ thị gián tiếp cho anion tạo tủa ít tan hoặc tạo phức bền với kim loại đó. Ví dụ:

- Thế điện cực bạc phản ánh nồng độ lớn I⁻ trong dung dịch:



- Điện cực Hg khi có mặt của phức EDTA (Y⁴⁻) với Hg²⁺

Phản ứng điện cực:



* *Điện cực cho hệ oxi hóa khử.*

- Một số kim loại như Pt, Au, Pd, Cd thường làm điện cực cho hệ oxi hóa khử. Ví dụ 1 sợi dây Pt nhúng vào dung dịch hòa tan của muối Ce⁺³ và Ce⁺⁴ có thế E:

$$E = E^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (3.3)$$

Điện cực này có thể làm chỉ thị khi chuẩn độ với dung dịch chuẩn Ce⁴⁺.

b. Điện cực màng.

* *Điện cực thủy tinh đo pH.*

- Cấu tạo.

+ Bản thủy tinh màng mỏng có bề dày khoảng 0,03 – 0,1nm.

+ Một điện cực AgCl nằm ở trong bản thủy tinh mỏng. Màng thủy tinh này tạo ra thế điện cực phụ thuộc vào pH của dung dịch.

- Mạch đo pH.

- Khi nối điện cực thủy tinh với điện cực calomel bão hòa (Electrod Calomel Saturation (SCE)) ta có mạch điện hóa đo pH dung dịch SCE // $H_3O^+ = a_1$ /màng thủy tinh / $H_3O^+ = a_2, Cl^-, AgCl$ bão hòa / Ag.

Điện cực thủy tinh.

$$E = L + 0,059 \lg a_{H^+} \quad (L \text{ là một hằng số } a = 1).$$

Tính chất của điện cực thủy tinh nhạy với pH đã được nghiên cứu đầu tiên (1906) bởi nhà hóa học. M.Cremer.

* *Điện cực màng chọn lọc ion:*

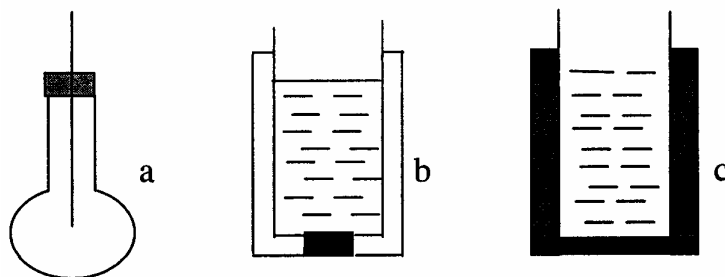
Màng rắn là 1 màng dẫn điện ion, có thể là:

+ Đơn tinh thể LaF_3 chọn lọc ion F^- .

+ Đa tinh thể Ag_2S .

+ Tinh thể hỗn hợp chứa các muối khác nhau của ion Ag^+ hay S^{2-} phân tán trong nền Ag_2S

- Màng lỏng tạo nên điện cực phức tạp hơn. Nó gồm hai ống đồng tâm. ống trong đựng dung dịch điện cực Ag/AgCl. Giữa 2 thành ống có chất trao đổi lớn lỏng vô cơ. Phần dưới ống là chất dẻo giữ chất lỏng trao đổi lớn.



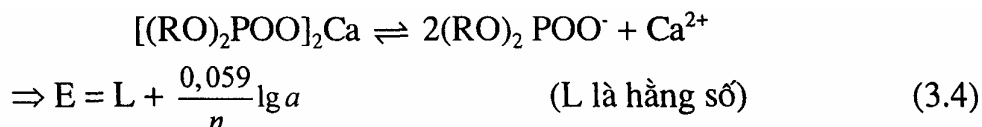
Hình 3.2. Mô hình cấu tạo điện cực.

(a) Điện cực thủy tinh: Điện cực Ag/ AgCl(1) nhúng vào dung dịch đựng trong màng thủy tinh (2).

(b) Điện cực màng rắn: Điện cực Ag/AgCl nhúng vào dung dịch có các ion Na^+, Cl^- và F^- . Màng (2) ở phần dưới chọn lọc con có thể là màng đơn tinh thể đa tinh thể hay tinh thể hỗn hợp.

(c) Điện cực màng lỏng: Điện cực Ag/AgCl nhúng vào dung dịch có chứa ion

chọn lọc. Ví dụ Ca^{2+} (nhúng vào muối CaCl_2 : màng chất dẻo (2) giữ chất trao đổi lớn đựng giữa hai ống đồng tâm (3)). Đây là một chất lỏng hữu cơ không bay hơi, không hòa tan trong H_2O . Phản ứng chọn lọc với ion Ca^{2+} , điện cực màng lỏng chọn lọc ion Ca^{2+} hiện có với chất trao đổi lớn là dieste của axit phosphoric hòa tan trong một dung môi phân cực. Cân bằng qua màng là:



3.1.2.3. Các phương pháp đo thế.

a. Phương pháp đo thế trực tiếp

* Cơ sở lý thuyết

Phương pháp đo thế trực tiếp dựa vào giá trị chênh lệch thế giữa catot và anot

$$E = E_C - E_a \quad (3.5)$$

Sức điện động E của mạch ganvanic này được dùng để định lượng khi người ta dùng điện cực so sánh làm catot và điện cực chỉ thị làm anot.

Khi 2 dung dịch điện li có thành phần khác nhau, tiếp xúc với nhau tạo ra 1 thế ở bề mặt tiếp xúc. Thế phát triển ở bề mặt đó gọi là thế tiếp xúc lỏng (E_j). Thế này bắt nguồn từ tốc độ dịch chuyển khác nhau của các ion (cation và anion) giữa 2 dung dịch. Nếu thành phần dung dịch đơn giản người ta có thể tính được thế tiếp xúc lỏng từ linh độ các ion. Trong thực tế của phương pháp đo thế trực tiếp. Thành phần dung dịch thường phức tạp tạo nên khó tính toán được giá trị E_j .

Một số yếu tố thực nghiệm làm giảm đáng kể E_j là cầu muối nối hai dung dịch. Nồng độ chất điện li tăng đáng kể là linh độ cation và anion gần nhau ở bề mặt phân cách là hiệu quả do cầu muối mang lại trong thực hành thường dùng dung dịch bão hòa KCl (nồng độ khoảng 4M). Đáp ứng cả hai mặt.

- Nồng độ chất điện li cao.

- Linh độ của K^+ và Cl^- chỉ khác nhau khoảng 4% với việc sử dụng cầu muối trong nhiều trường hợp trị số E_j khoảng vài mV. Trị số này có thể bỏ qua.

Mạch đo trực tiếp:

Điện cực chỉ thị / Dung dịch cần phân tích X (a_x) // điện cực so sánh

$$\text{Có trị số: } E = E_R - E_C + E_j \quad (3.6)$$

E_R và E_C là thế điện cực so sánh và điện cực chỉ thị tương ứng. Thế của E_C :

$$E_C = L + \frac{0,059}{n} \lg a_x$$

Đem giá trị này vào (3.6)

$$pX = -\lg a_x = \frac{E-Q}{0,059/n} \quad (3.7)$$

$Q = (E_R + E_j - L)$ chỉ có thể đánh giá bằng thực nghiệm với dung dịch chuẩn có nồng độ đã biết.

* Các cách xác định nồng độ.

- Lập đường chuẩn với n dung dịch chuẩn.

- Phương pháp so sánh: Tính giá trị Q từ phương trình (3.7) khi đo E của dung dịch đã biết nồng độ.

- Phương pháp thêm: Dung dịch phân tích có nhiệt độ C_x chưa biết thể tích V_x . Thêm V_s của dung dịch đã biết nồng độ C_s . Giá trị thế đo được trước khi thêm là E_1 , sau khi thêm là E_2 . Từ (3.7). Ta có:

$$C_x = \frac{C_s V_s}{(V_x + V_s) \cdot 10^{-R} - V_x} \quad (3.8)$$

$$\text{Ở đây } R = \frac{(E_2 - E_1)n}{0,059} \quad (3.9)$$

* Đo pH với điện cực thủy tinh:

Khi đó điện cực so sánh là điện cực calomel và điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh. Thế của điện cực thủy tinh.

$$E_{tt} = E_{tt}^0 + 0,059 \lg [H^+] \quad (E_{tt}^0 = 0)$$

$$\text{Do đó } pH = \frac{-E_{tt}}{0,059}$$

$$\begin{aligned} \text{Và } E_x &= E_{cal} - E_{tt} \\ &= E_{cal} - 0,059 \lg [H^+] \\ &= E_{cal} + 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

$$pH = \frac{E_x - E_{cal}}{0,059} \quad (3.10)$$

b. Chuẩn độ đo thế.

- Ưu điểm:
- Độ nhạy cao
 - Dùng được với dung dịch màu đục
 - Không có sai số chủ quan.

Yêu cầu: Giống chuẩn độ thế tích thông thường.

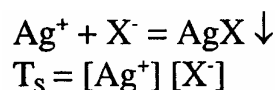
* *Chuẩn độ đo thế không dòng.*

Đây là phương pháp cô điển: Trong quá trình chuẩn độ người ta đo sức điện động của mạch galvanic không có dòng đi qua ($i = 0$). Chuẩn độ này có thể thực hiện với các phản ứng có bản chất hóa học khác nhau

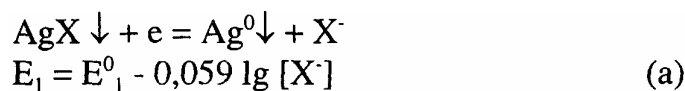
* Chuẩn độ axit bazơ: dùng điện cực chỉ thị cho sự thay đổi pH của dung dịch - thường dùng là điện cực thủy tinh.

* Chuẩn độ kết tủa: Để chuẩn độ halogen bằng ion Ag^+ người ta dùng điện cực bạc làm điện cực chỉ thị.

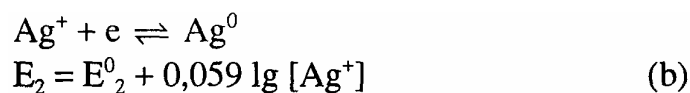
- Phản ứng chuẩn độ:



- Phản ứng điện hóa trước điểm tương đương.



- Phản ứng điện hóa sau điểm tương đương:



Do điện cực bạc thuận nghịch với ion Ag^+ nên ở cùng nồng độ với ion Ag^+ hai phương trình (a) và (b) có giá trị ngang nhau: $E_1 = E_2$ và như vậy:

$$E_1^0 = E_2^0 + 0,059 \lg T_s \quad (\text{c})$$

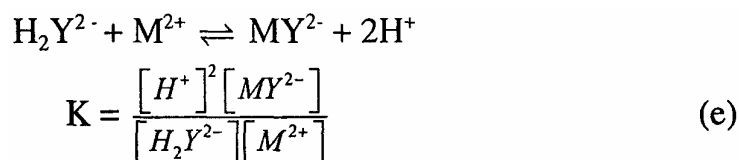
Như vậy sự khác nhau thế trước và sau điểm tương ứng với bước nhảy thế là:

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 =$$
$$= E_2^0 - (E_2^0 + 0,059 \lg T_s) = -0,059 \lg T_s$$

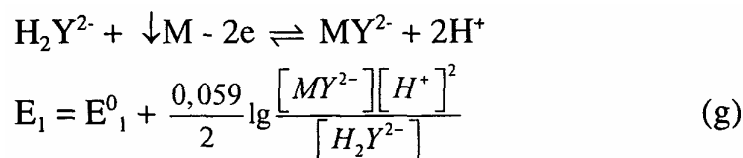
Nếu T_s càng bé thì bước nhảy thế càng lớn.

* Chuẩn độ bằng complexon III: Chất này không có phản ứng điện cực, nhưng khi sử dụng điện cực thích hợp sẽ có phản ứng điện hóa trên bề mặt tạo ra thế ổn định.

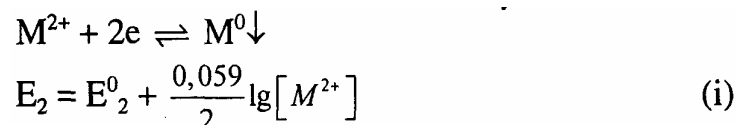
Ví dụ: Complexon III (H_2Y^{2-}) tạo ra phức bền với nhiều kim loại:



Với điện cực kim loại M^0 khi có mặt H_2Y^{2-} phản ứng điện hóa sau dễ dàng xảy ra:



Sau khi phản ứng ở (e) kết thúc, ion M^{2+} có dư (được thêm vào) cho phản ứng điện cực mới:



Lấy giá trị $[M^{2+}]$ từ phương trình (e) thay vào phương trình (i) ta có:

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{2} \lg K + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[MY^{2-}][H^+]^2}{[H_2Y^{2-}]} \quad (k)$$

Do $E_1 = E_2$ nên từ (k) và (e) ta có:

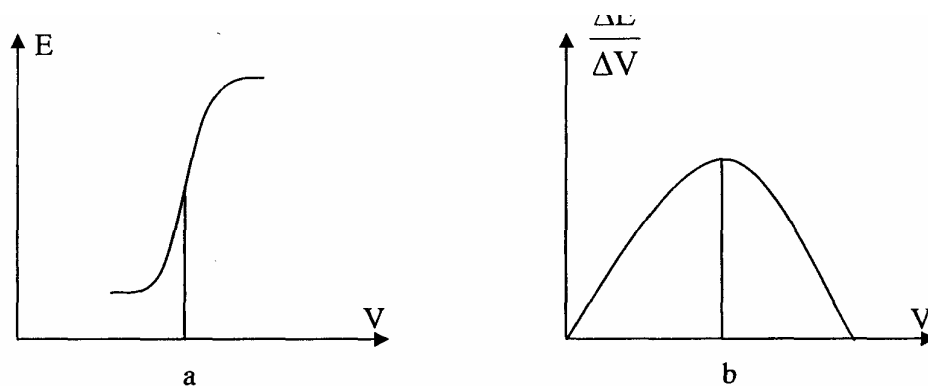
$$E_1^0 = E_2^0 - \frac{0,059}{2} \lg K$$

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059}{2} \lg K$$

Nghĩa là K càng lớn bước nhảy thế càng dài.

* Cách xác định điểm kết thúc khi chuẩn độ đo thế.

Có 2 cách vẽ đồ thị biểu diễn $E = f(v)$ (hình 3.3a) hoặc vẽ đồ thị biểu diễn $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(v)$ (hình 3.3b)



Hình 3.3. Phương pháp đồ thị

* Chuẩn độ đo thế dòng không đổi ($i \div 0$)

Bằng nguồn ngoài người ta cho qua điện cực chỉ thị một dòng điện cường độ

vài microampe - tức là làm phân cực điện cực, nhờ đó làm tăng nhanh quá trình cho nhận electron trên điện cực - làm quá trình nhanh đạt đến cân bằng, vì vậy thế ổn định nhanh, lặp lại tốt. Giá trị thế phụ thuộc vào trị số dòng phân cực.

- Có thể phân cực nuốt hay phân cực catot.

- Có thể dùng 2 điện cực giống nhau trong cùng một dung dịch nhưng phải làm phân cực cả 2 điện cực.

3.2. PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ VÀ CHUẨN ĐỘ AMPE

3.2.1. Phương pháp cực phổ

3.2.1.1. Cơ sở của phương pháp cực phổ

Nếu đặt một hiệu thế vào hai cực nhúng vào dung dịch chất điện li và tăng dần thế hiệu đó, ban đầu dòng điện chạy qua dung dịch hầu như không đổi. Khi hiệu điện thế tăng đến một giá trị đủ để phân huỷ chất điện li thì cường độ dòng sẽ tăng lên một cách đột ngột. Giá trị thế hiệu đó gọi là thế phân huỷ.

Nếu dùng một trong hai cực có bề mặt nhỏ (thường dùng catot giọt thủy ngân) còn cực kia có bề mặt lớn, thì khi cho dòng một chiều qua dung dịch, ở cực có bề mặt nhỏ xảy ra sự biến thiên nồng độ (do chất điện li phân huỷ); vì bề mặt điện cực quá nhỏ nên mật độ dòng điện cực lớn.

Cùng với sự tăng thế hiệu giữa hai cực, cường độ dòng chạy qua dung dịch và mật độ dòng trên cực nhỏ tăng lên, thì con bị khử ở vùng sát với bề mặt cực nhỏ tăng lên nên làm giảm nồng độ của ion bị khử ở đó xuống. Tiếp tục tăng thế hiệu giữa hai cực lên thì sự tăng mật độ dòng trên điện cực nhỏ dẫn tới kết quả là đến một lúc tất cả các ion được chuyển đến cạnh đều bị phóng điện. Sự bổ sung các ion từ dung dịch cho lớp điện cực xảy ra chậm hơn quá trình phóng điện trên bề mặt điện cực. Khi đó sự tăng tiếp thế hiệu điện thế giữa hai cực sẽ không gây ra được sự tăng đáng kể cường độ dòng điện chạy qua dung dịch.

3.2.1.2. Dòng khuếch tán trên điện cực giọt Hg.

Cực phổ là quá trình điện phân dung dịch nghiên cứu trong những điều kiện đặc trưng, đó là:

a. *Điện cực*: Dùng điện cực giọt thủy ngân làm chỉ thị. Đó là điện cực có diện tích bề mặt nhỏ nên mật độ dòng khá lớn (A/cm^2). Nhờ đó khi điện phân, ở khu vực gần điện cực nồng độ lớn tham gia phản ứng giảm nhanh, đạt đến cân bằng, tạo ra dòng giới hạn.

Điện cực so sánh có bề mặt khá lớn, lớn hơn nhiều điện cực chỉ thị. Vì vậy mật độ dòng bé. Ở gần điện cực sự thay đổi nồng độ ion rất nhỏ, không ảnh hưởng đến

đường cong dòng thế. Như vậy trong cực phổ, điện cực giọt thủy ngân bị phân cực tạo ra sóng cực phổ, còn điện cực so sánh không bị phân cực.

Giọt Hg được tạo ra từ một mao quản dài (5-10cm) đường kính trong là 0,05mm. Nếu để bầu thủy ngân cao 50cm, dòng chảy tạo ra các giọt Hg giống nhau có đường kính 0,5 – 1mm. Phản ứng điện hóa xảy ra trên giọt này. Sự thành công của cực phổ phụ thuộc trước hết vào độ lặp lại của giọt Hg.

b. *Chất điện li nền*: việc chuyển các ion tham gia phản ứng điện hóa trên điện cực do nhiều yếu tố tác động như: Lực hút tĩnh điện, khuấy trộn cơ học, sự khuếch tán do gradient nồng độ.

Trong điều kiện cực phổ phân cực catot giọt Hg, người ta thêm một chất điện ly trợ vào dung dịch làm nền cực phổ. Đó là chất điện ly tạo ra 1 cation khác tham gia phản ứng khử cạnh hơn ion cần xác định, nồng độ lại cao hơn nhiều (gấp 100 - 1.000 lần ion tham gia phản ứng điện cực). Đó là chất điện li nền như KCl, KNO₃, R₄ NX.

Các cation của nền di chuyển đến điện cực nhưng không tham gia phản ứng điện cực (ở thế đã cho). Chúng ở trên bề mặt điện cực, tạo nên lớp điện kép. Do trường điện cạnh bị chắn bởi cation nền cho nên cation khử cực chỉ có thể tiếp cận điện cực nhờ quá trình khuếch tán. Vì vậy dòng tạo ra gọi là dòng khuếch tán... Ngoài ra còn các dòng khác như dòng xúc tác, dòng động học.

c. *Trong điều kiện cực phổ như trên*, thế đặt lên 2 điện cực được thay đổi liên tục từ 0-2V, dòng khuếch tán đi qua dung dịch khoảng 1 - 100 μ A. Trị số dòng này trong cùng điều kiện phụ thuộc vào thế phân cực: thể hiện qua sự chênh lệch nồng độ trong lòng dung dịch C và nồng độ trên bề mặt điện cực C*. Khi tất cả các ion trên bề mặt điện cực bị khử hết tức là C = 0, dòng khuếch tán điện cực được gọi là *dòng khuếch tán giới hạn*. Giá trị trung bình của dòng này (\bar{i}_d) được mô tả bởi phương trình Ilcovic:

$$\bar{i}_d = 605.Z.D^{1/2}m^{2/3} . t^{1/6}C \quad (3.11)$$

- \bar{i}_d dòng khuếch tán giới hạn.
- D - hệ số khuếch tán (cm^2/s).
- m: Tốc độ nhỏ giọt (g/s).
- t: thời gian nhỏ giọt (s)
- C nồng độ chất khử cực (mol/l)

Trị số $m^{2/3} . t^{1/6}$ được gọi là hằng số mao quản. Với mao quản và chất khử cực

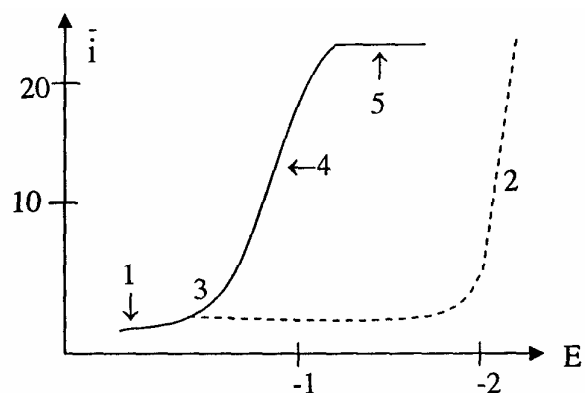
xác định thì \bar{i}_d tuyến tính với nồng độ.

$$\bar{i}_d = K.C \quad (3.12)$$

Và đây là cơ sở cho phương pháp cực phổ.

d. *Thế bán sóng:*

Đó là thế ở điểm giữa của sóng cực phổ. Nó phụ thuộc vào bản chất của cation khử cực độc lập với nồng độ C được ký hiệu $E_{1/2}$. Giá trị này thay đổi theo chất nền là một thông số sử dụng trong định tính bằng cực phổ. Trên hình 3.4 là cực phổ đồ của dung dịch $CdCl_2$ 0,001M.



Hình 3.4. Cực phổ đồ $CdCl_2$ 0,001M trong nền KCl 0,1M

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1. Dòng dư | 2. Khử nền K^+ |
| 3. Thế phân hủy của Cd^{2+} | 4. Dòng khuếch tán của Cd^{2+} |
| 5. Dòng giới hạn i_d của Cd^{2+} | |

Phương trình liên quan giữa thế E và dòng khuếch tán i ở một điểm bất kỳ trên cực phổ đồ.

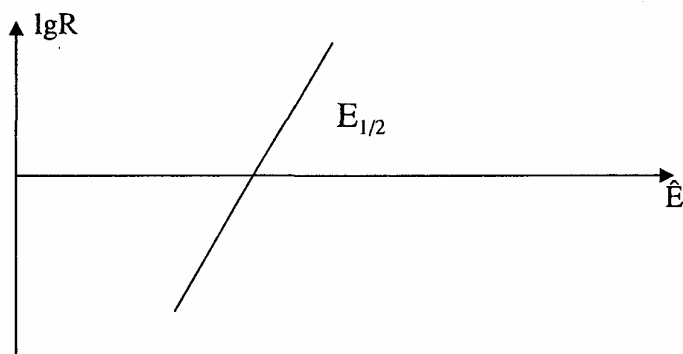
$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{i}{i_d - i} \quad (3.13)$$

Dựa vào phương trình này có thể tính giá trị $E_{1/2}$ theo các số liệu của cực phổ đồ.

Tính giá trị $i / (i_d - i) = R$.

Vẽ đồ thị của $\lg R \rightarrow E$

Điểm đồ thị $\lg R = 0$ (tức $i = i_d/2$) ứng với $E_{1/2}$ trên trục E (hình 3.5).



Hình 3.5. Đường thế bán sóng

e. Ảnh hưởng của các yếu tố đến sóng cực phổ.

- Ảnh hưởng của chất nền:

- Ảnh hưởng của sự tạo phức: Khi có mặt của chất tạo phức sóng cực phổ sẽ chuyển về phía âm hơn.

- Ảnh hưởng của đặc tính thuận nghịch.

3.2.1.3. Dòng khuếch tán trên điện cực rắn.

Khi cần làm việc ở thế dương trên + 0,3V - tức là dùng phản ứng oxi hóa anot trên điện cực chỉ thị - người ta dùng vi điện cực rắn - trong những điều kiện nhất định có thể ghi được dòng khuếch tán.

Thường dùng nhất là điện cực Pt. Quá thế hydro trên điện cực Pt bé. Ion H⁺ bị khử ở thế - 0,1V. Nhưng quá thế oxi khá lớn, vì vậy có thể khảo sát sóng oxy hóa nuốt đến +1,3V.

Điện cực rắn có thể đứng yên (điện cực tĩnh) hay quay.

a. Trên điện cực rắn tĩnh:

Dòng đi qua vi điện cực rắn phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

$$i = F.D.S.n \frac{C - C^*}{\delta} \quad (3.15)$$

C - nồng độ chất khử cực trong dung dịch, C* - nồng độ trên bề mặt điện cực; δ - bề dày lớp khuếch tán.

Dòng khuếch tán giới hạn \bar{i}_d tỉ lệ vút nồng độ dung dịch:

$$\bar{i}_d = F.D.S.n \cdot \frac{C}{\delta} = K.C \quad (3.16)$$

Để \bar{i}_d tỷ lệ với C bề dày δ phải không đổi. Thực tế trên điện cực tĩnh dòng giới hạn i_d cần nhiều thời gian đạt đến giá trị cân bằng không đổi. Điều đó hạn chế

phạm vi ứng dụng. Để khắc phục nhược điểm này người ta dùng điện cực quay.

b. Điện cực rắn quay:

Chất lỏng xung quanh điện cực quay được khuấy trộn liên tục. Vì vậy nồng độ chất khử cực ở gần điện cực luôn có nồng độ cao, sự thay đổi này chỉ bó hẹp ở vùng gần điện cực, không phải trong toàn bộ dung dịch.

Trên điện cực đĩa quay mật độ dòng i được tính từ phương trình Levich.

$$i = 0,62n FD^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \eta^{1/6} (C - C^*) \quad (3.17)$$

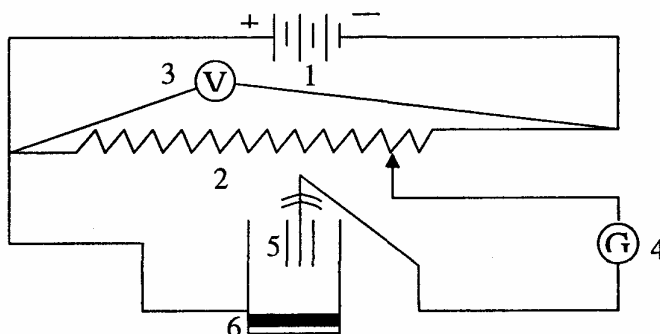
ω - Tốc độ quay của đĩa, η - độ nhớt của dung dịch.

Nhược điểm của điện cực quay: Thiết bị phức tạp, độ lặp lại kém.

Ưu điểm: Nghiên cứu phản ứng oxy hóa anot đến + 1,3v và không ngộ độc như điện cực giọt Hg.

3.2.1.4. Thiết bị cho điện cực giọt Hg.

* Máy cực phổ.



Hình 3.6. Sơ đồ nguyên tắc máy cực phổ

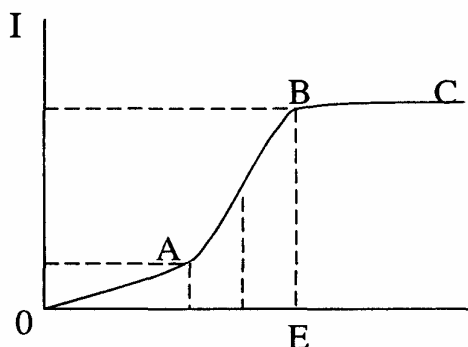
1. Nguồn điện 1 chiều 4 – 6V
2. Biến trở:
3. Vôn kế
4. Ganva nomét
5. Điện cực giọt Hg
6. Anot Hg.

Thế đặt lên điện cực thay đổi từ 0 – 3V được do nhờ vôn kế (3). Dòng đi qua điện cực giọt Hg (5) được đo bằng Ganvanomét 4 (4).

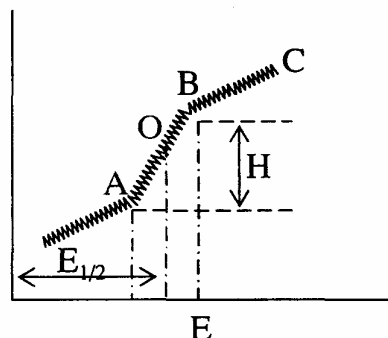
* Điện cực so sánh: calomel, điện cực HgSO_4 , điện cực AgCl ...

3.2.1.5. Đường cực phổ

Đường cực phổ là đường biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị cường độ dòng chạy qua dung dịch (biểu diễn trên trục hoành) có dạng như trên hình 3.7 và 3.8.



Hình 3.7. Đường Von ampe



Hình 3.8. Xác định thế nửa sóng và chiều cao sóng cực phổ $E_{1/2}$ thế nửa sóng, H chiều cao sóng cực phổ

Trên đường cực phổ từ O đến A, sự điện phân không xảy ra. Tương ứng với điều đó cùng với sự tăng thế, sự biến đổi của cường độ dòng chạy trong mạch thực tế cũng không xảy ra. Cường độ dòng chạy trong mạch rất nhỏ. Dòng trong khoảng thế đó được sinh ra do sự tích điện giọt thủy ngân và sự khử tạp chất. Trên phần đường đó thế phân huỷ với chất phân tích chưa đạt tới giá trị tối đa.

Trên phần từ A đến B, một sự tăng không đáng kể của hiệu điện thế cũng gây ra một sự tăng đáng kể cường độ dòng chạy qua dung dịch. Phần đường cong này đặc trưng cho sự điện phân xảy ra bình thường kèm theo sự làm nghèo rất nhanh lớp ion chất phân tích sát bề mặt cực.

Phần từ B đến C đặc trưng cho quá trình khi tất cả các ion của chất phân tích có ở lớp bề mặt cực đều bị phóng điện. Tốc độ khuếch tán các ion chất phân tích từ dung dịch đến bề mặt cực nhỏ hơn tốc độ khuếch tán các ion chất phân tích từ dung dịch đến bề mặt cực nhỏ hơn tốc độ khử ion. Phần đường cong này đặc trưng cho sự không biến đổi dòng trong mạch khi tăng dần thế hiệu giữa hai cực.

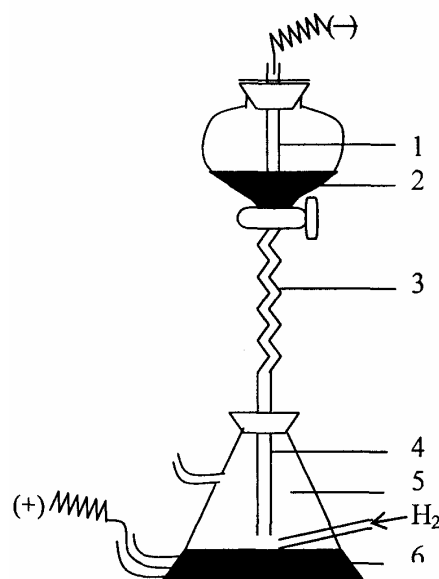
Đường biểu diễn sự phụ thuộc cường độ dòng chạy qua dung dịch vào điện thế hai cực được gọi là đường von ampe hay sóng cực phổ. Sóng cực phổ phụ thuộc vào bản chất của ion cần phân tích và đặc trưng một cách định lượng cho chất phân tích. Chiều cao sóng H (hình 3.8) đặc trưng cho dòng giới hạn và vì vậy cho ta khả năng xác định nồng độ lớn cần phân tích.

Nếu chia đôi khoảng cách từ điểm A đến điểm B từ điểm nhận được ứng với

giá trị thế trên trục hoành được gọi là thế nửa sóng $E_{1/2}$, nó đặc trưng cho thế cần thiết để đạt được nửa dòng giới hạn. Thế nửa sóng không phụ thuộc vào nồng độ của chất tan và chỉ phụ thuộc vào bản chất của ion bị khử. Do đó thế nửa sóng được sử dụng để phân tích định tính các ion có mặt trong dung dịch.

3.2.1.6. Catôt giọt thủy ngân

1. Ống đựng thủy ngân và dây platin làm tiếp xúc; 2. Bầu chứa thủy ngân nối với canh giọt thủy ngân; 3. Ống dẫn bằng cao su nối bầu chứa thủy ngân với mao quản bằng thủy tinh; 4. Mao quản thủy tinh qua đó giọt thủy ngân (catôt thủy ngân) chảy ra; 5. Bình điện phân; 6. Lớp thủy ngân được nối với dây tiếp xúc bằng platin (nuốt thủy ngân); 7. Ống ở nhánh để dẫn khí hydro hoặc nhờ vào để loại oxi



Hình 3.6. Sơ đồ catôt giọt thủy ngân đơn giản nhất

Trong thực tế khi bề mặt của cực nhỏ (vi điện cực) được dùng làm catôt thường bị các sản phẩm khử phủ lên, làm thành phần hoá học của nó bị thay đổi và kết quả thu được không lặp lại. Kết quả chỉ lặp lại khi kích thước và bản chất của catôt được giữ không đổi; đó là trường hợp lý tưởng. Qua nghiên cứu người ta thấy chỉ có catôt giọt thủy ngân mới đáp ứng được nhiều nhất những yêu cầu đối với vi điện cực dùng trong cực phổ. Điện cực giọt thủy ngân được trình bày trên hình 3.9, thủy ngân được chảy ra từ một mao quản thành từng giọt với một tốc độ xác định.

Catôt cấu tạo như vậy nên bề mặt của catôt giọt thủy ngân nhỏ và thực tế không đổi về kích thước và thành phần vì thủy ngân chảy liên tục nên luôn luôn được đổi mới. Do đó thế khí của mỗi con được giữ ở mức xác định. Sự tạo thành hỗn hống khi các cation kim loại bị khử trên bề mặt canh giọt thủy ngân rơi xuống đáy bình điện phân và sự đổi mới bề mặt điện cực do sự chảy của thủy ngân và được thay thế bằng giọt khác làm cho điều kiện tiến hành phân tích trên cực giọt gần với các điều kiện lý tưởng.

3.2.1.7. Nền cực phổ

Ở trên ta đã xét, trong quá trình phân tích cực phổ, các ion kim loại trong lớp sát điện cực được bổ sung nhờ sự khuếch tán.

Nếu trong dung dịch phân tích chỉ có ion của muối cần phân tích thì sự chuyển

dòng từ cực này đến cực kia được thực hiện bằng các ion của muối tan đó. Những tổn thất dưới tác dụng của dòng điện, cation chuyển tới anot. Tốc độ chuyển động của các ion dưới tác dụng của dòng điện phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: hiệu thế giữa hai cực, bán kính và điện tích của ion phân tích, nồng độ của nó trong dung dịch... Do đó sự vận chuyển của các ion dưới tác dụng của dòng điện sẽ làm sai lệch quá trình xác định cực phổ và gây trở ngại lớn cho quá trình phân tích.

Để làm giảm sự chuyển vận đó, người ta thêm vào dung dịch phân tích một muối khác mà sự phân huỷ nó chỉ bắt đầu ở hiệu thế lớn hơn so với hiệu thế cần thiết đối với chất cần xác định, thì các cation của nền cũng chuyển động tới cathode, nhưng chúng không bị phóng điện tại thế đã được đặt vào. Vì vậy phần lớn của chất tham gia vào sự chuyển động bị giảm đi.

Nếu nồng độ muối thêm vào lớn hơn so với nồng độ chất phân tích, thì thực tế tất cả dòng đều được vận chuyển bởi ion của muối được thêm vào. Trong trường hợp này, tốc độ chuyển động của các ion chất phân tích dưới tác dụng dòng điện gần như bằng không và có thể bỏ qua.

Muối trợ được thêm vào để loại trừ sự vận chuyển của ion chất phân tích dưới tác dụng của dòng điện gọi là nền cực phổ.

Để cho dòng điện một chiều chạy qua dung dịch không gây ra sự vận chuyển đáng kể của các ion chất phân tích thì nồng độ của nền phải lớn hơn từ 100 - 1000 lần nồng độ muối cần xác định. Do đó phương pháp cực phổ được ứng dụng rộng rãi để phân tích các tạp chất có hàm lượng không đáng kể trong dung dịch.

3.2.1.8. Phạm vi ứng dụng của phương pháp phân tích cực phổ.

Dùng phương pháp phân tích cực phổ có thể xác định được các chất vô cơ cũng như hữu cơ, nếu chúng có thể bị khử hay bị oxi hoá trên bề mặt các cực khi có dòng điện một chiều đi qua. Do đó phân tích cực phổ được ứng dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm hoá phân tích của các cơ sở nghiên cứu khoa học và của các nhà máy. Trong thời gian gần đây, phương pháp cực phổ sử dụng các vi điện cực rắn quay được sử dụng ngày càng nhiều. Tới nay có nhiều phương pháp phân tích cực phổ hiện đại xác định được những lượng nhỏ tới 10^{-9} - 10^{-10} như cực phổ sóng vuông, cực phổ xung vi phân, cực phổ von ampe hoà tan, cực phổ xúc tác...

3.2.1.9. Quy trình của phương pháp phân tích cực phổ

Để phân tích một chất nào đó bằng phương pháp cực phổ, trước hết cần chuyển nó vào dung dịch. Sau đó tạo nên môi trường cần thiết và tách các chất gây cản trở sự xác định cực phổ.

Điều bất tiện nhất đối với phân tích cực phổ là trong dung dịch phân tích có các

chất có thể khử gắn với thể khử của nguyên tố cần xác định hoặc có thể thấp hơn oxi hoà tan trong dung dịch, chúng sẽ cản trở phép xác định. Để tách các chất ngăn cản, người ta sử dụng các phản ứng kết tủa, tạo phức, oxi hoá khử, tách bằng sắc kí... Để tách oxi hoà tan là chất cũng bị khử trên canh, người ta cho khí hidro hay nhỏ qua dung dịch để đuổi oxi. Đối với các dung dịch kiềm người ta dùng chất khử là Na_2SO_3 .

Việc chọn đúng chất làm nền cho cực phổ có ý nghĩa lớn. Việc này thường được giải quyết bằng thực nghiệm.

Dung dịch đã chuẩn bị để phân tích, đã tách các chất cản trở được cho vào bình điện phân. Đóng mạch dòng một chiều và tăng thế giữa 2 cực lên một cách từ từ và ghi sự biến đổi dòng phụ thuộc vào điện thế. Dựa vào các dữ kiện thu được ta vẽ đường cực phổ.

3.2.1.10. Các phương pháp phân tích cực phổ

Để phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ, người ta dùng phương pháp đường chuẩn, phương pháp mẫu chuẩn và phương pháp thêm.

Khi sử dụng phương pháp đường chuẩn, người ta ghi các cực phổ đồ của mẫu dung dịch chuẩn. Dựa vào chiều cao sóng cực phổ của mẫu phân tích (ghi trong điều kiện cùng với điều kiện khi ghi cực phổ các mẫu chuẩn) rồi xác định nồng độ của nó theo mẫu chuẩn.

Trong phương pháp mẫu chuẩn, người ta chỉ ghi cực phổ của một dung dịch chuẩn (C_{ch}) rồi xác định chiều cao của sóng cực phổ mẫu chuẩn (h_{ch}) sau đó ghi cực phổ mẫu phân tích (trong cùng điều kiện như ghi mẫu chuẩn) có nồng độ C_x và xác định chiều cao h_x của sóng cực phổ đó. Tính nồng độ của dung dịch phân tích bằng công thức:

$$\frac{C_x}{C_{ch}} = \frac{h_x}{h_{ch}} \rightarrow C_x = C_{ch} \cdot h_x / h_{ch}$$

Để phân tích bằng phương pháp thêm, người ta rót vào bình điện phân một thể tích xác định dung dịch chất cần phân tích (C_x) và ghi sóng cực phổ của chất cần xác định chiều cao sóng cực phổ h_x . Sau đó thêm vào dung dịch 1 - 3 ml dung dịch chuẩn cần phân tích và ghi phổ lần nữa, ta nhận được sóng tổng số có chiều cao h_{ts} . Nồng độ chất phân tích được tính theo công thức:

$$\frac{C_x}{C_{th}} = \frac{h_x}{h_{th}} \text{ với } h_{th} = h_{ts} - h_x$$

Trong đó: C_{th} - nồng độ chất chuẩn thêm vào bình điện phân.

3.2.2. Chuẩn độ ampe.

Chuẩn độ Ampe thực hiện trong hai điều kiện:

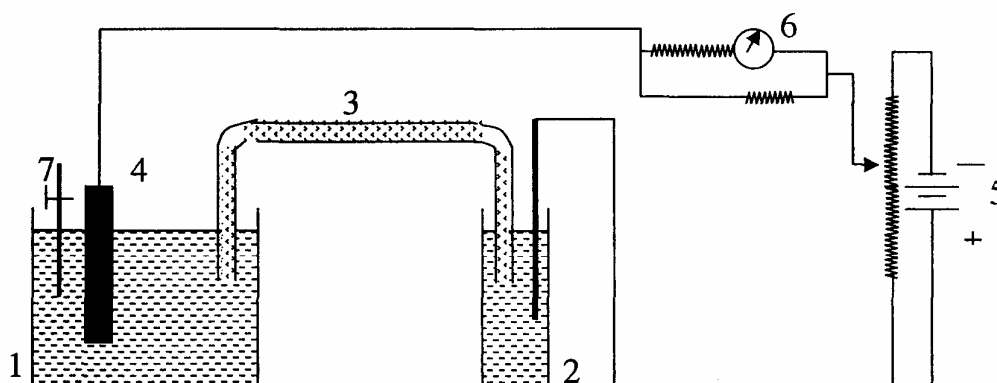
- Một trong các phản ứng, được khử trên catot Hg hoặc oxy hóa trên điện cực rắn.

- Trị số dòng khuếch tán giới hạn tỷ lệ với nồng độ $\bar{i}_d = K.C$

Có thể sử dụng các loại phản ứng: Kết tủa tạo phức và oxy hóa khử cho chuẩn độ này với 2 phương pháp kỹ thuật - chuẩn độ với điện cực chỉ thị và chuẩn độ với 2 điện cực chỉ thị.

3.2.2.1. Chuẩn độ ampe với một điện cực chỉ thị.

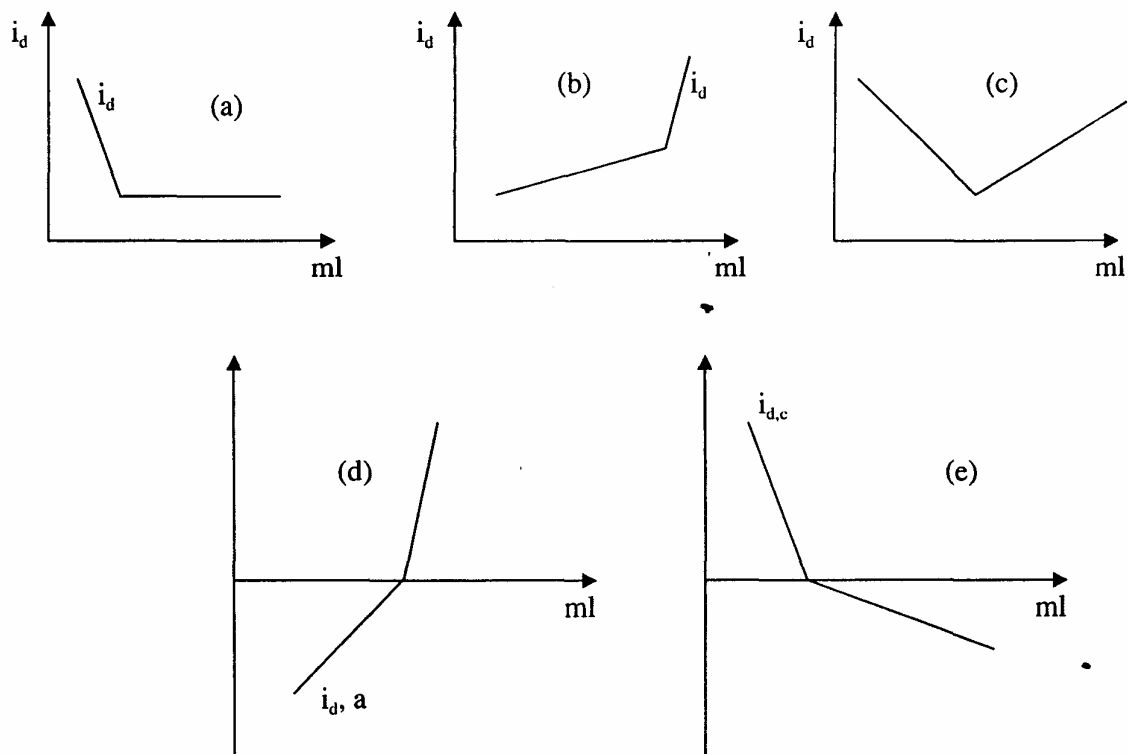
Bình chuẩn độ (1) nối với điện cực so sánh (2) qua cầu muối (3). Điện cực chỉ thị (4) được phân cực nhờ nguồn (5). Dòng qua mạch được đo bằng galvanomet (6) trong quá trình chuẩn độ bằng dung dịch từ buret (7).



Hình 3.10. Sơ đồ chuẩn độ ampe với điện cực giọt Hg.

* *Đường cong chuẩn độ:* Điểm mấu chốt là chọn thế làm phân cực điện cực chỉ thị. việc chọn trị số thế tùy thuộc vào hợp chất nào: Dung dịch chuẩn, chất cần định lượng (hoặc cả hai) cho phản ứng điện cực.

Vẽ đường cong chuẩn độ: Sự phụ thuộc của dòng in vào thể tích dung dịch chuẩn. Đường cong chuẩn độ gồm hai đoạn thẳng cắt nhau. Điểm cắt nhau đó ứng với điểm kết thúc của phản ứng chuẩn độ. Hình 3.11 cho ta các dạng đường cong chuẩn độ.

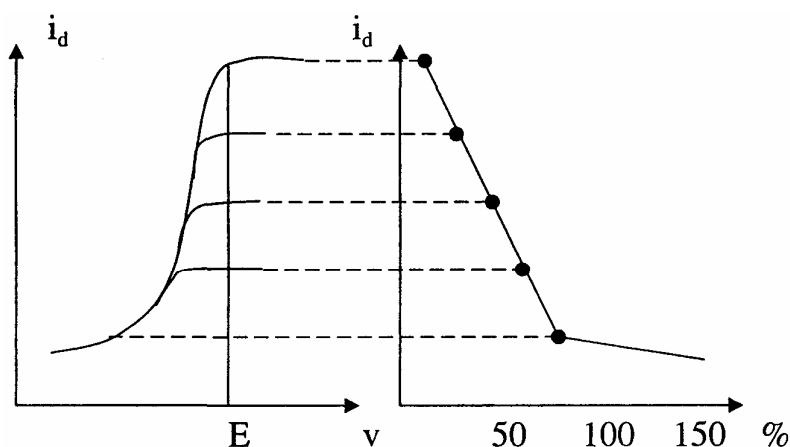


Hình 3.11. Các dạng đường cong chuẩn độ

- a) Chất cần định lượng cho dòng khử catôt.
- b) Chất chuẩn cho phản ứng trên catôt.
- c) Cả chất chuẩn là chất cần định lượng cho phản ứng trên điện cực.
- d) Trên thế đã chọn, chất cần định lượng cho dòng oxy hóa còn lượng dư chất chuẩn cho dòng khử ($i_{d,c}$).
- e) Chất cần định lượng cho dòng khử $i_{d,c}$ còn dung dịch chuyên cho dòng oxy hóa $i_{d,a}$.

Để có dòng khuếch tán giới hạn i_d thế làm phân cực điện cực chỉ thị phải rơi vào khoảng thế tạo dòng i_d của thành phần cho phản ứng điện cực, thường âm hơn 0,1 - 0,3V so với trị số $E_{1/2}$.

Hình 3.12. Trình bày cách xây dựng đường cong chuẩn độ ampe từ đường cong I-V cho trường hợp (a).



Hình 3.12. Đường cong chuẩn độ

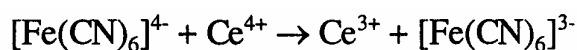
E là trị số điện thế làm phân cực điện cực trực hoành là % chất được chuẩn độ.

3.2.2.2. Phương pháp ampe kép

Trong chuẩn độ ampe kép, cả 2 điện cực chỉ thị được nhúng trực tiếp vào dung dịch phân tích. Hai điện cực giống nhau. Giữa hai điện cực có sự chênh lệch thế trên điện cực xảy ra các phản ứng điện hóa, tự đó có dòng điện qua mạch thế phân cực không lớn: 0,01 – 0,1V.

Dạng đường cong chuẩn độ phụ thuộc vào tính chất thuận nghịch của các hệ (chất cần chuẩn độ và chất chuẩn) cũng như trị số thế làm phân cực hai điện cực.

* **Ví dụ:** Khảo sát chuẩn độ lớn Fe(II) bằng Ce^{4+}



- Khi chưa thêm Ce^{4+} trên anot xảy ra quá trình oxy hóa $Fe(CN)_6^{4-}$, còn trên catốt $Fe(CN)_6^{3-}$ bị khử. Khi thêm Ce^{4+} vào ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tăng lên nên dòng qua mạch tăng lên. Tỷ số dòng đạt cực đại khi nồng độ hai ion bằng nhau, tức là chuẩn độ được 50% ion $Fe(CN)_6^{4-}$. Sau đó nồng độ chất khử giảm kéo theo giảm dòng qua mạch.

- Ở điểm tương đương dòng $i \rightarrow 0$ bởi nồng độ chất khử $[Fe(CN)_6]^{4-}$ rất bé.

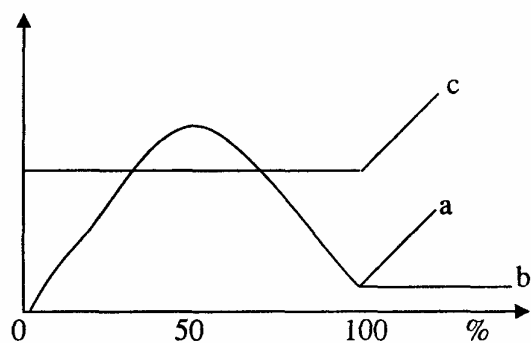
- Sau điểm tương đương Ce^{4+} có dư trong dung dịch nên trên anot oxy hóa Ce^{3+} còn trên catốt khử Ce^{4+} . Dòng qua mạch lại tăng lên (hình 3.13a).

Ở đây ta có hai hệ thuận nghịch:



→ Nếu chất cần chuẩn độ thuận nghịch, còn dung dịch chuẩn không thuận nghịch thì sau điểm tương đương dòng không tăng. Ví dụ chuẩn độ iod bằng thiosunfat (Hình 3.13.b).

→ Nếu hệ không thuận nghịch được chuẩn độ bằng một hệ thuận nghịch, dòng qua mạch không đáng kể cho đến điểm tương đương. Chỉ sau điểm này dòng tăng lên (hình 3.13c). Ví dụ chuẩn độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch Iod.



Hình 3.13. Ba đường cong trong chuẩn độ ampe kép

PHẦN THỨ TƯ

SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH

XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM

I. CÁC ĐỊNH NGHĨA VỀ SAI SỐ

Trong phân tích việc đánh giá các kết quả là một trong những bước không thể thiếu được của các quá trình phân tích. Trong bước này việc tính sai số là quan trọng nhất vì nó cho ta biết kết quả phân tích thu được đúng và chính xác tới mức nào.

Có thể nói rằng không bao giờ chúng ta có thể tiến hành một phép phân tích mà kết quả thu được lại hoàn toàn không mắc sai số. Điều đó có nghĩa là chúng ta không thể biết được giá trị thực của một đại lượng cần xác định. Chúng ta chỉ có thể cố gắng thực hiện phân tích sao cho sai số nhỏ nhất, kết quả thu được cho ta một giá trị chấp nhận được tốt nhất bằng phương pháp thống kê học ta có thể xác định được giới hạn trong đó chứa giá trị thực của đại lượng cần xác định với một mức độ xác suất cho trước. Giả sử chúng ta tiến hành xác định một đại lượng nào đó n lần bằng một quy trình phân tích duy nhất (ta nói phép xác định được lặp lại n lần), cho ta các kết quả tương ứng $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Giá trị trung bình số học \bar{x} , thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (1)$$

Hiệu số giữa giá trị trung bình \bar{x} và giá trị thực μ (hoặc giá trị được chấp nhận đáng tin cậy nhất). Kí hiệu là ε :

$$\varepsilon = \bar{x} - \mu \quad (2)$$

Sai số tuyệt đối không cho ta thấy mức độ gần nhau của giá trị xác định được và giá trị thực tức là không cho ta thấy được độ đúng của phép phân tích. Để biết được độ đúng của phép xác định người ta thường dùng sai số tương đối.

Sai số tương đối S: Là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực μ hoặc giá trị trung bình \bar{x}

$$S = \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \quad (3)$$

Thông thường sai số tương đối được biểu thị theo %:

$$S = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\mu} = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{x}} \quad (4)$$

Thí dụ khối lượng của chất A chứa trong một mẫu là 45,2 mg, của chất B chứa trong một mẫu tương tự là 215,4 mg. Giá trị xác định được theo cùng một phương pháp của A là 45,8 mg và B là 216,0 mg. Như vậy sai số tuyệt đối khi xác định A và B đều như nhau bằng +0,6 nhưng ta thấy ngay là phép xác định B đúng hơn vì xác định 216 mg mới chỉ sai 0,6 mg trong khi đó khi xác định A thì chỉ với 45,8 mg đã sai số 0,6 mg.

Sai số tương đối sẽ chỉ ra việc xác định B chính xác hơn xác định A:

$$\text{Với A, } S\% = (+0,6/45,2) \cdot 100 = 1,3\%$$

$$\text{Với B, } S\% = (0,6/216,4) \cdot 100 = 0,3\%$$

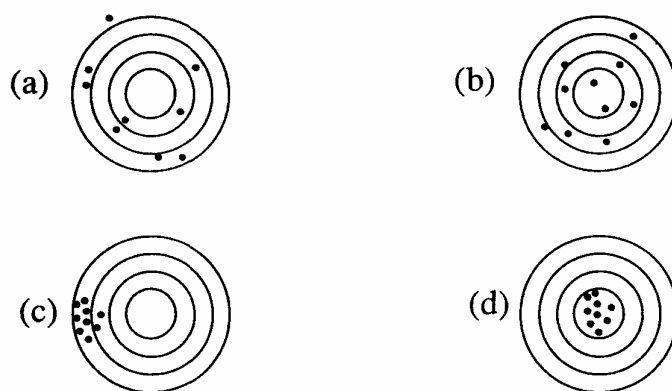
Tùy thuộc vào nguyên nhân gây ra sai số, người ta dùng khái niệm sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

Sai số hệ thống hoặc **sai số xác định** là những sai số do những nguyên nhân cố định gây, vì vậy nó luôn có dấu + hoặc -. Sai số hệ thống có thể do chính phương pháp không đúng (do các dụng cụ đo lường như cân, dụng cụ đo thể tích như buret, pipet hoặc bình định mức không đúng thể tích trên vạch chia; do hóa chất không tinh khiết; do xác định nồng độ dung dịch chuẩn sai; do người tiến hành phân tích không có kỹ năng nghề nghiệp thiếu kinh nghiệm phân tích).

Sai số ngẫu nhiên là những sai số gây nên bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước, thay đổi không theo quy luật, khi dương, khi âm, thí dụ do người phân tích một lúc nào đó thiếu tập trung hoặc tiến hành thao tác đôi khi thiếu cẩn thận, sự thay đổi về nhiệt độ, áp suất khí quyển nơi làm phân tích.

Ta có thể tận được sai số hệ thống, từ đó loại trừ được nguyên nhân gây ra sai số đó bằng những biện pháp thích hợp như sửa chữa hiệu chỉnh dụng cụ máy móc, pha lại và kiểm tra lại các dụng cụ, dung dịch chuẩn và điều chế lại hóa chất dùng làm thuốc thử v..v.

Đối với các sai số ngẫu nhiên ta không thể biết trước để loại trừ các nguyên nhân gây ra nó mà chỉ cố gắng để giảm sai số đó tới mức tối thiểu bằng cách phân tích thật cẩn thận và tăng số lần phân tích rồi cuối cùng sử lý các số liệu bằng phương pháp thống kê toán học. Sai số hệ thống phản ánh, **độ đúng** của phương pháp phân tích, sai số ngẫu nhiên phản ánh độ phân tán của các kết quả phân tích tức là độ lệch giữa các giá trị riêng lẻ và giá trị trung bình tức là phản ánh **độ lặp lại**.



Hình 1. Độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích

- a. Độ lặp lại và độ đúng đều thấp; b. Độ đúng cao, nhưng độ lặp lại thấp; c. Độ lặp lại cao nhưng độ đúng thấp; d. Độ đúng cao và độ lặp lại cũng cao.

Sau đây chúng ta nêu ra những khái niệm toán học có liên quan trực tiếp đến việc xử lý các dữ kiện thực nghiệm theo phương pháp thống kê toán học.

II. CÁC ĐẠI LƯỢNG TRUNG BÌNH

Trung bình số học. Giả sử tiến hành n lần phân tích được các giá trị của đại lượng nào đó (có thể dương, âm) $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$. Giá trị trung bình số học \bar{x} được xác định bằng hệ thức:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (5)$$

Trung bình bình phương. Giả sử tiến hành n lần phân tích lặp được các giá trị $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$. Trung bình bình phương là căn bậc hai tổng bình phương các giá trị đó chia cho n lần. Tức là:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{x_i^2}{n}} \quad (6)$$

Trung bình nhân. Giả sử sau n lần phân tích ta được các giá trị $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$. Trung bình nhân là giá trị dương căn bậc n của tích số các giá trị đó, tức là:

$$\bar{x}_{n,h} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \dots x_n} \quad (7)$$

Thông thường trung bình nhân được biểu thị dưới dạng logarit thập phân, để tiện cho việc tính toán:

$$\lg \bar{x}_{n,h} = \frac{\lg x_1 + \lg x_2 + \dots + \lg x_n}{n} \quad (8)$$

III. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN.

Khi tiến hành nhiều phép phân tích tức là tiến hành lặp lại thí nghiệm ta thu được một dãy các dữ kiện thực nghiệm. Các khái niệm sau đây đặc trưng cho độ phân tán các dữ kiện đó.

Độ lệch trung bình

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (9)$$

Phương sai:

Phương sai là trung bình cộng của các bình phương những hiệu giữa các giá trị riêng lẻ và giá trị trung bình tức là:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (10)$$

Trong đó n là số lần thí nghiệm và n có giá trị nhỏ, nhỏ hơn 20, $n-1$ được gọi là **bậc tự do**, nếu $n > 10$ thì có thể bỏ qua một cạnh n và (10) trở thành.

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \quad (11)$$

Các đại lượng S^2 và σ^2 đều được gọi là phương sai là những đại lượng rất quan trọng đặc trưng cho độ phân tán dùng để tính sai số ngẫu nhiên.

Độ lệch chuẩn hay sai số bình phương trung bình

Độ lệch tiêu chuẩn hay sai số bình phương trung bình bằng căn bậc hai của phương sai

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Đây là đại lượng đặc trưng cho độ phân tán và được dùng để chỉ mức độ sai số ngẫu nhiên.

Đại lượng $(x_i - \bar{x})^2$ trong các công thức (10) và (12) thường được tính theo các biểu thức toán học tương đương sau đây:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (13)$$

Độ lệch chuẩn giá trị trung bình

Phương sai của giá trị trung bình bằng phương sai chia cho số thí nghiệm

$$S_t^2 = \frac{S^2}{n} \quad (14)$$

Do đó độ lệch của giá trị trung bình

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Hệ số biến động

Giả sử tiến hành phân tích lặp lại n lần ta được các giá trị kết quả $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Từ các biểu thức toán học được trình bày ở trên ta tính được \bar{x} và S . Hệ số biến động V của phương pháp phân tích được xác định bằng hệ thức:

$$V = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}} \% \quad (16)$$

Như vậy chúng ta có thể tính hệ số biến động theo độ lệch chuẩn và ngược lại.

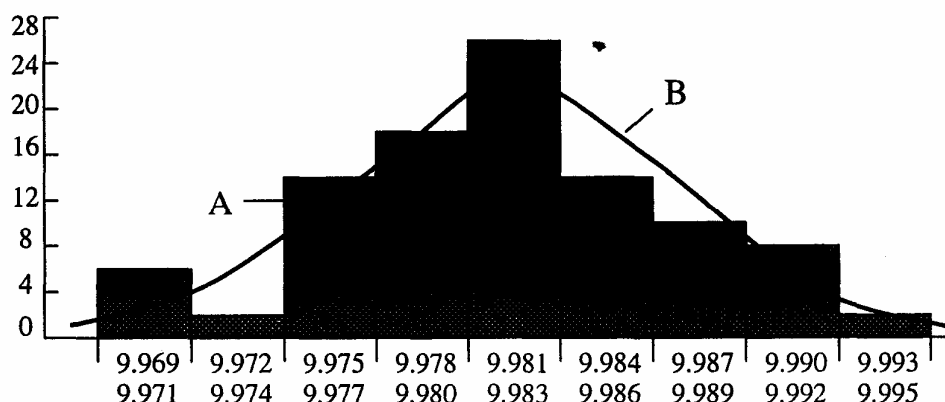
IV. CÁC LOẠI PHÂN BỐ.

Phân bố thực nghiệm

Giả sử để kiểm tra thể tích của pipet dung tích 10 ml ta tiến hành cân thể tích của pipet. Chúng ta tiến hành 50 lần cân. Ghi các kết quả vào một bảng để thấy được quy luật phân bố các kết quả thực nghiệm đó ta dùng phương pháp đồ thị. Trên trục hoành ta biểu thị giá trị thể tích pipet (bằng cách chia các giá trị khối lượng nước cân được cho khối lượng riêng của nước), còn trên trục tung ghi tần số tức là số % xuất hiện từng kết quả so với tổng số lần xác định thể tích, ta sẽ được đồ thị biểu thị sự phân bố thực nghiệm. Trên bảng 1 ghi tần suất phân bố các kết quả tính được từ các kết quả thu được của 50 lần xác định dung tích pipet. Hình 2 là đường phân bố thực nghiệm.

Bảng 1. Tần xuất phân bố các kết quả thực nghiệm

| Khoảng thể tích, ml | Số lần xuất hiện | % xuất hiện |
|---------------------|------------------|-------------|
| 9,969 tới 9,971 | 3 | 6 |
| 9,962 tới 9,974 | 1 | 2 |
| 9,975 tới 9,977 | 7 | 14 |
| 9,978 tới 9,980 | 9 | 18 |
| 9,981 tới 9,983 | 13 | 26 |
| 9,984 tới 9,986 | 7 | 14 |
| 9,987 tới 9,989 | 5 | 10 |
| 9,990 tới 9,992 | 4 | 8 |
| 9,993 tới 9,995 | 1 | 2 |



**Hình 2. Đường phân bố thực nghiệm A và đường phân bố chuẩn Gauss (B)
Phân bố chuẩn hay phân bố Gau xơ (Gauss)**

Thông thường nếu sai số chứa phép phân tích là sai số ngẫu nhiên thì đồ thị biểu diễn sự phân bố các kết quả thực được như thí dụ trên đây sẽ có dạng đối xứng theo lý thuyết toán học:

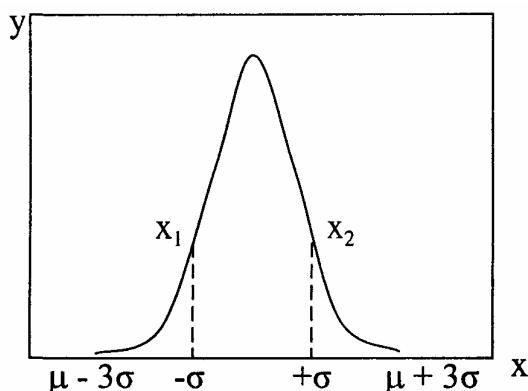
Về xác suất thống kê thì các loại phân bố quan trọng và phổ biến nhất là phân bố chuẩn hay phân bố Gau xơ. Các đại lượng ngẫu nhiên trong hóa phân tích thường tuân theo phân bố này.

Cũng theo lý thuyết toán học n số lần thực nghiệm vô cùng lớn, tức là n tiến tới vô cùng thì hàm phân bố chuẩn sẽ có dạng như sau:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0,5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (17)$$

Trong đó μ là giá trị thực, x là giá trị thực nghiệm, σ là độ lệch chuẩn. y và σ là

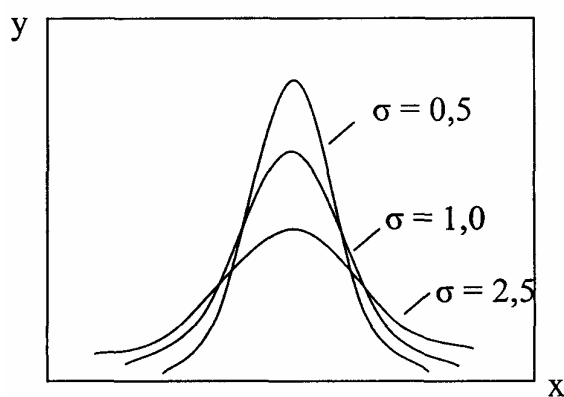
những số thực, được gọi là tham số phân bố, y làm hàm số của x chính là tần số của giá trị x hoặc xác suất của x . Hàm phân bố có cực đại ở $x = \mu$ và có điểm uốn $x_1 = \mu - \sigma$ và $x_2 = \mu + \sigma$



Hình 3. Phân bố chuẩn hay phân bố Gauss

Theo phương trình (17) giá trị cực đại của $y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, giá trị đó càng lớn nếu độ lệch chuẩn càng nhỏ. Hình (4) hay nói cách khác độ lặp lại càng cao nghĩa là số các giá trị thu được gần giá trị thực càng nhiều. Diện tích của hình tạo bởi đường cong phân bố và trục hoành bằng 1 gồm các giá trị x từ $-\infty$ đến $+\infty$.

Diện tích giới hạn trong khoảng $\pm 2\sigma$ là 0,9546; trong khoảng $\pm 3\sigma$. Vì vậy người ta thường dùng quy tắc 3σ để phân biệt đại lượng ngẫu nhiên (sai số ngẫu nhiên) với các đại lượng hệ thống (sai số hệ thống) hoặc để phát hiện sai số thô.



Hình 4. Dạng của đường phân bố chuẩn phụ thuộc vào độ lệch chuẩn

V. BIÊN GIỚI TIN CẬY.

Nếu sai số ngẫu nhiên tuân theo phân bố chuẩn thì có thể xác định được biên giới tin cậy tức là khoảng trong đó chứa giá trị thực μ

$$\mu = \bar{x} \pm 0,67 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 50\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 95\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 99\%$$

Tuy nhiên trong thực tiễn phân tích, số thí nghiệm thường nhỏ độ lệch chuẩn tính theo công thức (11.12) nên phải dùng các chuẩn khác. Đó là chuẩn studentt để tìm biên giới tin cậy

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \sqrt{n} \quad (18)$$

Giá trị t phụ thuộc vào số bậc tự do $k = n - 1$ và vào xác suất tin cậy P. Số thí nghiệm càng nhỏ, xác suất P càng lớn thì giá trị t càng lớn, (xem phụ lục 11.1)

Bảng 1. Giá trị ứng với độ tin cậy P và số bậc tự do K = n - 1.

| K | P | | |
|----|------|------|------|
| | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
| 1 | 6,31 | 12,7 | 63,7 |
| 2 | 2,92 | 4,3 | 9,92 |
| 3 | 2,35 | 3,18 | 5,84 |
| 4 | 2,13 | 2,78 | 4,60 |
| 5 | 2,01 | 2,57 | 4,03 |
| 6 | 1,94 | 2,45 | 3,71 |
| 7 | 1,89 | 2,36 | 3,50 |
| 8 | 1,86 | 2,31 | 3,36 |
| 9 | 1,83 | 2,26 | 3,25 |
| 10 | 1,81 | 2,23 | 3,17 |
| 15 | 1,75 | 2,13 | 2,95 |
| 20 | 1,73 | 2,06 | 2,79 |

Từ biểu thức (18), ta có:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

Hoặc $\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$

Trong đó $\varepsilon = t.S \frac{1}{\sqrt{n}}$ là biên giới tin cậy.

như vậy, giá trị thực μ nằm trong khoảng $\bar{x} - \varepsilon < \mu < \bar{x} + \varepsilon$.

Với xác suất tin cậy nào đó ε được biểu thị theo đơn vị tuyệt đối như $\bar{x} \cdot \mu$ nếu biểu thị ε theo đơn vị tương đối (%) thì ta có:

$$\varepsilon = \pm \frac{t.S.100}{\bar{x}\sqrt{n}} \quad (20)$$

và (20) có dạng:

$$\varepsilon = \bar{x} \pm \frac{t.S.100}{\bar{x}\sqrt{n}} \quad (21)$$

VI. KIỂM TRA THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM

Công việc này thường gồm những công việc sau:

Dùng chuẩn Q hoặc chuẩn Đê sơn để kiểm tra các giữ kiện nghi ngờ loại bỏ các giá trị mắc sai số thô khi số thí nghiệm n nhỏ hơn 10.

Chuẩn Q được tính theo công thức:

$$Q = \frac{|x - x_{n+1}|}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (22)$$

Trong đó x là giá trị ghi ngờ. x_{n+1} là giá trị lân cận giá trị x_n và x_{\min} , x_{\max} tương ứng với giá trị nhỏ nhất và lớn nhất.

Bảng 2. Giá trị Q ứng với độ tin cậy P và số lần đo n

| n | 0,9 | 0,95 | 0,99 |
|---|------|------|------|
| 3 | 0,89 | 9,94 | 0,99 |
| 4 | 0,68 | 0,77 | 0,89 |
| 5 | 0,56 | 0,64 | 0,76 |
| 6 | 0,48 | 0,56 | 0,70 |
| 7 | 0,43 | 0,51 | 0,64 |
| 8 | 0,40 | 0,48 | 0,58 |

Trước hết tính giá trị Q thực nghiệm (Q_m) sau đó so sánh với giá trị Q_{lt} (bảng 2). Nếu Q_m lớn hơn Q_{lt} cần lờ bỏ giá trị x_n và ngược lại sau khi kiểm tra các giá trị lớn nhất và bé nhất cần kiểm tra tiếp các giá trị tiếp theo.

Thí dụ: Những kết quả xác định hàm lượng % Fe_2O_3 trong một loại mẫu là:

2,25; 2,11; 3,21; 2,38; 2,32. Có nên loại bỏ giá trị nào không.

Trước hết sắp xếp các giá trị tăng dần, ta thấy giá trị bé nhất là 2,11 và giá trị lớn nhất là 3,21. Kiểm tra giá trị 3,21.

$$Q_m = \frac{3,21 - 2,38}{3,21 - 1,11} = 0,75$$

Tra bảng 2 thấy ứng với $n = 6$ và $P = 0,95$ thì $Q_m = 0,56$ vì Q_m lớn hơn Q_{lt} nên cần bỏ giá trị 3,21. Sau đó kiểm tra các giá trị 2,11 và 2,38 ta thấy các Q_m đều nhỏ hơn Q_{lt} nên chúng đều là các giá trị đáng tin cậy. Vì đã bỏ đi một giá trị 2,11 hoặc 2,38 thì $n = 5$ và $x_{max} = 2,38$.

Chuẩn F (chuẩn Fiso)

Chuẩn này dùng để so sánh độ lặp lại của hai dãy thí nghiệm bằng cách so sánh tỉ số của hai phương sai.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (23)$$

Trong đó S_1^2 là phương sai lớn hơn ứng với số bậc tự do $K_1 = n_1 - 1$, S_2^2 là phương sai nhỏ hơn ứng với bậc tự do $K_2 = n_2 - 1$. Do đó, F luôn bé hơn 1.

Trong bảng 3 là các giá trị F lý thuyết ứng với xác suất tin cậy $P = 95\%$.

Ví dụ theo kết quả của 6 lần phân tích hàm lượng $CaCO_3$ bằng phương pháp A tính được độ lệch chuẩn của phương pháp này 4,3 mg. Theo 5 lần phân tích theo phương pháp B ta tính được độ lệch chuẩn là 2,1 mg. Hỏi độ lặp lại của các phương pháp có đồng nhất hay không?

$$F_m = \frac{4,3^2}{2,1^2} = 4,19$$

Theo bảng 3 ứng với $K_1 = 5$, $K_2 = 4$ thì $F_m = 6,26$. Với độ lặp lại của hai phương pháp là đồng nhất.

Bảng 3: Giá trị F ứng với độ tin cậy P = 0,95 và các số bậc tự do.

| | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 239 | 242 | 244 |
| 2 | 18,51 | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,37 | 19,29 | 19,1] |
| 3 | 10,13 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,84 | 8,73 | 8,74 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,04 | 5,96 | 5,91 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,82 | 4,74 | 4,68 |

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,15 | 4,06 | 4,00 |
| 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,73 | 3,63 | 3,57 |
| 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,44 | 3,34 | 3,23 |
| 9 | 5,12 | 4,26 | 3,36 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,23 | 3,13 | 3,07 |
| 10 | 4,96 | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,23 | 3,22 | 3,07 | 2,97 | 2,3 1 |
| 11 | 5,84 | 3,98 | 3,59 | 3,36 | 3,20 | 3,09 | 2,95 | 3,86 | 2,79 |
| 12 | 4,75 | 2,88 | 3,49 | 3,26 | 3,11 | 3,00 | 2,85 | 2,76 | 2,69 |
| 15 | 4,54 | 3,08 | 3,29 | 3,06 | 2,90 | 2,79 | 2,64 | 2,55 | 4,48 |
| 20 | 4,35 | 3,49 | 3,10 | 2,87 | 2,71 | 2,60 | 2,45 | 2,35 | 2,28 |

Tính sai số hệ thống: để tìm sai số hệ thống trước hết ta tìm giá trị thực nghiệm sau đó so sánh với giá trị tét (bảng 1) ứng với xác suất 0,85. Nếu t_{nt} tức là \bar{x} và μ khác nhau khá nhiều và đó là sai số hệ thống gây ra.

Thí dụ những kết quả phân tích khối lượng của nguyên tố X là 53,2; 53,6; 54,9; 52,3; 53,6; 53,1 mg. Hỏi phương pháp phân tích có mắc sai số hệ thống không? Nếu giá trị thực của X được coi là 56,5 mg.

Trước hết ta kiểm tra theo chuẩn Q ta thấy không cần bỏ đi giá trị nào, sau đó tá tính:

$$1 - \text{Giá trị trung bình số học } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 54,1$$

$$2 - \text{Độ lệch chuẩn } S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 1,25$$

$$3 - t_m = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} = 4,7$$

Theo bảng P = 0,95, K = 5 thì t = 2,57. Với phương pháp này mắc sai số hệ thống.

VII. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH THEO THỐNG KÊ

Có hai trường hợp:

a) Trường hợp chưa biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn của hai phương pháp.

Theo 5 lần phân tích hàm lượng Al_2O_3 ta thu được các kết quả phần trăm Al_2O_3 : 2,25; 2,19; 2,11; 2,38; 2,32. với hàm lượng thực của Al_2O_3 nằm trong giới hạn nào với xác suất 0,95 ?

Ta thực hiện các bước sau:

1. Kiểm tra theo chuẩn Q: không bỏ đi giá trị nào

2- Tính \bar{x} $\bar{x} = 2,25$

3- Tính S:
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,11$$

4- Tra t_t ứng với $P = 0,95$ và $n = 5$ thì $t_t = 2,78$

5 - Tìm biên giới tin cậy: $\varepsilon = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = \pm 1,14$

6- Kết luận: Hàm lượng % Al_2O_3 nằm trong khoảng: $2,25 \pm 0,14$ tức μ nằm trong khoảng $2,11 \div 2,39$ %.

b) Trường hợp biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn.

Ví dụ: Kết quả phân tích 4 lần hàm lượng Mn theo một phương pháp là 0,33; 0,32; 0,33; 0,34%. Độ biến động của phương pháp là 5%. Xác định hàm lượng Mn với độ tin cậy 0,95 ?

1. Kiểm tra theo chuẩn Q: không bỏ đi giá trị nào.

2- Tính độ lệch chuẩn $S = \frac{v \cdot x}{100} = 0,02$

3- Tính biên giới tin cậy $\varepsilon = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = \pm 0,02\%$.

4- Hàm lượng thực của Mn: $\mu = (0,33 \pm 0,02)\%$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tinh Dung (2001), “Hóa học phân tích”, *Cân bằng ion trong dung dịch*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
2. Trần Tứ Hiếu (1984), *Bài tập hóa phân tích*, Nxb Đại học và Trung học chuyên nghiệp.
3. Trần Tứ Hiếu (1999), *Phân tích trắc quang*, Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Phạm Gia Huệ - Trần Tử An (2002), *Hóa học phân tích*, tập 1 + 2, Trường Đại học Dược Hà Nội.
5. Nguyễn Việt Huyền (1999), *Cơ sở các phương pháp phân tích điện Hóa*, Khoa Hóa, Trường Đại học khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia, Hà Nội.
6. Phạm Luận (2006), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội,
7. Từ Vọng Nghi (2001), *Hóa học phân tích phần I*, Nxb Đại học Quốc gia, Hà Nội.
8. Trịnh Xuân Sen (2006), *Điện hóa học*, Nxb Đại học Quốc gia, Hà Nội

MỤC LỤC

| | |
|---|----|
| PHẦN THỨ NHẤT CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA PHÂN TÍCH..... | 5 |
| CHƯƠNG 1: DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY - CÂN BẰNG HÓA HỌC | 5 |
| 1.1. CHẤT ĐIỆN LY VÀ SỰ ĐIỆN LY | 5 |
| 1.1.2. Chất điện ly mạnh, chất điện ly yếu..... | 5 |
| 1.2. CÂN BẰNG HÓA HỌC..... | 6 |
| 1.3. HOẠT ĐỘ | 13 |
| 1.4. CÁC LOẠI PHẢN ỨNG SỬ DỤNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH | 14 |
| 1.5. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH. | 15 |
| CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 1 | 19 |
| CHƯƠNG 2: PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ..... | 20 |
| 2.1. AXÍT BAZƠ | 20 |
| 2.2. PHƯƠNG TRÌNH BẢO TOÀN PROTON | 21 |
| 2.3. TÍNH pH TRONG CÁC DUNG DỊCH NƯỚC..... | 23 |
| 2.4. CÁC VÍ DỤ TÍNH pH CỦA DUNG DỊCH: | 26 |
| 2.5. CÂN BẰNG AXIT - BAZƠ TRONG DUNG MÔI KHÔNG NƯỚC | 27 |
| CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2..... | 30 |
| CHƯƠNG 3: PHẢN ỨNG TẠO PHỨC..... | 31 |
| 3.1. KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT..... | 31 |
| 3.2. TÍNH NỒNG ĐỘ CÂN BẰNG CỦA CẤU TỬ TRONG DUNG DỊCH PHỨC CHẤT | 33 |
| 3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA pH VÀ CỦA CÁC CHẤT TẠO PHỨC PHỤ ĐẾN NỒNG ĐỘ CÂN BẰNG CỦA PHỨC. HẰNG SỐ KHÔNG BỀN VÀ HẰNG SỐ BỀN ĐIỀU KIỆN..... | 38 |
| 3.4. PHỨC CHẤT CỦA CÁC ION KIM LOẠI VỚI AXIT ETILENDIAMINTETRAAXETIC. | 42 |
| 3.5. ỨNG DỤNG PHẢN ỨNG TẠO PHỨC TRONG HÓA HỌC PHÂN TÍCH | 47 |
| CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 3 | 49 |
| CHƯƠNG 4 PHẢN ỨNG KẾT TỦA..... | 51 |
| 4.1. ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH CHẤT KẾT TỦA..... | 51 |
| 4.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ TAN..... | 52 |
| 4.3. KẾT TỦA PHÂN ĐOẠN. | 57 |
| 4.4. KẾT TỦA KEO..... | 59 |
| 4.5. SỰ HÒA TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC. | 60 |
| CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG..... | 68 |
| CHƯƠNG 5 PHẢN ỨNG OXY HOÁ - KHỬ | 70 |
| 5.1. KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG OXY HOÁ KHỬ | 70 |
| 5.2. THỂ OXI HOÁ KHỬ - CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ | 71 |

| | |
|--|-----|
| 5.3. HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ..... | 76 |
| CÂU HỎI - BÀI TẬP CHƯƠNG 5 | 78 |
| PHẦN THỨ HAI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC..... | 80 |
| CHƯƠNG 1 PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG..... | 80 |
| 1.1. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG..... | 80 |
| 1.2. YÊU CẦU CỦA DẠNG KẾT TỬA VÀ DẠNG CÂN | 81 |
| 1.3. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG..... | 82 |
| CHƯƠNG 2 PHÂN TÍCH THỂ TÍCH | 84 |
| 2.1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA PHÂN TÍCH THỂ TÍCH | 84 |
| 2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH | 89 |
| 2.3. NỘI DUNG VÀ ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH.... | 140 |
| CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2..... | 150 |
| 1.2. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ(AAS) | 163 |
| CHƯƠNG 2 ĐẠI CƯƠNG VỀ SẮC KÝ | 170 |
| 2.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN..... | 170 |
| 2.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA SẮC KÝ..... | 172 |
| 2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TẮC SẮC KÝ..... | 176 |
| CHƯƠNG 3 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ..... | 181 |
| 3.1. PHƯƠNG PHÁP ĐO THỂ | 181 |
| 3.2. PHƯƠNGPHÁP CỰC PHỔ VÀ CHUẨN ĐỘ AMPE | 190 |
| PHẦN THỨ TƯ SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM..... | 203 |
| I. CÁC ĐỊNH NGHĨA VỀ SAI SỐ..... | 203 |
| II. CÁC ĐẠI LƯỢNG TRUNG BÌNH | 205 |
| III. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN..... | 206 |
| IV. CÁC LOẠI PHÂN BỐ. | 207 |
| V. BIÊN GIỚI TIN CẬY. | 209 |
| VI. KIỂM TRA THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆ U THỰC NGHIỆM..... | 211 |
| VII. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH THEO THỐNG KÊ..... | 213 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 215 |