

HÓA PHÂN TÍCH

Tập 1

PHÂN TÍCH HÓA HỌC

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Chủ biên:
PGS.TS. TRẦN TỬ AN



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ

HÓA PHÂN TÍCH

TẬP I

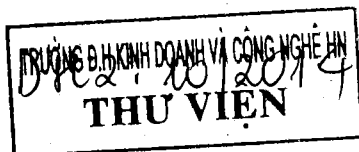
PHÂN TÍCH HÓA HỌC

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Mã số: Đ.20.Y.14

Chủ biên: PGS.TS. TRẦN TỬ AN

(Tái bản lần thứ nhất có sửa chữa)



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC
HÀ NỘI - 2014

CHỈ ĐẠO BIÊN SOẠN

Cục Khoa học công nghệ và Đào tạo, Bộ Y tế

CHỦ BIÊN

PGS.TS. Trần Tử An

NHỮNG NGƯỜI BIÊN SOẠN

PGS.TS. Trần Tử An

CN. Trần Tích

THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO

TS. Nguyễn Mạnh Pha

ThS. Phí Văn Thâm



© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Cục Khoa học công nghệ và Đào tạo)

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện một số điều của Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục & Đào tạo và Bộ Y tế đã ban hành chương trình khung đào tạo Dược sĩ đại học. Bộ Y tế tổ chức biên soạn tài liệu dạy - học các môn cơ sở, chuyên môn và cơ bản chuyên ngành theo chương trình trên nhằm từng bước xây dựng bộ sách chuẩn trong công tác đào tạo nhân lực y tế.

Sách *Hóa phân tích Tập 1* được biên soạn dựa trên chương trình giáo dục của Trường Đại học Dược Hà Nội trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được các nhà giáo giàu kinh nghiệm và tâm huyết với công tác đào tạo biên soạn theo phương châm: kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học; cập nhật các tiến bộ khoa học, kỹ thuật hiện đại và thực tiễn Việt Nam.

Sách *Hóa phân tích Tập 1* đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy - học chuyên ngành Dược của Bộ Y tế thẩm định vào năm 2006. Bộ Y tế ban hành làm tài liệu dạy - học chính thức của ngành y tế.

Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Trần Tử An và CN. Trần Tích, Bộ môn Hóa phân tích Trường Đại học Dược Hà Nội đã dành nhiều công sức hoàn thành cuốn sách này, cảm ơn GS. TS. Từ Vọng Nghị và PGS. Phạm Gia Huệ đã đọc, phản biện để cuốn sách được hoàn chỉnh kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực y tế.

Lần tái bản này, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp, các bạn sinh viên và các độc giả để lần xuất bản sau cuốn sách được hoàn thiện hơn.

CỤC KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VÀ ĐÀO TẠO

BỘ Y TẾ





LỜI NÓI ĐẦU

Theo chương trình đào tạo Dược sĩ đại học đã được Bộ Y tế phê duyệt, môn *Hóa học phân tích* được giảng dạy ở năm thứ hai (học kỳ 3 và 4) với mục tiêu giúp sinh viên nắm vững nguyên tắc và ứng dụng các phương pháp phân tích thường dùng trong ngành Dược.

Để thuận tiện cho việc giảng dạy và học tập, sách *Hóa phân tích* được chia làm hai học phần:

- Hóa phân tích Tập 1, được giảng dạy ở học kỳ 3,
- Hóa phân tích Tập 2, được giảng ở học kỳ 4.

Đây là cuốn Hóa phân tích Tập 1 với hai mục tiêu học tập cụ thể:

1. Trình bày được nguyên tắc của các phương pháp phân tích hóa học: acid - base, tạo phức chất, oxy hóa khử, kết tủa và phương pháp khối lượng.
2. Thực hiện đúng các thao tác định lượng: đo thể tích, đo khối lượng, xử lý được số liệu thực nghiệm và trình bày kết quả phân tích.

Để giúp sinh viên học tập đạt hai mục tiêu trên, nội dung của Hóa phân tích tập 1 này được trình bày như sau:

* *Phần 1: Cơ sở lý thuyết của Hóa phân tích*: Trình bày các vấn đề liên quan trực tiếp đến các phương pháp phân tích hóa học và phân tích dụng cụ như:

- Các cách biểu thị nồng độ dung dịch,
- Bốn loại cân bằng hóa học,
- Xử lý thống kê dữ liệu và trình bày kết quả.

Phần 1 có 5 chương từ chương 1 đến chương 5.

* *Phần 2: Phân tích hóa học định lượng*: Phần này thảo luận 5 phương pháp chính: 4 phương pháp chuẩn độ (acid-base, tạo phức, oxy hóa khử và kết tủa) và phân tích khối lượng. Phần 2 bao gồm 6 chương: từ chương 6 đến chương 11.

Sách Hóa phân tích Tập 1 này khác với tài liệu học tập Hóa phân tích I do Bộ môn Phân tích biên soạn năm 1998 và Trường Đại học Dược Hà Nội in (lưu hành nội bộ) ở một số điểm:

- Sách này chia ra hai phần riêng biệt: phần Cơ sở lý thuyết và phần Phân tích hóa học định lượng.

- Để tránh trùng lặp với các môn học khác, nên một số khái niệm cơ bản về hóa học như: acid - base, phân loại danh pháp phức chất, chất oxy hóa khử... hoặc phân bố chuẩn của toán thống kê không được nhắc lại mà đi sâu vào cân bằng phục vụ cho nghiên cứu phương pháp định lượng.
- Khảo sát các cân bằng theo một phương pháp thống nhất.
- Bổ sung thêm một số nội dung đảm bảo cập nhật kiến thức.

Cuối mỗi chương có phần bài tập. Phần lớn bài tập ở mức trung bình để giúp sinh viên làm sáng tỏ lý thuyết, tự lượng giá kiến thức tiếp thu được.

Trong chương trình đào tạo Dược sĩ đại học, Hóa phân tích là môn học cơ sở. Nó cung cấp cho sinh viên những kiến thức cần thiết để học các môn khác như: Hóa dược, Dược liệu, Bào chế, Hóa sinh, Độc chất. Mặt khác, có thể coi Hóa phân tích rất gần với các môn học nghiệp vụ vì nó trang bị cho sinh viên các phương pháp phân tích (hoá học, dụng cụ) phục vụ trực tiếp cho nghiên cứu, đánh giá chất lượng (về hóa học và sinh học) của nguyên liệu và chế phẩm thuốc.

Trong quá trình biên soạn các tác giả đã có nhiều cố gắng, tuy vậy cũng khó tránh khỏi những thiếu sót hoặc chưa phù hợp. Chúng tôi rất vui mừng nhận được những chỉ dẫn, đóng góp của đồng nghiệp và bạn đọc để cuốn sách ngày càng có chất lượng cao hơn.

Hà Nội, tháng 8 năm 2006

Chủ biên

PGS.TS. Trần Tử An



MỤC LỤC

<i>Lời giới thiệu</i>	3
<i>Lời nói đầu</i>	5
Các chữ viết tắt	15
Phần 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA HÓA PHÂN TÍCH	17
Chương 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH	17
<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>	
1. Đối tượng của hóa phân tích	17
2. Tính phổ biến của hóa Phân Tích	18
3. Phân loại các phương pháp phân tích	19
3.1. Dựa vào bản chất của phương pháp	19
3.2. Dựa vào lượng mẫu phân tích	21
3.3. Dựa vào việc sử dụng chất chuẩn	21
3.4. Một số thuật ngữ khác	22
4. Các bước chủ yếu của một qui trình phân tích	22
4.1. Bước 1- Xác định mục tiêu và nội dung phân tích	22
4.2. Bước 2 - Chọn phương pháp phân tích	23
4.3. Bước 3 - Lấy mẫu và bảo quản mẫu	24
4.4. Bước 4 - Xử lý mẫu	24
4.5. Bước 5 - Thực hiện các phép đo	25
4.6. Bước 6 - Xử lý số liệu và trình bày kết quả phân tích	25
Câu hỏi và bài tập	25
Chương 2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH	27
<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>	
1. Bốn cách biểu thị nồng độ dung dịch	27
1.1. Nồng độ phần trăm	27
1.2. Nồng độ gam	28
1.3. Nồng độ mol	28
1.4. Nồng độ đương lượng	29

1.5. Một số cách biểu thị nồng độ khác	30
2. Tính toán về nồng độ dung dịch	30
2.1. Bài toán về pha dung dịch	31
2.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ	31
Câu hỏi và bài tập	32
Chương 3. XỬ LÝ DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG HÓA PHÂN TÍCH	35
<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>	
1. Độ đúng và độ chính xác của dữ liệu	35
1.1. Độ chính xác	35
1.2. Độ đúng	37
2. Các loại sai số (của dữ liệu thực nghiệm)	38
2.1. Sai số hệ thống	39
2.2. Sai số ngẫu nhiên	40
3. Xử lý thống kê các dữ liệu thực nghiệm	40
3.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai	41
3.2. Xác định khoảng tin cậy	43
3.3. So sánh độ chính xác của hai hay nhiều kết quả thực nghiệm	43
3.4. So sánh hai hay nhiều giá trị trung bình	46
3.5. Xét sai số hệ thống của phương pháp	49
4. Cách trình bày các dữ liệu phân tích	50
4.1. Cách làm tròn số	50
4.2. Chữ số có nghĩa	50
Câu hỏi và bài tập	52
Chương 4. CÂN BẰNG HÓA HỌC TRONG DUNG DỊCH	54
<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>	
1. Cân bằng hóa học - hoạt độ	54
1.1. Hoạt độ	54
1.2. Sự phân ly trong dung dịch – liên hợp ion	57
1.3. Phân loại cân bằng hóa học	58
2. Cân bằng acid - base	60
2.1. Một số khái niệm	60
2.2. Tính $[H_3O^+]$ và pH của dung dịch nước	63



2.3. Giảm đồ phân bố	76
2.4. Cân bằng acid - base trong dung môi khan	77
3. Cân bằng tạo phức chất	79
3.1. Hằng số cân bằng tạo phức	79
3.2. Hằng số cân bằng biểu kiến	83
3.3. Phức của kim loại với EDTA	86
4. Cân bằng oxy hóa khử	92
4.1. Định nghĩa	92
4.2. Thế oxy hóa khử	94
4.3. Các yếu tố ảnh hưởng - Thế biểu kiến	99
4.4. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa khử	104
4.5. Đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử	106
Câu hỏi và bài tập	106
Chương 5. CÂN BẰNG HÒA TAN KẾT TỦA	112
	<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>
1. Đại cương	112
2. Độ tan của chất khí	113
3. Độ tan ở dạng phân tử	114
4. Độ tan của muối điện li ít tan	116
4.1. Ảnh hưởng của lực ion	117
4.2. Ảnh hưởng của ion cùng tên	117
4.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch	117
4.4. Ảnh hưởng của sự tạo phức	119
4.5. Ảnh hưởng của phản ứng oxy hóa khử	122
5. Sự hình thành kết tủa	122
5.1. Quá trình kết tủa	122
5.2. Hai loại kết tủa	123
5.3. Keo và pepti hóa	124
5.4. Sự nhiễm bẩn của kết tủa	125
Câu hỏi và bài tập	127

Phần 2. PHÂN TÍCH HÓA HỌC ĐỊNH LƯỢNG	130
Chương 6. PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG	130
<i>CN. Trần Tích</i>	
1. Nội dung và phân loại	130
1.1. Phương pháp kết tủa	130
1.2. Phương pháp bay hơi	131
2. Cách tính kết quả	132
2.1. Trong phương pháp bay hơi	132
2.2. Trong phương pháp kết tủa	132
3. Các động tác cơ bản của phương pháp kết tủa	133
3.1. hòa tan mẫu phân tích	133
3.2. Kết tủa	133
3.3. Lọc tủa	135
3.4. Rửa tủa	135
3.5. Sấy và nung tủa	136
3.6. Cân	136
4. Các thuốc thử kết tủa	136
4.1. Thuốc thử kết tủa vô cơ	136
4.2. Thuốc thử kết tủa hữu cơ	137
5. Đánh giá phương pháp phân tích khối lượng	139
5.1. Phân tích khối lượng là một phương pháp phân tích trực tiếp	139
5.2. Độ nhạy của phương pháp	139
5.3. Tính đặc hiệu	139
5.4. Độ đúng	139
6. Một số ứng dụng của phân tích khối lượng	140
6.1. Xác định nước kết tinh và nước hút ẩm	140
6.2. Định lượng acid sulfuric và sulfat hòa tan	140
6.3. Định lượng dung dịch NaCl	141
6.4. Định lượng thuốc tiêm vitamin B ₁	143
Câu hỏi và bài tập	143

Chương 7. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ	145
<i>PGS.TS. Trần Tử An</i>	
1. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ	145
1.1. Nguyên tắc	145
1.2. Yêu cầu của phản ứng hóa học dùng trong chuẩn độ	146
2. Các phương pháp xác định điểm tương đương	146
2.1. Điểm tương đương	146
2.2. Điểm kết thúc	146
2.3. Các phương pháp xác định điểm tương đương	146
3. Phân loại các phương pháp chuẩn độ	147
4. Các kỹ thuật chuẩn độ	148
4.1. Chuẩn độ trực tiếp	148
4.2. Chuẩn độ ngược (chuẩn độ thừa trừ)	148
4.3. Chuẩn độ thay thế	148
5. Cách pha chế dung dịch chuẩn	149
5.1. Chất gốc	149
5.2. Pha chế dung dịch gốc	149
5.3. Dung dịch chuẩn	149
6. Cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ	150
6.1. Quy tắc chung	150
6.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử	150
6.3. Tính kết quả theo độ chuẩn của thuốc thử	151
6.4. Hệ số hiệu chỉnh	152
6.5. Một số điểm cần lưu ý khi làm việc với các dung dịch chuẩn	153
6.6. Một số ví dụ	153
Câu hỏi và bài tập	155
Chương 8. CHUẨN ĐỘ ACID-BASE	157

CN. Trần Tích

1. Nguyên tắc	157
2. Chất chỉ thị trong chuẩn độ acid-base	157
2.1. Khái niệm	157
2.2. Khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị acid – base	158

2.3. Yêu cầu chung đối với chất chỉ thị acid – base	159
3. Khảo sát các đường biểu diễn định lượng	161
3.1. Khảo sát đường biểu diễn định lượng một acid mạnh bằng base mạnh	161
3.2. Khảo sát đường biểu diễn định lượng một số acid yếu bằng một base mạnh	164
3.3. Định lượng một base yếu bằng một acid mạnh	166
3.4. Định lượng một acid trung bình bằng một base yếu	167
3.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại	169
3.6. Điều kiện định lượng riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base)	169
3.7. Định lượng một đa acid	170
3.8. Định lượng một đa base	172
4. Tính sai số chỉ thị	174
4.1. Các loại sai số chỉ thị	174
4.2. Cách tính các loại sai số	174
4.3. Áp dụng các công thức trên để chọn chỉ thị	176
5. Chuẩn độ acid-base trong môi trường khan (hay dung môi không nước)	177
5.1. Định lượng các base yếu	177
5.2. Định lượng các acid yếu	178
5.3. Định lượng các hỗn hợp acid hay base	178
6. Một số ứng dụng định lượng bằng phương pháp acid-base	178
6.1. Pha chế các dung dịch gốc và dung dịch chuẩn	178
6.2. Một số áp dụng định lượng trong thực tế	181
Câu hỏi và bài tập	183
Chương 9. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC	185
CN. Trần Tích – PGS.TS. Trần Tử An	
1. Nguyên tắc	185
2. Chuẩn độ tạo phức bằng thuốc thử vô cơ	185
2.1. Phương pháp bạc	185
2.2. Phương pháp thủy ngân (II)	188
3. Phương pháp chuẩn độ bằng complexon	189
3.1. Đường cong chuẩn độ complexon	190

3.2. Chỉ thị kim loại	195
3.3. Các kỹ thuật chuẩn độ complexon	200
3.4. Ứng dụng của chuẩn độ complexon	201
Câu hỏi và bài tập	202
Chương 10. CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA	203

CN. Trần Tích

1. Nguyên tắc	203
2. Khảo sát đường cong chuẩn độ đo bạc	203
2.1. Khảo sát sự biến đổi của nồng độ Ag^+ và Cl^- trong quá trình định lượng	203
2.2. Đường biểu diễn định lượng	204
2.3. Nhận xét	205
3. Chỉ thị hóa học cho chuẩn độ đo bạc	206
3.1. Phương pháp Mohr	206
3.2. Phương pháp Volhard	207
3.3. Phương pháp Fajans	209
3.4. Ứng dụng của chuẩn độ đo bạc	210
4. Phương pháp đo thủy ngân (I)	211
4.1. Phương pháp định lượng dựa vào dung dịch chuẩn của muối Hg_2^{2+}	211
4.2. Chỉ thị thường dùng	211
5. Một số ứng dụng thực tế	211
5.1. Các dung dịch chuẩn	211
5.2. Định lượng NaCl theo phương pháp Mohr	212
5.3. Định lượng KCNS	212
5.4. Định lượng Br^- , I^- bằng phương pháp Volhard	212
5.5. Định lượng Cl^- bằng phương pháp Volhard	213
5.6. Định lượng Br^- , I^- bằng phương pháp Fajans	213
5.7. Định lượng Cl^- bằng phương pháp Fajans	213
Câu hỏi và bài tập	214

Chương 11. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ	216
--	-----

CN. Trần Tích

1. Nguyên tắc	216
---------------	-----

2. Đường cong chuẩn độ oxy hóa khử	217
2.1. Khảo sát sự biến thiên của thế oxy hóa khử trong quá trình chuẩn độ	217
2.2. Đường biểu diễn	220
2.3. Nhận xét	220
3. Chỉ thị trong phương pháp oxy hóa khử	221
4. Phân loại các phương pháp oxy hóa khử	224
4.1. Phương pháp permanganat	224
4.2. Phương pháp bằng iod	224
4.3. Phương pháp bromat	226
4.4. Phương pháp brom	226
4.5. Phương pháp nitrit	227
4.6. Phương pháp dicromat	227
4.7. Phương pháp Ceri	228
4.8. Phương pháp đo đồng	229
5. Một số ứng dụng định lượng	231
5.1. Phương pháp permanganat	231
5.2. Phương pháp iod	232
5.3. Phương pháp nitrit định lượng sulfathiazol	235
Câu hỏi và bài tập	235
ĐÁP SỐ BÀI TẬP	238
CÁC PHỤ LỤC	245
TÀI LIỆU THAM KHẢO	255



CÁC CHỮ VIẾT TẮT

C	:	Nồng độ
dd	:	Dung dịch
F_i	:	Phân số mol của cấu tử i
HPT	:	Hoá phân tích
h	:	Nồng độ cân bằng của ion H^+ trong dung dịch
I	:	Lực ion của dung dịch
k	:	Hằng số điện ly của acid HA
K	:	Hằng số cộng proton của acid HA
K_i	:	Hằng số bền từng nấc của phức
T	:	Độ chuẩn của dd (g/ml)
T_A	:	Tích số tan của chất A
$\alpha_{A(H)}$	:	Hàm tạo phức phụ của A với H
β_i	:	Hằng số bền toàn phần của phức
∂, δ	:	Hằng số bền của phản ứng tạo phức phụ
ε	:	Hằng số điện môi của dung môi





PHẦN 1

CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA HÓA PHÂN TÍCH

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH

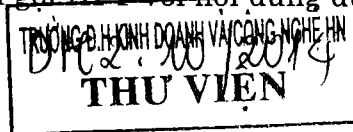
MỤC TIÊU

1. Trình bày được đối tượng của Hóa phân tích và vai trò của nó trong các lĩnh vực khác nhau của khoa học kỹ thuật và đời sống xã hội.
2. Giải thích được 6 bước chủ yếu của một qui trình phân tích.

1. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA PHÂN TÍCH

Phân tích một chất về mặt hóa học là xác định trong chất đó có bao nhiêu thành phần (định tính), hàm lượng của mỗi thành phần (định lượng) và cấu trúc hóa học của nó. Đó chính là nội dung của phân tích hóa học (*chemical analysis*). Môn học nghiên cứu xây dựng, phát triển và ứng dụng các phương pháp cho phân tích hóa học được gọi là Hóa học phân tích (*analytical chemistry*). Trong tài liệu này viết tắt là HPT. Phân tích hóa học lúc ban đầu chủ yếu dựa vào các phương pháp hóa học. Như vậy Hóa phân tích thực chất là một môn học chuyên ngành của hóa học (*chemical sciences*).

Tuy nhiên do đòi hỏi của sự phát triển kinh tế xã hội, sự giao lưu thương mại toàn cầu, các phương pháp hóa học dùng trong phân tích đã không đáp ứng được sức ép ngày một tăng lên là cần có một kết quả phân tích tin cậy. Vì vậy bên cạnh các phương pháp hóa học người làm phân tích còn sử dụng các phương pháp vật lý, sinh học và cả toán học. Tên môn học là Hóa phân tích đã không phản ánh hết nội dung khoa học của nó. Vì vậy một số tác giả đã đề nghị đổi tên môn học Hóa phân tích thành Phân tích học (*analytical sciences*). Hiện ở Nhật Bản đã xuất bản Tạp chí Phân tích học (*Journal of analytical sciences*). Ở nước ta gần đây đã ra đời "Tạp chí Phân tích Lý Hóa Sinh". Tuy nhiên cho đến nay, người ta vẫn dùng phổ biến tên gọi HPT với nội dung được hiểu một cách rộng hơn.



Hiện nay Hóa phân tích được cấu thành bởi 3 nội dung chính là: cơ sở lý thuyết, dụng cụ đo lường và ứng dụng.

- Cơ sở lý thuyết (*Fundamentals*) của HPT là vật lý, hóa học và sinh học. Cần khái quát hóa các khái niệm phục vụ cho phát triển và ứng dụng của HPT. Một số tác giả còn xếp vào đây các phương pháp toán học trong đó có toán thống kê dùng cho HPT với mục tiêu là xây dựng kế hoạch thực nghiệm nhằm tối ưu hóa thực hành và xử lý số liệu.
- Dụng cụ đo lường (*Instrumentation*): cần phát triển dụng cụ đo lường (*appareils, captors, detectors*), phương pháp đo lường. Nội dung này được coi là trung tâm của HPT vì nó tăng cường kỹ năng của môn học, kỹ năng của người làm phân tích.
- Ứng dụng (*application*): đây là nội dung cụ thể của HPT nhằm đáp ứng nhu cầu ngày một tăng của nền kinh tế và cuộc sống xã hội.

Để phát triển HPT một cách bền vững cần giữ cân bằng cả ba nội dung: lý thuyết, dụng cụ đo lường và ứng dụng không chỉ ở mức vĩ mô mà cả ở trong mỗi phòng thí nghiệm.

2. TÍNH PHỔ BIẾN CỦA HÓA PHÂN TÍCH

Phần quan trọng trong thực hành phân tích mẫu là thực hiện phép đo trong hóa học. Vì vậy có thể nói HPT là cột trụ của đo lường hóa học (*chemical metrology*). Nó có mặt ở khắp nơi thuộc nhiều lĩnh vực khoa học, kinh tế cũng như sinh hoạt và đời sống xã hội.

- Khoa học ứng dụng: nhiều lĩnh vực nghiên cứu, sản xuất thử nghiệm cần dùng đến phân tích, ví dụ:
 - Trong tổng hợp hữu cơ cần xác định công thức thô, công thức phân tử, thành phần định tính và định lượng của sản phẩm.
 - Trong nghiên cứu sinh học cần xác định thành phần cấu tạo của tế bào, mô; thành phần và cơ chế hoạt động của enzym; chất lượng sản phẩm của công nghệ sinh học.
- Kinh tế: đánh giá chất lượng sản phẩm của các ngành công nghiệp, kiểm tra bán thành phẩm trong dây chuyền sản xuất, xác định mức độ an toàn của nông thủy sản xuất nhập khẩu (dư lượng kháng sinh trong thủy sản; dư lượng thuốc thú y trong thịt gia súc, gia cầm....)
- Y dược học
 - Nghiên cứu tạo nguyên liệu làm thuốc
 - Bào chế các dạng thuốc mới (bao gồm cả vấn đề tiêu chuẩn hóa, độ ổn định của nó).
 - Kiểm nghiệm chất lượng trong quá trình sản xuất, phân phối và bảo quản sử dụng thuốc.

- Nghiên cứu dược động học, khả dụng sinh học và tương đương sinh học phục vụ nâng cao chất lượng thuốc.
- Y học dự phòng: chất lượng nước, thực phẩm, kiểm tra vệ sinh môi trường.
- Phục vụ cho điều trị: xét nghiệm hóa sinh, cá thể hóa điều trị.
- Sinh hoạt và đời sống xã hội.
 - Đánh giá tính xác thực của các chứng cứ trong tranh chấp dân sự hoặc xét xử tội phạm hình sự trước cơ quan pháp luật.
 - Xác định tình trạng nghiện ma túy, ngộ độc thực phẩm... trong đời sống sinh hoạt của cộng đồng.

Có thể kể ra nhiều ứng dụng của HPT trong khoa học, sản xuất và đời sống xã hội, chứng minh tính phổ biến, thể hiện vai trò của nó ở nhiều lĩnh vực khác nhau. Ở đây người ta sử dụng *số liệu phân tích* như là một sản phẩm. Đã là sản phẩm thì yêu cầu cao nhất là thoả mãn nhu cầu của người tiêu dùng. Vì vậy xã hội đòi hỏi số liệu phân tích như là một sản phẩm hàng hóa phải đảm bảo tin cậy. Đây là vấn đề hiện đang đặt ra cho HPT. Chất lượng số liệu phân tích liên quan chặt chẽ đến nguyên lý đo lường, ngày càng tạo ra sự quan tâm không chỉ của các phòng thí nghiệm, mà cả của người sử dụng kết quả phân tích. Để cải thiện chất lượng số liệu phân tích, khoảng mười năm trở lại đây người ta nói đến sự cần thiết phải xây dựng *hệ thống đo lường hóa học*. Hệ thống này ra đời là cơ sở để:

- Đánh giá độ tin cậy của kết quả phân tích.
- Có thể so sánh được kết quả theo thời gian và không gian (giữa các phòng thí nghiệm với nhau).
- Giải quyết dễ dàng những tranh chấp liên quan đến chất lượng số liệu phân tích.

3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Trong thực tế, có thể dựa vào nhiều tiêu chí để phân loại các phương pháp phân tích. Ở đây chỉ giới thiệu 3 cách phân loại được cho là cần thiết.

3.1. Dựa vào bản chất của phương pháp

Có thể chia các phương pháp thành 2 nhóm lớn:

3.1.1. Các phương pháp hóa học

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa tính chất hóa học và thành phần hóa học của mẫu thử. Có thể phân thành 2 nhóm:

a. Phân tích hóa học định lượng:

Thuộc về nhóm này là các phương pháp sau:

- Phân tích khối lượng (*gravimetry*): dựa vào khối lượng chất kết tủa tạo thành hoặc khối lượng chất khí được giải phóng hoặc hấp thụ để định lượng.
- Phân tích thể tích (*volumetry*) bao gồm:
 - + Phương pháp chuẩn độ (*titrimetry*): phân tích dựa vào thể tích một dd thuốc thử có nồng độ đã biết gọi là *dung dịch chuẩn độ*. Thuộc nhóm này là 5 loại chuẩn độ được phân loại theo phản ứng hóa học: acid-base, oxy hóa khử, tạo phức, tạo cặp ion và tạo kết tủa.
 - + Phương pháp thể tích khí: dựa vào việc đo thể tích khí tạo thành từ mẫu thử hoặc giảm thể tích của hỗn hợp khí do một phần đã bị hấp thụ.

b. Phân tích hóa học định tính

Để xác định thành phần định tính của một mẫu thử, người ta thường dựa vào phản ứng của thuốc thử với các chất có mặt trong mẫu. Dựa vào những dấu hiệu đặc trưng của phản ứng như: dạng tinh thể xuất hiện, sự tạo màu, đổi màu, phát quang.... để xác định. Người ta đã xây dựng được một số *đường lối phân tích hệ thống* để tách và xác định các cation và anion, chủ yếu là vô cơ. Ở đây thường dùng *thuốc thử nhóm* để tách riêng từng nhóm, từng phân nhóm và từng ion.

Các phương pháp hóa học dùng cho định tính thường đơn giản không cần đến thiết bị đo lường phức tạp đắt tiền nên dễ triển khai thực hiện. Nhược điểm của chúng là phải tách chiết mất nhiều thì giờ, độ tin cậy và giới hạn phát hiện không cao. Vì vậy hiện nay người ta thường dùng các phương pháp phổ để định tính mẫu thử (quang phổ UV-VIS, IR, NMR và MS).

3.1.2. Các phương pháp vật lý và hóa lý

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa thành phần hóa học và các tính chất vật lý hoặc hóa lý của các chất. Người ta thường chia các phương pháp này thành 3 nhóm:

a. Các phương pháp quang học:

Đây là các phương pháp dựa vào tính chất vật lý như độ khúc xạ, năng suất quay cực, sự hấp thụ, bức xạ hoặc phát xạ của nguyên tử, phân tử...

b. Các phương pháp tách phân tích:

Bao gồm các phương pháp sắc ký (sắc ký khí, sắc ký lỏng, sắc ký lớp mỏng), các phương pháp điện di, thẩm tích.

c. Các phương pháp điện hóa: (cực phổ, đo thế...).

Nhìn chung các phương pháp vật lý và hóa lý có độ tin cậy và giới hạn phát hiện cao, thời gian phân tích nhanh; nhiều phương pháp được dùng cho cả phân tích định tính và định lượng. Mặt khác, hiện nay các phương pháp này thường dùng các thiết bị công nghệ cao, kết hợp công nghệ điện tử với tin học, toán học để đo lường và xử lý số liệu cho kết quả nhanh, tin cậy. Cho nên

ngày càng được dùng phổ biến trong sản xuất và nghiên cứu khoa học. Nhóm này còn có tên khác là các *phương pháp dụng cụ (instrumental methods)*.

3.2. Dựa vào lượng mẫu phân tích

Tùy theo lượng mẫu thử cần thiết để thực hiện phân tích theo một qui trình nào đó, người ta phân biệt:

- Phân tích thô (*macro*): lượng mẫu thử 0,1g trở lên
- Phân tích bán vi (*semimicro*): lượng mẫu thử 10^{-2} đến 10^{-1} g
- Phân tích vi lượng (*micro*): lượng mẫu thử 10^{-3} đến 10^{-2} g
- Phân tích dưới vi lượng (*submicro*): lượng mẫu thử 10^{-4} đến 10^{-3} g
- Phân tích siêu vi lượng (*ultramicro*) lượng mẫu thử dưới 0,1 mg

Trong một mẫu thử, nếu 1 thành phần có hàm lượng:

1% trở lên được gọi là thành phần chính,

0,01 - 1% là thành phần thứ yếu,

< 0,01% là thành phần vết

Do sự phát triển của các thiết bị công nghệ cao, giới hạn định lượng có thể đạt được thấp hơn nhiều 0,01%. Phân tích ở mức ppm (cỡ $\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$) là phân tích vết (*trace analysis*); ở mức ppb (cỡ $\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$) là phân tích siêu vết (*ultratrace analysis*).

3.3. Dựa vào việc sử dụng chất chuẩn

Dựa vào việc sử dụng chất chuẩn đã dùng trong phân tích người ta có thể phân ra 2 nhóm lớn:

3.3.1. Các phương pháp tuyệt đối (*absolute methods*)

Đây là các phương pháp phân tích cho kết quả thông qua tính toán dựa vào các qui luật chi phối các thông số vật lý và hóa học trong hệ cũng như số liệu đầu vào và đầu ra của quá trình phân tích như:

- Khối lượng mẫu thử đã dùng, khối lượng của tủa,
- Thể tích dung dịch chuẩn,
- Điện lượng đã dùng cho quá trình điện phân.

.....

Các phương pháp này không cần dùng đến chất chuẩn của chất phân tích. Phân tích khối lượng, chuẩn độ thể tích, phương pháp đo điện lượng thuộc nhóm này. Để tính toán người ta cần dùng các hằng số như: khối lượng nguyên tử, số Avogadro, số Faraday... Vì vậy trong một số tài liệu còn dùng thuật ngữ *Phương pháp tính toán* để chỉ nhóm phương pháp này hoặc *Phương pháp hợp thức (stoichiometric methods)* để chỉ các phương pháp chuẩn độ.

3.3.2. Các phương pháp tương đối (relative methods)

Đây là các phương pháp không cần đến các hằng số để tính toán như ở nhóm 1.3.3.1 mà chỉ cần so sánh tín hiệu đo lường của mẫu phân tích và của dãy dd *chất chuẩn* có nồng độ đã biết. Thông qua hàm đáp ứng (response function) thường là tuyến tính để nội suy kết quả. Các phương pháp của nhóm này cần dùng *chất chuẩn* (standard) của chất phân tích. Các phương pháp dụng cụ (trừ phép đo điện lượng) là phương pháp tương đối.

3.4. Một số thuật ngữ khác

Ngoài cách phân loại trên, trong thực hành phân tích còn dùng một số thuật ngữ khác:

3.4.1. Phương pháp đối chiếu-phương pháp trọng tài (reference methods)

Đây là phương pháp phân tích do các tổ chức quốc gia hoặc quốc tế xây dựng nhằm mục đích thẩm định năng lực của phòng thí nghiệm thông qua kết quả phân tích mẫu chuẩn (standard samples).

3.4.2. Phương pháp chính thức (official methods)

Đây là các phương pháp được qui định bởi một cơ quan chức năng có tính pháp lý thông qua một luật, một pháp lệnh hay qui chế nào đó. Ví dụ:

- Kiểm nghiệm chế phẩm thuốc theo phương pháp của Dược điển Việt Nam.
- Đánh giá chất lượng nước uống theo tiêu chuẩn của Bộ Y tế.

3.4.3. Phương pháp thường qui (routine methods)

Đây là các phương pháp được sử dụng hàng ngày trong các phòng thí nghiệm.

4. CÁC BƯỚC CHỦ YẾU CỦA MỘT QUI TRÌNH PHÂN TÍCH

Về nguyên tắc, xây dựng qui trình phân tích một mẫu thử thường thông qua 6 bước sau:

4.1. Bước 1. Xác định mục tiêu và nội dung phân tích:

a. Mục tiêu phân tích

Dùng kết quả phân tích phục vụ cho công việc gì? yêu cầu của người gửi mẫu thử về phương pháp phân tích, mức độ tin cậy hoặc tính chất pháp lý của kết quả...

b. Nội dung

Trên cơ sở mục tiêu và yêu cầu của người gửi mẫu xác định nội dung cụ thể của phân tích:

- Xác định một hay một số chất trong mẫu.

- Đặc điểm lý hóa của các chất cần phân tích.
- Yêu cầu về thời gian trả kết quả.
- Xác định kinh phí thực hiện phân tích.

Nội dung phân tích, trách nhiệm của mỗi bên cần được qui định cụ thể trong hợp đồng giữa hai bên: bên gửi mẫu và bên phân tích mẫu.

4.2. Bước 2. Chọn phương pháp phân tích:

Chọn phương pháp phân tích là một nhiệm vụ không đơn giản, đòi hỏi kinh nghiệm của người phân tích. Các yếu tố sau quyết định việc lựa chọn phương pháp:

a. Yêu cầu của bên gửi mẫu:

Nếu bên gửi mẫu đã chỉ định phương pháp, ví dụ phương pháp của Dược điển Việt Nam III, thì nhiệm vụ trở nên đơn giản. Nếu chỉ có yêu cầu về độ đúng, độ chính xác của kết quả thì cần lựa chọn phương pháp phù hợp. Nếu yêu cầu càng cao thì càng cần nhiều thời gian và chi phí. Vì vậy việc lựa chọn cần làm sao thoả mãn yêu cầu của bên gửi mẫu cả về kỹ thuật và chi phí.

b. Đặc điểm của phương pháp phân tích:

Các phương pháp phân tích thường có tính chọn lọc và giới hạn định lượng khác nhau. Vùng nồng độ thường dùng cho một số phương pháp phân tích dụng cụ:

- Quang phổ hấp thụ UV-VIS : $\geq 0,5 \mu\text{g/ml}$.
- Huỳnh quang phân tử, sắc ký lỏng: $5 \div 1000 \text{ ng/ml}$
- Sắc ký khí: $0,1 \div 100 \text{ ng/ml}$.
- Phóng xạ $\geq 0,05 \text{ ng/ml}$.

Tuỳ nồng độ chất phân tích để chọn phương pháp thích hợp.

c. Đặc điểm của mẫu thử:

Tuỳ thành phần mẫu thử để có cách xử lý thích hợp. Mẫu thử thường rất phong phú và đa dạng, có thể là:

- Nguyên liệu, hợp chất là thành phần chính.
- Dạng bào chế, bên cạnh hoạt chất còn có cả tá dược, chất bảo quản.
- Dịch sinh học: chất phân tích cần được tách chiết khỏi mẫu thử.
- Các mẫu môi trường phức tạp: như các mẫu nước (nước ngầm, nước thải...), đất, bùn hoặc thực phẩm.

d. Đặc điểm của chất phân tích:

Những tính chất hóa lý của nó như: độ chảy, năng suất quay cực, hấp thụ bức xạ UV-VIS, IR, tính chất hòa tan, tính acid-base.... giúp người phân tích lựa chọn kỹ thuật tách chiết và định lượng thích hợp.

Một vấn đề quan trọng là năng lực của phòng thí nghiệm (bao gồm trình độ người phân tích và trang thiết bị kỹ thuật) là một yếu tố không thể không đề cập tới khi quyết định có hay không nhận thực hiện phân tích mẫu.

4.3. Bước 3. Lấy mẫu và bảo quản mẫu:

Lấy mẫu là một giai đoạn chính của phân tích thường bị coi nhẹ. Nó được coi là khâu gây sai số nhiều nhất, ảnh hưởng lớn nhất đến độ tin cậy của kết quả.

a. Khi xây dựng chương trình lấy mẫu cần lưu ý:

- Mục tiêu của phân tích mẫu,
- Tính chất của quần thể mẫu: trạng thái vật lý (lỏng, rắn, khí) ở dạng đồng thể hay dị thể,
- Số mẫu cần lấy và tần suất lấy mẫu.

b. Mục tiêu của phân tích xác định cách lấy mẫu.

Có thể phân thành 4 cách lấy mẫu chính:

1. Mẫu đại diện: đây là cách lấy mẫu đại diện cho quần thể.
2. Mẫu chọn lọc: lấy mẫu cho một mục tiêu xác định, ví dụ lấy mẫu ở lò nghi ngờ không đạt chất lượng,
3. Mẫu ngẫu nhiên: lấy ngẫu nhiên để đánh giá thống kê số liệu. Có thể lấy ngẫu nhiên đơn, ngẫu nhiên nhiều tầng, ngẫu nhiên hệ thống.
4. Mẫu tổ hợp: mẫu bao gồm nhiều phần lấy ở cùng một thời điểm từ quần thể sao cho đại diện được tính chất của quần thể đó.

Theo đặc điểm thống kê có thể phân thành 2 nhóm:

1. Nhóm lấy mẫu không xác suất (nonprobability sampling),
2. Nhóm lấy mẫu xác suất (probability sampling).

c. Bảo quản mẫu:

Mẫu phân tích sau khi lấy cần được bảo quản trong điều kiện thích hợp (bao bì, nhiệt độ, độ ẩm....) nhằm mục tiêu bảo đảm độ ổn định của nó.

4.4. Bước 4. Xử lý mẫu

Trước khi phân tích, mẫu cần được xử lý bằng các quá trình vật lý, hóa học thích hợp như:

- Sấy khô, nghiền nhỏ, nung chảy hoặc hòa tan trong dung môi thích hợp (dung dịch acid, base, dung môi hữu cơ).
- Loại tạp chất trở ngại, tách lấy chất cần phân tích thông qua thẩm tích, chiết bằng dung môi hữu cơ, chiết pha rắn,...

- Làm phản ứng hóa học để biến chất phân tích thành dẫn chất có thể phát hiện được, đo lường được.

4.5. Bước 5. Thực hiện các phép đo:

- Chọn dụng cụ đo, điều kiện thực nghiệm,
- Hiệu chuẩn thiết bị theo chuẩn đối chiếu (reference standard),
- Đo đạc số liệu với chuẩn và mẫu thử.

Công việc phân tích có thể làm lặp nhiều lần để có đủ thông tin đảm bảo độ tin cậy của kết quả.

4.6. Bước 6. Xử lý số liệu và trình bày kết quả phân tích:

a. Việc xử lý kết quả bao gồm 3 bước:

1. Xem xét dữ liệu thực nghiệm, loại bỏ những số liệu nghi ngờ có sai số thô.
2. Thực hiện tính toán kết quả theo các biểu thức đã xác định (đối với các phương pháp tính toán) hoặc nội suy kết quả dựa vào đường chuẩn.
3. Xử lý thống kê số liệu: xác định độ đúng, độ chính xác, trị số trung bình, phương sai và khoảng tin cậy của kết quả.

b. Trình bày kết quả phân tích dưới nhiều dạng:

- Một con số với một số chữ số có nghĩa xác định.
- Một bảng số liệu.
- Một đồ thị, một biểu đồ.

c. Đánh giá kết quả và kết luận

Trên đây là nguyên tắc để xây dựng qui trình phân tích. Trong thực tế khi tiến hành trên một mẫu cụ thể có thể bỏ qua một hay một số bước làm sao để qui trình đó phù hợp với đặc điểm của mẫu cần phân tích.

CÂU HỎI

- 1.1. Hãy trình bày sự khác nhau giữa các khái niệm: Hóa học phân tích, phân tích hóa học và phân tích học.
- 1.2. Giải thích 3 nội dung chính của hóa phân tích.
- 1.3. Hãy cho 3 ví dụ minh họa ứng dụng của phân tích hóa học trong công tác dược.
- 1.4. Chứng minh tính phổ biến của phân tích hóa học trong các lĩnh vực khác nhau của khoa học kỹ thuật.

- 1.5. Dựa trên cơ sở nào để phân loại các phương pháp phân tích thành 2 nhóm: phương pháp tuyệt đối và phương pháp tương đối. Ý nghĩa của phân loại này.
- 1.6. Cho ví dụ minh họa sự khác nhau giữa 2 phương pháp tuyệt đối và phương pháp tương đối.
- 1.7. Phân biệt phương pháp đối chiếu và phương pháp chính thức trong Hóa phân tích.
- 1.8. Cần xem xét những yếu tố nào khi chọn phương pháp phân tích một mẫu thử.
- 1.9. Giải thích sáu bước chủ yếu trong qui trình phân tích một mẫu thử.



NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. Giải thích được định nghĩa và viết được công thức biểu thị 4 loại nồng độ dung dịch: nồng độ %, nồng độ gam, nồng độ mol và nồng độ đương lượng
2. Giải được các bài toán về nồng độ dung dịch dựa trên định nghĩa các loại nồng độ đó.

Trong HPT người ta thường xuyên sử dụng các dung dịch thuốc thử có nồng độ khác nhau phục vụ cho phân tích định tính và định lượng. Trong ngành Dược, người Dược sĩ cần có hiểu biết vững chắc về cách pha chế thuốc, kiểm tra chất lượng bán thành phẩm và thành phẩm cũng như kiểm nghiệm chế phẩm thuốc trong quá trình sử dụng phân phối và bảo quản.

1. BỐN CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Trong HPT có 4 cách chính biểu thị nồng độ dung dịch: đó là lượng chất hòa tan trong một lượng dung dịch hay dung môi.

1.1. Nồng độ phần trăm

Phân biệt ra 3 loại:

1. C% (kl/kl): nồng độ % khối lượng/ khối lượng, đó là số gam chất tan có trong 100g dung dịch:

$$C\%(kl/kl) = \frac{m}{m_1} \times 100 = \frac{m}{Vd} \times 100 \quad (2.1)$$

Trong đó: m là số gam chất tan có trong m₁ gam dung dịch hoặc V ml dd C% có khối lượng riêng d.

Ví dụ: dd acid hydrocloric 37% có 37 g HCl trong 100 g dd.

2. C% (kl/tt): nồng độ % khối lượng/thể tích, đó là số gam chất tan có trong 100 ml dd.

$$C\%(kl/tt) = \frac{m}{V} \times 100 \quad (2.2)$$

Trong đó: m là số gam chất tan có trong V ml dd C%.

Ví dụ: dd tiêm NaCl 0,9% có 0,9 g NaCl trong 100 ml dd.

3. C% (tt/tt): nồng độ % thể tích/thể tích cho biết số ml chất tan có trong 100ml dd.

Ví dụ: Theo Dược điển Việt Nam cồn 95° là dd 95% theo thể tích (tt/tt), có nghĩa là trong 100ml cồn 95° có 95 ml ethanol.

1.2. Nồng độ gam

Thường biểu thị bằng 2 cách:

1. Nồng độ g/l: nồng độ gam/lít đó là số gam chất tan có trong 1 lít dd

$$C(g/l) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (2.3)$$

Trong đó: m là số gam chất hòa tan có trong V ml dd đã cho.

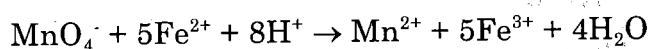
2. Độ chuẩn T (titre): cho biết số gam chất hòa tan có trong 1 ml dd

$$T(g/ml) = \frac{m}{V} \quad (2.4)$$

Trong đó: m gam chất tan có trong V ml dd.

Trong thực tế sử dụng thuốc thử người ta còn dùng độ chuẩn tính theo chất cần định lượng. Đó là khối lượng chất cần định lượng (ion, phân tử, nguyên tử) phản ứng đúng với 1 ml dd chuẩn và được ký hiệu là T_{RX} trong đó R là thuốc thử và X là chất cần định lượng. Cách biểu thị này rất thuận tiện cho việc tính toán kết quả, nhất là khi phân tích hàng loạt mẫu trong sản xuất và nghiên cứu.

Ví dụ: Phản ứng của $KMnO_4$ với Fe^{2+} trong môi trường acid



Theo phương trình trên 1 mol $KMnO_4$ phản ứng với 5 mol Fe^{2+} . Nếu dd $KMnO_4$ 0,02M thì trong 1 ml dd này chứa $0,02/1000 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol $KMnO_4$. Lượng này phản ứng hết với: $5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$ mol Fe^{2+} hoặc 0,0056 g Fe.

Vậy: $T_{KMnO_4 \ 0,02M / Fe} = 0,0056 \text{ g Fe/ml}$

1.3. Nồng độ mol

Nồng độ mol của một chất cho ta biết số mol của chất đó hòa tan trong 1 lít dung dịch. Nó thường được ký hiệu bằng chữ M đặt sau chữ số chỉ nồng độ.

$$C_M = \frac{m}{M \times V} \times 1000 \quad (2.5)$$

Trong đó: m là số gam chất tan trong V ml dd, M là khối lượng mol của chất tan.

Ví dụ: Tính số gam acid oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $M = 126$) cần để pha 2 lít dd có nồng độ 0,1M.

$$\text{Từ (2.5) ta có: } 0,1 = \frac{m}{126 \times 2000} 1000 \rightarrow m = 25,2 \text{ g}$$

1.4. Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng của một chất cho ta biết số đương lượng của chất đó hòa tan trong 1 lít dd hoặc số mili đương lượng của chất đó trong 1ml dd. Nó thường được ký hiệu bằng chữ N đặt sau chữ số chỉ nồng độ.

$$C_N = \frac{m}{E \times V} \times 1000 \quad (2.6)$$

Trong đó: m là số g chất tan trong V ml dung dịch, E là khối lượng đương lượng.

Khối lượng đương lượng E của một chất là số gam chất đó thay thế hay phản ứng vừa đủ với một mol H^+ hoặc OH^- hoặc $1/2$ mol oxy. Trị số E của một chất không phải là một hằng số như khối lượng mol mà thay đổi tùy theo phản ứng mà nó tham gia.

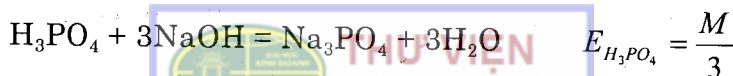
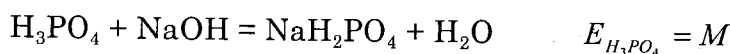
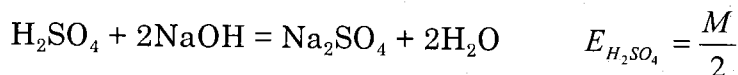
Người ta thường dùng công thức tính giá trị E:

$$E = \frac{M}{n} \quad (2.7)$$

Trong đó: M là khối lượng mol, n là số proton (H^+) mà một phân tử acid cho hay base nhận trong phản ứng trung hoà, số điện tử cho nhận trong phản ứng oxy hóa khử hoặc số hóa trị của phân tử tham gia phản ứng trao đổi.

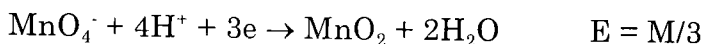
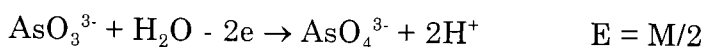
Ví dụ:

– Phản ứng trung hoà:

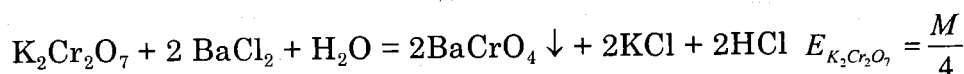
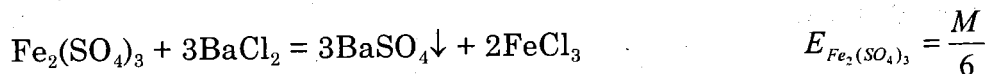


– Phản ứng oxy hóa khử:

Chỉ cần viết nửa phản ứng tham gia vào quá trình oxy hóa khử của chất đó:



– Phản ứng trao đổi:



Hiện nay cách biểu thị nồng độ đương lượng được dùng ngày một ít dần. Trong một số sách giáo khoa về phân tích thường không đề cập đến hoặc giới thiệu trong phần phụ lục.

1.5. Một số cách biểu thị nồng độ khác

Ngoài 4 cách phổ biến biểu thị nồng độ ở trên, trong HPT còn dùng một số cách khác:

1. Với các dung dịch có nồng độ chất tan nhỏ, thường dùng:

– Nồng độ phần triệu (ppm):

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Khối lượng chất tan (g)}}{\text{Khối lượng dung dịch}} \times 10^6$$

– Nồng độ phần tỷ (ppb): $1 \text{ ppb} = 10^{-3} \text{ ppm}$

– Nồng độ phần nghìn tỷ (ppT): $1 \text{ ppT} = 10^{-3} \text{ ppb} = 10^{-6} \text{ ppm}$

2. Với dd có nồng độ ion nhỏ, thường dùng hàm p:

$$\text{pX} = -\lg X$$

Đó là logarit cơ số 10 của nồng độ mol ion X. Ví dụ:

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 4$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pAg} = 6$$

3. Đôi khi trong tài liệu còn gặp:

– Nồng độ molan: cho biết số mol chất tan trong 1000 g dung môi

– Phân số mol: là số mol chất tan trong tổng số mol của dd.

2. TÍNH TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Trong thực hành tính toán, chuyển đổi nồng độ dd, chỉ cần nhớ định nghĩa, không cần phải học thuộc công thức. Bởi vì từ định nghĩa dễ dàng viết ra được công thức.

2.1. Bài toán về pha dung dịch

- Ví dụ 1: Tính số ml dd amoniac đặc 27,33%; $d = 0,9000$ cần thiết để pha 2 lít dd amoniac 2N.

– Để pha 2 lít dung dịch 2N cần $2 \times 2N = 4N$, cần $4 \times 17g = 68 g NH_3$

– Dd đặc 27,33% nên khối lượng m chứa 68 g NH_3 là:

$$m = 68 \frac{100}{27,33}$$

Vậy chuyển sang thể tích cần lấy là: $V = \frac{m}{d} = \frac{68 \times 100}{27,33 \times 0,900} = 27,7 \text{ ml}$

- Ví dụ 2: Tính số ml dd acid hydrocloric đặc 37,23%; $d = 1,19$ cần để pha 500 ml dd acid 10%.

– Tỷ lệ % là số g chất đó trong 100g dd, tức là $C\% = \frac{100 \times m}{d \times V}$

Ta biết $C\% = 10$; $V = 500 \text{ ml}$.

Tra bảng tương quan giữa d và $C\%$ của các dd HCl ta có dd 10% thì $d = 1,047$

– Khối lượng m của HCl sẽ là:

$$m = \frac{10 \times 1,047 \times 500}{100} = 52,35 \text{ g}$$

– Vậy số ml dd HCl đặc cần lấy là:

$$V = \frac{m}{d \times C\%} 100 = \frac{52,35 \times 100}{37,23 \times 1,19} = 118,2 \text{ ml}$$

2.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ

- Ví dụ 3: Cho dd H_2SO_4 14,35% có $d = 1,10$. Hãy biểu thị nồng độ của dd này theo T , $C\%$ (kl/tt), C_N và C_M

– Từ định nghĩa $C\%$ (kl/kl) ta có thể viết:

$$C\%(kl/kl) = \frac{m}{d \times V} 100 \rightarrow m = \frac{C\% \times d \times V}{100}$$

– Vì T là nồng độ g/ml nên lấy $V = 1 \text{ ml}$ thì:

$$m = \frac{14,35 \times 1,10 \times 1}{100} = 0,1579 \text{ g}$$

$$T = \frac{m}{V} = 0,1579 \text{ g/ml}$$

$$C\%(kl/tt) = T \times 100 = 15,79$$

$$C_N = \frac{0,1579}{49,0 \times 1} 1000 = 3,22$$

$$C_M = \frac{0,1579}{98 \times 1} 1000 = 1,61$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Hãy định nghĩa các loại nồng độ sau:

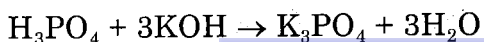
- Ba loại nồng độ %: kl/kl, kl/tt và tt/tt
- C_M và C_N
- ppm và ppb

2.2. Tính nồng độ mol của các dd sau đây:

- 0,694 mol hòa tan thành 3,55 L dd.
- 2,19 mol NaCl hòa tan thành 700,0 ml dd.
- 0,3882 g KCl hòa tan thành 500,0 ml dd.
- 1,003 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hòa tan thành 250,0 ml dd.
- 30,00 ml dd NaOH 6,0M pha loãng thành 100,0 ml dd.
- 0,100 L dd HCl 12,0M pha loãng thành 500,0 ml dd.

2.3. Tính nồng độ đương lượng (C_N) của các dd sau:

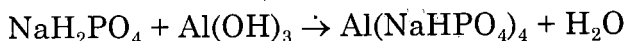
- 0,238 đương lượng một acid hòa tan thành 1,500 L dd.
- 1,29 mol acid sulfuric hòa tan thành 500,00 ml dd dùng cho phản ứng sau: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 0,904 mol H_3PO_4 hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:



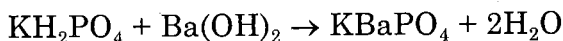
- 0,827 mol $\text{Al}(\text{OH})_3$ hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:



- Hòa tan 1,38 g KOH thành 500,0 ml dd dùng cho phản ứng ở điểm c.
- 2,18 g NaH_2PO_4 hòa tan thành 1,500 L dd dùng cho phản ứng sau:



- Hòa tan 0,728 g KH_2PO_4 thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

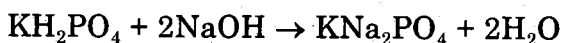


2.4. Trình bày cách pha các dd sau:

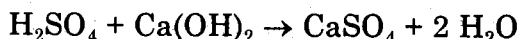
- a. Từ chất rắn KOH tinh khiết pha 500,0 ml dd 0,10N
- b. Từ NaCl tinh khiết pha 250,0 ml dd 0,15M
- c. Từ glucose tinh khiết ($C_6H_{12}O_6$) pha 100,0 ml dd 2,0M
- d. Từ dd acid hydrocloric đặc 12,0M pha 500,0 ml dd 0,1M
- e. Từ dd NaOH 2,0M pha 100,0 ml dd NaOH 0,25M
- f. Từ H_2SO_4 đặc 18,0M pha 2,0 lít dd 0,50M

2.5. Trình bày cách pha các dd sau:

- a. 500,0 ml dd KH_2PO_4 0,20N dùng cho phản ứng sau:

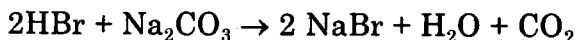


- b. 500,0 ml dd H_2SO_4 0,11N từ H_2SO_4 đặc 18,0M dùng cho phản ứng sau:

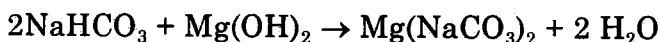


- c. 750,0 ml dd $Ba(OH)_2$ 0,11N từ hóa chất $Ba(OH)_2$ tinh khiết dùng cho phản ứng sau: $Ba(OH)_2 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Ba(Na_2PO_4)_2 + 2H_2O$

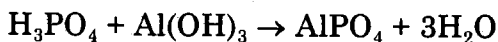
- d. 200,0 ml dd base 0,15N dùng trong phản ứng sau:



- e. 700,0 ml dd acid 0,25N dùng cho phản ứng sau:

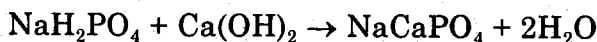


- f. 300,0 ml dd H_3PO_4 0,15N từ dd H_3PO_4 đặc 15M dùng cho phản ứng sau:



2.6. Cần pha chế một dd trong đó nồng độ acid acetic 0,17M và natri acetat 0,29M. Trình bày cách pha 500 ml dd này từ natri acetat tinh khiết hóa học và acid acetic đặc 17M.

2.7. Cần lấy bao nhiêu ml dd NaH_2PO_4 đã được điều chế bằng cách hòa tan 0,384 g thành 500,0 ml dd, để pha thành 1000 ml dd 0,0200N dùng cho phản ứng sau:



2.8. Tính nồng độ mol của glucose trong máu trước và sau bữa ăn biết nồng độ tính theo mg/ml tương ứng là 80 và 120.

2.9. Cho 1 lít dd H_2SO_4 98% (kl/kl) có nồng độ 18,0M

- a. Cần bao nhiêu ml dd này để pha được 1 lít dd H_2SO_4 2,0N.
- b. Tính tỷ trọng d của dd H_2SO_4 98% đã cho.

2.10. Tính số gam cần để pha 1 lít dd có độ chuẩn $T = 5,00$ mg Fe_2O_3 /ml, biết rằng Fe_2O_3 được khử thành Fe^{2+} trước khi định lượng bằng $K_2Cr_2O_7$. Cho biết $K_2Cr_2O_7 = 294,19$ và $Fe_2O_3 = 159,69$.



Chương 3

XỬ LÝ DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG HOÁ PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

1. Giải thích được các đặc trưng thống kê của dữ liệu thực nghiệm: độ đúng, độ chính xác, các loại sai số.
2. Trình bày được các cách phát hiện và giảm thiểu sai số trong Hóa phân tích.
3. So sánh được hai hay nhiều trị số trung bình theo các chuẩn thống kê.
4. Biểu thị đúng chữ số có nghĩa của dữ liệu thực nghiệm.

Trong thực hành phân tích mẫu, việc đánh giá kết quả là một trong những bước quan trọng, không thể thiếu. Nó giúp ta đánh giá kết quả thu được đúng và chính xác tới mức độ nào. Nội dung của chương này là xem xét các loại sai số gặp phải trong phân tích để ước lượng độ đúng và độ chính xác của kết quả.

1. ĐỘ ĐÚNG VÀ ĐỘ CHÍNH XÁC CỦA DỮ LIỆU

Khi phân tích một mẫu theo qui trình kỹ thuật đã xác định người ta thường làm 2 đến 5 lần. Trong trường hợp tổng quát nếu làm n phép thử song song như thế sẽ thu được các giá trị x_i (với $i = 1, 2, \dots, N$), người ta thường tính giá trị trung bình số học $\bar{x}$ để biểu thị kết quả

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (3.1)$$

Giá trị trung bình $\bar{x}$ được đánh giá theo hai đại lượng thống kê là độ chính xác và độ đúng.

1.1. Độ chính xác (precision)

Độ chính xác thường được biểu thị bằng độ lặp lại (*repeatability*), độ tái hiện (*reproducibility*).

Độ lặp lại được xác định dựa trên các dữ liệu (còn gọi là số liệu) của N phép thử song song trên cùng một mẫu tại một phòng thí nghiệm trong cùng điều kiện (do một người thực hiện trong khoảng thời gian ngắn).

Độ tái hiện được xác định dựa trên các dữ liệu thu được trong các điều kiện không hoàn toàn giống nhau (như người khác, phòng thí nghiệm khác, làm trong thời gian khác, kéo dài....)

Độ chính xác đánh giá mức độ dao động của các phép thử song song bằng nhiều cách:

- Độ lệch chuẩn s (*standard deviation*)

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3.2)$$

$N - 1$ gọi là bậc tự do, thường được ký hiệu là K hoặc f .

- Phương sai s^2 (*variance*)

Phương sai là bình phương của độ lệch chuẩn

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \quad (3.3)$$

Nếu trong một hệ hay một phép tính có n nguồn sai số độc lập (mỗi nguồn có bậc tự do f_i) thì phương sai tổng s_t^2 là :

$$s_t^2 = \frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2 + \dots + f_n s_n^2}{f_1 + f_2 + \dots + f_n}$$

$$s_t^2 = \frac{(m_1 - 1)s_1^2 + (m_2 - 1)s_2^2 + \dots + (m_n - 1)s_n^2}{m_1 + m_2 + \dots + m_n - n} \quad (3.4)$$

với m_i là số phép thử song song ứng với mỗi nguồn.

Mẫu số của (3.4) là số bậc tự do f_t của hệ. Nếu trong hệ này số phép thử song song m_i của các nguồn có cùng trị số :

$$m_1 = m_2 = \dots = m_n = m \text{ thì } f_t \text{ của phương sai tổng } s_t^2$$

$$f_t = n(m - 1) \quad (3.5)$$

và

$$s_t^2 = \frac{(m-1) \sum_{i=1}^n s_i^2}{n(m-1)} = \frac{\sum_{i=1}^n s_i^2}{n} \quad (3.6)$$

Người ta còn dùng một công thức khác để tính phương sai s^2 thay cho công thức (3.3):

$$s^2 = \frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1} \quad (3.7)$$

- Độ lệch chuẩn tương đối RSD (*relative standard deviation*)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (3.8)$$

RSD cho ta khái niệm rõ hơn về độ lệch chuẩn vì nó được so sánh với giá trị trung bình $\bar{x}$ của tập dữ liệu, RSD có thể tính theo phần trăm. Giá trị RSD % còn gọi là hệ số biến sai CV (*coefficient of variation*).

1.2. Độ đúng (accuracy)

Độ đúng đánh giá sự phù hợp của kết quả thực nghiệm so với giá trị thực (*true value*) hoặc được coi là thực (*accepted value*). Độ đúng được biểu diễn dưới dạng sai số:

- Sai số tuyệt đối E:

Nếu giá trị thực là x_t thì sai số tuyệt đối E :

$$E = x - x_t \quad (3.9)$$

- Sai số tương đối E_r :

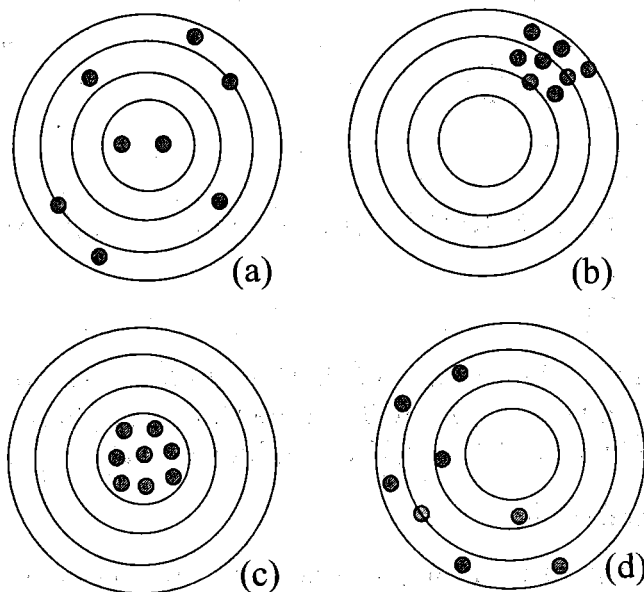
$$E_r = \frac{\bar{x} - x_t}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.10)$$

Người ta thường dùng E_r vì cho khái niệm rõ ràng hơn về độ lớn của sai số.

Độ đúng nói lên sự phù hợp của kết quả phân tích $\bar{x}$ với giá trị thực (hoặc được coi là thực), còn độ chính xác thể hiện sự phù hợp giữa các dữ liệu x_i với nhau. Hình 3.1 minh họa sự khác nhau giữa hai khái niệm đó :

- đạt kết quả đúng nhưng kém chính xác.
- đạt độ chính xác rất cao nhưng không đúng lắm.
- đạt được cả độ chính xác cao và tính đúng cao.
- đạt kết quả vừa kém chính xác vừa không đúng.

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



Hình 3.1. Minh họa độ đúng và độ lặp lại

Bằng thực nghiệm ta có thể xác định độ chính xác nhưng nếu không biết giá trị thực (mà thực tế thường như vậy) ta không thể đánh giá được độ đúng.

Ghi chú: Hiện nay trong các phòng thí nghiệm thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 17025, khái niệm độ chính xác được hiểu là bao gồm cả độ đúng và độ chụm ($accuracy = trueness + precision$).

2. CÁC LOẠI SAI SỐ (CỦA DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM)

Có 3 loại sai số tác động lên dữ liệu thực nghiệm:

Sai số hệ thống (hay sai số xác định): đây là những sai số do những nguyên nhân cố định gây ra như do phương pháp, do thuốc thử hoặc do dụng cụ... Vì vậy nó làm giá trị trung bình $\bar{x}$ lệch khỏi giá trị thực x_t (về phía âm hoặc dương). Ví dụ trường hợp (b) và (d) ở trên hình 3.1. Sai số hệ thống ảnh hưởng đến độ đúng của số liệu.

Sai số ngẫu nhiên (hay sai số không xác định): là những sai số gây ra bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước không theo qui luật, làm cho các số liệu dao động hai bên giá trị trung bình. Ví dụ trường hợp (a) và (c) ở hình 3.1. Sai số ngẫu nhiên tác động đến độ chính xác và có thể ảnh hưởng đến cả độ đúng.

Sai số thô (outlier): ít gặp hơn, thường xảy ra cho một dữ liệu, làm nó bị tách xa khỏi tập hợp các dữ liệu còn lại, trở thành một dữ liệu ngoại lai. Khi xử lý thống kê người ta thường loại bỏ sai số thô trước rồi mới tính toán đến các đại lượng thống kê.

2.1. Sai số hệ thống (systematic errors)

Về nguyên tắc sai số hệ thống là sai số gây ra bởi các nguyên nhân có thể xác định được và vì vậy có thể hiệu chỉnh được.

2.1.1. Nguồn gốc của sai số hệ thống

Ba nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống của dữ liệu:

a. Do dụng cụ:

- Dụng cụ thủy tinh đo lường thể tích (pipet, buret, bình định mức) có thể có thể tích sai với thể tích danh định (do chế tạo, do biến dạng, do sấy nóng, do nhiệt độ thí nghiệm khác nhiệt độ lúc chuẩn hóa hay định cỡ dụng cụ).
- Có thiết bị đo chưa được hiệu chỉnh hoặc do tái sử dụng lâu các linh kiện giảm chất lượng.....

Cần định kỳ kiểm tra và hiệu chuẩn thiết bị để phát hiện và loại trừ sai số này.

b. Do phương pháp:

Nguyên nhân này có thể bắt nguồn từ:

- Đặc điểm của phản ứng: phản ứng không hoàn toàn, xảy ra phản ứng phụ...
- Do hóa chất, thuốc thử: thuốc thử không đặc hiệu, hóa chất không ổn định...

Sai số do phương pháp thường khó phát hiện và là nguyên nhân quan trọng nhất gây nên sai số hệ thống.

c. Do cá nhân:

Nhiều phép đo trong phân tích đòi hỏi sự quan sát và quyết định của kỹ thuật viên như: vị trí của kim, của mực nước giữa 2 vạch, sự chuyển màu của chỉ thị, sự hòa tan hết của kết tủa... Vì vậy sai số do người thực hiện là điều tất yếu không thể tránh được. Để giảm thiểu sai số này cần thao tác cẩn thận.

2.1.2. Tác động của sai số hệ thống đến kết quả phân tích

Sai số hệ thống có thể là sai số không đổi hay sai số tỷ lệ.

- **Sai số không đổi:** là sai số có trị số không đổi, không phụ thuộc vào lượng mẫu. Ví dụ khi rửa tủa trong phân tích khối lượng, nếu dùng 200ml nước sẽ làm mất 0,5mg tủa tan. Nếu lượng tủa là 500mg thì sai số -0,1%, nếu lượng tủa là 50mg thì sai số là -1%. Như vậy nếu lượng mẫu càng lớn thì sai số không đổi càng ít ảnh hưởng đến kết quả phân tích (sai số % phụ thuộc vào lượng mẫu).
- **Sai số tỷ lệ:** sai số này thay đổi tỷ lệ với lượng mẫu. Ví dụ sai số do tạp có trong mẫu như định lượng Cu(II) bằng phản ứng với KI để giải phóng iod. Trong mẫu có tạp chất là Fe(III), nó cũng phản ứng với KI để giải phóng

iod. Như vậy lượng iod giải phóng là thước đo tổng của Cu(II) và Fe(III) trong mẫu. Nếu lượng mẫu tăng lên gấp đôi, lượng iod được giải phóng cũng tăng lên gấp đôi. Như vậy tỷ lệ % của Cu(II) trong mẫu không phụ thuộc (độc lập) vào lượng mẫu.

2.1.3. Phát hiện và loại trừ sai số hệ thống

Phát hiện và loại trừ sai số hệ thống là công việc rất khó khăn. Để giảm thiểu sai số này, người ta thường dùng 4 cách sau đây:

1. *Phân tích mẫu chuẩn*: mẫu chuẩn là mẫu mà thành phần cần xác định đã biết rõ nồng độ. Phân tích mẫu chuẩn để đánh giá độ đúng của phương pháp.
2. *Phân tích độc lập*: người ta phân tích mẫu bằng 2 phương pháp: phương pháp đang khảo sát và phương pháp độc lập và so sánh đối chiếu hai kết quả thu được. Thường phương pháp độc lập khác xa phương pháp đang khảo sát về nguyên tắc. Ví dụ có thể dùng phương pháp đo quang để kiểm tra phương pháp chuẩn độ đo thể chẳng hạn. Cách chọn này sẽ giảm thiểu khả năng mẫu phân tích có ảnh hưởng như nhau đến cả 2 phương pháp.
3. *Phân tích mẫu trắng*: phân tích mẫu trắng giúp ta đánh giá sai số do dụng cụ cũng như tạp chất có mặt trong thuốc thử.
4. *Thay đổi lượng mẫu*: như trên đã trình bày sai số không đổi có thể được phát hiện bằng cách thay đổi lượng mẫu dùng cho phân tích.

2.2. Sai số ngẫu nhiên (random errors)

Sai số ngẫu nhiên bắt nguồn từ những biến đổi nhỏ không kiểm soát được trong quá trình phân tích mẫu. Toán thống kê là môn học nghiên cứu về các biến ngẫu nhiên. Vì vậy tác động của các biến này (gây ra sai số ngẫu nhiên) đến dữ liệu thực nghiệm được xử lý theo các quy luật của toán thống kê.

Các đại lượng ngẫu nhiên trong HPT thường tuân theo phân bố chuẩn. Phân bố này cùng với các đại lượng thống kê đã được nghiên cứu kỹ ở giáo trình toán thống kê. Vì vậy ở đây chỉ tóm tắt lại các công thức tính toán thông qua các ví dụ cụ thể.

3. XỬ LÝ THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM

Người ta thường xử lý thống kê dữ liệu thực nghiệm gồm những nội dung sau:

- Loại bỏ các dữ liệu ngoại lai.
- Xác định khoảng tin cậy.
- Ngoài ra trong các trường hợp cần thiết có thể phải kiểm tra các giả thiết thống kê. Đó là:



– So sánh độ chính xác của 2 hay nhiều phương pháp.

– So sánh 2 hay nhiều giá trị trung bình.

Giả sử tập dữ liệu thực nghiệm thu được từ N thí nghiệm có giá trị x_i , giá trị trung bình $\bar{x}$ và phương sai s^2 .

3.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai

3.1.1. Chuẩn Q

Chuẩn này dùng cho $N \leq 10$, gồm các giai đoạn sau:

– Sắp xếp các dữ liệu tăng dần $x_1, x_2, \dots, x_n$.

– Tính chuẩn Q_{tn} để kiểm tra dữ liệu nghi ngờ x_{max} theo công thức

$$Q_{tn} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{max} - x_{min}} \quad (3.11)$$

(ở đây $x_1 = x_{min}$; $x_n = x_{max}$).

Nếu cần kiểm tra dữ liệu nghi ngờ x_1 thì tử số của công thức trên sẽ là $x_2 - x_1$.

– So sánh giá trị Q_{tn} với giá trị Q tới hạn (bảng 3.1) với độ tin cậy đã cho: 90%, 96% và 99%

Ví dụ: cho 5 dữ liệu thực nghiệm:

55,95 56,00 56,04 56,08 56,23

Kiểm tra dữ liệu nghi ngờ 56,23

$$Q_m = \frac{56,23 - 56,08}{56,23 - 55,95} = 0,54$$

Theo bảng 3.1 với $N = 5$, độ tin cậy 96% thì $Q = 0,73$

$Q_{tn} < Q$: không loại bỏ dữ liệu 56,23.

Bảng 3.1. Giá trị của chuẩn Q ứng với n

Số lần thí nghiệm	Độ tin cậy		
	90%	96%	99%
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

3.1.2. Chuẩn v

Chuẩn này dùng trong trường hợp tập dữ liệu đã có $\bar{x}$ và s. Đánh giá dữ liệu nghi ngờ $x_{\max}$ hoặc $x_{\min}$ có thuộc vào tập dữ liệu này không bằng cách tính đại lượng v_{tn} hoặc v'_{tn} :

$$v_m = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s \sqrt{\frac{N-1}{N}}}$$
$$v'_m = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s \sqrt{\frac{N-1}{N}}} \tag{3.12}$$

Trong đó: v và v' là phân bố chỉ phụ thuộc vào số bậc tự do $f = N - 2$.

So sánh giá trị v_{tn} hoặc v'_{tn} với giá trị v tới hạn đã cho ở bảng 3.2. Chuẩn này có thể áp dụng khi $N > 10$.

Ví dụ: Định lượng alcaloid trong một dược liệu, từ 12 thí nghiệm thu được trị số trung bình hàm lượng 0,85% với $s = 0,02$. Trị số cực đại trong số 12 thí nghiệm đó là 0,92% liệu có phải là dữ liệu ngoại lai không?

$$v_m = \frac{0,92 - 0,85}{0,02 \sqrt{\frac{11}{12}}} = 3,65$$

Tra bảng 3.2 cho $f = 12 - 2 = 10$ ta có $v' = 2,387$ (độ tin cậy 95%).

$v'_{tn} > v'$: cần loại bỏ giá trị 0,92% khỏi tập dữ liệu này.

Bảng 3.2. Giá trị chuẩn v (v') chuẩn ứng với số bậc tự do f

f	Độ tin cậy			f	Độ tin cậy		
	90%	95%	99%		90%	95%	99%
1	1,406	1,412	1,41,4	13	2,326	2,493	2,800
2	1,645	1,689	1,723	14	2,354	2,523	2,837
3	1,791	1,869	1,955	15	2,380	2,551	2,871
4	1,894	1,996	2,130	16	2,404	2,577	2,903
5	1,974	2,093	2,265	17	2,426	2,600	2,932
6	2,041	2,172	2,374	18	2,447	2,623	2,959
7	2,097	2,237	2,464	19	2,467	2,644	2,984
8	2,146	2,294	2,540	20	2,486	2,664	3,008
9	2,190	2,343	2,606	21	2,504	2,683	3,030
10	2,229	2,387	2,663	22	2,520	2,701	3,051
11	2,264	2,426	2,714	23	2,537	2,717	3,071
12	2,297	2,461	2,759				

3.2. Xác định khoảng tin cậy (confidence interval)

Khoảng tin cậy cho tập dữ liệu là:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{N}} = \bar{x} \pm \varepsilon \quad (3.13)$$

Trong đó: t là chuẩn Student, phụ thuộc không chỉ vào độ tin cậy mà cả vào số dữ liệu thực nghiệm N . Nếu số thí nghiệm N tăng dẫn đến vô cùng thì các đại lượng thống kê của mẫu cùng dẫn đến đại lượng của đám đông (quần thể):

$x \rightarrow \mu$, $s \rightarrow \sigma$. Giá trị của t chỉ còn phụ thuộc vào độ tin cậy.

Từ (3.13) có thể tính được sai số tương đối:

$$\text{Sai số \%} = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.14)$$

Ví dụ: Phân tích hàm lượng Al_2O_3 trong mẫu 5 lần ta thu được kết quả phân trăm sau: 2,25; 21,9; 2,11; 2,38 và 2,32. Vậy hàm lượng Al_2O_3 nằm trong khoảng tin cậy nào?

Ta thực hiện các bước sau đây:

1. Kiểm tra theo chuẩn Q: không loại bỏ dữ liệu nào,

2. Tính $\bar{x}$: $\bar{x} = 2,25$

3. Tính độ lệch chuẩn s : $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - 2,25)^2}{5-1}} = 0,11$

4. Tra bảng t ứng với độ tin cậy 0,95 và $n = 5$: $t = 2,78$

5. Tính ε : $\varepsilon = \frac{2,78 \times 0,11}{\sqrt{5}} = 0,14$

Hàm lượng Al_2O_3 trong mẫu là: $2,25 \pm 0,14$

Nếu không có sai số hệ thống thì với xác suất 95% giá trị μ nằm trong khoảng 2,11 đến 2,39 (%).

3.3. So sánh độ chính xác của hai hay nhiều kết quả thực nghiệm

Để đánh giá độ chính xác của 2 kết quả thuộc 2 dãy thí nghiệm hoặc thuộc 2 phương pháp khác nhau người ta dùng chuẩn F, đối với n kết quả người ta dùng chuẩn Bartlett.

3.3.1. Chuẩn F (Fisher)

Giả sử có 2 kết quả thu được từ hai dãy thí nghiệm hoặc từ 2 phương pháp với số lần n_1 và n_2 , độ lệch chuẩn tương ứng s_1 và s_2 . Để so sánh độ chính xác, ta so sánh 2 phương sai:

$$F_m = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3.15)$$

Trong đó: $s_1^2 > s_2^2$, vì vậy F_{tn} luôn lớn hơn 1.

So sánh giá trị F_{tn} với giá trị F với độ tin cậy 95% (bảng 3.3) và số bậc tự do $f_1 = n_1 - 1$ và $f_2 = n_2 - 1$. Nếu:

- $F_{tn} < F$: độ chính xác của 2 kết quả khác không có ý nghĩa thống kê.
- $F_{tn} > F$: độ chính xác của 2 kết quả khác nhau có ý nghĩa thống kê.

Bảng 3.3. Giá trị F với độ tin cậy 95%

Bậc tự do (mẫu số)	Bậc tự do (tử số)							
	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,89	3,49	3,26	3,14	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,29	3,40	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

3.3.2. Chuẩn Bartlett

Giả sử có n kết quả thu được từ n dãy thí nghiệm hoặc từ n phương pháp với độ lệch chuẩn tương ứng $s_1, s_2, \dots, s_n$. Để so sánh độ chính xác của n kết quả này, người ta tính:

$$s_y^2 = \frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2 + \dots + f_n s_n^2}{f_1 + f_2 + \dots + f_n} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i s_i^2}{f} \quad (3.16)$$

$$B = 2,303 \left(f \lg s_y^2 - \sum_{i=1}^n f_i \lg s_i^2 \right)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(n-1)} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f} \right)$$



Bartlett đã chứng minh rằng tỷ số B/C có phân bố χ^2 với số bậc tự do $f=(n-1)$ nếu tất cả $f_i > 2$.

So sánh giá trị B/C với giá trị χ^2 (độ tin cậy 95%), nếu :

$B/C \leq \chi^2$ sự khác nhau giữa các phương sai không có ý nghĩa thống kê,

$B/C > \chi^2$ sự khác nhau giữa các phương sai có ý nghĩa thống kê (không đồng nhất).

Vì C luôn luôn > 1 cho nên nếu $B \leq \chi^2$ chấp nhận giả thiết H_0 : các phương sai s_i^2 khác nhau không có ý nghĩa thống kê.

Nếu $B > \chi^2$ cần tính C và tỷ số B/C .

Bảng 3.4. Giá trị χ^2 và t ứng với số bậc tự do f

f	Giá trị t, độ tin cậy		Giá trị χ^2 , độ tin cậy	
	95%	99%	95%	99%
1	12,7	63,7	3,8	6,6
2	4,3	9,92	6,0	9,2
3	3,18	5,84	7,8	11,3
4	2,78	4,60	9,5	13,3
5	2,57	4,03	11,1	15,1
6	2,45	3,71	12,6	16,8
7	2,36	3,50	14,1	18,5
8	2,31	3,36	15,5	20,1
9	2,26	3,25	16,9	21,7
10	2,23	3,17	18,3	23,2
11	2,20	3,06	19,7	24,7
12	2,18	3,01	21,0	26,2

Ví dụ: Người ta điều chế một hợp chất vô cơ thông qua kết tinh ở 4 nhiệt độ khác nhau: T_1, T_2, T_3, T_4 ứng với 4 phương sai s_i^2 . Phân tích sự đồng nhất của 4 phương sai được tóm tắt ở bảng sau:

Nhiệt độ	s_i^2	f_i	$f_i \cdot s_i^2$	$\lg s_i^2$	$f_i \lg s_i^2$	$1/f_i$
T_1	1,72	5	8,60	0,2355	1,177	0,200
T_2	1,60	4	6,40	0,2041	0,816	0,250
T_3	1,97	6	11,82	0,2945	1,767	0,167
T_4	2,37	8	18,96	0,3747	2,995	0,125
Σ		23	45,78		6,755	0,742

$$f = \sum_{i=1}^4 f_i = 23; s_y^2 = \frac{45,78}{23} = 1,99 \Rightarrow \lg s_y^2 = 0,2889$$

$$f \lg s_y^2 = 23 \times 0,2889 = 6,874$$

$$B = 2,303(6,874 - 6,755) = 0,278$$

Tra bảng 3.4 với xác suất $P = 95\%$ và $f = 3$: $\chi^2 = 7,8$

Giá trị $B < \chi^2$ nên không cần tính C. Dựa vào chuẩn Bartlett ta chấp nhận 4 phương sai trên đồng nhất. Điều đó có nghĩa là quá trình kết tinh không phụ thuộc vào 4 nhiệt độ trên.

3.3.3. Chuẩn Cochran

Nếu các phương sai đã chọn ứng với số thí nghiệm như nhau: $m_1 = m_2 = \dots = m_n = m$, người ta dùng chuẩn Cochran để đánh giá tính đồng nhất của phương sai thông qua đại lượng G

$$G_m = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2} \quad (3.17)$$

Phân bố trị số ngẫu nhiên G chỉ phụ thuộc vào số phương sai n và số bậc tự do của mỗi phương sai $f = m - 1$.

So sánh G_{tn} với giá trị G tra ở bảng 3.5. Nếu $G_{\text{tn}} < G$ ta chấp nhận giả thiết H_0 : các phương sai đồng nhất.

Bảng 3.5. Giá trị của G ứng với f và n ($P = 95\%$)

$\begin{matrix} f \\ n \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	9985	9750	9392	9057	8772	8534	8382	8159	8010	7880
3	9669	8709	7977	7457	7071	6771	6530	6333	6167	6025
4	9065	7679	6841	6287	5895	5598	5365	5175	5017	4884
5	8412	6839	5981	5441	5065	4783	4564	4387	4241	4118
6	7808	6161	5321	4803	4447	4184	3980	3817	3568	3135
7	7271	5612	4800	4307	3974	3726	3535	3384	3154	2756
8	6798	5157	4377	3910	3595	3362	3185	3043	2829	2462
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067	2901	2768	2568	2226
10	6020	4450	3733	3311	3029	2823	2666	2541	2353	2032
11	5410	3924	3264	2880	2624	2439	2299	2187	2020	1737

Lưu ý: Giá trị hàm G luôn luôn < 1 , vì vậy trong bảng cho các số gồm 4 chữ số sau dấu phẩy.

3.4. So sánh hai hay nhiều giá trị trung bình

Để so sánh 2 trị số trung bình người ta dùng chuẩn t, so sánh n giá trị trung bình dùng chuẩn Duncan.

3.4.1. Chuẩn t (Student)

Giả sử định lượng hoạt chất trong một mẫu bằng 2 phương pháp có kết quả $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$, với số lần thực nghiệm N_1, N_2 và độ lệch chuẩn s_1, s_2 . Cần đánh giá xem hai kết quả khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không, ta thực hiện các bước sau:

Trước hết so sánh độ chính xác của 2 phương pháp theo chuẩn F (độ tin cậy 95%):

- Nếu $F_{\text{tn}} \leq F'$: độ lệch chuẩn s_1 và s_2 thuộc cùng 1 tập hợp, tính độ lệch chuẩn chung theo công thức:

$$s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \times \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \quad (3.18)$$

và $\varepsilon = t \cdot s_d$

Giá trị t ứng với độ tin cậy 99% và $f = N_1 + N_2 - 2$ (bảng 3.4).

So sánh giá trị của ε với $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ nếu:

$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \varepsilon$: hai kết quả trung bình $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$ khác nhau không có ý nghĩa thống kê, chúng cùng đại diện cho một giá trị thực,

$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > \varepsilon$: hai kết quả trung bình khác nhau có ý nghĩa thống kê.

- Nếu $F_{\text{tn}} > F'$: hai phương pháp có độ chính xác khác nhau có ý nghĩa thống kê. Trong trường hợp này hãy tính:

$$\nu_1 = \frac{s_1^2}{N_1} \quad \nu_2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

Tra bảng tìm giá trị của t_1 với $f_1 = N_1 - 1$ và của t_2 với $f_2 = N_2 - 1$ với $P=99\%$. Tính giá trị T theo công thức:

$$T = \frac{\nu_1 t_1 + \nu_2 t_2}{\sqrt{\nu_1 + \nu_2}} \quad (3.19)$$

So sánh giá trị T với $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$

$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq T$: hai kết quả phù hợp nhau,

$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > T$: hai kết quả không phù hợp nhau.

Ghi chú: Một số tài liệu dùng chuẩn t so sánh 2 trị số trung bình với độ tin cậy 95% (không dùng 99%):

- Để chấp nhận giả thiết H_0 , dùng chuẩn t một phía ($t_{0,95}$),
- Để bác bỏ giả thiết H_0 , dùng chuẩn t hai phía ($t_{0,975}$).

3.4.2. Chuẩn Duncan

Để so sánh nhiều giá trị trung bình $\bar{x}_i$, người ta dùng phân bố t nhờ chuẩn Duncan. Giả sử cần so sánh k giá trị trung bình $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$ với các phương sai tương ứng $s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$ thuộc cùng một tập hợp (ứng với phương sai thực nghiệm s_x^2). Việc so sánh được thực hiện theo các bước sau:

- Sắp xếp k trị số trung bình theo thứ tự tăng dần,
- Xác định sai số độ lặp lại s_x của các kết quả ứng với số bậc tự do f_x

$$f_x = f_1 + f_2 + \dots + f_k$$

- Tính sai số: $s_x = \sqrt{\frac{s_x^2}{k}}$ (3.20)

- Tra giá trị hạng (H) của p từ bảng Duncan ứng với $P = 95\%$ và $n_D = f_x$.
- Nhân giá trị H tương ứng với sai số trung bình và so sánh hiệu từng cặp với trị số thu được bắt đầu từ giá trị $x_{\max}$ và $x_{\min}$.

Bảng 3.6. Giá trị hạng của chuẩn Duncan ($P = 95\%$)

$n_D \backslash p$	2	3	4	5	6	7	8
8	3,26	3,39	3,47	3,52	3,55	3,56	3,56
9	3,20	3,34	3,41	3,47	3,50	3,52	3,52
10	3,15	3,30	3,37	3,43	3,46	3,47	3,47
11	3,11	3,27	3,35	3,39	3,43	3,44	3,45
12	3,08	3,23	3,33	3,36	3,40	3,42	3,44
13	3,06	3,21	3,30	3,35	3,38	3,41	3,42
14	3,03	3,18	3,27	3,33	3,37	3,39	3,41
15	3,01	3,16	3,25	3,31	3,36	3,38	3,40
16	3,00	3,15	3,23	3,30	3,34	3,37	3,39
17	2,98	3,13	3,22	3,28	3,33	3,36	3,38
18	2,97	3,12	3,21	3,27	3,32	3,35	3,37

Ví dụ: Định lượng tỷ lệ hoạt chất từ 4 mẫu nguyên liệu hóa được (mỗi mẫu làm 5 lần) thu được kết quả trung bình sau đây (phương sai $s_x^2 = 4,41$).

$\bar{x}_j$ (%) 95,1 87,8 91,2 93,5

Số thí nghiệm 1 2 3 4

- Sắp xếp kết quả trung bình theo thứ tự tăng dần:

87,8 91,2 93,5 95,1

(2) (3) (4) (1)

- Sai số trung bình: $s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{4,41}{4}} = 1,05$

- Tra bảng Duncan với mức ý nghĩa 0,05 và $n_D = 16$

p	2	3	4
hạng (H)	3,00	3,15	3,23
$H \cdot s_{\bar{x}}$	3,15	3,31	3,39

- So sánh từng cặp:

(1) - (2) = 95,1 - 87,8 = 7,3 > 3,39: khác nhau có ý nghĩa

(1) - (3) = 95,1 - 91,2 = 3,9 > 3,31: khác nhau có ý nghĩa

(1) - (4) = 95,1 - 93,5 = 1,6 < 3,15: khác nhau không có ý nghĩa

(4) - (2) = 93,5 - 87,8 = 5,7 > 3,31: khác nhau có ý nghĩa

(4) - (3) = 93,5 - 91,2 = 2,3 < 3,15: khác nhau không có ý nghĩa

(3) - (2) = 91,2 - 87,8 = 3,4 > 3,15: khác nhau có ý nghĩa

Ngoài chuẩn Duncan, để so sánh nhiều trị số trung bình còn có các chuẩn khác như: chuẩn LSD của Fisher, chuẩn Scheffé, chuẩn Neuman, Keuls, Dunnett. Mỗi chuẩn có đặc điểm riêng. Có thể tìm hiểu thêm các chuẩn này trong các tài liệu thống kê chuyên khảo.

Ghi chú:

Xử lý thống kê dữ liệu không đơn thuần làm một bài toán. Để đi đến một kết luận thống kê: loại bỏ 1 số liệu đo, chấp nhận 2 phương sai thuộc cùng một tập hợp, kết luận 2 trị số trung bình khác nhau... cần xem xét đến các đặc điểm của mẫu của thông số cần đo, của điều kiện thực hiện phép đo. Có như thế mới đưa đến một kết luận tin cậy. Mặt khác kết luận thống kê không đạt đến độ tin cậy 100% vì vậy trong toán thống kê người ta có khái niệm sai lầm loại I và sai lầm loại II. Hai loại sai lầm này luôn có mặt trong một kết luận thống kê.

3.5. Xét sai số hệ thống của phương pháp

Trong hóa phân tích để đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp, người ta thường phân tích một mẫu chuẩn (*standard sample*) trong đó có thành phần định lượng đã biết chắc chắn, ví dụ giá trị thực đó là μ . Giá trị xác định bằng thực nghiệm là $\bar{x}$. Dựa vào chuẩn t người ta xem xét hiệu $|\bar{x} - \mu|$ có phải là biến ngẫu nhiên không:

Nếu $|\bar{x} - \mu| < \frac{ts}{\sqrt{N}}$: sự sai khác nhau giữa giá trị đo được $\bar{x}$ và μ không có ý nghĩa, phương pháp không có sai số hệ thống.

Nếu $|\bar{x} - \mu| > \frac{ts}{\sqrt{N}}$: phương pháp có sai số hệ thống.

Ví dụ: Một mẫu thử có hàm lượng hoạt chất đã biết là 0,123%. Dùng một phương pháp mới định lượng mẫu thử này cho kết quả:

$$\bar{x} = 0,116\% \text{ với } s = 0,0032 ; N = 4$$

$$\frac{ts}{\sqrt{N}} = \frac{3,8 \times 0,0032}{\sqrt{4}} = 0,0061 \quad (\text{với } P = 95\%)$$

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

$| \bar{x} - \mu | > 0,0061$. Phương pháp mới có sai số hệ thống (với xác suất đúng 95%).

4. CÁCH TRÌNH BÀY CÁC DỮ LIỆU PHÂN TÍCH

Các dữ liệu phân tích cần được trình bày sao cho người đọc đánh giá được độ tin cậy của chúng. Có nhiều cách trình bày dữ liệu:

- Ghi rõ khoảng tin cậy: $10,5 \pm 0,2$.
- Ghi rõ độ lệch chuẩn (SD) hoặc độ lệch chuẩn tương đối (RSD).
- Dùng chữ số có nghĩa.

Trước khi trình bày khái niệm chữ số có nghĩa ta xem xét cách làm tròn số.

4.1. Cách làm tròn số

Quy tắc làm tròn số:

Nếu chữ số cuối cùng là:

chữ số 1 – 4: bỏ đi,

chữ số 6 – 9: bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước nó,

chữ số 5: làm tròn thành số chẵn gần nhất.

Ví dụ: 61,55 thành 61,6 (thêm 5).

51,45 thành 51,4 (bớt 5).

4.2. Chữ số có nghĩa

Một dữ liệu phân tích thu được từ **đo lường trực tiếp** hoặc **tính toán gián tiếp** phải được ghi theo quy tắc về chữ số có nghĩa: *một con số phải được ghi sao cho chỉ một chữ số cuối cùng là còn nghi ngờ, mọi chữ số còn lại là chắc chắn*. Như vậy dữ liệu phân tích phải được trình bày sao cho phản ánh được độ tin cậy của phép đo.

Để lấy đúng chữ số có nghĩa cần lưu ý 2 điểm:

- Quy tắc xác định số chữ số có nghĩa của một số đã cho.
- Cách lấy chữ số có nghĩa khi tính toán hoặc đo lường.

4.2.1. Quy tắc xác định số chữ số có nghĩa

Trong một số đã cho viết theo chữ số có nghĩa thì:

- Các chữ số khác không đều có ý nghĩa: 124,5 gồm 4 chữ số có nghĩa.
- Chữ số không nằm giữa 2 số hoặc nằm bên phải chữ số khác không đều có nghĩa:

1204,5 : 5 chữ số có nghĩa;

124,50 : 5 chữ số có nghĩa;

- Chữ số không nằm bên trái các chữ số khác không đều không có nghĩa:

0,00531 : 3 chữ số có nghĩa.

4.2.2. Cách lấy chữ số có nghĩa khi tính toán

1. Khi nhân, chia hai hoặc nhiều số, kết quả cuối cùng sẽ được làm tròn bằng số có ít chữ số có nghĩa nhất, ví dụ:

$4,3 \times 0,882 = 3,7926$ làm tròn thành 3,8

$0,900 / 0,2250 = 4$ phải viết là 4,00

2. Đáp số của phép cộng hoặc trừ sẽ có cùng số chữ số ở bên phải của dấu thập phân có số chữ số có nghĩa ít nhất. Ví dụ:

$24,992 + 3,2 = 28,192$ làm tròn thành 28,2

$75,2490 - 0,1041 = 75,1449$ giữ nguyên 75,1449

$75,2490 - 0,40 = 74,8490$ làm tròn thành 74,85

3. Khi phép tính phải qua nhiều bước, chỉ làm tròn kết quả cuối cùng, không làm tròn các bước trung gian.

$(3,22 - 3,034) \times 5,61$

làm tròn trước: 1,0651 thành 1,06 (sai),

làm tròn sau: 1,04346 thành 1,04 (đúng).

4. Khi lấy logarit một số (ví dụ nồng độ H^+ chuyển thành sang pH, độ truyền qua T% sang độ hấp thụ) số chữ số bên phải dấu thập phân phải bằng số chữ số có nghĩa ở số ban đầu. Ví dụ:

$[H^+] = 4,9 \cdot 10^{-6} M \rightarrow pH = 5,31$

$[H^+] = 4,98 \cdot 10^{-6} M \rightarrow pH = 5,303$

Ngược lại, khi chuyển từ logarit sang số tự nhiên, kết quả sẽ có số chữ số có nghĩa bằng số chữ số sau dấu thập phân.

4.2.3. Cách lấy chữ số có nghĩa lúc đo lường

Lúc cân, đo thể tích hoặc đọc dữ liệu trên máy cần lấy đúng số chữ số có nghĩa. Ví dụ:

- Cân 90 mg trên cân phân tích (sai số $\pm 0,2$ mg), dữ liệu được ghi 90,0mg hoặc 0,0900g (3 chữ số có nghĩa). Nếu cân trên cân phân tích (sai số $\pm 0,01$ mg), dữ liệu được ghi 90,00 mg hoặc 0,09000g (4 chữ số có nghĩa).
- Trên buret 25 ml có chia vạch đến 0,1 ml thì dựa vào đáy mặt cong của dung dịch nằm giữa 20,3 và 20,4, người đọc có thể ước lượng thêm: 20,34 hoặc 20,35 (có 4 chữ số có nghĩa).
- Khi đo độ hấp thụ trên máy quang phổ UV-VIS thế hệ cũ chỉ có tối đa 3 chữ số có nghĩa: 0,945 hoặc 0,140. Với máy thế hệ mới có 4 chữ số có nghĩa: 0,9450 hoặc 0,1400.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Giải thích sự khác nhau giữa:

- Độ đúng và độ chính xác,
- Sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên,
- Sai số tuyệt đối và sai số tương đối,
- Khoảng tin cậy và độ tin cậy,
- s và σ .

3.2. Nguồn gốc của sai số hệ thống. Cho ví dụ minh họa.

3.3. Trình bày cách đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp.

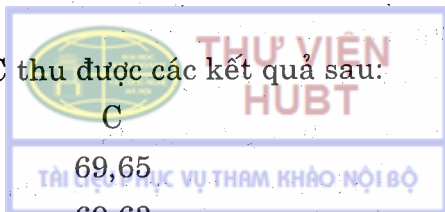
3.4. So sánh chuẩn Q với chuẩn v. Cách sử dụng.

3.5. Một sinh viên cân một mẫu để pha thuốc thử trên cân phân tích khối lượng là 1,2435g. Nhưng bạn cùng nhóm cân lại mẫu đó cho kết quả 1,2437g. Đây là sai số gì? Giải thích.

3.6. Kiểm tra máy quang phổ UV - VIS thông qua đo 8 lần trên 1 mẫu thu được kết quả: 0,855; 0,836; 0,848; 0,870; 0,859; 0,841; 0,861 và 0,852. Theo tiêu chuẩn của nhà sản xuất, độ chính xác khi đo độ hấp thụ trên máy này có RSD không quá 1%. Thiết bị đo có đạt tiêu chuẩn không?

3.7. Làm 3 thí nghiệm A, B, C thu được các kết quả sau:

A	B	C
2,4	0,0902	69,65
2,1	0,0884	69,63
2,1	0,0886	69,64
2,3	0,1000	69,21
1,5		



Tính trị giá trung bình $\bar{x}$ và độ lệch chuẩn cho mỗi thí nghiệm.

3.8. Tính khoảng tin cậy ($P = 95\%$) cho 3 thí nghiệm ở bài 3.7.

3.9. Các dữ liệu cuối cùng ở bài 3.7 có thể có sai số thô. Dùng chuẩn Q để xác định xem loại bỏ dữ liệu nào ?

3.10. Một kỹ thuật viên khác làm lại ba lần thí nghiệm C ở bài 3.7 có 3 dữ liệu sau: 69,94; 69,92 và 69,80 (x_E).

Thử kiểm tra 2 kết quả trên có khác nhau không?

3.11. So sánh độ chính xác của kết quả 2 mẫu X_1 và X_2 thu được từ 2 phòng thí nghiệm A và B

Mẫu	Phòng A		Phòng B	
	s	f	s	f
X_1	0,10	6	0,12	12
X_2	0,05	20	0,07	6

3.12. Bốn kỹ thuật viên phân tích hoạt chất trong cùng một nguyên liệu thu được dữ liệu ở bảng sau. Hãy kiểm tra sự đồng nhất của phương sai theo chuẩn Bartlett.

KTV	A	B	C	D
N	3	3	3	5
s^2	3,6	4,7	2,9	8,3



CÂN BẰNG HÓA HỌC TRONG DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. Tính được hoạt độ ion trong dung dịch chất phân ly.
2. Giải thích được quá trình phân ly và liên hợp ion, tác động của dung môi lên hai quá trình đó.
3. Tính được pH của dung dịch acid, base và các muối thường gặp trong phân tích.
4. Xây dựng được giản đồ phân bố cho cân bằng acid - base.
5. Trình bày được thế oxy hóa khử biểu kiến và ứng dụng của nó trong đánh giá mức độ hoàn toàn của phản ứng oxy hóa khử.

1. CÂN BẰNG HÓA HỌC - HOẠT ĐỘ

Ta xét một phản ứng thuận nghịch:



Trong quá trình phản ứng, tốc độ của phản ứng theo chiều thuận – phản ứng giữa các tiểu phân A và B – giảm dần, còn tốc độ phản ứng theo chiều nghịch – phản ứng giữa C và D – tăng dần. Khi tốc độ phản ứng theo chiều thuận bằng tốc độ phản ứng theo chiều nghịch thì phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng. Đó là trạng thái cân bằng động. Hằng số cân bằng K của hệ là:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (4.2)$$

Đây là biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng. Hằng số cân bằng K cho ta biết chiều và mức độ hoàn toàn của phản ứng.

1.1. Hoạt độ

Trong phản ứng (4.1), A, B, C, D là phân tử trung hòa điện, hằng số K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu A, B, C, D là những ion, ta cần tính đến lực tương tác tĩnh điện của chúng, nên trong biểu thức (4.2) phải thay nồng độ cân bằng [A], [B], [C], [D] bằng hoạt độ tương ứng.



Hoạt độ a của một ion được xác định bằng hệ thức:

$$a = f.C \quad (4.3)$$

trong đó: C là nồng độ mol ion,

f là hệ số hoạt độ.

Theo thuyết tương tác tĩnh điện của Debye – Hückel, hệ số f phụ thuộc vào điện tích của ion đó, nồng độ và điện tích của tất cả các ion có mặt trong dung dịch. Nếu dung dịch có nồng độ cao, hệ số f còn phụ thuộc cả vào bản chất của ion.

• **Cách tính hệ số hoạt độ f :**

Để tính hệ số hoạt độ f , trước hết cần xác định lực ion I của dung dịch.

$$I = 0,5 [C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots] = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \quad (4.4)$$

Dựa vào phương trình Debye - Hückel để tính hệ số f :

$$-\lg f_i = \frac{0,5.Z_i^2.\sqrt{I}}{1+r.0,33.10^8.\sqrt{I}} \quad (4.5)$$

Trong đó:

Z_i : điện tích các ion cần tính f ,

r : bán kính trung bình của ion solvat hóa đã cho, trong dung dịch nước $r \approx 3.10^{-8}$ cm. Cho nên:

$$-\lg f_i = \frac{0,5.Z_i^2.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (4.6)$$

Do không thể xác định bằng thực nghiệm giá trị f_i của các ion nên người ta thay hệ số hoạt độ trong phương trình (4.6) bằng hệ số hoạt độ trung bình cho các ion có điện tích $\pm 1, \pm 2, \dots (f_{z\pm})$. Biểu thức này chỉ đúng cho dung dịch nước khi lực ion $\leq 0,2$. Nếu lực ion $I > 0,2$ (tức là dung dịch có nồng độ cao hơn) ta cần điều chỉnh bằng một số hạng:

$$-\lg f_{z\pm} = 0,5.Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + AI \quad (4.7)$$

Trong đó: A là hệ số thay đổi theo bản chất ion.

Bằng thực nghiệm, với dung dịch có nồng độ trung bình ($0,20 < I < 0,5$) Davies đã thu được biểu thức tính hệ số hoạt độ $f_{z\pm}$ ($|z| \leq 3$) như sau:

$$-\lg f_{z\pm} = A.Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (4.8)$$

Trong dung dịch nước, ở nhiệt độ phòng $A = 0,5$; dùng nồng độ mol ion để tính lực ion I .

Ghi chú:

- Khi lực ion $I < 0,02$, người ta tính hệ số f theo phương trình giới hạn Debye – Hückel:

$$-\lg f_{z\pm} = 0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

- Khi đưa hệ số f_i vào biểu thức (4.2), ta có:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot f_{\pm} \quad (4.9)$$

Trong đó:

K_C là hằng số cân bằng nồng độ,

$f_{\pm}$ là trị số đánh giá tác động của lực tương tác tĩnh điện lên hằng số cân bằng,

K là hằng số cân bằng nhiệt động học.

Trong thực tế tính toán nồng độ cân bằng của các tiểu phân trong hóa phân tích, người ta thường dùng hằng số cân bằng K_C , bỏ qua tác động của tương tác tĩnh điện - tức là chấp nhận $f_{\pm} = 1$. Kết quả tính toán theo cách này có sai số chấp nhận được chỉ khi dung dịch có nồng độ thấp (dung dịch loãng).

Ví dụ 1:

Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch có 2 muối hòa tan KCl $1,00 \cdot 10^{-3} M$ và $MgSO_4$ $1,00 \cdot 10^{-3} M$.

- Tính lực ion I :

$$I = 0,5 (2 \times 1,00 \cdot 10^{-3} + 2 \times 2^2 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-3}$$

- Tính f :

$$\lg f_{\pm 1} = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{5 \cdot 10^{-3}} = -0,035 \rightarrow f_{\pm 1} = 0,92$$

$$\lg f_{\pm 2} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{5 \cdot 10^{-3}} = -0,14 \rightarrow f_{\pm 2} = 0,72$$

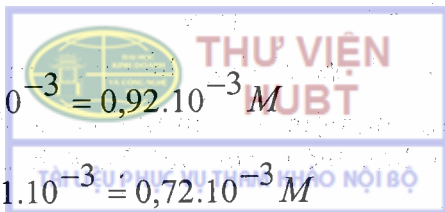
Tính hoạt độ:

$$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,92 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 0,92 \cdot 10^{-3} M$$

$$a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,72 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 0,72 \cdot 10^{-3} M$$

Ví dụ 2: Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch $CaCl_2$ $0,1 M$.

$$I = 0,5 (2^2 \times 0,1 + 1^2 \times 0,2) = 0,30$$



Vì $I > 0,20$ nên tính hệ số f theo phương trình Davies:

$$\lg f_{\pm 2} = -0,5.2^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} - 0,2.0,3 \right) = -0,598 \rightarrow f_{\pm 2} = 0,252$$

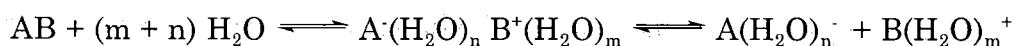
$$\lg f_{\pm 1} = -0,5.1^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} - 0,2.0,3 \right) = -0,149 \rightarrow f_{\pm 1} = 0,71$$

$$a_{Ca^{2+}} = 0,252.0,1 = 2,52.10^{-2} M$$

$$a_{Cl^{-}} = 0,71.0,2 = 1,42.10^{-1} M$$

1.2. Sự phân ly trong dung dịch - liên hợp ion

Quá trình hòa tan và phân ly của một chất AB trong nước có thể biểu diễn theo 2 bước:



- Bước thứ nhất các tiểu phân trong AB được hydrat hóa, chuyển chúng thành cặp ion $A(H_2O)_n B^+(H_2O)_m$.
- Bước thứ hai, các cặp ion này phân ly thành các ion hydrat Hóa chuyển động tự do trong dung dịch.

Trong trường hợp tổng quát, khi hòa tan một chất trong dung môi có khả năng solvat hóa AB thì:

- Với dung môi proton:



- Với các base Lewis:



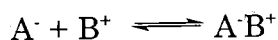
Quá trình: ion hóa phân ly

Khả năng solvat hóa của dung môi (liên kết hydro, tương tác dipole...) quyết định quá trình ion hóa tạo ra cặp ion. Hằng số điện môi của dung môi sẽ quyết định quá trình phân ly tạo ra các ion. Nước là chất lưỡng tính solvat hóa mạnh lại có hằng số điện môi ϵ lớn ($\epsilon = 78$) nên nhiều chất liên kết ion hoặc phân cực hòa tan nhanh chuyển thành các ion. Trong các dung môi hữu cơ khác như alcol, các acid hoặc amin, amid... hai quá trình này thể hiện rất rõ rệt.

Ví dụ: Trong dung môi acid acetic - là một dung môi proton thông qua liên kết hydro tạo ra nhiều cặp ion, nhưng do hằng số ϵ bé ($\epsilon = 6,2$) nên chỉ có số ít cặp ion chuyển thành ion tự do. Trong dung môi này, các chất hòa tan tồn tại chủ yếu dưới dạng cặp ion.

• **Thuyết liên hợp ion Bjerrum:**

Năm 1926 khi nghiên cứu quá trình solvat hóa và phân ly của các chất trong dung dịch, Bjerrum đã nêu ra thuyết liên hợp ion: Hai ion solvat hóa điện tích trái dấu khi chuyển động nhiệt trong dung dịch sẽ tiến lại gần nhau đến một khoảng cách đặc trưng q , dưới tác động của lực hút tĩnh điện sẽ tạo thành một tiểu phân động học độc lập chuyển động tự do. Tiểu phân động học đó là cặp ion. Đối với các chất phân ly đối xứng ($1-1$, $2-2$...) điện tích cặp ion bằng không. Với các chất phân ly không đối xứng ($1-2$, $2-3$...) điện tích cặp ion nhỏ hơn điện tích của các ion ban đầu. Quá trình tạo cặp ion phụ thuộc vào điện tích ion, nhiệt độ và hằng số điện môi. Có thể tính được hằng số liên hợp tạo cặp ion K_a :



$$K_a = \frac{[A^-B^+]}{[A^-] \cdot [B^+]} = \frac{1}{K_d} \quad (4.10)$$

K_d là hằng số phân ly của cặp A^-B^+ . Giá trị K_a của các chất được xác định bằng phương pháp thực nghiệm (bảng 4.1).

Bảng 4.1: Giá trị $\lg K_a = pK_d$ của một số chất

Anion \ Cation	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cd^{2+}
Nitrat	-	0,30	0,90	0,40
Sulfat	2,2	2,3	-	2,3
Oxalat	3,4	2,5	1,7	3,3
Malonat	2,8	3,0	2,3	3,9
Acetat	0,80	0,80	0,40	-

Nếu nồng độ chất hòa tan tăng lên, quá trình liên hợp không chỉ dừng lại ở cặp ion (ion pairs) mà tạo ra ion chấp ba (ion triples) hoặc ion chấp bốn (ion quadruples).

Điều cần lưu ý là thuyết liên hợp Bjerrum dựa vào lực ion tương tác tĩnh điện để lượng giá liên hợp của các ion trái dấu. Ngoài ra còn có dạng liên hợp của các ion cùng dấu nhờ các tương tác hóa học độc lập với điện tích của chúng.

1.3. Phân loại cân bằng hóa học

Dựa vào bản chất của các phản ứng hóa học trong dung dịch người ta thường chia các cân bằng ra làm 4 loại:

- Cân bằng acid base: quá trình cho nhận proton,
- Cân bằng oxy hóa khử: quá trình cho nhận electron,
- Cân bằng tạo phức: quá trình tạo phức chất giữa ion kim loại và phối tử,

– Cân bằng kết tủa hòa tan: phản ứng tạo thành chất ít tan trong dung dịch.

Đứng ở góc độ tính toán cân bằng, người ta có thể xếp chúng thành 3 nhóm trên cơ sở cho nhận các loại tiểu phân:

– Cho nhận proton:



– Cho nhận electron:



– Cho nhận tiểu phân (phân tử hoặc ion):



Các cân bằng này sẽ cho các hằng số cân bằng tương ứng:

Hằng số proton hóa (hoặc cộng proton) K_a :

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

Hằng số oxy hóa khử K_r :

$$K_r = \frac{[Kh]}{[ox].[e]^n}$$

Hằng số tạo phức β_n :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}$$

Hằng số tạo kết tủa K_p :

$$K_p = \frac{[MX_n]}{[M].[X]^n}$$

Do MX_n không tan, hoạt độ của chúng được chấp nhận bằng 1. Vì vậy để đặc trưng cho độ tan của chất ít tan người ta dùng hằng số K_s (còn gọi là tích số tan):

$$K_s = \frac{1}{K_p} = [M].[X]^n \quad (4.11)$$

Dựa vào các hằng số cân bằng này có thể tính được hằng số cân bằng của phản ứng cho nhận proton, electron hoặc tiểu phân.

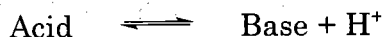
Trong các phần tiếp theo, chúng ta giới hạn việc khảo sát trong dung dịch loãng (ở đó hệ số hoạt độ $f \approx 1$, và trị số hoạt độ bằng nồng độ) theo quan niệm truyền thống về 4 loại cân bằng đã nêu.

2. CÂN BẰNG ACID - BASE

Khái niệm acid và base đã có từ thế kỷ 17, nhưng mãi đến cuối thế kỷ 19 mới xuất hiện thuyết acid và base của Arrhenius. Vào những năm đầu thế kỷ 20, chúng ta có thêm thuyết Brønsted - Lowry, thuyết Lewis để hoàn thiện thêm các khái niệm này. Để nghiên cứu cân bằng dung dịch trong hóa phân tích thuyết acid - base của Brønsted - Lowry được coi là thích hợp hơn cả.

2.1. Một số khái niệm

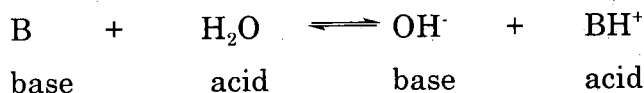
Theo thuyết Brønsted và Lowry: Acid là những chất có khả năng cho proton, base là những chất có khả năng nhận proton.



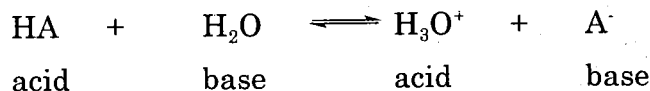
Một acid sau khi cho một proton tạo ra một base liên hợp với nó. Người ta gọi đó là một *cặp acid-base liên hợp*. Bản thân proton H^+ không tồn tại tự do, một acid muốn cho proton thì phải có một base nhận proton đó. Base đó có thể là phân tử dung môi.

Ví dụ:

- Với một base B hòa tan trong nước:

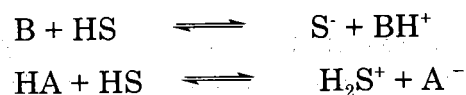


- Với một acid HA:



2.1.1. Sự phân ly của dung môi

Tính chất acid base của một chất thể hiện qua phản ứng acid - base với phân tử dung môi. Trong trường hợp một dung môi proton HS, ta có:



Phân tử dung môi là lưỡng tính: vừa có khả năng cho proton (tính acid), vừa có khả năng nhận proton (tính base). Hiện tượng này tạo ra phản ứng tự phân ly của dung môi:



Đây là phản ứng cân bằng được đặc trưng bằng hằng số tự phân ly (hằng số ion hóa) K_s :

$$K'_s = \frac{[H_2S^+].[S^-]}{[HS]^2} \rightarrow K_s = [H_2S^+].[S^-] \quad (4.12a)$$

$$K'_n = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{[H_2O]^2} \rightarrow K_n = [H_3O^+].[OH^-] \quad (4.12b)$$

Người ta thường dùng $pK_s = -\lg K_s$

Đến đây có thể rút ra 3 điểm chủ yếu sau:

1. H_3O^+ (H_2S^+) là acid liên hợp của phân tử dung môi, là acid mạnh nhất trong dung môi H_2O (HS); OH^- (S^-) là base liên hợp của dung môi, là base mạnh nhất trong dung môi H_2O (HS).
2. Tính acid liên quan đến ion H^+ solvat hóa bởi phân tử dung môi. Để đặc trưng tính acid của dung dịch, ngay từ 1909 Sorensen đã đề nghị dùng thang pH.

$$pH = -\lg a_{H^+} \approx \lg[H_2S^+]$$

– Môi trường acid: $[H_2S^+] > [S^-]$,

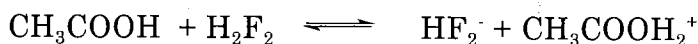
– Môi trường kiềm: $[H_2S^+] < [S^-]$,

– Môi trường trung tính: $[H_2S^+] = [S^-] = \frac{1}{2}\sqrt{K_s}$.

3. Một tiểu phân thể hiện tính acid base có thể là một cation, một anion hoặc phân tử và tiểu phân đó thể hiện tính acid (cho proton) hoặc tính base (nhận proton) là tùy thuộc vào tương quan cho nhận proton của dung môi. Ví dụ: acid acetic trong nước là một acid:



nhưng trong hydrofluorid lỏng, nó lại là một base:



2.1.2. Hằng số cân bằng của cặp acid - base liên hợp

Ta xét acid HA trong dung môi proton HS:



Hằng số cân bằng cho cặp HA/ A^- :

$$k_a = \frac{[H_2S^+].[A^-]}{[HA]} \quad (4.13)$$

k_a biểu thị sức acid của HA: k_a càng lớn, acid phân ly càng nhiều, thì acid đó càng mạnh.

Nếu base A^- trong dung môi HS:



Hằng số cân bằng k_b biểu thị sức của base A^- :

$$k_b = \frac{[HA].[S^-]}{[A^-]} \quad (4.14)$$

k_b càng lớn, base A^- càng mạnh.

Nhân 2 hằng số ta có:

$$k_a \cdot k_b = [H_2S^+] \cdot [S^-] = K_s \quad (4.15a)$$

Với dung dịch nước ta có: $k_a \cdot k_b = K_n$

$$pk_a + pk_b = pK_n \quad (4.15b)$$

Như vậy, trong một dung môi đã cho, đối với một cặp acid - base liên hợp, nếu dạng acid càng mạnh thì dạng base liên hợp với nó càng yếu và ngược lại.

Theo (4.15a), nếu biết hằng số k_a , ta sẽ tính được hằng số k_b và ngược lại.

Dựa vào các hằng số của cặp acid - base liên hợp có thể thiết lập một thang acid trong dung môi HS. Thang này được giới hạn bởi hằng số của 2 cặp acid - base của dung môi:

Với H_2O : 2 cặp H_3O^+ / H_2O và H_2O / OH^- .

Với HS: 2 cặp H_2S^+ / HS và HS / S^- .

Ta chấp nhận dung dịch có nồng độ 1M trở xuống. Thang acid thay đổi theo pK_s ở nhiệt độ đã cho. Ví dụ:

- Nước: $0 \div 14$ ($25^\circ C$)

- NH_3 : $0 \div 27,7$ ($-60^\circ C$)

- C_2H_5OH : $0 \div 19$ ($25^\circ C$)

- H_2F_2 : $0 \div 13,7$ ($0^\circ C$).

- Có những acid chứa nhiều cặp acid - base liên hợp trong phân tử. Ví dụ: acid oxalic, acid phosphoric ...

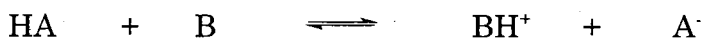
H_3PO_4 có ba cặp acid base liên hợp là:



Mỗi cặp acid - base liên hợp có một hằng số cân bằng tương ứng.

2.1.3. Hằng số cân bằng của phản ứng acid - base

Phản ứng acid base là một phản ứng giữa 2 cặp acid - base liên hợp. Ví dụ HA / A^- và BH^+ / B :



Nồng độ:

- Ban đầu:	C_0	C_0	0	0
- Ở cân bằng:	ε	ε	C	C

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K = \frac{[BH^+].[A^-]}{[B].[HA]} = \frac{k_{a(HA)}}{k_{a(BH^+)}} = \frac{C^2}{\varepsilon^2} \quad (4.16)$$

Nếu ta coi phản ứng hoàn toàn khi C/ε đạt 100 trở lên thì $K \geq 10^4$. Như vậy:

$$\frac{k_{a(HA)}}{k_{a(BH^+)}} \geq 10^4 \rightarrow pk_{a(BH^+)} \geq pk_{a(HA)} + 4$$

2.2. Tính $[H_3O^+]$ và pH của dung dịch nước

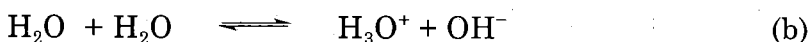
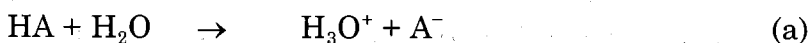
Tính pH của dung dịch được dựa trên các hằng số cân bằng, phương trình bảo toàn khối lượng và phương trình trung hòa điện. Trong nhiều trường hợp, để tính được nồng độ cân bằng $[H_3O^+]$ cần phải giải một phương trình bậc cao (bậc 3, bậc 4 hoặc cao hơn). Người ta sử dụng phương pháp lặp Newton cho bài toán này (xem phụ lục 1). Tuy nhiên có thể sử dụng cách tính gần đúng cho từng trường hợp cụ thể. Từ đây, để đơn giản ta dùng ký hiệu: $h = [H_3O^+]$; $oh = [OH^-]$.

2.2.1. pH của dung dịch acid mạnh và base mạnh

Các acid mạnh như: HCl , HNO_3 , $HClO_4$; các base mạnh như $NaOH$, KOH thường phân ly gần như hoàn toàn trong nước. Có thể dễ dàng suy ra $h \approx C_a$ cho các dung dịch acid mạnh và $h \approx K_n/C_b$ cho các dung dịch base mạnh. Tuy nhiên, có trường hợp cần phải kể đến sự phân ly của nước. Ta xem xét cụ thể từng trường hợp:

a. pH của dung dịch acid mạnh HA :

Trong dung dịch này có hai cân bằng:



Do acid mạnh phân ly hoàn toàn nên $[A^-] = C_A$, do đó:

$$h = C_A + K_n/h$$

$$\text{hoặc } h^2 - C_A \cdot h - K_n = 0 \quad (4.17)$$

Thực tế có thể sử dụng tùy trường hợp:

- Nếu $C_A = 10^{-6}M$, khi bỏ qua oh ta có $h \approx 10^{-6}$ và $pH = 6$; oh sẽ là 10^{-8} . Sai số tính toán là:

$$\frac{10^{-8}}{10^{-6}} \times 100 = 1\%$$

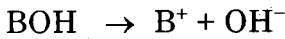
- Nếu C_A càng lớn, sai số tương đối càng nhỏ.
- Khi $C_A \leq 10^{-7}M$ cần dùng phương trình (4.17).

Ví dụ: nếu $C_A = 10^{-7}M$ thì $h^2 - 10^{-7} \cdot h - 10^{-14} = 0$.

Giải phương trình này ta có $h = 1,26 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 6,79$.

b. pH của dung dịch base mạnh BOH

Trong dung dịch nước một base mạnh BOH hòa tan nồng độ C_B . Ta cũng có hai cân bằng:



Phương trình bảo toàn điện tích:

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

$$h + C_B = K_n / h$$

$$h^2 + C_B \cdot h - K_n = 0$$

(4.18)

Đây là phương trình tổng quát tính nồng độ h của dung dịch base mạnh. Tuy nhiên việc sử dụng tùy trường hợp.

- Nếu $C_B \geq 10^{-6}M$, ta bỏ qua h cạnh C_B . Như vậy $oh = C_B \rightarrow h = K_n / C_B$

$$pH = pK_n + \log C_B$$

- Nếu $C_B \leq 10^{-7}M$, ta sử dụng phương trình (4.18).

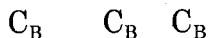
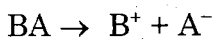
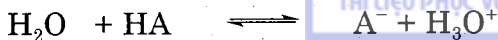
Ví dụ: $C_B = 10^{-7}M$ thì giải phương trình: $h^2 + 10^{-7} \cdot h - 10^{-14} = 0$

ta sẽ có $h = 6,28 \cdot 10^{-8} \rightarrow pH = 7,21$.

2.2.2. pH của dung dịch có một cặp acid-base liên hợp

Một cặp acid-base liên hợp HA / A^- hòa tan trong nước như CH_3COOH / CH_3COO^- , NH_4^+ / NH_3 . Ở đây dạng acid hoặc base của cặp thường xuất phát từ một muối phân ly hoàn toàn trong nước như $NaCH_3COO$, NH_4Cl . Ta hãy thiết lập công thức tính pH cho dung dịch này với acid HA có nồng độ C_A và một muối phân ly hoàn toàn B^+A^- nồng độ C_B .

Trong dung dịch có 3 cân bằng:



Hằng số của acid HA:

$$k_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H_3O^+] = k_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (a)$$

Phương trình bảo toàn khối lượng:

$$[HA] + [A^-] = C_A + C_B \quad (b)$$

Phương trình trung hoà điện:

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

$$[H_3O^+] + C_B = [OH^-] + [A^-] \quad (c)$$

$$\text{Từ (c) suy ra: } [A^-] = C_B + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (d)$$

$$\text{Từ (b) và (d) suy ra: } [HA] = C_A - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (e)$$

Thay (d) và (e) vào (a) ta có:

$$h = k_a \cdot \frac{C_A - h + oh}{C_B + h - oh} \quad (4.19)$$

Đây là công thức tổng quát tính h của một cặp acid-base liên hợp trong dung dịch nước. Trong thực hành có thể tính gần đúng trong một số trường hợp:

1. Trong dung dịch acid : $h \gg oh$ nên:

$$h = k_a \cdot \frac{C_A - h}{C_B + h} \rightarrow h^2 + (C_B + k_a)h - k_a C_A = 0$$

2. Trong dung dịch base : $oh \gg h$, ta có:

$$h = k_a \cdot \frac{C_A + oh}{C_B - oh} = k_a \frac{C_A + K_n/h}{C_B - K_n/h}$$

Sau khi triển khai, công thức cuối cùng là:

$$C_B h^2 - (K_n + k_a C_A) h - k_a K_n = 0$$

Trong 2 trường hợp trên, giải phương trình bậc hai ta thu được giá trị của h.

3. Thường gặp nhất trong thực tế, là dung dịch có h và oh nhỏ hơn nhiều so với nồng độ C_A và C_B nên phương trình (4.19) được đơn giản hóa:

$$h = k_a \frac{C_A}{C_B}$$

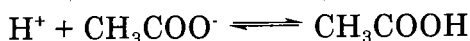
hoặc:

$$pH = pk_a + \lg \frac{C_B}{C_A} \quad (4.20)$$

Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch acid acetic và natri acetat cùng nồng độ 0,1M
 Từ công thức (4.20):

$$pH = 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75$$

Nếu thêm 0,01mol HCl vào 1 lít dung dịch này thì:



nên nồng độ cân bằng:

$$[CH_3COOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

và pH dung dịch sẽ là:

$$pH = 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,66$$

Như vậy: Khi thêm 0,01 mol HCl vào 1 lít dung dịch trên, pH của nó chỉ giảm 0,09 đơn vị pH. Nếu thêm 0,01 mol HCl vào 1 lít nước thì pH sẽ giảm từ 7 xuống 2 - tức là giảm 5 đơn vị pH. Vì vậy dung dịch trên là dung dịch đệm.

Ví dụ 2: Tính pH dung dịch hỗn hợp NH_3 0,1M và NH_4Cl 0,1M.

Từ công thức (4.15b) ta có:

$$pk_a = 14 - pk_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

Từ công thức (4.20) ta tính được:

$$pH = 9,25 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

Người ta có thể dùng công thức (4.19) để tính pH của một số dung dịch acid base sau:

a. Dung dịch acid yếu:

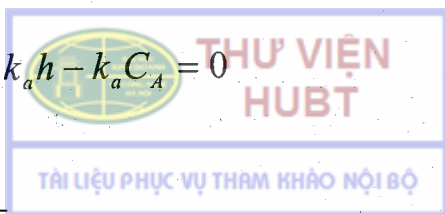
- Trong trường hợp này $C_B = 0$ và $h \gg oh$ nên:

$$h = k_a \cdot \frac{C_A - h}{h} \rightarrow h^2 + k_a h - k_a C_A = 0 \quad (4.21a)$$

- Nếu $C_A \gg h$ thì:

$$h = k_a \cdot \frac{C_A}{h} \rightarrow h = \sqrt{k_a C_A}$$

$$pH = \frac{1}{2} pk_a - \frac{1}{2} \lg C_A \quad (4.21b)$$



Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch acid salicylic 10^{-3}M . Biết $\text{p}k_a$ của nó là 3.

Do $\text{p}k_a$ của acid tương đối lớn nên dùng công thức (4.21a):

$$h^2 + 10^{-3} h - 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 0$$

Giải phương trình bậc 2 này ta có: $h = 6,2 \cdot 10^{-4}$

$$\text{pH} = -\lg h = 3,21$$

Ví dụ 2: Tính pH của dung dịch acid acetic 0,1M.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 0,1) = 2,87$$

Ví dụ 3: Tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,1M. Biết NH_3 có $\text{p}k_b = 4,75$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 - 4,75) - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 5,13$$

b. Dung dịch base yếu:

- Trong công thức (4.19), $C_A = 0$, $oh \gg h$ nên:

$$h = k_a \cdot \frac{oh}{C_B - oh}$$

Thay $oh = K_n / h$, sắp xếp lại ta có:

$$C_B h^2 - K_n \cdot h - k_a K_n = 0 \quad (4.22a)$$

- Nếu như $C_B \gg oh$ thì:

$$h = \sqrt{\frac{k_a K_n}{C_B}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_n + \text{p}k_a + \lg C_B) = 7 + \frac{1}{2}\text{p}k_a + \frac{1}{2}\lg C_B \quad (4.22b)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch KCN 0,01M biết HCN có $\text{p}k_a = 9,2$.

Ion CN^- là base liên hợp của HCN. Theo (4.22b) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,2 + \frac{1}{2}(-2) = 10,6$$

Nếu dung dịch KCN có nồng độ 0,0001M (10^{-4}M) ta cần dùng công thức (4.22a), vì nồng độ $C_B \approx oh$ nên :

$$10^{-4} \cdot h^2 - 10^{-14} h - 10^{-23,2} = 0 \rightarrow \text{pH} = 9,5$$

2.2.3. pH của dung dịch có nhiều cặp acid - base liên hợp

Dung dịch có nhiều cặp acid - base có thể là:

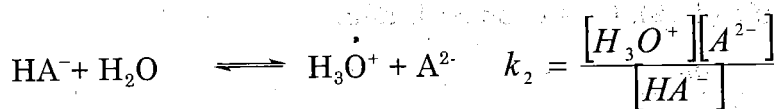
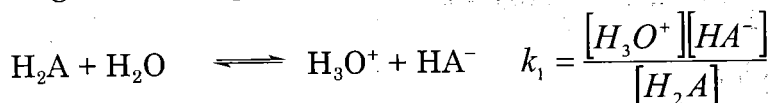
- Các acid vô cơ đa chức như H_2CO_3 , H_2S , H_3PO_4 ; các acid hữu cơ như acid oxalic, acid malonic, acid fumaric, acid citric...
- Các base đa chức thường là các muối trung tính của acid đa chức như Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , ...
- Các chất lưỡng tính như: muối acid của acid đa chức: NaHCO_3 , NaH_2PO_4 hoặc các acid amin.

Đây là dung dịch có nhiều cân bằng, việc tính pH rất phức tạp. Trong giáo trình này ta xem xét một số trường hợp đơn giản:

a. Dung dịch các acid đa chức:

Một acid hai chức H_2A hòa tan trong nước. Trong dung dịch này có 5 cân bằng:

- Hằng số cân bằng của acid H_2A :



- Phương trình bảo toàn khối lượng:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

- Phương trình trung hoà điện: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

- Phương trình tự phân ly của nước: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_n$

Từ 5 phương trình trên với 5 ẩn số (H_2A , HA^- , A^{2-} , H_3O^+ , OH^-) có thể đưa ra một phương trình có ẩn số bậc 4. Cách giải theo phương pháp lập Newton (xem phụ lục 1).

Trong thực tế, có thể lập các phương trình gần đúng cho từng trường hợp cụ thể:

Trong dung dịch acid nên có thể bỏ qua ion OH^- . Mặt khác, nếu tỷ số k_1/k_2 khá lớn ($> 10^3$), nồng độ H_3O^+ tạo ra chủ yếu do bước phân ly thứ nhất, có thể bỏ qua ion A^{2-} bên cạnh HA^- , cho nên:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$$

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

Thay các giá trị này vào biểu thức k_1 , ta có:

$$\frac{h^2}{C_A - h} = k_1 \rightarrow h^2 + k_1 h - k_1 C_A = 0$$

Đây là phương trình (4.21a) cho trường hợp acid yếu.

Nếu $C_A \gg h$ ta lại có phương trình (4.21b).

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H_2CO_3 $1 \cdot 10^{-3} M$.

Vì tỷ số $k_1/k_2 = 4,45 \cdot 10^{-7} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 0,95 \cdot 10^4$ cho nên ta dùng công thức (4.21a):

$$h^2 + 4,45 \cdot 10^{-7} h - 4,45 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$h = 4,18 \cdot 10^{-5} \rightarrow pH = 4,38$$

Nếu nồng độ C_A lớn, quá trình phân ly ra HA^- và A^{2-} không đáng kể so với C_A , ta chấp nhận $C_A \approx [H_2A]$. Từ cân bằng k_1 :

$$[HA^-] = k_1 \frac{C_A}{h} \quad (a)$$

$$\text{và } h = [HA^-] + 2[A^{2-}] = [HA^-] + 2 \cdot k_2 [HA^-] / h \quad (b)$$

Đưa giá trị của $[HA^-]$ vào (b) ta có:

$$h^3 - k_1 C_A h - 2k_1 k_2 C_A = 0 \quad (4.23)$$

Các acid hữu cơ với mạch carbon dài ở giữa 2 nhóm chức acid thường có hằng số k_1 và k_2 gần nhau và giá trị nhỏ. Nếu C_A lớn có thể dùng phương trình (4.23) để tính gần đúng pH.

Ví dụ:

$$\text{- Acid fumaric : } k_1 = 9,6 \cdot 10^{-4} \quad k_2 = 4,1 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{- Acid succinic : } k_1 = 6,25 \cdot 10^{-5} \quad k_2 = 2,32 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{- Acid malic : } k_1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \quad k_2 = 8,9 \cdot 10^{-6}$$

b. Dung dịch các base đa chức

Thường gặp là các muối trung tính của acid đa chức như Na_2CO_3 , Na_3PO_4 ... Trong nước các muối này phân ly hoàn toàn tạo ra các anion. Đó là các base đa chức, chúng kết hợp với proton hình thành các cặp acid - base liên hợp.

Ví dụ:



Hằng số cân bằng cho 2 phương trình (b) và (c):

$$\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_n}{k_2} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4} = K'_1$$

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_n}{k_1} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8} = K'_2$$

Cùng với phương trình trung hòa điện và phương trình bảo toàn khối lượng được thiết lập như trường hợp acid đa chức, ta có thể tính được nồng độ h.

Tuy nhiên, trong trường hợp này, hai hằng số cân bằng $K'_1 / K'_2 \approx 10^4$ lần, nên pH do phản ứng (b) quyết định. Vì vậy, có thể dùng công thức (4.22) tính pH cho các dung dịch base yếu.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch Na_2CO_3 0,1M.

Vì $C_B \gg \text{oh}$ nên ta dùng công thức (4.22b):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \lg 4,7 \cdot 10^{-11} + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,66$$

c. Dung dịch của các chất lưỡng tính:

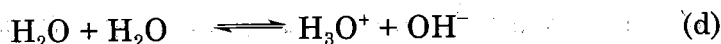
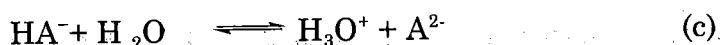
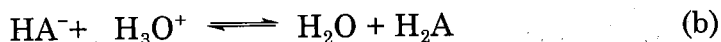
Ở đây các chất hòa tan trong nước vừa có thể cho và nhận proton – thể hiện cả tính acid và tính base. Thường gặp 2 trường hợp:

- Các muối acid của acid đa chức như: NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{NaHS}\dots$
- Các acid amin.

Ta xem xét từng trường hợp:

1. Muối acid

Muối NaHA của acid 2 chức H_2A hòa tan và phân ly hoàn toàn trong nước. Có 4 cân bằng trong dung dịch:



Từ 3 phương trình (b), (c) và (d), có thể viết nồng độ h trong dung dịch là:

$$h = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (\text{e})$$

Thay hằng số k_1 và k_2 của acid H_2A vào (e) ta có:

$$h = \frac{k_2 [\text{HA}^-]}{h} + \frac{K_n}{h} - \frac{h [\text{HA}^-]}{k_1} \quad (\text{g})$$

Nếu nồng độ C_m của muối NaHA lớn, nồng độ $[\text{HA}^-]$ trong dung dịch lớn hơn nhiều so với $[\text{A}^{2-}]$ và $[\text{H}_2\text{A}]$. Ta chấp nhận $[\text{HA}^-] \approx C_m$, phương trình (g) trở thành :

$$h = \sqrt{\frac{k_1 k_2 C_m + k_1 K_n}{k_1 + C_m}} \quad (4.24a)$$

- Giả thiết $[HA^-] \approx C_m$ không được chấp nhận khi có 1 trong 3 tình huống sau:
 - + Nồng độ dung dịch C_m , rất bé (dung dịch loãng),
 - + K_n/k_1 lớn: phản ứng (b) tiêu thụ nhiều HA^- ,
 - + k_2 lớn: phản ứng (c) tạo nhiều A^{2-} .
- Nếu $C_m \gg k_1$ và $k_2 C_m \gg K_n$, phương trình (4.24a) sẽ là:

$$h = \sqrt{k_1 k_2} \quad (4.24b)$$

+ Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch $NaHCO_3$ 0,10M.

Hãy xem xét điều kiện để sử dụng công thức tính:

- Hằng số k_1 và C_m : $k_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \ll 0,10$

- Tích số $k_2 \cdot C_m = 4,7 \cdot 10^{-11} \cdot 0,10 \gg 10^{-14}$

Vì vậy, tính h theo công thức (4.24b):

$$h = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \rightarrow pH = 8,34$$

+ Ví dụ 2: Tính pH của dung dịch Na_2HPO_4 1,0.10⁻³M.

Hằng số phân ly k_2 và k_3 của H_3PO_4 đều có HPO_4^{2-} . Trị số của chúng là

$k_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ và $k_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$

Hằng số $k_2 \ll C_m \rightarrow k_2 + C_m \approx C_m$

Tích $k_3 \cdot C_m = 4,2 \cdot 10^{-16} < K_n$

Như vậy, cần dùng công thức (4.24a) với mẫu số được giản ước:

$$h = \sqrt{\frac{6,34 \cdot 10^{-8} (4,2 \cdot 10^{-13} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} + 10^{-14})}{1,0 \cdot 10^{-3}}}$$

$$h = 8,1 \cdot 10^{-10} \rightarrow pH = 9,09$$

Nếu dùng công thức (4.24b) thì $h = 1,6 \cdot 10^{-10}$

+ Ví dụ 3: Tính pH của dung dịch NaH_2PO_4 1,0.10⁻²M.

Acid phosphoric có $k_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$ và $k_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$

Trong trường hợp này $k_1 \approx C_m$

$k_2 \cdot C_m = 6,38 \cdot 10^{-10} \gg K_n \rightarrow$ có thể giản ước:

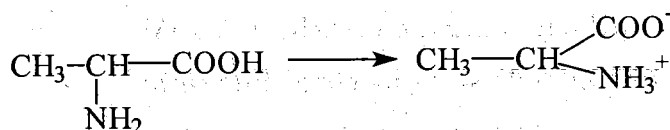
$$h = \sqrt{\frac{6,34 \cdot 10^{-8} \cdot 7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}{7,11 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-2}}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4,8$$

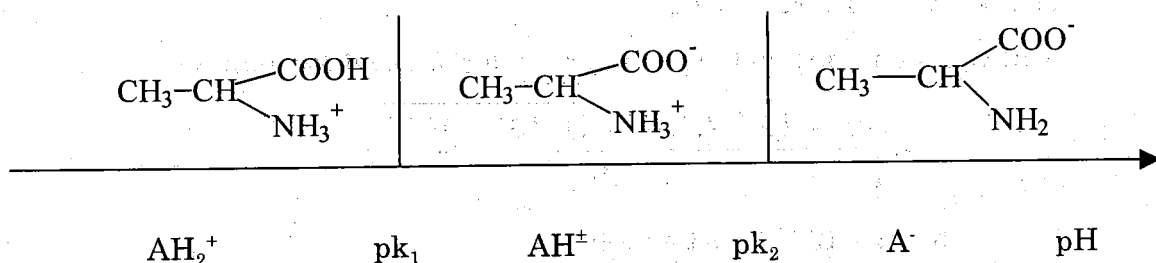
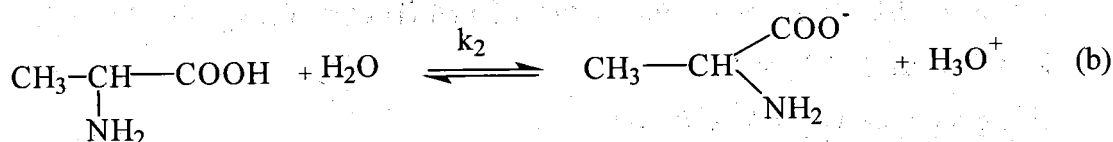
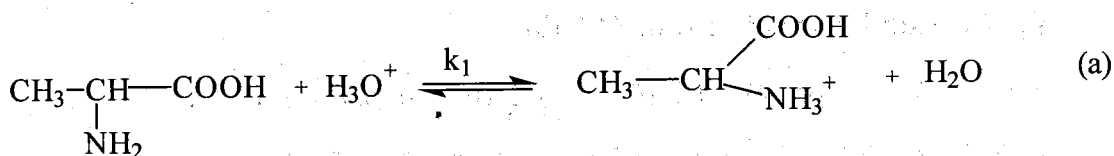
2. Dung dịch acid amin:

Acid amin là những chất lưỡng tính, trong phân tử của chúng có chức acid ($-\text{COOH}$) và chức amin ($-\text{NH}_2$) nên có khả năng cho và nhận proton như các muối acid. Tuy nhiên, với các acid amin nồng độ tiểu phân lưỡng tính luôn bằng nồng độ chất tán. Trong nước, acid amin tồn tại ở dạng phân tử lưỡng cực (zwitterion).

Ví dụ: Alanin



Alanin có $\text{pk}_1 = 2,3$ và $\text{pk}_2 = 9,7$ theo 2 cân bằng sau:



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_1 + \text{pk}_2)$$

Đây là pH đẳng điện của dung dịch acid amin.

Với alanin: $\text{pH} = \frac{1}{2}(2,3 + 9,7) = 6,0$.

- + Nếu trung hòa hết chức amin trong phân tử (bằng cách thêm một đương lượng acid mạnh như HCl) theo cân bằng (a) ta có một acid yếu $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$.
- + Nếu trung hòa hết chức acid trong phân tử (bằng một base mạnh) theo cân bằng (b) ta có một base yếu.

- Ví dụ 1: Dung dịch alanin 0,20M $\rightarrow$ pH = 6,0

- + Trung hòa chức amin bằng dung dịch HCl 0,20M (trộn đều đồng thể tích của 2 dung dịch). Nồng độ acid yếu là 0,1M. Tính h theo công thức (4.21a):

$$h^2 + k_a h - k_a C_A = 0$$

$$h^2 + 10^{-2,3} h - 10^{-2,3} \cdot 0,1 = 0$$

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

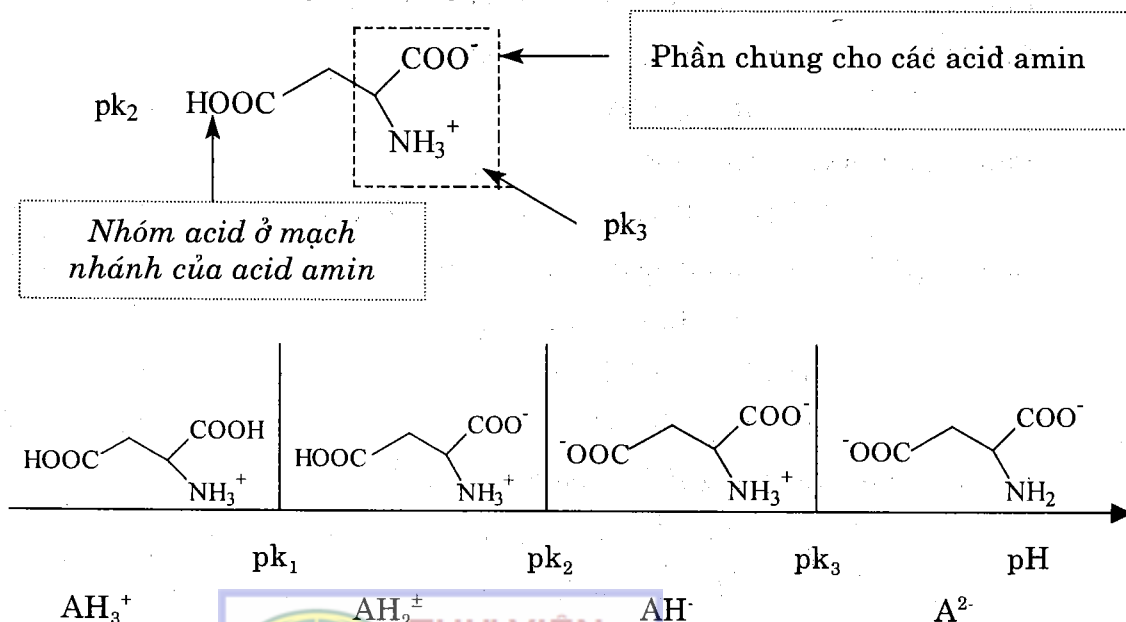
- + Nếu trung hòa hết chức acid bằng cách trộn đồng thể tích dung dịch alanin 0,20M với dung dịch NaOH 0,20M ta có dung dịch base yếu 0,10M với $\text{pk}_b = 9,7$.

Tính pH dung dịch theo công thức (4.22b):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,7 + \lg 0,1 = 11,36.$$

- Ví dụ 2: Tính pH của dung dịch acid aspartic 0,50M.

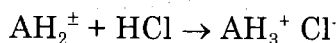
Biết $\text{pk}_1 = 1,9$; $\text{pk}_2 = 3,6$; $\text{pk}_3 = 9,6$



- + Trong nước acid aspartic tồn tại ở dạng AH_2^+ , pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_1 + \text{pk}_2) = 2,7$$

- + Nếu cho thêm một đương lượng HCl vào dung dịch nước của acid này ta sẽ có một acid 2 chức:



Bỏ qua pk_2 , ta tính pH của dung dịch một acid yếu:

$$pH = \frac{1}{2}(pk_1 - \lg C) = 1,1$$

2.2.4. pH của dung dịch hai acid

Hai acid HA_1 và HA_2 nồng độ tương ứng C_1 và C_2 trong nước. Để tính pH của dung dịch có thể phân ra 3 trường hợp:

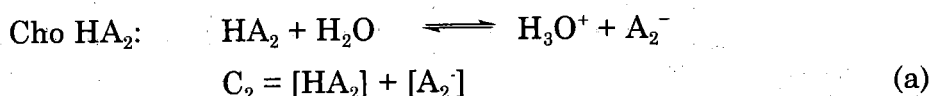
1. Hai acid mạnh:

Nếu 2 acid HA_1 và HA_2 hoàn toàn phân ly. Tính pH của dung dịch được thực hiện như trường hợp 1 acid mạnh có nồng độ $C = C_1 + C_2$.

2. Acid mạnh HA_1 và acid yếu HA_2 :

Về nguyên tắc, acid mạnh HA_1 quyết định pH của dung dịch. Tuy nhiên, nếu nồng độ acid mạnh C_1 xấp xỉ với lượng H_3O^+ sinh ra từ acid HA_2 thì khi tính toán pH cần xem xét đến cả 2 acid.

- Phương trình bảo toàn khối lượng:



- Phương trình trung hoà điện

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] \quad (b)$$

Bỏ qua $[OH^-]$ trong dung dịch acid, cho nên:

$$h = C_1 + C_2 - [HA_2]$$

$$[HA_2] = C_1 + C_2 - h \quad (c)$$

$$\text{và } [A_2^-] = h - C_1 \quad (d)$$

Đưa (c) và (d) vào hằng số k_{a2} của acid HA_2 :

$$k_{a2} = \frac{h[A_2^-]}{[HA_2]} = \frac{h(h - C_1)}{C_1 + C_2 - h} \quad (e)$$

Sau khi sắp xếp lại ta có phương trình bậc 2:

$$h^2 - (C_1 + k_{a2})h - (C_1 + C_2)k_{a2} = 0 \quad (4.25a)$$

Nếu bỏ qua được sự phân ly của acid HA_2 , chấp nhận $HA_2 \approx C_2$ đưa giá trị này vào (e) và sắp xếp lại ta có:

$$h^2 - C_1 h - C_2 k_{a2} = 0 \quad (4.25b)$$

Ví dụ: Tính h của dung dịch hòa tan 2 acid: HCl nồng độ 0,010M và acid salicylic 0,10M. Biết acid yếu có $pk_{a2} = 3$.

Acid salicylic trong nước nồng độ 0,1M, pH của dung dịch tính theo công thức (4.21a) sẽ là:

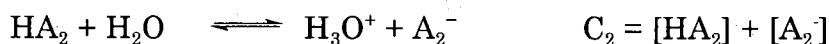
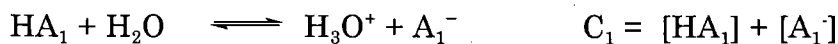
$$h^2 + 10^{-3} h - 10^{-4} = 0 \rightarrow h = 0,95 \cdot 10^{-2}.$$

Do h sinh ra từ acid salicylic xấp xỉ nồng độ của HCl nên dùng công thức (4.25a) để tính pH.

$$h^2 - 0,90 \cdot 10^{-2} h - 1,1 \cdot 10^{-4} = 0 \rightarrow h = 1,59 \cdot 10^{-2}.$$

3. Hai acid đều yếu

- Phương trình bảo toàn khối lượng cho 2 acid:



- Phương trình trung hoà điện

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] \quad (a)$$

Trong dung dịch acid, bỏ qua $[OH^-]$, cho nên:

$$h = [A_1^-] + [A_2^-] \quad (b)$$

Nếu acid yếu có thể bỏ qua sự phân ly nên:

$$C_1 \approx [HA_1] \text{ và } C_2 \approx [HA_2] \quad (c)$$

Từ 2 hằng số cân bằng của acid ta có:

$$k_{a1} = \frac{h \cdot [A_1^-]}{[HA_1]} \rightarrow [A_1^-] = \frac{k_{a1} C_1}{h} \quad (d)$$

$$k_{a2} = \frac{h \cdot [A_2^-]}{[HA_2]} \rightarrow [A_2^-] = \frac{k_{a2} C_2}{h} \quad (e)$$

Đưa (e) và (d) vào (b) ta có:

$$h^2 = k_{a1} C_1 + k_{a2} C_2$$

$$h = \sqrt{k_{a1} C_1 + k_{a2} C_2} \quad (4.26)$$

Nếu điều kiện (c) ở trên không thỏa mãn, ta phải tính pH theo phương pháp phức tạp hơn.

Ví dụ: Tính h của dung dịch 2 acid hòa tan: acid formic $10^{-2} M$ ($k_{a1} = 1,77 \cdot 10^{-4}$) và acid acetic $10^{-1} M$ ($k_{a2} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Hai acid có nồng độ lớn và hằng số k_a bé nên điều kiện (c) được thỏa mãn. Nồng độ h của dung dịch được tính theo công thức (4.26):

$$h = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} + 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

2.2.5. pH của dung dịch hai base

Cách tính toán hoàn toàn tương tự như trường hợp 2 acid.

2.3. Giải đồ phân bố

Giải đồ phân bố trong cân bằng biểu thị sự thay đổi của phân số mol các tiểu phân theo pH của dung dịch. Một acid yếu HA phân ly trong dung dịch nước tồn tại dưới 2 dạng HA và A⁻. Phân số mol F của mỗi dạng là:

$$F_0 = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[A^-]}{C} \quad (a)$$

$$F_1 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[HA]}{C} \quad (b)$$

Hằng số cân bằng của acid HA:

$$k_a = \frac{h[A^-]}{[HA]} \rightarrow [A^-] = \frac{k_a[HA]}{h} \quad (c)$$

Đưa (c) vào phương trình bảo toàn khối lượng:

$$C = [HA] + [A^-] = [HA] \cdot (1 + k_a/h)$$

$$[HA] = \frac{C}{1 + k_a/h} \quad (d)$$

Thay giá trị của [A⁻] và [HA] từ (c) và (d) vào (a) và (b) ta có:

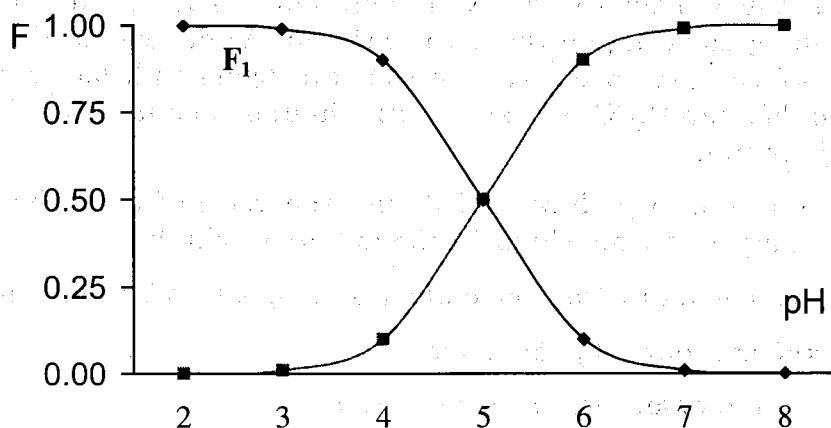
$$F_0 = \frac{k_a/h}{1 + k_a/h} \quad F_1 = \frac{1}{1 + k_a/h}$$

Ví dụ: Acid HA có $k_a = 10^{-5}$. Tính giá trị của F_0 và F_1 khi pH thay đổi từ 2 đến 8, ta thu được:

Bảng 4.2. Giá trị hàm F thay đổi theo pH dung dịch

h	2	3	4	5	6	7	8
F_1	0,999	0,99	0,90	0,50	0,10	0,01	0,001
F_0	0,001	0,01	0,10	0,50	0,90	0,99	0,999

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



Hình 4.1. Sự biến đổi của hàm F theo pH

2.4. Cân bằng acid base trong dung môi khan

Trong phần 4.2.1, chúng ta đã xác định rằng tính acid base của một chất phụ thuộc vào tính chất của dung môi mà chất đó hòa tan. Thường dựa vào 3 tính chất của dung môi: tính acid, tính base và hằng số điện môi ϵ để phân loại các dung môi khan.

2.4.1. Phân loại dung môi

Trên cơ sở 3 tính chất đã nêu trên, Brønsted đã chia dung môi làm 8 nhóm (bảng 4.3).

Bảng 4.3. Phân loại dung môi theo Brønsted

Nhóm	Đặc điểm	ϵ	Acid	Base	Ví dụ
1	Lưỡng tính	+	+	+	Nước, methanol
2	Cho proton	+	+	-	HCN, H_2F_2 lỏng, HCOOH
3	Nhận proton	+	-	+	Formamid, ethanolamin
4	Không proton	+	-	-	DMFA, DMSO, acetonitril
5	Lưỡng tính	-	+	+	Ethanol, cyclohexanol
6	Cho proton	-	+	-	Acid acetic, acid propionic
7	Nhận proton	-	-	+	Etylendiamin, pyridin
8	Không proton	-	-	-	Aceton, benzen, cyclohexan, carbon tetraclohid

Nhận xét:

- Tác giả phân chia định tính 3 tính chất của dung môi: khi $\epsilon > 30$ ghi là +; khi $\epsilon < 30$ ghi là -. Còn dung môi thể hiện tính acid hay tính base rõ rệt

được đánh dấu +; không rõ rệt, yếu đánh dấu -. Thực tế tính acid hay base của dung môi còn phụ thuộc vào chất tan. Ví dụ acid acetic thường là dung môi cho proton đối với các chất tan trung tính hay base yếu. Nhưng khi hòa tan H_2SO_4 vào acid acetic thì dung môi này thể hiện tính base: nhận proton.

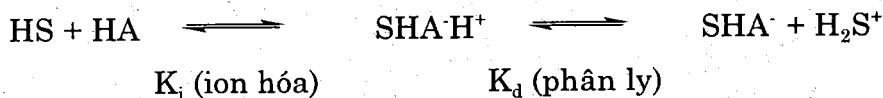
- Do nhận xét trên, một dung môi có thể xếp vào nhóm cho hay nhận proton, nên một số tác giả chỉ phân thành 2 nhóm chính:
 - + Nhóm tạo liên kết hydro: gồm 6 nhóm 1, 2, 3, 5, 6 và 7 của Brönsted.
 - + Nhóm không proton: 2 phân nhóm:
 - Không proton phân cực: nhóm 4 có ϵ cao.
 - Không proton không phân cực: nhóm 8 có ϵ thấp.
- Ngoài ra, còn nhiều khóa phân loại cho dung môi như: tính acid base Lewis, độ dẫn điện, sự liên hợp ion, ... Tuy nhiên cho đến nay chưa có một phương pháp thống nhất tính toán định lượng tác động của dung môi lên chất tan. Do sự thiếu hụt này, một số tác giả đã xây dựng các phương trình thực nghiệm sử dụng các hằng số vật lý như chỉ số khúc xạ n_D , hằng số ϵ hoặc các thông số đo bằng thực nghiệm (DN: donor number, AN: acceptor number) để xây dựng các phương trình toán học đánh giá khả năng solvat hóa của dung môi.

2.4.2. Ảnh hưởng của dung môi đến tính acid - base của chất tan

Quá trình hòa tan và phân ly một chất trong dung môi được phân ra làm 2 bước: ion hóa và phân ly. Quá trình solvat hóa thông qua liên kết hydro (với dung môi proton) hoặc tương tác ion - dipol (với base Lewis).

Ví dụ chất tan là một acid HA thì:

- Trong dung môi HS:



- Trong dung môi base Lewis:



Như vậy hiệu ứng ion hóa bắt nguồn từ:

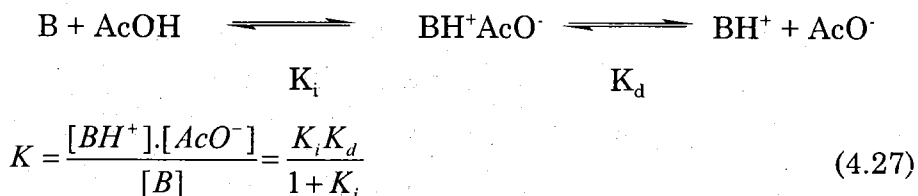
- Liên kết hydro của dung môi proton, hoặc
- Khả năng cho electron của dung môi có tính base (Lewis). Có thể nói gọn hơn hiệu ứng này bắt nguồn từ tính acid - base của dung môi.

Hiệu ứng phân ly do hằng số điện môi quyết định. Hai hiệu ứng này không phải lúc nào cũng đi kèm với nhau. Ví dụ Nitrobenzen là dung môi có ϵ

cao ($\epsilon=34,8$) nhưng khả năng ion hóa kém nên trong dung môi này ít cặp ion được tạo ra và chúng chuyển gần hết sang dạng ion. Ngược lại trong dung môi tributylphosphat ($\epsilon = 6,8$) nhiều cặp ion được tạo thành, nhưng chỉ một số ít chuyển sang dạng ion tự do.

Đặc trưng cho sức acid base của một chất trong dung môi khan người ta dùng hằng số phân ly toàn phần (overall dissociation constant) K :

Ví dụ: một base B trong acid acetic (AcOH):



Ví dụ: B là p - dimethylaminoazobenzen, một base mạnh trong AcOH có:

$$K_i = 0,1 \text{ và } K_d = 5,0 \cdot 10^{-6} \rightarrow K = 4,6 \cdot 10^{-7}$$

3. CÂN BẰNG TẠO PHỨC CHẤT

Phức chất ở đây được giới hạn ở những hợp chất của một kim loại M với các phối tử L. Đó là các ion hoặc phân tử có khả năng tạo liên kết phối trí (liên kết cho nhận) với kim loại M.



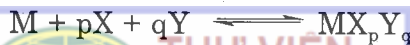
Có nhiều cách phân loại phức chất.

Dựa vào số nguyên tử M trong phức chất, ta phân ra:

- Phức đơn nhân: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$; HgI_4^{2-} ; ...; ML_n
- Phức đa nhân: nhiều kim loại liên kết với nhau và liên kết với phối tử L: M_mL_n .

Dựa vào phối tử L, có thể phân ra:

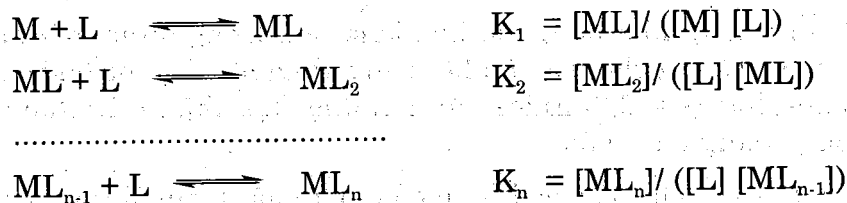
- Phức thuần nhất: 1 loại phối tử L: ML_n .
- Phức hỗn hợp: kim loại liên kết với 2 phối tử:



Trong thực tế thường gặp phức hỗn hợp, nhất là khi quá trình tạo phức thực hiện trong dung dịch có nồng độ H^+ hoặc OH^- cao (phức proton hóa, phức hydroxyl MOH_xL_y ...). Tuy nhiên trong giáo trình này trọng tâm nghiên cứu là cân bằng phức đơn nhân ML_n .

3.1. Hằng số cân bằng tạo phức

Kim loại M tạo phức với phối tử L:



Từ đây ta có thể viết:

$$\begin{aligned}
[ML] &= K_1 [M] [L] = \beta_1 [M] [L] \\
[ML_2] &= K_2 [L] [ML] = K_1 K_2 [M] [L]^2 = \beta_2 [M] [L]^2 \\
[ML_n] &= K_1 K_2 \dots K_n [M] [L]^n = \beta_n [M] [L]^n
\end{aligned} \tag{4.28}$$

K_i là hằng số bền của phức thứ i : ML_i ,

β_n là hằng số bền toàn phần của phức ML_n :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 K_2 \dots K_n = \prod_i^n K_i \tag{4.29}$$

Có thể viết phương trình bảo toàn khối lượng cho M và L:

$$\begin{aligned}
C_M &= [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \\
&= [M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 + \dots + \beta_n [M] [L]^n \\
C_M &= [M] + [M] \sum_1^N \beta_i [L]^i
\end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned}
C_L &= [L] + [ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n] \\
&= [L] + \beta_1 [M] [L] + 2 \beta_2 [M] [L]^2 + \dots + n \beta_n [M] [L]^n \\
C_L &= [L] + [M] \sum_1^N i \beta_i [L]^i
\end{aligned} \tag{4.31}$$

N là số phối trí cực đại.

3.1.1. Phân số mol của phức thứ i : F_i

Đó là phân số mol của phức ML_i so với nồng độ kim loại C_M .

$$\begin{aligned}
F_i &= \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i [M] [L]^i}{[M] + [M] \sum_1^N \beta_i [L]^i} \\
F_i &= \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i [L]^i}
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Trị số F_0 cho kim loại tự do M:

$$F_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \sum_1^N \beta_i [L]^i} \quad (4.33)$$

Như vậy: $F_0 + F_1 + \dots + F_n = 1$

Đối với phức đơn nhân giá trị của F_i chỉ phụ thuộc vào nồng độ cân bằng của L và các hằng số tạo phức K_i , không phụ thuộc vào nồng độ C_M và $[M]$.

Từ phương trình (4.32) cũng cho thấy nếu xác định được $[L]$ sẽ tính được F_i và dễ dàng suy ra nồng độ cân bằng của các cấu tử phức ML_i . Trong thực tế nghiên cứu cân bằng phức thường người ta cho nồng độ phối tử lớn hơn nhiều nồng độ kim loại ($C_L \gg C_M$) để thỏa mãn điều kiện $[L] \approx C_L$. Từ đây dễ dàng tính F_i . Nếu điều kiện đó không thỏa mãn các phương trình (4.32), (4.33) sẽ là phương trình bậc cao với $[L]$. Cần dùng phương pháp lặp để tính F_i .

Ví dụ:

Ion kim loại M^{3+} (nồng độ $10^{-3}M$) tạo phức với ion Br^- (dung dịch KBr 0,10M). Tính nồng độ cân bằng và tỷ lệ % mỗi cấu tử biết $\lg\beta_1 = 1,2$; $\lg\beta_2 = 1,8$; $\lg\beta_3 = 2,5$.

Vì $C_L \gg C_M$ (≈ 100 lần) nên ta dùng phương trình (4.32) và (4.33):

$$1 + \sum_1^3 \beta_i [L]^i = 1 + 10^{1,2} \cdot 10^{-1} + 10^{1,8} \cdot 10^{-2} + 10^{2,5} \cdot 10^{-3} = 3,54$$

$$F_1 = \frac{[MBr]}{C_M} = \frac{10^{1,2} \cdot 10^{-1}}{3,54} \approx 0,45$$

$$F_2 = \frac{[MBr_2]}{C_M} = \frac{10^{1,8} \cdot 10^{-2}}{3,54} \approx 0,18$$

$$F_3 = \frac{[MBr_3]}{C_M} = \frac{10^{2,5} \cdot 10^{-3}}{3,54} \approx 0,09$$

$$F_0 = \frac{[M^{3+}]}{C_M} = \frac{1}{3,54} \approx 0,28$$

Từ F_i dễ dàng tính ra nồng độ M và tỷ lệ % các phức:

$$[MBr] = 0,45 \times 10^{-3} = 0,45 \cdot 10^{-3} M \rightarrow 45\% \text{ phức } MBr$$

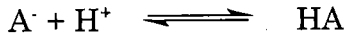
$$[MBr_2] = 0,18 \times 10^{-3} = 0,18 \cdot 10^{-3} M \rightarrow 18\% \text{ phức } MBr_2$$

$$[MBr_3] = 0,09 \times 10^{-3} = 0,09 \cdot 10^{-3} M \rightarrow 9\% \text{ phức } MBr_3$$

$$[M] = 0,28 \times 10^{-3} = 0,28 \cdot 10^{-3} M \rightarrow 28\% \text{ ở dạng ion kim loại tự do.}$$

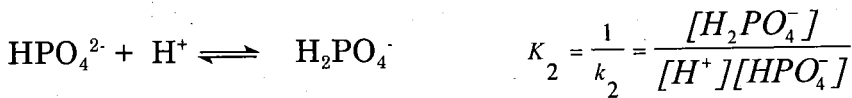
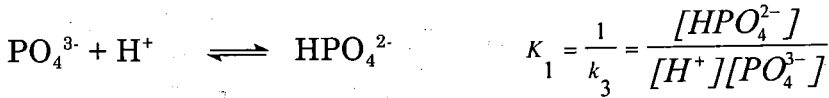
3.1.2. Phân số mol cho acid - base đa chức

Để thống nhất cách tính F cho cân bằng phức và cân bằng acid - base ta dùng hằng số proton hóa hoặc cộng proton:



$$K = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{1}{k_a}$$

Với acid đa chức, ví dụ H_3PO_4 ta sẽ có:



Hằng số proton hóa K_i trong cân bằng acid - base giống như hằng số tạo phức trong cân bằng phức. Điều lưu ý là hằng số proton hóa K_i là nghịch đảo về giá trị và ngược về chỉ số với hằng số phân ly k_i . Trong trường hợp H_3PO_4 ta có:

$$K_1 = \frac{1}{k_3} = \frac{1}{4,2 \cdot 10^{-13}} = 0,238 \cdot 10^{13}$$

$$K_2 = \frac{1}{k_2} = \frac{1}{6,34 \cdot 10^{-8}} = 0,158 \cdot 10^8$$

$$K_3 = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{7,11 \cdot 10^{-3}} = 0,141 \cdot 10^3$$

Dùng phương trình (4.32) và (4.33) để dàng tính hàm F_i cho các cấu tử ở pH xác định.

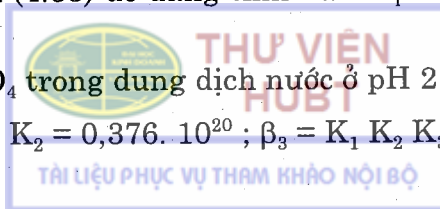
Ví dụ: Tính hàm F_i của H_3PO_4 trong dung dịch nước ở pH 2 và pH 8.

$$\beta_1 = K_1 = 0,238 \cdot 10^{13}; \beta_2 = K_1 K_2 = 0,376 \cdot 10^{20}; \beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 0,530 \cdot 10^{22}.$$

- Ở pH 2: $h = 10^{-2}$

Giá trị của mẫu số ở (4.32) là:

$$\begin{aligned} D_2 &= 1 + 0,238 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-2} + 0,376 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-4} + 0,530 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-6} \\ &= 0,906 \cdot 10^{16} \end{aligned}$$



Phân số mol của các cấu tử là:

$$F_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_a} = \frac{1}{D_2} = 1,11 \cdot 10^{-16}$$

$$F_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_a} = \frac{0,238 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-2}}{D_2} = 2,63 \cdot 10^{-4}$$

$$F_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_a} = \frac{0,376 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-4}}{D_2} = 0,415$$

$$F_3 = \frac{[H_3PO_4]}{C_a} = \frac{0,530 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-6}}{D_2} = 0,585$$

Ở pH 2, H_3PO_4 tồn tại 2 dạng chính: phân tử H_3PO_4 58,5%, và ion $H_2PO_4^-$ 41,5%.

– Ở pH 8: $h = 10^{-8}$

Giá trị của mẫu số ở (4.32) là:

$$\begin{aligned} D_8 &= 1 + 0,238 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-8} + 0,376 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-16} + 0,530 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-24} \\ &= 1 + 0,238 \cdot 10^5 + 0,376 \cdot 10^4 + 0,53 \cdot 10^{-2} = 0,2756 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

$$F_0 = \frac{1}{0,2756 \cdot 10^5} = 3,62 \cdot 10^{-5}$$

$$F_1 = \frac{0,238 \cdot 10^5}{0,2756 \cdot 10^5} = 0,864$$

$$F_2 = \frac{0,376 \cdot 10^4}{0,2756 \cdot 10^5} = 0,136$$

$$F_3 = \frac{0,53 \cdot 10^{-2}}{0,2756 \cdot 10^5} = 1,92 \cdot 10^{-7}$$

Ở pH 8, có 2 dạng chính: ion HPO_4^{2-} 86,4% và $H_2PO_4^-$ 13,6%.

– Tính hàm F_i ở các pH khác nhau (từ 1÷14) có thể vẽ được hàm phân bố của H_3PO_4 .

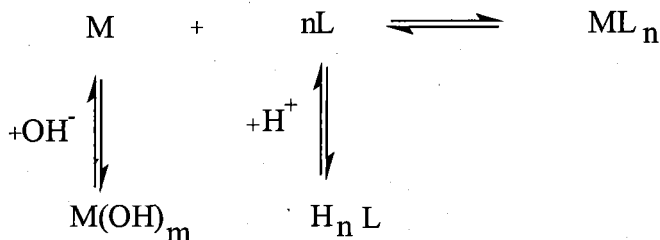
3.2. Hằng số cân bằng biểu kiến

Hằng số cân bằng biểu kiến β'_n – còn gọi là *hằng số cân bằng điều kiện* – đánh giá cân bằng tạo phức trong điều kiện có tác động của các phản ứng phụ thông qua hàm α . Các phản ứng phụ có thể là:

Ion kim loại M ở pH xác định có thể tạo phức với ion OH^- : $M(OH)$, $M(OH)_2$...

Phối tử L có thể cộng proton ở pH thấp tạo ra HL , H_2L , ..., H_nL .

Ngoài các ion thường có trong dung dịch nước như H^+ , OH^- còn có thể có các tiểu phân khác tạo phức với M bên cạnh phản ứng chính tạo ra ML_n .



Trong phân tích hóa học định lượng người ta quan tâm chính là phản ứng tạo ra ML_n có toàn lượng không, tỷ lệ hợp thức là bao nhiêu. Vì vậy Schwarzenbach (1957) đã đề xuất hằng số cân bằng biểu kiến β' . A. Ringbom (1963) đã phát triển và vận dụng cho phức đơn nhân.

$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M'] [L']^n} \quad (4.34)$$

$[M']$ và $[L']$ là nồng độ cân bằng biểu kiến của ion M và phối tử L. Đó là tổng nồng độ của M và L không tham gia vào phản ứng tạo phức chất chính ML_n .

Ví dụ: M tạo phức phụ với phối tử X:



phối tử L tạo phức với H^+ hay một cation nào đó:



Có thể viết tỷ lệ $[M']/[M]$ và $[L']/[L]$ như sau:

$$\begin{aligned}
 \frac{[M']}{[M]} &= \frac{[M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_p]}{[M]} \\
 &= 1 + \delta_1 [X] + \delta_2 [X]^2 + \dots + \delta_p [X]^p \\
 &= \alpha_{M(X)} = 1 + \sum_1^p \delta_j [X]^j
 \end{aligned}$$

Từ đây: $[M'] = [M] \alpha_{M(X)} \quad (4.35)$

$$\frac{[L']}{[L]} = \frac{[L] + [LY] + [LY_2] + \dots + [LY_q]}{[L]}$$

$$= 1 + \gamma_1 [Y] + \gamma_2 [Y]^2 + \dots + \gamma_p [Y]^p$$

$$= \alpha_{L(Y)} = 1 + \sum_1^q \gamma_z [Y]^z$$

Từ đây: $[L'] = [L] \alpha_{L(Y)} \quad (4.36)$



Thay (4.35) và (4.36) vào (4.34) ta có :

$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \cdot \frac{1}{\alpha_{M(X)} \cdot \alpha_{L(Y)}^n}$$

$$\beta'_n = \frac{\beta_n}{\alpha_{M(X)} \cdot \alpha_{L(Y)}^n}$$

(4.37)

Trị số $\alpha_{M(X)}$ và $\alpha_{L(Y)}$ càng lớn tức là quá trình tạo phức phụ càng mạnh thì phản ứng tạo phức chính ML_n càng yếu, thể hiện ở hằng số β'_n càng nhỏ. Để phản ứng toàn lượng có thể dùng cho định lượng thì hằng số biểu kiến – theo một số tác giả - phải đạt tối thiểu 10^8 .

Trong trường hợp có nhiều phản ứng tạo phức như trên, phương trình (4.32) có thay đổi: cân bổ sung vào mẫu số các số hạng của phản ứng phụ bên cạnh phản ứng tạo phức chính ML_n :

$$F_i = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i [L]^i + \sum_1^p \delta_j [X]^j + \sum_1^q \gamma_z [Y]^z}$$
(4.38)

Ví dụ: Người ta thêm lượng nhỏ Ni $(NO_3)_2$ vào dung dịch KSCN 0,10M có pH 7. Hãy tính tỷ lệ % Niken ở dạng tự do, dạng phức với phối tử SCN^- và OH^- biết hằng số bên của:

Ni(SCN)₃: $\lg\beta_1 = 1,2$; $\lg\beta_2 = 1,6$; $\lg\beta_3 = 1,8$.

Ni(OH): $\lg\beta_1 = 4,6$.

Tỷ lệ đó thay đổi thế nào khi điều chỉnh pH của dung dịch về 9 ?

Giải: Theo (4.38) ta có :

– Phản ứng tạo phức chính là:

$$1 + \sum_1^3 \beta_i [L]^i = 1 + 10^{1,2} \cdot 10^{-1} + 10^{1,6} \cdot 10^{-2} + 10^{1,8} \cdot 10^{-3}$$

$$= 1 + 1,58 + 0,40 + 0,06 = 3,04$$

– Phản ứng tạo phức phụ của Ni^{2+} với OH^- ($[OH^-] = 10^{-7}$):

$$\delta_1 [OH^-] = 10^{4,6} \cdot 10^{-7} = 0,004$$

Mẫu số của phương trình (4.38) là:

$1 + 1,58 + 0,40 + 0,06$	$+ 0,004$
Phức chính	phức phụ

$$= 3,044$$

vậy: $F_0 = \frac{1}{3,044} = 0,328$

$$F_1 = \frac{1,58}{3,044} = 0,519$$

$$F_2 = \frac{0,40}{3,044} = 0,131$$

$$F_3 = \frac{0,06}{3,044} = 0,020$$

$$F_{Ni(OH)} = \frac{0,004}{3,044} = 0,001$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0,671$$

- Ở pH 7: ion Ni^{2+} nằm ở dạng phức với SCN^- là 67,1%, 32,8% nằm ở dạng tự do và 0,1% ở dạng phức hydroxo.
- Ở pH 9 ($[OH^-] = 10^{-5}$):

Mẫu số của phương trình (4.38) là:

$$1 + 10^{1,2} \cdot 10^{-1} + 10^{1,6} \cdot 10^{-2} + 10^{1,8} \cdot 10^{-3} + 10^{4,6} \cdot 10^{-5} \\ = 1 + 2,04 + 0,40 = 3,44$$

$$F_o = \frac{1}{3,44} = 0,29$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = \frac{2,04}{3,44} = 0,59$$

$$F_{Ni(OH)} = \frac{0,40}{3,44} = 0,12$$

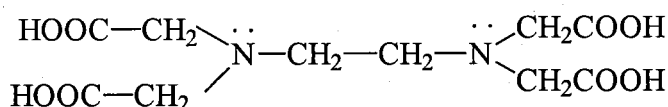
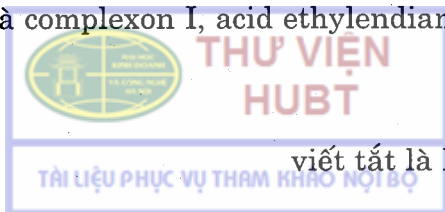
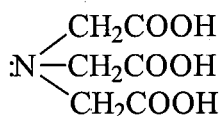
Khi tăng pH từ 7 lên 9 phức Ni^{2+} với hydroxyl tăng từ 0,1% lên 12% trong khi đó phản ứng tạo phức chính giảm từ 67,1% xuống còn 59%.

3.3. Phức của kim loại với EDTA

Trong số các phối tử hữu cơ tạo phức vòng càng (chelates) với ion kim loại thì nhóm complexon được ứng dụng rất rộng rãi trong phân tích hóa học định lượng. Nhóm complexon là những dẫn xuất của acid aminopolyarboxylic.

Ví dụ:

Acid nitrilotriacetic còn gọi là complexon I, acid ethylenediaminetetraacetic (EDTA) còn gọi là complexon II:



EDTA viết tắt là H_4Y .

EDTA khó tan trong nước. Để tăng độ tan, người ta thường dùng muối dinatri $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Muối này thường được gọi là complexon III hay trilon B.

Nhóm complexon tạo được phức bền với hàng chục kim loại. Các phức này đáp ứng các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Cho nên người ta sử dụng rất phổ biến phương pháp chuẩn độ tạo phức bằng complexon.

Phức complexonat tạo thành theo phản ứng sau :



Bảng 4.4 ghi hằng số bền của phức complexonat kim loại (để đơn giản chỉ cho thành phần phức, không ghi điện tích).

Bảng 4.4. Hằng số bền của complexonat kim loại

Kim loại	Phức	$\lg\beta$	Kim loại	Phức	$\lg\beta$
Ag^+	AgY	7,32	Mn^{2+}	MnY	13,79
Al^{3+}	AlY	16,13	Ni^{2+}	NiY	18,62
Ba^{2+}	BaY	7,76	Pb^{2+}	PbY	18,04
Bi^{3+}	BiY	28,2	Sn^{2+}	SnY	22,1
Ca^{2+}	CaY	10,7	Sr^{2+}	SrY	8,63
Cd^{2+}	CdY	16,46	Th^{4+}	ThY	23,20
Ce^{3+}	CeY	15,98	Ti^{3+}	TiY	21,3
Co^{2+}	CoY	16,31	TiO^{2+}	TiOY	17,3
Co^{3+}	CoY	36,0	V^{2+}	VY	12,7
Cu^{2+}	CuY	18,8	V^{3+}	VY	25,9
Fe^{2+}	FeY	14,33	VO^{2+}	VOY	18,77
Fe^{3+}	FeY	25,1	VO_2^+	VO_2Y	18,1
Hg^{2+}	HgY	21,8	Zn^{2+}	ZnY	16,50
Mg^{2+}	MgY	8,70	Zr^{4+}	ZrY	29,9

Trong thực tế có nhiều yếu tố tác động đến phản ứng tạo phức complexonat. Vì vậy, cần tính hằng số biểu kiến β' .

3.3.1. Giảm đồ phân bố của EDTA

EDTA có 4 chức acid với 4 hằng số phân ly:

$$\text{pk}_1 = 2,07 \quad \text{pk}_2 = 2,75$$

$$\text{pk}_3 = 6,24 \quad \text{pk}_4 = 10,34$$

Để tính hàm số F_i , ta chuyển sang dạng hằng số proton hóa.

$$\lg\beta_1 = 10,34 ; \lg\beta_2 = 16,58 ; \lg\beta_3 = 19,33 ; \lg\beta_4 = 21,4.$$

Theo phương trình (4.32), mẫu số D sẽ là:

$$D = 1 + \sum_1^4 \beta_i h^i = 1 + 10^{10,34} h + 10^{16,58} h^2 + 10^{19,33} h^3 + 10^{21,4} h^4$$

Tính phân số mol từng cấu tử ở các pH khác nhau:

$$\text{pH} = 4 \rightarrow h = 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} D_4 &= 1 + 10^{10,34} \cdot 10^{-4} + 10^{16,58} \cdot 10^{-8} + 10^{19,33} \cdot 10^{-12} + 10^{21,4} \cdot 10^{-16} \\ &= 1 + 10^{6,34} + 10^{8,58} + 10^{7,33} + 10^{5,4} \\ &= 1 + 2,19 \cdot 10^6 + 3,8 \cdot 10^8 + 2,14 \cdot 10^7 + 2,51 \cdot 10^5 \approx 4,038 \cdot 10^8 \end{aligned}$$

Từ đây :

$$F_0 = \frac{1}{D_4} = 0,248 \cdot 10^{-8}$$

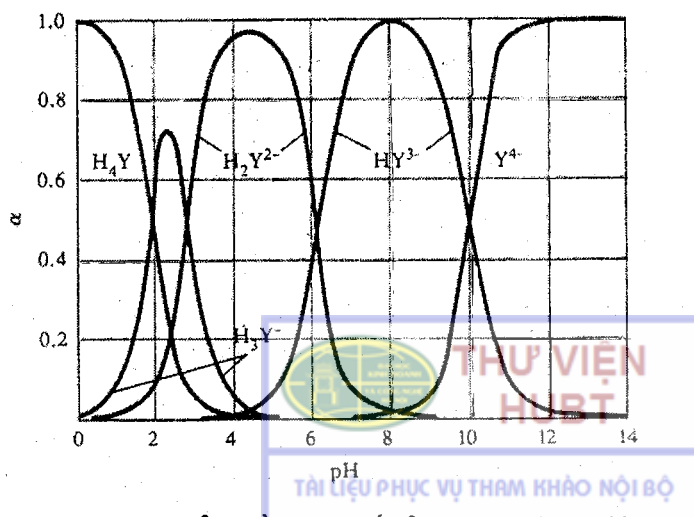
$$F_1 = \frac{2,19 \cdot 10^6}{D_4} = 0,542 \cdot 10^{-2}$$

$$F_2 = \frac{3,8 \cdot 10^8}{D_4} = 0,941$$

$$F_3 = \frac{2,14 \cdot 10^7}{D_4} = 0,53 \cdot 10^{-1}$$

$$F_4 = \frac{2,51 \cdot 10^5}{D_4} = 0,621 \cdot 10^{-3}$$

Bằng cách tính tương tự, có thể thu được giá trị F_i ở các pH khác nhau và xây dựng được giản đồ phân bố các cấu tử theo pH trong dung dịch.



Hình 4.2. Giản đồ phân bố của EDTA theo pH

3.3.2. Hằng số tạo phức biểu kiến β'

Dựa vào phương trình (4.37), ta có thể viết hằng số β' cho phức của kim loại M với EDTA:

$$\beta' = \frac{\beta}{\alpha_{M(OH)} \cdot \alpha_{Y(H)}} \quad (4.40)$$

$\alpha_{Y(H)}$ là hàm tạo phức phụ của EDTA với proton. Đó chính là mẫu số của phương trình (4.32) :

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3 + \beta_4 h^4$$

Bảng 4.5 trình bày giá trị $\lg \alpha_{Y(H)}$ phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Bảng 4.5. Sự phụ thuộc của $\lg \alpha_{Y(H)}$ vào pH dung dịch

pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$
1	17,10	4	8,6	7	3,32	10	0,46
2	13,43	5	6,46	8	2,27	11	0,07
3	10,60	6	4,66	9	1,28	12	0,00

$\alpha_{M(OH)}$ là hàm tạo phức của kim loại M với ion OH^- trong dung dịch, đánh giá tác động của pH đến sự hình thành phức complexonat.

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \delta_1 oh + \delta_2 oh^2 + \delta_3 oh^3 + \dots$$

Dựa vào trị số δ_i và pH của dung dịch có thể tính được trị số $\alpha_{M(OH)}$ của các kim loại.

Tác động của pH đến sự tạo thành phức complexonat theo 2 hướng ngược nhau. Khi pH của dung dịch tăng thì:

- Giá trị $\alpha_{Y(H)}$ giảm, tăng khả năng tạo phức của EDTA : trị số β' tăng.
- Giá trị $\alpha_{M(OH)}$ tăng theo pH, khả năng tạo phức phụ với hydroxyl càng mạnh, làm giảm hằng số cân bằng β' .

Về lý thuyết tồn tại một pH ở đó hàm β' (4.40) cực đại (tức là tổng $\lg \alpha_{M(OH)} + \lg \alpha_{L(H)}$ cực tiểu). Trong thực tế, vấn đề còn phức tạp hơn. Bản thân phức complexonat MY (phương trình 4.39) còn tạo phức phụ khác là phức hỗn hợp MYH hoặc MY(OH) có mặt trong dung dịch nước.

Ví dụ:

Tính $\lg \beta'$ của phức complexonat Fe^{2+} và Fe^{3+} ở pH 4. Cho biết các hằng số sau:

với Fe^{2+} : $\lg \beta (FeY^{2-}) = 14,3$; $\lg \beta (Fe(OH)) = 4,5$

với Fe^{3+} : $\lg \beta (FeY) = 25,1$; $\lg \beta (Fe(OH)) = 11$; $\lg \beta (Fe(OH)_2) = 21,7$

Giải:

$$pH = 4 \rightarrow h = 10^{-4} \text{ và } oh = 10^{-10}$$

với Fe^{3+} : tạo 2 phức $Fe(OH)$ và $Fe(OH)_2$ nên:

$$\alpha_{\text{Fe(OH)}} = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-10} + 10^{21,7} \cdot 10^{-20} = 16$$

Theo bảng (4.5) ở pH 4:

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8,6 \text{ nên } \lg \beta' (\text{FeY}^-) = 25,1 - \lg 16 - 8,6 = 15,3$$

với Fe^{2+} :

$$\alpha_{\text{Fe(OH)}} = 1 + 10^{4,5} \cdot 10^{-10} \approx 1.$$

Theo bảng (4.5) ở pH 4:

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8,6 \text{ nên } \lg \beta' (\text{FeY}^{2-}) = 14,3 - \lg 1 - 8,6 = 5,7$$

Như vậy ở pH = 4 thì $\Delta \lg \beta' = \lg \beta' (\text{FeY}^-) - \lg \beta' (\text{FeY}^{2-}) = 9,6$

có thể chuẩn độ phân biệt muối Fe(III) và Fe(II) bằng EDTA: Fe(III) tạo phức trước, tiếp theo là Fe(II). Vấn đề còn lại là tìm chỉ thị phát hiện điểm tương đương.

3.3.3. Phức complexonat trong đệm amon

Các kim loại kiềm thổ: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} và Ni^{2+} , Zn^{2+} thường được chuẩn độ bằng EDTA ở môi trường đệm amon. Trong trường hợp này, ta dùng phương trình (4.40) để tính β' . Ở đây có thêm phức phụ của kim loại với NH_3 .

Ví dụ: Tính $\lg \beta'$ của phức Ni – EDTA trong điều kiện sau:

- Dùng hệ đệm $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ có tỷ lệ đồng mol 0,1M.
- Nồng độ ion kim loại nhỏ hơn nhiều nồng độ đệm.
- Hằng số bền phức Ni – EDTA: $\lg \beta (\text{NiY}) = 18,6$.
- Hằng số bền phức Ni – NH_3 là:

$$\lg \beta_1 = 2,75$$

$$\lg \beta_2 = 4,95$$

$$\lg \beta_3 = 6,64$$

$$\lg \beta_4 = 7,79$$

$$\lg \beta_5 = 8,50$$

$$\lg \beta_6 = 8,49.$$

- Hằng số bền của phức Ni – OH là $\lg \beta (\text{NiOH}) = 4,6$.
- Hằng số phân ly của NH_4OH là $\text{pK}_b = 4,65$.

Giải: Dung dịch đệm đồng mol 0,1M có pH là $14 - 4,65 = 9,35$

$$\text{nhên } h = 4,47 \cdot 10^{-10} \text{ và } oh = 0,224 \cdot 10^{-4}$$

Tính $\lg \beta' (\text{NiY})$ theo công thức (4.40):

$$\lg \beta' (\text{NiY}) = \lg \beta (\text{NiY}) - \lg \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH})} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \quad (a)$$

Hãy tính giá trị từng số hạng:

$$\lg \beta (\text{NiY}) = 18,6 \quad (b)$$

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4 + \beta_5 [\text{NH}_3]^5 + \beta_6 [\text{NH}_3]^6$$

Thay 6 trị số β và $[\text{NH}_3] \approx 0,1$ ta có:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 1,49 \cdot 10^{+4} \rightarrow \lg \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 4,17.$$

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} = 1 + 10^{4,6} \cdot 0,224 \cdot 10^{-4} = 1,90.$$

Hàm phức phụ của Ni^{2+} với NH_3 và OH^- là:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH})} = \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} - 1 \approx \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)}$$

$$\lg \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH})} \cong \lg \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 4,17 \quad (\text{c})$$

Theo cách tính như đã trình bày ở điểm 3.3.2. (trang 91) ta có:

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H})} \approx 12,2 \rightarrow \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 1,09 \quad (\text{d})$$

Thay (b), (c) và (d) vào (a) ta có:

$$\lg \beta' = 18,6 - 4,17 - 1,09 = 13,34$$

3.3.4. Phản ứng tạo phức toàn lượng và hằng số β'

Ở đây cần xác định sự liên quan giữa phản ứng tạo complexonat toàn lượng (phản ứng 4.39) với hằng số biểu kiến β' .

Phản ứng tạo phức đồng mol: dung dịch EDTA và dung dịch M^{n+} đều có nồng độ bằng nhau là C. Sau khi tạo phức M – EDTA, ta có:

$$[\text{MY}^{(n-4)}] + [\text{M}^{n+}] = C \quad (\text{a})$$

$$[\text{MY}^{(n-4)}] + [\text{Y}'] = C \quad (\text{b})$$

$[\text{Y}']$ là tổng nồng độ EDTA không tham gia vào phức MY.

$$\text{Từ (a) và (b) ta có: } [\text{M}^{n+}] = [\text{Y}'] \quad (\text{c})$$

Chấp nhận sai số 0,1%, tức là có 99,9% kim loại đã tạo phức với EDTA, tức là:

$$[\text{M}^{n+}] = [\text{Y}'] = \frac{0,1}{100} \cdot C = 10^{-3} C \quad (\text{d})$$

Thay (c) và (d) vào biểu thức của hằng số β' :

$$\beta' = \frac{[\text{MY}^{(n-4)}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}']} = \frac{10^6}{(10^{-3} C)^2} = \frac{10^6}{C}$$

Thông thường khi chuẩn độ $C \approx 10^{-2}$ vì vậy:

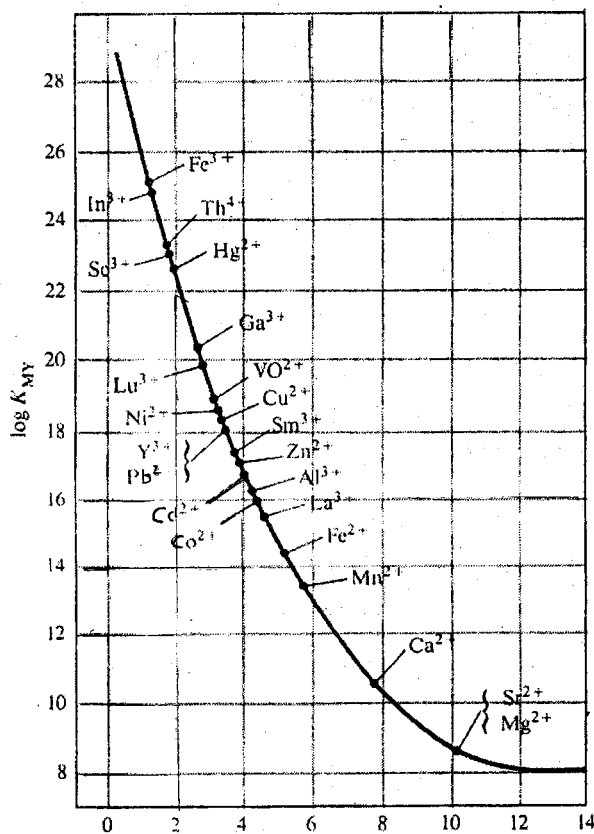
$$\beta' = \frac{10^6}{10^{-2}} = 10^8$$

Với một kim loại đã cho, ta sẽ tìm được một giá trị $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ – từ đó là pH dung dịch - để hằng số $\beta' \geq 10^8$. Hình 4.3 cho ta pH tối thiểu để phản ứng tạo

phức toàn lượng (sai số $\leq 0,1\%$) của một số ion kim loại trong điều kiện không có cạnh tranh tạo phức.

Từ hình 4.3 ta thấy:

- Kim loại kiềm thổ cần môi trường kiềm nhẹ ($\text{pH } 9 \div 10$)
- Phần lớn các ion kim loại cần môi trường acid nhẹ ($\text{pH } 3 \div 6$)
- Một số ít ion kim loại như Fe^{3+} , In^{3+} có thể tạo phức với EDTA ngay ở môi trường acid mạnh.



Hình 4.3. pH tối thiểu cho phản ứng tạo phức toàn lượng của một số ion kim loại với EDTA.

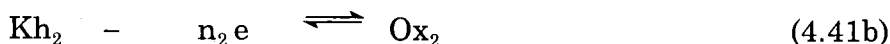
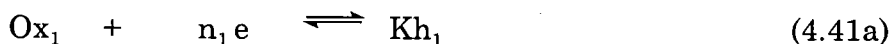
4. CÂN BẰNG OXY HÓA KHỬ

4.1. Định nghĩa

4.1.1. Cặp oxy hóa khử

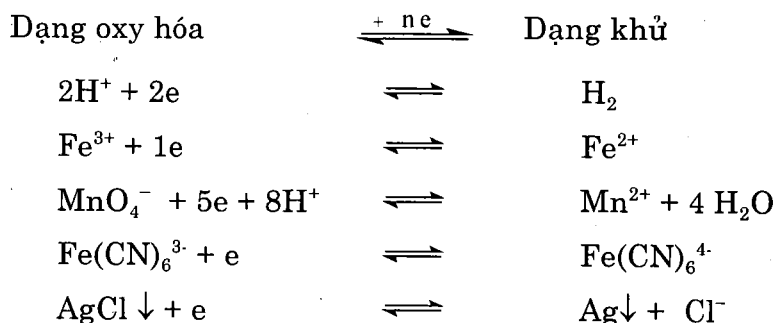
Chất oxy hóa là chất có khả năng nhận electron; chất khử ngược lại có khả năng cho electron.

Một chất oxy hóa sau khi nhận electron sẽ trở thành chất khử. Chất oxy hóa và chất khử tạo thành cặp oxy hóa khử liên hợp.



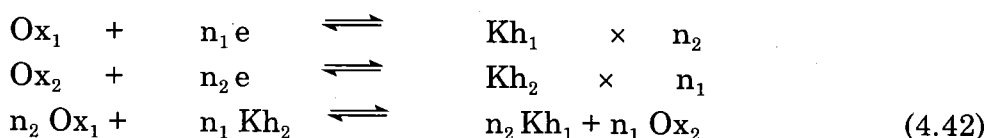
Ở đây ta có 2 cặp oxy hóa khử liên hợp: ox_1/kh_1 và ox_2/kh_2 .

Ví dụ:



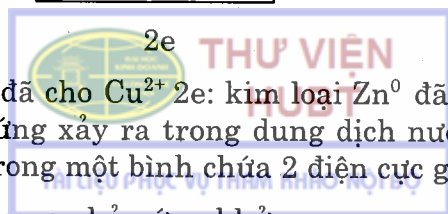
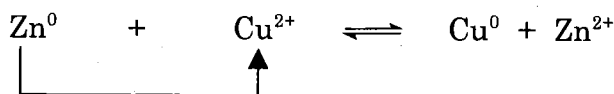
Bản thân electron không tồn tại tự do trong dung dịch, cho nên một chất chỉ thể hiện tính oxy hóa (hoặc khử) khi có mặt của chất khử (hoặc chất oxy hoá) cho (hoặc nhận) electron của nó.

4.1.2. Phản ứng oxy hóa khử: đó là phản ứng cho nhận electron giữa chất khử và chất oxy hoá.



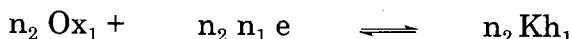
Ví dụ:

Khi nhúng một thanh kim loại Zn^0 vào dung dịch đồng sulfat sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa khử sau:

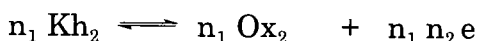


Ở đây Zn^0 đã cho Cu^{2+} $2e$: kim loại Zn^0 đã khử Cu^{2+} hoặc ion Cu^{2+} đã oxy hóa Zn^0 . Phản ứng xảy ra trong dung dịch nước. Tuy nhiên có thể thực hiện phản ứng này trong một bình chứa 2 điện cực giữa chúng có màng ngăn:

– Ở catod xảy ra phản ứng khử:



– Ở anod xảy ra phản ứng oxy hóa:

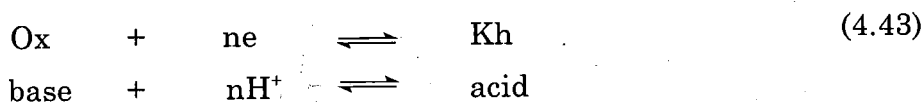


Có n_1 n_2 electron chuyển từ anod sang catod. Phản ứng điện hóa có cân bằng như phản ứng oxy hóa khử:



4.2. Thế oxy hóa khử

Một chất càng dễ cho electron thì tính khử càng mạnh, và dạng liên hợp của nó có tính oxy hóa càng yếu. Ngược lại, một chất càng dễ nhận electron thì tính oxy hóa càng mạnh, và dạng liên hợp của nó có tính khử càng yếu. Đặc điểm này tương tự như ở cặp acid – base:



Có thể viết hằng số cân bằng của một cặp oxy hóa khử:

$$K_r = \frac{a_{Kh}}{a_{ox} \cdot a_e^n} \quad (4.44)$$

Ở đây a_e là hoạt độ của electron. Từ đây:

$$pe = -\lg a_e = \frac{1}{n} \lg K_r + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Kh}} \quad (4.45)$$

Trị số pe càng lớn, hoạt độ electron càng giảm, tính oxy hóa càng mạnh. Thang pe được dùng để đánh giá sức oxy hóa khử, tương tự thang pH để đánh giá sức acid base của hệ.

Để so sánh sức oxy hóa khử người ta thường dùng thế oxy hóa khử. Thế này được xác định theo phương trình Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \quad (4.46)$$

Trong đó:

E : thế oxy hóa khử của cặp ox/ kh (von)

R : hằng số khí (8,331 Jun),

F : số Faraday (96 500 C),

T : nhiệt độ tuyệt đối ($^{\circ}\text{K}$),

a_{ox} và a_{kh} : hoạt độ của dạng oxy hóa và dạng khử của hệ liên hợp,

E_0 : thế oxy hóa khử chuẩn (đó là giá trị của E khi $a_{ox} = a_{kh}$)

n : số electron trong bán phản ứng.

Nếu đưa các trị số vào phương trình, chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì phương trình Nernst ở 25°C có dạng :



$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \quad (4.47)$$

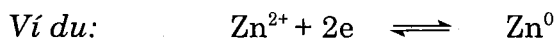
Từ các phương trình (4.44) → (4.47) có thể rút ra:

$$E = 0,059 \text{ pe.}$$

$$E_0 = 0,059 \text{ pe}_0 \quad (\text{trị số } \text{pe}_0 = \lg K_r / n).$$

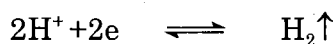
Như vậy đánh giá sức oxy hóa khử của hệ liên hợp thông qua thế E hoặc trị số pe có giá trị như nhau. Từ E có thể chuyển sang pe và ngược lại.

- Khi tính toán thế oxy hóa khử cần lưu ý một số điểm sau đây:
 - Trong trường hợp dung dịch loãng, người ta thường chấp nhận $f \approx 1$, cho nên thay hoạt độ bằng nồng độ cân bằng trong phương trình Nernst để tính thế E.
 - Trong phản ứng, nếu dạng oxy hóa hoặc dạng khử là chất rắn không hòa tan vào dung dịch thì hoạt độ của nó coi như bằng đơn vị.



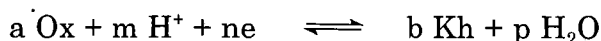
$$E = E_{0, \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

* Bán phản ứng có sự tham gia hoặc tạo thành các khí thoát ra khỏi dung dịch thì nồng độ được thay bằng áp suất riêng phần của chất đó.



$$E = E_{0, 2\text{H}^+ / \text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}}$$

* Trong các bán phản ứng phức tạp có nhiều cấu tử tham gia, cần đưa chúng vào trong phương trình Nernst.

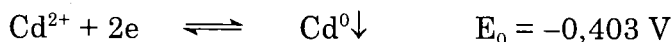


$$E = E_{0, \text{ox} / \text{kh}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{kh}]^b}$$

Nước là dung môi, coi là hằng số không đưa vào trong phương trình.

- Sau đây là một vài ví dụ minh họa cách tính thế điện cực và các đại lượng trong phương trình Nernst.

Ví dụ 1: Tính thế oxy hóa khử của bán phản ứng

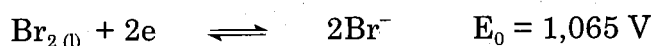


khí nồng độ của Cd^{2+} là 0,0100 M

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg [Cd^{2+}]$$

$$E = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0100 = -0,462V$$

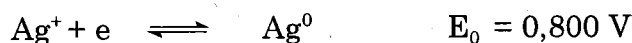
Ví dụ 2: Tính thế của điện cực platin khi nhúng điện cực này vào dung dịch KBr 0,0100M bão hoà Brom:



Dung dịch bão hoà hơi Brom nên chấp nhận hoạt độ bằng đơn vị.

$$E = 1,065 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Br^-]^2} = 1,183V$$

Ví dụ 3: Một sợi dây bạc được nhúng vào trong dung dịch $AgNO_3$. Thế điện cực đo được là 0,682 V. Tính nồng độ của Ag^+ trong dung dịch biết



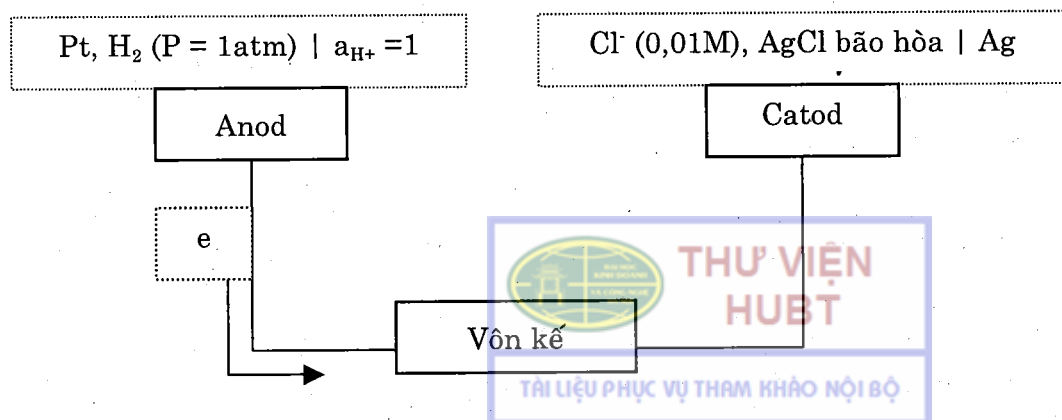
$$E = E_0 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

Thay số vào ta có $0,680 = 0,800 + 0,059 \lg [Ag^+]$

$$[Ag^+] = 1,00.10^{-2} M/l.$$

4.2.1. Đo thế oxy hóa khử E

Cho đến nay chưa có phương pháp xác định giá trị tuyệt đối thế E của một cặp Ox/Kh liên hợp, mà chỉ có thể xác định sự chênh lệch thế thông qua mạch điện hóa. Ví dụ mạch galvanic sau:

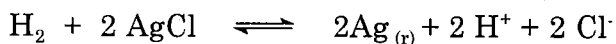


Hình 4.4. Sơ đồ một mạch galvanic

Khi dòng I qua mạch (từ catod → anod) đo được hiệu ΔE giữa thế catod (E_c) và thế anod (E_a):

$$\Delta E = E_c - E_a \quad (4.48)$$

Phản ứng điện hóa tổng cộng là:



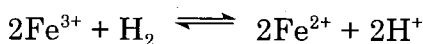
- Người ta chọn thế của cặp oxy hóa khử $2H^+/H_2$ làm chuẩn và chấp nhận $E = 0$, ở điều kiện áp suất riêng phần khí hydro $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ và hoạt độ $a_{H^+} = 1$:

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \quad E = E_0 + 0,059 \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} = 0(V)$$

Với chuẩn nhiệt động này, người ta đo E (tức là đo ΔE của mạch điện hóa) của các cặp ox/ kh liên hợp khác.

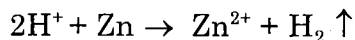
- Những cặp ox/kh có thể mang dấu “+” chỉ rằng thế của cặp này lớn hơn thế của cặp $2H^+/H_2$. Trong phản ứng, khí H_2 sẽ khử dạng oxy hóa của cặp đó.

Ví dụ: Cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} có $E_0 = 0,77V$ cho nên:



- Những cặp ox/kh có thể mang dấu “-” thì dạng khử của cặp này sẽ phản ứng với ion H^+ .

Ví dụ: Cặp Zn^{2+}/Zn^0 có $E_0 = -0,76 V$ nên:

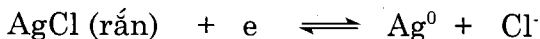


Việc đo thế bằng thực nghiệm không phải lúc nào cũng thực hiện được. Vì vậy, người ta còn dựa vào phương pháp tính toán nhiệt động học để xác định E_0 .

Trong thực tế, do tính ổn định và an toàn người ta dùng 2 loại điện cực so sánh để đo thế ox/kh thay cho điện cực hydro chuẩn.

- Điện cực bạc clorid bão hòa:

$Ag | AgCl, KCl \text{ bão hòa}$



$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{1}{[Cl^-]}$$

có $E = 0,199 V$ ở $25^\circ C$.

- Điện cực calomel bão hòa :

$Hg | Hg_2Cl_2, KCl \text{ bão hòa}$



$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

có $E = 0,2444 V$ ở $25^\circ C$.

4.2.2. Thang thế oxy hóa khử tiêu chuẩn

Bảng 4.6. Thang thế oxy hóa khử tiêu chuẩn

	Hệ ox + ne $\rightleftharpoons$ Kh	Cặp ox/Kh	E _o (V)	
	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	$F_2/ 2F^-$	2,87	
	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons 2Co^{2+}$	Co^{3+}/ Co^{2+}	1,82	
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	H_2O_2/ H_2O	1,77	
	$2ClOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$	$2ClOH/ Cl_2$	1,59	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	MnO_4^-/ Mn^{2+}	1,51	
	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	$Cl_2/ 2Cl^-$	1,36	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}/ 2Cr^{3+}$	1,33	
	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	O_2/ H_2O	1,23	
	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	$Br_2/ 2Br^-$	1,07	
	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Fe^{3+}/ Fe^{2+}	0,77	
	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	O_2/ H_2O_2	0,68	
	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu^0$	Cu^+/ Cu^0	0,52	
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	Cu^{2+}/ Cu^+	0,17	
	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}/ 2S_2O_3^{2-}$	0,08	
	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	$2H^+/ H_2$	0	
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb^0$	Pb^{2+}/ Pb^0	-0,13	
	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni^0$	Ni^{2+}/ Ni^0	-0,25	
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe^0$	Fe^{2+}/ Fe^0	-0,44	
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	$2CO_2/ H_2C_2O_4$	-0,49	
	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn^0$	Zn^{2+}/ Zn^0	-0,76	
	$H_2 + 2e \rightleftharpoons 2H^-$	$H_2/ 2H^-$	-2,25	
	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg^0$	Mg^{2+}/ Mg^0	-2,34	
	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na^0$	Na^+/ Na^0	-2,71	

Cường độ oxy hóa ↑

↓ Cường độ khử

Dựa vào thế chuẩn E_o, người ta thiết lập thang thế ox/kh trong dung môi là nước, thường ở pH = 0 (bảng 4.6). Từ thang này có thể rút ra:

- Chất oxy hóa mạnh nhất có thể cao nhất, còn chất khử mạnh nhất có thể thấp nhất.
- Những chất nằm ở giữa thang có thể là chất oxy hóa trong hệ này và chất khử trong hệ khác.

Ví dụ: Cặp $I_2/ 2I^-$ có E_o = 0,54V

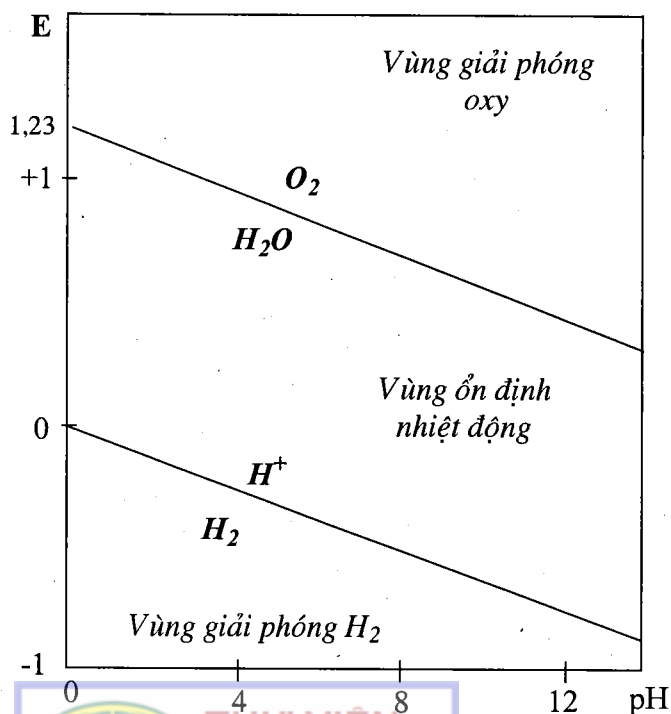
Dạng I⁻ có thể phản ứng với dạng oxy hóa của cặp có thế cao hơn 0,54V như: Br₂ (Br₂/ 2Br⁻ có E₀ = 1,07 V) hoặc Fe³⁺. Ngược lại, I₂ có thể oxy hóa dạng khử của cặp có thế nhỏ hơn 0,54V.

Thang thế ox/kh bị giới hạn bởi thế 2 cặp ox/kh của nước: 2H⁺/H₂ và O₂/H₂O.

$$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad E = 0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (4.49)$$

$$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad E = 1,23 + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (4.50)$$

Đứng về mặt nhiệt động học: những chất khử có thế thấp hơn thế của cặp 2H⁺/ H₂ (thế mang dấu "-") cần khử H₂O để tạo ra cặp khác bền vững. Mặt khác, những chất oxy hóa có thế cao hơn thế của cặp O₂/ H₂O (lớn hơn 1,23V) cần oxy hóa nước để tạo ra cặp khác bền vững. Những cặp ox/Kh có thế từ 0 ÷ 1,23V bền vững trong nước (Hình 4.5).



Hình 4.5. Sự thay đổi E₀' theo pH của 2 cặp 2H⁺/ H₂ và O₂/ H₂O

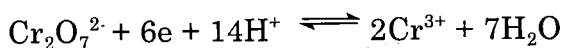
4.3. Các yếu tố ảnh hưởng - Thế biểu kiến

Trong dung dịch, dạng oxy hóa và dạng khử có thể tham gia vào các phản ứng khác nhau như: phản ứng acid-base, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa. Trong những điều kiện cụ thể người ta dùng đại lượng thế oxy hóa khử biểu kiến để đặc trưng cho cường độ của cặp và xét chiều phản ứng.

4.3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Khi ion H^+ tham gia vào quá trình oxy hóa khử thì thế oxy hóa khử phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các giá trị thế oxy hóa khử chuẩn E_0 ghi trong các tài liệu là thế chuẩn được xác định khi hoạt độ của ion H^+ bằng 1, pH = 0. Từ giá trị E_0 này có thể tính được thế chuẩn ở các pH khác nhau. Đó là thế oxy hóa khử chuẩn biểu kiến E'_0 .

Ví dụ 1: Đối với bán phản ứng;



$$E = E_{0, Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

nếu $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1$ thì

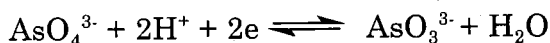
$$E'_0 = E_0 + (0,059/6) \lg [H^+]^{14}$$

$$E'_0 = E_0 - 0,14pH.$$

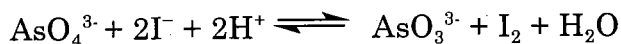
Như vậy, khi tăng pH thế E'_0 giảm, tính oxy hóa của cặp $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ giảm và ngược lại.

Ví dụ 2: Tính thế oxy hóa khử của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} trong môi trường $NaHCO_3$ có pH = 8 biết thế chuẩn $E_0 = +0,57$ V (ở pH = 0).

Với cặp này ta có :



Ở pH = 0, AsO_4^{3-} phản ứng được với I^- :



Thế của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} phụ thuộc vào pH:

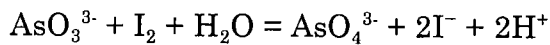
$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \left(\lg [H^+]^2 + \lg \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} \right)$$

$$\rightarrow E'_0 = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg [H^+]^2$$

$$\text{Ở pH} = 8 \text{ thì } E'_0 = 0,57 + \frac{0,059}{2} (-8.2) = +0,11V$$

Như vậy khi pH càng tăng thì thế chuẩn biểu kiến càng giảm, nghĩa là khả năng khử của dạng AsO_3^{3-} càng tăng. Chính vì vậy, ở môi trường pH = 8 ion AsO_3^{3-} có thể khử được iod, phản ứng có chiều ngược lại với phản ứng ở pH = 0:



Cần lưu ý rằng trong nhiều phản ứng không có sự tham gia trực tiếp của ion H^+ hoặc OH^- nên chúng không được đưa vào phương trình Nernst. Nhưng dạng oxy hóa và (hoặc) dạng khử của cặp có thể là các base yếu và (hoặc) acid yếu, nên nồng độ cân bằng của chúng trong dung dịch lại phụ thuộc vào pH. Chính vì vậy thế của cặp lại thay đổi theo pH của dung dịch.

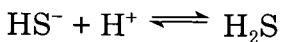
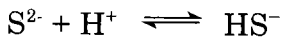
Ví dụ 3: Tính thế oxy hóa khử của dung dịch Na_2S nồng độ C_T :

Trong dung dịch S^{2-} là chất khử, với bán phản ứng:



thì $E = E_0 + (0,059/2) \lg (1/[\text{S}^{2-}])$

Trong dung dịch S^{2-} lại có phản ứng với H^+



Nếu trong môi trường càng nhiều H^+ thì nồng độ ion S^{2-} càng ít, khả năng khử của ion S^{2-} càng giảm. Có thể viết giá trị hàm F_0 cho ion S^{2-} :

$$F_0 = \frac{1}{1 + K_1 h + K_1 K_2 h^2} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_T}$$

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]} = 0,833 \cdot 10^{15} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+][\text{HS}^-]} = 0,175 \cdot 10^8$$

Cho nên: $[\text{S}^{2-}] = F_0 \cdot C_T$, đưa trị số này vào phương trình Nernst:

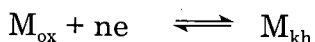
$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{C_T \cdot F_0}$$

$$E = E_0 - \underbrace{\frac{0,059}{2} \lg F_0}_{E'_0} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{C_T}$$

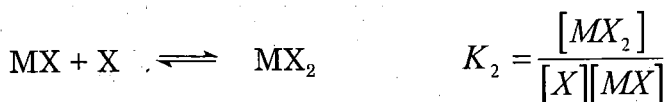
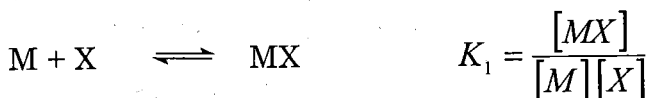
4.3.2. Ảnh hưởng của sự tạo phức

Các dạng oxy hóa và dạng khử của cặp có thể tạo phức với một phối tử X nào đó trong dung dịch. Kết quả là nồng độ của các dạng này giảm, đưa đến thế oxy hóa khử thay đổi.

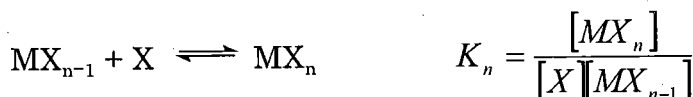
Ta khảo sát trường hợp tổng quát cho một cặp oxy hóa khử:



Giả sử dạng oxy hóa M^{m+} tạo phức với phối tử X có mặt trong dung dịch.



.....



$$\text{với } \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[MX_n]}{[M][X]^n}$$

Để đơn giản, không ghi điện tích của phối tử và của ion trung tâm.

Phân số mol F_0 cho ion kim loại tự do:

$$F_0 = \frac{[M]}{C_{T,M}} = \frac{1}{1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_n[X]^n}$$

Thay các giá trị vào phương trình Nernst

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M_{ox}]}{[M_{kh}]}$$

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{T,M} \cdot F_0}{[M_{kh}]}$$

$$E = E_o + \underbrace{\frac{0,059}{n} \lg F_0}_{E'_o} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{T,M}}{[M_{kh}]}$$

E'_o : thế oxy hoá khử chuẩn biểu kiến

Nếu phức càng bền và nồng độ phối tử càng lớn thì giá trị F_0 càng bé, E'_o càng nhỏ so với E_o . Điều đó có nghĩa là dạng M_{ox} có tính oxy hóa càng yếu, còn dạng M_{kh} có tính khử càng mạnh.

Ví dụ: Tính thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong hai trường hợp:

a. Khi tỷ số $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 10^3$

b. Khi thêm một lượng NaF vào dung dịch trên để nồng độ $[F^-] = 10^{-2}M$.

Cho biết: $E_{0, Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$;

hằng số bền của phức FeF_3 là: $\lg \beta_1 = 5,2$; $\lg \beta_2 = 9,2$; $\lg \beta_3 = 12,0$.

Giải:

a. Khi chưa thêm NaF thì :

$$E = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,947 \text{ V}$$

b. Khi thêm NaF để có $[F^-] = 10^{-2} \text{ M}$ thì:

Thay $[L] = [F^-] = 10^{-2}$ trong phương trình (4.35) ta có:

$$\alpha_{Fe^{3+}(F^-)} = 1 + 10^{5,2} \cdot 10^{-2} + 10^{9,2} \cdot 10^{-4} + 10^{12} \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^6$$

$$\text{nên: } E = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 + 0,059 \lg 1,16 \cdot 10^6 = 0,589 \text{ V}$$

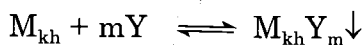
Như vậy do có mặt của F^- trong dung dịch, phức FeF_3 tạo thành làm thế oxy hóa khử của hệ giảm từ 0,947 V xuống còn 0,589 V. Khả năng oxy hóa của Fe^{3+} do vậy bị giảm đi, còn khả năng khử của Fe^{2+} thì ngược lại, được tăng lên.

Nếu trường hợp phối tử X tạo phức với cả hai dạng M_{ox} và M_{kh} , tùy theo độ bền của các phức tạo thành mà thế oxy hóa khử của cặp sẽ tăng lên hoặc giảm đi.

4.3.3. Ảnh hưởng của sự tạo thành kết tủa

Tương tự như trường hợp tạo phức, dạng oxy hóa M_{ox} hoặc dạng khử M_{kh} tạo thành hợp chất ít tan với một chất Y nào đó. Kết quả là nồng độ của M_{ox} hoặc M_{kh} giảm, kéo theo sự thay đổi thế điện cực của cặp .

Giả sử dạng M_{kh} tạo kết tủa với Y:



với hằng số $T = [M_{kh}][Y]^m$. Từ đây ta có:

$$[M_{kh}] = \frac{T}{[Y]^m}$$

$$E = E_{o, M_{ox}/M_{kh}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M_{ox}]}{[M_{kh}]}$$

$$E = E_{o, M_{ox}/M_{kh}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M_{ox}][Y]^m}{T}$$

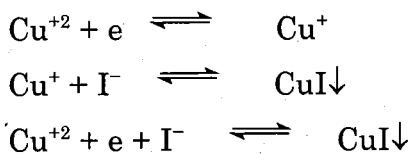
$$E = E_{o, M_{ox}/M_{kh}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{T}{[Y]^m} + \frac{0,059}{n} \lg [M_{ox}]$$

E'_o : thế oxy hóa khử chuẩn biểu kiến

Như vậy nếu dạng khử của cặp tạo hợp chất ít tan thì khi kết tủa có T càng nhỏ, nồng độ thuốc thử Y càng lớn thì thế oxy hóa khử càng tăng. Nếu kết tủa xảy ra với dạng oxy hóa M_{ox} thì dễ dàng suy ra thế oxy hóa của cặp sẽ giảm đi, tính khử của hệ tăng lên.

Ví dụ: Tính thế chuẩn biểu kiến của cặp Cu^{2+}/Cu^+ khi thêm ion I^- tạo kết tủa CuI với $T = 10^{-12}$. Biết $E_{o, Cu^{2+}/Cu^+} = 0,17$, nồng độ $[I^-] = 1 \text{ M/l}$.

Hai bán phản ứng:



Phản ứng oxy hóa khử: khi không có kết tủa CuI thì thế oxy hóa khử của hệ là:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Khi có I⁻ kết tủa tạo thành và $[\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 10^{-12} \rightarrow [\text{Cu}^+] = 10^{-12}$

nên: $E'_0 = E_0 - 0,059 \lg (10^{-12} / 1) = 0,86 \text{ V}$

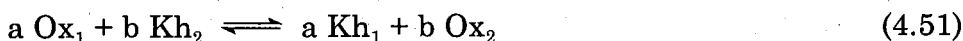
Sự có mặt của I⁻ tạo kết tủa CuI làm cho khả năng oxy hóa của Cu²⁺ tăng lên nhiều: Thế E₀ từ 0,17V tăng lên 0,82V.

4.3.4. Kết luận

Thế oxy hóa khử của hệ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như: pH của dung dịch, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa... Tất cả những yếu tố đó trực tiếp hoặc gián tiếp làm thay đổi nồng độ của dạng oxy hóa và (hoặc) dạng khử thuộc hệ liên hợp dẫn đến thay đổi thế ox/kh. Đánh giá những tác động này thông qua trị số thế biểu kiến E'₀ giúp ta xem xét chiều phản ứng và mức độ hoàn toàn của phản ứng oxy hóa khử.

4.4. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa khử

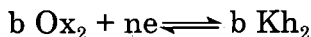
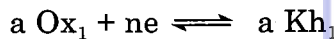
Giả sử ta có phản ứng oxy hóa khử:



Hằng số cân bằng của phản ứng là:

$$K = \frac{[\text{kh}_1]^a [\text{ox}_2]^b}{[\text{ox}_1]^a [\text{kh}_2]^b} \quad (4.52)$$

với 2 bán phản ứng sau:



Thế cân bằng cho cả hai cặp:

$$E_1 = E_{0,1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}_1]^a}{[\text{kh}_1]^a}$$

$$E_2 = E_{0,2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}_2]^b}{[\text{kh}_2]^b}$$



Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì $E_1 = E_2$ cho nên:

$$E_{0,1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox_1]^a}{[kh_1]^a} = E_{0,2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox_2]^b}{[kh_2]^b}$$

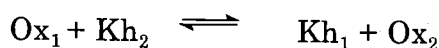
$$E_{0,1} - E_{0,2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[kh_1]^a [ox_2]^b}{[ox_1]^a [kh_2]^b}$$

Biểu thức sau lg chính là hằng số K (4.52) nên:

$$\lg K = \frac{n(E_{0,1} - E_{0,2})}{0,059} \quad (4.53)$$

Như vậy khi hiệu số $\Delta E_0 = E_{0,1} - E_{0,2}$ càng lớn thì hằng số cân bằng K càng lớn, phản ứng diễn ra càng hoàn toàn. Ta có thể tính được giá trị ΔE_0 tối thiểu để phản ứng xảy ra toàn lượng (với sai số 0,1%).

Ví dụ: Tính ΔE_0 cần thiết để phản ứng xảy ra toàn lượng với hệ có $n = 1$ (cho nhận 1e).



$$K = \frac{[kh_1][ox_2]}{[ox_1][kh_2]}$$

$$K_{\min} = \frac{1000.1000}{1.1} = 10^6$$

$$\lg K = \frac{\Delta E_0}{0,059} = 6 \rightarrow \Delta E_0 = 0,354 \text{ V}$$

Nếu số electron cho nhận là hai trở lên thì hiệu điện thế ΔE_0 còn nhỏ hơn (bảng 4.7).

Bảng 4.7. Hiệu ΔE_0 cần thiết để phản ứng xảy ra toàn lượng

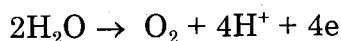
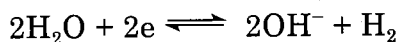
n		$\Delta E_0 = E_{0,1} - E_{0,2} \text{ (V)}$
cho cặp ox_1 / kh_1	cho cặp ox_2 / kh_2	
1	1	0,354
1	2	0,2655
2	2	0,177
2	3	0,1475

Từ công thức 4.53 ta thấy hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa khử không phụ thuộc vào nồng độ các chất mà chỉ phụ thuộc vào thế oxy hóa khử chuẩn E_0 . Hai cặp có E_0 càng khác nhau phản ứng càng toàn lượng.

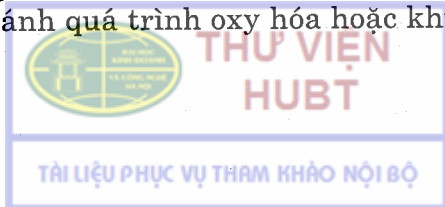
4.5. Đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử

Trong phản ứng acid-base có quá trình cho nhận proton, tạo ra cặp acid-base liên hợp: $\text{base} + \text{H} \rightleftharpoons \text{acid}$. Một cách tương tự, dạng oxy hóa nhận electron biến thành dạng khử, tạo ra cặp oxy hóa khử liên hợp. Tuy vậy hai phản ứng này có những điểm khác nhau:

- Trước hết, như đã trình bày ở trên, phản ứng oxy hóa khử tức là quá trình cho, nhận electron có thể thực hiện trong các dung dịch riêng rẽ. Còn quá trình chuyển proton từ acid sang base chỉ được thực hiện trực tiếp trong một dung dịch, proton không thể chuyển từ chất cho sang chất nhận thông qua một dây dẫn như electron trong phản ứng oxy hóa khử.
- Thứ hai, sự khác nhau về tốc độ phản ứng. Phản ứng acid- base thường xảy ra nhanh, thường là tức thời. Phản ứng oxy hóa thường chậm. Các phương pháp chuẩn độ dựa vào phản ứng này thường đòi hỏi tăng nhiệt độ, thêm xúc tác hoặc cho thừa thuốc thử rồi chuẩn độ ngược. Lý do là phản ứng oxy hóa khử xảy ra qua nhiều giai đoạn. Quá trình chuyển electron là một trong chuỗi các giai đoạn (phá vỡ liên kết, proton hoá, sắp xếp lại các phân tử...)
- Thứ ba, hiệu thế chuẩn của hai cặp liên hợp chỉ cho ta biết khả năng phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra hay không còn phụ thuộc vào nhiều điều kiện khác. Ví dụ, ở nhiệt độ thường cặp $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ không phản ứng với cặp $\text{O}_2 + 4\text{H}^+$, mặc dầu trị số ΔE của chúng đến 1,23 V. Trong khi đó, ở nhiệt độ thường oxy dễ oxy hóa ion Fe^{2+} , tuy hiệu của hai thế chuẩn $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ chỉ là 0,46 V.
- Cuối cùng, sự khác nhau liên quan đến dung môi nước. Phản ứng acid-base có sự tham gia của nước. Bản thân nước nói riêng và phân tử dung môi nói chung là sản phẩm của phản ứng acid- base, có thể cho hoặc nhận proton. Trong phản ứng oxy hóa khử, nếu phân tử nước tham gia vào phản ứng:



sẽ giải phóng ra khí H_2 và O_2 thoát ra khỏi dung dịch. Cho nên trong các phản ứng này người ta tìm cách tránh quá trình oxy hóa hoặc khử nước.



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

4.1. Phân biệt hoạt độ và hệ số hoạt độ.

4.2. Phân biệt hằng số cân bằng nhiệt động học K và hằng số cân bằng nồng độ K_c .

- 4.3. Cặp ion A^+B^- và phân tử chất tan AB có gì khác nhau không?
- 4.4. Giải thích thuyết liên hợp Bjerrum. Tác động của dung môi lên quá trình liên hợp ion.
- 4.5. Giải thích sự tương đồng trong biểu thức hằng số cân bằng của phản ứng acid - base, oxy hóa khử, tạo phức và kết tủa.
- 4.6. Một dung dịch nước có HNO_2 0,120M và NaCl 0,050M hòa tan. Hãy dùng hoạt độ tính toán pH của dung dịch này, biết hằng số K của HNO_2 là $5 \cdot 10^{-4}$.
- 4.7. Một chất AB hòa tan trong nước có hằng số liên hợp K_a là 10^5 . Hãy tính tỷ lệ % có mặt trong nước ở dạng không phân ly ứng với 3 nồng độ $10^{-1}M$, $10^{-3}M$ và $10^{-6}M$ (bỏ qua hệ số hoạt độ f).
- 4.8. Một chất XY phân ly trong nước dưới dạng hydrat hóa X^+ và Y^- . Ở nồng độ 12mM, tỷ lệ dạng phân ly là 19%. Hãy tính (bỏ qua hệ số f):
- Hằng số phân ly K_d của XY.
 - Ở nồng độ nào sẽ có một nửa ở dạng phân tử XY.
 - Ở nồng độ 1M dạng phân tử chiếm bao nhiêu %.
- 4.9. Hòa tan KCl trong acetonitril và trong acid acetic khan nồng độ 0,10M. Hằng số liên hợp ion lgK_a tương ứng là 1,2 và 6,9. Tính tỷ lệ % cặp ion trong dung môi. Giải thích kết quả thu được.

Cân bằng acid - base

- 4.10. Tính pH của dung dịch các chất có nồng độ 0,060M:
- | | |
|-----------------|------------------|
| a. Hydrosulfid | c. Natri sulfid |
| b. Acid malonic | d. Ethylendiamin |
- 4.11. Tính pH của dung dịch các chất có nồng độ 0,040M:
- a. Natri hydrosulfid
 - b. Natri hydrooxalat
 - c. Natri sulfid
 - d. Ethylendiamin hydroclorid ($NH_2C_2H_4NH_3Cl$)
- 4.12. Tính pH của dung dịch có hai chất hòa tan:
- a. HCl 0,010M và acid picric 0,020M
 - b. HCl 0,010M và acid benzoic 0,020M
 - c. NaOH 0,010M và Na_2CO_3 0,10M
 - d. NaOH 0,010M và NH_3 0,10M.

4.13. Tính pH của dung dịch có hai chất hòa tan:

- a. H_3AsO_4 0,050M và NaH_2AsO_4 0,020M
- b. NaH_2AsO_4 0,030M và Na_2HAsO_4 0,050M
- c. Na_2CO_3 0,060M và NaHCO_3 0,030M
- d. H_3PO_4 0,040M và NaH_2PO_4 0,02 M.
- e. NaHSO_4 0,05 M và Na_2SO_4 0,040 M (H_2SO_4 có $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

4.14. Tính pH của dung dịch khi trộn 50,0 ml dung dịch NaH_2PO_4 0,20M với:

- a. 50,0 ml dung dịch HCl 0,120M.
- b. 50,0 ml dung dịch NaOH 0,120M.

4.15. Mô tả cách điều chế 1,00 lít dung dịch có pH 9,60 từ dung dịch Na_2CO_3 0,30M và HCl 0,20M.

4.16. Cần thêm bao nhiêu gam $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào 400,0 ml dung dịch H_3PO_4 0,200M để có pH 7,30.

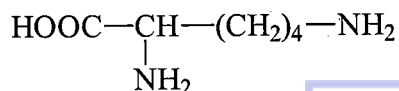
4.17. Người ta điều chế 4 dung dịch bằng cách hòa tan vào 100 ml nước:

- Dung dịch A: 0,10 mol lysin và 0,20 mol HCl ,
- Dung dịch B: 0,10 mol lysin và 0,10 mol HCl ,
- Dung dịch C: 0,10 mol lysin,
- Dung dịch D: 0,10 mol lysin và 0,20 mol NaOH .

Anh (chị) hãy:

- Vẽ sơ đồ chỉ rõ thành phần các tiểu phân theo pH dung dịch.
- Tính pH của 4 dung dịch trên (bỏ qua hệ số hoạt độ).
- Tính pH của dung dịch hỗn hợp (đồng lượng): A + D và A + C.

Cho biết công thức lysin và hằng số K:



$$\text{p}k_1 = 2,2$$

$$\text{p}k_2 = 8,9$$

$$\text{p}k_3 = 10,5.$$

4.18. Hãy tính giá trị F_i cho các tiểu phân có mặt trong dung dịch nước ở 3 trị số pH là 2, 6 và 10 cho:

- a. Dung dịch acid o. phtalic ($k_1 = 1,12 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 3,91 \cdot 10^{-6}$)
- b. Dung dịch acid phosphoreux ($k_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$)

***4.19.** Nước chanh là một dung dịch của acid citric có khí CO_2 và saccharose hòa tan. Để điều chế 1 lít nước chanh cần 100 ml nước

ép chanh quả, 150g saccharose và nước khoáng có CO_2 . Tính pH của nước chanh, biết:

- Nước ép chanh quả có nồng độ acid citric 0,120M;
- CO_2 hòa tan trong nước khoáng 25mM;
- Hằng số của acid citric: $\text{p}k_1 = 3,1$; $\text{p}k_2 = 5,9$; $\text{p}k_3 = 6,4$.
và của H_2CO_3 : $\text{p}K'_1 = 2,2$; $\text{p}K'_2 = 10,3$.

***4.20.** Máu có pH $\approx 7,4$. Hai thành phần chính ổn định pH của máu là ion HCO_3^- và CO_2 . Người ta đo pH và CO_2 hòa tan trong máu của 3 bệnh nhân:

Bệnh nhân	A	B	C
pH máu	7,35	7,20	7,52
$\text{CO}_{2, \text{htan}}$ (mM)	1,40	1,20	1,30

Tính nồng độ CO_2 toàn phần (nằm trong cả dạng phân tử và dạng ion) và nồng độ HCO_3^- . Biết hằng số phân ly của H_2CO_3 ở 37°C là $\text{p}k_1 = 6,10$; $\text{p}k_2 = 10,1$.

***4.21.** Dung dịch acid HNO_2 nồng độ $1,00 \cdot 10^{-2}\text{M}$ có pH = 2,73.

- Tính hằng số phân ly K_a của HNO_2 .
- Nếu cần dung dịch của acid này có pH = 3 thì nồng độ của nó sẽ là bao nhiêu?
- Cần bao nhiêu ml dung dịch NaOH 0,010M để trung hòa 100 ml dung dịch HNO_2 pH = 3.

Cân bằng tạo phức

4.22. Viết phương trình hóa học và hằng số cân bằng từng nấc của: $\text{Ni}(\text{SCN})_3$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$.

4.23. Hòa tan 1,62 g KCN vào nước thành 550,0 ml. Hãy tính:

- Nồng độ mol của KCN.
- Độ chuẩn của dung dịch này theo ion Ag^+ (phản ứng tạo thành $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$): mg Ag^+/ml .
- Độ chuẩn theo Cu_2O : mg $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ml}$ (tạo $\text{Cu}(\text{CN})_2$).

Cho biết $M_{\text{KCN}} = 65$; $M_{\text{Ag}} = 108$; $M_{\text{Cu}_2\text{O}} = 143$.

4.24. Một dung dịch EDTA có độ chuẩn 1,08 mg CaO/ml . Hãy tính nồng độ của dung dịch này thành:

- Nồng độ mol.

b. Độ chuẩn mg MgO/ ml.

c. Độ chuẩn Fe₂O₃/ ml.

Cho biết: $M_{\text{EDTA}} = 292$; $M_{\text{CaO}} = 56$; $M_{\text{MgO}} = 40$; $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,7$.

4.25. Hòa tan 3,853 g complexon III (Na₂H₂Y.2H₂O) thành 1,000 lít dung dịch. Tính nồng độ mol của dung dịch biết độ ẩm dư của muối này là 0,3%.

4.26. Tính hằng số biểu kiến β' của phức Mn²⁺ với EDTA ở 3 pH:

a. 6

b. 8

c. 10.

4.27. Tính lg β' của phức Sr²⁺ với EDTA ở 3 pH:

a. 7

b. 9

c. 11.

4.28. Tính nồng độ cân bằng của ion CN⁻ tự do trong phức:

a. K₂Ag(CN)₂ 0,10M biết lg $\beta_2 = 20$.

b. K₄Fe(CN)₆ 0,10M biết lg $\beta_6 = 37$.

4.29. Tính nồng độ các cấu tử: Ba²⁺, Y⁴⁻ và BaY²⁻ khi người ta trộn lẫn:

a. Muối Ba(NO₃)₂ với EDTA cùng nồng độ 0,01M.

b. Muối Ba(NO₃)₂ 0,01M với EDTA 0,10M. Cho biết lg β của phức là 7,8.

c. Muối Ba(NO₃)₂ 1 mM với EDTA 0,010M.

*4.30. Một dung dịch muối Fe³⁺ 0,10M. Thêm 0,10 mol KSCN vào 100 ml dung dịch này. Nồng độ ion Fe³⁺ tự do đo được là $[\text{Fe}^{3+}] = 5,50 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Tính hằng số β của phức Fe(SCN)²⁺.

*4.31. Một dung dịch nước có ion kim loại M⁺ hòa tan nồng độ C, người ta thêm phối tử tạo phức L theo tỷ lệ hợp thức của phản ứng:



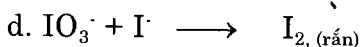
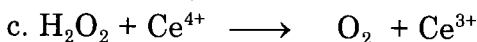
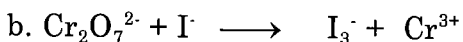
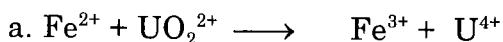
với hằng số tạo phức β_n . Hằng số β_n tối thiểu là bao nhiêu để tạo thành phức tối thiểu 99% ở điều kiện: C = 0,01M và n = 1, 2, 4 và 6.

*4.32. Trong một dung dịch nước nồng độ Fe³⁺ là 10⁻³M và nồng độ KSCN là 0,10M. Phức Fe(SCN)²⁺ tạo thành có thể nhận biết được do màu đỏ của phức bắt đầu từ nồng độ 10^{-5,5} M. Cần thêm vào dung dịch này bao nhiêu mol F⁻ để làm mất màu của phức Fe(SCN)²⁺ biết rằng:

lg $\beta_{(\text{FeSCN})} = 2,3$; phức FeF₃ có 3 hằng số tạo phức: lg $\beta_1 = 5,2$
lg $\beta_2 = 9,2$ lg $\beta_3 = 11,9$.

Cân bằng oxy hóa khử

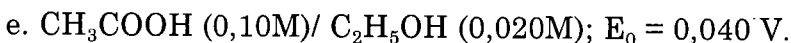
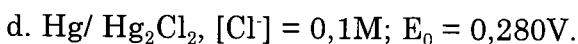
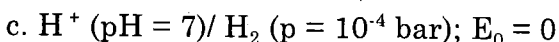
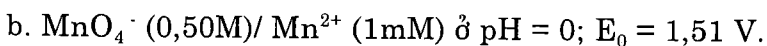
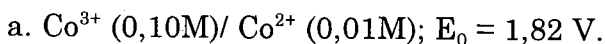
4.33. Cân bằng các phương trình phản ứng sau (nếu cần thêm H⁺, OH⁻ hoặc H₂O):



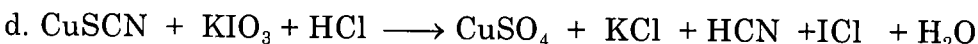
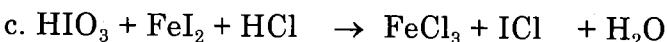
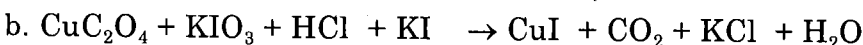
4.34. Chỉ rõ chất oxy hóa và chất khử ở phía trái của mỗi phương trình phản ứng ở 4.33. Viết phương trình cân bằng cho mỗi bán phản ứng.

4.35. Tính hằng số cân bằng K cho mỗi phản ứng ở 4.33.

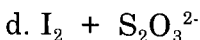
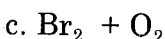
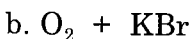
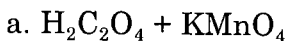
4.36. Viết bán phản ứng của cặp oxy hóa khử và biểu thức của thế E. Tính giá trị của E so với điện cực hydro chuẩn (SHE) và điện cực calomel bão hòa (SCE):



4.37. Cân bằng các phương trình phản ứng sau (viết các bán phản ứng để xác định hệ số cho các chất):



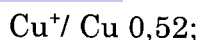
4.38. Tra thế E_0 , dự báo chiều và cân bằng của các phản ứng sau:



Tính hằng số cân bằng K (nếu có) cho phản ứng.

4.39. Người ta cho khí Cl₂ sục qua 3 bình nối tiếp nhau, mỗi bình đựng 1 chất: NaF, KBr và NaI. Viết phản ứng và tính hằng số cân bằng của phản ứng đó.

4.40. Có thể oxy hóa Br⁻ và I⁻ bằng ion Cu^{2+} , cho biết E_0 của:



Tính hằng số cân bằng K.

CÂN BẰNG HÒA TAN KẾT TỦA

MỤC TIÊU

1. Tính được độ tan của một chất (chất khí, chất tan ở dạng phân tử hoặc dạng điện li) trong nước.
2. Đánh giá được (thông qua các ví dụ cụ thể) ảnh hưởng của pH, sự tạo phức hoặc quá trình oxy hóa khử đến độ tan của một chất.
3. Xác định được điều kiện để kết tủa toàn lượng một chất hòa tan trong dung dịch.

1. ĐẠI CƯƠNG

Trong chương 4 đã nghiên cứu 3 loại cân bằng: acid-base, tạo phức và oxy hóa khử diễn ra trong một pha: dung dịch nước. Đó là các cân bằng đồng thể của các phản ứng hóa học. Ở chương 5 này sẽ khảo sát cân bằng dị thể: cân bằng giữa 2 pha:

- Cân bằng lỏng- khí: một chất khí hòa tan trong pha lỏng.
- Cân bằng lỏng- rắn: một chất rắn ít tan trong pha lỏng tạo nên cân bằng giữa 2 pha.
- Cân bằng lỏng- lỏng: hai chất lỏng không hòa tan vào nhau, ở đó có chất tan cân bằng giữa 2 pha.

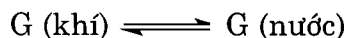
Hòa tan là một động tác cần thiết trong phân tích. Người ta thường đánh giá độ tan một chất như sau:

- Hòa tan từ 0,1 M trở lên: chất dễ tan.
- Hòa tan dưới 10^{-6} M: chất ít tan.

Một số cân bằng phục vụ trực tiếp cho xử lý mẫu như: chiết lỏng-lỏng, chiết pha rắn, cân bằng qua màng, sẽ được trình bày cụ thể ở hóa phân tích II. Ở đây khảo sát chủ yếu về độ tan của các chất trong nước, tiếp đó xác định điều kiện kết tủa toàn lượng dùng trong phân tích khối lượng.

2. ĐỘ TAN CỦA CHẤT KHÍ

Một khí G đưa vào dung môi nước sẽ được hydrat hóa tạo nên cân bằng hòa tan lỏng khí:



Hằng số Henry (K_H) đánh giá độ tan (nồng độ M) ở áp suất riêng phần (P_G) của khí G ở nhiệt độ xác định.

$$K_H = \frac{[G]}{P_G} \quad (5.1)$$

Trong đó $[G]$ là nồng độ M của chất khí và P_G là áp suất riêng phần (bar).

Nhiệt độ càng tăng, K_H càng giảm. Nếu dung dịch được đun sôi khí G sẽ thoát hết ra ngoài.

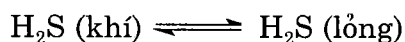
Độ tan ở 25°C của ba khí có mặt trong không khí: oxy, nitơ và carbonic được trình bày ở bảng 5.1.

Bảng 5.1. Độ tan trong nước ở 25°C của khí oxy, nitơ và carbonic.

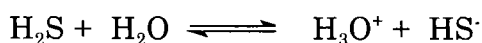
Khí	O ₂	N ₂	CO ₂
Độ tan (M) ở 1 atm	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
K_H (mol ⁻¹ .bar)	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$

Độ tan của một khí có thể phụ thuộc vào điều kiện của môi trường và đặc điểm của chính khí đó.

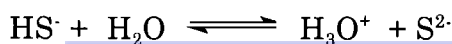
Ví dụ: Khí khí H₂S hòa tan trong nước.



$$K_H = \frac{[H_2S]}{P_{H_2S}}$$



$$k_1 = \frac{[H_3O^+].[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{1}{K_2}$$



$$k_2 = \frac{[H_3O^+].[S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{1}{K_1}$$

Độ tan riêng của khí H₂S là:

$$S_o = [H_2S] = K_H \cdot P_{H_2S} \quad (a)$$

pH của dung dịch làm thay đổi độ tan của khí H₂S. Độ tan toàn phần (độ tan biểu kiến, S') tùy thuộc vào giá trị hàm $\alpha_{S(H)}$:

$$S' = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$S' = [S^{2-}] (1 + K_1 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot h^2) \quad (b)$$

$$\text{Vì } K_1 K_2 = \frac{[H_2S]}{h^2 [S^{2-}]} \rightarrow [S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{K_1 K_2 h^2}$$

Cho nên từ (a) và (b):

$$S' = [H_2S] \cdot \frac{1 + K_1 h + K_1 K_2 h^2}{K_1 K_2 h^2}$$

$$S' = \frac{S_0 \cdot \alpha_{S(H)}}{h^2 K_1 K_2} \quad (5.2)$$

Độ tan biểu kiến S' phụ thuộc vào pH của dung dịch, S' tăng theo pH. Khi nhiệt độ tăng, độ tan giảm.

Ví dụ:

Tính độ tan (mg/l) của O_2 ở áp suất khí quyển khi nhiệt độ 5°C và 60°C biết:

- Phân số mol của oxy là 0,20.
- Hằng số K_H ở 5°C là $1,94 \cdot 10^{-3}$; ở 60°C là: $8,64 \cdot 10^{-4}$

Giải:

- Từ phân số mol O_2 là 0,20 tính ra áp suất riêng phần P_{ox}

$$P_{ox} = 0,20 \cdot 1,013 = 0,203 \text{ bar}$$

(1,013 là hệ số chuyển đổi áp suất từ atm sang bar)

- Từ công thức (5.1) ta có:

$$S_{0(5^\circ)} = K_H \cdot P_{ox} = 1,94 \cdot 10^{-3} \cdot 0,203 \cdot 32 = 12,6 \text{ mg/l.}$$

$$S_{0(60^\circ)} = K_H \cdot P_{ox} = 8,64 \cdot 10^{-4} \cdot 0,203 \cdot 32 = 5,61 \text{ mg/l.}$$

3. ĐỘ TAN Ở DẠNG PHÂN TỬ

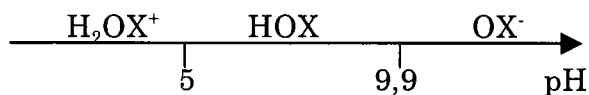
Nhiều hợp chất, nhất là hợp chất hữu cơ thường tan không nhiều trong nước (bảng 5.2)

Bảng 5.2. Độ tan S_0 ở 25°C trong nước

Hợp chất	H_4Y (EDTA)	Iod	Oxin (HOX)
Độ tan (M)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

EDTA và oxin (8 hydroxy quinolin) ít tan trong nước. Dựa vào tính chất acid-base có thể làm tăng độ tan của chúng.

Ví dụ: Oxin có 2 hằng số acid: $\lg K_2 = 5$; $\lg K_1 = 9,9$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{OX}^+]}{h.[\text{HOX}]} = 10^5 \quad (\text{a})$$

$$K_1 = \frac{[\text{HOX}]}{h.[\text{OX}^-]} = 10^{9,9} \quad (\text{b})$$

Phương trình bảo toàn khối lượng của HOX chính là độ tan biểu kiến S' của nó. Đưa (a) và (b) vào phương trình ta có:

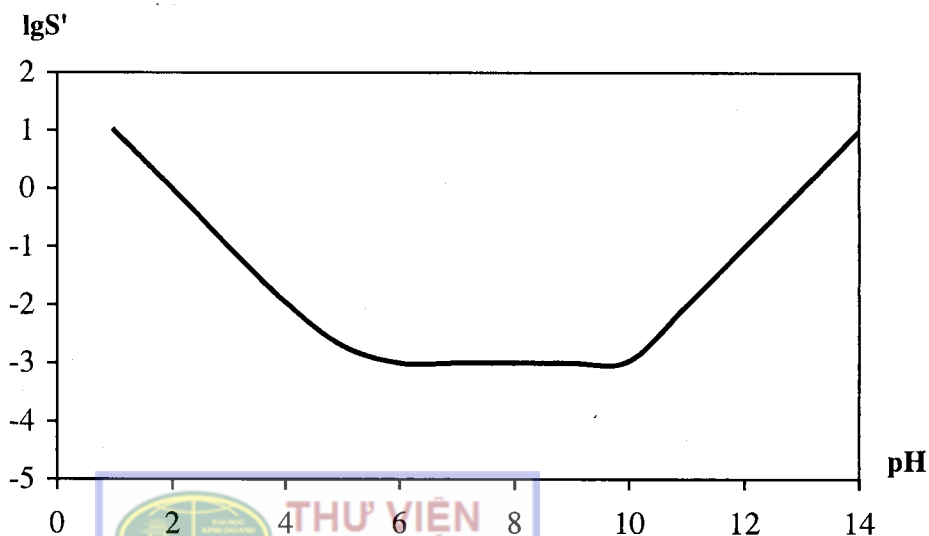
$$S' = [\text{OX}^-] + [\text{HOX}] + [\text{H}_2\text{OX}^+] = [\text{HOX}] (1/K_1h + 1 + K_2h)$$

$$S' = S_0 (1 + K_2h + 1/K_1h) \quad (5.3)$$

Với độ tan $S_0 = 1.10^{-3} \text{ M} \rightarrow \lg S_0 = -3$ ta có thể tính dễ dàng trị số độ tan S' theo pH của dung dịch (bảng 5.3)

Bảng 5.3. Độ tan S' thay đổi theo pH của dung dịch

pH	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
lg S'	+1	0	-1	-1,96	-2,7	-3	-3	-2,96	-1	+1



Hình 5.1. Sự thay đổi của lgS' theo pH của dung dịch

Từ hình 5.1, ta thấy rõ độ tan của HOX thay đổi theo pH, tạo ra 3 vùng rõ rệt:

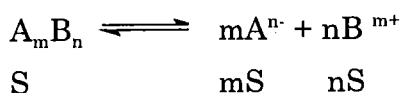
- pH < 3: HOX tan nhiều, nằm dưới dạng cation H_2OX^+

- pH > 11,9: HOX hòa tan, tồn tại chủ yếu ở dạng anion OX⁻
- 5 ≤ pH ≤ 10: Hòa tan ít nằm dưới dạng phân tử (khoảng 1mM).

Nếu muốn có dung dịch HOX 0,1 M thì pH dung dịch phải ≤ 3 hoặc ≥ 11,9.

4. ĐỘ TAN CỦA MUỐI ĐIỆN LI ÍT TAN

Nhiều hợp chất ít tan trong nước. Để đặc trưng cho độ tan của các muối này người ta thường dùng hằng số cân bằng K_s còn gọi là tích số tan ($T_{A_mB_n}$) của chất điện li ít tan. Từ $T_{A_mB_n}$ của hợp chất A_mB_n có thể tính được độ tan của nó trong nước:



Do độ tan S bé, ta chấp nhận hệ số hoạt độ trung bình ≈ 1 cho nên:

$$\begin{aligned} T_{A_mB_n} &= [A^{n-}]^m \cdot [B^{m+}]^n \\ &= (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \end{aligned}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (5.4)$$

Ví dụ 1:

Tính độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ trong nước, biết tích số tan của nó ở 20°C là $3,16 \cdot 10^{-33}$

$$S = \sqrt[3+2]{\frac{3,16 \cdot 10^{-33}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1,26 \cdot 10^{-7} M$$

Ví dụ 2

Tính độ tan của $CaSO_4$ biết tích số tan của nó ở 20°C là $0,260 \cdot 10^{-4}$

$$S = \sqrt{0,260 \cdot 10^{-4}} = 0,51 \cdot 10^{-2} M$$

Vì độ tan khá lớn nên cần tính đến hệ số hoạt độ trung bình $f_{2\pm}$ theo phương trình Debye-Hückel.

$$I = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 = 0,5 (0,51 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 0,51 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2) = 2,04 \cdot 10^{-2}$$

$$\lg f_{2\pm} = \frac{-0,5 \cdot Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,252$$

$$\rightarrow f_{2\pm} = 0,560$$

$$S' = \sqrt{\frac{T_{CaSO_4}}{f_{2\pm}^2}} = \sqrt{\frac{0,260 \cdot 10^{-4}}{0,560^2}} = 0,830 \cdot 10^{-2} M$$

Trong trường hợp của $CaSO_4$, nếu tính đến hệ số hoạt độ trung bình thì độ tan tăng hơn 1,5 lần.

Trong thực tế độ tan của các chất ít tan chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố. Sau đây chúng ta khảo sát cụ thể hơn thông qua những ví dụ cụ thể.

4.1. Ảnh hưởng của lực ion

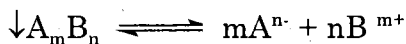
Khi đưa một chất điện li vào dung dịch có cân bằng kết tủa hòa tan và các chất này không có phản ứng hóa học với ion tạo nên kết tủa, mà chỉ làm tăng lực ion của dung dịch, thì độ tan tăng lên. Nguyên nhân làm tăng độ tan là do hệ số hoạt độ trung bình giảm xuống.

Ví dụ:

Trong dung dịch KNO_3 0,01 M độ tan của $AgCl$ tăng khoảng 12%, còn của $BaSO_4$ tăng khoảng 70% (vì hoạt độ trung bình $f_{2\pm}$ giảm nhiều hơn so với $f_{1\pm}$)

4.2. Ảnh hưởng của ion cùng tên

Nếu đưa một ion cùng tên với kết tủa vào dung dịch có cân bằng kết tủa hòa tan thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo kết tủa:



Sự chuyển dịch đó đảm bảo cho tích số tan không đổi. Vì vậy, độ tan của $A_m B_n$ sẽ giảm.

Ví dụ: Kết tủa $AgCl$ có $T_{AgCl} = 1,82 \cdot 10^{-10}$ độ tan S sẽ là:

$$S = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}} = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

Nếu thêm HCl để có $[Cl^-] = 10^{-2} M$ thì:

$$S = [Ag^+] = 1,82 \cdot 10^{-10} / 10^{-2} = 1,82 \cdot 10^{-8} M$$

Độ tan của $AgCl$ đã giảm đi $\frac{1,35 \cdot 10^{-5}}{1,82 \cdot 10^{-8}} = 742$ lần

Nếu ion cùng tên tạo phức được với kết tủa thì độ tan của kết tủa sẽ tăng lên (xem phần ảnh hưởng của sự tạo phức).

4.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Độ tan của kết tủa $A_m B_n$ sẽ tăng lên nếu như các ion của kết tủa A^{n-} , B^{m+} phản ứng với các ion H^+ và OH^- trong dung dịch. Ví dụ:

- Ion H^+ tạo với ion A^{n-} thành các acid HA , H_2A , ..., H_nA với các hằng số cộng proton K_1 , K_2 , ..., K_n tương ứng.

- Ion OH^- kết hợp B^{m+} tạo thành phức hydroxo: $\text{B}(\text{OH})$, $\text{B}(\text{OH})_2, \dots, \text{B}(\text{OH})_p$ với hằng số bền $\beta_1, \beta_2, \beta_p$ tương ứng (ở đây $p \leq m$). Do tác động của 2 nhóm phản ứng trên nên tổng nồng độ của các dạng ion và phân tử hòa tan trong dung dịch liên quan đến 2 ion A^{n-} và B^{m+} tăng lên. Đánh giá ảnh hưởng này thông qua hàm tạo phản ứng phụ α :

$$\alpha_{\text{A(H)}} = 1 + K_1 h + K_1 \cdot K_2 \cdot h^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \cdot h^n$$

$$\alpha_{\text{B(OH)}} = 1 + \beta_1 \text{oh} + \beta_2 \text{oh}^2 + \dots + \beta_p \text{oh}^p$$

Tích số tan biểu kiến T' sẽ là:

$$T' = [\text{A}^{n-}]^m \cdot \alpha_{\text{A(H)}}^m \cdot [\text{B}^{m+}]^n \cdot \alpha_{\text{B(OH)}}^n \quad (5.5)$$

Kết hợp (5.4) và (5.5) ta có độ tan biểu kiến S' là:

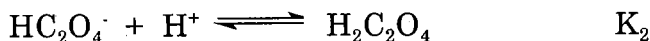
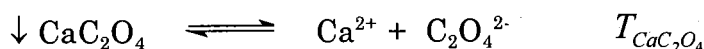
$$S' = S^{m+n} \sqrt[m]{\alpha_{\text{A(H)}}^m \cdot \alpha_{\text{B(OH)}}^n} \quad (5.6)$$

Tích số $\alpha_{\text{B}}^n \cdot \alpha_{\text{A}}^m$ đánh giá tác động của pH đến độ tan của kết tủa $\text{A}_m \text{B}_n$. Nếu A^{n-} không có phản ứng với H^+ thì $\alpha_{\text{A}} = 1$; B^{m+} không có phản ứng với OH^- thì $\alpha_{\text{B}} = 1$.

Ví dụ 1: Tính độ tan của calci oxalat trong dung dịch pH = 4, biết

$$T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}; \quad \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ có } \lg K_1 = 4,27 \text{ và } \lg K_2 = 1,25.$$

Ở đây ta có 3 cân bằng:



Tính α của acid oxalic:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} &= 1 + K_1 h + K_1 K_2 h^2 \\ &= 1 + 10^{4,27} 10^{-4} + 10^{5,52} \cdot h^{-8} \approx 10^{0,46} \end{aligned}$$

Thay vào (5.6) ta có: $S' = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{0,46}}{1^2 \cdot 1^2}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Ví dụ 2: Tính độ tan của CuS trong nước biết tích số tan của nó là $6,3 \cdot 10^{-36}$ và H_2S có $\lg K_1 = 12,89$ và $\lg K_2 = 7,0$; phức Hydroxo của Cu^{2+} có:

$$\lg \beta_1 = 7,0; \lg \beta_2 = 13,68; \lg \beta_3 = 17,0 \text{ và } \lg \beta_4 = 18,5;$$

Do độ tan của CuS rất bé nên nồng độ của ion Cu^{2+} và S^{2-} không đủ để thay đổi pH dung dịch, nên chấp nhận pH = 7.

$$\alpha_{\text{Cu(OH)}} = 1 + 10^7 \times 10^{-7} + 10^{13,68} \cdot 10^{-14} + 10^{17} \cdot 10^{-21} + 10^{18,5} \cdot 10^{-28} = 10^{0,39}$$

$$\alpha_{\text{S(H)}} = 1 \cdot 10^{12,89} \cdot 10^{-7} + 10^{19,89} \cdot 10^{-14} = 10^{6,19}$$

Độ tan của muối CuS là:

$$S' = (6,36 \cdot 10^{-36} \cdot 10^{0,39} \cdot 10^{6,19})^{0,5} = 10^{-14,36} \text{ M}$$

Nếu không kể đến α_{Cu} và α_{S}

$$S = (6,36 \cdot 10^{-36})^{0,5} = 10^{-17,6} \text{ M.}$$

$$\frac{S'}{S} > 10^3 \text{ như vậy độ tan có tính đến } \alpha \text{ đã tăng thêm trên 1000 lần.}$$

4.4. Ảnh hưởng của sự tạo phức

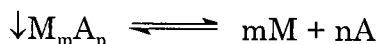
Quá trình tạo phức có thể làm tăng độ tan của kết tủa trong dung dịch. Thường gặp 2 trường hợp:

- Tạo phức với chất lạ.
- Tạo phức với ion của kết tủa.

Ta hãy xét từng trường hợp

4.4.1. Tạo phức với chất lạ

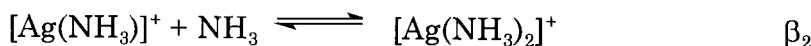
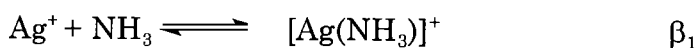
Với kết tủa $M_m A_n$



Một ion đưa từ ngoài tạo phức với cation kim loại: $ML, ML_2, \dots, ML_p$. Nếu A có phản ứng phụ thì độ tan của $M_m A_n$ được tính như công thức (5.6). Điều quan trọng là cần biết nồng độ cân bằng của các phối tử để tính được α .

Ví dụ 1: Tính độ tan của AgCl và AgI trong dung dịch amoniac 3,3M.

Trong dung dịch có các cân bằng sau:



với $T_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $T_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$

$$\lg \beta_1 = 3,3; \quad \lg \beta_2 = 7,1$$

Nồng độ amoniac rất cao, cao hơn nhiều nồng độ $[Ag^+]$ nên ta coi $[NH_3] = 3,3 \text{ M}$

$$\alpha_{Ag(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2$$

$$= 1 + 10^{3,3} \cdot 3,3 + 10^{7,1} \cdot 3,3^2 = 10^{8,1}$$

$$S_{AgCl} = (1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{8,1})^{0,5} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M.}$$

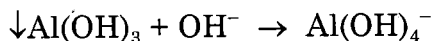
$$S_{AgI} = (10^{-16} \cdot 10^{8,1})^{0,5} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Độ tan của AgCl lớn gấp trên 1000 lần độ tan của AgI trong dung dịch amoniac 3,3 M.

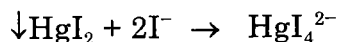
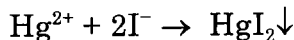
4.4.2. Tạo phức với ion của kết tủa

Nhiều thuốc thử kết tủa, lúc cho dư làm kết tủa tan ra. Ví dụ:

- Các hydroxyd lưỡng tính như $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$



- Các halogenid



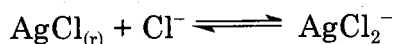
Như vậy khi cho thuốc thử tạo kết tủa vào dung dịch, nồng độ ion được kết tủa sẽ giảm dần rồi đạt cực tiểu. Nếu thêm tiếp thuốc thử độ tan của ion này lại tăng lên. Minh họa cho kết luận này thông qua ví dụ tính độ tan của tủa AgCl khi cho dư ion Cl^- .

Ví dụ 2: Tìm biểu thức mô tả sự phụ thuộc độ tan S của kết tủa AgCl vào nồng độ muối KCl có mặt trong dung dịch.

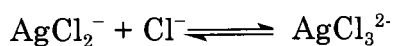
Các cân bằng có mặt trong dung dịch:



$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{\text{dd}}]} = 3,9 \cdot 10^{-4}$$



$$K_1 = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} = 2 \cdot 10^{-5}$$



$$K_1 K_2 = \frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Độ tan S của AgCl là:

$$S = [\text{AgCl}_{\text{(dd)}}] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] \quad (5.7)$$

Ta tính các thành phần của S:

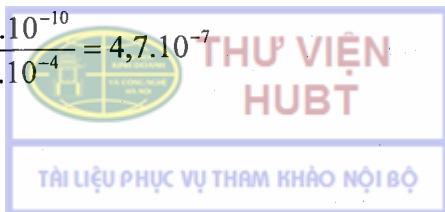
$$[\text{AgCl}_{\text{dd}}] = \frac{T_{\text{AgCl}}}{K_d} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{3,9 \cdot 10^{-4}} = 4,7 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{T_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{AgCl}_2^-] = K_1 [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{AgCl}_3^{2-}] = K_1 K_2 [\text{Cl}^-]^2$$

Thay các giá trị trên vào (5.7):



$$S = \frac{T_{AgCl}}{K_d} + \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} + K_1[Cl^-] + K_1K_2[Cl^-]^2 \quad (5.8)$$

Khi cho KCl đủ lớn để $[Cl^-] \approx C_{KCl}$, thì:

$$S = \frac{T_{AgCl}}{K_d} + \frac{T_{AgCl}}{C_{KCl}} + K_1C_{KCl} + K_1K_2C_{KCl}^2 \quad (5.9)$$

Để tìm cực tiểu ta lấy đạo hàm dS/dC và cho bằng 0:

$$\frac{dS}{dC} = 0 = -\frac{T_{AgCl}}{C^2} + K_1 + 2K_1K_2C$$

$$2K_1K_2C^3 + K_1C^2 - T_{AgCl} = 0 \quad (5.10)$$

Thay thế giá trị K_1 và T_{AgCl} vào ta có một phương trình bậc 3 của C . Dùng phương pháp lập để tìm giá trị C ứng với S_{min} . Giá trị thu được là $C = 3,00 \cdot 10^{-3} M$. Khi biết C dễ dàng tính được nồng độ các thành phần khác:

$$[Ag^+] = 1,82 \cdot 10^{-10} / 3,00 \cdot 10^{-3} = 6,1 \cdot 10^{-8}$$

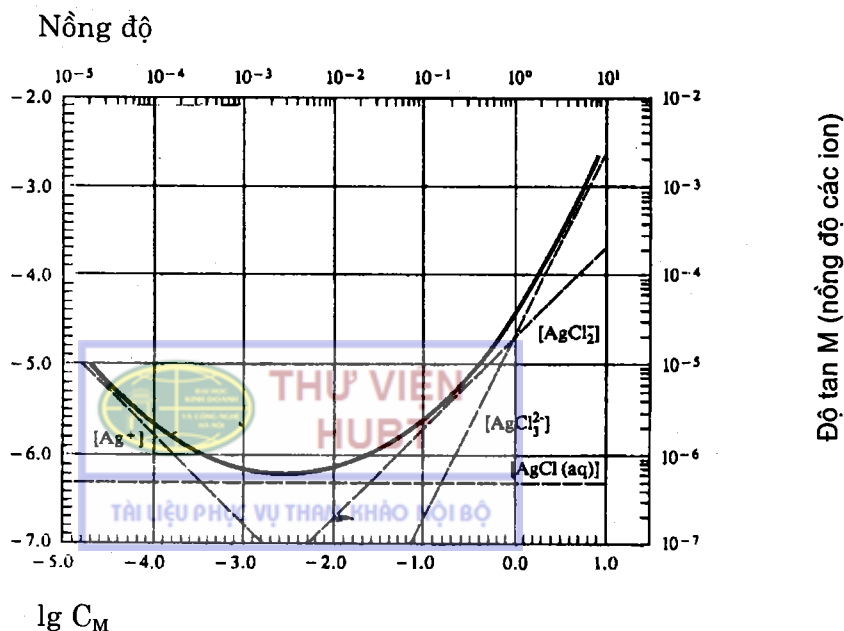
$$[AgCl_2^-] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 3,00 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-8}$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot (3,00 \cdot 10^{-3})^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Độ tan tối thiểu S_{min} ứng với $C = 3,00 \cdot 10^{-3} M$ là:

$$S_{min} = 4,7 \cdot 10^{-7} + 6,1 \cdot 10^{-8} + 6,00 \cdot 10^{-8} + 1,8 \cdot 10^{-10} = 5,9 \cdot 10^{-7} M$$

Khi cho C một trị số xác định có thể dễ dàng tính được độ tan S của kết tủa $AgCl$ và nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch (hình 5.2).



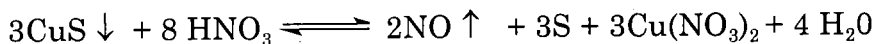
Hình 5.2. Nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch

4.5. Ảnh hưởng của phản ứng oxy hóa khử

Khi kết tủa có hằng số K_s thấp thường rất khó làm tăng độ tan của chúng thông qua phản ứng acid-base hoặc tạo phức. Trong trường hợp này, người ta thường dùng phản ứng oxy hóa khử.

Ví dụ:

Các kết tủa sulfid kim loại như HgS , CuS , PbS được hòa tan bằng cách đun nóng với HNO_3 :

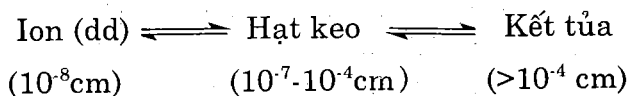


HNO_3 đã oxy hóa S^{2-} thành S^0 làm chuyển dịch cân bằng, kết tủa CuS được chuyển thành $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hòa tan.

5. SỰ HÌNH THÀNH KẾT TỦA

5.1. Quá trình kết tủa

Chúng ta khảo sát quá trình kết tủa của một muối đơn giản AB từ các ion A^- và B^+ trong dung dịch. Các ion này có đường kính cỡ vài angström ($1\text{\AA} = 0,1\text{nm}$). Khi tích số các ion vượt quá tích số tan T_{AB} , A^- và B^+ liên kết tạo ra mạng tinh thể lớn dần và lắng xuống đáy bình do trọng lực. Như vậy các ion có kích thước 10^{-8}cm lớn dần lên vượt qua kích thước hạt keo tạo ra kết tủa cỡ trên 10^{-4}cm .



Sự thay đổi kích thước này được xác định bởi tốc độ của 2 quá trình, sự hình thành mầm tinh thể và sự lớn lên của mầm.

Mầm tinh thể tạo ra đầu tiên có kích thước rất nhỏ. Thời gian hình thành mầm phụ thuộc vào bản chất của kết tủa.

Ví dụ:

Tủa AgCl , mầm tạo ngay khi cho Ag^+ vào dung dịch chứa ion Cl^- , với tủa BaSO_4 thì ngược lại, mầm tạo ra rất chậm mặc dù 2 tủa này có T xấp xỉ nhau. Mầm tạo ra đầu tiên trở thành trung tâm để các ion trong dung dịch tiếp tục kết tủa trên bề mặt, biến mầm thành hạt to có cấu trúc mạng tinh thể 3 chiều.

Weimann (1923) lần đầu tiên nghiên cứu ảnh hưởng của thuốc thử lên tốc độ kết tủa và kích thước hạt. Tác giả đã đưa ra khái niệm *độ quá bão hòa tương đối*. Đại lượng này được tính theo công thức:

$$\text{Độ quá bão hòa tương đối} = \frac{Q - S}{S} \quad (5.11)$$

Trong đó: Q : nồng độ toàn phần (mol/l) của các thuốc thử trộn vào nhau trong dung dịch.

S : độ tan của tủa sau khi cân bằng.

Khi hình thành kết tủa, mỗi lần cho thuốc thử vào dung dịch sẽ gây ra trạng thái quá bão hòa tức thời (nghĩa là $Q > S$). Nếu độ quá bão hòa càng lớn, số mầm tạo ra càng nhiều, kết tủa có xu hướng tạo thành *hạt keo*. Nếu thông số này càng bé, số mầm tạo ra càng ít nên các mầm càng có xu hướng phát triển thành hạt lớn, tạo *tủa tinh thể*. Thực tế đây là một quá trình phức tạp. Thông số độ quá bão hòa mang tính chất định tính. Tác giả kết luận rằng: kết tủa có tích số tan càng bé càng dễ tạo ra hạt keo.

5.2. Hai loại kết tủa

Như trên đã nói, nếu cho thuốc thử nhiều vào dung dịch, các mầm tinh thể tạo ra ồ ạt, chưa kịp lớn lên thành hạt to đã tập hợp ngay thành kết tủa. Do quá trình tập hợp quá nhanh, các ion được sắp xếp một cách hỗn độn, không định hướng. Điều này dẫn đến kết tủa không có hình dạng nhất định, nên gọi là *kết tủa vô định hình*. Loại tủa này thường được hình thành khi kết tủa có độ tan nhỏ (S nhỏ nên độ quá bão hòa của dung dịch quá lớn). Tủa sulfid và hydroxyd của các kim loại nặng thuộc loại này.

Có trường hợp cho thuốc thử vào dung dịch, các mầm được tạo ra từ từ. Các mầm này có cơ hội phát triển thành hạt to. Các ion được sắp đặt trên mầm tinh thể có hình dạng xác định. Vì vậy được gọi là *kết tủa tinh thể*.

Tuy nhiên, ranh giới giữa 2 loại kết tủa không rõ ràng. Bên cạnh yếu tố bản chất của chất kết tủa, sự hình thành dạng tủa này hay dạng tủa khác còn phụ thuộc cả vào điều kiện kết tủa. Để có kết tủa hạt to người ta chọn điều kiện sao cho độ quá bão hòa là cực tiểu (tức là tăng S và giảm Q). Cụ thể là:

- Tiến hành kết tủa từ dung dịch loãng.
- Cho thuốc thử kết tủa vào dung dịch từ từ và khuấy đều dung dịch để làm giảm độ quá bão hòa cục bộ.
- Kết tủa ở pH thấp nhất có thể và đun nóng với mục đích tăng độ tan S .
- Kết tủa trong môi trường đồng thể tạo điều kiện lí tưởng làm giảm độ quá bão hòa của dung dịch. Trong trường hợp này thuốc thử không cho thẳng vào dung dịch mà tạo thành từ từ ngay trong lòng dung dịch nhờ phản ứng hóa học đồng thể. Điều này tránh được hiện tượng dư thuốc thử luôn tồn tại trong phương pháp kết tủa thông thường. Nhờ kết tủa trong môi trường đồng thể, độ quá bão hòa rất thấp nên có thể thu được kết tủa tinh thể có cấu trúc hoàn chỉnh ngay cả với những kết tủa vốn là tủa vô định hình như hydroxyd kim loại.

Ví dụ:

Để kết tủa đồng thể hydroxyd, người ta sử dụng phản ứng thủy phân của urê:



NH_3 sinh ra làm tăng từ từ pH dung dịch, tạo kết tủa hydroxyd kim loại. Người ta còn dùng một số thuốc thử khác như: diethyl oxalat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$; trimethyl phosphat $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ để kết tủa nhiều ion kim loại.

5.3. Keo và pepti hóa

Keo là những tiểu phân có kích thước khoảng $10^{-7} \rightarrow 10^{-4}$ cm, nằm trung gian giữa ion và kết tủa. Dung dịch keo là trạng thái trung gian giữa dung dịch thật và hỗn dịch. Trong những điều kiện nhất định một dung dịch có thể chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác. Trong thực tế không có ranh giới chặt chẽ giữa 3 trạng thái này.

5.3.1. Sự hình thành dung dịch keo

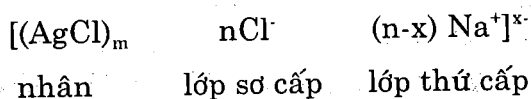
Khảo sát trường hợp tạo dung dịch keo AgCl.

Khi ta cho từng giọt AgNO_3 vào dung dịch NaCl, các hạt keo đầu tiên xuất hiện, đó là các *vi tinh thể* $(\text{AgCl})_m$. Nếu lượng AgNO_3 cho vào tương đương với lượng NaCl trong dung dịch, ta sẽ có tủa tinh thể. Nếu trong dung dịch có thừa ion Ag^+ hoặc ion Cl^- thì các vi tinh thể ban đầu sẽ hấp phụ ưu tiên chúng tạo ra những lớp ion hấp phụ, còn gọi là *lớp sơ cấp*. Lớp này sẽ hút các ion trái dấu trong dung dịch để tạo ra lớp ion đối hấp phụ gọi là *lớp thứ cấp*. Đương nhiên lớp thứ cấp kết hợp với nhân (tức vi tinh thể đầu tiên) lỏng lẻo hơn nhiều so với lớp sơ cấp. Hai lớp này tạo ra *lớp điện kép* bao quanh nhân tạo thành *tiểu phân keo*. Các *tiểu phân keo* mang điện tích cùng dấu nên đẩy nhau, ngăn cản các tiểu phân keo kết hợp với nhau tạo thành hạt lớn.

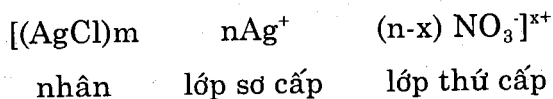
Muốn các tiểu phân keo đông tụ (*coagulation*) cần làm mất điện tích của lớp sơ cấp.

Sơ đồ tiểu phân keo cho hai trường hợp :

– Khi dư Cl^-



– Khi dư Ag^+



Tính chất của dung dịch keo:

- Là hệ không đồng nhất (khác với dung dịch thật là một hệ đồng nhất). Tuy vậy các tiểu phân được phân tán khá nhỏ không nhìn thấy bằng mắt thường hoặc kính hiển vi thông thường. Khi phân tích bằng huỳnh quang, sẽ thấy rõ các tiểu phân khuếch tán.
- Chứa các hạt nhỏ có điện tích cùng dấu, đẩy nhau, nên không bị lắng khi li tâm và lọt qua giấy lọc thường.

Từ 2 tính chất này, chúng ta thấy:

- Để chuyển dung dịch keo sang trạng thái tủa tức là làm đông tụ keo, cần phải cho thêm vào dung dịch keo các chất điện li thích hợp như: HCl,

NH_4NO_3 để trung hòa điện tích của tiểu phân keo. Mặt khác cần đun nóng dung dịch để tăng tốc độ di chuyển các hạt keo, làm chúng va chạm nhau nhiều và mạnh tạo thành hạt lớn hơn và lắng xuống.

- Nếu muốn duy trì dung dịch keo bền vững cần cho thêm các chất bảo vệ. Các chất này duy trì điện tích tiểu phân keo ngăn cản quá trình đông tụ.

5.3.2. Pepti hóa

Pepti hóa là quá trình chuyển dung dịch keo đã đông tụ trở về trạng thái phân tán ban đầu. Hiện tượng này thường xảy ra khi người ta rửa keo đông tụ bằng nước. Rửa rửa không chỉ loại chất bẩn mà còn loại cả các chất điện li đã tạo nên sự đông tụ keo. Như vậy rửa rửa để làm giảm tạp chất nhưng đồng thời có thể làm mất đi một phần kết tủa.

Để giải quyết vấn đề này người ta thường rửa rửa bằng dung dịch các chất điện li bay hơi. Các chất này có thể được loại khỏi kết tủa bằng sấy khô. Ví dụ rửa rửa AgCl bằng dung dịch HNO_3 loãng, khi sấy khô ở 110°C acid này bay hơi hết.

5.4. Sự nhiễm bẩn của kết tủa

Điều quan tâm của người làm phân tích là tách được kết tủa dưới dạng tinh khiết. Sự hình thành kết tủa luôn kéo theo một số tạp chất làm tủa nhiễm bẩn. Vì vậy cần kiểm soát điều kiện kết tủa để loại trừ hoặc giảm thiểu tạp chất. Độ tinh khiết của kết tủa phụ thuộc vào 2 hiện tượng sau: cộng kết (*co-precipitation*) và kết tủa theo (*post-precipitation*).

5.4.1. Cộng kết

Cộng kết là hiện tượng kết tủa cùng với kết tủa chính. Có nhiều nguyên nhân dẫn đến sự cộng kết.

Sự hấp phụ bề mặt:

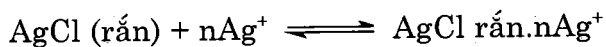
Các tạp chất được hấp phụ trên bề mặt kết tủa. Thường trong quá trình hình thành kết tủa, khi kết tủa tạo thành, các ion hoặc phân tử trên bề mặt kết tủa còn có những liên kết tự do nên sẽ liên kết với ion và phân tử hòa tan trong dung dịch.

Ví dụ khi cho AgNO_3 vào dung dịch NaCl , kết tủa AgCl tạo thành ở trong môi trường dư NaCl nên tủa sẽ hấp phụ ưu tiên ion Cl^- trong dung dịch. Kết tủa tạo ra các hạt mang điện tích âm.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ:

- Ảnh hưởng của điện tích bề mặt: lượng chất được hấp phụ tỉ lệ thuận với điện tích bề mặt. Tinh thể càng bé, điện tích bề mặt càng lớn, lượng chất bị hấp phụ càng nhiều.
- Ảnh hưởng của nhiệt độ: hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt nên nhiệt độ càng cao thì sự hấp phụ bề mặt càng giảm.

- Ảnh hưởng của nồng độ: hấp phụ là quá trình cân bằng động. Các tiểu phân bị hấp phụ lên bề mặt của kết tủa có thể tan trở lại vào dung dịch tức là có thể giải hấp phụ. Sự chuyển dịch cân bằng này phụ thuộc vào nồng độ. Ví dụ kết tủa AgCl :



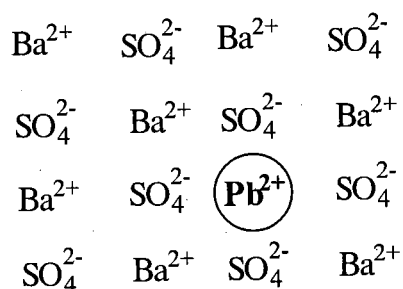
Nếu tăng nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch, quá trình hấp phụ tăng. Nếu giảm nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch thì lượng ion Ag^+ bị hấp phụ trên bề mặt tủa giảm đi (do hòa tan vào dung dịch).

- Ảnh hưởng của bản chất kết tủa: hấp phụ bề mặt là quá trình hấp phụ chọn lọc, ưu tiên trước hết là các ion tạo nên kết tủa có mặt trong dung dịch. Ví dụ trong dung dịch có ion Cl^- , I^- , NO_3^- thì kết tủa AgCl hấp phụ ưu tiên ion Cl^- .

Cộng kết nội:

Cộng kết nội là hiện tượng làm nhiễm bẩn ở trong các hạt kết tủa. Người ta phân biệt có 2 loại cộng kết nội:

- *Cộng kết đồng hình*: hiện tượng này chỉ xảy ra khi vị trí ion trong mạng tinh thể kết tủa bị thay thế bởi ion khác. Ví dụ sự cộng kết đồng hình của ion Pb^{2+} vào tủa tinh thể BaSO_4 .



Thường các ion kim loại có điện tích bằng nhau và đường kính xấp xỉ nhau dễ thay thế cho nhau trong mạng tinh thể. Các biện pháp nêu trên không thể loại trừ được cộng kết đồng hình. Biện pháp duy nhất đưa lại kết quả tốt là hòa tan tủa sau đó kết tủa lại (tức là phá mạng tinh thể có cộng kết đồng hình).

- *Cộng kết hấp lưu*: đây là quá trình tạp chất được giữ trong quá trình lớn lên của hạt kết tủa. Ở đây tạp chất cộng kết và phân bố không đều, chủ yếu tập trung ở chỗ khuyết của mạng tinh thể.

5.4.2. Kết tủa theo

Đây là hiện tượng tạp chất bị kết tủa theo sau khi kết tủa chính đã tạo thành và ngấm tiếp trong dung dịch ban đầu. Vì vậy muốn tránh hiện tượng này, người ta tách ngay kết tủa tạo thành ra khỏi dung dịch.

Ví dụ:

ZnS không thể tạo thành trong dung dịch có nồng độ H^+ lớn (khoảng 0,1-0,2M). Nhưng nếu có tủa HgS hoặc CuS ngâm lâu trong dung dịch chứa Zn^{2+} thì ZnS sẽ kết tủa theo. Nguyên nhân là kết tủa HgS hấp phụ các ion S^{2-} lên bề mặt của nó. Nồng độ ion S^{2-} trên bề mặt tủa HgS tăng nên tích số $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ vượt quá T_{ZnS} nên tủa ZnS tạo thành trên bề mặt tủa HgS.

Tóm lại, cộng kết và kết tủa theo là những hiện tượng thường đi kèm với quá trình tạo kết tủa do nhiều nguyên nhân khác nhau. Tùy trường hợp cụ thể, áp dụng những biện pháp thích hợp nhằm giảm đến mức tối đa sai số do chúng gây ra.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 5.1. Giải thích sự hình thành hai loại kết tủa: tủa tinh thể và tủa vô định hình.
- 5.2. Tính chất của dung dịch keo. Ý nghĩa thực tế của hiện tượng đông tụ và pepti hóa.
- 5.3. Phân biệt quá trình cộng kết và kết tủa theo. Cần làm gì để tránh nhiễm bẩn kết tủa do hiện tượng cộng kết và kết tủa theo.
- 5.4. Khí CO_2 trong khí quyển cân bằng với nước có độ tan trong nước $1,0 \cdot 10^{-5}$ M.
 - a. Tính pH của dung dịch nước bão hòa CO_2 và nồng độ toàn phần của CO_2 (độ tan S của CO_2) cho $lgK_1 = 10,3$ và $lgK_2 = 6,4$.
 - b. Vẽ hàm lgS theo pH của dung dịch (0-14).
 - c. Một dung dịch nước có pH=7 và nồng độ $HCO_3^- = 1,15$ mE/l, dung dịch này có ở trạng thái cân bằng không?
- 5.5. Tính độ tan S (mol/l và mg/l) cho 3 chất sau:
 - a. $CaCO_3$: $M = 100$ và $T_{CaCO_3} = 8,7 \cdot 10^{-9}$
 - b. $Fe(OH)_3$: $M = 107$ và $T_{Fe(OH)_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}$
 - c. Ag_2CrO_4 : $M = 332$ và $T_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12}$
- 5.6. Tính tích số tan của các chất sau cho biết M và S (g/l) .
 - a. MgF_2 : $M = 62$ và $S = 8,7 \cdot 10^{-3}$ g/l
 - b. $Ag(OH)$: $M = 125$ và $S = 1,7 \cdot 10^{-2}$ g/l
 - c. $Cu(OH)_2$: $M = 97,6$ và $S = 9,7 \cdot 10^{-6}$ g/l

5.7. Tính tích số tan của các chất sau cho biết độ tan S (M)

a. AlPO_4 : $S = 7,62 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

b. Ag_3PO_4 $S = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

c. $\text{NaUO}_2\text{AsO}_4$: $S = 5,06 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

5.8. Tính nồng độ ion I^- trong dung dịch bão hòa của:

a. AgI : $T_{\text{AgI}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$

b. PbI_2 : $T_{\text{PbI}_2} = 7,1 \cdot 10^{-9}$

c. BiI_3 : $T_{\text{BiI}_3} = 8,1 \cdot 10^{-19}$

5.9. Tính nồng độ ion Pb^{2+} cần thiết để:

a. Bắt đầu kết tủa PbSO_4 từ dung dịch có nồng độ $\text{SO}_4^{2-} 0,05 \text{ M}$

b. Làm giảm nồng độ ion SO_4^{2-} xuống còn $1,0 \cdot 10^{-6}$ biết $T_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$

5.10. Tính nồng độ ion Cu^{2+} có trong các dung dịch

a. Dung dịch nước bão hòa $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ biết $T = 7,4 \cdot 10^{-8}$

b. Dung dịch $\text{CuCl}_2 0,10 \text{ M}$ bão hòa $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

c. Dung dịch $\text{KIO}_3 0,10 \text{ M}$ bão hòa $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

d. Dung dịch $\text{CuCl}_2 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bão hòa $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

5.11. Tích số tan của CdCO_3 là $2,5 \cdot 10^{-14}$. Tính toán độ tan của CdCO_3

a. Trong nước

b. Trong dung dịch có nồng độ CO_3^{2-} là $0,10 \text{ M}$

c. Trong dung dịch có $\text{pH} = 8$

5.12. Tính độ tan của MnS ($T = 3 \cdot 10^{-13}$) trong 2 dung dịch đệm:

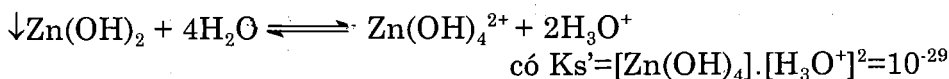
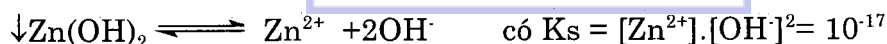
a. $\text{pH} = 5$

b. $\text{pH} = 8$

5.13. Nồng độ OH^- cần phải là bao nhiêu để hòa tan $0,200 \text{ g}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ trong 200 ml dung dịch? Biết:



*** 5.14. Trong dung dịch nước $\text{Zn}(\text{OH})_2$ có 2 cân bằng:**



a. Tính độ tan toàn phần của Zn^{2+} phụ thuộc vào pH. Vẽ đồ thị $\lg S - \text{pH}$ (0-14)

b. Xác định độ tan tối thiểu S min ở pH nào?

- * **5.15.** Mùi của khí H_2S nhận biết được ở mức 1 ppm trong không khí (tương ứng với áp suất riêng phần của nó là $P_{\text{H}_2\text{S}} \geq 10^{-6}$ bar) và chịu đựng được ở mức $\leq 10\text{ppm}$ ($P_{\text{H}_2\text{S}} \leq 10^{-5}$ bar). Một đầm lầy nước mặn có bùn chứa FeS . Ở pH nào của bùn ta ngửi thấy mùi của H_2S ? Cho biết:

$$T_{\text{FeS}} = 10^{-16,4}$$

H_2S có $\lg K_1 = 13$; $\lg K_2 = 7$ (lấy tròn)

Hằng số $K_H = 0,1$ cho khí H_2S

Hằng số tạo phức $\text{Fe}(\text{OH})^+ \lg \beta_1 = 4,5$



PHÂN TÍCH HÓA HỌC ĐỊNH LƯỢNG

Chương 6

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung, phân loại và các động tác chính của phương pháp phân tích khối lượng.
2. Đánh giá được ưu nhược điểm của phương pháp.

1. NỘI DUNG VÀ PHÂN LOẠI

Phân tích khối lượng (còn gọi là phương pháp cân) là phương pháp xác định hàm lượng các chất dựa vào khối lượng của sản phẩm ở dạng tinh khiết, chứa thành phần của chất cần phân tích được tách ra khỏi các chất khác có trong mẫu.

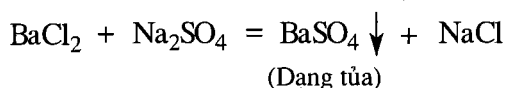
Quá trình tách có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau, có khi phải qua những biến đổi lý học, hóa học cần thiết. Việc phân loại phương pháp chủ yếu dựa trên phương pháp tách này.

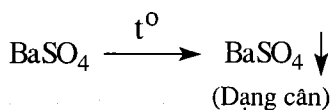
1.1. Phương pháp kết tủa

Thực hiện bằng cách: Cho thuốc thử kết tủa vào dung dịch có chứa chất cần xác định để tạo ra kết tủa hoàn toàn với chất cần phân tích. Tách kết tủa ra khỏi dung dịch, rửa, sấy (hoặc nung) đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng này tính ra hàm lượng chất cần xác định.

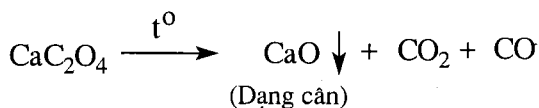
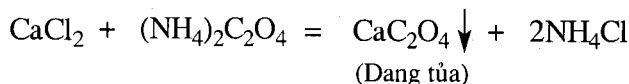
Dạng kết tủa tạo thành sau phản ứng kết tủa gọi là *dạng tủa*. Dạng tủa cuối cùng sau khi sấy (hoặc nung) đến khối lượng không đổi gọi là *dạng cân*. Dạng tủa và dạng cân có thể giống nhau nhưng cũng có thể khác nhau. Ví dụ:

1.1.1. Định lượng Na_2SO_4

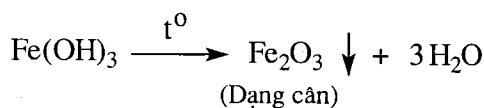
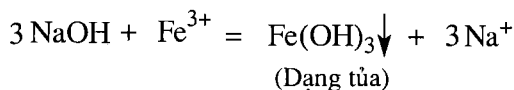




1.1.2. Định lượng CaCl_2



1.1.3. Định lượng Fe^{3+}



1.2. Phương pháp bay hơi

Ở đây, một hay nhiều hợp phần của mẫu được làm cho bay hơi.

1.2.1. Phương pháp trực tiếp

Chất cần xác định được cân sau khi làm bay hơi mẫu.

Ví dụ:

- Xác định hàm lượng CO_2 trong muối carbonat, ta cho muối đó phản ứng với acid để giải phóng CO_2 . Khí CO_2 này được hấp thụ vào bình đựng CO_2 . Sự tăng khối lượng của bình này trước và sau khi làm hấp thụ là khối lượng CO_2 đã giải phóng.
- Xác định hàm lượng chất rắn toàn phần (total solids - TS) của nước tự nhiên: làm bốc hơi một thể tích nước xác định trong cốc đã biết khối lượng, cặn còn lại trong cốc được sấy khô. Từ khối lượng tăng lên của cốc ta tính được hàm lượng TS của nước.
- Xác định lượng bụi có trong không khí: người ta cho một thể tích không khí xác định qua phễu lọc đã biết khối lượng, sau đó cân phễu lọc, ta tính được hàm lượng bụi có trong không khí.

1.2.2. Phương pháp gián tiếp

Ở đây, ta xác định lượng chất trước khi bay hơi và lượng cặn còn lại sau khi bay hơi để suy ra khối lượng chất đã bay hơi.

Ví dụ

- Xác định độ ẩm của mẫu thuốc, Dược điển Việt Nam cũng như một số nước dùng phương pháp bay hơi và gọi là "*giảm khối lượng do sấy khô*".
- Với thuốc khó bị nhiệt phân hủy: thường sấy ở $100-105^{\circ}\text{C}$.
- Với thuốc dễ bị nhiệt phân hủy: làm khô ở nhiệt độ thường trong bình hút ẩm có P_2O_5 hay H_2SO_4 đặc.

2. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ

2.1. Trong phương pháp bay hơi

Khi xác định nước kết tinh và nước hút ẩm của chất phân tích ta có công thức:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (6.1)$$

Trong đó: m_1 khối lượng mẫu phân tích trước khi sấy

m_2 khối lượng mẫu phân tích sau khi sấy khô

2.2. Trong phương pháp kết tủa

2.2.1. Thừa số chuyển F

Trong phân tích khối lượng để thuận lợi cho việc tính kết quả, người ta thường sử dụng thừa số chuyển F (còn gọi là *hệ số chuyển F*). Đó là tỷ số giữa phân tử gam hay ion gam (nhân với hệ số tương ứng của chất cần xác định) và phân tử gam ở dạng cân.

Ví dụ:

- Trong định lượng Na_2SO_4 ở trên $\text{F} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}}$

- Trong định lượng CaCl_2 : $\text{F} = \frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaO}}}$

- Trong định lượng Fe^{3+} : $\text{F} = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

Thừa số chuyển F cho ta biết ứng với 1g dạng cân có bao nhiêu gam chất cần xác định.

2.2.2. Cách tính kết quả

Từ thừa số chuyển F ta dễ dàng tính được hàm lượng chất cần phân tích.

Ví dụ: Giả sử khối lượng của mẫu cần xác định là a(g)

Khối lượng dạng cân là $P(g)$

Khối lượng chất A nguyên chất có trong mẫu là: $m = P.F (g)$. Do đó:

$$\%A = \frac{P.F}{a} .100 \quad (6.2)$$

Các loại nồng độ khác được tính hoặc suy luận tương tự dựa vào khái niệm nồng độ và các mối liên quan của chúng.

3. CÁC ĐỘNG TÁC CƠ BẢN CỦA PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

3.1. Hòa tan mẫu phân tích

Nếu mẫu phân tích ở dạng dung dịch không cần giai đoạn này. Nhưng nếu là mẫu rắn thì hòa tan là giai đoạn rất quan trọng vì có hòa tan được mẫu phân tích thì mới chọn được thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn được chất cần xác định.

Khi hòa tan một chất cần lưu ý tới rất nhiều yếu tố: Bản chất của chất cần hòa tan (cấu tạo của chất đó), nhiệt độ, môi trường... Có chất dễ tan trong nước, có chất chỉ tan trong dung dịch acid, dung dịch kiềm, hay tan do tạo phức, nhiều chất khó tan hơn phải cần đến phản ứng oxy hóa khử (ví dụ: hòa tan CuS bằng HNO_3 có tính oxy hóa: $CuS + HNO_3 \rightarrow Cu^{2+} + S + NO + H_2O$); đôi khi phải chuyển sang dạng dễ hòa tan hơn (ví dụ: $BaSO_4$ rất khó hòa tan, nhưng ta cho $BaSO_4$ tác dụng với dung dịch bão hòa Na_2CO_3 sẽ chuyển thành tủa $BaCO_3$ dễ hòa tan hơn).

Cần lưu ý trong khi hòa tan không được đưa vào dung dịch những chất làm ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa sau này.

3.2. Kết tủa

Đây là một động tác rất quan trọng, đòi hỏi phải đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với dạng tủa, dạng cân, đối với thuốc thử để kết tủa và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa.

3.2.1. Các yêu cầu đối với dạng tủa và dạng cân

Với dạng tủa:

- Tủa phải có độ tan nhỏ (để kết tủa hoàn toàn chất cần xác định).
- Tủa phải dễ lọc, dễ rửa (tủa tinh thể thuận lợi hơn bởi dễ thao tác hơn tủa vô định hình).
- Tủa phải chuyển sang dạng cân một cách dễ dàng và hoàn toàn.

Với dạng cân:

- Tủa phải có thành phần đúng với công thức hóa học (có như vậy mới tính được kết quả, thừa số chuyển F mới có ý nghĩa).

- Tủ phải bền vững.
- Nếu một chất xác định có thể có nhiều dạng cân, nên chọn dạng cân nào có thừa số chuyển F càng nhỏ càng tốt. Ví dụ: Để xác định Cr = 52 trong mẫu có thể có hai dạng cân:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ có } F_1 = 2\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2.52/152 \approx 0,7$$

$$\text{BaCrO}_4 \text{ có } F_2 = \text{Cr}/\text{BaCrO}_4 = 52/254,4 \approx 0,2$$

Giả sử trong quá trình làm đều mất 1mg dạng cân, thì khi tính kết quả nếu dùng Cr_2O_3 làm dạng cân sẽ mất 0,7mg, còn nếu dùng BaCrO_4 chỉ mất 0,2mg.

3.2.2. Các yêu cầu đối với thuốc thử để tạo kết tủa

- Thuốc thử cần phải tạo các tủa tương ứng với các yêu cầu của dạng tủa và dạng cân.
- Thuốc thử phải có tính chọn lọc cao.
- Thuốc thử phải dễ loại bỏ khi lọc, rửa...

3.2.3. Chọn các điều kiện kết tủa

Với tủa tinh thể:

Sự tạo thành tủa tinh thể gồm 2 giai đoạn: Hình thành các mầm tinh thể và sự lớn lên của mầm. Trong phân tích khối lượng cần làm chậm giai đoạn đầu và tăng cường giai đoạn sau bằng cách:

- Kết tủa trong điều kiện dung dịch loãng, nóng...
- Cho thuốc thử từ từ và khuấy đều.
- Đôi khi lúc đầu thêm vào dung dịch một chất làm tăng độ tan của tủa, sau đó cho thuốc thử tương ứng làm giảm độ tan của tủa. Ví dụ: Khi kết tủa Ca^{2+} bằng $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, lúc đầu tiến hành trong môi trường acid nhẹ (để tăng độ tan của CaC_2O_4) sau đó cho thêm NH_4OH (để giảm độ tan của CaC_2O_4).
- Làm muối tủa: để tủa tiếp xúc lâu với dung dịch, các tủa bé sẽ tan ra, các tủa lớn sẽ to lên.

Với tủa vô định hình:

Tủa vô định hình được tạo thành do sự đông tụ các dung dịch keo. Vì vậy cần tạo điều kiện thuận lợi cho keo đông tụ và ngăn cản quá trình pepti hóa. Do vậy khi kết tủa cần:

- Có mặt của chất điện ly mạnh trong dung dịch.
- Đun nóng dung dịch.
- Kết tủa từ dung dịch đặc tủa sẽ ít xộp và lắng nhanh hơn, nhưng sự hấp phụ chất bẩn cũng nhiều hơn. Để khắc phục, trước khi lọc cho thêm nước nóng vào và khuấy mạnh để giải hấp phụ các chất bẩn.

- Lọc ngay, không làm muối rửa để tránh hấp phụ.

3.3. Lọc rửa

Có thể lọc rửa qua giấy lọc hoặc phễu xối.

Giấy lọc:

Giấy lọc là loại giấy đặc biệt có độ mịn thích hợp. Thường dùng loại giấy lọc không tro, nghĩa là sau khi nung, khối lượng tro còn lại không đáng kể. Có nhiều loại giấy lọc không tro được đánh dấu bằng màu sắc hộp đựng:

- Giấy băng xanh: Rất mịn, chảy chậm, dùng để lọc các rửa tinh thể nhỏ.
- Giấy băng trắng, băng vàng: Độ mịn vừa phải, tốc độ chảy trung bình.
- Giấy băng đỏ: Lỗ to, chảy nhanh, dùng để lọc các rửa vô định hình.

Khi nung giấy lọc cháy thành than. Than tạo thành có thể khử một số chất khi nung. Trong trường hợp này, cần dùng phễu lọc xối thay cho giấy lọc.

Phễu lọc xối (phễu xối):

Lớp xối mịn thay cho giấy lọc được gắn ngay vào đáy phễu. Phễu xối được đánh số 1, 2, 3... số càng tăng, phễu càng mịn.

3.4. Rửa rửa

Dung dịch rửa rửa (dịch rửa):

Yêu cầu phải chọn dịch rửa rửa có tính chất làm giảm độ tan của kết rửa, chống lại hiện tượng pepti hóa, ngăn cản quá trình thủy phân, phải dễ loại bỏ khi sấy hoặc khi nung.

Dịch rửa có thể là chính bản thân thuốc thử kết rửa, là dung dịch loãng của chất điện ly (ví dụ NH_4NO_3), là dung dịch acid hoặc base để chống thủy phân, hoặc cũng có thể là nước cất.

Cách rửa:

Với cùng một thể tích dịch rửa tối đa cho phép thì rửa làm nhiều lần tốt hơn là rửa ít lần. Kết luận này được rút ra từ công thức:

$$A_n = A_0 \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right)^n \quad (6.3)$$

Trong đó:

A_0 : Lượng chất bản có ban đầu

A_n : lượng chất bản còn lại sau n lần rửa

V: Thể tích dịch rửa dùng cho mỗi lần

V_0 : Thể tích dịch rửa còn lại sau mỗi lần

n: Số lần rửa

Ví dụ: Có 100ml dịch rửa, nếu $V_0 = 1\text{ml}$

Rửa 5 lần ($V = 20\text{ml}$) $\rightarrow A_5 = A_0(1/21)^5$

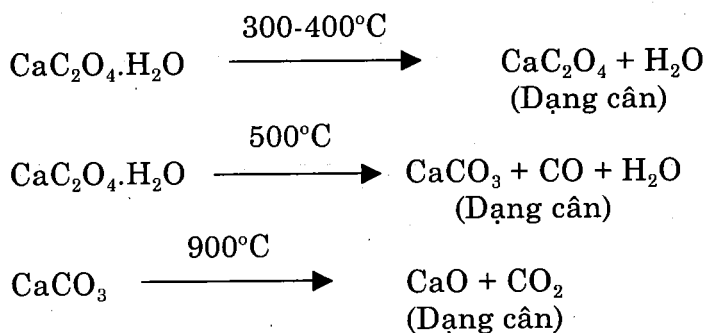
Rửa 10 lần ($V = 10\text{ml}$) $\rightarrow A_{10} = A_0(1/11)^{10}$

Rõ ràng $A_{10} < A_5$: Với 100ml dịch rửa, chia làm 10 lần, lượng chất bẩn còn lại ít hơn nhiều so với trường hợp rửa 5 lần. Mặt khác, từ công thức ta thấy nếu V_0 nhỏ thì A_n càng nhỏ. Do đó khi rửa mỗi lần phải cho dịch rửa chảy kiệt mới chóng sạch.

3.5. Sấy và nung tua

Giấy lọc và tua đã rửa sạch phải để chảy thật kiệt nước rồi mới cẩn thận lấy ra khỏi phễu, gấp lại và đặt vào trong chén nung đã nung đến khối lượng không đổi. Nếu chén có nắp phải đặt hở một chút để khí có lối thoát. Mới đầu cần để ở nhiệt độ thấp để sấy cho khô, giai đoạn này không được để nước và tua bắn lung tung ra thành chén. Khi tua đã khô, không còn giọt nước bám ở thành chén thì tăng nhiệt độ để giấy lọc cháy thành than (không để giấy lọc cháy bùng thành ngọn lửa). Cuối cùng nung tua ở nhiệt độ thích hợp (khoảng 15-30 phút) đến khối lượng không đổi (khi giá trị hai lần cân kế tiếp nhau sai khác dưới 0,5mg).

Cần nhớ rằng một số trường hợp tùy theo nhiệt độ nung mà tua sản phẩm cuối cùng (dạng cân) có thành phần hóa học khác nhau. Ví dụ khi nung $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



3.6. Cân

Trước khi cân, cần cho kết tua dạng cân vào bình hút ẩm khoảng 20 phút để đưa về nhiệt độ phòng. Đây là giai đoạn cuối cùng nhưng rất quan trọng để xác định khối lượng của tua ở dạng cân. Phải cân trên cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0001\text{g}$.

4. CÁC THUỐC THỬ KẾT TỦA

4.1. Thuốc thử kết tua vô cơ

Bảng 6.1 thống kê các thuốc thử. Cột 1 là các thuốc thử vô cơ dùng để kết tua các ion trong cột 2. Các hợp chất trong ngoặc là dạng cân tương ứng với ion đó.

Bảng 6.1. Thuốc thử vô cơ

Thuốc thử	Nguyên tố cần xác định
NH ₃ (dung dịch)	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Se (Se ₂ O ₃), Fe (Fe ₂ O ₃), Zr (ZrO ₂), Sn (SnO ₂)
H ₂ SO ₄	Cd, Sn, Pb, Ba (dưới dạng sulfat)
(NH ₄)HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄)
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆), Rb, Cs (M ₂ PtCl ₆)
H ₂ C ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
NH ₄ Cl, MgCl ₂	PO ₄ ³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

Bảng 6.2. Cho một số thuốc thử vô cơ mang tính khử dùng để chuyển các chất xác định về dạng nguyên tố (dạng cân).

Bảng 6.2. Một số chất khử dùng cho phân tích khối lượng

Chất khử	Chất cần xác định
SO ₂	Se, Au
H ₂ NOH	Se
SnCl ₂	Hg
H ₂ C ₂ O ₄	Au
Điện phân	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Sb, Cd, Bi

4.2. Thuốc thử kết tủa hữu cơ

Một số thuốc thử hữu cơ được dùng để kết tủa nhiều chất vô cơ trong phân tích khối lượng. Phần lớn các thuốc thử này tạo hợp chất chelat ít tan trong nước với các cation kim loại (bảng 6.3).

4.2.1. Ưu điểm

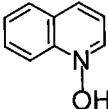
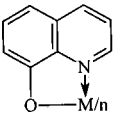
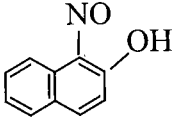
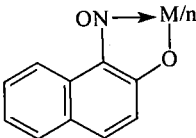
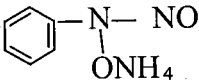
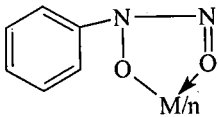
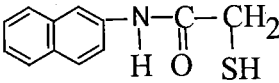
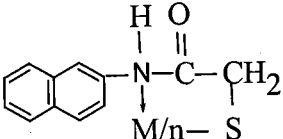
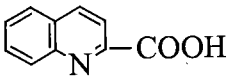
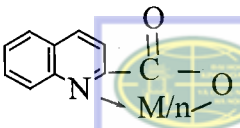
- Tạo chelat bền vững với kim loại cho nên kết tủa toàn lượng.
- Khối lượng phân tử lớn nên với một lượng ít của kim loại tạo thành khối lượng lớn kết tủa.
- Nhiều thuốc thử hữu cơ khá chọn lọc, chỉ kết tủa với một hay một số ion. Khi chọn pH thích hợp và thêm chất "che", tính chọn lọc tăng lên nhiều.
- Kết tủa tạo thành với thuốc thử hữu cơ thường dễ xử lý lúc lọc, rửa.

4.2.2. Nhược điểm

- Độ tan của nhiều thuốc thử hữu cơ trong nước rất thấp gây khó khăn cho quá trình kết tủa.

- Nhiều kết tủa tạo thành không cho ta một dạng cân tốt vì chúng không ổn định lúc sấy khô. Một số bị phân huỷ trước khi sấy đến khối lượng không đổi.
- Một số lớn kết tủa sơ nước nổi lên bề mặt, bám vào thành thủy tinh gây khó khăn cho việc tách tủa khỏi dung dịch.

Bảng 6.3. Một số thuốc thử kết tủa hữu cơ

Thuốc thử	Chelat với kim loại	Ứng dụng
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ Dimethylglyoxim	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{M}/\text{n} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$	Định lượng Ni^{2+}
 8- Hydroxyquinolin		Kết tủa với nhiều kim loại. Tách bằng cách kiểm soát pH
 α Nitroso β naphthol		Định lượng Co^{2+} khi có mặt Ni^{2+} với lượng lớn
 Cupferron		Tách các ion (tách Fe và Ti khỏi Al)
 Thionalid		Kết tủa và định lượng các kim loại nhóm H_2S
 Acid quinaldic		Định lượng Cd, Cu, Zn, U

Ngoài ra trong định lượng các chất hữu cơ người ta còn dùng nhiều thuốc thử vô cơ hoặc hữu cơ. Ví dụ:

- Acid silicotungstic cho định lượng một số alcaloid.
- Acid picric cho định lượng piperazin citrat...

Nội dung cụ thể xem phần ứng dụng.

5. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng, cũng như các phương pháp phân tích thể tích và dụng cụ, có những mặt mạnh và mặt yếu của nó. Chúng ta đánh giá phương pháp này thông qua một số tiêu chí sau.

5.1. Phân tích khối lượng là một phương pháp phân tích trực tiếp

Như đã trình bày ở mục 1.3.3, trong phân tích khối lượng không cần chuẩn đối chiếu. Dựa vào khối lượng mẫu đã dùng và khối lượng kết tủa, trên cơ sở phản ứng hợp thức có thể tính được hàm lượng chất cần định lượng trong mẫu. Nhờ đó kết quả phân tích nói chung có độ lặp lại tốt, độ tin cậy cao có thể dùng làm chuẩn để đánh giá các phương pháp khác. Đây chính là ưu điểm của phương pháp.

5.2. Độ nhạy của phương pháp

Trong phương pháp khối lượng, thực tế độ nhạy bị giới hạn liên quan đến khả năng tách một lượng nhỏ kết tủa từ một thể tích khá lớn của mẫu thử chứa nhiều thành phần khác. Kết tủa bị mất do nhiều nguyên nhân:

- Do độ tan của kết tủa,
- Keo tụ khó khăn do lượng tủa ít,
- Do quá trình lọc rửa tủa.

Do những nguyên nhân này, nên người ta thường dùng phương pháp phân tích khối lượng cho các thành phần có nồng độ trong mẫu trên 1%.

5.3. Tính đặc hiệu

Phân tích khối lượng dựa vào thuốc thử tạo kết tủa. Thường thuốc thử này dùng cho một nhóm ion, nên các ion trong cùng một nhóm sẽ cản trở nhau khi phân tích bằng kết tủa. Vì vậy đứng về tính đặc hiệu, phương pháp khối lượng yếu hơn các phương pháp khác.

5.4. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp khối lượng thay đổi tùy thuộc vào bản chất và điều kiện kết tủa như: Độ tan, đồng tủa, keo tụ cũng như thành phần hóa học của dạng cân. Ví dụ: Xác định sắt trong mẫu phân tích không chứa các kim loại nặng có thể chỉ phạm sai số 1-2%. Cũng định lượng sắt nhưng trong mẫu nhiều thành phần nhất là kim loại nặng, sai số tăng lên nhiều do tủa bị nhiễm bẩn phải rửa nhiều, mất tủa sắt.

Nhìn chung với mẫu đơn giản chất phân tích chứa 1% trở lên, phương pháp phân tích khối lượng có sai số thấp hơn các phương pháp khác khoảng 1-2%. Về mặt thời gian thao tác, với một mẫu phân tích dùng phương pháp khối lượng không chắc chắn đã cần dài hơn các phương pháp khác. Nhưng khi số mẫu tăng lên các quá trình tủa, lọc, rửa... sẽ tiêu tốn nhiều thời gian. Trong trường hợp này các phương pháp chuẩn độ tỏ ra ưu việt hơn.

6. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

6.1. Xác định nước kết tinh và nước hút ẩm

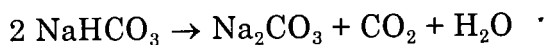
- Dược điển Việt Nam có tiêu chuẩn "*giảm khối lượng do sấy khô*" trong các chuyên luận để xác định nước hút ẩm hoặc cả nước kết tinh và nước hút ẩm. Đây là phương pháp phân tích khối lượng theo cách làm bay hơi gián tiếp: Cân một lượng nhất định mẫu thuốc đem sấy hoặc làm khô ở bình hút ẩm để loại bỏ nước. Sau đó cân lại mẫu thuốc suy ra hàm lượng nước đã mất đi theo công thức 6.1. Ví dụ: Xác định "*giảm khối lượng do sấy khô*" của cafein (1,3,7 - trimetyl xantin monohydrat) có công thức $C_8H_{10}O_2N_4.H_2O = 212,21$ được làm như sau:

Lấy một chén cân có nắp đã sấy khô trong tủ cho đến khi có khối lượng không đổi. Đổ vào chén cân một lượng cafein (khoảng 0,5g) sau đó đem cân chính xác (từ đó xác định được khối lượng mẫu cafein trước khi sấy). Mở nắp chén cân và đặt cả chén và nắp vào trong tủ sấy và sấy ở 100-105°C trong khoảng 30 phút. Sau đó dùng cặp lấy chén và nắp để vào bình hút ẩm khoảng 20 phút. Đặt nắp chén cân và xác định lại khối lượng. Cân sấy chén cân đến khối lượng không đổi. Áp dụng công thức 6.1 tính được % theo mẫu cafein.

Tính theo đúng công thức thì hàm lượng nước kết tinh trong cafein là 8,48%, nhưng vì ngoài nước kết tinh còn có nước hút ẩm. Cho nên Dược điển Việt Nam cho phép % nước trong cafein tối đa là 9%.

- Lưu ý rằng, phương pháp trên chỉ áp dụng cho những chất khi đem sấy thì nước bị bay hơi, còn các thành phần khác không đổi (không bị bay hơi, phân huỷ, không bị oxy hoá, thủy phân...)

Trong trường hợp ngoài nước bay hơi, các thành phần khác bị biến đổi, ví dụ $NaHCO_3$ khi sấy ở 270 - 300°C bị phân huỷ như sau:



Do đó khối lượng mất đi không chỉ có nước mà còn có CO_2 , do đó ta phải dùng phương pháp khác.

6.2. Định lượng acid sulfuric và sulfat hòa tan

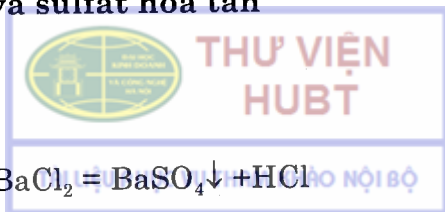
6.2.1. Nguyên tắc

Dựa trên phản ứng:

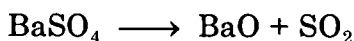


6.2.2. Điều kiện kết tủa

- $BaSO_4$ thực tế không tan trong nước, nhưng tan một ít trong acid đặc vì thế nên kết tủa trong môi trường acid nhẹ.

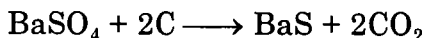


- Ở nhiệt độ thường với nồng độ vừa phải kết tủa BaSO_4 ở dạng hạt rất nhỏ dễ lọt qua giấy lọc. Cho nên thực hiện kết tủa trong dung dịch loãng, nóng và làm muối để thu được kết tủa hạt to hơn.
- Tủa BaSO_4 hay hấp phụ một số chất (nhất là khi dung dịch có nồng độ tương đối) do đó phải lưu ý tránh hiện tượng này.
- Ở 1400°C kết tủa bị phân huỷ theo phương trình:

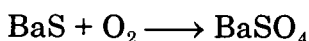


Do đó nhiệt độ nung không quá $800-900^\circ\text{C}$

- BaSO_4 dễ bị carbon (do giấy lọc cháy) khử theo phương trình:



Sau đó, BaS bị oxy hóa bởi oxy không khí:



6.2.3. Kỹ thuật định lượng

Lấy chính xác một lượng sulfat (khoảng 0,12 - 0,20g) cho vào cốc to, thêm 200ml nước, 0,5ml HCl đặc (nếu dung dịch phân tích là H_2SO_4 thì không cho HCl nữa). Đun sôi dung dịch trên bếp có lót lưới amiant, vừa khuấy vừa thêm từng giọt dung dịch BaCl_2 (0,3 - 0,5N) cho đến khi dư khoảng 15% so với lượng sulfat đem định lượng. Đun sôi dung dịch và tủa (không quá 10 phút), để lắng, kiểm tra xem tủa hoàn toàn chưa. Đun cách thủy tiếp khoảng 1 giờ. Để lắng, sau đó gạn nước trong ở trên tủa qua phễu lọc có giấy lọc không tro. Rửa gạn tủa vài lần bằng nước cất nguội. Sau chuyển hoàn toàn tủa sang giấy lọc, rửa tiếp vài lần trên giấy lọc bằng dung dịch NH_4NO_3 1%. Đem cả phễu có giấy lọc và tủa sấy ở $100-150^\circ\text{C}$ khoảng 30 phút. Khi giấy còn hơi ẩm, nhấc giấy lọc ra khỏi phễu, gấp lại đặt vào chén nung đã nung đến khối lượng không đổi (chén đã biết khối lượng). Đặt chén nghiêng ở bếp điện và đốt cho giấy lọc đốt thành than (không cho cháy thành ngọn lửa). Đem nung chén có tủa trong lò nung ở $600 - 700^\circ\text{C}$ khoảng 30 phút. Dùng cặp đưa chén nung vào bình hút ẩm để khoảng 20-30 phút. Cân xác định khối lượng trên cân phân tích. Lập lại thao tác này cho đến khi khối lượng chén và tủa không đổi. Tính kết quả:

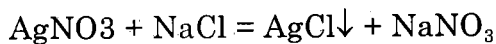
$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{Khối lượng dạng cân} \cdot 0,4116}{\text{Khối lượng mẫu thử}} \times 100$$

$$\text{Trong đó } F = \text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4 = 96,06/233,10 = 0,4116$$

6.3. Định lượng dung dịch NaCl KHẢO NỘI BỘ

6.3.1. Nguyên tắc

Dựa trên phản ứng kết tủa



(Dạng tủa)

Sau khi lọc lấy kết tủa, rửa, sấy ta thu được dạng cân AgCl .

6.3.2. Kỹ thuật định lượng

Lấy một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng (tương ứng khoảng 0,15g NaCl) vào cốc, thêm nước đến khoảng 70ml, thêm tiếp 15ml HNO_3 2N. Dùng đũa thủy tinh vừa khuấy mạnh, vừa thêm từ từ khoảng 50ml AgNO_3 0,1N (dư khoảng 18% so với lượng Cl^-). Đem đun cách thủy và khuấy đều khoảng 1giờ. Sau đó để lắng chỗ tối khoảng 3-5 giờ. Kiểm tra xem tủa hoàn toàn chưa.

Chuẩn bị sẵn một phễu lọc xốp số 3 hay số 4: Rửa bằng dung dịch HNO_3 loãng, nóng (2-3ml HNO_3 2N/100ml), sau đó rửa lại bằng nước nóng, sấy ở 130°C đến khối lượng không đổi, xác định chính xác khối lượng phễu lọc xốp.

Lắp phễu lọc xốp đã chuẩn bị trên vào bình hút chân không và lọc tủa. Đầu tiên rót phần nước trong từ cốc có kết tủa AgCl vào phễu lọc, rửa vài lần bằng dung dịch rửa HNO_3 loãng, nóng (dùng khi rửa phễu lọc). Cuối cùng cho kết tủa vào phễu lọc, rửa tiếp tủa bằng HNO_3 loãng, sau bằng nước cất. Sấy phễu lọc ở 130°C trong khoảng 2 giờ, để nguội ở bình hút ẩm. Cân xác định khối lượng chính xác của phễu lọc xốp có tủa AgCl (nhớ sấy lại cho đến khi khối lượng không đổi). Từ đó tính kết quả. Ví dụ có thể tính số gam Cl^- có trong 1lít dung dịch đem định lượng như sau:

$$P \text{ g/l} = \frac{\text{Khối lượng dạng cân AgCl thu được}}{\text{Thể tích dung dịch đem định lượng}} \times 0,2473 \times 100$$

Trong đó $F = \text{Cl}/\text{AgCl} = 35,5/143,32 = 0,2473$

6.3.3. Chú ý

- Tủa AgCl không bền, dễ ra ánh sáng bị phân huỷ thành Ag (lúc đầu tủa trắng $\rightarrow$ tím $\rightarrow$ đen dần). Vì vậy không nên để lâu tủa ở ánh sáng khuếch tán hoặc tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng, tốt nhất nên bọc cốc đựng tủa bằng một tờ giấy đen.
- Nếu không có phễu lọc xốp số 3 hay số 4 có thể làm như sau: Lấy 2 giấy lọc có cùng độ mịn, gấp làm tư, một giấy lọc đem cắt phần nhọn của giấy sâu khoảng 1cm, sau đó đem cân khối lượng từng giấy. Giả sử:
 - + Giấy lọc cắt góc cân được m_1 gam
 - + Giấy lọc không cắt góc cân được m_2 gam.

Sau đó đem lồng 2 giấy lọc vào nhau (giấy lọc cắt góc đặt ngoài) rồi đặt trên phễu lọc để lọc lấy tủa. Khi sấy kết tủa dạng cân ta sấy cả 2 giấy. Giả sử lần cân sau khi sấy:

+ Giấy lọc cắt góc cân được m_3 gam

+ Giấy lọc không cắt góc (có tua dạng cân) được m_4 gam

Khi đó khối lượng dạng cân AgCl thu được = $(m_4 + m_1 - m_2 - m_3)$ gam.

6.4. Định lượng thuốc tiêm vitamin B₁

Vitamin B₁ (thiamin hydroclorid $C_{12}H_{17}ClN_4OS.HCl$) có khả năng tạo kết tủa với acid silicowolframic, do đó có thể định lượng bằng phương pháp phân tích khối lượng theo quy trình sau:

Lấy chính xác một lượng dung dịch tiêm vitamin B₁ (tương ứng 0,05g thiamin hydroclorid) vào cốc, thêm khoảng 50ml nước, 2ml dung dịch HCl đặc, đun sôi, cho thêm liên tục từng giọt và khuấy đều dung dịch acid silicowolframic 10% (vừa mới lọc khoảng 4ml). Tiếp tục đun sôi trong 4 phút, lọc nóng qua phễu thủy tinh xóp số 4 (đã xác định khối lượng trước) để lấy tủa silicowolframat. Rửa tủa với 50ml hỗn hợp đang sôi gồm 1 thể tích acid HCl đặc và 19 thể tích dung dịch acid silicowolframic 0,2%(m/V). Sau đó rửa tiếp 2 lần bằng aceton (mỗi lần 5ml). Sấy khô tủa ở 100-105°C trong 1 giờ, để nguội 10 phút ở bình hút ẩm (chứa dung dịch H_2SO_4 38% (m/V) trong 2 giờ rồi cân. Lặp lại thao tác này cho đến khi được khối lượng không đổi. Tính kết quả. Lưu ý thừa số chuyển F = 0,1929 (1g dạng cân tương ứng 0,1929g $C_{12}H_{17}ClN_4OS.HCl$).

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 6.1. Trình bày nội dung và cách phân loại của phương pháp phân tích khối lượng.
- 6.2. Giải thích các động tác cơ bản của phương pháp phân tích khối lượng.
- 6.3. Minh họa khả năng sử dụng một số thuốc thử thường dùng trong phân tích khối lượng.
- 6.4. Đánh giá ưu nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng.
- 6.5. Khi xác định Cr trong mẫu phân tích bằng phương pháp phân tích khối lượng, có thể dùng 2 dạng cân Cr_2O_3 và $BaCrO_4$. Hãy cho biết dùng dạng nào tốt hơn.
- 6.6. Để xác định SO_4^{2-} có trong 100ml dung dịch phân tích người ta cho vào đó một lượng $BaCl_2$ dư. Lọc, rửa sạch, nung kết tủa đến khối lượng không đổi cân được 0,3029g. Tính nồng độ g/l của SO_4^{2-} trong dung dịch.
- 6.7. Lấy 0,4000g hỗn hợp gồm $(MgSO_4, NaCl, Na_2SO_4)$ hòa tan trong nước, tiến hành kết tủa hoàn toàn Mg^{2+} dưới dạng $MgNH_4PO_4$. Nung ở nhiệt độ cao đến khối lượng không đổi thu được 0,2342g $Mg_2P_2O_7$. Tính % $MgSO_4$ tinh khiết có trong hỗn hợp.

Cho $Mg = 24$, $S = 32$, $O = 16$, $P = 31$

- 6.8.** Hòa tan 1,1245g mẫu thuốc có chứa Fe sau đó làm kết tủa dưới dạng $Fe(OH)_3$ bằng dung dịch $NaOH$. Lọc, rửa kết tủa và nung tủa ở nhiệt độ $800^\circ C$ để chuyển thành Fe_2O_3 , khối lượng thu được là 0,3412g. Tính % Fe trong mẫu thử.
- 6.9.** Cân 1,053g hỗn hợp gồm $(CaCl_2 + Ca(NO_3)_2)$ đem hòa tan và cho phản ứng kết tủa với dung dịch $H_2C_2O_4$ dư để thu được kết tủa CaC_2O_4 . Lọc, rửa kết tủa, làm khô và nung đến khối lượng không đổi thu được 0,3872g CaO . Tính % mỗi muối trong hỗn hợp.



ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ và các yêu cầu của phản ứng dùng trong chuẩn độ.
2. Phân biệt được hai cách xác định điểm tương đương.
3. Trình bày được ba kỹ thuật chuẩn độ và cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ.
4. Giải thích được chất gốc, dung dịch gốc, dung dịch chuẩn, cách tính hệ số hiệu chỉnh của dung dịch chuẩn.

1. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

1.1. Nguyên tắc

Phương pháp chuẩn độ là phương pháp xác định hàm lượng các chất dựa trên việc đo thể tích dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ chính xác được thêm từ từ vào dung dịch cần định lượng cho đến khi phản ứng vừa đủ với toàn bộ lượng chất cần xác định. Từ thể tích đã dùng của thuốc thử, người ta sẽ tính ra được lượng chất cần phân tích. Dung dịch thuốc thử được gọi là *dung dịch chuẩn*.

Quá trình thêm từ từ dung dịch chuẩn bằng buret vào dung dịch của chất cần định lượng gọi là *sự chuẩn độ*. Cũng có khi người ta làm ngược lại: dung dịch cần định lượng được rót vào buret.

Thời điểm tại đó ta kết thúc chuẩn độ gọi là *điểm kết thúc*. Còn thời điểm mà thuốc thử phản ứng vừa đủ với chất cần định lượng gọi là *điểm tương đương*. Thông thường 2 điểm này không trùng nhau, nghĩa là lượng thuốc thử đã tiêu thụ không tương đương với lượng chất cần xác định. Vì vậy, phương pháp chuẩn độ mắc sai số.

Để nhận biết điểm tương đương, người ta thường sử dụng những chất có khả năng gây ra các biến đổi dễ quan sát bằng mắt như: sự đổi màu, sự kết tủa... xảy ra rất gần điểm tương đương. Những chất đó được gọi là *chất chỉ thị*.

1.2. Yêu cầu của phản ứng hóa học dùng trong chuẩn độ

Những phản ứng hóa học dùng trong phương pháp chuẩn độ cần thỏa mãn các yêu cầu sau:

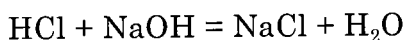
1. Thuốc thử đã chọn phải phản ứng hoàn toàn với chất cần định lượng theo một phương trình phản ứng, nghĩa là theo một tỷ lệ hợp thức xác định.
2. Phản ứng phải diễn ra nhanh. Với các phản ứng chậm, cần làm tăng tốc độ của chúng bằng cách: đun nóng, thêm chất xúc tác thích hợp.
3. Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là thuốc thử chỉ tác dụng với chất cần định lượng, không phản ứng với bất kỳ chất nào khác (không có phản ứng phụ).
4. Phải có chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ với sai số chấp nhận được.

2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

2.1. Điểm tương đương

Như trên đã trình bày, trong quá trình chuẩn độ điểm tương đương ứng với thời điểm lượng thuốc thử cho vào phản ứng vừa đủ với toàn bộ lượng chất cần định lượng. Nói cách khác, khi số mol đương lượng thuốc thử cho vào bằng số mol đương lượng chất cần xác định, thì ta nói hệ đạt tới điểm tương đương.

Ví dụ: Trong chuẩn độ HCl bằng NaOH



khi số mol đương lượng của NaOH đã dùng bằng số mol đương lượng của HCl, trong dung dịch chỉ có NaCl và H₂O, pH của dung dịch bằng 7 ứng với điểm tương đương.

2.2. Điểm kết thúc

Trong phản ứng chuẩn độ HCl ở trên, ta dùng chỉ thị để phát hiện điểm tương đương ở pH bằng 7. Lúc ta ngừng chuẩn độ gọi là điểm kết thúc. Nếu dùng chỉ thị là phenolphthalein thì khi chỉ thị chuyển màu pH bằng 9, ta kết thúc định lượng sau điểm tương đương (nếu NaOH ở trên buret). Sự sai khác giữa điểm tương đương và điểm kết thúc gây ra một sai số hệ thống gọi là *sai số chỉ thị*. Vì vậy, cần chọn chỉ thị sao cho sai số chỉ thị nằm trong phạm vi cho phép và sai số này càng nhỏ càng tốt.

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.3. Các phương pháp xác định điểm tương đương

Trong thực hành có 2 nhóm chỉ thị được dùng để xác định điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ là: dùng chất chỉ thị hóa học và dùng thiết bị đo lường.

2.3.1. Chất chỉ thị hóa học

Đó là các chất được cho vào dung dịch phản ứng. Khi phản ứng đến gần điểm tương đương thì trong dung dịch có sự biến đổi đột ngột nào đó như: biến đổi pH, biến đổi về thế oxy hóa khử... làm cho chỉ thị đổi màu, làm mất màu hoặc xuất hiện kết tủa. Người ta thường dùng một số loại chỉ thị sau:

- *Chỉ thị màu*: có thể dùng chỉ thị đơn (một chất) hoặc chỉ thị hỗn hợp (gồm 2 đến 3 chất). Cách dùng cũng thay đổi: có thể cho vào bình chuẩn độ (chỉ thị nội) hoặc để ngoài lấy dung dịch phản ứng cho tác dụng với chỉ thị (chỉ thị ngoại).
- *Chỉ thị đục*: tạo kết tủa.
- *Chỉ thị huỳnh quang*: phát sáng hoặc tắt sáng.
- Có trường hợp không cần dùng chỉ thị vì bản thân dung dịch chuẩn là chỉ thị. Ví dụ với dung dịch chuẩn permanganat khi qua điểm tương đương, 1 giọt thuốc thử thừa sẽ làm dung dịch có màu hồng nhạt của KMnO_4 .

2.3.2. Thiết bị đo lường

Tại lân cận điểm tương đương, trong dung dịch có thể có sự biến đổi đột ngột của một tính chất vật lý nào đó như: độ hấp thụ ánh sáng, điện thế, độ dẫn điện, cường độ dòng điện... Do đó có thể dùng các thiết bị đo lường để xác định điểm tương đương. Đó là các phương pháp:

- *Chuẩn độ đo thế*: có bước nhảy thế ở điểm tương đương
- *Chuẩn độ ampe*: có bước nhảy cường độ dòng điện ở điểm tương đương.
- *Chuẩn độ độ dẫn*: có bước nhảy độ dẫn điện ở điểm tương đương.
- *Chuẩn độ đo quang*: có bước nhảy độ hấp thụ bức xạ ở điểm tương đương.

Ngày nay, với sự kết hợp của công nghệ và tin học, nhiều hãng sản xuất thiết bị đo lường như Metrohm, Radiometer... đã cho ra đời các máy chuẩn độ hoàn hảo. Quá trình chuẩn độ được thực hiện hoàn toàn tự động (bao gồm cả việc xử lý số liệu và thông báo kết quả).

3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

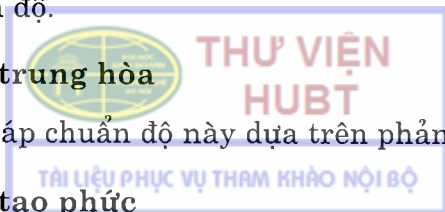
Thông thường người ta phân loại các phương pháp chuẩn độ theo bản chất của phản ứng chuẩn độ.

3.1. Chuẩn độ trung hòa

Phương pháp chuẩn độ này dựa trên phản ứng giữa các acid và base.

3.2. Chuẩn độ tạo phức

Dựa trên phản ứng tạo phức chất giữa chất cần định lượng với thuốc thử. Phương pháp này được dùng để định lượng hầu hết các cation kim loại và một số anion. Thuốc thử phổ biến nhất có tên chung là complexon.



3.3. Chuẩn độ oxy hóa khử

Phương pháp này dựa trên phản ứng cho nhận electron giữa một chất khử và một chất oxy hóa. Nhiều thuốc thử được dùng để định lượng hầu hết các chất vô cơ và một số chất hữu cơ.

3.4. Chuẩn độ kết tủa

Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo kết tủa giữa thuốc thử và chất cần định lượng. Tuy số lượng các phản ứng tạo kết tủa khá lớn nhưng đa số các phản ứng đó hoặc diễn ra chậm hoặc không có chỉ thị thích hợp nên việc áp dụng phương pháp này bị hạn chế.

4. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ

4.1. Chuẩn độ trực tiếp

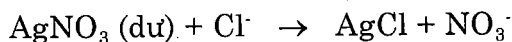
Đó là trường hợp cho thuốc thử và chất cần định lượng phản ứng với nhau vừa đủ. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch thuốc thử để tính toán lượng chất cần định lượng.

Ví dụ: Để định lượng một dung dịch NaCl bằng phương pháp Mohr, người ta cho dung dịch chất chuẩn độ AgNO_3 vào dung dịch cho đến khi chỉ thị chuyển màu.

4.2. Chuẩn độ ngược (chuẩn độ thừa trừ)

Thêm một thể tích chính xác và dư dung dịch chuẩn vào dung dịch chất cần định lượng. Sau đó xác định lượng dư của thuốc thử bằng một thuốc thử khác thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của hai thuốc thử đã dùng cùng với phản ứng chuẩn độ để tính lượng chất cần định lượng.

Ví dụ: Để định lượng clorid, người ta cho dư AgNO_3 để kết tủa hoàn toàn AgCl :



Sau đó chuẩn độ phần dư của AgNO_3 bằng KSCN



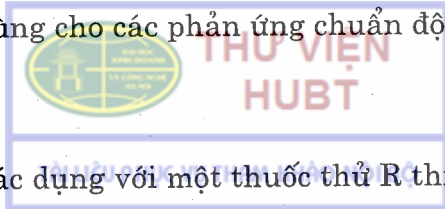
Kỹ thuật này thường được dùng cho các phản ứng chuẩn độ diễn ra chậm hoặc không có chỉ thị thích hợp.

4.3. Chuẩn độ thay thế

Cho chất cần định lượng X tác dụng với một thuốc thử R thích hợp để tạo ra sản phẩm P:



Sau đó chuẩn độ P bằng một thuốc thử khác R'. Dựa vào thể tích và nồng độ của R' để tính lượng chất X.



Ví dụ: Để định lượng $K_2Cr_2O_7$, người ta cho hợp chất này tác dụng với KI dư để giải phóng một lượng tương đương iod. Định lượng iod giải phóng bằng $Na_2S_2O_3$. Ở đây định lượng $K_2Cr_2O_7$ được thay thế bằng định lượng iod.

5. CÁCH PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN

Phương pháp chuẩn độ - còn được gọi là phương pháp hợp thức - thuộc nhóm phương pháp tuyệt đối dùng chất chuẩn. Đó là cơ sở xác định tính liên thông của phương pháp này. Trước khi thảo luận về cách pha chế dung dịch chuẩn, ta xem xét yêu cầu của một *chất chuẩn* - còn gọi là *chất gốc* - dùng trong phương pháp chuẩn độ.

5.1. Chất gốc

Một chất được dùng làm chất gốc trong phương pháp chuẩn độ cần đáp ứng được 4 yêu cầu sau:

1. Chất đó phải thuộc loại phân tích hoặc tinh khiết hóa học, lượng tạp chất có mặt trong nó phải dưới 0,1%.
2. Thành phần hóa học ứng với một công thức xác định kể cả hàm lượng nước kết tinh.
3. Chất gốc và dung dịch pha chế từ nó (*dung dịch gốc*) phải bền vững.
4. Khối lượng mol phân tử của chất đó cần đủ lớn, càng lớn càng tốt để giảm sai số khi pha chế dung dịch gốc.

5.2. Pha chế dung dịch gốc

Dung dịch gốc được pha chế từ chất gốc. Cần một lượng chính xác chất gốc trên cân phân tích, hòa tan và định mức thành thể tích dung dịch xác định.

Ví dụ: Để pha chế dung dịch gốc Na_2CO_3 0,1M ta cần cân 106,000x0,1 = 10,6000g chất đó hòa tan và định mức thành 1 lít dung dịch.

5.3. Dung dịch chuẩn

Nếu dùng dung dịch gốc để chuẩn độ thì dung dịch gốc đó là dung dịch chuẩn.

Nếu chất đã chọn cho chuẩn độ không thỏa mãn 4 yêu cầu của chất gốc đã nêu - tức là ta không có chất gốc - thì trước hết ta pha một dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó dùng dung dịch gốc hay một dung dịch chuẩn khác thích hợp để xác định lại nồng độ.

Ví dụ: NaOH dễ hút nước, dễ bị carbonat hóa, không thể là chất gốc. Để pha dung dịch chuẩn NaOH ta cân một lượng xút, loại bỏ lớp cacbonat ở ngoài và hòa tan thành dung dịch có nồng độ gần đúng. Dùng dung dịch gốc acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) để xác định lại nồng độ của dung dịch NaOH vừa được pha chế.

6. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

6.1. Quy tắc chung

Trong phương pháp thể tích, ta kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương đương, ở đó số mol đương lượng (hay số milimol đương lượng) thuốc thử bằng số mol đương lượng (hay số milimol đương lượng) chất cần xác định.

6.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử

Có 2 trường hợp thường gặp:

- Lấy V_B ml dung dịch chất B có nồng độ N_B đem chuẩn độ tại điểm kết thúc hết V_A ml dung dịch chất A có nồng độ N_A , ta có:

$$V_A N_A = V_B N_B \quad (7.2)$$

Ở đây chất B là chất cần định lượng và chất A là chất để pha dung dịch chuẩn.

Từ công thức trên, ta tính được nồng độ đương lượng chất cần xác định

$$N_B = \frac{N_A V_A}{V_B}$$

Từ đây ta tính được $P \text{ g/l} = N_B E_B$ (E_B : khối lượng đương lượng chất B)

$$P \text{ g/l} = \frac{N_A V_A}{V_B} E_B \quad (7.3)$$

Ta cũng có thể tính các nồng độ C_M , $C\%$ (kl/ tt) bằng các liên hệ đã biết.

- Cân a gam chất A hoà tan thành dung dịch rồi chuẩn độ hết V_B ml dung dịch chất B có nồng độ N_B , ta có:

$$\frac{a}{E_A} 1000 = N_B V_B$$

(E_A : khối lượng đương lượng chất A)

Ở đây, chất A là chất gốc tinh khiết và chất B là dung dịch cần định lượng. Từ đó ta rút ra:

$$N_B = \frac{a \cdot 1000}{E_A \cdot V_B} \quad (7.4)$$

Khi biết N_B dễ dàng tính được các nồng độ C_M , $P \text{ g/l}$, $C\%$ (kl/tt)

Trong trường hợp ta cân m gam một mẫu thử cần xác định hợp chất tinh khiết và định lượng hết V_A ml dung dịch chuẩn có nồng độ N_A , ta tính hàm lượng hợp chất tinh khiết B theo $C\%$ (kl/ kl):

$$C\% \text{ (kl/ kl)} = \frac{N_A V_A E_B}{1000} \frac{100}{m} \quad (7.5)$$

(E_B : khối lượng đương lượng chất tinh khiết B)

Những cách tính trên đây áp dụng khi chuẩn độ trực tiếp hay chuẩn độ thế, còn khi chuẩn độ ngược ta tính như sau:

Giả sử lấy V_B ml chất cần định lượng B thêm V_A ml dung dịch chuẩn A có nồng độ N_A , (dung dịch chuẩn A cho thừa), chuẩn độ chất A còn lại hết V_C ml dung dịch chuẩn C có nồng độ N_C . Như vậy, chất A phản ứng với 2 chất B và C số milimol đương lượng chất A phải bằng tổng số milimol đương lượng của cả 2 chất B và C:

$$\begin{aligned} N_A V_A &= N_B V_B + N_C V_C \\ \text{hay } N_B V_B &= N_A V_A - N_C V_C \\ N_B &= \frac{N_A V_A - N_C V_C}{V_B} \end{aligned} \quad (7.6)$$

Khi tính $C\% \text{ (kl/ kl)}$, cũng lý luận tương tự, ta có

$$C\% \text{ (kl/ kl)} = \frac{(N_A V_A - N_C V_C) E_B}{1000} \frac{100}{m} \quad (7.7)$$

6.3. Tính kết quả theo độ chuẩn của thuốc thử

Ta đã biết, độ chuẩn T của một dung dịch biểu thị lượng chất đó tính bằng số gam chứa trong 1 ml dung dịch; có 2 trường hợp:

- Nếu có m gam mẫu thử, cần xác định hợp chất tinh khiết và định lượng hết V_A ml thuốc thử có độ chuẩn T_A , lượng chất A tham gia phản ứng là $T_A V_A$. Ta tính được hàm lượng hợp chất tinh khiết B theo $C\% \text{ (kl/ kl)}$:

$$C\% \text{ (kl/ kl)} = \frac{E_B T_A V_A}{E_A} \frac{100}{m} \quad (7.8)$$

E_A : khối lượng đương lượng chất chuẩn A,

E_B : khối lượng đương lượng chất tinh khiết B.

- Nếu lấy V_B ml một dung dịch và định lượng hết V_A ml thuốc thử có độ chuẩn T_A , kết quả được tính ra $P \text{ g/l}$ theo công thức:

$$P \text{ g/l} = \frac{E_B T_A V_A}{E_A} \frac{1000}{V_B} \quad (7.9)$$

6.4. Hệ số hiệu chỉnh

Trong quá trình tiến hành định lượng, ta còn dùng hệ số hiệu chỉnh để tính kết quả. Hệ số hiệu chỉnh chứng tỏ nồng độ thực của dung dịch lớn hơn hay nhỏ hơn nồng độ lý thuyết bao nhiêu lần.

$$K = \frac{C_{th}}{C_{lt}} \text{ hay } K = \frac{T_{th}}{T_{lt}} \quad (7.10)$$

- Ví dụ: Một dung dịch NaOH 0,1012 N có thể viết là NaOH 0,1000N

$$K = \frac{0,1012}{0,1000} = 1,012$$

Tính hệ số hiệu chỉnh khi pha các dung dịch chuẩn theo một trong hai phương pháp sau đây:

1. Nếu cân một lượng chất gốc, tính K theo công thức:

$$K = \frac{a}{TV} \quad (7.11)$$

a : lượng cân chất gốc,

T : độ chuẩn lý thuyết của dd tính theo chất gốc,

V : thể tích dung dịch cần định lượng

Trong công thức này a/V chính là T thực (T_{th}), còn T chính là T_{lt} , ta lại có công thức 7.10:

2. Nếu lấy một thể tích dung dịch gốc, tính theo

$$K = \frac{V_0}{V} K_0 \quad (7.12)$$

V_0 : thể tích dung dịch gốc,

V : thể tích dung dịch cần định lượng ,

K_0 : hệ số hiệu chỉnh của chính dung dịch gốc.

Trong thực hành phân tích, dùng hệ số hiệu chỉnh có nhiều lợi ích. Thật vậy, khi pha dung dịch gốc từ một chất gốc, bao giờ cũng phải tính toán trước lượng lý thuyết (a_{lt}) của chất gốc. Khi cân vì lý do nào đó có thể lượng cân thực tế (a_{th}) chỉ xấp xỉ bằng a_{lt} , ta tính được K như sau:

$$K = \frac{N_{th}}{N_{lt}} = \frac{a_{th}}{a_{lt}}$$

và có thể tính nhanh nồng độ thực dung dịch gốc:

$$N_{th} = N_{lt} . K \quad (7.13)$$

Ta biết rằng các dung dịch chuẩn sau một thời gian bảo quản, do nhiều yếu tố ảnh hưởng, nồng độ bị thay đổi đi. Mỗi khi sử dụng lại, cần kiểm tra nồng độ, lúc đó không nhất thiết phải điều chỉnh cho đúng 0,1N mà có thể ghi nồng độ lý thuyết kèm theo K, ví dụ: HCl 0,1N, K = 0,998.

6.5. Một số điểm cần lưu ý khi làm việc với các dung dịch chuẩn

- Dụng cụ đo lường thông thường được sản xuất với dung tích xác định ở nhiệt độ nhất định. Nhưng do kỹ thuật sản xuất, do thời tiết nên không tránh khỏi có sai lệch. Vì vậy cần phải kiểm tra dung tích các dụng cụ đó trước khi tiến hành định lượng. Muốn kiểm tra, ta cân một dung tích nhất định nước cất đã ghi trên dụng cụ, bổ sung một số hiệu chỉnh đã tính sẵn ở nhiệt độ tương ứng, từ đó có thể tính được dung tích thực của dụng cụ. Các yếu tố ảnh hưởng, các số hiệu chỉnh tương ứng và cách hiệu chỉnh các loại dụng cụ thông dụng đã được giới thiệu chi tiết trong tài liệu thực hành.
- Tất cả các công thức đã nêu ở các mục trên đều có thể dùng với hệ số hiệu chỉnh K nếu nồng độ không đúng theo lý thuyết, ví dụ:

$$N_A V_A K_A = N_B V_B K_B \quad (7.14)$$

- Khi tính kết quả đương lượng trong các chuyên luận của Dược điển, thường người ta ghi rõ 1 ml dung dịch chuẩn A 0,1N ứng với b gam chất cần xác định. Lối tính đó cho ta kết quả trực tiếp, đơn giản nhưng luôn nhớ rằng khi dung dịch chuẩn có hệ số hiệu chỉnh K, ta cần nhân kết quả với K.

6.6. Một số ví dụ

Ví dụ 1:

Tính nồng độ phần trăm natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) có trong mẫu borat đem thử, biết rằng khi định lượng 0,2298g borat đã tiêu thụ hết 10,6ml HCl 0,1060N

Giải: $m = 0,2298\text{g}$

$$E_B = E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71$$

$$N_A = 0,1060$$

$$V_A = 10,6$$

$$\text{C\%} = \frac{N_A V_A E_B}{1000} \frac{100}{m} = \frac{0,1060 \cdot 10,6 \cdot 190,71}{1000} \frac{100}{0,2298} = 93,3\%$$

Ví dụ 2:

Tính lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong 1 lít dung dịch acid sulfuric, biết rằng đem định lượng 25,00ml dung dịch này tiêu thụ hết 21,7ml NaOH 0,1012N.

Giải:

$$V_B = 25,00 \text{ ml}$$

$$V_A = 21,7 \text{ ml}$$

$$E_B = 49,04$$

$$N_A = 0,1012$$

$$P \text{ g/L} = \frac{V_A N_A E_B}{V_B} = \frac{21,7 \cdot 0,1012 \cdot 49,04}{25} = 4,31 \text{ g/L}$$

Ví dụ 3:

Ta pha dung dịch natri tetraborat xấp xỉ 0,1N bằng cân chính xác 18,8392g hoà trong 1 lít nước. Sau đó dùng dung dịch này để định lượng 1 dung dịch HCl và thu được kết quả là 24,9 ml natri tetraborat tương ứng 25,2 ml HCl.

Tính hệ số hiệu chỉnh K_{borat} và nồng độ đương lượng N_{HCl} .

Giải:

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 190,71$$

- Tính K_{borat} , ta biết:

$$K_{\text{borat}} = \frac{a_{\text{th}}}{a_{\text{tt}}} = \frac{18,8392}{19,0710} = 0,9879$$

- Tính N_{HCl} , ta biết:

$$V_A = 24,8 \text{ ml và } V_B = 25,2 \text{ ml}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_A K_A V_A}{V_B} = \frac{0,1 \times 0,9879 \times 24,9}{25,2} = 0,0977$$

Ví dụ 4:

Cân chính xác 0,7500g đá vôi, cho tác dụng với 100,0ml HCl 0,1 N, định lượng acid thừa bằng 20,00ml dung dịch NaOH có nồng độ đương lượng 0,1054N. Tính phần trăm CaO có trong đá vôi.

Giải:

$$E_{\text{CaO}} = \frac{56}{2} = 28,$$

$$m = 0,7500 \text{ g}$$

$$V_A = 100,0 \text{ ml ;}$$

$$N_A = 0,1$$

$$V_C = 20,00 \text{ ml ;}$$

$$N_C = 0,1054$$

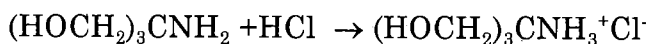
$$X = \frac{(N_A V_A - N_C V_C) E_B}{1000} \cdot 100$$

$$X_{\text{CaO}} = \frac{(N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) E_{\text{CaO}}}{1000} \cdot 100$$

$$X_{\text{CaO}} = \frac{(0,1 \cdot 100 - 0,1051 \cdot 20) 28}{1000} \cdot 100 = 79,5\%$$

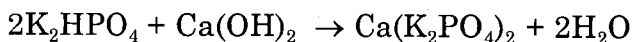
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 7.1. Phân biệt điểm tương đương và điểm kết thúc, dung dịch gốc và dung dịch chuẩn.
- 7.2. Giải thích vai trò của chất gốc trong phương pháp chuẩn độ, các yêu cầu cần đáp ứng của một chất gốc.
- 7.3. Trình bày cách hiệu chỉnh dung tích một bình định mức 100,0ml và một pipet 25,0 ml.
- 7.4. Giải thích qui tắc chung của việc tính toán kết quả trong phương pháp định lượng.
- 7.5. Tính nồng độ mol của dung dịch KOH nếu 0,5480 g chất gốc kali hydrophthalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) phản ứng vừa đủ với 25,41ml dung dịch KOH.
- 7.6. Chất gốc tris-(hydroxymetyl) amino methan thường viết tắt THAM hoặc TRIS ($M=121,14$) được dùng để chuẩn hóa HCl theo phản ứng.

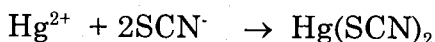


0,4922 g THAM cần dùng để chuẩn 23,45 ml dung dịch HCl. Tính C_N của HCl.

- 7.7. Một mẫu X chứa $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Người ta cân 0,8772g mẫu X đem hòa tan và chuẩn bằng dung dịch HCl 0,1057N hết 35,78ml. Tính hàm lượng của $\text{Ba}(\text{OH})_2$ trong mẫu X.
- 7.8. Tính hàm lượng % của K_2HPO_4 trong mẫu khi 46,79ml dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,04223M đã trung hòa được 0,9073g mẫu theo phương trình:



- 7.9. Một mẫu chất hữu cơ có chứa Hg(II). Để xác định hàm lượng Hg(II) trong mẫu, người ta vô cơ hóa mẫu bằng HNO_3 . Sau khi xử lý (pha loãng), chuẩn độ Hg^{2+} bằng phản ứng:



Lượng mẫu đã lấy 3,776g và dùng hết 21,30ml dung dịch NH_4SCN 0,1144M. Tính hàm lượng Hg(II) trong mẫu.

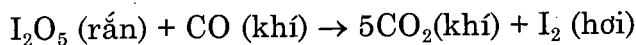
- 7.10. Người ta cần xác định hàm lượng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong một mẫu thử. Qui trình định lượng như sau:

- Cân 0,4755g mẫu hòa tan vào nước và cho KOH vào để chuyển NH_4^+ thành NH_3 .
- Lượng NH_3 giải phóng được cất vào 50,00ml dung dịch H_2SO_4 0,5035M. Phần H_2SO_4 dư được chuẩn độ lại với dd NaOH 0,1214M hết 11,13ml. Hãy tính:

a. Hàm lượng % của N ($M=14$) trong mẫu.

b. Hàm lượng % của $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M=124,1$) trong mẫu.

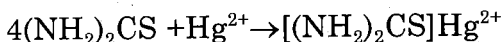
- 7.11.** Để xác định hàm lượng khí CO trong khí gas, người ta cho 2,03 lít mẫu khí gas đi qua I_2O_5 dạng bột đun nóng ở $150^\circ C$. Phản ứng diễn ra như sau:



Iod giải phóng được hấp thụ vào 8,25 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,01101M. Lượng $Na_2S_2O_3$ dư được chuẩn lại với dung dịch iod 0,00947M hết 3,49ml.

Hãy tính lượng (mg) khí CO ($M=28$) trong 1 lít khí gas.

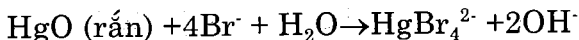
- 7.12.** Mẫu phân tích hữu cơ có thioure, cân 1,455 g mẫu và chiết thioure vào dung dịch H_2SO_4 loãng và chuẩn độ bằng dung dịch Hg^{2+} 0,009372 M hết 37,31 ml. Phản ứng chuẩn độ là:



Tính hàm lượng % của thioure trong mẫu.

- 7.13.** Cho 40,00 ml dung dịch $HClO_4$ vào 1 dung dịch đã hòa tan 0,4793 g chất gốc Na_2CO_3 . Đun sôi để loại CO_2 và lượng $HClO_4$ dư được chuẩn lại bằng NaOH hết 8,70ml. Trong 1 chuẩn độ khác 25,00ml NaOH ở trên được trung hòa bằng 27,43 ml $HClO_4$. Tính C_M của $HClO_4$ và NaOH.

- 7.14.** Một dung dịch $HClO_4$ được xác định nồng độ bằng cách sau: Hòa tan 0,3745 g chất gốc HgO vào dung dịch KBr:



Lượng OH^- giải phóng cần 37,79ml dung dịch $HClO_4$ để trung hòa. Tính nồng độ M của acid.

- 7.15.** Hàm lượng lưu huỳnh trong một mẫu dầu hỏa được xác định bằng cách đốt 4,476 g mẫu trong lò. Sản phẩm đốt được đem dẫn vào dung dịch H_2O_2 3%. Khí SO_2 cho phản ứng: $SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$. Người ta thêm vào bình phản ứng 25,00 ml dung dịch NaOH 0,00923 M. Lượng NaOH dư đã phản ứng hết với 13,33ml dung dịch HCl 0,01007 M. Tính nồng độ ppm của S trong mẫu.



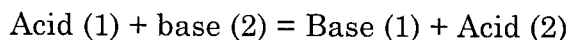
CHUẨN ĐỘ ACID - BASE

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc, tìm được điều kiện định lượng được một đơn chất hoặc hỗn hợp bằng phương pháp acid- base.
2. Tính được kết quả và sai số của chuẩn độ acid- base.

1. NGUYÊN TẮC

Chuẩn độ acid-base là phương pháp dựa trên phản ứng cho nhận proton giữa acid và base (phản ứng trung hoà):



Các phản ứng dùng trong phương pháp này phải thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích.

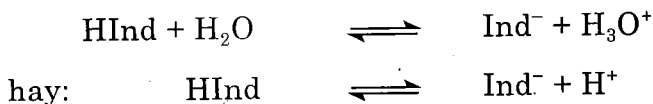
Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ các ion H^+ và OH^- thay đổi tức là pH của dung dịch thay đổi. Tại điểm tương đương có sự biến đổi đột ngột của pH và ta thu được một dung dịch có pH nhất định ở vùng acid, trung tính, hoặc kiềm. Thường khi đạt điểm tương đương không có những biến đổi có thể quan sát được. Vì vậy người ta phải cho thêm vào dung dịch định lượng những chất gọi là chất chỉ thị có màu sắc thay đổi ở lân cận điểm tương đương để nhận ra được và kết thúc quá trình chuẩn độ.

2. CHẤT CHỈ THỊ TRONG CHUẨN ĐỘ ACID - BASE

2.1. Khái niệm

Chất chỉ thị trong chuẩn độ acid-base là những chất có màu sắc thay đổi theo sự biến đổi pH của dung dịch, được gọi là chất chỉ thị acid – base hay chất chỉ thị pH. Chúng thường là những chất hữu cơ có tính acid base, trong đó dạng dạng acid và dạng base liên hợp có màu khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của chúng. Khi pH của dung dịch biến đổi, cấu trúc phân tử của chúng sẽ biến đổi theo, dẫn đến màu thay đổi.

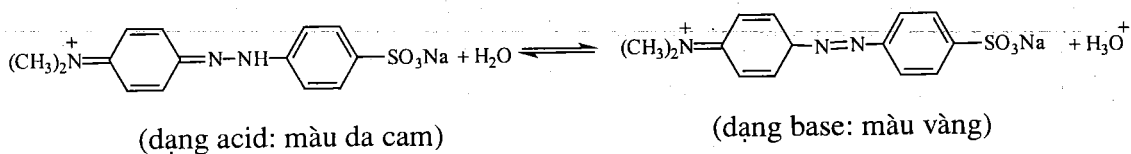
Nếu ký hiệu dạng acid của chất chỉ thị là HInd , dạng base liên hợp với nó là Ind^- , trong dung dịch có cân bằng sau:



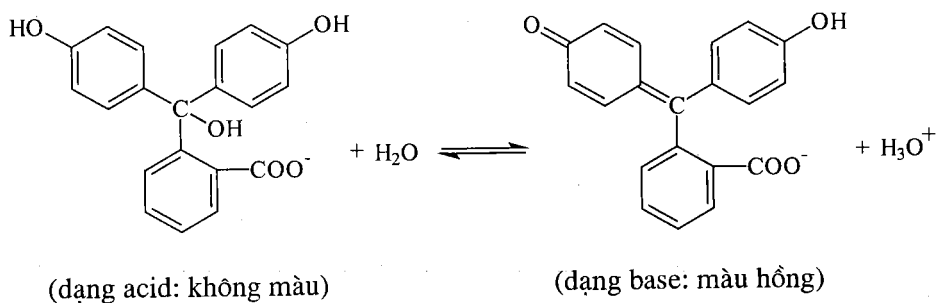
Khi pH thay đổi thì cân bằng (a) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng nên dung dịch sẽ có màu của dạng acid (HInd) hay của dạng base (Ind⁻).

Ví dụ: sự đổi màu của 2 chất chỉ thị sau đây:

Da cam methyl (Heliantin):



Phenolphthalein



2.2. Khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị acid - base

Mỗi chất chỉ thị acid - base thường có một khoảng pH đổi màu, ta có thể tính được khoảng pH đó. Từ cân bằng (a) ta có: Hằng số cân bằng của HInd là:

$$k_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = k_{\text{HInd}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$$\text{hay: } \text{pH} = \text{pk}_{\text{HInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (8.1)$$

Biểu thức (8.1) cho thấy: với 1 chỉ thị đã cho, pH thay đổi theo tỷ số $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$. Vì hai dạng HInd và Ind⁻ có màu sắc khác nhau nên tỷ số này quyết định màu sắc của chỉ thị

Thực tế cho thấy rằng với đa số các chất chỉ thị, bằng mắt thường người ta chỉ có thể phân biệt được sự đổi màu khi tỷ lệ $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ ở trong khoảng $\frac{1}{10} \div 10$ nghĩa là người ta chỉ nhận được màu của dạng có nồng độ gấp khoảng 10 lần nồng độ dạng kia:

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{1}{10} : \text{chất chỉ thị có màu dạng } Ind^-.$$

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 10 : \text{chất chỉ thị có màu dạng } HInd.$$

Thay các tỷ lệ này vào (8.1) ta có:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \quad \rightarrow \quad pK_{HInd} - 1 \leq pH \leq pK_{HInd} + 1 \quad (8.2)$$

Đó chính là khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị acid - base. Người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị acid - base để chỉ pH tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất để kết thúc chuẩn độ. Ta thường thấy giá trị pT trùng với giá trị pK_{HInd} của chất chỉ thị.

Tuy nhiên, do mắt người có nhạy cảm không giống nhau với các màu nên khoảng đổi màu của các chỉ thị thường hẹp hơn, tức là tỷ số nồng độ 2 dạng màu nhỏ hơn 10 lần và giá trị pK_{HInd} có thể không nằm chính giữa khoảng pH đổi màu.

Đối với loại chất chỉ thị có một màu, ví dụ phenolphthalein dạng acid (HInd) không màu, dạng base (Ind^-) có màu hồng thì màu của dung dịch sẽ do nồng độ dạng Ind^- quyết định. Nếu C_0 là nồng độ ban đầu của chỉ thị, C là nồng độ của Ind^- cần đạt tới để nhận ra màu của nó. Khi đó pH của dung dịch để màu của Ind^- xuất hiện là: $pH = pK_{HInd} - \lg \frac{C_0 - C}{C}$ có nghĩa là pH của khoảng đổi màu phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị. Ví dụ với phenolphthalein nếu trong dung dịch phenolphthalein bão hòa chỉ cần $pH = 8$ màu hồng đã xuất hiện, còn nếu ở nồng độ loãng hơn 10 lần thì $pH = 9$ màu hồng mới xuất hiện.

2.3. Yêu cầu chung đối với chất chỉ thị acid - base

- Tan được trong nước hoặc trong cồn,
- Bền vững trong điều kiện thông thường (ít chịu tác động của oxy, khí carbonic, nhiệt độ, ... của môi trường).
- Ở nồng độ nhỏ ($10^{-5} \div 10^{-4}$ M) màu đã phải xuất hiện khá rõ,
- Màu phải chuyển nhanh, rõ trong một khoảng pH khá hẹp,
- Khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị phải gần hoặc chứa giá trị pH ở điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, ít nhất nó phải nằm trong bước nhảy của pH ở sát điểm tương đương (là khoảng pH ứng với thời điểm định lượng còn thiếu hoặc thừa $\pm 0,1\%$ lượng acid hay base đem định lượng). Điều này ta sẽ xét kỹ trong phần chọn chất chỉ thị của chuẩn độ acid - base.

Dưới đây là khoảng pH đổi màu của một số chất chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ acid-base:

Bảng 8.1. Một số chỉ thị acid-base

Chỉ thị	Nồng độ (%)	Dung môi	Đặc tính chất chỉ thị	Màu		Khoảng pH chuyển màu
				Dạng acid	Dạng base	
Vàng alizarin	0,1	nước	acid	vàng	tím	10,1- 12,0
Thymolphthalein	0,1	cồn 90%	acid	không	xanh	9,3 - 10,5
Phenolphthalein	0,1 và 1	cồn 90%	acid	không	hồng	8,0 - 10,0
"	0,05	cồn 20%	acid	không	hồng	7,4 - 9,0
Đỏ trung tính	0,1	cồn 60%	base	đỏ	vàng gạch	6,8 - 8,0
Đỏ phenol	0,1	cồn 20%	acid	vàng	đỏ	6,4 - 8,0
Xanh bromothymol	0,05	cồn 20%	acid	vàng	xanh	6,0 - 7,6
Quỳ	1,0	nước	acid	đỏ	xanh	5,0 - 8,0
Đỏ methyl	0,1 và 0,2	cồn 60%	base	đỏ	vàng	4,2 - 6,2
Lục bromocrezol	0,02	cồn 20%	acid	vàng	xanh	4,0 - 5,4
Da cam methyl	0,1	nước	base	hồng	vàng	3,1 - 4,4
Xanh bromophenol	0,1	nước	acid	vàng	nâu	3,0 - 4,6
Tropeolin 00	0,1 và 0,01	nước	base	đỏ	vàng	1,4 - 3,2

Ghi chú:

- Khi sử dụng các chất chỉ thị cần lưu ý các yếu tố ảnh hưởng đến sự thay đổi màu của chất chỉ thị như: sự có mặt của các ion trong dung dịch, nhiệt độ, dung môi... Ví dụ dung môi rượu hay aceton (có hằng số điện môi nhỏ hơn nước) làm cho acid và base ít phân ly hơn nên ảnh hưởng đến khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị.
- Trong nhiều trường hợp người ta dùng hỗn hợp các chất chỉ thị để quan sát sự đổi màu của chất chỉ thị rõ hơn. Có thể cùng thêm vào với chất chỉ thị một chất màu khác không nhạy với sự thay đổi pH nhưng chất này hợp với màu của chất chỉ thị thành một màu dễ nhận hơn. Cũng có thể kết hợp hai chất chỉ thị có pK_{HInd} gần nhau thành một màu dễ nhận và chúng đổi màu ở khoảng pH trung gian của hai chỉ thị đó.
- Chỉ thị vạn năng là hỗn hợp gồm nhiều chỉ thị mà màu sắc của nó thay đổi theo các giá trị pH khác nhau. Có nhiều công thức để pha chỉ thị vạn năng, dưới đây là một ví dụ:

Phenolphthalein : 1 phần

Đỏ methyl : 2 phần

Vàng methyl : 3 phần

Xanh bromothymol : 4 phần

Xanh thymol : 5 phần

Hỗn hợp này cho màu đỏ ở pH = 2, da cam ở pH = 4, vàng ở pH = 6, lục ở pH = 8, xanh lam ở pH = 10. Người ta thường dùng giấy tẩm chỉ thị vạn năng. Khi thử ta chỉ cần nhỏ 1 giọt dung dịch cần thử lên giấy và đối chiếu màu trên giấy với thang màu mẫu (đã ghi chú pH) để biết được pH của dung dịch. Dưới đây là một số chỉ thị hỗn hợp:

Chỉ thị hỗn hợp hai thành phần (Tỷ lệ 1 : 1)	Trị số pT	Màu	
		Môi trường acid	Môi trường kiềm
Da cam methyl 0,1% trong nước và Indigocacmin 0,25% trong nước	4,1	tím	lục
Đỏ methyl 0,1% trong cồn và Xanh methyl 0,1% trong cồn	5,4	đỏ tím	lục
Đỏ trung tính 0,1% trong cồn và Xanh methyl 0,1% trong cồn	7,0	tím xanh	lục
Naphthobenzein 0,1% trong cồn và Phenolphthalein 0,1% trong cồn	8,9	hồng nhạt	tím
Xanh thymol 1% trong cồn 50% và Phenolphthalein 0,1% trong cồn 50%	9,0	vàng	tím

Để chọn chỉ thị thích hợp cho chuẩn độ acid – base, người ta thường xuyên dựng đường biểu diễn sự thay đổi pH trong quá trình chuẩn độ theo lượng dung dịch chuẩn cho vào để phát hiện điểm tương đương.

3. KHẢO SÁT CÁC ĐƯỜNG BIỂU DIỄN ĐỊNH LƯỢNG

Trị số pH thay đổi trong quá trình chuẩn độ tùy thuộc vào acid hoặc base cần định lượng và dung dịch chuẩn.

Dưới đây chúng ta sẽ xét trong một số trường hợp cụ thể. Trong khi khảo sát, để đơn giản cho việc tính toán, ta bỏ qua ảnh hưởng của sự pha loãng và của hoạt độ.

3.1. Khảo sát đường biểu diễn định lượng một acid mạnh bằng base mạnh

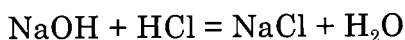
Ví dụ: Định lượng HCl 0,1N bằng NaOH 0,1 N.

3.1.1. Khảo sát sự biến đổi pH trong quá trình định lượng:

– Trước khi định lượng: dung dịch HCl 0,1N là dung dịch acid mạnh, cho nên

$$h = 10^{-1} \rightarrow \text{pH} = 1.$$

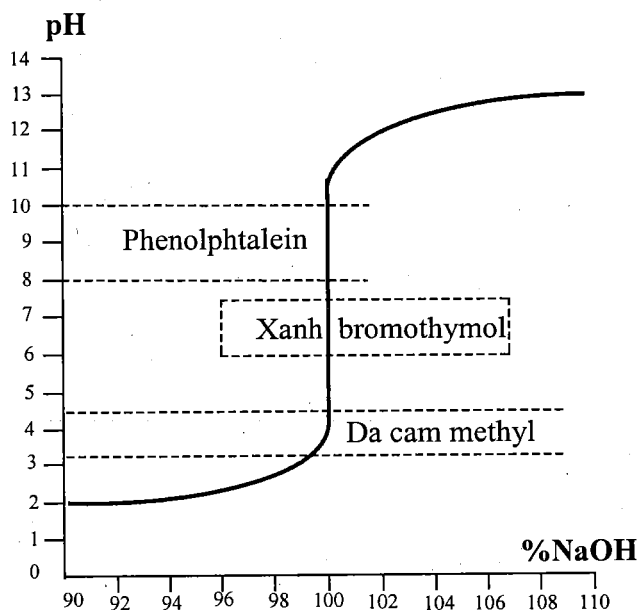
– Trước điểm tương đương: khi cho NaOH vào, có phản ứng:



Trong dung dịch có NaCl , H_2O và HCl còn lại chưa được phản ứng. pH của dung dịch tùy thuộc vào phần còn lại của HCl chưa được định lượng. Ví dụ ở thời điểm định lượng được 99,9% nghĩa là còn 0,1% HCl chưa được định lượng, cho nên $h = \frac{0,1}{100} \times 10^{-1} = 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 4$.

- Tại điểm tương đương: dung dịch chỉ còn có NaCl , H_2O , cho nên $\text{pH} = 7$.
- Sau điểm tương đương: khi cho thừa NaOH , dung dịch chứa NaCl , H_2O , NaOH dư. Cho nên tính pH của dung dịch theo nồng độ NaOH dư tương ứng. Ví dụ dư 0,1% tức là $\text{oh} = (0,1 \cdot 10^{-1}) / 100 = 10^{-4} \rightarrow h = 10^{-10} \rightarrow \text{pH} = 10$. Các kết quả được tập hợp trong bảng 8.2.

3.1.2. Vẽ đường biểu diễn: (hình 8.1).



Hình 8.1. Đường biểu diễn định lượng HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N

3.1.3. Nhận xét và chọn chỉ thị

- Nhìn vào sự thay đổi của pH trong quá trình định lượng ta thấy ban đầu pH biến đổi từ từ do có vùng đệm, gần điểm tương đương (khi thiếu và thừa 0,1% NaOH ứng với sai số $\pm 0,1\%$) có sự biến đổi đột ngột của pH (đường biểu diễn trở nên dốc đứng), khoảng pH này (từ 4 đến 10) gọi là bước nhảy pH của đường biểu diễn định lượng.
- Chọn chỉ thị: ta thấy trường hợp này bước nhảy của pH từ 4-10 chạy qua khoảng đổi màu của 4 chất chỉ thị: phenolphthalein (pH đổi màu từ 8 ÷ 10),

đỏ methyl (4,2 ÷ 6,2), da cam methyl (3,1 ÷ 4,4) và xanh bromothymol (6 ÷ 7,6). Cho nên nếu dùng các chất chỉ thị này sai số chỉ thị mắc phải nằm trong phạm vi $\leq \pm 0,1\%$.

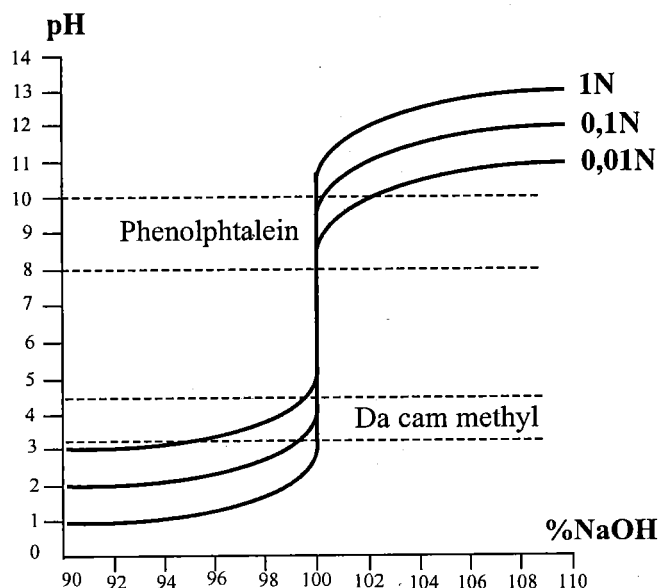
Bảng 8.2. Sự thay đổi pH khi chuẩn độ HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N

% NaOH cho vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính h	pH	Ghi chú
0	Acid mạnh	$h = C_A$	1	Bước nhảy pH
90			2	
99			3	
99,9			4	
100	Trung tính	$h = oh = 10^{-7}$	7	
100,1	Base mạnh	$h = \frac{10^{-14}}{oh}$	10	
101			11	
110			12	

- Nếu khảo sát với các dung dịch như trên nhưng ở các nồng độ khác nhau: $C_1=1N$, $C_2 = 0,1N$, $C_3 =0,01N$ (bảng 8.3 và hình 8.2). Ta thấy nồng độ càng cao bước nhảy càng dài. Trong thực tế người ta hay dùng nồng độ 0,1N vì khi chuẩn độ cho bước nhảy pH thích hợp với nhiều chỉ thị. Nếu nồng độ loãng 0,01N bước nhảy ngắn lại chỉ còn 5 ÷ 9 khi đó dùng da cam methyl sẽ mắc sai số $> \pm 0,1\%$. Còn khi dùng nồng độ cao hơn 0,1N, pH chịu ảnh hưởng nhiều của hệ số hoạt độ.

Bảng 8.3. Sự thay đổi pH khi chuẩn độ HCl bằng NaOH ở các nồng độ khác nhau

% NaOH cho vào	% HCl còn lại	pH			Ghi chú
		$C_1 = 1N$	$C_2 = 0,1N$	$C_3 = 0,01N$	
0	100	0	1	2	Bước nhảy pH
90	10	1	2	3	
99	1	2	3	4	
99,9	0,1	3	4	5	
100	0	7	7	7	
100,1		11	10	9	
101		12	11	10	
110		13	12	11	



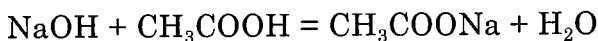
Hình 8.2. Đường biểu diễn định lượng HCl bằng NaOH với nồng độ khác nhau

3.2. Khảo sát đường biểu diễn định lượng một số acid yếu bằng một base mạnh

Ví dụ: Định lượng CH_3COOH 0,1N (có $k_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) bằng NaOH 0,1N.

3.2.1. Khảo sát sự thay đổi pH trong quá trình định lượng

- Trước khi định lượng: Dung dịch CH_3COOH 0,1N là dung dịch acid yếu; tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và pH dung dịch theo công thức (4.21b): $\text{pH} = 2,86$.
- Trước điểm tương đương: khi cho NaOH vào, có phản ứng:



Trước điểm tương đương, dung dịch gồm CH_3COOH còn lại chưa định lượng, CH_3COONa , H_2O . Đây là dung dịch của cặp acid-base liên hợp $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ cho nên ta tính pH theo công thức (4.20) $\text{pH} = \text{p}k_a + \lg \frac{C_B}{C_A}$.

Ví dụ khi định lượng được 99,9% nghĩa là còn 0,1% CH_3COOH chưa được định lượng. Tức là C_B / C_A bằng $99,9 / 0,1 \approx 1000 \rightarrow \text{pH} = 7,73$.

- Tại điểm tương đương: dung dịch chỉ có H_2O , CH_3COONa . Ta tính pH của dung dịch base yếu CH_3COONa theo công thức (4.22b):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}k_a + \frac{1}{2} \lg C_B \text{ với } C_B = 0,1 \rightarrow \text{pH} = 8,87.$$

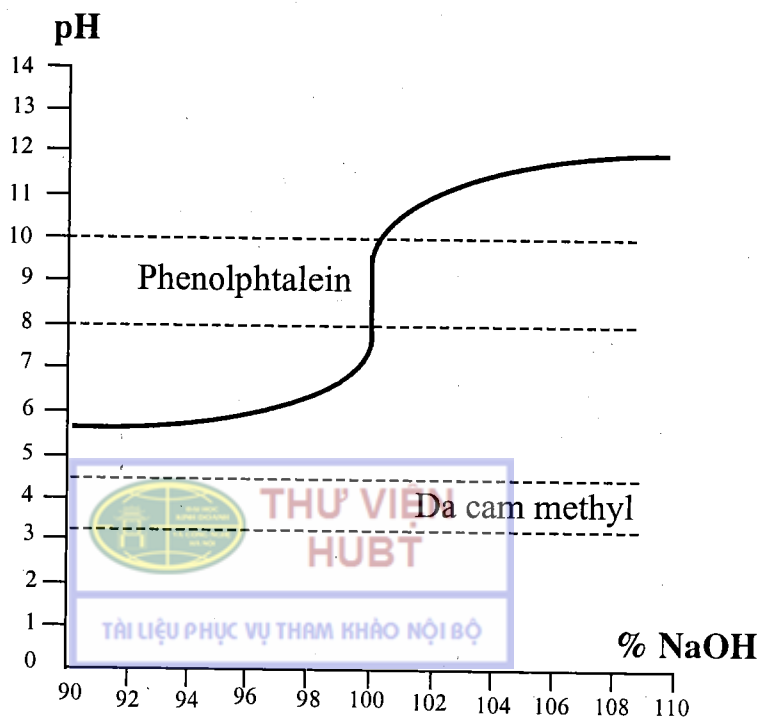
- Sau điểm tương đương: dung dịch chứa CH_3COONa , H_2O và NaOH dư. Ta áp dụng công thức tính pH của dung dịch base mạnh (NaOH dư). Giả sử NaOH dư 0,1%, khi đó $\text{oh} = 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 10$.

Các kết quả được tập hợp ở bảng 8.4.

Bảng 8.4. Sự thay đổi pH khi định lượng CH_3COOH 0,1N bằng NaOH 0,1N

% NaOH thêm vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	Acid yếu	$pH = \frac{1}{2} pk_a - \frac{1}{2} \lg C_A$	2,86	
50	Cặp acid-base liên hợp	$pH = pk_a + \lg \frac{C_B}{C_A}$	4,73	
90			5,73	
99			6,73	
99,9			7,73	bước nhảy pH
100	Base yếu	$pH = 7 + \frac{1}{2} pk_a + \frac{1}{2} \lg C_B$	8,87	
100,1	Base mạnh	$pH = 14 + \lg C_B$	10	
101			11	
110			12	

3.2.2. Vẽ đường biểu diễn: (hình 8.3)



Hình 8.3. Đường biểu diễn định lượng CH_3COOH 0,1N bằng NaOH 0,1N.

3.2.3. Nhận xét và chọn chỉ thị

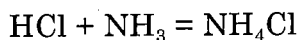
- Ở trước điểm tương đương, ứng với vùng đệm nên pH biến đổi chậm. Ở gần điểm tương đương có bước nhảy pH ($7,73 \div 10$). So với trường hợp định lượng acid mạnh bằng base mạnh ta thấy bước nhảy bị rút ngắn ở vùng acid, bởi vì độ dài của bước nhảy phụ thuộc vào hằng số k_a của acid. Acid càng yếu (k_a càng nhỏ) bước nhảy càng ngắn. Thực tế khi acid quá yếu ($k_a < 10^{-8}$) thì gần như không có bước nhảy, không định lượng được.
- Chọn chỉ thị cũng như trường hợp đã xét trên: trong định lượng này với sai số $\leq \pm 0,1\%$ ta có thể dùng chỉ thị phenolphthalein, không dùng được chỉ thị da cam methyl, vì pH chuyển màu nằm ngoài bước nhảy pH của chuẩn độ.
- Tương tự như trường hợp đã xét, bước nhảy của pH cũng phụ thuộc nồng độ: nồng độ càng lớn bước nhảy càng dài, nồng độ càng loãng bước nhảy càng ngắn.

3.3. Định lượng một base yếu bằng một acid mạnh

Ví dụ: Định lượng NH_3 0,1N (có $k_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$) bằng HCl 0,1N.

3.3.1. Khảo sát sự thay đổi pH trong quá trình định lượng

- Trước khi định lượng: đây là dung dịch base yếu, tính pH theo công thức (4.22b), ta có: $\text{pH} = 11,1$.
- Trước điểm tương đương: cho HCl vào sẽ có phản ứng:



Ở trước điểm tương đương ta có cặp acid-base liên hợp $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, tính pH theo công thức (4.20).

Giả sử định lượng được 99,9%. Ta có C_B còn lại 0,1% và C_A được tạo thành 99,9%. Do vậy

$$\text{pH} = 9,25 + \lg \frac{0,1}{99,9} \approx 9,25 - \lg 1000 = 6,25$$

- Tại điểm tương đương: có acid yếu NH_4^+ , tính pH theo công thức (4.21b):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} p k_a - \frac{1}{2} \lg C_A = 5,1$$

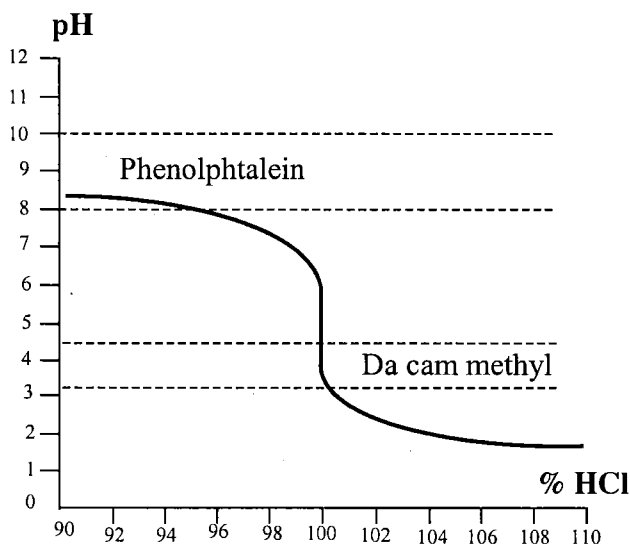
- Sau điểm tương đương: dung dịch dư acid mạnh HCl. Giả sử dư 0,1%. Ta có: $C_{\text{HCl dư}} = \frac{0,1}{100} \times 0,1 = 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = -\lg C_{\text{HCl dư}} = 4$.

Dữ liệu được trình bày ở bảng 8.5.

Bảng 8.5. Sự thay đổi pH khi định lượng NH_3 0,1N bằng HCl 0,1N

% HCl cho vào	% NH_3 còn lại	pH	Ghi chú
0	100	11,12	
50	50	9,25	
90	10	8,25	
99	1	7,25	
99,9	0,1	6,25	Bước nhảy pH
100		5,1	
100,1		4	
101		3	
110		2	

3.3.2. Vẽ đường biểu diễn: (hình 8.4).



Hình 8.4. Đường biểu diễn định lượng NH_3 0,1N bằng HCl 0,1N

3.3.3. Nhận xét và chọn chỉ thị

Lúc đầu pH thay đổi chậm (do tạo cặp acid – base liên hợp có khả năng đệm). Bước nhảy pH từ $6,25 \div 4$ với sai số $\pm 0,1\%$. Do đó có thể chọn chỉ thị là đỏ methyl có pH chuyển màu $4,2 \div 6,2$ hoặc da cam methyl có pH chuyển màu $3,3 \div 4,4$. Không dùng chỉ thị phenolphthalein, vì vùng chuyển màu của nó nằm ngoài bước nhảy pH.

3.4. Định lượng một acid trung bình bằng một base yếu

Vi dụ:

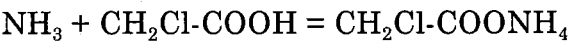
Định lượng $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ 0,1N (có $\text{pK}_{a1} \approx 2,9$) bằng dung dịch NH_3 0,1N (có $\text{pK}_{a2} \approx 9,25$).

3.4.1. Khảo sát sự thay đổi pH trong quá trình định lượng

- Trước khi định lượng: đây là dung dịch acid trung bình, ta có thể tính pH gần đúng theo acid yếu:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_A \approx 2$$

- Trước điểm tương đương: có phản ứng định lượng:



Ở đây, ta có cặp acid-base liên hợp $CH_2Cl-COOH/CH_2Cl-COO^-$. Giả sử định lượng được 99,9%. Ta có acid còn lại 0,1%. Do đó:

$$pH = pK_A + \lg \frac{C_B}{C_A} = 2,9 + \lg \frac{99,9}{0,1} \approx 5,9$$

- Tại điểm tương đương, ta có hỗn hợp hai cặp acid-base liên hợp $CH_2Cl-COOH/CH_2Cl-COO^-$ và NH_4^+/NH_3 . Do đó:

$$pH \approx \frac{1}{2} pk_{a1} + \frac{1}{2} pk_{a2} = 6,07$$

- Sau điểm tương đương: ta tính pH của cặp acid-base liên hợp NH_4^+/NH_3 . Giả sử dư 0,1% ta có:

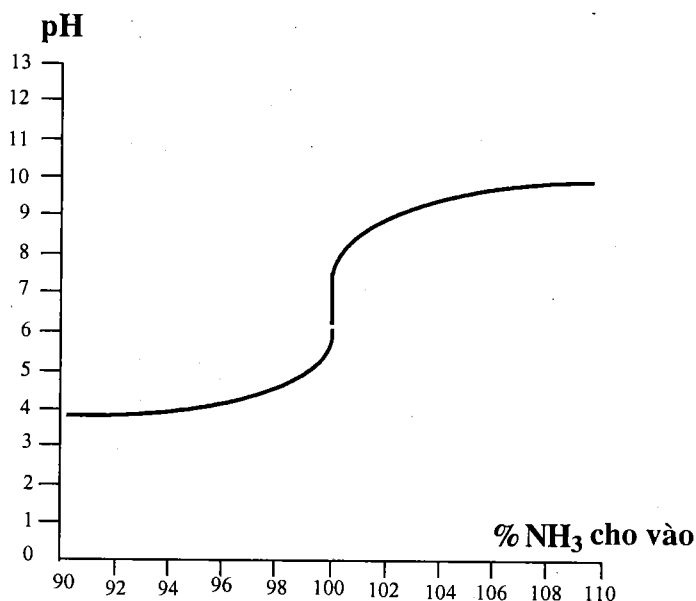
$$pH = pk_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 9,25 + \lg \frac{0,1}{99,9} \approx 6,25$$

Các kết quả được tập hợp ở bảng 8.6.

Bảng 8.6. Sự thay đổi pH khi định lượng $CH_2Cl-COOH$ 0,1N bằng NH_3 0,1N

% NH_3 cho vào	% acid còn lại	pH	Ghi chú
0	100	2	
50	50	2,9	
90	10	3,9	
99	1	4,9	
99,9	0,1	5,9	
100	0	6,07	Bước nhảy pH
100,1		6,25	
101		7,25	
110		8,25	

3.4.2. Vẽ đường biểu diễn: (hình 8.5)



Hình 8.5. Đường biểu diễn định lượng $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ 0,1N bằng NH_3 0,1N

3.4.3. Nhận xét và chọn chỉ thị

Với sai số $\pm 0,1\%$ bước nhảy không rõ (pH chuyển từ 5,9 $\rightarrow$ 6,25); với sai số $\pm 1\%$ bước nhảy từ 4,9 $\rightarrow$ 7,25 có thể dùng chỉ thị đỏ bromophenol có pH chuyển màu 5,2 $\div$ 6,8 (màu chuyển từ vàng sang đỏ).

3.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại

Không có ứng dụng trong thực tế phân tích vì tại lân cận điểm tương đương pH biến đổi quá ít (không có bước nhảy) cho nên không chọn được chỉ thị để xác định điểm tương đương. Phải tìm cách định lượng khác.

3.6. Điều kiện định lượng riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base)

Giả sử có hỗn hợp hai acid HA_1 và HA_2 có nồng độ xấp xỉ nhau và bằng C, hằng số $k_{a1} > k_{a2}$. Ta chuẩn độ hỗn hợp này bằng NaOH. Hãy tìm điều kiện để có thể xác định riêng được acid HA_1 với sai số không quá 1%.

Khi định lượng có các phản ứng sau có thể xảy ra :



Vì $k_{a1} > k_{a2}$ nên lúc đầu chỉ có (1) xảy ra, còn (2) coi như không xảy ra, nhưng về sau thì cả 2 phản ứng xảy ra đồng thời, nên pH của dung dịch phải là kết quả của cả 2 phản ứng.

$$pH = pk_{a_1} - \lg \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = pk_{a_2} - \lg \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \quad (a)$$

$$pk_{a_1} - pk_{a_2} = \lg \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} - \lg \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \quad (b)$$

Muốn sai số không quá 1% thì $[A_1^-] = 99\%C$; $[HA_1] = 1\%C$; $[A_2^-] = 1\%C$; $[HA_2] = 99\%C$. Thay các trị số này vào (a) và (b) ta có:

$$pk_{a_1} - pk_{a_2} = 4$$

$$\text{hay} \quad \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} = 10^4 \quad (8.3a)$$

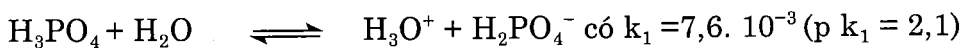
Tương tự muốn định lượng riêng HA_1 với sai số không quá 0,1% thì:

$$\frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} = 10^6 \quad (8.3b)$$

3.7. Định lượng một đa acid

3.7.1. Ví dụ định lượng H_3PO_4 0,1N bằng $NaOH$ 0,1N

H_3PO_4 là đa acid có 3 hằng số phân ly tương ứng:



Ta thấy $\Delta pk > 4$ nên có thể định lượng riêng biệt từng chức acid với sai số $\pm 1\%$.

Định lượng acid 1:

- Trước khi thêm $NaOH$: tính pH của dung dịch acid đa chức theo acid 1:
 $h = \sqrt{k_1 \cdot C}$; khi định lượng chưa đến tương đương 1 ta tính

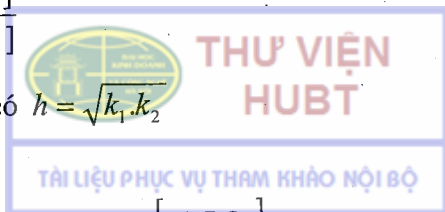
$$h = k_1 \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}$$

- Tại điểm tương đương 1: ta có $h = \sqrt{k_1 \cdot k_2}$

Định lượng acid 2:

- Trước điểm tương đương: ta tính $h = k_2 \cdot \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$

- Tại điểm tương đương: ta có $h = \sqrt{k_2 \cdot k_3}$



Định lượng acid 3:

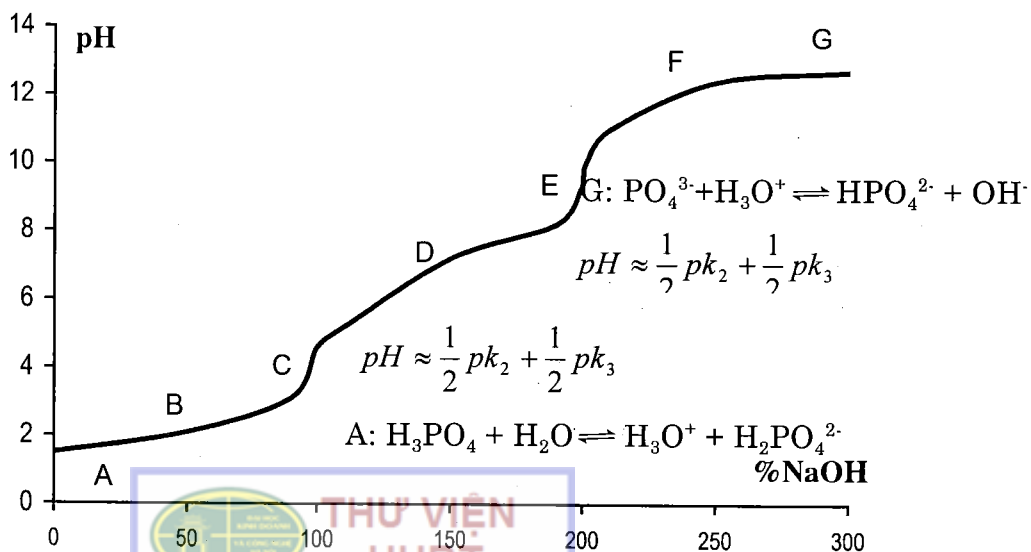
– Trước điểm tương đương: ta tính $h = k_3 \cdot \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$

– Tại điểm tương đương 3: ta có $h = \sqrt{\frac{k_3 \cdot k_n}{[PO_4^{3-}]}}$

Ta có bảng tóm tắt 8.7 và đường biểu diễn định lượng ở hình 8.6.

Bảng 8.7. Sự thay đổi pH khi định lượng H_3PO_4 0,1N bằng NaOH 0,1N

Định lượng acid 1			Định lượng acid 2			Định lượng acid 3		
% NaOH thêm vào	% acid còn	pH	% NaOH thêm vào	% acid còn	pH	% NaOH thêm vào	% acid còn	pH
0	100	1,5	1	99	5,2	1	99	10
50	50	2,1	50	50	7,2	50	50	12,4
90	10	3,1	90	10	8,2	100	0	12,7
99	1	4,1	99	1	9,2			
100	0	4,6	100	0	9,6			



Hình 8.6. Đường biểu diễn định lượng H_3PO_4 0,1N bằng NaOH 0,1N

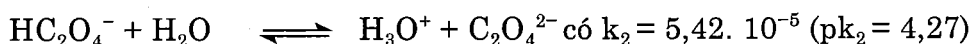
Nhận xét và chọn chỉ thị

- Bước nhảy của acid 1 với sai số $\pm 1\%$, pH từ 4,1 $\rightarrow$ 5,2 có thể dùng chỉ thị da cam methyl, đỏ methyl hay lục bromocrezol làm chỉ thị.

- Bước nhảy của acid 2 với sai số $\pm 1\%$ pH từ 9,2 $\rightarrow$ 10 ta dùng chỉ thị phenolphthalein.
- Acid 3 quá yếu không có bước nhảy, trong thực tế không thể dùng chỉ thị để xác định điểm tương đương 3.

3.7.2. Định lượng $H_2C_2O_4$ 0,1N bằng NaOH 0,1N

$H_2C_2O_4$ là đa acid có 2 hằng số phân ly tương ứng :



Ta thấy k_1 và k_2 không lớn hơn nhau nhiều do đó không thể định lượng riêng biệt từng chức acid với sai số $\pm 1\%$.

Định lượng acid 1:

Trước khi thêm NaOH, ta tính pH của dung dịch theo acid 1 (tính theo acid trung bình). Đến điểm tương đương 1 có thể tính pH theo công thức :

$$pH = \frac{1}{2}pk_1 + \frac{1}{2}pk_2 = 2,76$$

Định lượng acid 2:

Tính pH của cặp acid - base liên hợp $HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$:

$$[H_3O^+] = k_2 \frac{[HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]}$$

- Tại điểm tương đương 2: ta có $Na_2C_2O_4$ và tính pH bằng công thức:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pk_2 + \frac{1}{2}\lg C_B = 8,4$$

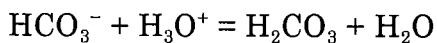
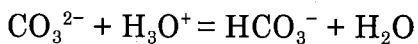
- Sau điểm tương đương 2: dung dịch có dư kiềm mạnh NaOH, dư 1% có pH = 10. Tính toán cụ thể sẽ thấy bước nhảy pH ở tương đương 1 gần như không có (khoảng pH từ 2,1 $\rightarrow$ 3,3 do lúc đó cả chức acid 1 và chức acid 2 đều phản ứng), chỉ có bước nhảy ở điểm tương đương 2 (lúc đó cả 2 chức acid đều được định lượng với bước nhảy pH khoảng từ 6,5 $\rightarrow$ 10). Do vậy, khi chuẩn độ $H_2C_2O_4$ bằng NaOH người ta chỉ chuẩn độ nấc 2 (định lượng tổng cộng cả 2 chức acid) và dùng chỉ thị là phenolphthalein có khoảng pH chuyển màu từ 8 $\rightarrow$ 10.

3.8. Định lượng một đa base

Ví dụ định lượng Na_2CO_3 0,1N bằng HCl 0,1N.

Trong nước, $Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$ vì thế CO_3^{2-} là một đa base tương ứng với đa acid H_2CO_3 (có $k_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ và $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$). Như vậy, $\Delta pk \approx 4$ do đó cũng có thể định lượng riêng từng base với sai số $\pm 1\%$.

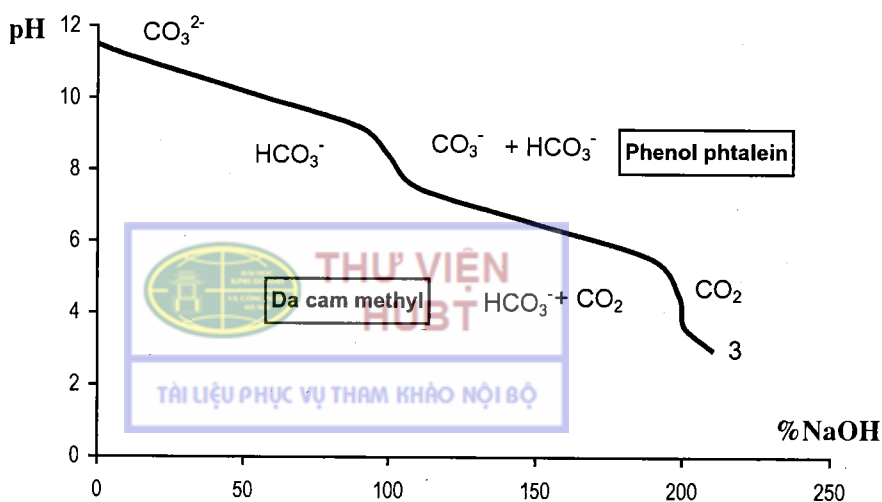
Phương trình định lượng :



Ta có kết quả tóm tắt ở bảng 8.8 và đường biểu diễn định lượng ở hình 8.7.

Bảng 8.8. Định lượng Na_2CO_3 0,1N bằng HCl 0,1N

Base	% HCl thêm vào	Công thức h	pH	Thành phần dung dịch	Ghi chú
CO_3^{2-}	0	$h = \sqrt{\frac{k_2 \cdot k_n}{C_B}}$	11,5	CO_3^{2-}	
	10	$h = \frac{k_2 \cdot C_A}{C_B}$	11,2	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	
	50		10,2		
	90		9,2		
HCO_3^-	100	$h = \sqrt{k_1 \cdot k_2}$	8,4	HCO_3^-	Điểm tương đương 1
	10	$h = \frac{k_1 \cdot C_A}{C_B}$	7,5	$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$	
	50		6,5		
	90		5,5		
	99		4,5		
	100	$h = \sqrt{k_1 \cdot C_A}$	3,8	H_2CO_3	Điểm tương đương 2
	101	$h = C_{\text{HCl dư}}$	3,0	H_3O^+	



Hình 8.7. Đường biểu diễn định lượng dung dịch Na_2CO_3 0,1N bằng HCl 0,1N

Ta nhận thấy: điểm tương đương 1 nằm trong khoảng đổi màu của chỉ thị phenolphthalein nhưng bước nhảy ở đây không rõ nên định lượng không được chính xác, có thể mắc sai số $\pm 10\%$, để khắc phục ta nên dùng một bình mẫu (chứa NaHCO_3 có thêm chỉ thị phenolphthalein) để so sánh.

Điểm tương đương 2 có bước nhảy từ 4,5 $\rightarrow$ 3 với sai số $\pm 1\%$ có thể dùng chỉ thị da cam methyl.

4. TÍNH SAI SỐ CHỈ THỊ

Trong phần 8.3 đã trình bày cách chọn chỉ thị cho một phép chuẩn độ acid - base dựa vào khoảng đổi màu của chỉ thị và bước nhảy pH trên đường cong định lượng. Bên cạnh đó, còn cách thứ hai – ít phổ biến hơn – chọn chỉ thị dựa vào tính sai số chỉ thị.

4.1. Các loại sai số chỉ thị

Ở phần trên ta đã gọi giá trị pH lúc kết thúc chuẩn độ là pT và một cách gần đúng coi $pT = pK_{\text{HInd}}$. Do vậy sai số của chỉ thị gây ra là do giá trị pT không trùng với pH của dung dịch ở điểm tương đương ($\text{pH}_{\text{TĐ}}$), cho nên khi kết thúc chuẩn độ dung dịch sẽ có dư một lượng acid hoặc base nào đó.

- Nếu acid dư là acid mạnh, trong dung dịch sẽ tồn tại chủ yếu là H_3O^+ (viết gọn là H^+) ta gọi sai số chỉ thị gây ra là sai số H^+ hay sai số hydro. Nếu acid dư là acid yếu HA ít phân ly, trong dung dịch sẽ tồn tại chủ yếu là acid yếu ít phân ly HA, ta gọi sai số gây ra trong trường hợp này là sai số HA hay sai số acid.
- Tương tự, nếu base dư là base mạnh, ta gọi sai số gây ra trong trường hợp này là sai số OH^- hay sai số hydroxyl. Nếu base dư là base yếu ít phân ly B, ta gọi sai số gây ra trong trường hợp này là sai số base B.

Sai số của chỉ thị thường được tính dưới dạng % như sau:

$$\text{SS}_{\text{H}^+}(\%) = \frac{m_{\text{EH}^+} \text{ (hoặc HA, OH}^-, \text{ B) chưa định lượng được hoặc dư} \times 100}{m_{\text{EH}^+} \text{ (hoặc HA, OH}^-, \text{ B) đem định lượng}} \quad (8.4)$$

(ở đây mE là milimol đương lượng)

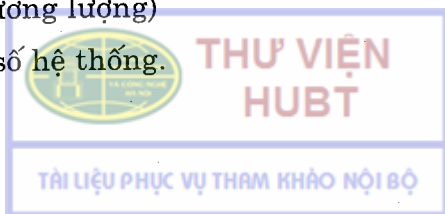
Sai số chỉ thị thuộc loại sai số hệ thống.

4.2. Cách tính các loại sai số

4.2.1. Sai số hydro

Gọi thể tích acid mạnh (hoặc base) cần chuẩn độ là V, nồng độ là N, được chuẩn độ bằng một base (hoặc acid mạnh), dùng chỉ thị màu có $pT < \text{pH}_{\text{TĐ}}$ Thể tích dung dịch lúc kết thúc định lượng là V_T (ml) thì:

- Số milimol đương lượng acid mạnh (hoặc base) đem định lượng là $V.N$,



- Số milimol đương lượng H_3O^+ (hay H^+) chưa được định lượng hoặc dư là

$$[H_3O^+].V_T = 10^{-pT} . V_T.$$

Do đó ta có công thức tính sai số hydro:

$$SS_{H^+}(\%) = \frac{10^{-pT}.V_T}{N.V} . 100 \quad (8.5)$$

4.2.2. Sai số hydroxyl

Lấy V ml base mạnh (hoặc acid) có nồng độ N đem chuẩn bằng acid (hoặc base mạnh) với chỉ thị có $pT > pH_{TD}$. Thể tích dung dịch lúc kết thúc chuẩn độ là V_T (ml).

Tính tương tự như trên, nhưng lưu ý $oh = 10^{-14}/h = 10^{-(14-pT)}$, ta có công thức tính sai số hydroxyl:

$$SS_{OH^-}(\%) = \frac{10^{-(14-pT)}.V_T}{N.V} . 100 \quad (8.6)$$

4.2.3. Sai số acid HA

Lấy V ml acid yếu (hoặc base) nồng độ N đem chuẩn độ bằng base (hoặc acid yếu) với chỉ thị có $pT < pH_{TD}$. Thể tích dung dịch lúc kết thúc chuẩn độ là V_T (ml). Khi ấy:

- Số milimol đương lượng acid yếu HA chưa được định lượng hoặc dư là $[HA].V_T$.
- Số milimol đương lượng HA (hoặc base) đem định lượng là:

$$V.N = ([HA] + [A^-]).V_T.$$

Mặt khác $k_a = \frac{h[A^-]}{[HA]} \rightarrow \frac{h}{k_a} = \frac{[HA]}{[A^-]}$

$$\rightarrow \frac{h}{k_a + h} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$$

Do đó ta có công thức tính sai số acid HA:

$$SS(\%) = \frac{[HA].V_T}{([HA] + [A^-]).V_T} \times 100 = \frac{h}{k_a + h} \times 100 \quad (8.7)$$

$$= \frac{10^{-pT}}{10^{-pk_a} + 10^{-pT}} \times 100$$

4.2.4. Sai số base B

Lấy V ml base yếu (hoặc acid) nồng độ N đem chuẩn độ bằng acid (hoặc base yếu) với chỉ thị có $pT > pH_{TD}$. Thể tích dung dịch lúc kết thúc chuẩn độ là V_T (ml).

Tính tương tự trên, nhưng cũng lưu ý $oh = 10^{-14} / h = 10^{-(14-pT)}$. Ta được công thức tính sai số base B :

$$SS(\%) = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK_b} + 10^{-(14-pT)}} \times 100 \quad (8.8)$$

4.3. Áp dụng các công thức trên để chọn chỉ thị

Trước hết phải xác định xem trường hợp chuẩn độ mắc sai số gì. Muốn vậy ta phải tính pH_{TD} sau đó so sánh với pT .

- Khi $pT > pH_{TD}$ thì dung dịch lúc kết thúc định lượng dư base. Nếu base là mạnh ta tính sai số OH^- , nếu base yếu là tính sai số base B.
- Khi tính $pT < pH_{TD}$ thì dung dịch có dư acid, nếu acid dư mạnh ta tính sai số H^+ , nếu acid dư là yếu ta tính sai số acid HA.

Ví dụ 1: Tính sai số chỉ thị khi định lượng NaOH 0,1N bằng HCl 0,1N với chỉ thị da cam methyl có $pT = 4$ và với chỉ thị phenolphthalein có $pT = 9$.

Giải:

Phản ứng chuẩn độ: $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

Tính pH ở điểm tương đương.

Dung dịch có NaCl, H_2O tại tương đương do đó có $pH_{TD} = 7$.

- Với chỉ thị da cam methyl $pT = 4 < pH_{TD}$: dung dịch có dư acid mạnh HCl, ta tính sai số hydro theo công thức (8.5):

$$SS(\%) = \frac{10^{-4} \cdot V_T}{10^{-1} \cdot V} \times 100 = \frac{10^{-4} \cdot 2}{10^{-1}} \times 100 = 0,2\%$$

(vì cùng nồng độ nên $V_T = 2V$)

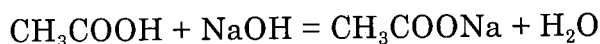
- Với phenolphthalein có $pT = 9 > pH_{TD}$: dung dịch có dư base mạnh NaOH, vậy tính sai số OH^- theo công thức (8.6)

$$SS(\%) = \frac{10^{-(14-9)} \cdot V_T}{10^{-1} \cdot V} \times 100 = \frac{10^{-5} \cdot 2}{10^{-1}} \times 100 = 0,02\%$$

Như vậy có thể dùng được cả 2 chỉ thị.

Ví dụ 2: Tính sai số chỉ thị khi định lượng CH_3COOH 0,1N bằng NaOH 0,1N với chỉ thị da cam methyl, có $pT = 4$ và với phenolphthalein có $pT = 9$.

Giải: Ta tính pH_{TD} của phép chuẩn độ.



$pH_{TD} = 8,87$ (tính theo bảng 8.4).

- Với da cam methyl $pT = 4 < pH_{TD}$, dung dịch còn CH_3COOH chưa được định lượng, vậy sai số acid yếu HA, được tính theo công thức (8.7):

$$SS_{HA}(\%) = \frac{10^{-4}}{10^{-4} + 10^{-4.73}} \times 100 \approx 84\%$$

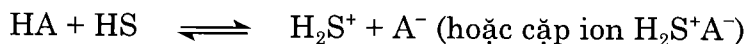
Sai số quá lớn, không dùng chỉ thị da cam methyl được.

- Với phenolphthalein $pT = 9 > pH_{TD}$, dung dịch dư NaOH, tính sai số OH^- , ta được $SS_{OH^-}(\%) = 0,02\%$. Sai số nhỏ, nên có thể dùng chỉ thị phenolphthalein.

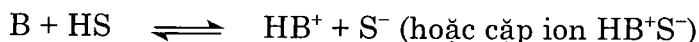
5. CHUẨN ĐỘ ACID-BASE TRONG MÔI TRƯỜNG KHAN

Trong thực tế có nhiều acid hoặc base là các hợp chất hữu cơ không tan trong nước hoặc thể hiện tính acid hoặc base quá yếu ($k < 10^{-8}$). Trong những trường hợp này không thể tiến hành định lượng theo phương pháp acid-base trong môi trường nước được. Để khắc phục điều này, người ta tìm cách sử dụng dung môi không nước còn gọi là môi trường khan. Nhiều trường hợp cho kết quả tin cậy không thua kém so với tiến hành trong môi trường nước. Cơ sở của vấn đề này là dựa trên sự tác động của dung môi đến tính acid và base của chất tan mà ta đã đề cập đến ở phần cân bằng acid – base.

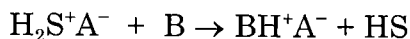
Trong dung môi proton thì sẽ có quá trình cho hoặc nhận proton giữa dung môi và chất tan tạo thành proton solvat hoá, ví dụ với acid HA trong dung môi proton HS:



Với base B trong dung môi HS ta có:



Khi chuẩn độ acid HA bằng một base B trong dung môi proton HS sẽ xảy ra phản ứng:



Tương tự như phản ứng trung hòa trong nước, ở đây phản ứng tạo ra muối và dung môi HS.

5.1. Định lượng các base yếu

Người ta chọn các dung môi proton hoà tan được các base yếu đó. Dung dịch chuẩn thường dùng là dung dịch acid mạnh (pha trong dung môi không có tính base). Ví dụ các base yếu như pyridin, anilin, các alcaloid, các amin, piperazin... Khi hòa tan trong acid acetic băng sẽ trở thành một base tương đối mạnh, có thể được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn acid perchloric với chỉ thị tím tím thể. Với những chất có tính base quá yếu như cafein thì phải dùng dung môi có tính acid mạnh hơn như anhydrid acetic. Đôi khi người ta dùng

hỗn hợp dung môi acid với cloroform hoặc dung môi trơ khác, như: acid acetic + cloroform, acid acetic + carbon tetraclohid, anhydrid acetic + benzen... để quan sát được rõ sự đổi màu của chỉ thị.

5.2. Định lượng các acid yếu

Ta chọn các dung môi có tính base hoà tan được các acid yếu này. Dung dịch chuẩn thường dùng là dung dịch kiềm. Ví dụ sulfafurazol có thể được định lượng bằng natri methylat (NaOCH_3) trong dung môi là dimethyl formamid với chỉ thị là xanh thymol.

Người ta còn định lượng các acid yếu trong những dung môi lưỡng tính kết hợp dung môi trơ, ví dụ định lượng acid benzoic trong dung môi methanol + aceton.

5.3. Định lượng các hỗn hợp acid hay base

Khi định lượng các hỗn hợp acid (hoặc hỗn hợp base) người ta thường không dùng dung môi có tính base mạnh (hoặc tính acid mạnh) vì trong các dung môi đó, cường độ acid (hoặc base) bị san bằng như nhau và do đó không định lượng phân biệt được. Người ta thường chọn những dung môi có tính acid (hoặc base) sao cho nó có thể phân hoá cường độ các base (hoặc acid) tạo điều kiện để các hằng số phân ly của các base (hoặc acid) khác nhau $\geq 10^4$ lần, khi đó có thể định lượng phân biệt được. Ví dụ hỗn hợp cafein + natribenzoat không thể định lượng phân biệt trong môi trường nước, nhưng trong dung môi hỗn hợp : anhydrid acetic + benzen thì sức base của chúng trở nên khác nhau rất nhiều nên có thể định lượng phân biệt được.

6. MỘT SỐ ỨNG DỤNG ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ACID-BASE

6.1. Pha chế các dung dịch gốc và dung dịch chuẩn

Những dung dịch chuẩn thường dùng trong phương pháp acid-base :

- Dung dịch HCl và H_2SO_4 để định lượng các base.
- Dung dịch NaOH và KOH để định lượng các acid.

Ta không thể pha những dung dịch này bằng cách cân chính xác vì chúng không được tinh khiết hoặc thành phần không thật ổn định. Ví dụ: H_2SO_4 đặc rất dễ hút nước, NaOH dễ hút nước và thường chứa Na_2CO_3 do hấp thụ CO_2 của khí trời. Do đó phải xác định nồng độ của chúng bằng những dung dịch gốc được pha từ các chất gốc. Những chất gốc có ưu điểm là khá bền ở ngoài không khí và trong dung dịch, sau khi tinh chế nó đạt yêu cầu về độ tinh khiết và có thành phần đúng công thức hoá học. Các chất gốc thường dùng là:

- HCl đẳng phí, acid oxalic để xác định nồng độ đương lượng dung dịch kiềm.
- Natri borat, natri carbonat để xác định nồng độ đương lượng dung dịch acid.

6.1.1. Pha dung dịch acid oxalic gốc

- Tinh chế acid oxalic:

Hoà tan 500g acid oxalic với 1 lượng HCl 3-4N sôi. Lọc qua phễu Buchner: calci tan trong acid và được loại đi. Rửa tinh thể nhiều lần bằng HCl loãng. Kết tinh lại trong nước để loại clorid. Cho vào bình hút ẩm có H_2SO_4 đặc, acid oxalic mất nước kết tinh trở thành bột. Để bột này hydrat hoá lại ngoài không khí hay trong bình hút ẩm có natri bromid chảy nước. Để tới khi acid có khối lượng không đổi, ứng với công thức $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ bền vững trong điều kiện độ ẩm từ 5-95%.

- $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ được dùng làm gốc để pha dung dịch acid oxalic gốc. Khối lượng đương lượng của acid oxalic:

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{2} = 63,035$$

ta có thể pha các dung dịch có nồng độ theo yêu cầu.

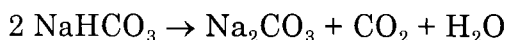
Ví dụ: Muốn pha 1 lít dung dịch acid oxalic 0,1N ta cân chính xác 6,3035g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ và hoà tan trong nước đủ 1 lít.

6.1.2. Pha dung dịch Na_2CO_3 gốc

- Điều chế natri carbonat khan tinh khiết:

Natri carbonat thường có lẫn Cl^- , SO_4^{2-} , $NaHCO_3$... Cho nên muốn điều chế natri carbonat tinh khiết người ta thường xử lý tùy trường hợp:

- Nếu có Na_2CO_3 khan tinh khiết phân tích thì ta đem nung từ 30 phút đến 1 giờ ở $270^\circ C - 300^\circ C$. Sau đó để nguội trong bình hút ẩm.
- Nếu có muối $NaHCO_3$, lấy khoảng 30- 35 g $NaHCO_3$ hoà tan trong 300- 350ml nước, lọc. Cô nước lọc tới khi xuất hiện tinh thể. Để nguội, lọc lấy tinh thể và rửa vài lần bằng nước cất nguội, sấy khô ta được $NaHCO_3$ tinh khiết. Lấy 10 g $NaHCO_3$ này cho vào chén sứ hay chén bạch kim đem nung cách cát giữ ở nhiệt độ $270 - 300^\circ C$ trong 1 giờ, ta có phản ứng:



Sau đó để nguội trong bình hút ẩm. Chú ý không để nhiệt độ trên $300^\circ C$ vì Na_2CO_3 sẽ bị phân hủy ($Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + CO_2$).

- Na_2CO_3 khan được dùng làm gốc, trước khi sử dụng cần sấy $180 - 200^\circ C$ trong 2 giờ để đuổi hết nước vì Na_2CO_3 dễ hút ẩm trong không khí tạo thành $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Từ $E_{Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = 52,997$ ta có thể tính toán pha được dung dịch gốc

có nồng độ theo yêu cầu.

Ví dụ: Pha 1 lít dung dịch Na_2CO_3 0,1N ta cân 5,2997 gam Na_2CO_3 gốc pha trong nước cho đủ 1 lít.

6.1.3. Pha dung dịch natri borat

- Tính chế natri borat:

Lấy 23 gam natri borat hoà tan trong 50ml nước nóng 60°C (ở nhiệt độ cao hơn sẽ tạo thành tinh thể có 5 H_2O). Lọc dung dịch còn nóng. Nước lọc để nguội và khuấy liên tục sẽ có $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lắng xuống. Lọc, ép tinh thể giữa 2 tờ giấy lọc, sau đó để khô trong không khí. Bảo quản trong lọ thủy tinh nút nhám.

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dùng làm chất gốc.

$$\text{Từ } E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = 190,71$$

Ta dễ dàng tính được khối lượng cần thiết để pha các dung dịch gốc có nồng độ theo yêu cầu.

Ví dụ: Pha 1 lít dung dịch natri borat 0,1N ta cân 19,071 gam $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ rồi hoà tan (lắc kỹ) trong nước cho đủ 1 lít.

Natri borat ít tan trong nước nên khi pha phải lắc kỹ và dung dịch chuẩn của nó không nên có nồng độ cao hơn 0,25N.

6.1.4. Pha dung dịch chuẩn HCl 0,1N từ HCl đặc

HCl đặc thường có nồng độ từ 35- 38%, khối lượng riêng 1,174 - 1,188 và không thoả mãn yêu cầu của chất gốc. Do đó để pha được dung dịch chuẩn HCl 0,1N từ HCl đặc ta phải qua 2 bước:

1. Pha dung dịch HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1N:

Giả sử cân pha 1 lít dung dịch HCl xấp xỉ 0,1N, ta phải tính lượng HCl đặc cần lấy từ $E_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,5$.

lượng HCl cần pha 1 lít dung dịch nồng độ 0,1N là: 3,65g. Biết HCl đặc có nồng độ 38%, $d = 1,188$. Do đó thể tích HCl đặc cần là:

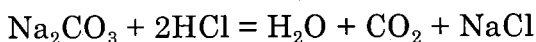
$$(3,65 \times 100) / (1,188 \times 38) = 8\text{ml.}$$

Ta chỉ việc đong bằng ống đong 8 ml HCl đặc rồi hoà trong nước cho đủ 1 lít, sẽ được dung dịch HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1N.

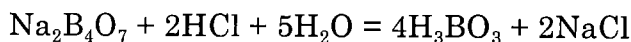
2. Xác định nồng độ của dung dịch HCl đã pha chế: NỘI BỘ

Có thể dùng 2 dung dịch gốc để chuẩn độ:

- Dung dịch Na_2CO_3 0,1N, phản ứng định lượng:



- Dung dịch natri borat 0,1N, phản ứng định lượng:



Chỉ thị màu là da cam methyl hay đỏ methyl.

6.1.5. Pha dung dịch chuẩn NaOH 0,1N từ NaOH

NaOH dễ bị carbonat hoá và hút ẩm vì thế cũng không thỏa mãn yêu cầu của chất gốc. Để pha dung dịch chuẩn NaOH 0,1N người ta phải qua 3 bước:

1. Loại carbonat khỏi NaOH:

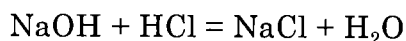
Hoà tan 50 gam NaOH trong 500ml nước đun sôi để nguội, thêm 50ml sữa vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Đậy kín bình, lắc 1-2 giờ, để yên vài ngày. Gạn lấy nước trong là dung dịch NaOH tinh khiết. Cặn là CaCO_3 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thừa (vì $\text{Ca}(\text{OH})_2$ khó tan trong nước nhất là khi có NaOH dư).

Nếu NaOH lẫn ít carbonat có thể loại bằng cách rửa nhanh NaOH 2-3 lần bằng một ít nước, NaOH còn lại coi như đã loại hết Na_2CO_3 .

2. Biết $E_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} = 40,0$. Từ NaOH đã loại Na_2CO_3 hoặc dung dịch NaOH tinh khiết trên, tính toán để pha được dung dịch NaOH có nồng độ xấp xỉ 0,1N.

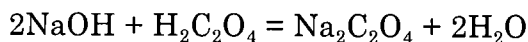
3. Xác định nồng độ dung dịch xấp xỉ 0,1N đã pha ở trên:

- Bằng dung dịch HCl 0,1N dựa trên phản ứng định lượng:



Chỉ thị là heliantin. Cho từ từ dung dịch HCl vào dung dịch NaOH cho tới khi chuyển từ màu vàng sang đỏ cam.

- Bằng dung dịch acid oxalic 0,1N dựa trên phản ứng định lượng:

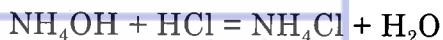


Chỉ thị là phenolphthalein. Nhỏ từ từ NaOH vào dung dịch acid cho tới khi xuất hiện màu hồng nhạt.

6.2. Một số áp dụng định lượng trong thực tế

6.2.1. Định lượng dung dịch NH_4OH (hay NH_3)

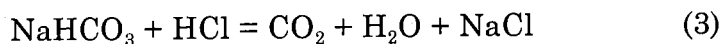
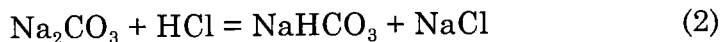
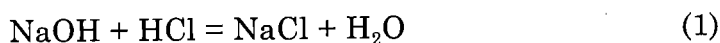
NH_4OH (hay NH_3) là một base yếu nên dùng một acid mạnh như HCl để định lượng theo phương trình:



Chỉ thị màu là đỏ methyl có vùng pH chuyển màu từ 4,2 ÷ 6,2 (từ màu đỏ sang màu vàng). Cũng có thể dùng chỉ thị hỗn hợp Tashiri (3 giọt đỏ methyl + 1 giọt xanh methylen) màu sẽ chuyển từ lục (vàng + xanh) ở pH 6,2 sang màu tím (đỏ + xanh) ở pH 4,2.

6.2.2. Định lượng hỗn hợp $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$

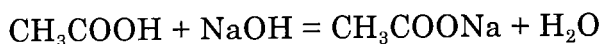
Người ta chuẩn độ hỗn hợp bằng một dung dịch acid mạnh như HCl .
Phương trình phản ứng:



Khi dùng chỉ thị phenolphtalein (pH chuyển màu từ $8 \div 10$) thì lúc chuyển màu toàn bộ NaOH (phản ứng 1) và $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ (phản ứng 2) đã được định lượng. Sau đó thêm da cam methyl (pH chuyển màu $3,1 \div 4,4$) và tiếp tục đến chuyển màu thì sẽ định lượng nốt $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ còn lại (phản ứng 3).

6.2.3. Định lượng acid acetic hay các acid hữu cơ yếu khác

Để định lượng, người ta dùng kiềm mạnh như NaOH . Phương trình chuẩn độ:



$$E_{\text{CH}_3\text{COOH}} = M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,0$$

Chỉ thị màu là phenolphtalein

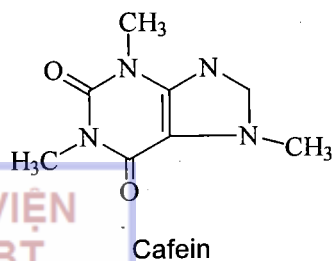
6.2.4. Định lượng acid octophosphoric H_3PO_4

Như ở phần 8.3.7.1, ta thấy rằng H_3PO_4 có thể định lượng như một mono acid với chỉ thị chuyển màu ở pH 4,6 và như một diacid với chỉ thị chuyển màu pH 9,6; còn acid 3 yếu quá định lượng không chính xác.

Khi định lượng như một mono acid thì $E = M$. Khi định lượng như một diacid thì $E = M/2$.

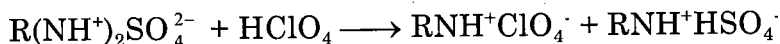
6.2.5. Định lượng cafein trong môi trường khan

Cafein ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 212,21$) là alcaloid có tính base rất yếu không định lượng được trong môi trường nước. Nhưng trong hỗn hợp dung môi anhydrid acetic + benzen hay anhydrid acetic + carbon tetraclohid tính base của nó mạnh lên và định lượng được bằng dung dịch HClO_4 (pha trong dung môi acid acetic khan). Chỉ thị là tím tinh thể:



6.2.6. Định lượng strychnin sulfat trong môi trường khan

Strychnin sulfat ($(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 857,0$) là alcaloid có tính base tạo muối trung tính không định lượng được trong môi trường nước. Nhưng trong môi trường acid acetic khan có thể định lượng được bằng dung dịch HClO_4 (pha trong dung môi acid acetic khan) theo phương trình phản ứng:



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 8.1. Chất chỉ thị và khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị trong phương pháp định lượng acid base?
- 8.2. Khảo sát đường biểu diễn định lượng và chọn chỉ thị cho các trường hợp:
- Giữa acid mạnh với base mạnh và ngược lại.
 - Giữa acid yếu với base mạnh và ngược lại.
 - Giữa base yếu với acid mạnh và ngược lại.
 - Đa acid hoặc đa base.
- 8.3. Điều kiện định lượng riêng biệt hỗn hợp 2 acid hoặc 2 base?
- 8.4. Chọn chất chỉ thị bằng cách tính sai số chỉ thị?
- 8.5. Trình bày cách pha dung dịch chuẩn sau (khi cần pha gián tiếp nêu nguyên tắc, phản ứng, cách tính kết quả): HCl , H_2SO_4 , NaOH , Na_2CO_3 , CH_3COOH , NH_4OH .
- 8.6. Nguyên tắc, sơ lược cách tiến hành, cách tính kết quả trong định lượng:
 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, H_3PO_4 .
- 8.7. Hỗn hợp gồm Na_2CO_3 và NaHCO_3 được hoà tan vào nước và đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl 1M hết 12,00 ml với chỉ thị phenolphthalein và 34,00ml với chỉ thị da cam methyl. Tính số milimol mỗi chất trong hỗn hợp.
- 8.8. Cân 0,5000g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ có lẫn tạp chất cho vào nước thành dung dịch. Cho vào dung dịch đó một lượng NaOH dư. Đun nóng dung dịch để tách hết khí NH_3 ra khỏi dung dịch phản ứng và cho hấp thụ vào 50,00 ml dung dịch HCl 0,200M. Chuẩn độ lượng acid dư hết 20,00ml dung dịch NaOH 0,200M. Tính hàm lượng % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tinh khiết.
- 8.9. Để xác định P_2O_5 tự do trong supephosphat người ta lấy 10,00 g mẫu hoà tan vào nước, lắc đều, pha loãng đến 500,0 ml. Lấy 50,00 ml dung dịch thu được (sau khi đã lọc), cho thêm ít nước rồi đem định lượng bằng NaOH 0,1002 N với chỉ thị da cam methyl hết 16,20ml. Tính % P_2O_5 trong supephosphat.
- 8.10. Định lượng hỗn hợp A (có chứa NaOH và Na_2CO_3) làm như sau:
- Lấy 50,00 ml dung dịch A, thêm dung dịch BaCl_2 đến tủa hoàn toàn. Lọc. Rửa tủa. Định lượng toàn bộ nước lọc và nước rửa hết 18,75 ml dung dịch HCl 0,1000N với chỉ thị phenolphthalein.
 - Lấy 20,00 ml dung dịch A, định lượng bằng dung dịch HCl 0,1000N hết 12,50 ml với chỉ thị phenolphthalein.
- Cho $\text{HCl} = 36,5$, $\text{NaOH} = 40$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$. Hãy:

- a) Giải thích quá trình định lượng trên.
- b) Tính % (KL/TT) của dung dịch NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp.
- c) Tính pH tại điểm tương đương của thí nghiệm 2.
- 8.11.** Chuẩn độ dung dịch acid đa chức H_3PO_4 0,1M bằng NaOH. Nếu kết thúc định lượng ở thời điểm pH = 7 thì phép định lượng đã được bao nhiêu % so với khi định lượng hoàn toàn cả 3 chức acid. Biết H_3PO_4 có $\text{p}K_1 = 2,15$;
 $\text{p}K_2 = 7,20$; $\text{p}K_3 = 12,4$. H = 1, O = 16, Na = 23, P = 31 và không kể đến sự thay đổi thể tích trong quá trình định lượng.
- 8.12.** Chuẩn độ 20,00 ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M. Nếu dùng chuẩn độ khi:
- Dung dịch có pH = 10,2
 - Dung dịch có pH = 6,5.
- Hãy nhận xét về phép chuẩn độ đó? (về % chất đã được định lượng hoặc thành phần dung dịch).
- 8.13.** Cân bao nhiêu ml dung dịch HCl để định lượng một lượng NaOH có lẫn 4% Na_2CO_3 khi dùng chỉ thị phenolphthalein. Biết rằng khi định lượng cũng một lượng NaOH như trên nhưng dùng chỉ thị da cam methyl hết 25,00ml HCl có cùng nồng độ.
- 8.14.** Cân 0,500 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ có lẫn tạp chất hòa tan vào nước. Thêm vào dung dịch này NaOH dư. Đun nóng hỗn hợp cho NH_3 thoát ra được hấp thu hoàn toàn vào 50,00 ml dung dịch HCl 0,200 M. Chuẩn độ HCl dư bằng dung dịch NaOH 0,200 M hết 20,00 ml. Tính % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong mẫu đem định lượng.
- 8.15.** Cân 0,3542 g Na_2CO_3 tinh khiết hòa tan vào nước và đem định lượng toàn bộ bằng dung dịch HCl với chỉ thị da cam methyl. Tính nồng độ N của HCl. Cho Na = 23, C = 12, O = 16.



CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

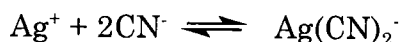
MỤC TIÊU

1. Vẽ được đường cong chuẩn độ 3 ion kim loại: Ca^{2+} , Mg^{2+} và Zn^{2+} bằng complexon.
2. Giải thích được nguyên tắc chuẩn độ CN bằng AgNO_3 .
3. Lựa chọn được chất chỉ thị cho chuẩn độ tạo phức với thuốc thử AgNO_3 và complexon.

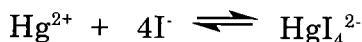
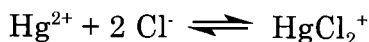
1. NGUYÊN TẮC

Phương pháp định lượng tạo phức dựa trên phản ứng tạo phức của các chất. Phản ứng tạo phức được dùng cho định lượng phải xảy ra nhanh, hoàn toàn, hợp thức, chọn lọc cao, nhạy và có chất chỉ thị để nhận ra điểm tương đương. Trong nhiều phản ứng tạo phức, chỉ một số ít phản ứng đáp ứng được các yêu cầu trên. Vì vậy thời gian đầu phương pháp ít được ứng dụng rộng rãi. Trong số rất nhiều thuốc thử vô cơ, người ta thường dùng hai chuẩn độ tạo phức sau:

* Phương pháp bạc: dựa trên phản ứng tạo phức giữa Ag^+ và CN^-



* Phương pháp thủy ngân (II): dựa trên phản ứng tạo phức giữa Hg^{2+} với các ion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Ví dụ:



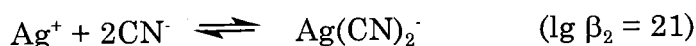
Nhưng từ những năm 40 trở lại đây, sau khi nhà hoá học G.Schwarzenbach phát hiện ra các chất hữu cơ có nhiều nhóm carboxyl (polycarboxylic) tạo phức bền vững với nhiều ion kim loại thì phương pháp này đã được phát triển nhanh, ứng dụng rộng rãi với tên gọi riêng là phương pháp chuẩn độ bằng complexon.

2. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC BẰNG THUỐC THỬ VÔ CƠ

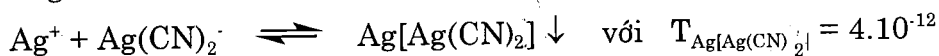
2.1. Phương pháp bạc

Trong phương pháp này người ta chuẩn độ dung dịch kali cyanid bằng dung dịch chuẩn bạc nitrat.

Trong quá trình chuẩn độ, trước điểm tương đương, trong dung dịch có dư các ion CN^- nên xảy ra phản ứng tạo phức (phản ứng chuẩn độ):



Khi phản ứng kết thúc, 1 giọt thừa AgNO_3 sẽ cho kết tủa bạc dicyanoargentat:



Dưới đây sẽ khảo sát đường biểu diễn định lượng dung dịch KCN 0,1M bằng dung dịch AgNO_3 0,1M (để đơn giản trong tính toán, ta cũng bỏ qua ảnh hưởng của hoạt độ và sự pha loãng).

2.1.1. Khảo sát sự thay đổi nồng độ Ag^+ trong quá trình chuẩn độ

- *Trước điểm tương đương:* chưa có phản ứng kết tủa, dung dịch có $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ và CN^- còn chưa được định lượng, ta tính $[\text{Ag}^+]$ từ công thức:

$$\begin{aligned} \beta_2 = 10^{21} &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \\ \rightarrow [\text{Ag}^+] &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2[\text{CN}^-]^2} \end{aligned}$$

Khi thêm 90% lượng bạc vào thì CN^- còn 10%. Do vậy nồng độ các cấu tử sẽ là:

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-] &= \frac{10 \times 0,1}{100} = 10^{-2} \\ [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] &= \frac{90 \times 0,1}{100 \times 2} = 4,5.10^{-2} \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{4,5 \times 10^{-2}}{10^{21} \times 10^{-4}} = 4,5.10^{-19} \rightarrow p\text{Ag} = 18,35 \end{aligned}$$

- *Tại điểm tương đương:* $[\text{Ag}^+] = x$; $[\text{CN}^-] = 2x$

$$\text{và } [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 0,1/2 = 0,05.$$

$$\text{Do đó: } x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{5.10^{-2} \cdot 10^{-21}}{4}} = 2,3.10^{-8} \quad (\text{rút ra từ biểu thức của hằng số } \beta_2)$$

$$\rightarrow p\text{Ag} = 7,64$$

Nhưng thực tế ở gần điểm tương đương, ta phải tính đến cả phản ứng kết tủa. Nếu ở lân cận điểm tương đương, ta coi nồng độ phức $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 5.10^{-2}$ thì từ biểu thức tích số tan:

$$T_{\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = [\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 4.10^{-12}$$

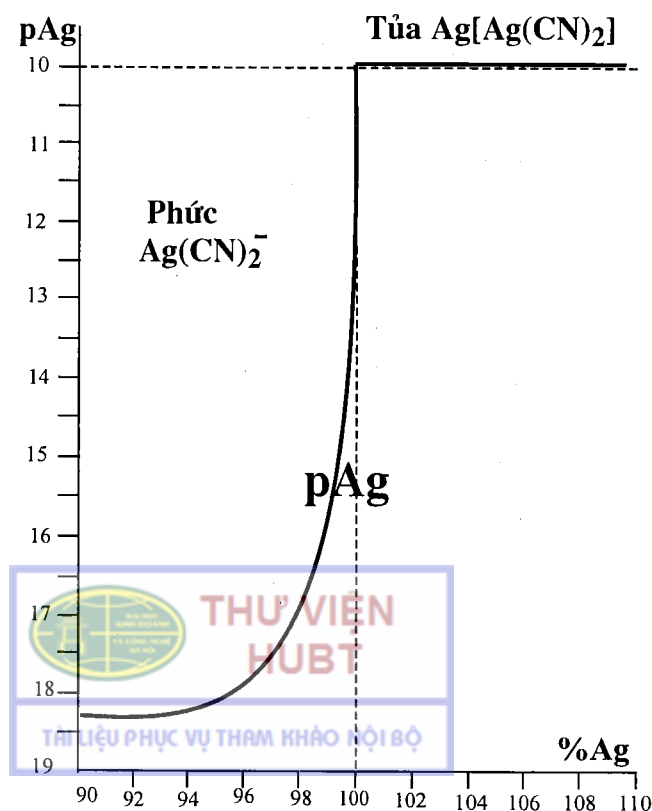
$$\rightarrow [Ag^+] = \frac{T}{[Ag(CN)_2^-]} = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-11} \rightarrow pAg = 10,1$$

Như vậy trong quá trình định lượng $[Ag^+]$ tăng dần và đạt trị số $8 \cdot 10^{-11}$ trước, tức là có kết tủa xuất hiện trước điểm tương đương (bảng 9.1).

Bảng 9.1. Sự biến đổi của nồng độ Ag^+ trong quá trình định lượng.

% Ag^+ cho vào	$[Ag^+]$	pAg	
90	5.109	18,3	
99	5.107	16,3	
99,9	$5 \cdot 10^{-15}$	14,3	
100	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	Bước nhảy
100,1	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	
101	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	
110	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	

2.1.2. Đường biểu diễn



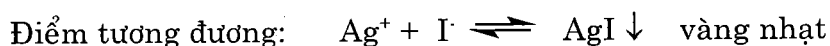
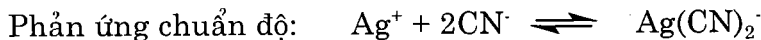
Hình 9.1. Đường biểu diễn định lượng KCN 0,1M bằng $AgNO_3$ 0,1M

2.1.3. Nhận xét

Nồng độ Ag^+ tăng dần trong quá trình chuẩn độ khi cho 99,9% Ag^+ vào thì $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-15}$. Nếu chuẩn độ tiếp 0,1% nữa thì $[\text{Ag}^+]$ tiếp tục tăng và đạt trị số $8 \cdot 10^{-11}$. Khi đó có kết tủa xuất hiện và ta kết thúc chuẩn độ mặc dù chưa đến điểm tương đương (điểm tương đương $[\text{Ag}^+] = 2,3 \cdot 10^{-8}$). Tiếp tục thêm Ag^+ vào, tủa tiếp tục tạo thành và $[\text{Ag}^+]$ gần như không đổi ($[\text{Ag}^+] = 8 \cdot 10^{-11}$). Tủa xuất hiện trước điểm tương đương sau khi thêm 99,9% AgNO_3 vào dung dịch, sai số chỉ thị khi chuẩn độ này cũng không vượt quá 0,1%.

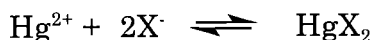
2.1.4. Chọn chỉ thị

- *Phương pháp Liebig*: Đó là phương pháp ta đã xét trên. Trong trường hợp này chỉ thị chính là thuốc thử (Ag^+): ta nhận ra điểm tương đương và kết thúc chuẩn độ khi có kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ xuất hiện. Như khảo sát trên, kết tủa xuất hiện trước tương đương, nhưng sai số định lượng nhỏ hơn 0,1%. Trong thực tế để có kết quả tốt, người ta thường định lượng rất từ từ khi gần đến điểm tương đương, vì chuẩn độ nhanh tủa có thể xuất hiện sớm hơn.
- *Phương pháp Deniges*: Để khắc phục nhược điểm của phương pháp Liebig, Deniges đã cải tiến dựa trên cơ sở kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ có thể hoà tan trong dung dịch amoniac, khác với tủa AgI . Do đó Deniges đã cho thêm vào dung dịch định lượng amoniac và KI làm chỉ thị. Nhận ra điểm tương đương khi xuất hiện tủa AgI có màu vàng nhạt.



2.2. Phương pháp thủy ngân (II)

Một số muối hoà tan của $\text{Hg}(\text{II})$ (như CN^- , SCN^- , Cl^- ...) là những phức chất, do đó có thể dùng Hg^{2+} để định lượng các anion này, theo phương trình tổng quát:



Dung dịch chuẩn thường dùng là $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, HgSO_4 .

Ví dụ 1: Có thể định lượng Cl^- bằng Hg^{2+} theo phản ứng:



Khi đạt đến điểm tương đương, ta phát hiện một lượng Hg^{2+} thừa bằng một trong hai chỉ thị sau:

- Với chỉ thị là natri nitroprusiat: cho tủa trắng với Hg^{2+}
- Với chỉ thị là diphenylcacbazon: cho kết tủa màu xanh với Hg^{2+}

Chú ý: Nếu hàm lượng Cl^- nhỏ, phải thêm vào dung dịch định lượng một ít cồn để giảm độ phân ly của HgCl_2 .

Ví dụ 2: Có thể định lượng những muối Hg^{2+} phân ly mạnh (như $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) bằng dung dịch chuẩn KSCN với chỉ thị là Fe^{3+} .

Phương pháp định lượng bằng Hg^{2+} có ưu điểm:

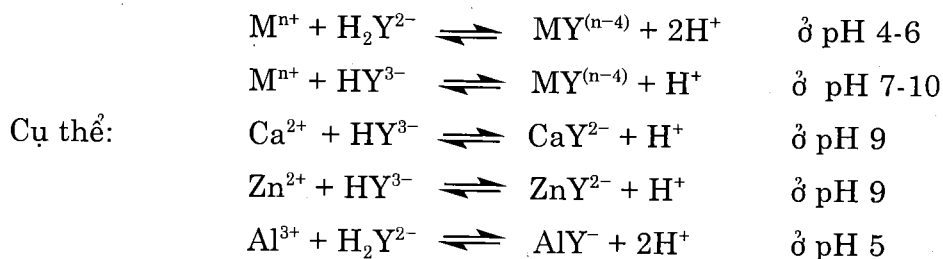
- Có thể định lượng thẳng trong môi trường acid.
- Nhiều ion gây trở ngại cho phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp kết tủa (phương pháp Mohr và Volhard) không có ảnh hưởng gì đến sự chính xác khi định lượng bằng $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hay $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.
- Hợp chất thủy ngân rẻ hơn hợp chất bạc tương ứng.

Tuy nhiên phải luôn nhớ rằng muối thủy ngân rất độc, do đó trong khi thao tác phải hết sức cẩn thận.

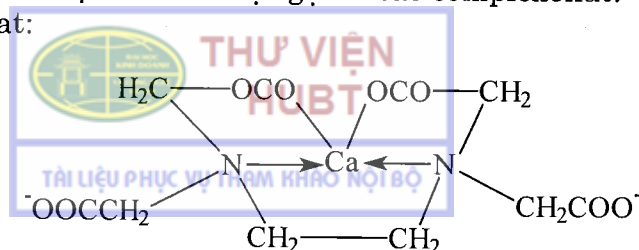
3. CHUẨN ĐỘ BẰNG COMPLEXON

Phương pháp định lượng bằng complexon dựa trên phản ứng tạo hợp chất nội phức của nhiều ion kim loại với một số thuốc thử hữu cơ gọi chung là complexon. Cân bằng tạo phức với các thuốc thử complexon đã được trình bày kỹ trong phần 4.3. Ở đây chỉ đề cập đến các nội dung liên quan đến chuẩn độ bằng complexon.

Như trên đã nói, tùy theo pH của dung dịch mà EDTA và các muối của nó tồn tại ở trong dung dịch dưới nhiều dạng H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} . Bởi vậy phản ứng tạo phức của EDTA với các ion kim loại có thể biểu diễn bằng các phương trình khác nhau, tùy theo pH của dung dịch. Nhưng có điểm chung là trong phương trình phản ứng đó tỷ lệ mol giữa EDTA và ion kim loại luôn là 1: 1.

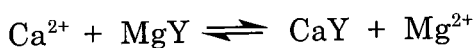


Các phức chất tạo thành được gọi là các complexonat. Ví dụ cấu trúc của calci complexonat:



Dựa vào hình 4.3 (tr 95) và bảng 4.4 (tr 90) ta có thể rút ra 2 kết luận liên quan đến chuẩn độ tạo phức complexon:

1. Hằng số bền β' của các complexonat kim loại rất khác nhau. Vì vậy có thể chọn pH của dung dịch thích hợp để định lượng một ion kim loại khi có mặt một hoặc một số ion kim loại khác. Mặt khác có thể chuẩn độ liên tiếp các ion kim loại có mặt bằng cách thay đổi pH dung dịch.
2. Do hằng số bền β' khác nhau dẫn đến sự cạnh tranh tạo phức. Ví dụ ở pH 11, calci complexonat có $\lg K' = 10,7$; magnesi complexonat có $\lg K' = 8,7$; nên xảy ra phản ứng cạnh tranh:



Như vậy nếu dung dịch có cả Mg^{2+} và Ca^{2+} thì khi thêm complexon vào, phức CaY tạo thành trước, sau đó là MgY. Mặt khác nếu thêm Ca^{2+} vào dd phức MgY thì Ca^{2+} sẽ đẩy Mg^{2+} ra khỏi phức của nó.

Hãy khảo sát đường cong chuẩn độ complexon, sau đó xem xét chỉ thị phát hiện điểm tương đương cho chuẩn độ này.

3.1. Đường cong chuẩn độ complexon:

Sự hình thành phức complexonat kim loại MY phụ thuộc vào pH dung dịch. Vì vậy chuẩn độ complexon thường được tiến hành trong dung dịch đệm. Hằng số bền biểu kiến β' của phức MY được tính theo phương trình (4.37):

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} / (\alpha_M \cdot \alpha_Y)$$

Trong trường hợp phức complexonat:

$$\alpha_M = 1 / F_{0,M} \text{ và } \alpha_Y = 1 / F_{0,Y} \quad (9.1)$$

Cho nên:

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \cdot F_{0,M} \cdot F_{0,Y} \quad (9.2)$$

Dựa vào phương trình (9.1) hoặc (9.2) để tính nồng độ cân bằng của ion kim loại trong quá trình chuẩn độ.

3.1.1. Đường cong chuẩn độ ion Ca^{2+} và Mg^{2+}

$$\lg \beta_{\text{CaY}} = 10,70; \lg \beta_{\text{MgY}} = 8,70$$

Vẽ đường cong chuẩn độ dd Ca^{2+} 0,01M hoặc Mg^{2+} 0,01M bằng dung dịch complexon III 0,01M trong dd đệm amoni pH 10. Để thống nhất cách khảo sát ta không tính đến sự thay đổi thể tích.

• Trước điểm tương đương:

- Khi chưa thêm complexon III: $[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01\text{M} \rightarrow \text{pCa} = 2,0$.
- Khi thêm 90% complexon III: lượng Ca^{2+} dư là 10% nên:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times 10\% = 0,001 \rightarrow \text{pCa} = 3,0.$$

- Khi thêm 99% complexon III: lượng Ca^{2+} dư là 1%:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times 1\% = 0,0001 \rightarrow \text{pCa} = 4,0.$$

Nếu chuẩn độ dd Mg^{2+} trong điều kiện như Ca^{2+} , nồng độ cân bằng của Mg^{2+} trước điểm tương đương cũng có giá trị như của Ca^{2+} .

- *Tại điểm tương đương:* các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong điều kiện chuẩn độ ở pH 10 không tạo phức phụ nên $F_{o,M}=1$. EDTA tạo phức với H^+ , theo bảng 4.5 (tr 92), ở pH 10 $lg\alpha_{Y(H)} = 0,46$ nên:

$$lg\beta'_{CaY} = 10,70 - 0,46 = 10,24$$

$$lg\beta'_{MgY} = 8,70 - 0,46 = 8,24$$

Nồng độ phức tạo thành C_{comp} là 0,01M. Do phức bền, sự phân ly không đáng kể so với nồng độ của nó, nên chấp nhận $[CaY] \approx C_{comp} = 0,01M$. Mặt khác ở điểm tương đương ta có $[Ca^{2+}] = [Y']$ nên:

$$\beta'_{CaY} = \frac{[CaY]}{[Ca^{2+}]^2} = 10^{10,24} \rightarrow pCa = 6,1.$$

Trường hợp chuẩn độ Mg^{2+} :

$$\beta'_{MgY} = \frac{[MgY]}{[Mg^{2+}]^2} = 10^{8,24} \rightarrow pCa = 5,1.$$

- *Sau điểm tương đương:*

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaY]}{\beta'_{CaY} \cdot [Y']} \rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{\beta'_{CaY} \cdot [Y']}$$

Trị số $[Y']$ được tính từ nồng độ phức C_{comp} và hàm $\alpha_{o,Y}$:

$$[Y'] = C_{comp} \cdot F_{o,Y} = C_{comp} / \alpha_{o,Y}$$

- Khi cho dư 1% complexon:

$$C_{comp} = 0,01 \times 1\% = 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$[Y'] = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-0,46} = 1,0 \cdot 10^{-4,46}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{10^{10,24} \cdot 10^{-4,46}} \cong 10^{-7,8} \rightarrow pCa = 7,8.$$

Trong trường hợp chuẩn độ Mg^{2+} :

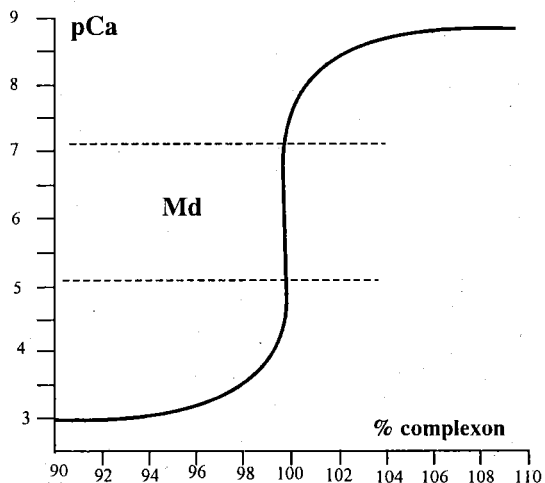
$$[Mg^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{10^{8,24} \cdot 10^{-4,46}} \cong 10^{-5,8} \rightarrow pMg = 5,8$$

- Khi cho dư 10% complexon thì: $pCa = 8,8$ và $pMg = 6,8$.
- Khi cho dư 100% complexon thì: $pCa = 9,8$ và $pMg = 7,8$.

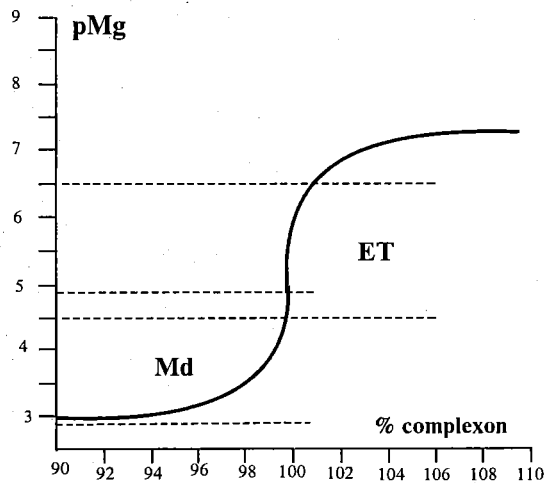
Bảng 9.1 tóm tắt kết quả tính toán nồng độ cân bằng của Ca^{2+} và Mg^{2+} trong quá trình chuẩn độ bằng dd complexon III 0,01M. Hình 9.1 và 9.2 minh họa bước nhảy pM trên đường cong chuẩn độ của 2 ion kim loại trên.

Bảng 9.1. Sự thay đổi của pM trong quá trình chuẩn độ Ca^{2+} và Mg^{2+} .

% EDTA thêm vào	pCa	pMg	Ghi chú
0	2,0	2,0	Bước nhảy
90	3,0	3,0	
99	4,0	4,0	
100	6,1	5,1	
101	7,8	5,8	
110	8,8	6,8	



Hình 9.1. Đường cong chuẩn độ ion Ca^{2+}



Hình 9.2. Đường cong chuẩn độ ion Mg^{2+}

Ghi chú: Md: chỉ thị murexid, ET: chỉ thị Eriocrom T, các đường chấm chấm vùng chuyển màu của chỉ thị ứng với trị số pM của kim loại cần định lượng.

Dựa vào bảng 9.1 ta thấy khi chuẩn độ Ca^{2+} và Mg^{2+} nồng độ 0,01M bằng EDTA 0,01M:

- Trước điểm tương đương: $\text{pCa} = \text{pMg}$
- Với sai số 1%, pCa có bước nhảy 3,8 đơn vị. Trong khi đó pMg có bước nhảy chỉ là 1,8 đơn vị. Nguyên nhân là do phức CaY bền hơn MgY , chênh lệch 2 đơn vị $\lg\beta'$ ở pH 10 ($\lg\beta_{\text{CaY}} = \lg\beta_{\text{MgY}} + 2$).

3.1.2. Đường cong chuẩn độ Zn^{2+}

1. Tương tự như Ca^{2+} và Mg^{2+} , ta khảo sát đường cong định lượng Zn^{2+} 0,01M bằng dd EDTA 0,01M trong đệm amoni pH 9 có $[\text{NH}_3]=0,10\text{M}$ và NH_4Cl 0,176 M.

Khác với Ca^{2+} và Mg^{2+} , ion Zn^{2+} tạo phức $\text{Zn}(\text{NH}_4)_4$ với NH_3 . Phức này có 4 hằng số bền tương ứng: $\beta_1=2,5 \cdot 10^2$; $\beta_2=6,31 \cdot 10^4$; $\beta_3=2,0 \cdot 10^7$; $\beta_4=2,51 \cdot 10^9$.

Ở pH 9: $F_{o,Y} = 5,2 \cdot 10^{-2}$

$$\alpha_{Zn(NH_3)_4} = 1 + \sum_1^4 \beta_i \cdot 0,10^i = 0,272 \cdot 10^6$$

$$F_{o,Zn} = \frac{1}{\alpha_{Zn(NH_3)_4}} = 3,68 \cdot 10^{-6}$$

Trước điểm tương đương:

– Khi thêm 90% EDTA: lượng Zn^{2+} dư là 10% nên:

$$C_{Zn} = 0,01 \times 10\% = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn} \cdot F_{o,Zn} = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 3,68 \cdot 10^{-6} = 3,68 \cdot 10^{-9} \rightarrow pZn = 8,43$$

– Khi thêm 99% EDTA: lượng Zn^{2+} dư là 1%:

$$C_{Zn} = 0,01 \times 1\% = 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$[Zn^{2+}] = 3,68 \cdot 10^{-10} \rightarrow pZn = 9,43$$

Tại điểm tương đương: chấp nhận nồng độ phức ZnY tạo thành $1,0 \cdot 10^{-2}M$, nồng độ biểu kiến $[Zn^{2+}] = [Y']$ nên:

$$\frac{[ZnY]}{[Zn'] \cdot [Y']} = \beta' = \beta \cdot F_{o,Zn} \cdot F_{o,Y}$$

$$= 3,20 \cdot 10^{16} \cdot 3,68 \cdot 10^{-6} \cdot 5,20 \cdot 10^{-2} = 6,12 \cdot 10^9$$

Từ đây ta có:

$$[Zn']^2 = \frac{0,01}{6,12 \cdot 10^9} = 1,63 \cdot 10^{-12} \rightarrow [Zn'] = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn'] \cdot F_{o,Zn} = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot 3,68 \cdot 10^{-6} = 4,78 \cdot 10^{-12}$$

$$\rightarrow pZn = 11,32.$$

Sau tương đương:

Nồng độ phức ZnY là $0,01M$, chấp nhận $[ZnY] = 0,01M$. Nồng độ EDTA dư tính theo lượng thêm vào sau điểm tương đương:

– Thêm dư 1% EDTA:

$$[Y'] \cong C_{EDTA} = 0,01 \cdot 1\% = 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{[ZnY]}{[Zn'] \cdot [Y']} = \frac{0,01}{[Zn'] \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}} = \beta' = 6,12 \cdot 10^9 \rightarrow [Zn'] = 0,163 \cdot 10^{-7}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn'] \cdot F_{o,Zn} = 0,163 \cdot 10^{-7} \cdot 3,68 \cdot 10^{-6} = 0,6 \cdot 10^{-13}$$

$$\rightarrow pZn = 13,22.$$

- Cho dư 10% EDTA thì nồng độ EDTA tăng lên:

$$[Y'] \cong C_{\text{EDTA}} = 0,01 \cdot 10\% = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn'] = 0,163 \cdot 10^{-8} \rightarrow [Zn^{2+}] = 0,60 \cdot 10^{-14}$$

$$pZn = 14,2.$$

2. Nếu giảm nồng độ dd đệm 10 lần, pH vẫn giữ nguyên nhưng $[NH_3] = 0,01M$ trị số pZn trong quá trình chuẩn độ sẽ thay đổi bởi vì giá trị $\alpha_{Zn(NH_3)_4}$ sẽ giảm đi nên $F_{o,Zn}$ tăng lên:

$$\alpha_{Zn(NH_3)_4} = 1 + \sum_1^4 \beta_i \cdot 0,01^i = 54,92$$

$$F_{o,Zn} = \frac{1}{\alpha_{Zn(NH_3)_4}} = 1,82 \cdot 10^{-2}$$

Trước điểm tương đương:

- Khi thêm 90% EDTA: lượng Zn^{2+} dư là 10% nên:

$$C_{Zn} = 0,01 \times 10\% = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,82 \cdot 10^{-2} = 1,82 \cdot 10^{-5} \rightarrow pZn = 4,74$$

- Khi thêm 99% EDTA: $pZn = 5,74$

Tại điểm tương đương:

$$\beta'_{ZnY} = 3,20 \cdot 10^{16} \cdot 1,82 \cdot 10^{-2} \cdot 5,20 \cdot 10^{-2} = 3,03 \cdot 10^{13}$$

Cho nên:

$$[Zn']^2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{3,03 \cdot 10^{13}} = 3,3 \cdot 10^{-16} \rightarrow [Zn'] = 1,82 \cdot 10^{-8}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn'] \cdot F_{o,Zn} = 1,82 \cdot 10^{-8} \cdot 1,82 \cdot 10^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-10}$$

$$\rightarrow pZn = 9,48.$$

Sau điểm tương đương:

- Cho dư 1% EDTA:

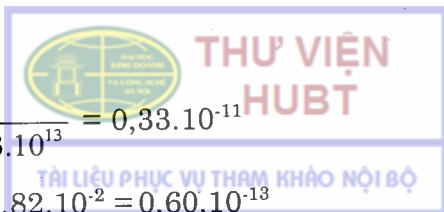
$$[Zn'] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,03 \cdot 10^{13}} = 0,33 \cdot 10^{-11}$$

$$[Zn^{2+}] = 0,33 \cdot 10^{-11} \cdot 1,82 \cdot 10^{-2} = 0,60 \cdot 10^{-13}$$

$$\rightarrow pZn = 13,2.$$

- Cho dư 10% EDTA:

$$[Zn^{2+}] = 0,60 \cdot 10^{-14} \rightarrow pZn = 14,2.$$

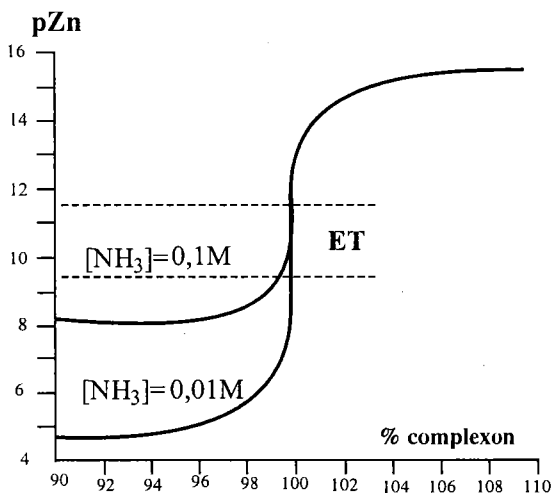


Bảng 9.2 tóm tắt kết quả tính toán pZn trong quá trình chuẩn độ Zn^{2+} 0,01M bằng dd complexon III 0,01M trong đệm amoni pH 9 với 2 loại nồng độ cân bằng của NH_3 .

Bảng 9.2. Sự thay đổi của pZn trong quá trình chuẩn độ bằng complexon.

% EDTA thêm vào	pZn khi [NH_3]=0,10M	pZn khi [NH_3]=0,01M	
0	2,0	2,0	Bước nhảy
90	8,43	4,74	
99	9,43	5,74	
100	11,3	9,48	
101	13,2	13,2	
110	14,2	14,2	

Hình 9.3. Đường cong chuẩn độ ion Zn^{2+}



Hình 9.3 minh họa đường cong chuẩn độ Zn^{2+} theo kết quả của bảng 9.2. Từ bảng kết quả trên cho thấy:

- Chấp nhận chuẩn độ sai số 1% bước nhảy pZn khi $[\text{NH}_3]=0,1\text{M}$ là gần 4 đơn vị. Khi giảm nồng độ $[\text{NH}_3]$ xuống 10 lần bước nhảy tăng lên 7,5 đơn vị.
- Nồng độ cân bằng của NH_3 càng lớn, bước nhảy trên đường cong chuẩn độ Zn^{2+} càng ngắn. Nguyên nhân là do hàm tạo phức phụ tăng lên làm giảm nồng độ $[\text{Zn}^{2+}]$ trong quá trình chuẩn độ. Vì vậy chỉ cần thêm vừa đủ NH_3 ngăn cản quá trình tạo kết tủa kẽm hydroxyd, không cần thừa quá nhiều.

3.2. Chỉ thị kim loại

Trong chuẩn độ complexon có bước nhảy pM, cho nên cần có chỉ thị ion kim loại để phát hiện điểm tương đương. Trong thực hành phân tích có 2 nhóm chỉ thị:

- Chỉ thị màu kim loại: đó là những chất màu hữu cơ, có khả năng tạo với ion kim loại những phức chất có màu và trong những điều kiện xác định, màu của phức với màu của chất chỉ thị tự do khác nhau. Dựa vào sự thay đổi màu này để nhận ra điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ.
- Phương pháp đo thể: dùng điện cực chỉ thị là Hg(II) complexonat hoặc Cu(II) complexonat để xác định bước nhảy thế trong quá trình chuẩn độ.

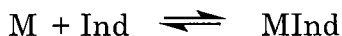
Sau đây sẽ trình bày cụ thể một vài chỉ thị màu kim loại thường dùng. Còn phương pháp chỉ thị đo thể sẽ được đề cập trong Hoá phân tích II.

3.2.1. Một số chỉ thị màu kim loại thường dùng

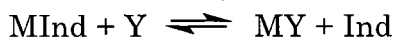
Yêu cầu của chỉ thị màu kim loại:

Một chất màu hữu cơ được dùng làm chỉ thị cho chuẩn độ complexon cần đáp ứng 3 yêu cầu sau:

1. Phản ứng tạo phức màu của ion kim loại M và chỉ thị Ind phải thuận nghịch và màu của chỉ thị ở dạng tự do khác với màu của phức MInd.



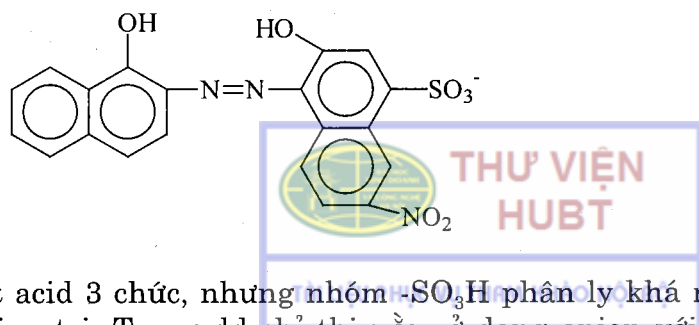
2. Phức complexonat kim loại MY phải bền hơn phức MInd. Nghĩa là có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức:



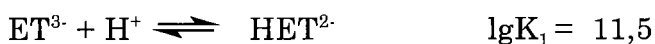
3. Sự đổi màu của chỉ thị phải xảy ra ở lân cận điểm tương đương. Nói cách khác, sự đổi màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy pM.

Các chỉ thị màu kim loại thường dùng là acid đa chức. Cho nên màu của chỉ thị thay đổi theo pH của dd. Vì vậy khi chọn chỉ thị cho chuẩn độ một kim loại bằng complexon phải chọn dd đệm có pH thích hợp để phản ứng xảy ra nhanh, hoàn toàn và màu chỉ thị tự do Ind khác với màu của phức MInd.

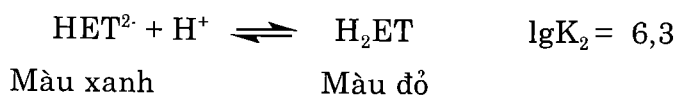
- *Đen eriocrom T* (ký hiệu ET):



Đây là một acid 3 chức, nhưng nhóm SO_3H phân ly khá mạnh, thường dùng dạng muối natri. Trong dd chỉ thị nằm ở dạng anion với có 2 hằng số proton hóa.



Màu da cam



Hằng số tạo phức của ET với một số kim loại được trình bày ở bảng 9.3. Để so sánh có đưa vào bảng hằng số của complexonat kim loại tương ứng.

ET tạo phức màu đỏ hoặc hồng với Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Vì vậy nó thường được dùng làm chỉ thị cho chuẩn độ trực tiếp các ion đó trong dung dịch đệm amoni pH 10. Ngoài ra ET còn dùng cho chuẩn độ gián tiếp:

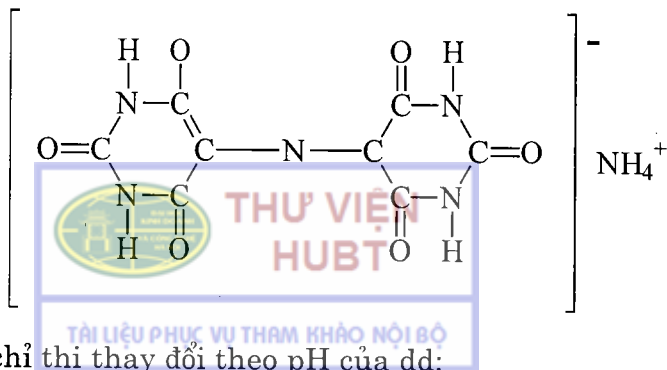
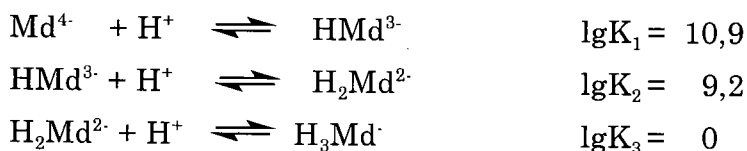
- Định lượng Ni^{2+} , Pb^{2+} bằng cách chuẩn độ ngược với muối Zn^{2+} ở pH 10.
- Định lượng Ca^{2+} bằng cách thêm phức MgY vào dd chuẩn độ.

Bảng 9.3. Hằng số tạo phức ($\lg\beta$) của ET

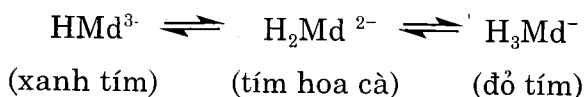
M^{2+}	Hằng số $\lg\beta$				$\lg\beta_{\text{MY}}$
Ba^{2+}	BaL	3,0			7,76
Ca^{2+}	CaL	5,4			10,70
Mg^{2+}	MgL	7,0			8,70
Mn^{2+}	MnL	9,6	MnL_2	17,6	13,79
Zn^{2+}	ZnL	12,9	ZnL_2	20,0	16,50

• *Murexid*:

Murexid (Md) là muối amoni của acid purpuric. Dạng muối này tồn tại ngay cả trong dd acid mạnh. Murexid là một acid 3 chức với 3 hằng số cộng proton là:



Màu của chỉ thị thay đổi theo pH của dd:



Murexid tạo phức với một số kim loại:

- Ở pH 12, tạo phức màu đỏ với Ca^{2+} ,
- Ở pH 7 - 9: tạo phức màu da cam với Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ,
- Ở pH 10 -11,5 (đệm amoni) tạo phức màu đỏ với Ag^+ .

Người ta thường dùng Md cho chuẩn độ trực tiếp Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} và Ag^+

Bảng 9.4. Hằng số tạo phức ($\lg\beta$) của Murexid

M^{2+}	Hằng số $\lg\beta$			$\lg\beta_{\text{MY}}$
Ca^{2+}	CaL	5,0;	CaHL 14,5; CaH_2L 22,7	10,70
Cu^{2+}	CuH_2L	25,1		18,80
Ni^{2+}	NiH_2L	24,1		18,62

• *Một số chỉ thị khác:*

Ngoài ET và Md là 2 chỉ thị thường dùng trong ngành dược, người ta còn dùng một số chỉ thị khác:

- Dẫn chất pyridinazo: PAN, PAR
- Dẫn chất triphenyl metan: tím pyrocatechin, da cam xylenol

Chúng đều là những acid đa chức có thể tạo phức trong khoảng pH rất rộng với nhiều kim loại.

3.2.2. Vùng chuyển màu của chỉ thị kim loại

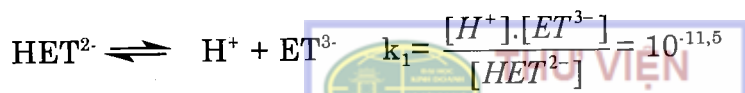
Chỉ thị ET:

Hàm α của chỉ thị ET: $\alpha_{\text{ET(H)}} = 1 + 10^{11,5} h + 10^{17,8} h^2$

Ở pH 10: $\alpha_{\text{ET(H)}} = 1 + 10^{1,5} + 10^{-2,2} = 32,6$

Chỉ thị nằm ở 2 dạng HET^{2-} ($F_1=0,969$) và ET^{3-} ($F_0=0,031$). Dung dịch có màu xanh của chỉ thị dạng HET^{2-} .

Khi chuẩn độ Mg^{2+} : Ta có các cân bằng:



Nhân k_1 với β_1 ta có:

$$\frac{[\text{MgET}^-].[\text{H}^+]}{[\text{HET}^{2-}].[\text{Mg}^{2+}]} = 10^{-11,5}.10^{7,0} = 10^{-4,5}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgET^-]}{[HET^{2-}]} \cdot \frac{h}{10^{-4,5}}$$

Thay $h=10^{-10}$ và tỷ lệ $[MgET^-]/[HET^{2-}]$ thay đổi từ 0,1- 10 (để phát hiện sự đổi màu) ta có:

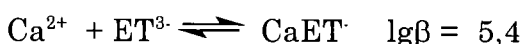
$$\frac{[MgET^-]}{[HET^{2-}]} = 0,1 \rightarrow pMg = 5,5 + 1: \text{màu của chỉ thị } HET^{2-}$$

$$\frac{[MgET^-]}{[HET^{2-}]} = 10 \rightarrow pMg = 5,5 - 1: \text{màu của phức } MgET^-$$

Như vậy vùng đổi màu của ET khi chuẩn độ Mg^{2+} ở pH 10 là:

$$pMg = 5,5 \pm 1.$$

Khi chuẩn độ Ca^{2+} : phức màu của Ca^{2+} với ET:



Với cách tính tương tự ta có:

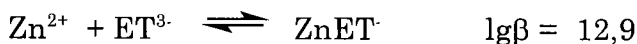
$$pCa = 3,9 \pm 1.$$

Đối chiếu vùng chuyển màu của chỉ thị với kết quả bảng 9.1 ta thấy:

- Với Mg^{2+} : bước nhảy trên đường cong chuẩn độ với sai số 1% là 4 - 5,8 cho nên có thể dùng ET cho chuẩn độ này.
- Với Ca^{2+} : bước nhảy trên đường cong chuẩn độ là 4 - 7,8. Trong khi đó vùng chuyển màu của ET là 2,9 - 4,9 nên dùng ET cho chuẩn độ Ca^{2+} sẽ mắc sai số lớn.

Khi chuẩn độ Zn^{2+} :

Phức của chỉ thị với Zn^{2+} :



Thực hiện các phép tính tương tự như với Mg^{2+} , ta có:

$$pZn = 10,4 \pm 1.$$

Đối chiếu với kết quả ở bảng 9.2 ta thấy:

- Bước nhảy khi $[NH_3] = 0,10M$: 9,43 - 13,2
- Bước nhảy khi $[NH_3] = 0,01M$: 5,74 - 13,2

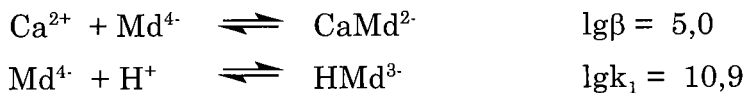
Trong cả 2 trường hợp, chỉ thị ET rất phù hợp cho chuẩn độ complexon.

Chỉ thị Murexid:

Murexid thường dùng làm chỉ thị cho chuẩn độ Ca^{2+} bằng complexon ở pH 12. Hàm tạo phức phụ α ở pH này:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Md(H)}} &= 1 + k_1 \cdot h + k_1 \cdot k_2 \cdot h^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot h^3 \\ &= 1 + 10^{-1,1} + 10^{-3,9} + 10^{-15,9} = 1,079\end{aligned}$$

Như vậy Md tồn tại ở 2 dạng Md^{4+} ($F_0=0,927$) và HMd^{3+} ($F_1=0,073$). Khi chuẩn độ Ca^{2+} bằng EDTA với chỉ thị Md ta có 2 cân bằng:



Tính tương tự như chỉ thị ET, ta có:

$$\text{pCa} = 6,1 \pm 1.$$

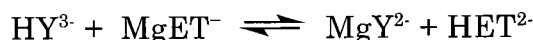
Như vậy chỉ thị chuyển từ màu đỏ của phức CaMd^{2+} sang màu xanh tím HMd^{3+} của chỉ thị. Đối chiếu với bước nhảy pCa ở bảng 9.1 ta thấy hoàn toàn có thể dùng chỉ thị này cho chuẩn độ Ca^{2+} bằng complexon.

3.3. Các kỹ thuật chuẩn độ complexon

Trong chương 7 (mục 7.4) đã giới thiệu 3 kỹ thuật chuẩn độ: trực tiếp, thừa trừ và thay thế. Ba kỹ thuật này được sử dụng rộng rãi trong chuẩn độ complexon.

3.3.1. Chuẩn độ trực tiếp

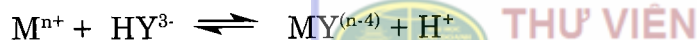
Kỹ thuật này được sử dụng khi có chỉ thị thích hợp. Ví dụ định lượng Mg^{2+} , Zn^{2+} trong dd đệm amoni với chỉ thị ET. Khi cho EDTA từ từ vào dd Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} , phức MY tạo thành. Ở gần điểm tương đương có phản ứng cạnh tranh tạo phức:



Chuẩn độ tạo phức kết thúc khi màu chuyển hẳn từ màu đỏ (phức MgET^-) sang màu xanh (chỉ thị HET^{2-}).

3.3.2. Chuẩn độ thừa trừ

Khi không có chỉ thị cho chuẩn độ trực tiếp, hoặc phản ứng của EDTA với ion kim loại diễn ra chậm, người ta dùng kỹ thuật chuẩn độ thừa trừ: Cho EDTA dư vào dd hoà tan ion kim loại, phản ứng diễn ra:



Sau khi phản ứng kết thúc, định lượng EDTA dư bằng dd chuẩn Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} với chỉ thị ET. Để chuẩn độ này thành công thì phức $\text{MY}^{(n-4)}$ phải bền hơn phức MgY hoặc ZnY .

Chuẩn độ thừa trừ còn được dùng để phân tích các mẫu có chứa anion tạo ra hợp chất ít tan với ion cần định lượng M^{n+} . Lượng EDTA cho dư đã ngăn cản sự hình thành kết tủa.

3.3.3. Chuẩn độ thay thế

Người ta cho dư phức ZnY hoặc MgY vào dung dịch phân tích chứa M^{n+} . Phản ứng cạnh tranh tạo phức xảy ra: Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} sẽ bị đẩy ra khỏi phức của nó:



Chuẩn độ Mg^{2+} đã giải phóng bằng dd chuẩn EDTA. Kỹ thuật này thường dùng khi không có chỉ thị phù hợp cho chuẩn độ trực tiếp ion M^{n+} .

3.4. Ứng dụng của chuẩn độ complexon

Chuẩn độ complexon được ứng dụng rộng rãi trong phân tích thể tích để định lượng cation kim loại, một số anion và hợp chất hữu cơ.

• Định lượng ion kim loại:

Các ion hoá trị dương 3 như Fe^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} có thể được chuẩn độ bằng EDTA ở pH ≈ 1 mà không bị hầu hết ion kim loại M^{2+} cản trở như Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}

Mặt khác, có thể lựa chọn pH dd thích hợp để định lượng một số ion khi có mặt của các ion khác. Ví dụ phức EDTA của Zn^{2+} hoặc Cd^{2+} bền vững hơn phức MgY , có thể chuẩn độ Zn^{2+} và Cd^{2+} khi có mặt của Mg^{2+} ở pH=7 với chỉ thị ET bởi vì phức màu Mg^{2+} với ET không xuất hiện ở pH này.

Cuối cùng, trong chuẩn độ complexon đôi khi người ta dùng chất “che” để khoá các ion cản trở. Ví dụ khi cần chuẩn độ Mg^{2+} , Ca^{2+} trong dd có nhiều ion kim loại nặng như Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ... người ta thêm đủ muối KCN. Các ion này tạo phức bền cyanid không cản trở chuẩn độ Mg^{2+} , Ca^{2+} bằng EDTA.

• Định lượng các anion:

Người ta chuẩn độ gián tiếp bằng cách chọn một thuốc thử cation thích hợp để kết tủa anion. Ví dụ dùng ion Ba^{2+} để định lượng anion SO_4^{2-} . Cho thừa Ba^{2+} kết tủa hết SO_4^{2-} . Sau đó thực hiện một trong 2 cách:

- Xác định lượng Ba^{2+} dư sau phản ứng kết tủa.
- Hoà tan $BaSO_4$ bằng EDTA dư. Xác định EDTA dư bằng Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} từ đó tính ra hàm lượng SO_4^{2-} .

• Xác định độ cứng của nước:

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối calci và magnesi tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị đen eriocromT.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocrom T vào. Chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi cho EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+} , giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 9.1. Vẽ đường cong chuẩn độ tạo phức bằng dd AgNO_3 0,1N với cyanid?
- 9.2. Trình bày những lợi thế của phương pháp complexon III?
- 9.3. Giải thích 3 yêu cầu đối với chỉ thị màu kim loại trong chuẩn độ complexon. Tại sao lại dùng đệm amoni pH 10 trong chuẩn độ Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} bằng complexon với chỉ thị ET?
- 9.4. Trong chuẩn độ Zn^{2+} bằng complexon trong đệm amoni pH 9 bước nhảy pZn giảm khi $[\text{NH}_3]$ tăng. Giải thích tại sao?
- 9.5. Dùng ví dụ minh họa 3 kỹ thuật chuẩn độ complexon. Tại sao người ta thường dùng chuẩn độ gián tiếp.
- 9.6. Hòa tan 1,0236g hỗn hợp các halogenid bạc khan trong 50,00 ml KCN 0,181N. Chuẩn độ CN^- dư hết 28,14 ml AgNO_3 0,101N. Tính % Ag trong hỗn hợp đem định lượng. Cho Ag = 108.
- 9.7. Một dd EDTA có độ chuẩn 1,08 mg CaO/ml. Hãy tính:
- Nồng độ M
 - Độ chuẩn mg MgO/ml
 - Độ chuẩn mg Fe_2O_3 /ml
- 9.8. Điều chế dd EDTA bằng hòa tan 3,853 g muối $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong nước vừa đủ 1 lít. Tính nồng độ M của dd biết độ ẩm của chất tan 0,3%.
- 9.9. Một mẫu nước tiểu 24 giờ được pha loãng thành 2,000 lít (dd A). Lấy 10,00 ml dd A thêm vừa đủ đệm pH 10 và chuẩn độ bằng dd EDTA 0,003474M, hết 26,81 ml. Lấy 10,00 ml dd A, thêm dd oxalat để kết tủa Ca^{2+} dưới dạng calci oxalat. Lấy riêng kết tủa hoà tan trong acid và chuẩn độ với dd EDTA ở trên, hết 11,63 ml. Tính lượng Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước tiểu 24 giờ.
- 9.10. Một mẫu phân tích X có muối Ag^+ hoà tan. Lấy 25,00 ml mẫu X thêm vào đó phức $\text{Ni}(\text{CN})_4$ để chuyển Ag^+ vào phức:
- $$\text{Ni}(\text{CN})_4 + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+}$$
- Ni^{2+} giải phóng sau phản ứng được chuẩn độ với dd EDTA 0,02408 M, hết 43,77 ml. Tính nồng độ M của mẫu X.
- 9.11. Tính hằng số bền biểu kiến của phức EDTA- Mn^{2+} ở 3 trị số pH: 7,0; 9,0 và 11,0 (Hằng số bền của MnY là $6,2 \cdot 10^{13}$).
- 9.12. Vẽ đường cong chuẩn độ 50,00 ml dd Sr^{2+} 0,0100 M bằng dd EDTA 0,0200 M trong đệm pH 11,0. Tính trị số pSr sau khi thêm: 0,00; 10,00; 24,00; 25,00; 25,10; 26,00 và 30,00 ml dd EDTA. Biết phức SrY có hằng số bền $4,3 \cdot 10^8$. Yêu cầu tính đến sự thay đổi thể tích.

CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

MỤC TIÊU

1. Vẽ được đường cong chuẩn độ, nêu nguyên tắc và điều kiện khi dùng chỉ thị trong định lượng bằng bạc theo phương pháp Mohr, Volhard, Fajans.
2. Trình bày các ứng dụng trong phân tích các chất vô cơ, tính toán được kết quả của phép định lượng.

1. NGUYÊN TẮC

Chuẩn độ kết tủa là phương pháp định lượng thể tích dựa trên cơ sở của phản ứng tạo thành các chất kết tủa. Yêu cầu của phản ứng dùng để định lượng phải xảy ra nhanh, nhạy, chọn lọc, hoàn toàn... và chọn được chỉ thị để nhận ra điểm tương đương.

Trong hoá học có nhiều phản ứng tạo thành kết tủa, nhưng chỉ có số ít được ứng dụng để chuẩn độ bởi vì:

- Nhiều phản ứng kết tủa xảy ra chậm nhất là trong các dung dịch loãng không thích hợp cho phản ứng chuẩn độ.
- Nhiều kết tủa có thành phần không ổn định do bị nhiễm bẩn (cộng kết, tủa theo) gây sai số lớn.
- Không tìm được chất chỉ thị thích hợp.

Bởi vậy trong phân tích, phương pháp được áp dụng rộng rãi nhất là phương pháp định lượng bằng bạc: Dựa trên cơ sở của phản ứng tạo kết tủa giữa Ag^+ (thường dùng là AgNO_3) với các ion X^- (halogenid) và CNS^- (thiocyanat). Dưới đây khảo sát chủ yếu phương pháp này.

2. KHẢO SÁT ĐƯỜNG CONG CHUẨN ĐỘ ĐO BẠC

Định lượng dung dịch NaCl 0,1N bằng AgNO_3 0,1 N ($T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$). Để đơn giản trong tính toán, ta bỏ qua ảnh hưởng của hoạt độ và sự pha loãng.

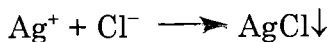
2.1. Khảo sát sự biến đổi nồng độ Ag^+ và Cl^- trong quá trình định lượng

- Trước điểm tương đương:

– Trước khi cho AgNO_3

Dung dịch $\text{NaCl } 0,1\text{N} \rightarrow \text{pCl} = 1 \quad (\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-])$

– Khi bắt đầu cho AgNO_3 , ta có phương trình phản ứng:



với $T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 10^{-10}$

Trong dung dịch có tủa AgCl , và ion Cl^- còn chưa được định lượng hết. Ta tính nồng độ ion Cl^- trong dung dịch theo lượng phản ứng hợp thức.

Ví dụ: Ở thời điểm thêm vào 99,9% AgNO_3 thì 99,9% ion Cl^- được kết tủa dưới dạng AgCl và nồng độ ion Cl^- còn lại là 0,1%, cho nên trong dung dịch nồng độ Cl^- là:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,1}{100} \times 10^{-1} = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pCl} = 4$$

Từ $T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 10^{-10}$

$$\rightarrow \text{Ag}^+ = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = 6 \quad (\text{pAg} = -\lg[\text{Ag}^+])$$

Tại điểm tương đương:

Dung dịch tồn tại tủa AgCl

do vậy: $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{T_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$

$$\text{pCl} = \text{pAg} = 5.$$

Sau điểm tương đương:

Trong dung dịch tồn tại tủa AgCl và Ag^+ dư. Tính nồng độ ion $[\text{Cl}^-]$ trong dung dịch theo lượng Ag^+ dư.

Ví dụ: Khi cho thừa 0,1% AgNO_3 , ta tính nồng độ ion Ag^+ dư:

$$\text{Ag}^+ = \frac{0,1}{100} \times 10^{-1} = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = 4$$

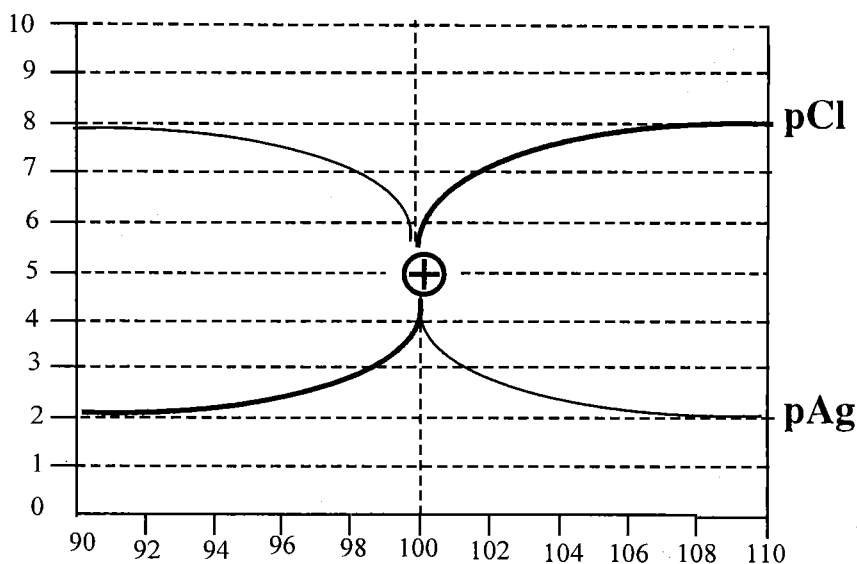
Và $[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6} \rightarrow \text{pCl} = 6.$

Sự thay đổi của pCl và pAg trong quá trình chuẩn độ được trình bày ở bảng 10.1 và hình 10.1.

2.2. Đường biểu diễn định lượng: được trình bày ở hình 10.1

Bảng 10.1. Sự thay đổi của pCl và pAg trong quá trình định lượng

% AgNO ₃ thêm vào	pAg	pCl	Ghi chú
0,00		1	
90,00	8	2	
99,00	7	3	
99,90	6	4	
100,0	5	5	Bước nhảy
100,1	4	6	
101,0	3	7	
110,0	2	8	



Hình 10.1. Đường cong định lượng NaCl 0,1N bằng dung dịch AgNO₃ 0,1N

2.3. Nhận xét

Đường biểu diễn có dạng chung tương tự các đường biểu diễn định lượng khác trong chuẩn độ thể tích. Ở gần điểm tương đương với sai số $\pm 0,1\%$ có bước nhảy pCl từ 4 đến 6 và pAg từ 6 về 4.

2.3.1. Bước nhảy của đường biểu diễn phụ thuộc vào nồng độ

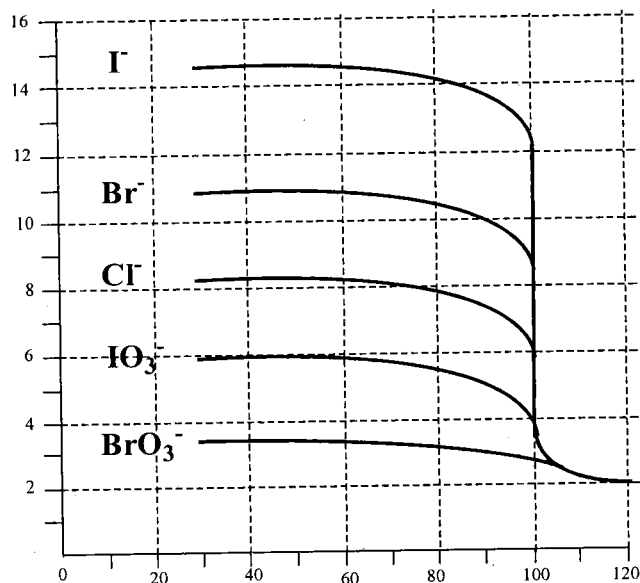
Nồng độ của dung dịch cần chuẩn độ và của thuốc thử càng cao bước nhảy của đường cong chuẩn độ càng dài. Nếu nồng độ dung dịch NaCl 1N được chuẩn bằng dung dịch AgNO₃ 1M thì bước nhảy là 4 đơn vị (pCl từ 3 lên 7), không phải 2 đơn vị như trường hợp nồng độ 0,1N.

Nếu nồng độ giảm, bước nhảy ngắn lại, thậm chí không còn bước nhảy nữa.

2.3.2. Bước nhảy của đường biểu diễn phụ thuộc vào tích số tan

Tích số tan càng bé, tức là nồng độ chất tan càng ít thì bước nhảy càng dài. Hình 10.2 minh họa các đường cong chuẩn độ các halogenid, iodat và bromat bằng AgNO_3 .

- (A): I^- có tích số tan là $8,3 \cdot 10^{-17}$
(B): Br^- có tích số tan là $5,2 \cdot 10^{-13}$
(C): Cl^- có tích số tan là $1,8 \cdot 10^{-10}$
(D): IO_3^- có tích số tan là $3,0 \cdot 10^{-8}$
(E): BrO_3^- có tích số tan là $5,7 \cdot 10^{-5}$



Hình 10.2. Đường cong chuẩn độ halogenid, iodat và bromat bằng AgNO_3 0,1M

3. CHỈ THỊ HÓA HỌC CHO CHUẨN ĐỘ ĐO BẠC

Trong phương pháp đo bạc để phát hiện điểm tương đương người ta có thể dùng chỉ thị hoá học và chỉ thị điện hoá. Ở đây ta khảo sát chỉ thị nhóm đầu, còn nhóm thứ hai sẽ được trình bày ở học phần Hoá phân tích II.

Có 3 phương pháp dùng chỉ thị hoá học trong phương pháp đo bạc.

3.1. Phương pháp Mohr

Trong định lượng ion clorid, bromid bằng AgNO_3 người ta dùng chỉ thị là kali cromat. Khi tới gần điểm tương đương ion CrO_4^{2-} kết hợp với Ag^+ tạo ra kết tủa đỏ Ag_2CrO_4 . Cần xác định nồng độ chất chỉ thị để tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện trong bước nhảy trên đường cong chuẩn độ (sai số không quá $\pm 0,1\%$).

Các cân bằng có mặt giữa pha rắn gồm 2 kết tủa AgCl , Ag_2CrO_4 và dung dịch là:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10} = T_{\text{AgCl}}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{-2}] = 2 \cdot 10^{-12} = T_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4}$$

Khi tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện, nồng độ Ag^+ ứng đúng với cả hai cân bằng trên:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{-2}]}} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{\sqrt{T_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4}}} = \frac{10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 7 \cdot 10^{-5}$$

– Ở điểm đầu bước nhảy nồng độ $[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$ nên:

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{7 \cdot 10^{-5}} \right)^2 = \frac{10^{-8}}{49 \cdot 10^{-10}} = 2$$

– Ở đúng điểm tương đương $[\text{Cl}^-] = 10^{-5}$ nên:

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = \frac{10^{-10}}{49 \cdot 10^{-10}} = 0,02$$

– Ở điểm sau tương đương khi thừa 0,1% AgNO_3 thì $[\text{Cl}^-] = 10^{-6}$ nên:

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = \frac{10^{-12}}{49 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Như vậy để có tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện với sai số $\pm 0,1\%$, nồng độ ion CrO_4^{-2} thay đổi trong phạm vi rất rộng từ $2 \cdot 10^{-4}$ đến 2M. Trong thực tế thường dùng chỉ thị với nồng độ 10^{-2} đến 10^{-3}M . Nếu dùng nồng độ cao hơn 10^{-2}M dung dịch có màu vàng đậm khó nhìn sự chuyển màu. Nếu dùng nồng độ thấp hơn 10^{-3}M khó phát hiện màu vì kết tủa Ag_2CrO_4 tạo thành ít.

Lưu ý:

– Phương pháp này chỉ dùng làm chỉ thị cho chuẩn độ ion Cl^- và Br^- ở môi trường trung tính hay kiềm yếu ($\text{pH} = 7-10$). Ở môi trường acid ion CrO_4^{-2} phản ứng với ion H^+ làm giảm độ nhạy của chỉ thị:

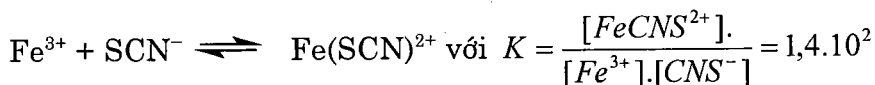


Nếu ở môi trường kiềm mạnh, tủa Ag_2O sẽ tạo thành trước tủa Ag_2CrO_4 .

– Trong chuẩn độ ion I^- và SCN^- không thể dùng CrO_4^{-2} làm chỉ thị vì xảy ra hiện tượng hấp phụ khó phát hiện điểm kết thúc phản ứng.

3.2. Phương pháp Volhard

Có thể xác định bạc rất chính xác ở môi trường acid với thuốc thử SCN^- tạo thành kết tủa AgSCN . Ion Fe^{3+} sẽ là chỉ thị cho phản ứng chuẩn độ do tạo ra phức màu đỏ:



$T_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$ nên ở điểm tương đương ta có $p\text{SCN} = 6$. Hãy tính xem cần có nồng độ Fe^{3+} là bao nhiêu để phức màu đỏ xuất hiện đúng ở điểm này.

Ở điểm tương đương thì:

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

- Có thể phát hiện được màu đỏ của phức $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ khi nồng độ của nó trong dung dịch khoảng $6,4 \cdot 10^{-6} \text{M}$. Biểu thức tích số tan của $\text{Ag}(\text{SCN})$ là:

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6,4 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6,4 \cdot 10^{-6}[\text{SCN}^-] - 1,1 \cdot 10^{-12} = 0$$

Giải phương trình này ta có $[\text{SCN}^-] = 1,7 \cdot 10^{-7}$

- Hằng số tạo phức của $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ là $1,4 \cdot 10^2$

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

$$\rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{1,4 \cdot 10^2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-7}} = 0,27 \text{M}$$

Nếu chấp nhận sai số chuẩn độ $\pm 0,1\%$ thì nồng độ ion Fe^{3+} (tính toán tương tự như trên) dao động từ 0,002 đến 1,6M.

Trong thực tế nếu nồng độ Fe^{3+} trên 0,2M thì màu vàng của nó làm ta khó nhận sự đổi màu của dung dịch chuẩn độ. Vì vậy người ta thường dùng nồng độ chỉ thị Fe^{3+} khoảng 0,01M.

Lưu ý:

- Môi trường định lượng phải là acid mạnh để tránh sự thủy phân của Fe^{3+} , tránh tạo tủa Ag_2O và giảm hiện tượng hấp phụ.
- Để loại trừ sai số do hấp phụ, Volhard dùng kỹ thuật chuẩn độ ngược: cho AgNO_3 dư phản ứng với Cl^- , Br^- và I^- trong môi trường acid. Định lượng AgNO_3 dư bằng dung dịch KSCN với chỉ thị phen sắt amon.

Với ion Cl^- , một khó khăn mới xảy ra do kết tủa AgSCN ít tan hơn AgCl nên có phản ứng:



$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{T_{\text{AgSCN}}} = \frac{10^{-10}}{10^{-12}} = 100$$

Như vậy khi có mặt của AgCl thì chỉ đến khi tỉ số nồng độ $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = 100$

phản ứng mới đạt được tới cân bằng, một lượng SCN^- được dùng thêm đưa đến sai số thiếu chuẩn độ. Để khắc phục hiện tượng này người ta áp dụng một số biện pháp:

- Loại bỏ kết tủa AgCl trước khi chuẩn độ AgNO_3 dư bằng KSCN .
- Thêm một ít dung môi hữu cơ, tốt nhất là nitrobenzen vào hỗn dịch nước AgCl , kết tủa này đông vón lại ở mặt phân cách nước- dung môi nên không phản ứng với KSCN .

3.3. Phương pháp Fajans

Đây là phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ. Đó là những hợp chất hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt kết tủa. Sự hấp phụ xảy ra gần điểm tương đương, thường có sự thay đổi trong cấu tạo phân tử dẫn đến sự thay đổi màu.

Fajans là người đầu tiên phát hiện ra fluorescein và các dẫn xuất của nó có thể dùng làm chỉ thị hấp phụ cho phương pháp bạc. Có thể giải thích sự đổi màu của chỉ thị fluorescein như sau:

Trước điểm tương đương, lượng AgNO_3 cho vào NaCl còn thiếu, nên tạo thành AgCl sẽ hấp phụ ion Cl^- dư trong dung dịch, vì vậy các hạt kết tủa mang điện tích âm. Sau điểm tương đương, ion Ag^+ có dư nên được kết tủa hấp phụ. Vì vậy, kết tủa mang điện tích dương.

Chỉ thị fluorescein là một acid yếu HFl có màu vàng, phát huỳnh quang mạnh. Trong dung dịch chỉ thị HFl bị phân ly:



Chính kết tủa sau điểm tương đương mang điện tích dương hấp phụ anion Fl^- của chỉ thị, làm nó chuyển sang màu hồng. Sự chuyển màu này giúp ta phát hiện điểm kết thúc của chuẩn độ.

Trong chuẩn độ ion Br^- và I^- bằng dung dịch AgNO_3 , chất màu eosin được dùng làm chỉ thị. Eosin là một acid hữu cơ yếu, phân ly trong dung dịch nước tạo ra anion eosinat E^- :



Tương tự như trường hợp định lượng Cl^- , sau điểm tương đương hạt tủa AgBr hoặc AgI sẽ hấp phụ ion Ag^+ mang điện tích dương. Hạt này hấp phụ anion E^- , chuyển màu của E^- từ hồng sang đỏ tím.

Để có thể sử dụng chỉ thị hấp phụ đòi hỏi kết tủa cũng như chỉ thị phải có những đặc tính sau:

1. Kết tủa phải có kích thước của hạt keo từ 1- 100m μ hấp phụ tối đa chỉ thị.
2. Kết tủa phải hấp phụ mạnh các ion của nó để mang điện tích.

3. Mức độ hấp phụ chất chỉ thị lên bề mặt kết tủa ở gần điểm tương đương quyết định sai số chỉ thị và khả năng ứng dụng của nó. Nếu chỉ thị bị hấp phụ mạnh lên bề mặt kết tủa làm cho sự đổi màu xảy ra quá sớm trước khi đến điểm tương đương. Ngược lại, nếu chỉ thị bị hấp phụ quá yếu điểm kết thúc chuẩn độ sẽ được phát hiện quá muộn. Chính vì vậy một chỉ thị chỉ được sử dụng trong một số trường hợp nhất định. Ví dụ: eosin chỉ dùng trong chuẩn độ Br^- và I^- , không thể dùng cho chuẩn độ Cl^- .

4. pH của dung dịch ảnh hưởng đến chuẩn độ bởi vì các chỉ thị hấp phụ là các acid yếu. Dạng hoạt động của chỉ thị là ion liên hợp của chất màu. Nền pH chuẩn độ có liên quan đến hằng số phân ly của chỉ thị, fluorescein có hằng số khoảng 10^{-7} , vì vậy trong dung dịch acid, nồng độ anion Fl^- quá nhỏ, không xảy ra sự đổi màu, pH tốt nhất cho trường hợp này là 7- 10. Với eosin, ngược lại do chỉ thị là một acid mạnh hơn nhiều, nên chuẩn độ có thể được thực hiện ở $\text{pH} \approx 2$.

Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng được nêu ra ở bảng 10.3

Bảng 10.3. Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng

Chỉ thị	Ion được chuẩn độ	Chất chuẩn	Điều kiện
Diclorofluorescein	Cl^-	Ag^+	$\text{pH} = 4$
Fluorescein	Cl^-	Ag^+	$\text{pH} = 7- 8$
Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	$\text{pH} = 2$
Thorin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$\text{pH} = 1,5- 3,5$

3.4. Ứng dụng của chuẩn độ đo bạc

Phần lớn chuẩn độ đo bạc thường thực hiện bằng chuẩn độ ngược theo phương pháp Volhard. AgNO_3 ở đây được dùng như là chất gốc. Dung dịch chuẩn KSCN được chuẩn lại với dung dịch AgNO_3 . Bảng 10.4 tóm tắt các ion có thể được chuẩn độ bằng phương pháp đo bạc.

Ngoài ra, người ta còn dùng chuẩn độ kết tủa với các thuốc thử khác nhau như $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Nhất là hiện nay giá thuốc thử gốc AgNO_3 cao nên người ta có khuynh hướng dùng $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ thay thế.

Bảng 10.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa bạc

Ion được chuẩn độ	Chỉ thị	Ghi chú
Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , CN^- , CNS^-	Volhard	Không cần loại kết tủa của bạc
CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , PO_4^{3-} , S^{2-}	Volhard	Loại kết tủa trước lúc chuẩn độ bạc dư
K^+	Volhard cải tiến	kết tủa K^+ với $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, cho thêm Ag^+ dư để có $\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \downarrow$ và chuẩn độ Ag^+ dư bằng KSCN
Br^- , Cl^- Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-}	Mohr, chỉ thị hấp phụ	Chuẩn độ trực tiếp
Zn^{2+}	Volhard cải tiến	kết tủa $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$, lọc, hoà tan trong acid. Thêm Ag^+ dư và chuẩn độ

4. PHƯƠNG PHÁP ĐO THUY NGÂN (I)

4.1. Phương pháp định lượng dựa vào dung dịch chuẩn của muối Hg_2^{2+}

Phương pháp này dùng để định lượng một số chất dựa vào dung dịch chuẩn của muối Hg_2^{2+} (thường dùng là $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Khi cho dung dịch Hg_2^{2+} tác dụng với Cl^- , Br^- , I^- ... sẽ tạo thành những tủa ít tan Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 ... tương tự như kết tủa AgX :



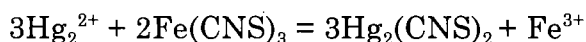
So với phương pháp đo bạc, phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I) có một số ưu điểm sau:

- Không phải dùng đến những hoá chất có bạc là một kim loại quý đắt hơn thủy ngân.
- Muối thủy ngân (I) ít tan hơn so với muối bạc tương ứng do đó khi định lượng Cl^- bằng Hg_2^{2+} bước nhảy trên đường cong định lượng dài hơn.
- Có thể định lượng trực tiếp bằng thủy ngân (I) ở môi trường acid, trong khi định lượng bằng bạc phải ở môi trường trung tính.

Nhược điểm của phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I) là muối thủy ngân độc. Do đó khi làm việc phải hết sức thận trọng.

4.2. Chỉ thị thường dùng

- *Sắt sulfocyanid* $\text{Fe}(\text{CNS})_3$: trong quá trình định lượng đến gần điểm tương đương dung dịch sẽ mất màu do Hg_2^{2+} dư sẽ phản ứng:



- *Diphenylcacbazon*:

Nhận ra điểm tương đương do tạo với Hg_2^{2+} tủa màu xanh.

5. MỘT SỐ ỨNG DỤNG THỰC TẾ

5.1. Các dung dịch chuẩn

Các dung dịch chuẩn hay dùng là NaCl 0,05N, AgNO_3 0,05N và KCNS 0,05 N. Những dung dịch này được pha từ NaCl , AgNO_3 , KCNS . Cả ba chất này có thể được tinh chế để đạt tiêu chuẩn chất gốc:

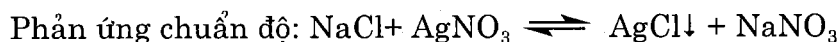
- *Tinh chế NaCl* : Pha dung dịch NaCl bão hoà khoảng (36g/100ml). Lọc lấy nước lọc, sau đó thêm HCl đặc vào để kết tủa hết NaCl . Lọc lấy NaCl . Đem rửa bằng nước cất, sau đó sấy khô ở 270°C , tán thành bột và nung tiếp ở $500 - 600^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi, thu được NaCl tinh khiết.
- *Tinh chế AgNO_3* : Hoà tan AgNO_3 trong nước (tỉ lệ 100g AgNO_3 cho 45ml nước). Lọc qua phễu lọc thủy tinh (không dùng giấy lọc). Lấy tinh thể

AgNO₃ sấy khô ở 100°C, sau đó sấy thêm ở 220 - 250°C khoảng 15 phút (không được sấy quá 250°C để tránh AgNO₃ bị phân huỷ một phần thành AgNO₂). AgNO₃ thu được không hút ẩm, nhưng phải để trong lọ màu, tránh ánh sáng.

- **Tinh chế KCNS:** Hoà tan KCNS trong nước tỉ lệ 68,5g/100ml nước. Thực hiện kết tinh lại 2 lần, làm khô trong bình hút ẩm ở nhiệt độ thường, sau đó sấy ở 100-150°C. Cuối cùng sấy thêm ở 190 - 200°C trong 2 phút. Khi đó KSCN thu được sẽ tinh khiết và khô, bảo quản cần tránh ánh sáng và các khối acid (KCNS không hút ẩm trong khí quyển có độ ẩm dưới 45%).

5.2. Định lượng NaCl theo phương pháp Mohr

Trong môi trường trung tính tiến hành chuẩn độ NaCl bằng dung dịch chuẩn AgNO₃ với chỉ thị là K₂CrO₄.



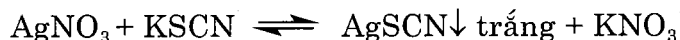
Nhận ra điểm tương đương khi dư AgNO₃ sẽ cho kết tủa màu nâu đỏ Ag₂CrO₄:



Cần môi trường trung tính nên nếu dung dịch acid phải trung hoà bằng NaHCO₃ hay CaCO₃ (cho thừa CaCO₃, đem đuổi hết CO₂, để nguội). Nếu dung dịch kiềm phải trung hoà bằng HNO₃. Lưu ý khi pha AgNO₃ không được cho thêm HNO₃.

5.3. Định lượng KCNS

Dựa trên cơ sở phản ứng tạo kết tủa với AgNO₃ theo phương trình phản ứng:



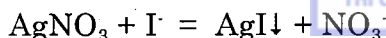
Chỉ thị là Fe³⁺ (hay dùng là phen sắt amoni). Trong chuẩn độ này thường để dung dịch KCNS trên buret, bình nón đựng AgNO₃. Nhận ra điểm tương đương khi xuất hiện màu đỏ của phức FeSCN²⁺:



Phản ứng chuẩn độ phải tiến hành trong môi trường acid (hay dùng HNO₃)

5.4. Định lượng Br⁻, I⁻ bằng phương pháp Volhard

Định lượng theo phương pháp chuẩn độ ngược (chuẩn độ thừa trừ): Cho AgNO₃ dư chính xác để kết tủa hết Br⁻ (hay I⁻) theo phản ứng:

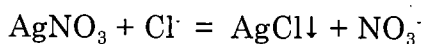


Sau đó định lượng AgNO₃ dư bằng dung dịch chuẩn KCNS với chỉ thị Fe³⁺. Tính kết quả dựa trên công thức:

$$V_{\text{Ag}^+} N_{\text{Ag}^+} = V_{\text{I}^-} N_{\text{I}^-} + V_{\text{CNS}^-} N_{\text{CNS}^-}$$

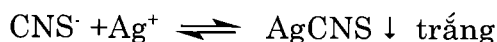
5.5. Định lượng Cl^- bằng phương pháp Volhard

Tiến hành định lượng theo phương pháp chuẩn độ ngược như trường hợp của Br^- , I^- ở trên: cho AgNO_3 dư chính xác để kết tủa hết Cl^- theo phản ứng:



(dư chính xác)

Sau khi phản ứng xong, định lượng AgNO_3 dư bằng dung dịch chuẩn KCNS với chỉ thị Fe^{3+} :



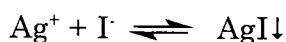
Trong trường hợp này, để tránh sai số lớn, ta phải lọc loại bỏ kết tủa AgCl trước khi chuẩn độ AgNO_3 dư bằng KSCN. Kỹ thuật này được thực hiện bằng cách cho phản ứng (1) xảy ra trong bình định mức đủ 100,0 ml, để lắng, lọc qua 2 lần giấy lọc (nước lọc phải trong). Lấy chính xác 50,0ml nước lọc, chuẩn độ Ag^+ dư bằng KCNS. Như vậy ta có công thức:

$$V_{\text{Ag}^+} N_{\text{Ag}^+} = V_{\text{I}^-} N_{\text{I}^-} + V_{\text{CNS}^-} N_{\text{CNS}^-}$$

Phương pháp này chỉ cho kết quả chính xác khi lọc loại bỏ kết tủa AgCl trước khi chuẩn độ AgNO_3 dư; nồng độ CNS^- , Ag^+ , Cl^- xấp xỉ nhau.

5.6. Định lượng Br^- , I^- bằng phương pháp Fajans

Thực hiện phản ứng kết tủa Br^- , I^- bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 với chỉ thị hấp phụ là natri eosinat trong môi trường acid acetic. Ion eosinat E^- là base liên hợp của acid hữu cơ HE, trong dung dịch có màu hồng, khi định lượng phản ứng xảy ra:



Sau điểm tương đương khi dư 1 giọt Ag^+ , các tiểu phân AgI sẽ hấp phụ Ag^+ ở trên bề mặt sẽ tích điện dương, các ion trái dấu E^- sẽ bị hấp phụ và màu sẽ chuyển từ hồng sang tím, phép định lượng kết thúc.

5.7. Định lượng Cl^- bằng phương pháp Fajans

Tương tự như định lượng Br^- , I^- ở trên, nhưng trong trường hợp này ta định lượng Cl^- bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 với chỉ thị hấp phụ là fluorescein trong môi trường trung tính.

Chuẩn độ kết thúc khi màu chuyển từ vàng xanh sang hồng đỏ.

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 10.1.** Khảo sát đường biểu diễn định lượng Cl^- bằng phương pháp đo bạc.
- 10.2.** Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Mohr.
- 10.3.** Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Volhard.
- 10.4.** Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Fajans.
- 10.5.** Để định lượng KBr trong dung dịch có mặt HCl người ta tiến hành như sau:

- Lấy 20,00 ml dung dịch hỗn hợp định lượng hết 4,50 ml dung dịch NaOH 0,1000 N với chỉ thị phenolphthalein.
- Lấy 20,00 ml dung dịch hỗn hợp, thêm vào 25,00ml dung dịch AgNO_3 0,1000N. Lọc rửa kết tủa. Định lượng toàn bộ nước lọc và nước rửa tủa hết 7,00 ml dung dịch KCNS 0,1000 N. Hãy:

1. Giải thích qui trình định lượng trên
2. Tính % (kl/tt) của KBr trong hỗn hợp.
3. Tính pH của dung dịch hỗn hợp trước khi đem định lượng.

10.6. Chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng AgNO_3 với chỉ thị K_2CrO_4 10^{-2} M. Phép chuẩn độ kết thúc khi có kết tủa Ag_2CrO_4 bắt đầu xuất hiện. Hãy tính sai số của phép chuẩn độ đó.

10.7. Định lượng 10,00ml hỗn hợp ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) hết 17,50 ml dung dịch NaOH 0,1000N. Sau đó định lượng tiếp bằng dung dịch AgNO_3 0,1000N với chỉ thị K_2CrO_4 hết 8,50ml. Hãy:

1. Giải thích quá trình định lượng trên.
2. Tính nồng độ P g/l của HNO_3 và HCl trong dung dịch.
3. Tính pH của dung dịch trong quá trình định lượng ở thời điểm mới cho được 8,25 ml dung dịch NaOH 0,100N vào 10,00ml hỗn hợp.

10.8. Lấy 10,00 ml dung dịch NaCl đem định lượng bằng AgNO_3 0,1000N hết 15,78 ml theo phương pháp Mohr. Khi chuẩn độ với mẫu trắng hết 0,08 ml AgNO_3 trên. Tính % của dung dịch AgNO_3 đem định lượng. Cho $\text{NaCl}=36,5$.

10.9. Có bao nhiêu gam NaCl chứa trong 1lit dung dịch nếu lấy 25,00 ml dung dịch này thêm HNO_3 đặc và chính xác 40,00 ml dung dịch AgNO_3 0,1020N rồi thêm nước vừa đủ 100ml. Lọc, rửa tủa. Lấy 50,00 ml nước lọc và nước rửa tủa đem định lượng hết 12,00 ml dung dịch KCNS 0,098N.

Cho $\text{Na}=23$, $\text{Cl}=35,5$.

- 10.10.** Nồng độ CrO_4^{2-} trong dung dịch NaCl 0,1000N phải nằm trong giới hạn nào để khi định lượng bằng AgNO_3 sai số chỉ thị không vượt quá 0.1 %? Để tua xuất hiện đúng điểm tương đương. Biết rằng thể tích của hệ tại lúc kết thúc định lượng là 30ml, hãy tính số ml K_2CrO_4 5% phải cho vào hệ lúc đầu để đảm bảo đạt yêu cầu trên.
- 10.11.** Hoà tan 0,1535 gam hỗn hợp gồm ($\text{KCl} + \text{KBr}$) vào nước và đem định lượng toàn bộ bằng AgNO_3 0,0500N hết 30,25 ml với chỉ thị K_2CrO_4 . Tính % KCl và % KBr trong hỗn hợp.
- 10.12.** Thêm 50,00 ml AgNO_3 0,0202N vào 25,00 ml HCl . Chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng KCNS 0,0501N hết 15,17 ml với chỉ thị Fe^{3+} . Tính pH của dung dịch HCl ban đầu.



CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

MỤC TIÊU

1. Khảo sát được đường cong chuẩn độ oxy hóa khử, phân loại và lựa chọn được các chất chỉ thị trong chuẩn độ oxy hóa khử.
2. Trình bày được nguyên tắc, cách tiến hành và cách tính kết quả của phương pháp permanganat, iod, bromat - brom và nitrit.

1. NGUYÊN TẮC

Chuẩn độ oxy hóa khử là phương pháp phân tích dựa trên phản ứng cho nhận electron giữa chất oxy hóa và chất khử hoà tan trong dung dịch.

Một số chất không có tính oxy hóa hoặc khử nhưng có khả năng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hóa hay chất khử (thường tạo thành chất kết tủa hoặc phức chất) cũng có thể được định lượng bằng phương pháp oxy hóa khử theo cách gián tiếp.

Yêu cầu cho một phản ứng dùng trong chuẩn độ oxy hóa khử:

- Phản ứng phải đủ nhạy và xảy ra theo chiều cần thiết,
- Phản ứng phải hoàn toàn và có tính chọn lọc cao,
- Phản ứng phải xảy ra đủ nhanh,
- Phải chọn được chỉ thị phát hiện điểm tương đương cho phản ứng

Chiều của một phản ứng oxy hóa khử được dự báo dựa vào thế oxy hóa khử tiêu chuẩn. Trong cân bằng oxy hóa khử đã đưa ra trị số ΔE_0 tối thiểu của 2 cặp oxy hóa khử liên hợp để cho phản ứng xảy ra. Tuy nhiên trị số ΔE_0 chỉ cho ta biết khả năng xảy ra phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra hay không, tốc độ nhanh hay chậm phụ thuộc vào cả bản chất hóa học của chúng cũng như điều kiện cụ thể của phản ứng. Thường các phản ứng oxy hóa khử là một quá trình phức tạp, xảy ra nhiều giai đoạn trung gian nên tốc độ phản ứng nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu định lượng. Trong những trường hợp này, để làm tăng tốc độ phản ứng có thể thực hiện một số biện pháp sau:

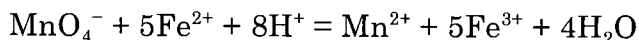
- **Tăng nhiệt độ:** Nói chung khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng theo. Đối với hệ đồng thể khi nhiệt độ tăng 10^0 C, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 2-3 lần. Ví dụ phản ứng giữa dung dịch KMnO_4 với acid oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) xảy ra chậm ở nhiệt độ thường. Khi đun nóng phản ứng này xảy ra khá nhanh.
- **Tăng nồng độ:** Có trường hợp không thể dùng nhiệt độ để làm tăng tốc độ phản ứng, vì tăng nhiệt độ sẽ làm bay hơi chất phản ứng (như iod), tạo phản ứng oxy hóa do oxy của không khí. Trong một số trường hợp người ta tăng nồng độ của thuốc thử để làm tăng tốc độ phản ứng. Kỹ thuật chuẩn độ ngược được dùng ở đây để xác định nồng độ.
- **Dùng chất xúc tác:** Các phản ứng oxy hóa khử xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian. Chất xúc tác thường làm tăng tốc độ của các giai đoạn trung gian này. Ví dụ ion I^- được dùng là xúc tác cho phản ứng oxy hóa $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bằng H_2O_2 .

Có những phản ứng mà sản phẩm tạo thành đóng vai trò xúc tác cho chính phản ứng đó. Ion Mn^{2+} trong chuẩn độ bằng KMnO_4 là ví dụ cho xúc tác kiểu này.

2. ĐƯỜNG CONG CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

Tương tự như trong chuẩn độ acid-base, trong quá trình chuẩn độ oxy hóa khử, nồng độ của thuốc thử và của chất cần chuẩn độ luôn thay đổi. Điều đó dẫn đến sự thay đổi thế oxy hóa khử của hệ. Ta có thể biểu diễn sự biến đổi của thế này theo thể tích thuốc thử.

Ví dụ: Khảo sát đường biểu diễn định lượng muối Fe(II) bằng MnO_4^- trong môi trường acid (giả thiết $h=1$). Phương trình phản ứng:



Trong quá trình chuẩn độ luôn tồn tại trong dung dịch hai cặp oxy hóa khử: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Vì vậy có thể tính thế oxy hóa khử của hệ theo một trong hai phương trình sau:

- Thế cho hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

- Thế cho hệ $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

2.1. Khảo sát sự biến thiên của thế oxy hóa khử trong quá trình chuẩn độ

2.1.1. Trước điểm tương đương

Trong dung dịch còn dư hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nên ta tính E theo phương trình (1):

- Khi thêm 50% MnO_4^- vào dung dịch Fe^{2+} có cùng nồng độ đương lượng. Lượng Fe^{2+} dư là 50%:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (50/50) = 0,77 \text{ V}$$

- Khi thêm 90% MnO_4^- :

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (90/10) = 0,83 \text{ V}$$

- Khi thêm 99,9% MnO_4^- :

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (99,9/0,1) = 0,94 \text{ V}$$

2.1.2. Tại điểm tương đương

Ta khảo sát công thức tổng quát tính E cho hệ ở tại điểm tương đương:

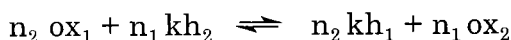
- Hệ 1: $\text{ox}_1 + n_1 e \rightleftharpoons \text{kh}_1$

$$E_1 = E_{0,1} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{kh}_1]} \quad (11.1)$$

- Hệ 2: $\text{ox}_2 + n_2 e \rightleftharpoons \text{kh}_2$

$$E_2 = E_{0,2} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{kh}_2]} \quad (11.2)$$

Giả sử $E_{0,1} > E_{0,2}$ nên phản ứng xảy ra:



Từ 2 phương trình tính E cho 2 hệ ta có:

$$n_1 E_1 = n_1 E_{0,1} + 0,059 \lg ([\text{ox}_1][\text{kh}_1]^{-1})$$

$$n_2 E_2 = n_2 E_{0,2} + 0,059 \lg ([\text{ox}_2][\text{kh}_2]^{-1})$$

Thế ở điểm tương đương $E_1 = E_2 = E_{td}$ nên (cộng từng vế 2 phương trình trên):

$$(n_1 + n_2) E_{td} = n_1 E_{0,1} + n_2 E_{0,2} + 0,059 \lg \frac{[\text{ox}_1][\text{ox}_2]}{[\text{kh}_1][\text{kh}_2]} \quad (11.3)$$

Tại điểm tương đương, trong dung dịch số đương lượng của chất oxy hóa bằng số đương lượng của chất khử, cho nên:

$$n_1 [\text{ox}_1] = n_2 [\text{kh}_2] \rightarrow [\text{ox}_1] = n_2 / n_1 [\text{kh}_2]$$

$$n_1 [\text{kh}_1] = n_2 [\text{ox}_2] \rightarrow [\text{kh}_1] = n_2 / n_1 [\text{ox}_2]$$

Thay giá trị của $[\text{ox}_1]$ và $[\text{kh}_1]$ vào phương trình (11.3) ta được:

$$E_{td} = \frac{n_1 E_{0,1} + n_2 E_{0,2}}{n_1 + n_2} \quad (11.4)$$

Trong trường hợp này, MnO_4^- thuộc hệ I và Fe^{2+} thuộc hệ II, $n_1 = 5$, $n_2 = 1$;

$$E_{td} = \frac{5.1,51 + 1.0,77}{5 + 1} = 1,39V$$

2.1.3. Sau điểm tương đương

Tính thế của hệ theo MnO_4^- / Mn^{+2} theo phương trình (2)

- Khi thừa 0,1 % MnO_4^- : Giả thiết $h = 1$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,48V$$

- Khi cho thừa 10% MnO_4^-

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{10}{100} = 1,50V$$

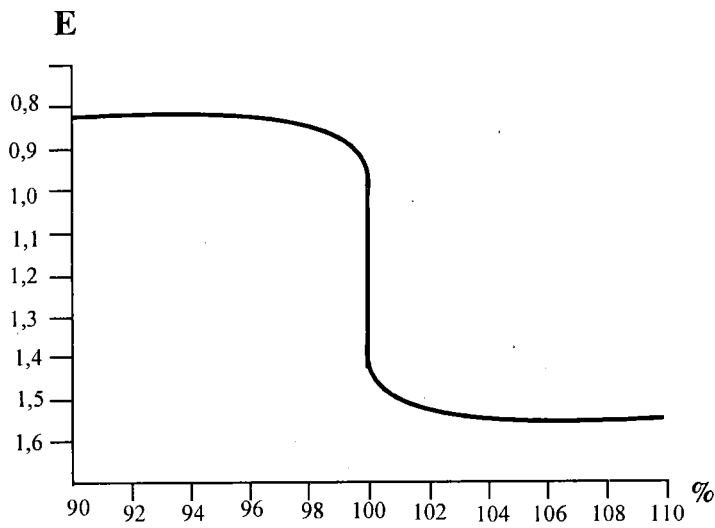
Các kết quả tính toán được tổng hợp ở bảng 11.1

Bảng 11.1. Biến thiên của thế E trong quá trình chuẩn độ.

% MnO_4^- thêm vào		% Fe^{2+} còn lại	E (V)	Ghi chú
	50	50	0,77	
	90	10	0,83	
	99	1	0,89	
	99,9	0,1	0,94	
	100		1,39	Bước nhảy thế
Thừa	0,1		1,48	
	1,0		1,49	
	10		1,50	
	100		1,51	



2.2. Đường biểu diễn: Hình 11.1



Hình 11.1. Biểu diễn sự biến thiên của thế E trong quá trình chuẩn độ

2.3. Nhận xét

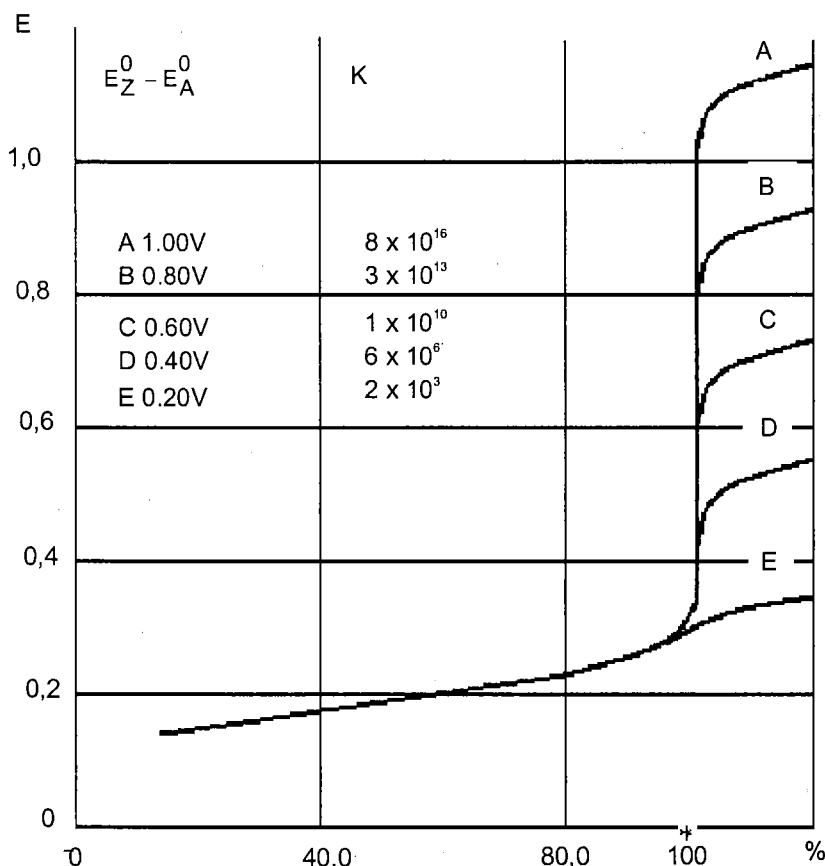
- Đường biểu diễn định lượng như trong phương pháp acid-base. Ở gần điểm tương đương có bước nhảy thế đột ngột. Có thể dùng chỉ thị để phát hiện điểm này.
- Đường biểu diễn không phụ thuộc vào độ pha loãng dung dịch vì trong phương trình định tính thế E tỷ số nồng độ chất oxy hóa và chất khử không thay đổi khi pha loãng.
- Trị số bước nhảy thế phụ thuộc vào hiệu số $\Delta E_0 = E_{0,1} - E_{0,2}$. Hiệu số ΔE_0 càng lớn bước nhảy thế càng dài (Minh họa qua hằng số cân bằng K bảng 11.2 và đồ thị trên hình 11.2)

Hằng số cân bằng K trong bảng 11.2 được tính theo phương trình:

$$\lg K = \frac{n(E_{0,1} - E_{0,2})}{0,059}$$

Bảng 11.2.

Đường	ΔE_0 (V)	Hằng số cân bằng K
A	1,0	$8 \cdot 10^{16}$
B	0,8	$3 \cdot 10^{13}$
C	0,6	$1 \cdot 10^{10}$
D	0,4	$6 \cdot 10^6$
E	0,2	$2 \cdot 10^3$



Hình 11.2. Đường cong chuẩn độ với hệ có ΔE_0 khác nhau

3. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHỬ

Người ta có thể xác định điểm kết thúc của phản ứng chuẩn độ bằng một số cách sau đây:

1. Chuẩn độ đo thế: Phương pháp này theo dõi sự thay đổi thế E trong quá trình chuẩn độ để xác định điểm kết thúc phản ứng. Nội dung chi tiết được trình bày chi tiết trong học phần hóa phân tích II.
2. Chất oxy hóa hoặc chất khử tham gia vào phản ứng chuẩn độ có màu. Trong dung dịch có dư 1 giọt sẽ làm thay đổi màu. Dung dịch chuẩn KMnO_4 thuộc loại chỉ thị này.
3. Chất chỉ thị đặc biệt tạo với chất oxy hóa hoặc chất khử trong phản ứng chuẩn độ một màu đặc trưng. Ví dụ hồ tinh bột trong phương pháp đo iod.
4. Chất chỉ thị có màu biến đổi theo thế oxy hóa khử của hệ. Đây là chỉ thị oxy hóa khử đích thực.

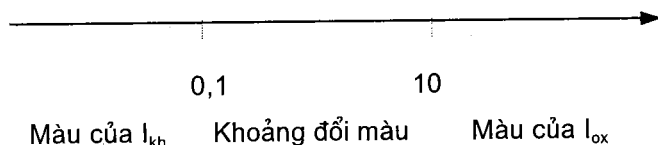
Bán phản ứng tương ứng với sự đổi màu của chỉ thị oxy hóa khử thuận nghịch là:

$$I_{ox} + ne \rightleftharpoons I_{kh}$$

$$E = E_{0,I} + \frac{0,059}{n} \lg \left[\frac{I_{ox}}{I_{kh}} \right] \quad (11.5)$$

$E_{0,I}$ là thế chuẩn của cặp chỉ thị, tương tự như chỉ thị acid-base phụ thuộc vào tỷ số nồng độ $[I_{ox}] / [I_{kh}]$.

Tỷ số $[I_{ox}] / [I_{kh}]$



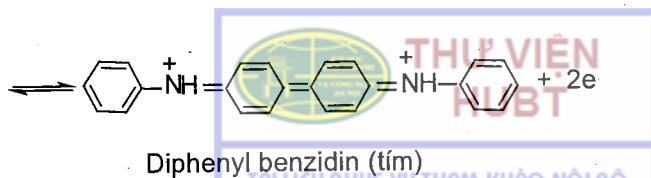
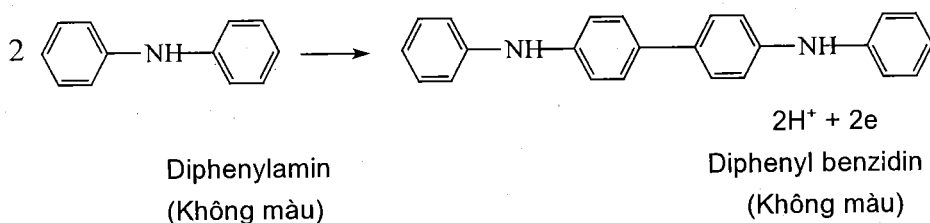
Khoảng đổi màu của chỉ thị sẽ là:

$$\Delta E = E_{0,I} \pm 0,059 / n \quad (11.6)$$

Vì giá trị 0,059 V khá nhỏ nên người ta thường đưa vào giá trị $E_{0,I}$ để chọn chất chỉ thị cho một chuẩn độ. Thông thường chọn giá trị $E_{0,I}$ nằm trong bước nhảy đường cong chuẩn độ. Có hai nhóm chỉ thị oxy hóa khử:

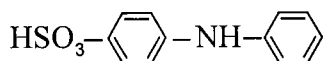
3.1. Nhóm diphenylamin

Knop (1924) đề nghị dùng diphenylamin cho chuẩn độ Fe^{2+} bằng kali dicromat. Dạng khử của chỉ thị I_{kh} không màu, dạng oxy hóa có màu tím đậm. Khi có mặt của chất oxy hóa mạnh xảy ra các phản ứng sau:



Phản ứng đầu không thuận nghịch tạo ra diphenyl benzidin không màu. Phản ứng sau thuận nghịch tạo ra hệ liên hợp ion có màu tím. Do độ tan trong nước thấp, nên phải dùng dung dịch diphenylamin trong H_2SO_4 đặc. Hơn nữa sản phẩm oxy hóa tạo kết tủa với ion tungstat và $Hg(II)$. Vì vậy người ta dùng dẫn xuất sulfonic.

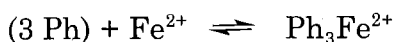
Muối Ba(II) hoặc natri của acid này được dùng để pha dung dịch chỉ thị với dung môi là nước.



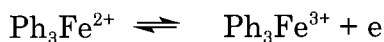
Acid diphenylamin sulfonic

3.2. Ferroin

1,10 phenanthrolin tạo phức bền với ion Fe(II). Ba phân tử tạo liên kết phối trí với ion Fe(II).

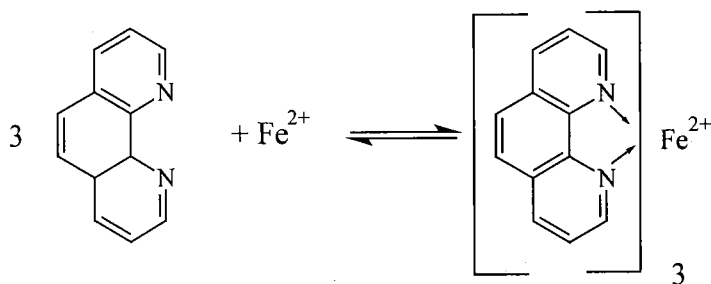


Fe²⁺ trong phức dễ bị oxy hoá:



Đỏ

Xanh nhạt (ferriin)



1, 10 phenanthrolin

1, 10 phenanthrolin Fe(II)

Chỉ thị này được điều chế theo tỷ lệ đương lượng của Fe²⁺ và phenanthrolin. Dẫn xuất thế của hợp chất này cho ta các chỉ thị oxy hóa khử tương tự hệ ferroin- ferriin. Bảng 11.3 thống kê một số chỉ thị oxy hóa khử với thế chuẩn E_{0,1} của chúng.

Bảng 11.3. Một số chỉ thị oxy hóa khử

Tên chỉ thị	Màu của I _{kh}	Màu của I _{ox}	E _{0,1}	Điều kiện
Indigo tetrasulfonat	Không màu	Xanh	0,36	Dung dịch acid 1M
Xanh methylen	Không màu	Xanh	0,53	Dung dịch acid 1M
Diphenylamin	Không màu	Tím	0,76	H ₂ SO ₄ 1M
Acid diphenylamin sulfonic	Không màu	Tím đỏ	0,85	Dung dịch acid loãng
5,6 dimetyl ferroin (Eriglaucin A)	Xanh lá	Đỏ	0,98	H ₂ SO ₄ 0,5M
Ferroin	Đỏ	Xanh nhạt	1,11	H ₂ SO ₄ 1M
Nitro ferroin	Đỏ	Xanh nhạt	1,25	H ₂ SO ₄ 1M

4. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHỬ

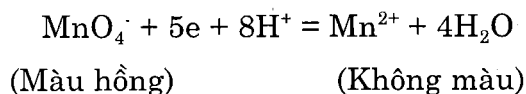
Trong phương pháp chuẩn độ acid base, thường ta có thể thay acid (hay base) mạnh này để định lượng một base (hay acid) khác. Nhưng trong chuẩn độ oxy hóa khử, vì điện thế oxy hóa khử của các cặp rất khác nhau, mỗi cặp khi phản ứng lại đòi hỏi các điều kiện nhất định. Do vậy, không thể thay thế tùy tiện chất oxy hóa (hoặc chất khử) này bằng một chất oxy hóa (hoặc khử) khác tương đương về mặt điện thế oxy hóa khử. Muốn thay thế phải xem xét tính toán tới tất cả các yếu tố, nếu thấy đáp ứng đủ điều kiện của phản ứng mới được phép thực hiện.

Việc phân loại các phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử thường dựa trên các chất oxy hóa dùng trong phản ứng chuẩn độ và gọi tên theo các chất oxy hóa đó. Thông dụng có các phương pháp sau: Phương pháp permanganat, phương pháp iod, phương pháp bromat, phương pháp brom, phương pháp đo đồng, phương pháp dicromat, phương pháp nitrit.

4.1. Phương pháp permanganat

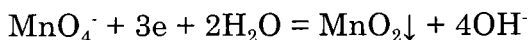
Là phương pháp định lượng dựa vào khả năng oxy hóa khử của permanganat ở cả trong môi trường acid, trung tính, kiềm.

- Trong môi trường acid mạnh, MnO_4^- bị khử đến Mn^{2+} :



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E_0 = 1,51\text{V}$

- Trong môi trường trung tính, kiềm, MnO_4^- bị khử đến MnO_2



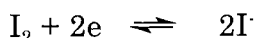
Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E_0 = 0,59\text{V}$

Thế oxy hóa khử của cặp $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (trong môi trường acid) lớn hơn thế oxy hóa khử của cặp $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ (trong môi trường trung tính, kiềm) rất nhiều. Mặt khác, sản phẩm oxy hóa trong môi trường acid là Mn^{2+} không màu, trong môi trường trung tính, kiềm là kết tủa MnO_2 có màu nâu. Vì vậy việc xác định điểm tương đương trong môi trường acid dễ hơn nhiều. Trong thực tế, thường định lượng các chất khử bằng dung dịch KMnO_4 trong môi trường acid, với chỉ thị là chính dung dịch chuẩn KMnO_4 .

4.2. Phương pháp iod

4.2.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Phương pháp iod dựa trên thế oxy hóa khử của cặp $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$:



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E_0 = 0,54\text{V}$ (ở vào khoảng giữa của bảng thế oxy hóa khử tiêu chuẩn)

- Những chất có $E_0 < 0,54V$ có thể bị oxy hóa bởi I_2 tự do
- Những chất oxy hóa có $E_0 > 0,54V$ có khả năng bị khử bởi I^-

Do vậy, có thể dùng phương pháp iod để xác định các chất khử, chất oxy hóa và cả acid.

Xác định chất khử:

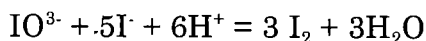
Có thể xác định trực tiếp các chất khử bằng cách cho tác dụng với I_2 . Nhận ra điểm tương đương dựa trên sự đổi màu: Dung dịch không màu (thiếu iod) chuyển sang màu vàng nhạt (khi có dư iod). Để dễ nhận màu hơn, người ta dùng hồ tinh bột, iod dư sẽ tạo với hồ tinh bột một chất có màu xanh đậm.

Xác định chất oxy hoá:

Thường dùng phương pháp thế: Cho thừa KI vào chất oxy hóa cần định lượng ở môi trường acid phản ứng sẽ giải phóng một lượng tương đương I_2 . Lượng I_2 giải phóng được định lượng bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

Xác định các acid:

Ngoài cách định lượng chất oxy hóa và chất khử, đôi khi còn dùng phương pháp iod để xác định acid. Nguyên tắc định lượng dựa trên phản ứng:

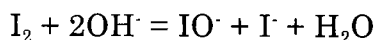


Phản ứng tiêu thụ H^+ và giải phóng một lượng tương đương I_2 . Định lượng I_2 bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ từ đó cũng có thể suy ra lượng acid tham gia phản ứng.

4.2.2. Điều kiện tiến hành định lượng bằng iod

1. Phương pháp iod thường được tiến hành ở điều kiện thường, nhiệt độ thấp, vì khi nhiệt độ tăng, I_2 có thể bị thăng hoa và độ nhạy của chỉ thị hồ tinh bột giảm.

2. Khi định lượng trực tiếp với I_2 cần thực hiện trong môi trường trung tính hoặc acid yếu. Ở môi trường kiềm mạnh và carbonat kim loại kiềm sẽ xảy ra phản ứng:

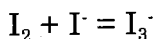


3. Nếu cần môi trường kiềm yếu có thể dùng $NaHCO_3$, không nên cho NH_4OH vì có thể tạo thành I_3N là chất dễ gây nổ.

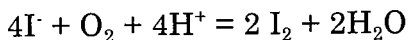
4. Khi chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$, cần phải cho hồ tinh bột vào lúc gần kết thúc định lượng (tức là khi đó còn ít iod trong dung dịch, dung dịch có màu vàng nhạt). Nếu làm ngược lại, tinh bột sẽ hấp phụ một phần I_2 và nhả I_2 rất chậm. Mặt khác tinh bột còn có thể khử được một vài chất oxy hóa mạnh. Do đó định lượng sẽ có sai số dương lớn.

5. Khi định lượng các chất oxy hóa bằng phương pháp iod, cần phải cho thừa KI để phản ứng giữa KI và chất oxy hóa xảy ra hoàn toàn. Mặt khác I_2 đã

giải phóng sẽ dễ dàng hoà tan vào dung dịch nước có dư KI do phản ứng tạo phức kém bền I_3^- :

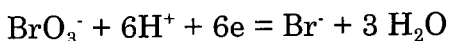


6. Hỗn hợp định lượng cần hạn chế ánh sáng chiếu vào vì ánh sáng làm tăng vận tốc của phản ứng oxy hóa I^- thành I_2 bởi oxy không khí:



4.3. Phương pháp bromat

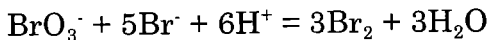
Dựa trên khả năng oxy hóa của BrO_3^- trong môi trường acid:



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E_0 = 1,45V$

Phương pháp này thường được áp dụng để định lượng các chất khử như As^{3+} , Sb^{3+} , hydrazin trong môi trường acid.

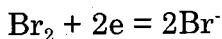
Điểm tương đương được xác định dựa vào phản ứng sau: BrO_3^- dư sẽ phản ứng với Br^- có trong dung dịch giải phóng ra Br_2 tự do có màu vàng nhạt:



Cũng có thể dùng chỉ thị màu hợp chất azo như đỏ methyl hoặc da cam methyl: Br_2 sẽ oxy hóa chỉ thị nên màu sẽ chuyển từ đỏ sang vàng. Sự chuyển màu này không thuận nghịch vì chỉ thị bị phân huỷ. Do đó khi định lượng cần phải cẩn thận không cho quá thừa BrO_3^- . Cũng có thể dùng chỉ thị loại acid indigol sulfonic.

4.4. Phương pháp brom

Phương pháp này dựa trên khả năng oxy hóa của Br_2 :



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E_0 = 1,70V$

Để thu được Br_2 có nồng độ xác định, ta cho một lượng dư KBr phản ứng với một lượng xác định $KBrO_3$ chuẩn trong môi trường acid theo phương trình phản ứng:

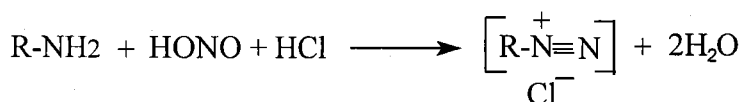


Sau đó cho Br_2 (dư chính xác) phản ứng với chất cần định lượng. Lượng Br_2 dư được xác định bằng phương pháp iod (thêm KI và định lượng I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$).

Phương pháp brom thường dùng để định lượng các hợp chất hữu cơ vì các chất hữu cơ khi tác dụng với nhiều chất oxy hóa khác thường kèm theo các phản ứng phụ phức tạp. Nhưng khi phản ứng với Br_2 lại rất hợp thức theo đúng phương trình phản ứng, do đó có thể dùng để định lượng. Trong ngành Dược, phương pháp brom được dùng để định lượng các phenol, cresol, benzonaphtol, resorcin, anilin, acid salicylic, các sulfamid, acid aminobenzoic...

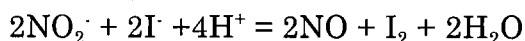
4.5. Phương pháp nitrit

Trong môi trường acid, nitrit phản ứng với các chế phẩm nhóm amin thơm (sulfamid, novocain...) tạo thành hợp chất diazoni:



Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng này, có thể dùng 2 loại chỉ thị:

- *Chỉ thị ngoại*: Nitrit dư sẽ làm xanh giấy tẩm hồ tinh bột có iodid, do có phản ứng giải phóng I_2 :

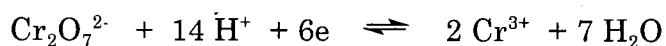


- *Chỉ thị nội*: Thường dùng tropiolin OO nitrit dư sẽ phản ứng với chỉ thị tạo thành dẫn chất nitroso hóa có màu vàng nhạt.

Phương pháp định lượng nitrit thường tiến hành ở điều nhiệt độ thấp (khoảng 10°C). Thường cho thêm vài gam nước đá vào bình định lượng.

4.6. Phương pháp dicromat

Dựa trên cơ sở kali dicromat có tính oxy hóa trong môi trường acid:

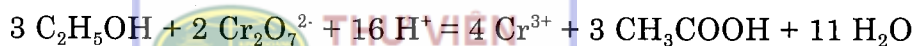


với $E_0 = 1,35\text{ V}$ (ở pH=0)

Dung dịch chuẩn dicromat rất bền, có thể acid hóa bằng acid H_2SO_4 , HClO_4 loãng, HCl (với điều kiện nồng độ HCl dưới 3,5M vì nếu HCl đặc hơn nhất là khi đun nóng có thể giải phóng Cl_2). Khi chuẩn độ với dicromat có thể dùng các chỉ thị như diphenylamin, diphenylbenzidin, natri dipenylsulfonat.

Dicromat được dùng để chuẩn độ nhiều chất khử như Fe^{2+} , muối iodid; có thể định lượng nồng độ ion Ba^{2+} , Pb^{2+} theo phương pháp gián tiếp; định lượng các chất oxy hóa bằng cách cho phản ứng với lượng dư chính xác Fe^{2+} , sau đó định lượng Fe^{2+} dư bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; định lượng chất khử bằng cách cho phản ứng với Fe^{3+} dư, sau đó chuẩn độ Fe^{2+} tạo thành bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Có thể định lượng ethanol bằng cách cho tác dụng với lượng dư chính xác $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (trong môi trường acid và đun nóng) khi đó xảy ra phản ứng:



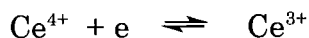
Sau đó định lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dư bằng dung dịch Fe^{2+} với chỉ thị natri dipenylsulfonat. Trong kiểm nghiệm độc chất, đã cải tiến định lượng rượu theo 2 phương pháp sau:

- *Phương pháp Nicloux*: oxy hóa rượu bằng lượng dư chính xác $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ở 45°C (trong môi trường H_2SO_4). Sau đó chuẩn độ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dư bằng cách cho thừa chính xác Fe^{2+} , định lượng Fe^{2+} dư bằng dung dịch chuẩn KMnO_4 .

- *Phương pháp Cordebard*: oxy hóa rượu bằng lượng dư $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường acid HNO_3 . Sau đó chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ dư bằng phép đo iod.

4.7. Phương pháp Ceri

4.7.1. Dựa trên tính oxy hóa của Ce^{4+} trong môi trường acid



Cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} có điện thế phụ thuộc vào nồng độ của các acid như sau:

Acid	Giá trị điện thế của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} khi nồng độ các acid				
	1N	2N	4N	6N	8N
$HClO_4$	1,7	1,71	1,75	1,82	1,87
HNO_3	1,61	1,62	1,61	-	1,56
H_2SO_4	1,44	1,44	1,43	-	1,42
HCl	1,28	-	-	-	-

Sự phụ thuộc được giải thích theo cơ chế tạo phức:

- Trong môi trường H_2SO_4 : ion Ce^{4+} tồn tại dưới dạng $[Ce(SO_4)]H_4$ cho nên khi nồng độ H_2SO_4 tăng tác dụng rất ít đến thế của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} .
- Trong môi trường $HClO_4$: ion Ce^{4+} tồn tại dưới 4 dạng $Ce(OH)_3^+$, $Ce(OH)_2^{2+}$, $[HO-Ce-O-Ce-OH]^{4+}$ và $[Ce-O-Ce-OH]^5$. Nồng độ các tiểu phân phức liên quan chặt chẽ với $HClO_4$, thế của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} tăng.
- Trong môi trường acid nhẹ hoặc trung tính, ion Ce^{4+} nằm dưới dạng $Ce(OH)_4$ nên không còn tính oxy hóa nữa.

4.7.2. Dung dịch chuẩn Ce^{4+}

Thường pha dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$ 0,1N vì dung dịch muối sulfat rất bền, không bị phân hủy khi bảo quản cũng như khi đun nóng, sự oxy hóa không kèm theo sản phẩm trung gian.

Dung dịch Ce^{4+} có màu vàng, Ce^{3+} không màu nên khi chuẩn độ các dung dịch không màu có thể không cần dùng thêm chất chỉ thị. Trong một số trường hợp chuẩn độ có thể dùng chỉ thị là diphenylamin sulfonat hoặc phức o-phenantrolin sắt (II).

4.7.3. Ứng dụng

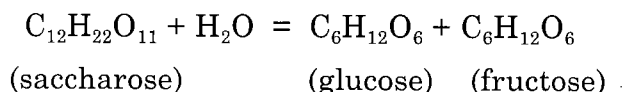
- Định lượng trực tiếp các chất vô cơ có tính khử như: Fe^{2+} , H_2O_2 , acid oxalic, As_2O_3 , $K_4[Fe(CN)_6]$, KI...
- Định lượng các chất hữu cơ có tính khử như các alcol, polyol, aldehyd, acid (acid lactic, acid pyruvic). Phản ứng oxy hóa khử diễn ra chậm nên thường phải đun nóng và định lượng gián tiếp (chuẩn độ ngược: cho phản

ứng chất cần định lượng với lượng dư chính xác Ce^{4+} , định lượng Ce^{4+} dư bằng dung dịch chuẩn Fe^{2+}).

4.8. Phương pháp đo đồng

Một số đường như glucose, levulose, galactose, manose, maltose, lactose trong phân tử của chúng ngoài n chức rượu còn có chứa chức aldehyd hay ceton làm cho đường có thể khử được thuốc thử Feling (dung dịch CuSO_4 trong môi trường kiềm mạnh có mặt muối kép natri kali tartrat - muối Seignette) cho tủa đỏ Cu_2O .

Đối với những đường không có chức aldehyd hay ceton tự do, phải thủy phân để tạo thành đường khử rồi mới tiến hành phản ứng được. Ví dụ đường saccharose thủy phân thành glucose và fructose:

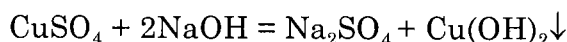


Trong quá trình phản ứng với thuốc thử Feling, sản phẩm của sự oxy hóa các đường này là một hỗn hợp phức tạp các chất có tính khử như formaldehyd, anhydrid glyceric... phản ứng không hợp thức nên không xác định được E của đường đem phản ứng. Bởi vậy, trong định lượng bằng phép đo đồng phải dùng phương pháp so sánh hoặc dùng bảng thực nghiệm. Có 3 phương pháp:

4.8.1. Phương pháp Feling

Định lượng trực tiếp dung dịch đường khử bằng một lượng chính xác dung dịch Feling:

CuSO_4 trong môi trường kiềm mạnh sẽ cho tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Do sự có mặt của thuốc thử Seignette nên tủa này tan thành phức có màu xanh thẫm:



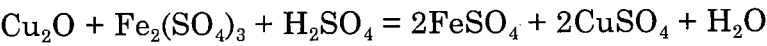
Khi đun sôi với đường khử, đồng sẽ bị khử tạo thành kết tủa Cu_2O màu đỏ. Dựa vào màu của dung dịch nhận ra điểm tương đương: dung dịch chuyển từ xanh sang vàng nhạt hay mất màu.

4.8.2. Phương pháp Causse Bonnans

Định lượng theo phương pháp Feling khó nhận ra màu (từ xanh sang vàng). Mặt khác tủa màu đỏ Cu_2O càng làm cho ta nhận màu khó hơn. Cho nên, trong phương pháp này, người ta cho thêm $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vào bình định lượng để hoà tan kết tủa Cu_2O . Định lượng sẽ kết thúc khi chuyển màu từ xanh sang nâu xám.

4.8.3. Phương pháp Bertrand

Cho glucose (đường khử) cần định lượng phản ứng với một lượng thừa dung dịch Fehling ở nhiệt độ sôi, thu được kết tủa Cu₂O. Lọc lấy riêng tủa Cu₂O cho phản ứng với một lượng thừa Fe₂(SO₄)₃ theo phương trình phản ứng:



Định lượng FeSO₄ bằng KMnO₄, tính được nồng độ đồng (I), dùng bảng thực nghiệm 11.4 dưới đây, tính ra lượng glucose có trong mẫu.

Thuốc thử Fehling dùng trong phương pháp đo đồng được pha chế như sau:

- Feling A: Đồng sulfat tinh thể35 g
- Acid sulfuric đặc5 ml
- Nước cất vừa đủ1000 ml
- Feling B: Muối Seignette200g
- Xút thối hay viên150g
- Nước cất vừa đủ1000ml

Bảng 11.4. Lượng glucose tương ứng với lượng đồng trong thực nghiệm Bertrand

Lượng đồng (mg)	Lượng đường (mg)	Lượng đồng (mg)	Lượng đường (mg)	Lượng đồng (mg)	Lượng đường (mg)	Lượng đồng (mg)	Lượng đường (mg)
20,4	10	64,6	33	105,8	56	144,5	79
22,4	11	66,5	34	107,6	57	146,1	80
24,3	12	68,3	35	109,3	58	147,7	81
26,3	13	70,1	36	111,1	59	149,3	82
28,3	14	72,0	37	112,8	60	150,9	83
30,2	15	73,8	38	114,5	61	152,5	84
32,2	16	75,7	39	116,1	62	154,0	85
34,2	17	77,5	40	117,9	63	155,6	86
36,2	18	79,3	41	119,6	64	157,2	87
38,1	19	81,1	42	121,3	65	158,8	88
40,1	20	82,9	43	123,0	66	160,4	89
42,0	21	84,7	44	124,7	67	162,0	90
43,9	22	86,4	45	126,4	68	163,6	91
45,8	23	88,2	46	128,1	69	165,2	92
47,7	24	90,0	47	129,8	70	166,7	93
49,6	25	91,8	48	131,4	71	168,3	94
51,5	26	93,6	49	133,1	72	169,9	95
53,4	27	95,4	50	134,7	73	171,5	96
55,3	28	97,1	51	136,3	74	173,1	97
57,2	29	98,9	52	137,9	75	174,6	98
58,1	30	100,6	53	139,6	76	176,2	99
60,9	31	102,3	54	141,2	77	177,8	100
62,8	32	104,1	55				

5. MỘT SỐ ỨNG DỤNG ĐỊNH LƯỢNG

Phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử là một trong những phương pháp được ứng dụng khá nhiều trong thực tế. Một số chất oxy hóa khử hay dùng để pha chế dung dịch chuẩn được nêu trong hai bảng 11.5 và 11.6.

Bảng 11.5. Một số chất oxy hóa khử thường dùng

	E_o (V)	Chất gốc
$KMnO_4$	1,51	$Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
$KBrO_3$	1,44	$KBrO_3$
Ce^{+4}	1,44	$Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
$K_2Cr_2O_7$	1,33	$K_2Cr_2O_7$
KIO_3	1,24	KIO_3
I_2	0,54	As_2O_3
$NaNO_2$	0.99	Acid sulfanilic

Bảng 11.6. Một số chất khử thường dùng.

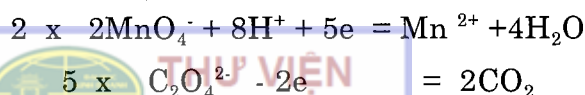
Chất khử	E_o (V)	Chất gốc
Muối Mohr	0,77	$K_2Cr_2O_7$
As_2O_3	0,56	As_2O_3
$Na_2S_2O_3$	0,08	KIO_3 , I_2
Titan (III)	0,10	$K_2Cr_2O_7$

Dưới đây trình bày một số ứng dụng cụ thể

5.1. Phương pháp permanganat

5.1.1. Pha dung dịch chuẩn $KMnO_4$

$KMnO_4$ không thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc vì thường lẫn MnO_2 . Do vậy thường pha gần đúng, để ổn định vài ngày, sau đó xác định lại nồng độ của nó bằng dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ theo phương trình phản ứng sau:

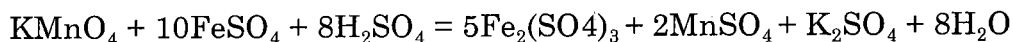


Trong phản ứng định lượng này phải đun nóng tới 70 - 80°C để tăng tốc độ phản ứng. Mặt khác ion Mn^{2+} là chất xúc tác phản ứng, nên lúc đầu khi chuẩn độ phản ứng xảy ra chậm, sau khi có Mn^{2+} tạo thành, tốc độ phản ứng tăng lên làm $KMnO_4$ mất màu nhanh hơn lúc ban đầu.

Vì $KMnO_4$ có màu tím, khi hòa tan khó nhận biết đã hoà tan hết hay chưa, cho nên khi pha dung dịch cần đun nóng nhẹ, khuấy kỹ, gạn (hoặc lọc) vào lọ và để ổn định 5-7 ngày sau đó mới xác định lại nồng độ.

5.1.2. Định lượng FeSO_4 hay muối Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

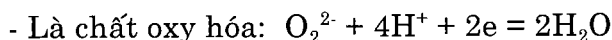
Dựa trên phản ứng chuẩn độ bằng dung dịch KMnO_4 :



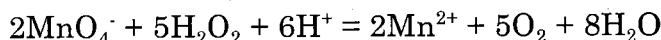
$$E_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = M = 392,14.$$

5.1.3. Định lượng H_2O_2

H_2O_2 vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử:



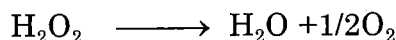
Phản ứng của KMnO_4 với H_2O_2 :



$$\text{Ở đây } E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M}{2} = 17,005$$

Từ thể tích KMnO_4 đã dùng, tính được nồng độ H_2O_2 . Đối với dung dịch H_2O_2 ngoài các nồng độ thường được biểu thị, người ta còn dùng nồng độ theo thể tích oxy, được tính bằng “số lít oxy do 1 lít dung dịch H_2O_2 tự phân hủy ra”. Cách tính như sau :

Từ phương trình phân hủy của H_2O_2 :



Ta thấy 1 mol H_2O_2 phân hủy cho ta 1/2 mol O_2 do đó 1 khối lượng mol đương lượng H_2O_2 phân hủy sẽ cho 1/4 mol H_2O_2 hay ứng với $22,4/4 = 5,6$ lít oxy.

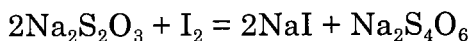
5.1.4. Xác định chất hữu cơ trong nước (Xác định độ khử của nước)

Chất hữu cơ do xác động vật, thực vật... bị phân hủy, phân tán trong nước, làm cho nước bị nhiễm bẩn. Các chất hữu cơ này có tính khử, khử được KMnO_4 . Trong thực tế, độ khử của nước được biểu thị bằng số mg KMnO_4 hay số mg oxy (hay dùng hơn) để oxy hóa một lít nước. Nếu độ khử của nước càng lớn, chứng tỏ nước càng bị ô nhiễm. Thông thường nước dùng trong sinh hoạt có độ khử nhỏ.

5.2. Phương pháp iod

5.2.1. Pha dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Khi cho $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ phản ứng với I_2 ta có phản ứng:

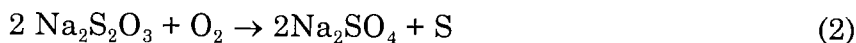


(Natri tetrathionat)

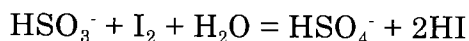


$$\text{Ở đây } EI_2 = \frac{M}{2} = 126,7 ; E_{Na_2S_2O_3} = M = 248,19.$$

Vì $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ dễ mất nước kết tinh, không thoả mãn tiêu chuẩn chất gốc nên phải pha gần đúng sau đó xác định lại nồng độ. Khi pha $Na_2S_2O_3$ thường phải dùng nước đun sôi để nguội và cho thêm một ít Na_2CO_3 để bảo quản (0.01g Na_2CO_3 cho 100ml dung dịch), để yên 1-2 ngày rồi mới xác định lại nồng độ. Theo thời gian, dung dịch $Na_2S_2O_3$ bị thay đổi nồng độ dưới ảnh hưởng của CO_2 , O_2 ... trong không khí theo phản ứng:

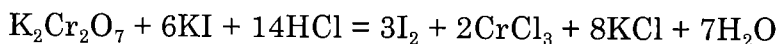


CO_2 làm cho nồng độ đương lượng dung dịch $Na_2S_2O_3$ tăng lên vì $NaHSO_3$ mới tạo ra tác dụng với I_2 theo tỉ lệ gấp đôi:

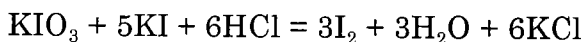


Khi cho Na_2CO_3 vào sẽ có tác dụng ngăn cản phản ứng (1). Một dung dịch $Na_2S_2O_3$ pha đúng kỹ thuật có thể bảo quản được 2-3 tháng.

Để xác định lại nồng độ $Na_2S_2O_3$ có thể dùng các chất gốc như $K_2Cr_2O_7$ (hay KIO_3) dựa theo phản ứng:



$$\text{ở đây } EK_2Cr_2O_7 = \frac{M}{6} = 49,03$$



$$\text{ở đây } EKIO_3 = \frac{M}{6} = 35,67$$

(KIO_3 trước khi dùng làm gốc được tinh chế bằng cách kết tinh lại 3 lần, sau đó sấy ở 140 - 180°C đến khối lượng không đổi).

I_2 giải phóng từ các phản ứng trên được định lượng bằng $Na_2S_2O_3$. Ví dụ, nếu dùng a g chất gốc $K_2Cr_2O_7$ hoà tan, cho tác dụng với KI sau đó định lượng hết Vml $Na_2S_2O_3$ thì:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{a \cdot 100}{49,03 \cdot V_{Na_2S_2O_3}}$$

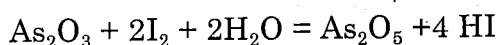
5.2.2. Pha dung dịch chuẩn I_2 từ I_2 tinh khiết thăng hoa

Iod thương mại thường lẫn Cl_2 , Br_2 , H_2O . Vì vậy, người ta phải tinh chế loại bỏ các tạp bằng cách như sau: Nghiền nhỏ I_2 với KI và vôi sống (tỷ lệ 10 - 12g I_2 + 1g KI + 2g vôi sống) sau đó cho hỗn hợp vào cốc, đặt cốc bằng một bình cầu đựng nước lạnh. Đun nóng nhẹ đáy cốc, I_2 thăng hoa sẽ bám vào đáy

bình, đáy cốc. Gạt các tinh thể I_2 này vào trong cối mã não, đem làm khô trong bình hút ẩm có chứa $CaCl_2$. Iod thu được là Iod tinh khiết thăng hoa, đạt tiêu chuẩn chất gốc. Vì I_2 khó tan trong nước, do đó khi pha chế phải cho thêm KI dư và dùng rất ít nước. Sau khi I_2 tan hết mới thêm nước cho đủ thể tích yêu cầu.

5.2.3. Định lượng dung dịch As_2O_3 1%

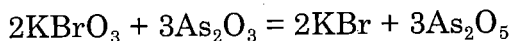
- Dung dịch có As_2O_3 1% trước đây gọi là dung dịch Fowler. Có thể định lượng As_2O_3 trong dung dịch này bằng dung dịch chuẩn I_2 theo phương trình phản ứng:



Phản ứng chuẩn độ được tiến hành trong môi trường có PH = 8 (bằng cách cho thêm $NaHCO_3$ vào dung dịch định lượng).

$$E_{As_2O_3} = \frac{M}{4} = 49,46$$

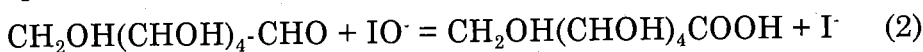
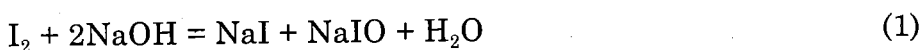
- Có thể định lượng dung dịch Fowler bằng phương pháp bromat dựa trên phản ứng oxy hóa của BrO_3^- với As_2O_3 trong môi trường acid:



Nhận ra điểm tương đương bằng chỉ thị đỏ methyl: Khi thừa 1 giọt $KBrO_3$ màu sẽ chuyển từ đỏ sang vàng (do chỉ thị bị Br_2 oxy hóa).

5.2.4. Định lượng dung dịch glucose đẳng trương 5%

Glucose được định lượng bằng phương pháp iod theo kỹ thuật chuẩn độ ngược (thừa trừ): Cho một lượng I_2 dư chính xác vào dung dịch glucose trong môi trường kiềm (dùng NaOH) để oxy hóa glucose:



Sau khi hoàn thành phản ứng (2), ta acid hóa môi trường bằng H_2SO_4 để cân bằng (1) chuyển dịch về phía trái, định lượng I_2 dư bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$. Tính ra kết quả % glucose như sau:

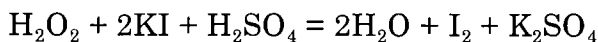
$$\% C_6H_{12}O_6 = \frac{V_{I_2} \cdot N_{I_2} - V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{V_{C_6H_{12}O_6}} \cdot E_{C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{f}{10}$$

$$\text{Trong đó : } E_{C_6H_{12}O_6} = \frac{M}{2} = 90,08$$

f là hệ số pha loãng dung dịch glucose trước khi định lượng.

5.2.5. Định lượng H_2O_2 bằng phương pháp iod

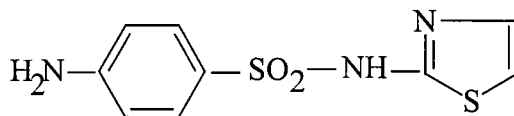
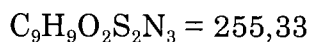
Dựa trên tính oxy hóa của H_2O_2 trong môi trường acid, H_2O_2 oxy hóa KI theo phản ứng:



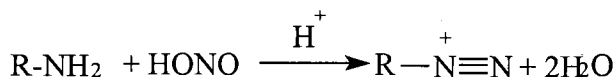
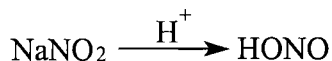
I_2 giải phóng ra được định lượng bằng $Na_2S_2O_3$.

5.3. Phương pháp nitrit định lượng sulfathiazol

Sulfathiazol (hay 2-[p. aminophenylsulfamido]- thiazol) có công thức:



Đây là một sulfamid thông dụng, có thể định lượng được bằng dung dịch $NaNO_2$ trong môi trường acid ở nhiệt độ $10^\circ C$ với chỉ thị nội tropeolin OO. Phương trình phản ứng chuẩn độ:



với $E_{NaNO_2} = M = 69$; $E_{sulfathiazol} = M = 255,33$

Trong định lượng này, dung dịch chuẩn $NaNO_2$ thường pha gần đúng (do $NaNO_2$ không đạt tiêu chuẩn chất gốc) sau đó xác định lại nồng độ. Dùng chất gốc là acid sulfanilic ($E = M = 137,2$).

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 11.1. Khảo sát đường biểu diễn định lượng H_2O_2 bằng $KMnO_4$ 0,1N.
- 11.2. Đặc điểm, điều kiện, ứng dụng của phương pháp pemanganat.
- 11.3. Đặc điểm, điều kiện, ứng dụng của phương pháp định lượng bằng iod.
- 11.4. Trình bày chất chỉ thị trong phương pháp định lượng oxy hóa khử.
- 11.5. Nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng bromat, phương pháp nitrit, phương pháp đo đồng.

11.6. Lấy 5,00ml dung dịch H_2O_2 pha loãng bằng nước cho đủ 100,00ml (được dung dịch A). Lấy 10,00ml dung dịch A đem định lượng bằng phương pháp iod hết 12,50ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Mặt khác khi chuẩn độ 0,0735 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tinh khiết theo phương pháp iod hết 15,00ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trên. Hãy:

- Giải thích và viết tất cả các phương trình phản ứng xảy ra trong các phép định lượng trên.
- Tính nồng độ theo thể tích oxy của dung dịch H_2O_2 ban đầu.

Cho $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{Na} = 23$, $\text{K} = 39$, $\text{Cr} = 52$.

11.7. Để xác định $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong một mẫu phân tích, người ta cân 10,000g mẫu hòa tan vào nước cho đủ 500,00ml (dung dịch A). Sau đó làm 2 thí nghiệm:

- Lấy 25,00ml dung dịch A, thêm vào 50,00ml iod 0,1005N. Định lượng iod dư hết 12,91ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1010N.
- Lấy 50,00ml dung dịch A, thêm ZnSO_4 đến khi kết tủa hoàn toàn. Lọc, lấy 1/2 dịch lọc đem chuẩn độ bằng dung dịch iod 0,0100N hết 5,65ml. Hãy:

- Giải thích và viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- Tính tỷ lệ % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và % $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ có trong mẫu.

Cho biết sản phẩm phản ứng của mẫu với iod có $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ và S ; $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{Na} = 23$, $\text{S} = 32$.

11.8. Hòa tan 1,120g mẫu có chứa CaO trong dung dịch HCl (vừa đủ). Ion Ca^{2+} được kết tủa bằng 25,00ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Lọc, rửa kết tủa. Lấy toàn bộ nước rửa và nước lọc đem định lượng bằng dung dịch KMnO_4 0,050N hết 8,50ml. Mặt khác lấy 10,00ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trên đem định lượng bằng dung dịch KMnO_4 0,0500N hết 24,00ml. Hãy:

- Giải thích và viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- Tính % CaO trong mẫu.

Cho $\text{Ca} = 40$, $\text{O} = 16$.

11.9. H_2SO_4 bốc khói (oleum) gồm H_2SO_4 , SO_3 , SO_2 . Để xác định thành phần từng chất, người ta cân 2,000g oleum và hòa tan vào nước thành 500,00ml (dung dịch A). Sau đó:

- Lấy 50,00ml dung dịch A đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,100N với chỉ thị phenolphthalein hết 42,40ml.
 - Lấy 100,00ml dung dịch A đem chuẩn độ bằng dung dịch iod 0,1010N hết 1,85ml. Hãy:
- Giải thích và viết các phương trình phản ứng định lượng.

b. Tính % từng chất trong hỗn hợp oleum trên.

Cho $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $I = 127$.

11.10. Cân chính xác 0,6935g mẫu thuốc mỡ kẽm oxyd, đun nóng đỏ để phân huỷ hết chất hữu cơ. Cặn khô thu được hòa tan trong H_2SO_4 loãng, sau đó thêm nước và kết tủa hoàn toàn dưới dạng ZnC_2O_4 . Hoà tan kết tủa thu được bằng H_2SO_4 loãng và đem chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1042N hết 32,64ml. Hãy:

a. Giải thích và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b. Tính % ZnO trong hỗn hợp.

Cho $Zn = 64$, $O = 16$.

11.11. Hòa tan 0,2856g $Na_2C_2O_4$ vào nước, thêm H_2SO_4 loãng và 45,12 ml $KMnO_4$. Lượng $KMnO_4$ dư phản ứng vừa đủ với 1,74ml $H_2C_2O_4$ 0,1032N. Tính nồng độ đương lượng dung dịch $KMnO_4$.



ĐÁP SỐ BÀI TẬP

Chương 2

2.2. Nồng độ mol

- a. 0,195 b. 3,13 c. 0,01041
d. 0,01607 e. 1,80 f. 2,40

2.3. Nồng độ đương lượng (N)

- a. 0,159 b. 5,16 c. 10,7 d. 9,92
e. 0,0492 f. 0,0121 g. 0,0428

2.4. Pha các dd sau:

- a. Hòa tan 2,8g KOH vào nước, pha loãng đến 500 ml. Lắc.
b. Hòa tan 2,2g NaCl vào nước, pha loãng đến 250 ml. Lắc.
c. Hòa tan 36g glucose vào nước, pha loãng đến 100 ml. Lắc.
d. Pha loãng 4,2 ml dd HCl 12M bằng nước thành 500 ml. Lắc.
e. Pha loãng 12ml NaOH 2M bằng nước thành 100 ml. Lắc.
f. Pha loãng 1,5ml dd H₂SO₄ 18M bằng nước 500 ml. Lắc.

2.5. Pha các dd sau:

- a. Hòa tan 6,8g KH₂PO₄ vào nước, pha loãng thành 500ml.
b. Pha loãng 1,5ml H₂SO₄ 18M với nước, thành 500ml.
c. Hòa tan 7,1g Ba(OH)₂ vào nước, pha loãng thành 750ml.
d. Hòa tan 1,6g Na₂CO₃ vào nước, pha loãng thành 200ml.
e. Hòa tan 15 g NaHCO₃ vào nước, pha loãng thành 700ml.
f. Pha loãng 1,0 ml H₃PO₄ vào nước, pha loãng thành 300 ml.

2.6. Lấy 5,0ml acid acetic 17M và 12,0g natri acetat. Hòa tan natri acetat vào nước, thêm 5 ml acid acetic, pha loãng đến 500,0 ml. Lắc đều.

2.7. 156 ml

2.8. $4,4 \cdot 10^{-3}$ và $6,7 \cdot 10^{-3}$

2.9. a. 55,6 b. 1,80

2.10. 3,070



Chương 3

3.6. RSD = 1,1% không đạt tiêu chuẩn

3.7. $\bar{x}$: 2,08 0,0918 69,53

s : 0,35 0,0055 0,22

$$3.8. 2,08 \pm 0,44 \quad ; \quad 0,0918 \pm 0,009 \quad ; \quad 69,53 \pm 0,35$$

$$3.9. \text{ Với A: } Q_{tn} = 0,67 \quad ; \quad Q_{bảng} = 0,73 \quad \rightarrow \quad \text{giữ lại giá trị}$$

$$\text{Với B: } Q_{tn} = 0,84 \quad ; \quad Q_{bảng} = 0,85 \quad \rightarrow \quad \text{giữ lại giá trị}$$

$$Q_{tn} = 0,95 \quad ; \quad Q_{bảng} = 0,85 \quad \rightarrow \quad \text{loại giá trị}$$

$$3.10. F_m = \frac{0,215^2}{0,0757^2} = 8,07$$

$$F_{4,2} = 19,25 > F_{tn} : \text{ độ chính xác không khác nhau}$$

$$\bar{x}_E - \bar{x}_B = 0,354$$

$$\text{Theo phương trình (3.17) thì } \varepsilon = 0,53 \text{ (với } P = 95\%)$$

$$\bar{x}_E - \bar{x}_B < \varepsilon : \text{ khác nhau không có ý nghĩa.}$$

$$3.11. \text{ Với } x_1: F_{tn} = 1,44 \quad F_{12,6} = 4,00 \quad \text{khác nhau không có ý nghĩa}$$

$$\text{Với } x_2: F_{tn} = 1,96 \quad F_{6,20} = 2,60 \quad \text{khác nhau không có ý nghĩa}$$

$$3.12. \chi^2_{tn} = 0,904$$

$$\text{Bảng 3.4 với } P = 95\% \text{ và } f = 3 \text{ có } \chi^2 = 7,8$$

$$\text{Bốn phương sai trên đồng nhất.}$$

Chương 4

$$4.6. 9,4.10^{-3}$$

$$\text{Nếu không tính đến hệ số hoạt độ thì } [H_3O^+] = 7,8.10^{-3}$$

$$4.7. 0,99\% \quad 9,5\% \quad \text{và} \quad 91,6\%$$

$$4.8. K = 5,35.10^{-4}; 1,07 \text{ mmol.l}^{-1}; 97,7\% \text{ ở dạng XY (chỉ có 2,3\% ở dạng ion)}$$

$$4.9. \text{ Trong acetonitril } 46,1\% \quad ; \quad \text{ Trong acid acetic } 99\%$$

$$\text{Acetonitril có } \varepsilon = 36,2 \text{ nên KCl tồn tại cả ở dạng cặp ion và dạng điện ly.}$$

$$\text{Acid acetic có } \varepsilon = 6,2 \text{ nên KCl tồn tại chủ yếu ở dạng cặp ion (99\%).}$$

$$4.10. \text{ a. } 4,23 \quad \text{ b. } 2,07$$

$$\text{ c. } 12,78 \quad \text{ d. } 11,35$$

$$4.11. \text{ a. } 9,92 \quad \text{ b. } 2,95$$

$$\text{ c. } 4,56 \quad \text{ d. } 8,39$$

$$4.12. \text{ a. } 1,54 \quad \text{ b. } 1,99$$

$$\text{ c. } 12,07 \quad \text{ d. } 12,01$$

$$4.13. \text{ a. } 2,06 \quad \text{ b. } 7,20$$

$$\text{ c. } 10,62 \quad \text{ d. } 2,09 \quad \text{ e. } 2,01$$

4.14. a. 2,11

b. 7,37

4.15. Trộn 442 ml Na_2CO_3 0,30M với 558 ml dd HCl 0,20M

4.16. Cân 50,3 g.

4.17. b. $A \rightarrow 1,1$

$B \rightarrow 5,5$

$C \rightarrow 9,7$

$D \rightarrow 12,2$

c. $(A + D) \rightarrow 8,9$ $(A + C) \rightarrow 5,5$

4.18.

	pH	F_2	F_1	F_0
a	2	0,899	0,101	$3,94 \cdot 10^{-3}$
	6	$1,82 \cdot 10^{-4}$	0,204	0,796
	10	$2,28 \cdot 10^{-12}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	1,00
b	2	0,500	0,500	$1,30 \cdot 10^{-5}$
	6	$7,94 \cdot 10^{-5}$	0,794	0,206
	10	$3,84 \cdot 10^{-12}$	$3,84 \cdot 10^{-4}$	1,00

4.19. 2,57

4.20.

Bệnh nhân	A	B	C
pH	7,35	7,20	7,52
$\text{CO}_{2,\text{ht}}$ (mM)	1,40	1,20	1,30
HCO_3^- (mM)	24,9	15,1	34,2
CO_2 toàn phần	26,3	16,3	35,5
CO_3^{2-} (mM)	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$

4.21. a. $K_a = 4,25 \cdot 10^{-4}$

b. $C = 3,34 \cdot 10^{-3}\text{M}$

c. 33,4 ml

4.23. a. 0,0453 M

b. 2,44 mg Ag^+ /ml

c. 1,62 mg Cu_2O / ml

4.24. a. 0,0193M

b. 0,776 mg MgO / ml

c. 1,54 mg Fe_2O_3 /ml

4.25. 0,01032 M

4.26. a. $2,18 \cdot 10^9$

b. $5,5 \cdot 10^{11}$

c. $4,37 \cdot 10^{13}$

4.27. a. 5,33

b. 7,33

c. 8,54

4.28. a. $1,26 \cdot 10^{-7}$ M/l

b. $4,8 \cdot 10^{-6}$ M/l

4.29.

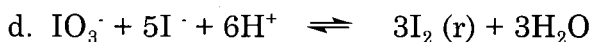
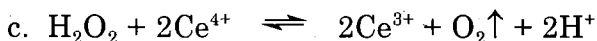
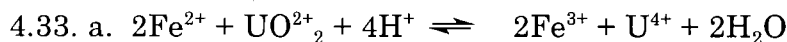
Cấu tử	Cấu tử		
	$[\text{Ba}^{2+}]$	$[\text{Y}^{4-}]$	$[\text{BaY}^{2-}]$
a	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$\approx 0,01$
b	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,09	$\approx 0,01$
c	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$

$$4.30. \beta = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 202 \Rightarrow \lg \beta = 2,3$$

4.31.

n	1	2	4	6
β_n	10^6	$2,5 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^{15}$	$2,1 \cdot 10^{21}$

4.32. $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$

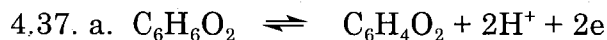
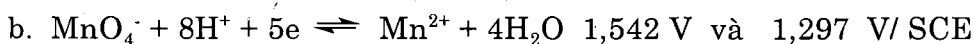


4.35. a. $1,7 \cdot 10^{-15}$

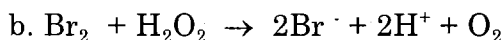
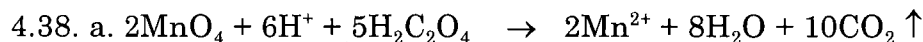
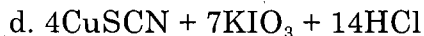
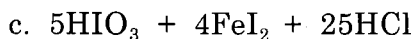
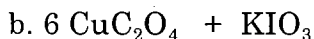
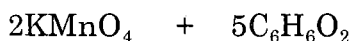
b. $3 \cdot 10^{80}$

c. $4 \cdot 10^{25}$

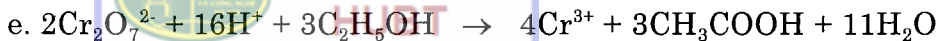
d. $6,1 \cdot 10^{55}$ (trong dd H_2SO_4 1M)



hydroquinon quinon



c. Không phản ứng



Hằng số cân bằng lgK:

a. 339

b. 13,2

c. 15,6

d. 262

4.39. Bình đựng NaF không có phản ứng

Bình đựng KBr : có Br_2 giải phóng, lg K = 10,2

Bình đựng KI : có I_2 giải phóng, lg K = 27,8

4.40. Với Br^- : $\lg K = -12,5$

Với I^- : $\lg K = 11,1$

Chương 5.

5.4. a. $\text{pH} = 5,7$ và $s = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$

b. Không cân bằng do độ tan của CO_2 là $s = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ vượt quá trạng thái cân bằng có độ tan $1,2 \cdot 10^{-5}$ gần 20 lần. CO_2 thừa $\rightarrow$ cần mở chai để mất bớt CO_2 .

5.5. a. $9,33 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$ và $9,33 \text{ mg/l}$

b. $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ M/l}$ và $0,12 \text{ pg/l}$

c. $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$ và $20,9 \text{ mg/l}$

5.6. Tính TST của các chất

a. $1,1 \cdot 10^{-11}$

b. $1,8 \cdot 10^{-8}$

c. $5,7 \cdot 10^{-21}$

5.7. a. $5,81 \cdot 10^{-19}$

b. $1,30 \cdot 10^{-20}$

c. $1,3 \cdot 10^{-22}$

5.8. a. $9,1 \cdot 10^{-9}$

b. $2,4 \cdot 10^{-3}$

c. $3,9 \cdot 10^{-5}$

5.9. a. $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

c. $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

b. $0,100 \text{ M}$

d. $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

5.11. a. $1,8 \cdot 10^{-6}$

b. $2,5 \cdot 10^{-13}$

c. $2,3 \cdot 10^{-6}$

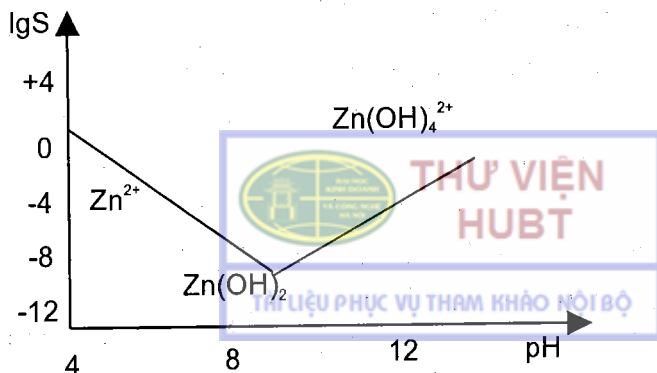
5.12. a. $0,70 \text{ M}$

b. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

5.13. $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

5.14. a. $S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$

b. $S_{\min} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ở $\text{pH} = 10$



5.15. $\text{pH} < 8,2$ nhận biết H_2S

$\text{pH}_2\text{S} > 10^{-5} \text{ bar}$ không chịu được mùi của H_2S ứng với $\text{pH} < 7,5$

Chương 6

6.5. Dùng dạng cân BaC_2O_4

6.6. 1,248 g/L

6.7. Phương trình khi nung



% $\text{MgSO}_4 = 63,27\%$

6.8. % Fe = 21,22%

6.9. % $\text{CaCl}_2 = 15,88\%$

% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 84,12\%$

Chương 7

7.5. 0,1056 M

7.6. 0,1733 M

7.7. 36,94 %

7.8. 75,87 %

7.9. 6,47%

7.10. a. 10,85%

b. 48,07%

7.11. 0,8517 mg CO/l

7.12. 7,317% $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

7.13. 0,2970 M HClO_4 ; 0,3258 M NaOH

7.14. 0,09151 M

7.15. 346 ppm

Chương 8

8.7. 12 mmol Na_2CO_3 10 mmol NaHCO_3

8.8. 79,3%

8.9. 11,5%

8.10. b. NaOH : 0,15% Na_2CO_3 0,265%

c. pH = 9,0

8.11. 46%

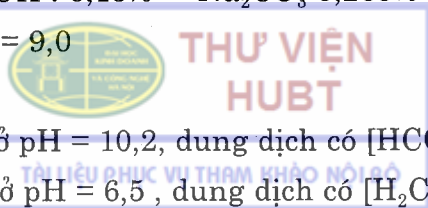
8.12. Dùng ở pH = 10,2, dung dịch có $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$

Dùng ở pH = 6,5, dung dịch có $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$

8.13. 24,60 ml

8.14. 79,3%

8.15. 0,2211N



Chương 9

- 9.6. 23,18%
- 9.7. 0,0193 M
0,776 mg MgO / ml
1,54 mg Fe₂O₃ / ml
- 9.8. 0,01032 M
- 9.9. 323,9 mg Ca²⁺ ; 256,4 mg Mg²⁺
- 9.10. 0,01032 M
- 9.11. $1,4 \cdot 10^9$; $3,3 \cdot 10^{11}$; $2,2 \cdot 10^{13}$.
- 9.12. Ở pH 11: $\beta'_{\text{SrY}} = 3,66 \cdot 10^8$

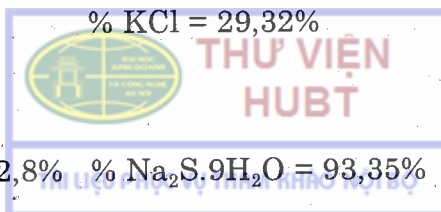
V (ml)	pSr	V (ml)	pSr
0,00	2,00	25,00	5,37
10,00	2,30	25,10	6,16
24,00	3,57	26,00	7,16
24,90	4,57	30,00	7,86

Chương 10

- 10.5. 2. %KBr = 0,803%
3. pH = - lg 0,0225 = 1,65
- 10.6. $1,4 \cdot 10^{-20}$
- 10.7. 2. P_{g/l} HNO₃ = 5,60 P_{g/l} HCl = 3,10
3. pH = - lg 8,25 · 10⁻² = 1,08
- 10.8. 0,92%
- 10.9. 4,04 g
- 10.10. Nồng độ CrO₄²⁻ từ 2 · 10⁻¹⁴ M đến 2 M
- Thể tích K₂Cr₂O₄ 5% cần lấy ≤ 2,3 ml.
- 10.11. %KBr = 70,68% % KCl = 29,32%

Chương 11

- 11.6. 2. 14 lít oxy
- 11.7. b. %Na₂S₂O₃ · 5H₂O = 2,8% % Na₂S · 9H₂O = 93,35%
- 11.8. 2. %CaO = 11,08%
- 11.9. 2. %SO₂ = 1,5% %SO₃ = 9,5% % H₂SO₄ = 79%
- 11.10. 2. %ZnO = 19,6%
- 11.11. 0,0985 N



CÁC PHỤ LỤC

1. PHƯƠNG PHÁP LẬP NEWTON GIẢI PHƯƠNG TRÌNH BẬC CAO

Trong khi giải các bài toán cân bằng, tính nồng độ các tiểu phân thường đưa đến phải giải một phương trình bậc cao, ví dụ bậc 3, bậc 4... Phương pháp lập Newton thường được dùng để giải các phương trình này. Nguyên tắc của phương pháp như sau:

Giả thiết có phương trình bậc 3

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0 \quad (1)$$

Gán cho x các giá trị x_i , thay vào phương trình này được giá trị y_i . Vẽ đồ thị của y_i theo x_i . Đồ thị cắt trục hoành tại điểm X . Đó là nghiệm của (1).

Giá trị gần đúng đầu tiên x_1 thay vào (1) ta được y_1 . Lấy đạo hàm của (1) theo x : $y' = 3ax^2 + 2bx + c$

Tính y_1' ứng với giá trị x_1 . Đó chính là hệ số góc của tiếp tuyến với đường cong tại toạ độ (x_1, y_1)

$$y_1' = y_1 / (x_1 - x_2) \quad (2)$$

Từ (2) ta có :

$$x_2 = x_1 - y_1 / y_1' \quad (3)$$

Từ (3) ta tính được x_2 cho vòng 2 và tiếp theo là tìm được y_2, y_2' . Việc tính toán cứ tiếp tục cho đến khi các giá trị của x tại 2 vòng kế tiếp nhau (x_i và x_{i+1}) chênh lệch nhau dưới 1%. Nhiều khi các phương trình thu được có các hệ số với mũ âm. Để giải dễ dàng hơn cần đổi biến. Ví dụ:

$$x^3 + 2.10^{-4} x^2 + 7.10^{-10} x + 4.10^{-16} = 0$$

Đặt $z = 10^6 x$ ta được:

$$z^3 + 200 z^2 + 700 z + 400 = 0.$$

Ví dụ: giải phương trình

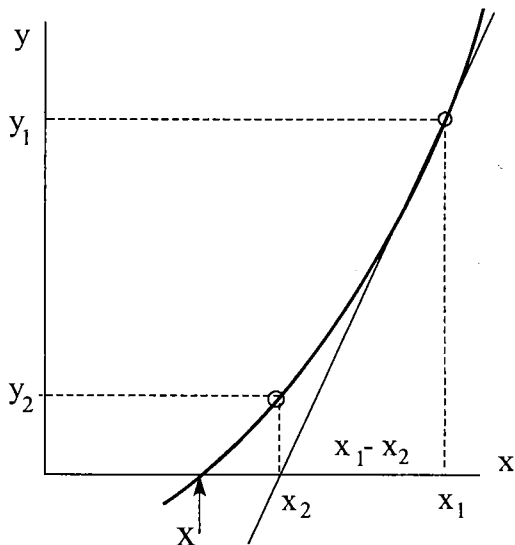
$$316 x^4 + 126,3 x^3 + 22,1 x^2 + x - 0,10 = 0$$

Thay số 0 ở vế phải bằng y

- Lấy $x_1 = 0,05$ ta tính được $y_1 = 0,0230$

Lấy đạo hàm của phương trình:

$$y' = 1264x^3 + 378,9x^2 + 44,2x + 1$$



thay $x_1 = 0,05$ vào ta có $y_1' = 4,315$

- Tính giá trị x_2 theo (3): $x_2 = 0,05 - \frac{0,023}{4,315} = 0,0447$

với giá trị x_2 này ta tính được: $y_2 = 0,0014$ $y_2' = 3,846$

$$x_3 = 0,0447 - \frac{0,0014}{3,846} = 0,0443$$

Nếu chấp nhận chênh lệch cỡ 1% không cần tính toán thêm.

Giá trị x_i cuối cùng là nghiệm gần đúng của phương trình (1).

2. HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA CÁC ACID VÀ BASE

* ACID	k_1	k_2	k_3
Acetic	$1,75. 10^{-5}$		
Arsenic	$6,0. 10^{-3}$	$1,05. 10^{-7}$	$3,0. 10^{-12}$
Benzoic	$6,14. 10^{-5}$		
Boric	$5,83. 10^{-10}$		
Carbonic	$4,45. 10^{-7}$	$4,7. 10^{-11}$	
Cloracetic	$1,36. 10^{-3}$		
Citric	$7,45. 10^{-4}$	$1,73. 10^{-5}$	$4,02. 10^{-7}$
Cyanhydric	$6,2 \times 10^{-10}$		
Formic	$1,77. 10^{-4}$		
Fumaric	$9,6. 10^{-4}$	$4,1. 10^{-5}$	
Iodic	$1,7. 10^{-1}$		
Lactic	$1,37. 10^{-4}$		
Malic	$4,0. 10^{-4}$	$8,9. 10^{-6}$	
Maleic	$1,2. 10^{-2}$	$5,96. 10^{-7}$	
Malonic	$1,40. 10^{-3}$	$2,01. 10^{-6}$	
Oxalic	$5,36. 10^{-2}$	$5,42. 10^{-5}$	
Phenic	$1,00. 10^{-10}$		
Phosphoric	$7,11. 10^{-3}$	$6,34. 10^{-8}$	$4,2. 10^{-13}$
O-Phthalic	$1,12. 10^{-3}$	$3,91. 10^{-6}$	
Picric	$5,1. 10^{-1}$		
Pyruvic	$3,24. 10^{-3}$		
Salicylic	$1,05. 10^{-3}$		
Succinic	$6,21. 10^{-5}$	$2,32. 10^{-6}$	
Sulfurhydric	$1,0. 10^{-7}$	$1,3. 10^{-13}$	
Sulfuric	$1,7. 10^{-2}$	$6,2. 10^{-8}$	
Cyanhydric	$6,2. 10^{-10}$		
Tartric	$9,2. 10^{-4}$	$4,31. 10^{-5}$	
Tricloracetic	$1,29. 10^{-1}$		

* BASE	Hằng số phân ly
Amoniac	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Anilin	$3,94 \cdot 10^{10}$
1- Butylamin	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Dimethylamin	$5,9 \cdot 10^{-4}$
Ethanolamin	$3,18 \cdot 10^{-5}$
Ethylamin	$4,28 \cdot 10^{-4}$
Ethylendiamin	$K_1 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-8}$
Hydrazin	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Hydroxylamin	$1,07 \cdot 10^{-8}$
Methylamin	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Piperidin	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Pyridin	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Trimethylamin	$6,25 \cdot 10^{-5}$

3. THỂ OXY HÓA KHỬ CHUẨN

(ở 25°C) (k = khí, l = lỏng, r = rắn)

Nguyên tố	Mức oxy hóa cao	Số điện tử nhận + ne	Mức oxy hóa thấp	Điện thế (V)
Ag	Ag^+	+ e	Ag (r)	+ 0,80
As	$\text{As(r)} + 3\text{H}^+$	+ 3e	AsH_3	- 0,54
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,559
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+$	+ 3e	$\text{B (r)} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,73
	$\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 3e	$\text{B (r)} + 4\text{OH}^-$	- 0,25
Bi	Bi^{3+}	+ 3e	Bi (r)	+ 0,39
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,8
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$	+ 3e	$\text{Bi (r)} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,320
Br	$\text{Br}_2 (\text{l})$	+ 2e	2Br^-	+ 1,07
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,44
C	$(\text{CN})_2$	+ 2e	2CN^-	+ 0,27
	$(\text{SCN})_2$	+ 2e	2SCN^-	+ 0,77
	2CO_2	+ 2e	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	- 0,50

Nguyên tố	Mức oxy hóa cao	Số điện tử nhận + ne	Mức oxy hóa thấp	Điện thế (V)
Cd	Cd^{2+}	+ 2e	Cd (r)	- 0,403
Ce	Ce^{4+}	+ e	Ce^{3+}	+ 1,71
Cl	$\text{Cl}_2 \text{ (k)}$	+ 2e	2Cl^-	+ 1,36
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,63
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 5e	$0,5 \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,47
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 8e	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,35
Cr	Cr^{2+}	+ 2e	Cr (r)	- 0,56
	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3e	$\text{Cr (r)} + 4\text{OH}^-$	- 1,2
	Cr^{3+}	+ 3e	Cr^{2+}	- 0,41
	Cr^{3+}	+ 3e	Cr (r)	- 0,744
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ 6e	$2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3e	$\text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	- 0,12
Cu	Cu^{2+}	+ 2e	Cu (r)	+ 0,337
	Cu^{2+}	+ e	Cu^+	+ 0,153
	2Cu(OH)_2	+ 2e	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,09
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	+ e	CuI (r)	+ 0,86
Fe	Fe^{2+}	+ 2e	Fe (r)	- 0,440
	Fe^{3+}	+ e	Fe^{2+}	+ 0,771
	$\text{Fe (OH)}_3 \text{ (r)}$	+ e	$\text{Fe(OH)}_2 \text{ (r)} + \text{OH}^-$	- 0,65
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 3e	$\text{Fe(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	+ 0,60
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+ 3e	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,9
	Fe(CN)_6^{3-}	+ e	Fe(CN)_6^{4-}	+ 0,36
H	2H^+	+ 2e	H_2	+ 0,00
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,80
	$2\text{H}^+ + \text{O}_2$	+ 2e	H_2O_2	+ 0,68
Hg	Hg_2^{2+}	+ 2e	2Hg (l)	+ 0,788
	Hg^{2+}	+ 2e	Hg (l)	+ 0,854
	2Hg^{2+}	+ 2e	Hg_2^{2+}	+ 0,920
I	I_2	+ 2e	2I^-	+ 0,536
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+$	+ 2e	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,00
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 5e	$0,5\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,178
	$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$	+ 4e	$\text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,24

Nguyên tố	Mức oxy hóa cao	Số điện tử nhận + ne	Mức oxy hóa thấp	Điện thế (V)
Mn	Mn^{2+}	+ 2e	Mn (r)	- 1,180
	Mn^{3+}	+ e	Mn^{2+}	- 1,51
	Mn^{4+}	+ 2e	Mn^{2+}	+ 1,57
	$\text{MnO}_2 \text{ (r)} + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 3e	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,695
	MnO_4^-	+ e	MnO_4^{2-}	+ 0,564
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+ e	$\text{NO (k)} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,99
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\text{N}_2 \text{ (k)} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,93
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+ e	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 3e	$\text{NO (k)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,85
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10e	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,24
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}^+$	+ 8e	$\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+ 0,12
Pb	Pb^{2+}	+ 2e	Pb (r)	- 0,126
	$\text{PbO}_2 \text{ (r)} + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
	$\text{PbSO}_4 \text{ (r)}$	+ 2e	$\text{Pb (r)} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,350
S	S (r)	+ 2e	S^{2-}	- 0,55
	$\text{S (r)} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	$\text{HS}^- + \text{OH}^-$	- 0,51
	$\text{S} + 2\text{H}^+$	+ 2e	H_2S	+ 0,17
	S_2^{2-}	+ 2e	2S^{2-}	- 0,51
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+ 2e	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,08
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,60
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+ 2e	2SO_4^{2-}	+ 1,1
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+ 2e	2SO_4^{2-} có mặt Ag^+	+ 1,98
Sb	$\text{Sb (r)} + 3\text{H}^+$	+ 3e	SbH_3	- 0,50
	$\text{Sb (r)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 3e	$\text{SbH}_3 + 3\text{OH}^-$	- 1,3
	Sb^{3+}	+ 3e	Sb (r)	+ 0,10
	$\text{Sb(OH)}_6^- + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{SbO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	- 0,43
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+$	+ 4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,581
Sn	Sn^{2+}	+ 2e	Sn (r)	- 0,136
	Sn^{4+}	+ 2e	Sn^{2+}	+ 0,154
Ti	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	+ 4e	$\text{Ti (r)} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,90
	$\text{TiO}^+ + 2\text{H}^+$	+ e	$\text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,40
	TiO^{2+}	+ e	TiO^+	+ 0,1

Nguyên tố	Mức oxy hóa cao	Số điện tử nhận + ne	Mức oxy hóa thấp	Điện thế (V)
U	U^{4+}	+ e	U^{3+}	- 0,09
	$UO_2^{2+} + 4H^+$	+ 2e	$U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,334
V	V^{3+}	+ e	V^{2+}	- 0,256
	$VO^{2+} + 2H^+$	+ e	$V^{3+} + H_2O$	+ 0,359
	$V(OH)_4^+ + 2H^+$	+ e	$VO^{2+} + 3H_2O$	+ 1,00
Zn	Zn^{2+}	+ 2e	$Zn (r)$	- 0,763
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O$	+ 2e	$Zn (r) + 3H_2O$	- 1,22

4. TÍCH SỐ TAN CỦA MỘT SỐ CHẤT ÍT TAN

(ở 25°C)

Nguyên tố	Tên chất	Tích số tan
Ag	Bạc arsenat	$1. 10^{-22}$
	Bạc bromid	$5,2. 10^{-13}$
	Bạc carbonat	$8,1. 10^{-12}$
	Bạc chlorid	$1,82. 10^{-10}$
	Bạc cromat	$1,1. 10^{-12}$
	Bạc cyanid	$7,2. 10^{-11}$
	Bạc iodat	$3,0. 10^{-8}$
	Bạc iodid	$8,3. 10^{-17}$
	Bạc oxalat	$3,5. 10^{-11}$
	Bạc sulfid	$6. 10^{-50}$
Al	Nhôm hydroxyd	$2. 10^{-32}$
Ba	Bari carbonat	$5,1. 10^{-9}$
	Bari cromat	$1,2. 10^{-10}$
	Bari iodat	$1,57. 10^{-9}$
	Bari manganat	$2,5. 10^{-10}$
	Bari oxalat	$2,3. 10^{-8}$
	Bari sulfat	$1,3. 10^{-10}$
Bi	Bismutyl clorid	$7. 10^{-9}$
Ca	Bismutyl hydroxyd	$4. 10^{-10}$
	Calci carbonat	$4,8. 10^{-9}$
	Calci fluorid	$4,9. 10^{-11}$
	Calci oxalat	$2,3. 10^{-9}$
	Calci sulfat	$2,6. 10^{-5}$

Cd	Cadmi carbonat	$2,5 \cdot 10^{-14}$
	Cadmi hydroxyd	$5,9 \cdot 10^{-15}$
	Cadmi oxalat	$9 \cdot 10^{-8}$
	Cadmi sulfid	$2 \cdot 10^{-28}$
Cu	Đồng bromid	$5,2 \cdot 10^{-9}$
	Đồng clorid	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	Đồng iodic	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	Đồng sulfocyanid	$4,8 \cdot 10^{-15}$
	Đồng sulfid	$6 \cdot 10^{-36}$
	Đồng hydroxyd	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Fe	Sắt (II) sulfid	$6 \cdot 10^{-8}$
	Sắt (II) hydroxyd	$8 \cdot 10^{-16}$
	Sắt (III) hydroxyd	$4 \cdot 10^{-38}$
Hg	Thủy ngân (I) bromid	$5,8 \cdot 10^{-23}$
	Thủy ngân (I) clorid	$1,3 \cdot 10^{-18}$
	Thủy ngân (I) iodic	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Mg	Magnesi amon phosphat	$3 \cdot 10^{-13}$
	Magnesi carbonat	$1 \cdot 10^{-5}$
	Magnesi hydroxyd	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	Magnesi oxalat	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Mn	Mangan (II) hydroxyd	$1,9 \cdot 10^{-13}$
	Mangan (II) sulfid	$3 \cdot 10^{-13}$
Pb	Chì carbonat	$3,3 \cdot 10^{-14}$
	Chì clorid	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	Chì cromat	$1,8 \cdot 10^{-14}$
	Chì hydroxyd	$2,5 \cdot 10^{-16}$
	Chì iodic	$7,1 \cdot 10^{-9}$
	Chì oxalat	$4,8 \cdot 10^{-10}$
	Chì sulfat	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	Chì sulfid	$7 \cdot 10^{-28}$
Sr	Stronti oxalat	$5,6 \cdot 10^{-8}$
	Stronti sulfat	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Zn	Kẽm hydroxyd	$1,2 \cdot 10^{-17}$
	Kẽm oxalat	$7,5 \cdot 10^{-9}$
	Kẽm sulfid	$4,5 \cdot 10^{-24}$

5. HẰNG SỐ TẠO PHỨC

* Phối tử vô cơ

Phối tử	Cation	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
CH_3COO^-	Ag^+	0,4	-0,2				
	Cd^{2+}	1,3	1,0	0,1	-0,4		
	Cu^{2+}	2,2	1,1				
	Hg^{2+}	$\log K_1 K_2 = 8,4$					
	Pb^{2+}	2,7	1,5				
NH_3	Ag^+	3,3	3,8				
	Cd^{2+}	2,6	2,1	1,4	0,9	-0,3	-1,7
	Co^{2+}	2,1	1,6	1,0	0,8	0,2	-0,6
	Cu^{2+}	4,3	3,7	3,0	2,3	-0,5	
	Ni^{2+}	2,8	2,2	1,7	1,2	0,8	0,0
	Zn^{2+}	2,4	2,4	2,5	2,1		
Br^-	Ag^+	$\text{AgBr(r)} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_2^- \quad \log K_2 = -4,7$ $\text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_3^{2-} \quad \log K_3 = 0,7$					
	Hg^{2+}	9,0	8,3	1,4	1,3		
	Pb^{2+}	1,2					
Cl^-	Ag^+	$\text{AgCl(r)} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_2^- \quad \log K_{s2} = -4,7$ $\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_3^{2-} \quad \log K_3 = 0,0$					
	Bi^{3+}	2,4	2,0	1,4	0,4	0,5	
	Cd^{2+}	1,5	0,4	0,4			
	Cu^+	$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^- \quad \log K_1 K_2 = 4,9$					
	Fe^{2+}	0,4	0,0				
	Fe^{3+}	1,5	0,6	-1,0			
	Hg^{2+}	6,7	6,5	0,9	1,0		
	Pb^{2+}	1,6	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_3^- \quad \log K_1 K_2 K_3 = 1,7$				
	Sn^{2+}	1,1	0,6	0,0			
CN^-	Ag^+	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag(CN)}_2^- \quad \log K_1 K_2 = 21,1$					
	Cd^{2+}	5,5	5,1	4,6	3,6		
	Hg^{2+}	18,0	16,7	3,8	3,0		
	Ni^{2+}	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Ni(CN)}_4^- \quad \log K_1 K_2 K_3 K_4 = 22$					
F^-	Al^{3+}	6,1	5,0	3,8	2,7	1,6	0,5
	Fe^{3+}	5,3	4,0	2,8			

OH ⁻	Al ³⁺	8,9	Al(OH) ₃ (r) + OH ⁻	Al(OH) ₄ ⁻	log K _{r4} = 1,0
	Cd ²⁺	2,3			
	Cu ²⁺	6,5			
	Fe ²⁺	3,9			
	Fe ³⁺	11,1	10,7		
	Hg ²⁺	10,3			
	Ni ²⁺	4,6			
	Pb ²⁺	6,2	Pb(OH) ₂ (r) + OH ⁻	Pb(OH) ₃ ⁻	log K _{r3} = -1,3
	Zn ²⁺	4,4	Zn(OH) ₂ (r) + 2OH ⁻	Zn(OH) ₄ ²⁻	log K _{r4} = -0,9
I ⁻	Cd ²⁺	2,4	1,6	1,0	1,1
	Cu ⁺	CuI (r) + I ⁻	CuI ₂ ⁻		log K _{r2} = -3,1
	Hg ²⁺	12,9	11,0	3,8	2,3
	Pb ²⁺	1,3	PbI ₂ (r) + I ⁻	PbI ₃ ⁻	log K _{r3} = -4,7
C ₂ O ₄ ²⁻	Al ³⁺	log K ₁ K ₂ = 13		3,8	
	Fe ³⁺	9,4	6,8	4,0	
	Mg ²⁺	3,4	1,0		
	Mn ²⁺	3,9	1,9		
	Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2C ₂ O ₄ ²⁻	Pb(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻		log K ₁ K ₂ = 6,5
SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	3,2	1,9		
	Cd ²⁺	2,3			
	Cu ²⁺	2,4			
	Fe ³⁺	3,0	1,0		
SCN ⁻	Ag ⁺	AgSCN(r) + SCN ⁻	Ag(SCN) ₂ ⁻		log K _{r2} = -7,2
	Cd ²⁺	1,0	0,7	0,6	1,0
	Co ²⁺	2,3	0,7	-0,7	0,0
	Cu ²⁺	CuSCN(r) + SCN ⁻	Cu(SCN) ₂ ⁻		log K _{r2} = -3,4
	Fe ³⁺	2,1	1,3		
	Hg ²⁺	log K ₁ K ₂ = 17,3		2,7	1,8
	Ni ²⁺	1,2	0,5	0,2	

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

*** Phối tử hữu cơ**

Cation	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
1/ Dimethylglyoxin				
H^+	10,6			
Co^{2+}	8,35	16,98		
Cu^{2+}		19,24		
Ni^{2+}		17,98		
2/ Diethyldithiocarbamat				
H^+	4,0			
Hg^{2+}	22,3	38,1	39,1	
Tl^+	4,3	5,3		
3/ o-Fenantrolin				
H^+	4,95			
Ag^+	5,02	12,07		
Cd^{2+}	5,78	10,82	14,92	
Cu^{2+}	9,25	16,0	21,35	
Fe^{2+}	5,90	11,1	21,3	
Hg^{2+}		19,65	23,35	
Pb^{2+}	5,1	7,5	9	
Zn^{2+}	5,65	12,35	17,55	
4/ 8- oxyquinolin				
H^+	9,9	14,9		
Cd^{2+}	7,2	13,4		
Cu^{2+}	12,2	23,4		
Fe^{2+}	8,0	15,0		
Mn^{2+}	6,8	12,6		
Pb^{2+}	9,02			
Zn^{2+}	9,34	17,56		
5/ Pyridin				
H^+	5,21			
Ag^+	2,01	4,16		
Cd^{2+}	1,27	2,07		
Cu^{2+}	2,41	4,29	5,43	6,03
Hg^{2+}	5,1	10,0	10,4	
Zn^{2+}	0,95	1,45		

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Long Biên (1995), *Phân tích hoá học định lượng*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
2. Bộ môn hoá Phân tích- Đại học Dược Hà Nội (1998), *Hoá Phân tích I*. Tài liệu lưu hành nội bộ - Trung tâm thông tin thư viện Đại học Dược Hà Nội.
3. Nguyễn Thạc Cát (1985), *Cơ sở lý thuyết Hoá phân tích*, NXB Đại học và THCN, Hà Nội.
4. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi (2002), *Cơ sở lý thuyết của Hoá phân tích*, NXB Khoa học kỹ thuật Hà Nội.
5. D.A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler (1996), *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th edition, Saunders College Publishing.
6. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahuzier (1990), *Abrégé de chimie analytique à l'usage des étudiants en pharmacie*, Masson, Paris.
7. P.L. Fabre (2001), *Chimie des solutions, Résumés de cours et exercices corrigés*, Ellipses Edition marketing S. A, Paris.
8. M.O. Delcourt, N. Bois, F.Chouaib (2001), *Equilibres chimiques en solution*, De Boeck Université, Bruxelles.



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÓA PHÂN TÍCH

Tập 1

Chịu trách nhiệm xuất bản

TỔNG GIÁM ĐỐC

CHU HÙNG CƯỜNG

Biên tập viên:

BSCKI. NGUYỄN TIẾN DŨNG

Sửa bản in:

NGUYỄN TIẾN DŨNG

Trình bày bìa:

NGUYỆT THU

Kt vi tính:

NGUYỄN TIẾN DŨNG



GIÁ: 66.000 Đ

In 1000 cuốn, khổ 19 x 27 cm tại Công ty in Y học. Số đăng ký kế hoạch xuất bản: 12 - 2014/CXB/199 - 192/YH. Số xuất bản: 210/QĐ-YH ngày 26/6/2014. In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2014.

HÓA PHÂN TÍCH

Tập 1

PHÂN TÍCH HÓA HỌC

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC



Địa chỉ: 352 Đội Cấn - Ba Đình - Hà Nội

Điện thoại: 04.37 625 934 - 37 627 819 * **Fax:** 04.37 625 923

Website: www.xuatbanyhoc.vn * **Email:** xuatbanyhoc@fpt.vn

Chi nhánh: 699 Trần Hưng Đạo - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh

Điện thoại: 08.39 235 648 * **Fax:** 08.39 230 562

Mã số sách chuẩn quốc tế

ISBN: 978-604-66-0394-8



Y học



9 786046 603948