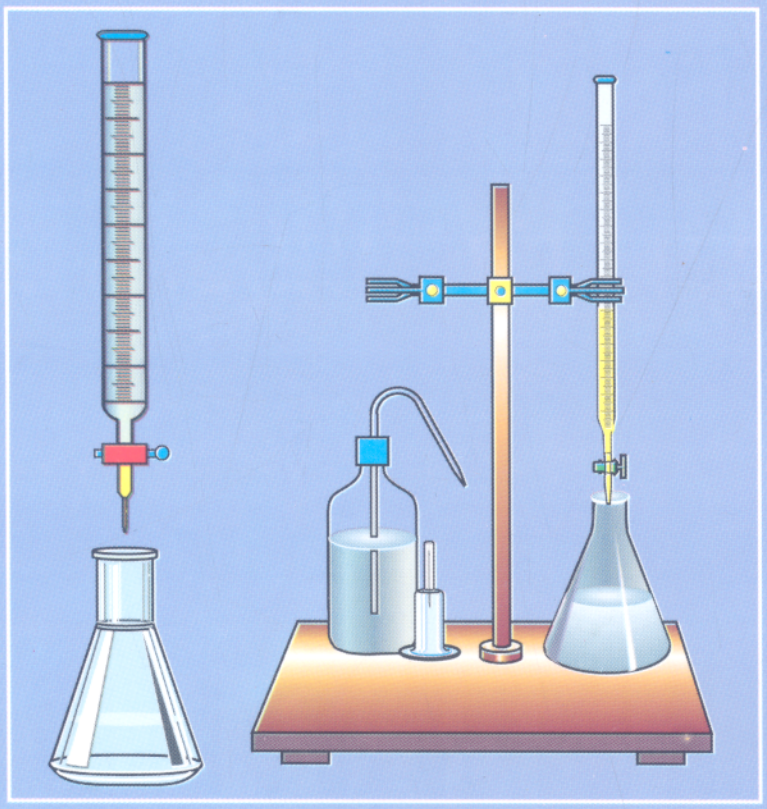
BỘ Y TẾ

HOÁ PHÂN TÍCH

Tập 1

(DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC)

PGS. TS. VÕ THỊ BẠCH HUỆ (Chủ biên)



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

BỘ Y TẾ

HOÁ PHÂN TÍCH

TẬP 1

(DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC)

MÃ SỐ : Đ.20.Y.14

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC
HÀ NỘI – 2007

Chỉ đạo biên soạn :

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO – BỘ Y TẾ

Chủ biên :

PGS. TS. VÕ THỊ BẠCH HUỆ

Những người biên soạn :

PGS. TS. VÕ THỊ BẠCH HUỆ

ThS. PHÙNG THẾ ĐỒNG

ThS. TRẦN THỊ TRÚC THANH

ThS. PHAN THANH DŨNG

ThS. NGUYỄN HỮU LẠC THUỶ

Tham gia tổ chức bản thảo :

ThS. PHÍ VĂN THÂM

TS. NGUYỄN MẠNH PHA

874 – 2007/CXB/ 5 - 1918/GD

Mã số : 7K725 M7 – DAI

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 và chuyên môn theo chương trình trên nhằm từng bước xây dựng bộ sách đạt chuẩn chuyên môn trong công tác đào tạo nhân lực y tế.*

*Sách **HOÁ PHÂN TÍCH** được biên soạn dựa trên chương trình giáo dục của Trường Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được các tác giả PGS.TS. Võ Thị Bạch Huệ, ThS. Phùng Thế Đồng, ThS. Trần Thị Trúc Thanh, ThS. Phan Thanh Dũng, ThS. Nguyễn Hữu Lạc Thủy 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 ở Việt Nam.*

*Sách **HOÁ PHÂN TÍCH** đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy – học chuyên ngành **Dược sĩ đại học** của Bộ Y tế thẩm định năm 2007. Bộ Y tế quyết định ban hành là tài liệu dạy – học đạt chuẩn chuyên môn của ngành trong giai đoạn hiện nay. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.*

Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn các tác giả và Hội đồng chuyên môn thẩm định đã giúp hoàn thành cuốn sách ; Cảm ơn GS.TS. Từ Vọng Nghi, PGS.TS. Trần Tử An đã đọc và phản biện để cuốn sách sớm hoàn thành kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực y tế.

Lần đầu xuất bản, 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 sách được hoàn thiện hơn.

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO – BỘ Y TẾ

LỜI NÓI ĐẦU

HOÁ PHÂN TÍCH là một môn học dành cho các học viên thuộc ngành Hoá. Ở khoa Dược của Trường Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh, môn này được giảng dạy cho:

– sinh viên Dược năm thứ 3 (hệ chính quy 5 năm)

– sinh viên Dược năm thứ 2 (hệ tập trung 4 năm)

nhằm trang bị các kiến thức cơ bản về hoá học phân tích để từ đó sinh viên Dược hiểu rõ hơn các môn Bào chế, Dược liệu, Hoá dược, Dược lực, Kiểm nghiệm thuốc là các môn nghiệp vụ sẽ được học tập ở các năm kế tiếp.

Hoá phân tích cũng là một trong những môn học nhằm cung cấp các kiến thức nền tảng rất quan trọng để sau khi tốt nghiệp, dù làm việc ở bất kỳ các vị trí nào thì Dược sĩ cũng xác định được nhiệm vụ của mình là trực tiếp hay gián tiếp góp phần làm cho thuốc phải đúng về chất lượng và đủ về số lượng khi tới tay người sử dụng.

Với mục đích trên, bộ môn Hoá Phân tích – Kiểm nghiệm đã biên soạn sách Hoá phân tích, tập 1, cho sinh viên ngành Dược theo chỉ đạo của Bộ Y tế và Bộ giáo dục – đào tạo.

Nội dung sách Hoá phân tích, tập 1, gồm các phần sau:

Phần I: là phần đại cương gồm các chương tổng quát đề cập đến:

– Đối tượng, chức năng và phân loại của hoá học phân tích.

– Các loại phản ứng hoá học, khái niệm và các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học, hằng số cân bằng và định nghĩa về hoạt độ, nồng độ.

– Các khái niệm về sai số và ứng dụng toán thống kê để xử lý các kết quả thu được từ thực nghiệm nhằm đảm bảo độ chính xác theo yêu cầu của ngành Dược.

Phần II: là phần định lượng gồm các chương viết về:

– Cách biểu thị và tính toán nồng độ dung dịch của một chất được sử dụng thường xuyên khi phân tích.

– Nguyên tắc và cách thể hiện các bước để tiến hành phân tích khối lượng.

– Nguyên tắc, phân loại, giải thích các khái niệm, cơ chế cũng như các ứng dụng của các phương pháp phân tích thể tích: acid – base; oxy hoá – khử; kết tủa và tạo phức chủ yếu sử dụng trong ngành Dược.

Các cán bộ giảng của bộ môn đã cố gắng cập nhật hoá kiến thức để biên soạn và vẫn luôn mong giáo trình sẽ mang lại cho học viên kiến thức bổ ích, chính xác.

Chúng tôi kính mong quý thầy cô, quý đồng nghiệp, quý độc giả và các sinh viên đọc kỹ và nêu những ý kiến đóng góp, chỉ giúp các thiếu sót để chúng tôi hoàn thiện hơn tài liệu giảng dạy này.

Chân thành cảm ơn và mong nhận được những ý kiến đóng góp quý báu của quý vị.

Chủ biên

PGS.TS. VÕ THỊ BẠCH HUỆ

MỤC LỤC

Phần I
ĐẠI CƯƠNG

Chương 1
ĐẠI CƯƠNG HOÁ PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

– Trình bày được đối tượng, chức năng và phân loại của hoá học phân tích.

– Nêu được nội dung của hoá học phân tích.

– Giải thích được các bước thực hiện của quy trình phân tích.

NỘI DUNG

1. MỞ ĐẦU

Hoá phân tích là khoa học về các phương pháp xác định thành phần hoá học của chất và cấu trúc của các hợp phần có trong chất phân tích.

Các phương pháp của Hoá phân tích cho phép xác định định tính một chất, nghĩa là có thể xác định xem chất phân tích được cấu tạo bởi những nguyên tố nào, nhóm chức nào, và phân tích xem các nguyên tố và các nhóm chức đó được sắp xếp và liên kết với nhau như thế nào (phân tích cấu trúc).

Hoá phân tích nghiên cứu các phương pháp phân tích định lượng, dùng các phương pháp đó để xác định thành phần định lượng của các nguyên tố, các hợp chất hoá học trong chất phân tích.

Nói về Hoá phân tích, người ta cho rằng đây là khoa học về các phương pháp và phương tiện của phân tích hoá học và trong mức độ nhất định xác định cấu trúc hoá học. Về phương tiện có thể hiểu đó là: dụng cụ, thuốc thử, chất chuẩn, ... Phương pháp và phương tiện của phân tích thay đổi thường đưa ra những hướng mới, sử dụng những nguyên tắc mới, cả những hiện tượng từ những lĩnh vực có từ xa xưa. Thí dụ, trong thực nghiệm phân tích hoá học hiện nay phương pháp vật lý giữ vai trò quan trọng đó là – phương pháp quang phổ và vật lý hạt nhân.

Cần phân biệt khái niệm "hoá học phân tích" và " phân tích hoá học". Hoá phân tích là khoa học về các phương pháp phân tích, còn phân tích hoá học là những phương pháp được dùng trong thực tế để xác định thành phần hoá học của chất phân tích.

Người ta còn phân biệt khái niệm "kỹ thuật phân tích" và "phương pháp phân tích".

Kỹ thuật phân tích là dựa trên các hiện tượng khoa học để thu thập thông tin về thành phần hoá học của chất phân tích. Thí dụ như kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao, kỹ thuật cực phổ.

Phương pháp phân tích là ứng dụng cụ thể của một kỹ thuật phân tích để giải quyết một vấn đề phân tích. Phương pháp của phân tích đó là phương cách (cách) xác định, luận chứng rõ ràng, đánh giá toàn diện có căn cứ để xác định thành phần của đối tượng phân tích. Thí dụ phương pháp phân tích vitamin C bằng kỹ thuật cực phổ, phương pháp xác định phenol trong nước sông dùng kỹ thuật sắc ký.

2. CHỨC NĂNG CỦA HOÁ PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI

Có thể chia ra làm 3 chức năng (lĩnh vực khoa học):

2.1. Giải quyết các vấn đề chung của phân tích

Thí dụ: phát triển và hoàn thiện những luận thuyết về các phương pháp phân tích.

2.2. Nghiên cứu các phương pháp phân tích

2.3. Giải quyết các nhiệm vụ cụ thể của phân tích

Thí dụ: sự thành lập chuyên ngành Hoá phân tích về thuốc phòng chống dịch bệnh.

Cấu trúc sâu của môn học này có thể chia ra phân tích định tính và phân tích định lượng. Phân tích định tính giải quyết vấn đề là các hợp phần nào có trong đối tượng phân tích, phân tích định lượng cho biết về hàm lượng của tất cả hay của từng hợp phần.

3. PHÂN LOẠI

3.1. Phân loại theo đường lối phân tích

– Tổng thể – Cục bộ

– Trực tiếp – Gián tiếp

– Phân hủy – Không phân hủy

– Gián đoạn – Liên tục

3.2. Phân loại dựa theo thể tích và khối lượng chất phân tích

- Phân tích thô: lượng mẫu thử chất rắn 0,1 – 1 g, lượng mẫu thử dung dịch từ 1 – 100 ml.
- Phân tích bán vi lượng: lượng mẫu thử từ 0.01 – 0,1 g, dung dịch từ 0,1– 0,3 ml.
- Phân tích vi lượng: lượng mẫu thử từ 10^{-3} –10^{-2} g, dung dịch từ 10^{-2} – 10^{-1} ml.
- Phân tích siêu vi lượng: lượng mẫu thử từ 10^{-6} – 10^{-12} g, dung dịch từ 10^{-3} – 10^{-6} ml.

3.3. Phân loại dựa trên bản chất của các hợp phần của chất cần xác định

– **Phân tích đồng vị:** chuyên ngành trong phân tích ít sử dụng, nhưng phân tích này thường dùng trong vật lý, mỏ, sinh học. Thí dụ như: xác định nước deuterium trong nước thường, cũng như của oxy "nặng" (đồng vị oxy 18) trong hỗn hợp với sự đồng vị phổ biến oxy 16. Phân tích đồng vị cần thiết khi nghiên cứu các nguyên tố nhân tạo.

– **Phân tích nguyên tố (nguyên tử – ion):** phân tích những nguyên tố nào có trong đối tượng nghiên cứu, hàm lượng là bao nhiêu.

– **Phân tích phân tử:** đây là sự phát hiện và xác định hợp chất hoá học được đặc trưng bằng khối lượng phân tử xác định. Thí dụ: phân tích hỗn hợp khí, xác định trong không khí những thành phần chính (N_2, O_2, CO_2, O_3, khí trơ). Một trong những phương pháp phân tích phân tử người ta sử dụng phương pháp sắc ký.

– **Phân tích nhóm chức:** Đối với phân tích hoá hữu cơ còn có một dạng phân tích ở giữa phân tích nguyên tố và phân tử – đó là phân tích nhóm chức. Phân tích này trước hết xác định nhóm chức, nghĩa là xác định từng nhóm hữu cơ riêng biệt như nhóm carboxyl, hydroxyl, amin,...

– **Phân tích chất:** Trong phân tích chất người ta xác định trong dạng nào có mặt hợp phần ta quan tâm trong đối tượng phân tích này và hàm lượng của những dạng này. Thí dụ: trong mức độ nào của sự oxy hoá có mặt nguyên tố As(III) hay As (V), trong trạng thái hoá học nào có mặt nguyên tố (thí dụ đồng trong khoáng chất có thể ở dạng oxyd hay sulfit hay hỗn hợp những hợp chất này). Phân tích chất có nhiều cái chung với phân tích phân tử hay tướng.

– **Phân tích tướng (pha):** đó là phân tích đối tượng trong hệ dị thể. Thí dụ: sunfit và oxyd kẽm phân bố trong khoáng chất không đồng thể mà tạo những

tướng khác nhau. Người ta dùng các phương pháp khác nhau để tách và xác định các hệ dị thể tham gia trong thành phần cấu trúc (các tướng) riêng biệt, khác nhau về tính chất, về cấu trúc vật lý và phân tách nhau bởi giới hạn bề mặt.

3.4. PHÂN LOẠI THEO BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP

Xác định theo đặc tính của tính chất đo hay theo khả năng ghi nhận tín hiệu tương ứng.

Có thể chia ra:

– **Phương pháp hoá học:** là phương pháp dựa trên những phản ứng hoá học. Thí dụ: phản ứng acid– base, oxy hoá – khử, kết tủa – hòa tan, tạo phức.

– **Phương pháp hoá lý, vật lý:** phương pháp vật lý dựa trên những hiện tượng và quá trình vật lý như phương pháp quang phổ, phương pháp so màu, vật lý hạt nhân,...

– **Phương pháp sinh học:** dựa trên những hiện tượng của cuộc sống (trao đổi chất, tăng trưởng, ức chế của vi sinh vật...), thí dụ như phương pháp phân tích vi sinh vật là dựa vào quá trình trao đổi chất của vi sinh vật. Bằng phương pháp vi sinh vật người ta định lượng các thuốc kháng sinh, kháng nấm, vitamin,...

4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH VÀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

4.1. Phân tích định tính

Phân tích định tính là xác định các nguyên tố, các ion, các phân tử có trong thành phần chất phân tích.

Để tiến hành phương pháp định tính người ta dùng nhiều phương pháp có bản chất khác nhau, các kỹ thuật, các đường lối khác nhau: phương pháp hoá học, vật lý và hoá lý.

4.1.1. Phương pháp hoá học

Phương pháp hoá học là những phương pháp định tính dựa trên các phản ứng hoá học. Những phương pháp trong phân tích được sử dụng rộng rãi trong thực tế, phương pháp này không đòi hỏi trang bị phức tạp nhưng còn có một số nhược điểm là: trong trường hợp cần phải tách chất ra khỏi các tạp chất và phải tách ở dạng tinh khiết thường rất khó khăn, đôi khi không thực hiện được, không phát hiện được những lượng chất rất nhỏ.

4.1.2. Phương pháp vật lý và hoá lý

Phương pháp vật lý và hoá lý là những phương pháp dựa trên các tính chất vật lý của các chất cần phân tích.

Thí dụ: Sự nhuộm màu ngọn lửa đèn khí không màu thành màu đặc trưng do các hợp chất bay hơi của một số nguyên tố hoá học Na^+, K^+,...

Phương pháp so màu ngọn lửa: Ngọn lửa Na^+ có màu vàng, K^+ có màu tím, Ba^{2+} có màu xanh lục nhạt.

Phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại, phương pháp đo quang (quang phổ hấp thụ), phương pháp cực phổ, phương pháp sắc ký v.v...

Dùng phương pháp vật lý và hoá lý có thể tách được các nguyên tố mà chúng khó bị tách bởi các phương pháp hoá học, phương pháp vật lý và hoá lý có độ nhạy và độ chính xác cao nhưng phải có trang bị phức tạp, máy móc đắt tiền không phải tất cả các cơ sở đều trang bị được nên phương pháp hoá học vẫn đóng vai trò quan trọng trong công tác phân tích.

4.2. Phân tích định lượng

Phân tích định lượng cho phép xác định thành phần về lượng các hợp phần của hợp chất đã cho hoặc của hỗn hợp các chất. Khác với phân tích định tính, phân tích định lượng cho khả năng xác định hàm lượng của các hợp phần riêng rẽ của chất phân tích hoặc hàm lượng chung của chất cần xác định trong chất nghiên cứu.

Các phương pháp dùng trong phân tích định lượng:

4.2.1. Phương pháp phân tích hoá học

– Phân tích trọng lượng (phân tích khối lượng)

Phương pháp này dựa vào phản ứng kết tủa các chất cần định lượng với thuốc thử. Kết tủa được tách ra khỏi dung dịch, rửa thật sạch rồi nung hoặc làm khô sau đó đem cân. Từ khối lượng của kết tủa ta xác định được khối lượng của chất cần định lượng.

Phương pháp này mất nhiều thời gian nhưng khá chính xác.

– Phân tích thể tích (chuẩn độ)

Phương pháp này dựa trên sự đo thể tích dung dịch thuốc thử đã biết chính xác nồng độ cần dùng cho phản ứng với chất cần định lượng. Phương pháp này rất phổ biến, dựa trên các phản ứng trung hòa, tạo phức, tạo kết tủa, oxy hoá - khử,...

4.2.2. Phương pháp phân tích vật lý và hoá lý (phương pháp phân tích dụng cụ)

– Phương pháp phân tích vật lý

Các phương pháp phân tích định lượng cho phép xác định thành phần của chất cần phân tích không dùng đến các phản ứng hoá học. Để xác định thành phần chất cần phân tích có thể đo các chỉ số về các tính chất vật lý như: hệ số khúc xạ, độ dẫn điện, nhiệt,...

– Phương pháp hoá lý

Các phương pháp phân tích dựa trên sự thay đổi tính chất vật lý của một hệ cần phân tích, sự thay đổi đó xảy ra do các phản ứng hoá học xác định. Các phương

pháp vật lý, hoá lý thường dùng: các phương pháp sắc ký, các phương pháp đo quang, phương pháp điện hoá, cực phổ, điện di,...

5. CÁC BƯỚC THỰC HIỆN CỦA MỘT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH

5.1. Mẫu thử – xác định đối tượng

Đầu tiên phải xác định rõ mục tiêu (cần những thông tin gì) và yêu cầu phân tích (định tính hay định lượng). Thu thập thông tin về mẫu thử: bản chất, nguồn gốc, cách lấy mẫu, tình trạng mẫu và bảo quản mẫu.

5.2. Lựa chọn phương pháp

Lựa chọn phương pháp phân tích dựa trên những thông tin có trước như: cỡ mẫu phân tích, phương tiện phân tích, yêu cầu phân tích,.. Để đạt kết quả phân tích tốt phụ thuộc nhiều vào sự lựa chọn phương pháp.

5.3. Lấy mẫu thử

Đây là bước quan trọng nhất trong cả quy trình phân tích. Chọn mẫu đại diện có thành phần phản ánh đúng thành phần mẫu cần phân tích. Từ mẫu đại diện chọn và chuẩn bị mẫu làm thí nghiệm và phân tích theo yêu cầu.

5.4. Xử lý mẫu thử

Để phân tích, mẫu thử phải được xử lý là tách các chất cản trở ra khỏi hỗn hợp trước khi đo. Đây là giai đoạn quan trọng trong phân tích.

5.5. Tiến hành đo các chất phân tích

Sử dụng những dụng cụ, máy móc thích hợp để đo chất cần phân tích.

5.6. Tính toán – xử lý kết quả phân tích

Các dữ liệu thu được xử lý theo toán thống kê để đánh giá độ tin cậy của kết quả đo được. Các bước trên liên quan mật thiết với nhau và ảnh hưởng lẫn nhau. Trong thực tế, tuỳ theo từng trường hợp cụ thể, các bước tiến hành trên được đơn giản hoá hoặc bỏ qua một số bước, hoặc thực hiện đúng các bước trên.

6. HOÁ PHÂN TÍCH LIÊN QUAN TỚI CÁC KHOA HỌC KHÁC

Hoá phân tích không thể và không chỉ là một phần của ngành hoá học mà nó liên quan mật thiết với các ngành khác như: vật lý và kỹ thuật. Phân tích hoá học phần lớn dựa trên các thành tựu của quang phổ (quang học, phóng xạ...), vật lý hạt nhân và nhiều phần khác của vật lý.

Các phương pháp phân tích hoá học được sử dụng trên nền tảng các thành tựu của các ngành hoá khác như: lý thuyết về cân bằng hoá học, điện hoá, động hoá

học, hoá vô cơ, hoá hữu cơ, hoá keo. Ngoài ra Hoá phân tích còn liên quan tới toán học và sinh học.

Như vậy có thể nói rằng Hoá phân tích là đặc trưng của khoa học gồm nhiều ngành, khoa học liên quan.

7. HOÁ PHÂN TÍCH VỚI NGÀNH DƯỢC

Trong ngành Dược, Hoá học phân tích giữ vai trò quan trọng. Nó có mặt trong suốt quá trình sản xuất (kiểm nghiệm nguyên liệu, bán thành phẩm, và sản phẩm cuối cùng), bảo quản, lưu thông và sử dụng thuốc. Các phương pháp phân tích sử dụng rất phong phú và đa dạng thuộc các lĩnh vực: vật lý, hoá học và sinh học. Hiện nay người ta còn quan tâm nhiều tới các phương pháp kiểm nghiệm dùng trong đối tượng sinh học, (thí dụ như phân tích máu, nước bọt, dịch não tủy, góp phần vào các nghiên cứu sinh dược học và dược động học).

8. ỨNG DỤNG VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN CỦA HOÁ PHÂN TÍCH

8.1. Ứng dụng

Hoá phân tích đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển khoa học kỹ thuật và nhiều môn khoa học tự nhiên: hoá học, địa chất, địa lý, khoáng vật học, vật lý, sinh học, sinh hoá, nông hoá, y dược học. Trong những lĩnh vực này để thực hiện các công trình nghiên cứu khoa học đều đòi hỏi phải áp dụng các phương pháp phân tích. Dựa vào các thông tin của phân tích hoá học mà các nhà địa chất tìm kiếm các khoáng chất. Dựa vào kết quả phân tích máu các thầy thuốc chẩn đoán được tình trạng sức khỏe của con người. Sự định lượng các ion K^+, Ca^{2+}, Na^+ trong dịch tế bào động vật cho phép các nhà sinh lý học nghiên cứu vai trò của các ion này trong sự dẫn truyền luồng thần kinh cũng như trong cơ chế co và duỗi của các cơ. Các nhà hoá học giải thích các cơ chế phản ứng hoá học nhờ vào việc nghiên cứu vận tốc phản ứng, nhờ có các phương pháp phân tích hiện đại mà người ta tổng hợp được các chất hoá học mới, ...

8.2. Hướng phát triển

Ngày nay với sự phát triển của khoa học kỹ thuật tiên tiến đòi hỏi chuyên ngành Hoá phân tích ngày một hoàn thiện, để đáp ứng nhu cầu trên Hoá phân tích tiến tới phải giải quyết được 5 vấn đề sau:

8.2.1. Xác định và giải quyết những khó khăn trong Hoá phân tích

Cần phải xác định các thông tin cụ thể (định tính, định lượng, tính chất, chức năng).

Xác định tình huống cụ thể.

8.2.2. Thiết kế một quy trình phân tích

Thiết lập tiêu chuẩn cho một quy trình phân tích (độ chính xác, độ đúng, độ nhạy, chi phí, quy mô thực hiện, tiến độ thực hiện...)

Xác định các yếu tố cản trở.

Lựa chọn phương pháp.

Thiết lập các tiêu chuẩn thẩm định.

Cách lấy mẫu.

8.2.3. Thực hiện và thu thập dữ liệu

Kiểm định dụng cụ và trang thiết bị.

Chuẩn hoá thuốc thử.

Thu thập dữ liệu.

8.2.4. Xử lý dữ liệu

– Giảm hoặc biến đổi dữ liệu.

– Phân tích thống kê.

– Đánh giá kết quả.

– Biểu thị kết quả.

8.2.5. Thực hiện đánh giá của cơ sở bên ngoài

Kiểm tra đánh giá lại kết quả ở phòng thí nghiệm của cơ sở bên ngoài.

Tuỳ điều kiện thực tế, tình hình cụ thể của cơ sở có thể không giải quyết được ngay hết các vấn đề mà từng bước giải quyết tiến tới hoàn chỉnh như các yêu cầu đặt ra.

Hiện nay ở nước ta ngành Dược đang phát triển, các xí nghiệp Dược cổ phần trong nước và liên doanh đã ra đời, bên cạnh đó các phòng bào chế ở các khoa Dược các bệnh viện cũng phát triển không ngừng, ngoài ra các nguồn thuốc nhập khẩu cũng rất phong phú từ các nước phát triển và đang phát triển. Để đảm bảo chất lượng thuốc sản xuất và thuốc xuất nhập khẩu đến tay người tiêu dùng, công tác kiểm nghiệm thuốc ngày càng được quan tâm, vì vậy người Dược sĩ cần trang bị những kiến thức vững vàng về Hoá học phân tích. Ngoài công tác kiểm nghiệm thuốc, các công tác khác trong các phòng thí nghiệm hoá dược, dược lý, dược liệu, dược lâm sàng, sinh hoá, độc chất,... cũng đòi hỏi những kiến thức về Hoá học phân tích.

TỪ KHOÁ

– Hoá học phân tích

– Phân tích định lượng

– Phân tích phân tử

– Phân tích định tính

– Phân tích chất

– Phân tích vi lượng, bán vi lượng, siêu vi lượng

– Phân tích nguyên tố

– Quy trình phân tích

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Cho biết đối tượng của hoá học phân tích. Sự liên quan của hoá học phân tích với ngành Dược và các môn khoa học khác.

2. Thế nào là phân tích định tính? Nêu các phương pháp phân tích trong phân tích định tính.

3. Nêu các phương pháp dùng để phân tích định lượng.

4. Trình bày các bước thực hiện của một quy trình phân tích.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

Hãy chọn từ ngữ thích hợp điền vào chỗ trống trong các câu 1 và 2 sao cho phù hợp:

1. Hoá phân tích là khoa học về sự xác định..... của chất phân tích

a. phản ứng hoá học c. thành phần e. tính chất hoá học

b. thành phần hoá học d. nhóm chức

2. Phân tích định lượng cho phép xác định..... của các hợp phần trong chất nghiên cứu:

a. cấu trúc c. thể tích e. hàm lượng

b. thành phần d. trọng lượng

3. Phương pháp hoá học là phương pháp dựa trên

a. tính chất hoá học c. phản ứng hoá học e. cấu trúc hoá học

b. thành phần hoá học d. hiện tượng hoá học

4. Hoá phân tích đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của môn khoa học

a. y dược học c. khoáng vật học e. chỉ câu a,b

b. địa chất d. tất cả các câu trên

5. Có mấy bước chủ yếu của một quy trình phân tích

a. 3 c. 5 e. 7

b. 4 d. 6

Chương 2
CÂN BẰNG HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

– Trình bày được định nghĩa và phân loại phản ứng hoá học.

– Trình bày được khái niệm về sự cân bằng hoá học.

– Trình bày được cách tính các hằng số cân bằng hoá học.

– Diễn tả được sự khác biệt giữa hoạt độ và nồng độ.

– Giải được một số bài tập cân bằng hoá học.

NỘI DUNG

1. PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

1.1. Định nghĩa

Phản ứng hoá học là phản ứng khi liên kết một hay nhiều hơn 2 nguyên tố thì các liên kết hoá học trong chất tham gia phản ứng thay đổi và tạo ra chất mới (sản phẩm). Quá trình này luôn kèm theo 1 sự thay đổi năng lượng và tuân theo định luật bảo toàn năng lượng. Phản ứng hoá học kết thúc khi có sự cân bằng phản ứng hoá học hay các chất tham gia phản ứng đã được chuyển đổi hoàn toàn.

1.2. Các loại phản ứng hoá học

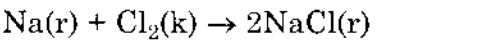
Các tài liệu về phản ứng hoá học hiện nay phân loại nhiều kiểu phản ứng theo các cơ chế nhưng chủ yếu tập trung các loại sau:

1.2.1. Phản ứng kết hợp (synthesis reaction)

Trong phản ứng này, 2 hay nhiều chất đơn giản sẽ kết hợp để tạo nên chất phức tạp hơn.

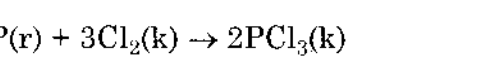
- **Dạng cơ bản: A + X → AX**

Thí dụ: khí hydro kết hợp với khí oxy có thể tạo nên chất phức tạp hơn là nước



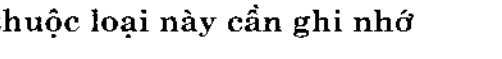
$$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$$

Thí dụ 1: kim loại + oxy → oxid kim loại*:



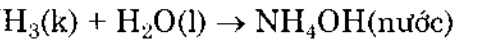
$$2Mg(r) + O_2(k) \rightarrow 2MgO(r)$$

Thí dụ 2: phi kim + oxy → oxid phi kim:



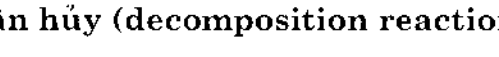
$$C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$$

Thí dụ 3: oxid kim loại + nước → hydroxid kim loại



$$MgO(r) + H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(r)$$

Thí dụ 4: oxid phi kim + nước → acid:

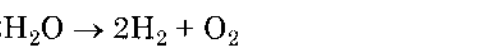


$$CO_2(k) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(\text{nước})$$

Thí dụ 5: kim loại + phi kim → muối:

$$2\ Na(r) + Cl_2(k) \rightarrow 2NaCl(r)$$

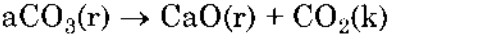
Thí dụ 6: Vài phi kim kết hợp với những chất khác:



$$2P(r) + 3Cl_2(k) \rightarrow 2PCl_3(k)$$

Có 2 phản ứng thuộc loại này cần ghi nhớ

$$N_2(k) + 3H_2(k) \rightarrow 2NH_3(k)$$



$$NH_3(k) + H_2O(l) \rightarrow NH_4OH(\text{nước})$$

1.2.2. Phản ứng phân hủy (decomposition reaction)

Phản ứng phân hủy là một phản ứng hoá học tách rời do một chất tự hủy hay chia ra thành các đơn chất

- **Dạng cơ bản: AX → A + X**

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

Thí dụ 1: carbonat kim loại, khi đun nóng tạo thành các oxid kim loại và khí $CO_2(k)$.

$$CaCO_3(r) \rightarrow CaO(r) + CO_2(k)$$

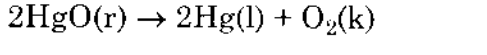
Thí dụ 2: Hầu hết các hydroxid kim loại, khi đun nóng phân hủy thành oxid kim loại và nước.

$$Ca(OH)_2(r) \rightarrow CaO(r) + H_2O(k)$$

---

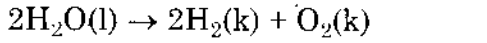
* Ký hiệu (k = thể khí = gaz); (l = thể lỏng = liquid); (r = thể rắn = solid); (nước = dung môi, nước = aqueous)

Thí dụ 3: Các clorat kim loại khi đun nóng phân hủy thành clorid kim loại và oxy.



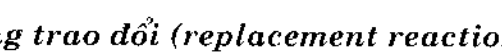
$$2KClO_3(r) \rightarrow 2KCl(r) + 3O_2(k)$$

Thí dụ 4: Một số acid khi đun nóng phân hủy thành oxid phi kim và nước



$$H_2SO_4 \rightarrow H_2O(l) + SO_3(k)$$

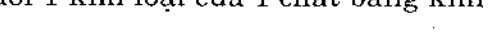
Thí dụ 5: Một số oxid khi đun nóng phân hủy:



$$2HgO(r) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(k)$$

Thí dụ 6: Một số phản ứng phân hủy được sản xuất do điện phân

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(k) + O_2(k)$$

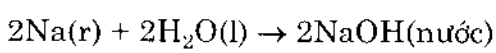


$$2NaCl(l) \rightarrow 2Na(r) + Cl_2(k)$$

1.2.3. Phản ứng trao đổi (replacement reaction)

Dạng cơ bản: A + BX → AX + B hay AX + Y → AY + X

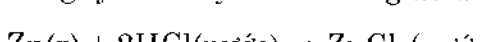
Thí dụ 1: Trao đổi 1 kim loại của 1 chất bằng kim loại có hoạt tính hơn



$$Fe(r) + CuSO_4(\text{nước}) \rightarrow FeSO_4(\text{nước}) + Cu(r)$$

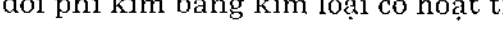
Thí dụ 2: Trao đổi nguyên tử hydro có trong nước bằng kim loại có hoạt tính

$$2Na(r) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(\text{nước}) + H_2(k)$$



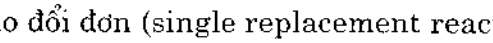
$$Mg(r) + H_2O(k) \rightarrow MgO(r) + H_2(k)$$

Thí dụ 3: Trao đổi nguyên tử hydro có trong acid bằng kim loại có hoạt tính



$$Zn(r) + 2HCl(\text{nước}) \rightarrow ZnCl_2(\text{nước}) + H_2(k)$$

Thí dụ 4: Trao đổi phi kim bằng kim loại có hoạt tính hơn.



$$Cl_2(k) + 2NaBr(\text{nước}) \rightarrow 2NaCl(\text{nước}) + Br_2(l)$$

a) Phản ứng trao đổi đơn (single replacement reaction)

Phản ứng trao đổi đơn là một phản ứng hoá học của một đơn chất với acid. Trong phản ứng trao đổi đơn thì một nguyên tố không kết hợp sẽ thay thế nguyên tố khác trong một hợp chất. Hai chất tham gia phản ứng nhường chỗ cho 2 sản phẩm.

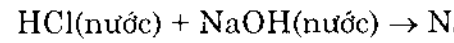
Thí dụ: Natri kết hợp với acid hydrochloric thì natri sẽ thay thế hydro

$$2Na + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2$$

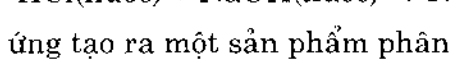
b) Phản ứng trao đổi kép (double replacement reaction)

Trong phản ứng trao đổi kép thì 2 hợp chất chuyển vị trí để tạo thành 2 hợp chất mới. Hai chất tham gia phản ứng nhường chỗ cho 2 sản phẩm mới.

Thí dụ: Bạc nitrat kết hợp với natri clorid sẽ tạo 2 hợp chất mới là bạc clorid và natri nitrat



$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$



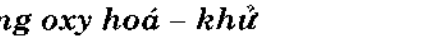
$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

c) Phản ứng trao đổi ion

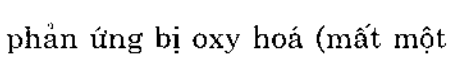
Phản ứng trao đổi ion là phản ứng hoá học xảy ra giữa các ion trong dung dịch nước. Một phản ứng sẽ xảy ra khi cặp ion cùng nhau trao đổi để tạo thành ít nhất một trong những chất sau: kết tủa, khí, nước hay chất không ion hoá khác.

- **Dạng cơ bản: AX + BY → AY + BX**

Thí dụ 1: Phản ứng tạo tủa

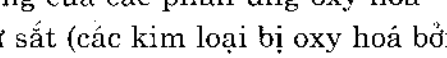


$$NaCl\ (nước) + AgNO_3(nước) \rightarrow NaNO_3(nước) + AgCl(r)$$



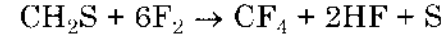
$$BaCl_2(nước) + Na_2\ SO_4(nước) \rightarrow 2NaCl(nước) + BaSO_4(r)$$

Thí dụ 2: Phản ứng tạo khí



$$HCl(nước) + FeS(r) \rightarrow FeCl_2(nước) + H_2S(k)$$

Thí dụ 3: Phản ứng tạo nước. (Nếu phản ứng giữa acid và base thì gọi là phản ứng trung hòa)



$$HCl(nước) + NaOH(nước) \rightarrow NaCl(nước) + H_2O(l)$$

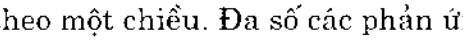
Thí dụ 4: Phản ứng tạo ra một sản phẩm phân hủy

$$CaCO_3(r) + HCl(nước) \rightarrow CaCl_2(nước) + CO_2(k) + H_2O(l)$$

1.2.4. Phản ứng oxy hoá – khử

Chất tham gia phản ứng bị oxy hoá (mất một hay nhiều electron) và các chất tham gia khác bị khử (nhận một hay nhiều electron).

Các thí dụ chung của các phản ứng oxy hoá – khử liên quan đến oxy là sự sét rỉ của kim loại như sắt (các kim loại bị oxy hoá bởi oxy của khí quyển), sự đốt cháy và chuyển hoá năng lượng trong cơ thể.



$$C_{10}H_8 + 12O_2 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O + \textit{nhiệt}$$

$$CH_2S + 6F_2 \rightarrow CF_4 + 2HF + SF_6 + \textit{nhiệt}$$

Một thí dụ của phản ứng oxy hoá - khử không liên quan đến oxy của khí quyển là phản ứng tạo điện trong bình acquy:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

2. KHÁI NIỆM VỀ SỰ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Khi khảo sát các phản ứng hoá học người ta nhận thấy có rất ít phản ứng hoá học di chuyển chỉ theo một chiều. Đa số các phản ứng hoá học đều di chuyển thuận

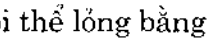
nghịch. Khi bắt đầu có sự tạo thành sản phẩm là có phản ứng theo chiều ngược lại hay có thể nói ngay từ lúc có những phân tử sản phẩm xuất hiện là bắt đầu có phản ứng nghịch.

Khi tốc độ của phản ứng di chuyển theo chiều thuận và theo chiều nghịch bằng nhau và nồng độ của chất tham gia phản ứng và của nồng độ sản phẩm không thay đổi theo thời gian nữa là cân bằng hoá học đã đạt đến.

Cân bằng hoá học là một quá trình cân bằng động. Hãy tưởng tượng như những người đang trượt tuyết trên 1 dốc thoải. Lượng người đang đi lên và trượt xuống liên tục nối tiếp nhau thay đổi nhưng tổng số người tham dự trượt tuyết từ đỉnh tới chân dốc không thay đổi.

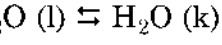
Khi nói đến **cân bằng hoá học** là nói đến có ít nhất 2 chất khác nhau: chất tham gia phản ứng và sản phẩm.

Khi nói đến **cân bằng vật lý** là chỉ đề cập đến một chất có trong 2 pha (thể) khác nhau và sự thay đổi sản phẩm chỉ là thay đổi về lý tính. Thí dụ trong sự bay hơi nước số mol H_2O thoát ra khỏi thể lỏng bằng với số mol H_2O chuyển thành thể khí:



$$H_2O\ (l) \leftrightarrows H_2O\ (k)$$

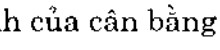
Một thí dụ điển hình của cân bằng hoá học là phản ứng:



$$N_2O_4\ (k) \leftrightarrows 2NO_2\ (k) \qquad (2.1)$$

Đây là phản ứng tạo thành khí nitơ dioxyd (NO_2) từ khí dinitơ tetraoxyd (N_2O_4). Có thể theo dõi diễn biến của phản ứng này dễ dàng do N_2O_4 là khí không có màu trong khi NO_2 có màu nâu đậm. Nếu bơm một lượng chính xác N_2O_4 vào một bình cầu trong đó là chân không thì màu nâu của sẽ xuất hiện ngay chứng tỏ là NO_2 có mặt. Màu nâu sẽ đậm dần do N_2O_4 tự phân ly. Đến khi đạt cân bằng thì màu không đổi nữa.

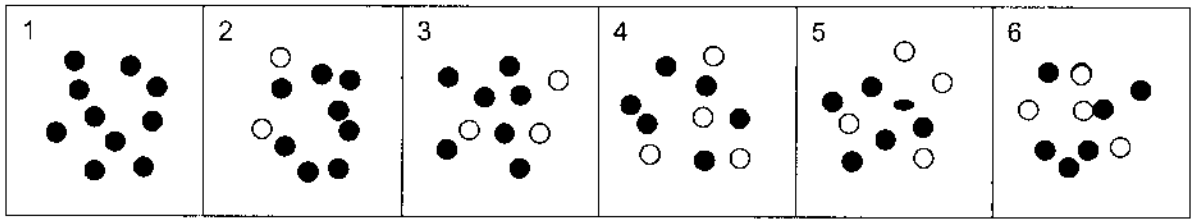
Đối với phản ứng ngược với phản ứng (2.1)



$$2NO_2(k) \leftrightarrows N_2O_4\ (k) \qquad (2.2)$$

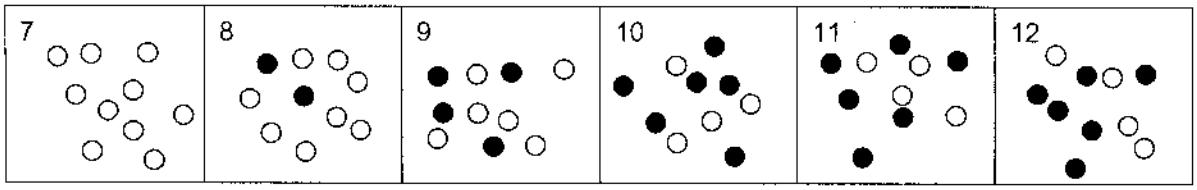
Trong các hình minh họa 2.1 và 2.2 vòng màu nâu đen đại diện cho khí NO_2 và vòng trắng đại diện cho khí N_2O_4.

Nếu bắt đầu với NO_2, có thể minh họa cân bằng đạt đến như sau:



Hình 2.1. **Chuyển $2NO_2$ (k) ⇆ N_2O_4 (k), hệ thống cân bằng ở các ô 4, 5 và 6**

Nếu bắt đầu với N_2O_4, ở cùng nhiệt độ có thể minh họa cân bằng đạt đến là



Hình 2.2. **Chuyển N_2O_4 (k) ⇆ $2NO_2$ (k), hệ thống cân bằng ở các ô 10, 11 và 12**

Tuỳ theo nhiệt độ và khối lượng ban đầu của N_2O_4 (có thể có lẫn NO_2 hay không) đã sử dụng mà nồng độ của NO_2 và N_2O_4 ở trạng thái cân bằng của hệ này sẽ khác hệ khác.

Chú ý:

– Một hệ thống cân bằng không cần bất cứ năng lượng nào để duy trì sự cân bằng.

– Không nên lẫn lộn trạng thái cân bằng và trạng thái tĩnh. Trạng thái tĩnh là trạng thái mà các nồng độ đều không đổi theo thời gian.

– Cân bằng hoá học là trạng thái động trong đó chất tham gia phản ứng và sản phẩm chuyển đổi liên tục cho nhau. Tốc độ mất đi và xuất hiện của chúng bằng nhau.

Bảng 2.1 nêu vài dữ liệu thực nghiệm liên quan đến phản ứng này ở 25 độ C. Nồng độ của khí được diễn tả bằng nồng độ mol và được tính từ số phân tử của khí có mặt từ lúc phản ứng bắt đầu cho đến lúc phản ứng cân bằng xảy ra trong 1 thể tích của bình cầu (tính bằng lít).

Phân tích các dữ liệu từ sự cân bằng sẽ cho thấy trong khi tỷ số $[NO_2]/[N_2O_4]$ cho những giá trị thay đổi thì tỷ số $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ lại gần như hằng định và trung bình là $4,63 \times 10^{-3}$.

Giá trị trung bình này gọi là hằng số cân bằng K đối với phản ứng này ở 25 độ C.

Biểu thức toán học của hằng số cân bằng đối với hệ $NO_2 - N_2O_4$ là

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$

Cũng cần chú ý là số mũ 2 của $[NO_2]$ trong biểu thức trên bằng hệ số cân bằng tỷ lượng của NO_2 trong phương trình (2.1).

Khái niệm này thu được khi xét phương trình của phản ứng thuận nghịch:

$$A + B \leftrightarrows C + D \qquad (2.3)$$

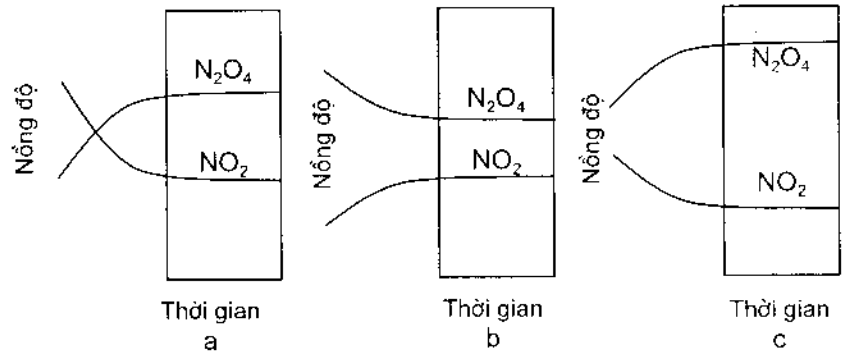
A, B: Các chất tham gia phản ứng

C, D: Sản phẩm tạo thành.

Phương trình (2.3) là biểu thức toán học tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

Bảng 2.1. **Giá trị các tỷ số nồng độ của NO_2 và N_2O_4**

Nồng độ ban đầu (M)		Nồng độ cân bằng (M)		Giá trị các tỷ số nồng độ	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \times 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \times 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \times 10^{3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \times 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \times 10^{-3}$



Hình 2.3. **Biến đổi nồng độ của NO_2 và N_2O_4 theo thời gian**

a) Lúc đầu chỉ có NO_2; b) Lúc đầu chỉ có N_2O_4; c) Lúc đầu có hỗn hợp NO_2 và N_2O_4

3. HOẠT ĐỘ VÀ NỒNG ĐỘ

Khi nói đến hoạt độ và nồng độ cần xác định rõ 2 loại nồng độ:

– Nồng độ mol/l (phân tử gam / l) chỉ số phân tử gam chất tan (chất tan có thể là phân tử, ion) có trong một 1000 ml dung dịch.

– Nồng độ molan chỉ số phân tử gam chất tan có trong một 1000 gam dung dịch.

Khái niệm hoạt độ và hệ số hoạt độ do nhà hoá lý người Hoa Kỳ Lewis đưa ra (1907). Để hiểu rõ hơn sẽ xét thí dụ ở bảng 2.2

Biểu thức để tính pH là pH= – lg[H^+] (là một công thức rất quen thuộc để diễn tả sự liên quan giữa pH và nồng độ mol của ion H^+).

Theo bảng 2.2, nếu so sánh pH tính toán theo công thức và pH đo được qua thực nghiệm thì sẽ nhận thấy có sai số giữa giá trị pH lý thuyết và thực nghiệm.

Lý do có sai số như đã thấy là do biểu thức pH= – lg[H^+] chỉ chính xác trong một giới hạn pha loãng và pH thật sự tính theo hoạt độ ion hydro chứ không tính theo nồng độ.

Nghĩa là $pH = -\lg a_{H^+}$

Hoạt độ a_{H^+} của ion hydro có trong một dung dịch đã cho có thể được xác định bằng cách đơn giản là đo pH.

Bảng 2.2. **Sự khác biệt về pH tính theo lý thuyết và thực nghiệm**

Nồng độ mol của HCl	pH theo lý thuyết	pH theo thực nghiệm	Sai số pH
0,00050	3,30103	3,31	–0,00897
0,0100	2	2,04	–0.04
0,100	1	1,10	–0,1
0,4	0,39794	0,52	–0,12206

Một cách tổng quát, giữa hoạt độ và nồng độ có mối liên quan theo công thức:

$$a = \gamma C \text{ hay } a = f C$$

với a: hoạt độ; γ (hoặc f): hệ số hoạt độ; C: nồng độ mol;

Hoạt độ dựa trên các nồng độ đã cho được áp dụng tốt đối với các dung dịch không điện ly (hay các hợp chất phân tử). Trong dung dịch pha loãng, hệ số hoạt độ thường = 1 cho nên hoạt độ = nồng độ.

Trong dung dịch điện ly, do các tác động tương hỗ của điện tích nên cần quan tâm đến vài yếu tố đặc biệt để tính được hệ số hoạt độ như:

– **Lực ion:** Khi bàn đến dung dịch ion thì ít nhất phải biết về lực ion của dung dịch này vì người ta tin rằng lực ion sẽ ảnh hưởng đến hoạt độ ion. Đại lượng này được ký hiệu là I

Một chất điện ly M_xX^m được phân ly thành:

$$M_xX^m = x\,M^{m+} + m\,X^{x-}$$

Các ion dương M^{m+} và các ion âm X^{x-} phải cùng có mặt trong một dung dịch và không có cách nào để tách riêng hoạt độ của các ion dương và âm. Do vậy, thường dùng đại lượng hoạt độ ion trung bình (a)

$$a = \gamma\,C\,(M^mX^x)^{-(m+x)}$$

Đối với cả 2 ion dương và âm, C là nồng độ tỷ lượng của chất điện ly (stoichiometric concentration).

Trường hợp này **hệ số hoạt độ trung bình** được tính theo biểu thức:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu+}\gamma_-^{\nu-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}$$

Trong đó ν+ và ν– lần lượt là số cation và anion trong 1 đơn vị công thức của chất điện ly.

Ngoài ra, phương trình Debye Huckel mở rộng (cải tiến từ định luật giới hạn của Debye Huckel) cũng là biểu thức có cơ sở chắc chắn để làm nhẹ đi cách tính nồng độ khi tính theo hệ số hoạt độ trung bình:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\ |z_+z_-|\ \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}}\right)$$

Trong đó A là hằng số tuỳ thuộc vào tính chất của dung môi (A= 0,5085 đối với nước ở 25^0C), z+ và z– là các điện tích ion, I là lực ion được xác định theo phương trình:

$$I = \tfrac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$$

trong đó m_i là nồng độ của ion i. Tóm lại, I được tính đến tất cả các ion có thể có trong dung dịch này.

Đối với các dung dịch đậm đặc, việc sử dụng nồng độ tính theo trọng lượng của dung môi (nồng độ molan) thường có thể cung cấp một ước lượng tốt hơn là dùng nồng độ tính theo thể tích (nồng độ mol).

4. HẰNG SỐ CÂN BẰNG (HSCB)

4.1. Cách tính hằng số cân bằng

Định luật tác dụng khối lượng là định luật biểu diễn mối liên quan giữa nồng độ (hoạt độ) của các chất phản ứng và của sản phẩm phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Định luật tác dụng khối lượng chỉ áp dụng được với các dung dịch lý tưởng là dung dịch của các chất không điện ly và các chất điện ly yếu với nồng độ rất loãng **(hoạt độ)**. Trong thực tế, thường thường nồng độ của các dung dịch không tuân theo độ pha loãng một cách chính xác.

Trong trường hợp các chất điện ly mạnh hoặc các chất điện ly yếu nhưng nồng độ cao thì sự sai lệch rất lớn, đây là giới hạn của định luật tác dụng khối lượng. Vì thế khi áp dụng định luật tác dụng khối lượng chỉ nhận được các kết quả gần đúng. Tuy vậy, trong nhiều trường hợp độ chính xác này vẫn chấp nhận được với các mục đích thực tiễn.

Thí dụ: đối với phản ứng ở trạng thái cân bằng

$$mA + nB \leftrightarrows pC + qD \qquad (2.4)$$

Nếu tính theo hoạt độ

Khi một phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì tỉ số giữa tích các hoạt độ của các sản phẩm phản ứng (được nâng luỹ thừa với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng) và tích tương ứng của các chất phản ứng là một hằng số (ở nhiệt độ cho sẵn).

khi đạt cân bằng thì tỉ số

$$\frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} = K_a \qquad (2.5)$$

K_a được gọi là HSCB, trong đó a_A, a_B, a_C, a_D là hoạt độ cân bằng của các chất phản ứng (A, B) và các sản phẩm phản ứng (C, D); m, n, p, q là các hệ số tỉ lượng tương ứng.

Nếu tính theo nồng độ

Thay cho hoạt độ, HSCB cũng có thể biểu diễn qua nồng độ C_i, áp suất riêng P_i hoặc phần mol X_i của các cấu tử i tương ứng. Trong các trường hợp này HSCB được kí hiệu K_c, K_p, K_x.

K_c – hằng số cân bằng:

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K_C \qquad (2.6)$$

Trong phương trình 2.6

[A], [B], [C], [D]: nồng độ cân bằng tương ứng của chất phản ứng và sản phẩm,

m, n, p, q: các hệ số cân bằng (các hệ số tỉ lượng tương ứng).

Nếu coi (2.4) là phản ứng cơ bản (xảy ra trong một giai đoạn, một va chạm) theo chiều từ trái sang phải thì tốc độ phản ứng theo chiều thuận được biểu diễn bằng phương trình:

$$V_1 = K_1[A]^m[B]^n \quad (2.7)$$

Trong đó, V_1 là tốc độ phản ứng; m, n là các hệ số tỉ lượng;

K_1: hằng số tốc độ; [A] và [B] là nồng độ tương ứng của chất phản ứng A và B ở thời điểm khảo sát.

Nếu coi (2.4) là phản ứng cơ bản hai chiều, thuận và nghịch, V_2 là tốc độ phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại. Phản ứng được đặc trưng bằng hai hằng số tốc độ K_1 và K_2 với

$$V_2 = K_2[C]^p[D]^q \quad (2.8)$$

Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng thì $V_1 = V_2$

Nghĩa là $K_1[A]^m[B]^n = K_2[C]^p[D]^q$

Hằng số cân bằng $$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (2.9)$$

Trên thực tế, (2.4) thường biểu diễn một phản ứng phức tạp (bao gồm nhiều giai đoạn, qua nhiều va chạm) thì biểu thức (2.6) nói chung không đúng. Trong trường hợp này hàm tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ có dạng phức tạp. Chỉ trong một số trường hợp tốc độ phản ứng có thể biểu diễn bằng hàm mũ:

$$V = kC_1^{n1}C_2^{n2} \quad (2.10)$$

Trong đó n1 và n2 tương ứng là bậc phản ứng theo các cấu tử 1 và 2. C: nồng độ của các chất tham gia hoặc sản phẩm tạo thành sau phản ứng.

Như vậy, $n1 \neq m$ và $n2 \neq n$. Bậc phản ứng là đại lượng được xác định bằng thực nghiệm, không liên quan đến các hệ số tỉ lượng. Bậc có thể là số nguyên, phân số hay số không.

4.2. Hằng số cân bằng của các phản ứng hay sử dụng trong hoá học phân tích

4.2.1. Hằng số cân bằng của các phản ứng phân ly (HSPL)

Là hằng số cân bằng của phản ứng phân ly một chất.

Thí dụ: đối với phản ứng phân ly acid yếu HA:

$$HA = H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_A}{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]\gamma^2}{[HA]\gamma_{HA}}$$

K_a được gọi là HSPL nhiệt động; a: hoạt độ của ion hoặc phân tử; γ: hệ số hoạt độ. Trong những trường hợp, khi có thể chấp nhận hệ số hoạt độ không đổi:

$$K'_a = K_a \frac{\gamma_{HA}}{\gamma^2} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K'_a được gọi là HSPL điều kiện. K_a phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc nồng độ; còn K'_a phụ thuộc cả nồng độ và nhiệt độ. Bên cạnh K_a người ta còn dùng khái niệm $pK_a = -\lg K_a$.

Thí dụ. Đối với acid acetic CH_3COOH ở 25°C, $K_a = 1,754.\ 10^{-5}$ và $pK_a = 4,76$.

Trong hằng số phân ly người ta có thể làm rõ hơn vài hằng số khác là:

a) Hằng số phân ly acid (phản ứng acid –base)

Phản ứng của một acid với dung môi (như nước) được gọi là phản ứng phân ly acid. Acid chia làm 2 loại:

– Acid mạnh như là HCl chuyển hết proton của nó cho dung môi.

– Acid yếu như acid acetic không thể cho hết proton acid của nó cho dung môi. Thay vào đó hầu hết acid còn lại không phân ly, chỉ một phần nhỏ hiện diện dưới dạng base liên hợp

$$CH_3COOH\ (\text{nước}) + H_2O\ (l) \leftrightarrows H_3O^+\ (\text{nước}) + CH_3COO^-\ (\text{nước}) \qquad (2.11)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này được gọi hằng số phân ly acid K_a. K_a của acid acetic là $1,75 \times 10^{-5}$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Chú ý: nồng độ của nước có thể bỏ qua trong biểu thức tính K_a vì giá trị quá lớn không bị ảnh hưởng bởi phản ứng phân ly. Độ lớn của K_a cung cấp thông tin về lực tương đối của acid với K_a càng nhỏ thì acid càng yếu. (trình bày trong chương 7)

b) Hằng số phân ly base (phản ứng acid –base):

Hằng số phân ly base là hằng số cân bằng giữa base yếu và proton mà base nhận để tạo nên acid và acid đó.

Thí dụ giữa NH_3 và proton tạo nên acid NH_4^+ và acid đó, có cân bằng:

$$NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$$

Với hằng số cân bằng

$$K_b = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]}$$

K_b được gọi là hằng số phân ly base. Vì cường độ của base được biểu thị bằng K_b nên K_b càng lớn, base kết hợp với proton càng nhiều, nghĩa là base càng mạnh. Thí dụ NH_3 có $K_b = 1,76.10^{-5}$ mạnh hơn base CH_3COO^- có $K_b = 1,74.10^{-9}$.

c) Hằng số không bền của phức chất (HSKB)

Hằng số cân bằng giữa phức chất và các tiểu phân (ion, phân tử) tạo nên phức chất đó.

Thí dụ: giữa ion phức $Ag(NH_3)_2^+$ và Ag^+, NH_3 (do ion phức đó phân ly) có cân bằng:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_b = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag][(NH_3)_2^+]}$$

Hằng số cân bằng K_b này được gọi là HSKB của ion phức $Ag(NH_3)_2^+$; vì K_b càng lớn, ion phức phân li càng nhiều nên K_b còn được gọi là hằng số phân ly của phức chất. (trình bày trong chương 10).

4.2.2. Hằng số cân bằng của các phản ứng kết hợp (HSKH)

Là hằng số cân bằng giữa ion tự do và cặp ion (do hai ion khác dấu kết hợp với nhau tạo thành).

Thí dụ: đối với KCl (kali clorid) giữa các ion tự do K^+, Cl^- và cặp ion K^+Cl^- có cân bằng:

$$K^+ + Cl^- \rightleftarrows K^+Cl^- \text{ với HSKH } K_{kh} = \frac{[K^+Cl^-]}{[K^+][Cl^-]}$$

HSKH phụ thuộc vào hằng số điện môi D của dung môi và nồng độ chất tan: K_{kh} của KCl 0,1 M trong acid acetic với D = 6,2 là 106,9 và trong metanol với D = 32,6 là 101,15. Trong dung môi có D càng nhỏ, K_{kh} càng cao; trong benzen, clorofom hầu như không có ion tự do, vì D rất nhỏ.

Trong hằng số kết hợp người ta có thể làm rõ hơn hằng số khác như:

a) Hằng số bền (HSB = K) (Phản ứng tạo phức)

Hằng số bền là hằng số cân bằng giữa các tiểu phân (ion, phân tử) tạo nên phức chất và phức chất đó.

Thí dụ: giữa Ag^+ và NH_3 tạo nên ion phức $Ag(NH_3)_2^+$ và ion phức đó có cân bằng

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+$$

với hằng số cân bằng

$$K_b = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Hằng số cân bằng K cũng được gọi là HSB của ion phức $Ag(NH_3)_2^+$; vì K càng lớn, $Ag(NH_3)_2^+$ được tạo nên càng nhiều nên K còn được gọi là hằng số tạo thành phức chất. (trình bày trong chương 10)

b) Hằng số bền điều kiện (Phản ứng tạo phức)

(trình bày trong chương 10)

4.2.3. Hằng số cân bằng của các phản ứng trao đổi

Tích số tan (Phản ứng tạo tủa)

Phản ứng tạo tủa xảy ra khi có 2 hay nhiều chất hòa tan kết hợp với nhau để tạo thành chất không tan gọi là tủa. Phản ứng kết tủa chung nhất là phản ứng hoán vị mà trong đó 2 hợp chất ion hoà tan trao đổi các phần.

Thí dụ: Pb^{2+} (nước) + $2Cl^-$ (nước) $\leftrightarrows$ $PbCl_2$ (r)

Tuy nhiên, trong việc xử lý sự cân bằng của sự kết tủa, cũng thường xuyên gặp phản ứng ngược chiều mô tả sự phân ly của tủa này.

$$PbCl_2 \text{ (r)} \leftrightarrows Pb^{2+} \text{ (nước)} + 2Cl^- \text{ (nước)}$$

Trong phản ứng này có một hằng số được gọi là tích số tan (solubility product, Ksp) là tích nồng độ các ion của hợp chất ít tan trong dung dịch bão hoà chất đó

$$\text{TST của } PbCl_2 = Ksp = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

Đối với các chất tan khá, có nồng độ bão hoà lớn, không áp dụng tích số nồng độ, mà phải tính theo tích số hoạt độ a (trình bày trong chương 9)

$$PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$$

$$T_{PbCl_2} = a_{Pb^{2+}} . a^2_{Cl^-}$$

4.2.4. Hằng số cân bằng của các phản ứng oxy hoá – khử

Không giống như các phản ứng đã được xét, vị trí cân bằng của phản ứng oxy hoá - khử hiếm được diễn tả bằng hằng số cân bằng. Vì phản ứng oxy hoá - khử

liên quan đến sự di chuyển electron từ tác nhân khử sang tác nhân oxy hoá nên xét nhiệt động học của phản ứng về mặt electron lại thích hợp hơn (trình bày trong chương 8).

Nhiệt động học là khoa học nghiên cứu sự tương tác của nhiệt độ với sự biến thiên năng lượng và quan trọng hơn cả đối với lĩnh vực hoá học là nghiên cứu sự thay đổi năng lượng trong quá trình phản ứng. Nhiệt động học hoá học phân tích các yếu tố xác định điểm cân bằng của phản ứng. Hằng số cân bằng K có thể suy ra từ lý thuyết nhiệt động học. K phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng, nhiệt độ và áp suất.

Ở nhiệt độ và áp suất hằng định, **năng lượng tự do Gibb** biểu diễn theo công thức

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Trong đó:

– T là nhiệt độ Kelvin; ΔG: là biến thiên về năng lượng tự do Gibb

– ΔH: là biến thiên enthalpy; ΔS: là biến thiên entropy

Biến thiên năng lượng ΔG liên quan đến hằng số cân bằng K của phản ứng hoá học

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

4.3. Ứng dụng của hằng số cân bằng K

Hằng số K cho biết về chiều mức độ hoàn toàn của phản ứng. Nếu K lớn rất nhiều hơn 1 (K>>1) thì phản ứng sẽ chiếm ưu thế tạo ra C và D; K càng lớn, phản ứng theo chiều thuận càng hoàn toàn.

Nếu K nhỏ rất nhiều so với 1 (K< 0,1) thì phản ứng không hoàn toàn, K quá nhỏ thì phản ứng tạo C và D hầu như không xảy ra.

Vì K là một hằng số do đó nếu thay đổi một thừa số [A] hoặc [B] hoặc [C] hoặc [D] thì sẽ kéo theo sự thay đổi một hay nhiều thừa số khác. Như vậy, muốn quyết định chiều của phản ứng ta có thể thay đổi nồng độ của các chất.

Khi biết hằng số cân bằng hoá học K, ta có thể tính toán:

– Nồng độ cân bằng của các ion chất điện ly yếu, nếu biết nồng độ ban đầu của chúng.

– Nồng độ cân bằng của của các chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm tạo thành của các phản ứng hoá học.

– Nồng độ cân bằng các ion hydro, hydroxyd, độ điện ly của chất điện ly trong các dung dịch nước của các acid hoặc bazơ yếu, các muối thuỷ phân, dung dịch đệm...

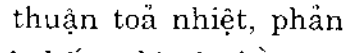
– Nồng độ cân bằng của các cation, anion và độ tan của chất điện ly ít tan trong nước.

5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Theo nguyên lý Le Chatelier "Khi tác động lên một hệ thì bản thân hệ sẽ tự điều chỉnh để hạn chế ảnh hưởng của tác động đó". Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hằng số cân bằng của phản ứng.

5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Xét phản ứng thuận nghịch sau đây:



$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3 \qquad (2.12)$$

Phản ứng thuận toả nhiệt, phản ứng nghịch thu nhiệt. Do đó, nếu ta tăng nhiệt độ của hệ thống thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo hướng làm giảm nhiệt độ tức là chuyển về phía phản ứng nghịch, và nếu giảm nhiệt độ của hệ thống thì phản ứng sẽ xảy ra theo chiều thuận.

5.2. Ảnh hưởng của áp suất

Sự tăng hay giảm áp suất riêng phần của chất khí cũng tương tự như sự thay đổi nồng độ. Xét phản ứng ở thể khí:

$$H_2 + Cl_2 \leftrightarrows 2HCl$$

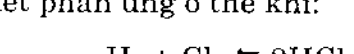
Số phân tử khí ở hai vế bằng nhau do đó khi thay đổi về áp suất sẽ không làm thay đổi trạng thái cân bằng. Nhưng đối với phản ứng tổng hợp NH_3 (phương trình 2.12) ở trên thì hỗn hợp sẽ giảm thể tích, do đó khi tăng áp suất thì hệ thống cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều thuận.

Vì nồng độ của các các chất khí tuỳ thuộc áp suất riêng phần của chúng và không phụ thuộc vào tổng áp suất của hệ thống, do đó khi thêm hay bỏ một lượng khí trơ sẽ không làm thay đổi cân bằng phản ứng của chất khí đó.

5.3. Ảnh hưởng của dung môi

Hầu hết phản ứng có sự tham gia của chất phản ứng và sản phẩm ở dạng phân tán trong dung môi. Nếu lượng dung môi thay đổi thì nồng độ của tất cả các chất phản ứng và sản phẩm sẽ thay đổi.

Thí dụ: phản ứng tạo phức Bạc–amoniac trong nước:



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

Hằng số cân bằng của phản ứng này là

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \quad (2.13)$$

Nếu một phần của phản ứng này được pha loãng với đồng thể tích nước, nồng độ của các chất trong phương trình (2.13) đều giảm một nửa. Do đó hệ số phản ứng sẽ là

$$Q = \frac{(0,5)[Ag(NH_3)_2^+]}{(0,5)[Ag^+](0,5)[NH_3]^2}$$

Hoặc có thể viết là

$$Q = \left(\frac{0,5}{(0,5)^3}\right)\left(\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{Ag^+[NH_3]^2}\right) = 4 \times \beta_2$$

Vì Q lớn hơn β_2, cân bằng phải được tái lập bằng cách dịch chuyển sang trái và làm giảm nồng độ của $Ag(NH_3)_2^+$. Hơn nữa, vị trí cân bằng mới sẽ hướng về phía có số chất tan nhiều nhất. Nếu dung dịch $Ag(NH_3)_2^+$ được cô đậm đặc, bằng cách làm bay hơi thì cân bằng được tái lập theo hướng ngược lại. Kết luận tổng quát này có thể áp dụng với bất kỳ phản ứng nào, bất kể ở pha rắn, lỏng hay khí. Việc gia tăng thể tích luôn làm phản ứng diễn ra ưu tiên theo hướng có số phần tử nhiều nhất và sự giảm thể tích thì thúc đẩy phản ứng theo hướng có ít phần tử nhất. Nếu số phần tử ở cả hai vế phương trình là như nhau cân bằng của phản ứng không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi thể tích.

5.4. Ảnh hưởng của nồng độ các chất tham gia phản ứng và sản phẩm tạo thành

– Hệ thống cân bằng của phản ứng bị phá vỡ trực tiếp

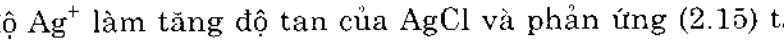
Với phản ứng phân ly của acid acetic, (phương trình 2.11)

Ở một nhiệt độ hằng định, các dung dịch khác nhau của acid acetic sẽ có các giá trị khác nhau cho nồng độ H_3O^+, acetat, và acid acetic, nhưng luôn có cùng giá trị K_a. Tại thời điểm cân bằng nếu thêm vào dung dịch natri acetat, nồng độ acetat tăng lên, có khả năng làm tăng giá trị của K_a. Tuy nhiên, vì giá trị K_a giữ nguyên không đổi, do đó nồng độ của cả ba phần tử trong phương trình (2.11) phải thay đổi để phục hồi K_a về giá trị nguyên thuỷ của nó. Trong trường hợp này, cân bằng được tái lập bằng phản ứng một phần của acetat và H_3O^+ để tạo thêm acid acetic.

Như vậy, hệ thống cân bằng của phản ứng sẽ bị phá vỡ khi thay đổi nồng độ của chất tham gia phản ứng hay sản phẩm tạo thành.

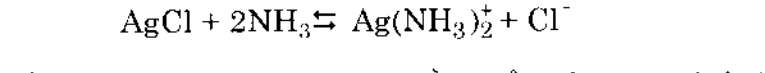
– Hệ thống cũng có thể phá vỡ một cách gián tiếp

Thí dụ sự phân ly của AgCl



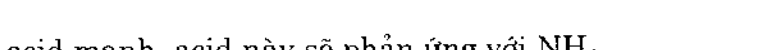
$$AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^- \quad (2.14)$$

Ảnh hưởng trên độ tan của AgCl bằng cách thêm $AgNO_3$ thì rõ ràng, nếu thêm vào một chất có thể tạo phức bền và tan được với Ag^+ như amoniac thì sẽ xảy ra phản ứng sau:



$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ \quad (2.15)$$

Thêm amoniac làm giảm nồng độ Ag^+ dưới dạng ion phức $Ag(NH_3)_2^+$. Và sự giảm nồng độ Ag^+ làm tăng độ tan của AgCl và phản ứng (2.15) tái lập điểm cân bằng. Từ các phản ứng (2.14) và (2.15) sẽ làm rõ tác động của amoniac trên độ tan của AgCl và amoniac cũng là một chất tham gia phản ứng.

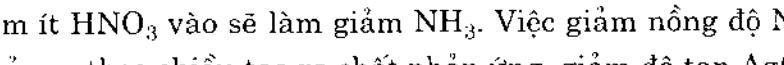


$$AgCl + 2NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \quad (2.16)$$

Thí dụ: Nếu thêm HNO_3 vào thì cân bằng của phương trình (2.16) sẽ thay đổi như thế nào?

Giải:

HNO_3 là acid mạnh, acid này sẽ phản ứng với NH_3



$$HNO_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NO_3$$

Khi thêm ít HNO_3 vào sẽ làm giảm NH_3. Việc giảm nồng độ NH_3 sẽ làm phản ứng (2.16) xảy ra theo chiều tạo ra chất phản ứng, giảm độ tan AgCl.

6. BÀI TẬP VỀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

6.2. Xử lý các hằng số cân bằng

Để thuận tiện cho việc tính toán các hằng số cân bằng người ta có thể xử lý các hằng số cân bằng theo các cách sau đây:

– Từ phản ứng đã cho nếu ta đảo ngược phản ứng thì hằng số cân bằng của phản ứng mới sẽ là nghịch đảo của phản ứng đầu. Thí dụ, hằng số cân bằng cho phản ứng

$$A + 2B \leftrightarrows AB_2 \; ; \; K_1 = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Là nghịch đảo của phản ứng

$$AB_2 \leftrightarrows A + 2B\ ;\ K_2 = \frac{1}{K_1} = \frac{[A][B]^2}{[AB_2]}$$

– Nếu cộng hai phản ứng với nhau để tạo ra phản ứng mới thì hằng số cân bằng của phản ứng mới là tích số của hằng số cân bằng của các phản ứng ban đầu.

$$A + C \leftrightarrows AC\ ; \qquad K_1 = \frac{[AC]}{[A][C]}$$

$$AC + C \leftrightarrows AC_2\ ; \qquad K_2 = \frac{[AC_2]}{[AC][C]}$$

$$A + 2C \leftrightarrows AC_2\ ; \qquad K_3 = K_1K_2 = \frac{[AC]}{[A][C]} \times \frac{[AC_2]}{[AC][C]} = \frac{[AC_2]}{[A][C]^2}$$

6.2. Bài tập về tính áp suất cân bằng riêng phần

Hằng số cân bằng K_P đối với phản ứng sau $PCl_5(k) \leftrightarrows PCl_3(k) + Cl_2(k)$

là 1,05 ở 250 độ C. Nếu áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng của PCl_5 và PCl_3 lần lượt là 0, 875 atm và 0,463 atm thì áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng của Cl_2 ở 250 độ C là bao nhiêu?

Giải: trước tiên tính K_P

$$K_p = \frac{P_{PCl_3}P_{PCl_2}}{P_{PCl_5}} \Rightarrow 1{,}05 = \frac{(0{,}463)(P_{Cl_2})}{(0{,}875)}$$

$$P_{Cl_2} = \frac{(1{,}05)(0{,}875)}{(0{,}463)} = 1{,}98 \text{ atm}$$

6.3. Bài tập về chuyển đổi K_C thành K_P

K_C : hằng số cân bằng theo nồng độ.

K_P : hằng số cân bằng theo áp suất từng phần của khí .

Chú ý: theo phương trình: aA (k) $\leftrightarrows$ bB (k) thì $K_C = \frac{[B]^b}{[A]^a}$ và $K_P = \frac{[P_B^b]}{[P_A^a]}$

Theo phản ứng N_2 (k) + $3H_2$(k) $\leftrightarrows$ $2NH_3$(k)

Giá trị của $K_P = 4{,}3.10^{-4}$ ở 375 độ C. Hãy tính K_C.

Giải $K_C = \dfrac{K_P}{(0,0821T)^{\Delta n}}$

vì T^0 = 293 Kelvin và Δn = số mol sản phẩm khí – số mol chất khí tham gia.

Nên ta có T^0 = 648 Kelvin và $\Delta n = 2 - 4 = -2$

$$K_C = \frac{4,3.10^{-4}}{(0,0821.648)^{-2}} = 1,2$$

6.4. Bài tập về dự đoán chiều của phản ứng

Một phản ứng đã cho ở lúc bắt đầu có 0,249 mol khí N_2; $3,21.10^{-2}$ mol khí H_2 và $6,42.10^{-4}$ mol NH_3 trong một bình chứa 3,5 lít ở 375 độ C. Nếu hằng số cân bằng K_C đối với phản ứng N_2 (k) +3 H_2 (k) $\leftrightarrows$ $2NH_3$ (k) có giá trị là 1,2 ở nhiệt độ này thì:

a) Hãy giải thích là hệ thống này có cân bằng hay không?

b) Nếu không thì phản ứng sẽ có khuynh hướng di chuyển theo chiều nào?

Các bước tiến hành

Gọi Q_C (Quotient réactionnel) là đại lượng thu được khi sử dụng các nồng độ ban đầu trong biểu thức hằng số cân bằng. Để xác định chiều phản ứng thì so sánh Q_C và K_C. Có 3 trường hợp xảy ra:

– $Q_C > K_C$: Tỷ số giữa các nồng độ ban đầu của sản phẩm và chất tham gia quá lớn. Để đạt được cân bằng, một lượng nào đó của sản phẩm phải chuyển thành chất tham gia. Phản ứng di chuyển theo chiều trái.

– $Q_C > K_C$: Phản ứng đang ở thời điểm cân bằng .

– $Q_C < K_C$: Tỷ số giữa các nồng độ ban đầu của sản phẩm và chất tham gia quá nhỏ. Để đạt được cân bằng, một lượng nào đó của chất tham gia phải chuyển thành sản phẩm. Phản ứng di chuyển theo chiều phải.

Nếu trường hợp hằng số sử dụng là K_P thì tính Q_P.

Giải

$$N_2 (k) + 3H_2(k) \leftrightarrows 2NH_3(k)$$

$$[N_2]_0 = \frac{0,249\text{mol}}{3,50\text{L}} = 0,0711\ M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3,21\times10^{-2}\text{mol}}{3,50\text{L}} = 9,17.10^{-3}\ M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6,42 \times 10^{-4}\,mol}{3,50L} = 1,83 \times 10^{-4}\,M$$

$$\frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{\left(1,83 \times 10^{-4}\right)^2}{(0,0711)\left(9,17 \times 10^{-3}\right)^3} = 0,611 = Q_C$$

– $Q_C < K_C$ Hệ không cân bằng và phản ứng di chuyển theo chiều phải.

6.5. Bài tập về tính hằng số cân bằng

Một hệ gồm một cặp đồng phân hình học trong một dung môi hữu cơ mà hằng số cân bằng K_C = 24,0 ở 200 độ C

Cis – stilben ⇆ Trans – stilben

Giả dụ rằng lúc đầu chỉ có Cis – stilben có mặt và nồng độ là 0,850 mol/l. Hãy tính nồng độ của 2 đồng phân này ở thời điểm cân bằng.

Các bước tiến hành:

Bước 1: Diễn tả nồng độ cân bằng của tất cả các chất theo nồng độ ban đầu và chỉ bằng một ẩn số.

Bước 2: Diễn tả hằng số cân bằng theo nồng độ cân bằng. Giá trị của hằng số cân bằng biết được sẽ dùng để giải phương trình theo x.

Bước 3: Sau khi xác định giá trị x, tính nồng độ cân bằng của tất cả các chất

	Cis – stilben	⇆	Trans – stilben
Nồng độ ban đầu (M)	0,850		0
Thay đổi về nồng độ (M)	–x		+x
Nồng độ cân bằng	0,850 –x		x

Thay đổi (+) chứng tỏ sự tăng lên và thay đổi (–) chứng tỏ sự giảm nồng độ. Tiếp đến là viết biểu thức hằng số cân bằng theo nồng độ cân bằng:

$$K_C = \frac{[\text{Trans – stilben}]}{[\text{Cis – stilben}]}$$

$$24,0 = \frac{x}{0,850 - x}$$

$$x = 0,816\,M$$

Đáp số: a) [Cis – stilben] = 0,034M; b) [Trans – stilben] = 0,816M

6.6. Bài tập về tính độ tan của một chất trong nước

Khi một hợp chất không tan như $Pb(IO_3)_2$ được cho vào dung dịch, một phần chất rắn sẽ tan ra. Cân bằng đạt được khi nồng độ Pb^{2+} và IO_3^- đủ để thỏa mãn độ tan sản phẩm đối với $Pb(IO_3)_2$. Ở điểm cân bằng, dung dịch bị bão hòa bởi $Pb(IO_3)_2$. Làm thế nào để xác định được nồng độ của Pb^{2+} và IO_3^- và độ tan của $Pb(IO_3)_2$ trong dung dịch bão hòa khi cho $Pb(IO_3)_2$ vào nước cất.

Để tiến hành giải bài toán này ta viết phản ứng cân bằng:

$$Pb(IO_3)_2 \leftrightarrows Pb^{2+} + 2IO_3^- \quad (2.17)$$

Và hằng số cân bằng của nó

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = 2,5 \times 10^{-13} \quad (2.18)$$

Khi cân bằng được thiết lập, hai ion IO_3^- được tạo ra tương ứng với mỗi ion Pb^{2+}. Nếu chúng ta giả định nồng độ mol của Pb^{2+} ở điểm cân bằng là x thì nồng độ của IO_3^- là 2x.

	PbI_2	$\leftrightarrows$	Pb^{2+}	+	$2IO_3^-$
Nồng độ ban đầu	Chất rắn		0		0
Thay đổi về nồng độ	Chất rắn		+x		+2x
Nồng độ cân bằng	Chất rắn		0 + x = x		0 + 2x = 2x

Thế nồng độ cân bằng vào phương trình (2.18)

$$(x)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

$$4x^3 = 2,5 \times 10^{-13}$$

$$x = 3,97 \times 10^{-5}$$

Do đó nồng độ cân bằng của Pb^{2+} và IO_3^- là

$$[Pb^{2+}] = x = 4,0 \times 10^{-5}\ M$$

$$[I^-] = 2x = 7,9 \times 10^{-5}\ M$$

Vì một mol $Pb(IO_3)_2$ chứa một mol Pb^{2+}, độ tan của $Pb(IO_3)_2$ bằng nồng độ của Pb^{2+}; theo đó độ tan của $Pb(IO_3)_2$ là $4,0 \times 10^5$ M.

6.7. Bài tập tính độ tan của một chất trong dung dịch có ion cùng tên

Trường hợp trên là tính toán độ tan của $Pb(IO_3)_2$ trực tiếp trong nước cất và chất rắn là nguồn duy nhất cung cấp Pb^{2+} và IO_3^- cho dung dịch. Độ tan của $Pb(IO_3)_2$ sẽ bị ảnh hưởng như thế nào nếu chúng ta thêm nó vào dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,1M?

Thiết lập bảng theo dõi nồng độ của Pb^{2+} và IO_3^- trong hệ thống.

	PbI_2	$\leftrightarrows$	Pb^{2+}	+	$2IO_3^-$
Nồng độ ban đầu	Chất rắn		0,10		0
Thay đổi về nồng độ	Chất rắn		+x		+2x
Nồng độ cân bằng	Chất rắn		0,10 + x		0 + 2x = 2x

Thế nồng độ cân bằng vào biểu thức độ tan sản phẩm của phương trình (2.18)

$$(0,10 + x)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13} \qquad (2.19)$$

hay

$$4x^3 + 0,40x^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

Chúng ta sẽ vận dụng hiểu biết về hoá học để đơn giản hoá phương trình. Từ nguyên lý Le Chatelier, đoán rằng nồng độ Pb^{2+} lớn ban đầu sẽ làm giảm độ tan của $Pb(IO_3)_2$. Trong trường hợp này có thể suy đoán nồng độ cân bằng của Pb^{2+} sẽ rất gần với nồng độ ban đầu của nó; theo đó sự ước tính sau đây về nồng độ cân bằng của Pb^{2+} là hợp lý

$$[Pb^{2+}] = 0,10 + x \approx 0,10\ M$$

thế vào phương trình (2.19)

$$(0,10)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13} \Rightarrow 0,4x^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

và giải thu được x là

$$x = 7,91 \times 10^{-7}$$

Trước khi chấp nhận nghiệm này, hãy kiểm tra để xem sự ước lượng có hợp lý không. Trong trường hợp này ước lượng 0,1 + x = 0,1 dường như hợp lý vì sự khác nhau giữa hai giá trị có thể bỏ qua. Do đó nồng độ cân bằng của Pb^{2+} và IO_3^- là

$$[Pb^{2+}] = 0,10 + x \approx 0,10\ M$$

$$[I^-] = 2x = 1,6 \times 10^{-6}$$

Độ tan của $Pb(IO_3)_2$ bằng sự bổ sung của Pb^{2+} trong dung dịch hay $7,9 \times 10^{-7}$ mol/l. Đúng như suy đoán, độ tan của $Pb(IO_3)_2$ bị giảm trong dung dịch có chứa một trong những ion của nó. Điều này được gọi là hiệu ứng ion chung.

7. KẾT LUẬN

Chương này đã trình bày các loại phản ứng, khái niệm về sự cân bằng hoá học, hằng số cân bằng, hoạt độ, nồng độ để mở rộng hiểu biết về cân bằng hoá học. Từ chương này học viên sẽ có thể hiểu một cách tổng quát cân bằng hoá học của các phương pháp sử dụng trong hoá học phân tích để vận dụng trong tính toán.

TỪ KHOÁ

Phản ứng hoá học	Nồng độ
Cân bằng hoá học	Hệ số hoạt độ
Hằng số cân bằng	Hằng số phân ly
Hoạt độ	Hằng số bền

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Nêu định nghĩa phản ứng hoá học và trình bày các loại phản ứng hoá học?
2. Thế nào là cân bằng hoá học? Cân bằng vật lý? Nêu thí dụ cụ thể và giải thích.
3. Tại sao người ta cho rằng cân bằng hoá học là cân bằng động?
4. Nồng độ là gì? Hoạt độ là gì? Trong trường hợp nào 2 đại lượng này giống nhau?
5. Nêu ý nghĩa của hệ số hoạt độ.
6. Trình bày các công thức tính hằng số cân bằng theo hoạt độ, theo nồng độ.
7. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến hệ thống cân bằng hoá học.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Phản ứng thuận nghịch:

a. có thể xảy ra ở thể khí hoặc lỏng

b. có thể xảy ra ở thể rắn hoặc lỏng

c. ở nhiệt độ, áp suất nhất định thì thành phần hỗn hợp ở trạng thái cân bằng là không đổi

d. chỉ a và c đúng

e. cả ba câu đều đúng

2. Cách thông thường biểu diễn năng lượng tự do của phản ứng bằng hàm số

a. năng lượng tự do Gibb

b. biến thiên enthalpy

c. biến thiên entropy

d. T student

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hằng số cân bằng của phản ứng là:

a. nồng độ các chất tham gia phản ứng.

b. nhiệt độ, áp suất.

c. dung môi.

d. nồng độ của sản phẩm tạo thành.

e. tất cả đều đúng

4. Để xử lý các hằng số cân bằng ta có thể làm theo các cách:

a. đảo ngược phản ứng thì hằng số cân bằng của phản ứng mới sẽ là nghịch đảo của phản ứng đầu.

b. cộng hai phản ứng với nhau để tạo ra phản ứng mới thì hằng số cân bằng của phản ứng mới là tích số của hằng số cân bằng của các phản ứng ban đầu.

c. Nhân hai phản ứng với nhau thì hằng số cân bằng mới sẽ là tổng của các hằng số cân bằng ban đầu.

d. a và b

5. Cân bằng hoá học là trạng thái..... mà trong đó chất tham gia phản ứng và sản phẩm chuyển đổi liên tục cho nhau. Tốc độ mất đi và xuất hiện của chúng bằng nhau.

a. động

b. đứng yên

c. tĩnh

d. khí

e. lỏng

BÀI TẬP

Nếu hằng số cân bằng K_C đối với phản ứng $2NO(k) + Cl_2(k) \leftrightarrows 2NOCl(k)$ có giá trị là $6,5 \times 10^{4}$ ở 35°C. Giả sử người ta trộn $2,0 \times 10^{-2}$ mol của NO; $8,3 \times 10^{-3}$ mol của Cl_2 và 6,8 mol NOCl trong một bình cầu 2 lít thì phản ứng đạt đến cân bằng di chuyển theo chiều nào?

Chương 3

SỬ DỤNG THỐNG KÊ TRONG PHÂN TÍCH SỐ LIỆU

MỤC TIÊU

– Trình bày được khái niệm về sai số, các đại lượng đặc trưng của toán thống kê.

– Ứng dụng toán thống kê để xử lý các kết quả thu được từ thực nghiệm.

– Trình bày kết quả phân tích đảm bảo được mức độ chính xác theo yêu cầu.

NỘI DUNG

1. MỞ ĐẦU

Khi tiến hành phép phân tích với một mẫu bất kỳ, qua đó bao giờ chúng ta cũng có được các kết quả (số liệu) từ thực nghiệm. Câu hỏi được đặt ra là: số liệu thu được có gần với giá trị thực có của mẫu không? Quá trình phân tích có mắc phải sai số không? Giá trị thực nằm ở khoảng nào của các số liệu thực nghiệm? v.v...

Sai số trong phân tích là không thể tránh khỏi, tuy nhiên trong quá trình phân tích cần khống chế sai số ở mức thấp nhất có thể, có nghĩa là kết quả thu được khi tiến hành một phép phân tích luôn luôn mắc phải sai số. Giá trị thực của mẫu đo là đại lượng không thể xác định, nhưng nếu xác định được các sai số trong quá trình phân tích thì có thể ước lượng giá trị thực nằm trong khoảng nào của giá trị thực nghiệm. Vì vậy việc xử lí kết quả sau quá trình phân tích là luôn luôn cần thực hiện, qua đó đánh giá kết quả thu được đúng và chính xác đến mức độ nào. Thông thường cần tiến hành phân tích nhiều lần và áp dụng toán thống kê để đánh giá độ tin cậy của số liệu với mức độ xác suất được ấn định trước.

2. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG TRONG THỐNG KÊ

2.1. Giá trị trung bình (X_{tb})

$$X_{tb} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (3.1)$$

Trong đó: n: là tổng số lần đo; i : giá trị đo được thứ i (i = 1, 2, 3, ... , n)

Thí dụ 1: hàm lượng của dung dịch $KMnO_4$ được xác định sau 7 lần chuẩn độ:

3,080; 3,094; 3,107; 3,056; 3,112; 3,174; 3,198 (g/l)

$$X_{tb} = \frac{21,821}{7} = 3,117 \text{ (g/l)}$$

2.2. Phương sai S^2 (VARIANCE)

Mỗi lần đo chúng ta sẽ được 1 giá trị x_i và giá trị này có thể nhỏ hơn hay lớn hơn so với giá trị trung bình X_{tb}. Hiệu của hai giá trị này có thể là một số âm hay dương và khi tổng các hiệu lại có thể bằng số không. Nếu giá trị tuyệt đối của hiệu càng lớn thì số bình phương sẽ càng lớn và càng cho thấy lệch càng nhiều. Do vậy đại lượng phương sai được đề cập

Công thức:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - X_{tb})^2}{(n-1)} \qquad (3.2)$$

2.3. Độ lệch chuẩn (sd: standard deviation)

Độ lệch chuẩn là đại lượng cho biết mức độ dao động giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình X_{tb}. Đây là đại lượng đặc trưng cho độ phân tán của số liệu (x_i) và thể hiện mức độ của sai số ngẫu nhiên.

Công thức tính:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - X_{tb})^2}{n-1}} \quad \text{hoặc } SD = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \left(\sum X_i\right)^2 / n}{n-1}} \qquad (3.3)$$

SD: độ lệch chuẩn; n: số lần thực nghiệm; (n – 1) được gọi là bậc tự do.

2.4. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD: relative standard deviation)

Độ lệch chuẩn tương đối là tỉ số giữa độ lệch chuẩn so với giá trị trung bình. RSD thể hiện giá trị lệch rõ hơn SD vì được so sánh với giá trị trung bình X_{tb}.

Công thức tính:

$$RSD = \frac{SD}{X_{tb}} \tag{3.4}$$

RSD có thể được tính bằng tỉ lệ phần trăm RSD% hay còn gọi là hệ số biến thiên CV (Coefficient of Variation):

$$CV = \frac{SD}{X_{tb}} 100\% \tag{3.5}$$

Như vậy, ta có thể tính CV dựa trên độ lệch chuẩn và ngược lại.

Thí dụ: theo thí dụ 1, $n = 7$, $X_{tb} = 3,117$

$$(3,080 - 3,117)^2 = (-0,037)^2 = 0,00137$$

$$(3,198 - 3,117)^2 = (+0,081)^2 = 0,00656$$

$$0,00137 + 0,00053 + 0,00010 + 0,00372 + 0,00003 + 0,00325 + 0,00656 = 0,01556$$

$$SD = \sqrt{\frac{0,01556}{7-1}} = 0,051 \qquad RSD = \frac{0,051}{3,117} = 0,016$$

$$RSD\% = CV = \frac{0,051}{3,117} \times 100\% = 1,6\%$$

2.5 Giới hạn tin cậy và khoảng tin cậy

Số lần đo n càng lớn thì giá trị X_{tb} càng gần với giá trị thực M, nhưng trong thực tế ta chỉ thực hiện n lần đo và trong thống kê thì xác suất bắt gặp thường ấn định trước là 95%, nên giá trị X_{tb} sẽ nằm trong giới hạn có thể chấp nhận được gọi là giới hạn tin cậy.

- ***Giới hạn tin cậy e*** (Confidence Limit). Hay nói cách khác *e* là giới hạn hai bên của X_{tb} có chứa giá trị M ở mức tin cậy 95%.

e được tính theo công thức: $e = \pm \frac{tSD}{\sqrt{n}}$ (3.6)

Trong đó t được tra từ bảng Student (3.1). Giá trị t phụ thuộc vào số bậc tự do $k = n - 1$ và vào mức xác suất được ấn định P. Số lần thực nghiệm càng nhỏ, xác suất P càng lớn thì giá trị t càng cao.

Bảng 3.1. **Bảng giá trị của chuẩn Student t**

Độ tự do	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Như vậy giá trị X_{tb} còn cách giá trị thực M một giới hạn ± *e* hay còn gọi là ***khoảng tin cậy*** (Confidence Intervals):

$$\mu = X_{tb} \pm \frac{tSD}{\sqrt{n}} \qquad (3.7)$$

$$X_{tb} - \frac{tSD}{\sqrt{n}} \langle M \langle X_{tb} + \frac{tSD}{\sqrt{n}}$$

Thí dụ: với thí dụ 1, giá trị *e* được tính:

$$e = \pm\frac{t \times SD}{\sqrt{n}} = \pm\frac{2,45 \times 0,05}{\sqrt{7}} = 0,047 \; ; \; e = \pm\, 0,047$$

Ứng với P = 0,95 và n = 7 thì t_{lt} = 2,45 nên hàm lượng $KMnO_4$ nằm trong khoảng 3,117 ± 0,047 (g/l) tức giá trị thực M nằm trong giới hạn 3,070 ÷ 3,164 (g/l).

3. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH

Với một mẫu có giá trị thực là M, vì các nguyên nhân khác nhau ta không thể xác định đúng giá trị M đó mà chỉ xác định được giá trị trung bình giữa các lần đo lặp lại. Thuật ngữ ***sai số*** được dùng để diễn tả mức độ sai lệch của phép đo, nó thể hiện độ lệch giữa các giá trị thực nghiệm x_i với nhau, với giá trị trung bình và với giá trị thực của mẫu. Trong phân tích ta chỉ cố gắng thực hiện sao cho sai số là nhỏ nhất, các giá trị thu được từ thực nghiệm nằm trong khoảng chấp nhận chứ *không thể loại trừ* được hoàn toàn sai số.

Khi trình bày về kết quả bằng số liệu, các tài liệu có thể đề cập đến 2 loại là sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

3.1. Sai số tuyệt đối ε

Với M là giá trị thực của mẫu thử cần xác định, x_i là giá trị đo được từ thực nghiệm:

Giá trị X_{tb} thường khác với giá trị thực M của mẫu đo. Khi $n \to \infty$ thì $X_{tb} \to M$.

Sai số tuyệt đối là hiệu giữa giá trị trung bình X_{tb} và giá trị thực M. Thông thường không thể xác định được giá trị thực mà chỉ chấp nhận giá trị đáng tin cậy nhất trong dãy số liệu đó là X_{tb} hay một cách gần đúng là hiệu của giá trị đo được và X_{tb}.

M: giá trị thực của mẫu đo ε: sai số tuyệt đối

Công thức tính sai số tuyệt đối: $\varepsilon = X_{tb} - M$ hay $\varepsilon = x_i - X_{tb}$ (3.8)

Sai số tuyệt đối có thể là số âm cũng có thể là số dương.

3.2. Sai số tương đối S

Sai số tương đối S là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực M hoặc giá trị trung bình X_{tb}. Thông thường sai số tương đối được biểu thị dưới dạng phần trăm.

Công thức tính: $S = \frac{\varepsilon}{M}100\%$ hoặc $S = \frac{\varepsilon}{X_{tb}}100\%$ (3.9)

Thí dụ: hàm lượng thực của Paracetamol trong viên nén là 500,2 mg; Codein là 30 mg. Sau khi tiến hành xác định theo phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao cho thấy hàm lượng Paracetamol là 500,9 mg và Codein là 30,7 mg.

- Sai số tuyệt đối khi xác định hai hoạt chất trên là như nhau: + 0,7 mg.

Sai số tương đối thì khác nhau:

Với Paracetamol: $S = \frac{+0,7}{500,2}100\% = 0,14\%$, với Codein $S = \frac{+0,7}{30}100\% = 2,28\%$

Như vậy *sai số tương đối thể hiện rõ hơn độ đúng* của phương pháp, với thí dụ trên cho thấy phương pháp này xác định hàm lượng Paracetamol đúng hơn hàm lượng của Codein phosphat.

Khi trình bày về nguyên nhân dẫn đến các kết quả thu được trong quá trình thực nghiệm bị lệch nhau. Các tài liệu thường đề cập đến 3 loại sai số: sai số ngẫu nhiên, sai số hệ thống, sai số thô.

3.3. Sai số ngẫu nhiên (random error)

Sai số ngẫu nhiên hay còn gọi là sai số không xác định là sai số gây nên bởi những nguyên nhân không xác định được, không biết trước, không cố định, thay đổi không theo quy luật nên không thể hiệu chỉnh hay loại trừ mà chỉ có thể hạn chế bằng cách tăng số lần phân tích và thao tác một cách cẩn thận, đồng thời đánh giá các số liệu thực nghiệm bằng toán học thống kê.

3.4. Sai số hệ thống (systematic error)

Sai số hệ thống hay còn gọi là sai số xác định là sai số biết rõ nguyên nhân và có thể hiệu chỉnh được. Sai số này thường do các nguyên nhân sau:

- Sai số do mẫu đo: gây ra khi mẫu phân tích không đại diện. Việc lấy mẫu là tập hợp các thao tác nhằm lấy một lượng mẫu đại diện đủ để tiến hành phân tích, đồng thời việc lấy mẫu cần tuân theo các thủ tục quy định.

- Sai số do dụng cụ: dù ít hay nhiều thì tất cả các dụng cụ đo lường luôn có sai số hệ thống. Sai số này là do quá trình chế tạo và chuẩn hoá dụng cụ v.v...

Thí dụ: - Các dụng cụ đo lường thông thường như pipet chính xác, buret, bình định mức là các dụng cụ dùng để lấy thể tích chính xác nhưng do trong quá trình chế tạo hoặc sử dụng không đúng quy định có thể gây ra một sai số: thể tích của một buret 25 ml có sai số là ±0,03 ml có nghĩa là thể tích thật sự của buret là nằm trong khoảng [24,97 – 25,03] ml; bình định mức có thể tích là 100ml nhưng nếu thực tế chỉ có 99,90 ml thì sai số là 99,90 – 100,00 = – 0,10 ml.

Sai số dụng cụ thường dễ phát hiện và hiệu chỉnh được bằng cách định kỳ chuẩn hoá các dụng cụ trong phòng thí nghiệm.

- Sai số do phương pháp đo: phương pháp đo lường cũng gây ra sai số hệ thống. Vì vậy, khi áp dụng một phương pháp mới để phân tích luôn luôn phải xây dựng và thẩm định quy trình để chứng minh một cách khoa học rằng sai số của

phương pháp là rất thấp và có thể chấp nhận được. Sai số do phương pháp thường khó phát hiện và là nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống. Thông thường để phát hiện sai số phương pháp có thể tiến hành theo các cách sau:

- Thực hiện song song mẫu trắng để loại các đáp ứng gây ra do các chất không cần phân tích.

- Phân tích mẫu chuẩn để kiểm tra độ đúng của phương pháp.

- Phân tích cùng một mẫu nhưng bằng phương pháp dự kiến và thực hiện song song với ít nhất một phương pháp khác và so sánh hai kết quả.

- Sai số do người làm công tác phân tích: người làm công tác phân tích đòi hỏi phải có kỹ năng nghề nghiệp và kinh nghiệm phân tích. Sai số do từng cá nhân là điều không tránh khỏi, mỗi cá nhân có một khả năng riêng về quan sát sự thay đổi màu của dung dịch; quan sát điểm tương đương trong chuẩn độ; đọc vị trí mực nước giữa hai vạch; đọc tín hiệu đo được từ máy móc; hoặc do cẩu thả; do định kiến... đều dẫn đến sai số.

Sai số do cá nhân có thể khắc phục được khi thao tác đúng theo quy định và nhiều kiểm nghiệm viên thực hiện trên cùng một mẫu thử.

XÁC ĐỊNH SAI SỐ HỆ THỐNG

Bằng cách xác định mẫu chuẩn đã biết hàm lượng, giá trị M coi như biết trước, X_{tb} thu được từ thực nghiệm. Để so sánh sự khác biệt giữa giá trị M và X_{tb} (trong trường hợp thẩm định phương pháp mới) thường sử dụng thống kê tính giá trị t_{tn} rồi so sánh với t_{lt} theo bảng (3.1) căn cứ vào bậc tự do (n – 1) và xác xuất P (95%).

Nếu $t_{tn} < t_{lt}$, kết luận không tìm thấy sai số hệ thống

Nếu $t_{tn} > t_{lt}$, kết luận phương pháp có sai số hệ thống

$$t_{tn} = \frac{|Xtb - M|}{SD}\sqrt{n} \qquad (3.10)$$

Thí dụ: giả sử mẫu thử $KMnO_4$ trong *thí dụ 1* có hàm lượng thật M là 3,110 mg. Hãy xét xem phương pháp có sai số hệ thống không?

$$t_{tn} = \frac{|3,117 - 3,110|}{0,051}\sqrt{7} = 0,3786$$

$t_{tn} = 0,3786 < t_{lt} = 2,45$ nên kết luận phương pháp không có sai số hệ thống (P = 95%).

Thí dụ: trước khi phân tích để xác định hàm lượng của Na_2CO_3 có trong mẫu thử, một sinh viên có ý tưởng kiểm tra lại quy trình phân tích xem có sai số hệ thống hay không bằng cách phân tích một mẫu đã biết hàm lượng M = 98,76%. Các kết quả thu được sau 5 lần thực hiện:

98,71(%) 98,59(%) 98,62(%) 98,44(%) 98,58(%)

$$X_{tb} = 98,59 \quad SD = 0,0973 \quad t_{tn} = \frac{|98,59 - 98,76|}{0,0973}\sqrt{5} = 3,91 \quad t_{lt} = 2,78$$

Như vậy $t_{lt} = 2,78 < t_{tn} = 3,91$, kết luận phương pháp có sai số hệ thống (P=95%).

3.5. Sai số thô (gross error)

Ngoài ra còn có sai số thô là sai số khi kết quả giữa các lần đo lặp lại khác hẳn so với các giá trị trung bình hay giá trị thực của mẫu. Sai số thô do nhiều nguyên nhân khác nhau: do đọc kết quả đo sai, lấy nhầm quả cân, v.v... Để phát hiện và loại trừ sai số thô cần phải tiến hành phân tích nhiều lần trên một mẫu đo (n > 6) và loại đi những giá trị bất thường theo những quy tắc nhất định.

Loại trừ sai số thô

Thực tế sau khi tiến hành phân tích thường thu được một dãy các số liệu, đôi khi có một vài số liệu có giá trị khác hẳn: hoặc cao quá hoặc thấp quá, những số liệu này được gọi là sai số thô hay số liệu xấu. Có hai cách để giúp chúng ta kiểm tra xem nên giữ lại hay loại bỏ chúng: dùng chuẩn Dixon và dùng bảng kiểm định T.

3.5.1. Phương pháp dùng chuẩn Dixon (chuẩn Q)

Sử dụng khi n < 10, gồm các bước như sau:

- *Bước 1:* sắp xếp các số liệu theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần: $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$ trong đó x_1 là số liệu nghi ngờ lớn nhất (max) hay nhỏ nhất (min), x_2 là số liệu lân cận của số liệu nghi ngờ.

- *Bước 2:* dùng test Q để tính giá trị Q_{tn}: $$Q_{tn} = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{max} - x_{min}} \quad (3.11)$$

- *Bước 3:* so sánh giá trị Q_{tn} với Q_{lt}: $Q_{lt} > Q_{tn}$ thì x_1 được giữ lại

  $Q_{lt} < Q_{tn}$ thì x_1 bị loại bỏ

Q_{lt} được tra từ bảng (3.2) với số lần đo **n** và xác suất bắt gặp **P** thông thường là 95%.

Bảng 3.2. **Bảng kiểm định Q chuẩn DIXON**

n	P		
	0,1 (90%)	0,05 (95%)	0,01 (99%)
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,498	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Thí dụ: ta có dãy số liệu sau 17,61 16,86 16,93 16,84 16,95 16,91

Bước 1: sắp xếp theo thứ tự **16,84 16,86** 16,91 16,93 **16,95 17,61**; ta thấy số liệu nhỏ nhất là 16,84 (lân cận là 16,86) và số liệu lớn nhất là 17,61 (lân cận là 16,95) thường là hai số liệu đáng nghi ngờ.

Bước 2: tính giá trị Q_{tn} $Q_{tn} = \frac{17,61 - 16,95}{17,61 - 16,84} = 0,86$; $Q_{tn} = \frac{16,84 - 16,86}{17,61 - 16,84} = -0,03$

Bước 3: tra bảng (3.2) với n = 6; P = 0,95

Q_{lt} (= 0,625) < Q_{tn} (= 0,86) nên giá trị 17,61 bị loại bỏ

Q_{lt} (= 0,625) > Q_{tn} (= 0,03) nên giá trị 16,84 được giữ lại

3.5.2. Phương pháp dùng bảng kiểm định T

Sử dụng với n bất kỳ. Sai số thô thường rơi vào các giá trị cực đại hay cực tiểu của dãy số liệu, ta tính T_{tn} theo công thức sau:

$$T_{tn} = \frac{(X_{max} - X_{tb})}{SD} \quad (3.12)$$

$$T_{tn} = \frac{(X_{tb} - X_{min})}{SD} \quad (3.13)$$

Căn cứ vào số lần đo **n** và vào xác suất ấn định trước **P**, tra T_{lt} theo bảng (3.3).

$T_{lt} < T_{tn}$ thì số liệu nghi ngờ là sai số thô bị loại bỏ

$T_{lt} > T_{tn}$ thì số liệu nghi ngờ là sai số thô được giữ lại

Bảng 3.3. **Giá trị t của bảng kiểm định T với P = 95%**

n	T_{lt}	n	T_{lt}
3	1,412	11	2,343
4	1,689	12	2,387
5	1,869	13	2,426
6	1,996	14	2,462
7	2,093	15	2,493
8	2,172	16	2,523
9	2,237	17	2,551
10	2,294	18	2,623

Thí dụ: với dãy số liệu 16,84 16,86 16,91 16,93 16,95 17,61

Với n = 6; X_{tb} = 17,02; SD = 0,292; P = 0,95 ta có T_{lt} = 1,996

Với giá trị 17,61: $T_{tn} = \frac{(17,61 - 17,02)}{0,292} = 2,02$

Với giá trị 16,84: $T_{tn} = \frac{17,02 - 16,84}{0,292} = 0,61$

T_{lt} (= 1,996) < T_{tn} (= 2,02) nên giá trị 17,61 bị loại bỏ.

T_{lt} (= 1,996) > T_{tn} (= 0,61) nên giá trị 16,84 được giữ lại.

4. TÓM TẮT CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH KHI XỬ LÝ SỐ LIỆU

Bước 1: sắp xếp dãy số liệu thu được theo thứ tự tăng hoặc giảm dần.

Bước 2: loại các giá trị không phù hợp, loại sai số thô.

Bước 3: tính giá trị X_{tb}; độ lệch chuẩn SD, RSD%, xét sai số hệ thống.

Bước 4: xác định giới hạn tin cậy e và khoảng tin cậy.

Bước 5: báo cáo kết quả.

Thí dụ: theo số liệu của thí dụ 1, các bước tiến hành như sau:

Bước 1: 3,056; 3,080; 3,094; 3,107; 3,112; 3,174; 3,198 (g/l).

Bước 2: loại sai số thô theo chuẩn Q hoặc T: không loại bỏ giá trị nào.

Bước 3: X_{tb} = 3,117; SD = 0,05; RSD = 1,63%

$$t_{tn} = \frac{|X_{tb} - M|}{SD}\sqrt{n} = 0,3786 < t_{lt} = 2,45$$: không có sai số hệ thống.

Bước 4: ứng với P = 95% và n = 7 → t_{lt} = 2,45 tính $e = \pm 0,047$.

Bước 5: hàm lượng $KMnO_4$ trong khoảng 3,117 ± 0,047 (g/l) với độ tin cậy P = 95%.

5. SO SÁNH CÁC DÃY SỐ LIỆU

Kết quả thu được từ đo lường thực nghiệm thường mắc phải các sai số hoặc ngẫu nhiên hoặc hệ thống. Giá trị trung bình X thường chỉ sát gần với giá trị thực M, giá trị này lại nằm trong khoảng tin cậy nào đó với xác suất bắt gặp mong muốn.

Việc so sánh giữa các dãy số liệu được thực hiện nhờ các bảng chuẩn để xem các dãy số liệu này là đồng nhất hay khác nhau có ý nghĩa giúp cho việc so sánh giữa các phương pháp, giữa các người phân tích và giữa các lô sản xuất.

Các vấn đề thường gặp trong thực nghiệm là :

- Có hai giá trị trung bình X_{nA} và X_{nB} thu được từ 2 dãy đo độc lập nhau, một dãy có n_A kết quả, dãy kia có n_B kết quả. Hai giá trị trung bình sai khác không nhiều. Phải kết luận sai khác này có đáng kể không?

- Có một giá trị phân tích X của sản phẩm đã được biết trước qua nhiều lần làm thực nghiệm. Người thực hiện phân tích lặp lại phương pháp và cần so sánh kết quả đo được X_i với giá trị đã biết trước X xem khác nhau có ý nghĩa hay không?

- Có một lô thuốc được thực hiện định lượng với 2 phương pháp khác nhau và cho 2 dãy kết quả khác nhau. Các nhà phân tích cần phải so sánh kết quả đo được trên cùng mẫu bằng 2 phương pháp khác nhau xem có khác nhau hay không?

- Trong trường hợp so sánh hai dãy kết quả:

Sử dụng thử nghiệm F (F-test) để kiểm tra độ chính xác hay độ lặp lại của hai dãy kết quả xem có đồng nhất hay không.

Sử dụng thử nghiệm t (t-test) để so sánh hai giá trị trung bình xem sự khác nhau giữa hai giá trị này có ý nghĩa hay không.

5.1. So sánh hai phương sai

Sử dụng chuẩn F để so sánh độ chính xác (độ lặp lại) của hai dãy thí nghiệm A và B với n_A, n_B là số lần thực hiện của A và B. Phương sai tương ứng S_A^2 và S_B^2. Quy ước $S_A^2 \geq S_B^2$:

$$F_{tn} = \frac{S_A^2}{S_B^2} \qquad (3.14)$$

So sánh F_{tn} với F_{lt} được tra từ bảng (3.4). F_{lt} phụ thuộc vào bậc tự do của hai thí nghiệm A, B và phụ thuộc vào mức xác suất cho trước thông thường là P = 95%.

Bảng 3.4. **Giá trị F của chuẩn F (P = 95%)**

v_2 / v_1^3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	∞
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	984.9	993.1	1018
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.43	39.45	39.498
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.25	14.17	13.902
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.657	8.560	8.257
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.428	6.329	6.015
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.269	5.168	4.849
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.568	4.467	4.142
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.101	3.999	3.670
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.769	3.667	3.333
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.522	3.419	3.080
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.330	3.226	2.883
12	6.544	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.177	3.073	2.725
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.053	2.948	2.596
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	2.949	2.844	2.487
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.862	2.756	2.395
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.788	2.681	2.316
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.723	2.616	2.247
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.667	2.559	2.187
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.617	2.509	2.133
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.573	2.464	2.085
∞	5.024	3.689	3.116	2.786	2.567	2.408	2.288	2.192	2.114	2.048	1.833	1.708	1.000

Bậc tự do của A: $n_A - 1$; bậc tự do của B: $n_B - 1$

Nếu $F_{lt} > F_{tn}$: không có sự khác biệt về độ lặp lại của A và B.

Nếu $F_{lt} < F_{tn}$: độ lặp lại của hai thí nghiệm A và B khác nhau.

Thí dụ: kết quả 7 lần phân tích hàm lượng aspirin bằng phương pháp A có $S_A^2 = 0{,}00259$. Theo 6 lần phân tích bằng phương pháp B là $S_B^2 = 0{,}00138$. Hãy xét xem độ chính xác của hai phương pháp có giống nhau không?

$$F_{tn} = \frac{0{,}00259}{0{,}00138} = 1{,}88$$

Do $F_{lt} = 6{,}978 > F_{tn} = 1{,}88$: độ chính xác của hai phương pháp là như nhau (P = 95%).

5.2. So sánh hai số trung bình

Trong phần sai số hệ thống chúng ta đã biết kết quả phân tích bị ảnh hưởng chính bởi ba nguyên nhân chính: do mẫu, do phương pháp, do kiểm nghiệm viên. Thực hiện những cặp thí nghiệm song song để tìm ra nguyên nhân gây sai số

trong đó chỉ một yếu tố thay đổi. Thí dụ như cùng thực hiện song song hai phương pháp khác nhau trên cùng một mẫu thử, cùng một kiểm nghiệm viên rồi so sánh có hay không có sự khác biệt giữa hai giá trị trung bình của hai phương pháp này. Tương tự như vậy so sánh hai giá trị trung bình của hai kiểm nghiệm viên hoặc của hai mẫu đo...

Sử dụng phép thử t (t – test) để thực hiện công việc này như sau:

Kết quả phân tích bằng phương pháp A có: X_{tbA}; SD_A; S_A^2; n_A (số lần thực hiện của A).

Kết quả phân tích bằng phương pháp B có: X_{tbB}; SD_B; S_B^2; n_B (số lần thực hiện của B).

Bước 1: so sánh hai phương sai S_A^2 và S_B^2 (phép thử F; F – test)

Bước 2: có hai trường hợp

Trường hợp 1: phương sai S_A^2 và S_B^2 không khác nhau, t_{tn} được tính:

$$t_{tn} = \frac{|X_{tbA} - X_{tbB}|}{S_{chung}\sqrt{(1/n_A) + (1/n_B)}} \quad (3.15)$$

$$S_{chung} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)S_A^2 + (n_B - 1)S_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (3.16)$$

t_{lt} được tra từ bảng (3.1) với độ tự do $(n_A + n_B - 2)$, P = 95%.

Trường hợp 2: phương sai S_A^2 và S_B^2 khác nhau, t_{tn} được tính:

$$t_{tn} = \frac{|X_{tbA} - X_{tbB}|}{\sqrt{(S_A^2/n_A) + (S_B^2/n_B)}} \quad (3.17)$$

t_{lt} được tra từ bảng (3.1) với P = 95% và độ tự do ν được tính theo công thức sau:

$$\nu = \frac{\left[(S_A^2/n_A) + (S_B^2/n_B)\right]^2}{\left[(S_A^2/n_A)^2/(n_A+1)\right] + \left[(S_B^2/n_B)^2/(n_B+1)\right]} - 2 \quad (3.18)$$

Độ tự do luôn là số nguyên nên giá trị ν tính được từ công thức (3.18) có giá trị gần số nguyên kế cận nhất. Thí dụ: $\nu = 5,4$ thì độ tự do là 5; $\nu = 5,9$ độ tự do là 6.

Bước 3: kết luận có hay không có sự khác nhau của hai phương pháp đo.

Cho dù t_{tn} được tính theo công thức (3.15) hay (3.17):

Nếu $t_{tn} < t_{lt}$ kết luận hai phương pháp cho kết quả không khác nhau.

Nếu $t_{tn} > t_{lt}$ kết luận hai phương pháp cho kết quả khác nhau.

Thí dụ: hàm lượng của dung dịch $KMnO_4$ được xác định bằng hai phương pháp A và B, kết quả:

A: 3,080; 3,094; 3,107; 3,056; 3,112; 3,174; 3,198 (g/l)

B: 3,052; 3,141; 3,083; 3,083; 3,048 (g/l)

So sánh hai phương sai S_A^2 và S_B^2 (chuẩn F) không khác nhau.

Tính S_{chung} theo công thức (3.16):

$$S_{chung} = \sqrt{\frac{(7-1)(0,00259)+(5-1)(0,00138)}{(7+5-2)}} = 0,0459$$

$$t_{tn} = \frac{|3,117-3,081|}{0,0459\sqrt{(1/7)+(1/5)}} = 1,34$$

t_{lt} được tra từ bảng (3.1), độ tự do n = (7 + 5 – 2) = 10; $t_{tn} = 1,34 < t_{lt} = 2,23$ nên kết luận hai phương pháp A và B cho kết quả không khác nhau (P = 95%).

Thí dụ: hàm lượng của Na_2CO_3 (%kl/kl) được hai kiểm nghiệm viên C và D chuẩn độ bằng phương pháp acid-base cho lần lượt kết quả như sau:

C	D
86,82	81,01
87,04	86,15
86,93	81,73
97,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94
X_{tbC} = 86,83%	X_{tbD} = 82,71%
S_C = 0,32	S_D = 2,16

So sánh hai phương sai của C và D: $F_{tn} = \frac{S_D^2}{S_C^2} = \frac{(2,16)^2}{(0,32)^2} = 45,6$

Do $F_{tn} = 45,6 > F_{lt} = 7,15$ nên hai phương sai C và D khác nhau.

t_{tn} được tính theo công thức (3.17): $t_{tn} = \frac{|86,83-82,71|}{\sqrt{\left[(0,32)^2/6\right]+\left[(2,16)^2/6\right]}} = 4,62$

Độ tự do v :

$$v = \frac{\left[(0,32)^2/6 + (2,16)^2/6\right]^2}{[(0,32^2/6)^2/(6+1)] + [(2,16^2/6)^2/(6+1)]} - 2 = 5,3 \approx 5$$

Do $t_{tn} = 4,62 > t_{lt} = 2,57$, nên kết luận kết quả phân tích của C và D khác nhau (P= 95%).

6. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA

Số liệu thu được từ thực nghiệm có thể là số đo trực tiếp khi đọc trên thang đo của các dụng cụ đo lường hoặc số đo gián tiếp là số đo tính được từ một hoặc vài số đo trực tiếp thông qua công thức toán học.

Các số liệu này phải được thể hiện sao cho người đọc hiểu được mức độ chính xác của chúng, vì vậy khi ghi kết quả phải tuân theo quy tắc về chữ số có nghĩa.

6.1. Chữ số có nghĩa (CSCN) trong số đo trực tiếp

Một số đo trực tiếp có thể có nhiều CSCN tin cậy (chữ số chắc chắn) nhưng duy nhất chỉ có một CSCN không tin cậy (chữ số nghi ngờ) đứng ở sau cùng kể từ trái sang phải. CSCN phản ánh mức độ chính xác của dụng cụ đo lường.

Thí dụ:

- Trên thang đo của buret có thể tích là 25ml, vạch chia độ nhỏ nhất là 0,1ml. Giả sử thể tích tại điểm tương đương khi chuẩn độ là V = 18,75 ml, như vậy có 4 chữ số có nghĩa là 1; 8; 7 và 5. Trong đó 1; 8; 7 là các chữ số chắc chắn và chữ số 5 là chữ số nghi ngờ hay còn gọi là chữ số không tin cậy. Chữ số 5 còn tùy thuộc vào khả năng ước lượng của người quan sát: có thể đọc là 2 hoặc 4 hoặc 7 v.v... 9.

- Khi cân trên cân phân tích có độ nhạy là ±0,1 mg, kết quả đọc được là 1,2326 g, như vậy có 5 chữ số có nghĩa trong đó chữ số 6 cuối cùng là chữ số nghi ngờ.

- Số lượng CSCN của một số đo được tính từ chữ số đầu tiên khác "0" kể từ trái sang phải. Mọi chữ số "0" sau CSCN đầu tiên bất kể ở vị trí nào đều là CSCN. Hay nói cách khác, chữ số "0" đứng trước chữ số "khác 0" đầu tiên của một số đo không phải là CSCN. Chữ số "0" đứng giữa hai chữ số "khác 0" hoặc đứng sau cùng đều là CSCN.

Thí dụ: V = 18,75 ml : có 4 CSCN, "5" là CSCN không tin cậy.

M = 0,0020 g : có 2 CSCN, "0" là CSCN không tin cậy.

M = 5,06 g : có 3 CSCN, "6" là CSCN không tin cậy.

M = 0,15 (M/l): có 2 CSCN, "5" là CSCN không tin cậy.

Khi muốn chuyển đổi đơn vị đo lường để thuận lợi cho việc tính toán kết quả đo cuối cùng, số lượng CSCN của số đo phải được giữ nguyên.

Thí dụ: chuyển 0,28 g ra đơn vị mg. Ta thấy 0,28 g có 2 CSCN nên không thể chuyển thành 280 mg (3 CSCN) mà phải là $0,28.10^3$ mg hoặc bằng $2,8.10^2$ mg.

6.2. Chữ số có nghĩa trong số đo gián tiếp

Như đã định nghĩa, số đo gián tiếp là số đo tính được từ các số đo trực tiếp thông qua một hoặc vài biểu thức toán học nào đó. Sai số của số đo trực tiếp có ảnh hưởng đến kết quả của số đo gián tiếp nên số đo gián tiếp cũng phải được ghi chép theo nguyên tắc của CSCN.

- *Đối với phép cộng và trừ:* CSCN của kết quả cuối có cùng số chữ số ở bên phải của dấu thập phân có số CSCN ít nhất.

Thí dụ: tính phân tử lượng của phân tử BaO_2 với Ba = 137,34; O = 15,9994

137,**34** + 15,9994 + 15,9994 = 169,3388 được làm tròn ⇒ **169,34**

- *Đối với phép nhân và chia*: số lượng CSCN của kết quả cuối cùng bằng số lượng CSCN của số đo có CSCN ít nhất.

Thí dụ: - lấy chính xác 10,00 ml dung dịch acid hydroclorid chưa biết nồng độ đem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ natri hydroxid 0,09876 M. Thể tích NaOH cần dùng là 9,58 ml. Tính M_{HCl}.

$$M_{HCl} = \frac{0,09876 \times 9,58}{10,00} = 0,094612 \text{ được làm tròn} \Rightarrow 0,0946 \text{ M}$$

- *Đối với kết quả phải tính toán qua nhiều bước:* thì chỉ được làm tròn kết quả cuối cùng mà không làm tròn các bước trung gian.

Thí dụ: - pha dung dịch chuẩn HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1N dùng để chuẩn độ dung dịch NH_4OH cần có các bước như sau: pha dung dịch chuẩn HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1 N, sau đó dùng dung dịch gốc $Na_2B_4O_7$ 0,1N để xác định lại nồng độ HCl. Lấy chính xác 10ml dung dịch $Na_2B_4O_7$ đem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ HCl trên với chỉ thị Helianthin đến khi màu chuyển từ vàng sang đỏ cam. Thể tích HCl cần dùng là 9,75 ml, nồng độ chính xác của dung dịch acid được tính như sau:

$$N_{HCl} = \frac{10 \times 0,10}{9,75} = 0,10256$$

Dùng acid HCl này để định lượng dung dịch NH_4OH chưa biết nồng độ: lấy chính xác 10 ml NH_4OH và vài giọt chỉ thị Tashri, nhỏ HCl đến khi màu chuyển từ

xanh lá sang tím. Thể tích HCl cần dùng là 9,8 ml, nồng độ dung dịch NH_4OH được tính như sau:

$$P_{(g/l)} = \frac{9,8 \times 0,10256}{10} \times 17,032 = 1,711866 \text{ được làm tròn thành } 1,7 \text{ (g/l)}$$

6.3. Cách làm tròn số đo gián tiếp

Cách làm tròn số phải tuân theo quy tắc chữ số có nghĩa. Cách thức làm tròn CSCN cuối cùng của phép tính tùy thuộc vào giá trị của "chữ số nghi ngờ" đứng sau nó.

- CSCN sau cùng của số đo gián tiếp được tăng một đơn vị nếu đứng sau nó là "chữ số nghi ngờ" lớn hơn "5"; nếu nhỏ hơn "5" thì vẫn giữ nguyên.

Thí dụ: 71,56 làm tròn thành 71,6

71,54 làm tròn thành 71,5

- Khi "chữ số nghi ngờ" này bằng "5" thì CSCN sau cùng của số đo gián tiếp được tăng một đơn vị nếu nó là một chữ số "lẻ"; nếu nó là một chữ số "chẵn" (kể cả số "0") thì vẫn giữ nguyên.

Thí dụ: 71,55 làm tròn thành 71,6

71,05 làm tròn thành 71,0

71,25 làm tròn thành 71,2

TỪ KHOÁ

- Sai số hệ thống, ngẫu nhiên
- Sai số tương đối, sai số tuyệt đối
- Sai số thô
- Độ lệch chuẩn, độ lệch chuẩn tương đối
- Giá trị trung bình
- Giới hạn tin cậy, khoảng tin cậy

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Giải thích sự khác nhau giữa: sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên; sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

2. Trình bày các khái niệm và công thức tính các đại lượng trong toán thống kê: giá trị trung bình, độ lệch chuẩn, giới hạn tin cậy và khoảng tin cậy v.v...

3. Nêu các bước xử lí kết quả phân tích; ứng dụng vào bài tập sau:

Sau 6 lần xác định hàm lượng (mg) của một hoạt chất trong chế phẩm thu được kết quả như sau: 116,0 ; 97,9 ; 114,2 ; 100,6 ; 108,3 ; 104,5. Hàm lượng thực

của mẫu phân tích nằm trong giới hạn nào? Giả sử hàm lượng thực của mẫu M = 100,0; hãy tìm xem phương pháp có sai số hệ thống hay không?

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Khi tiến hành phân tích 1 mẫu bất kỳ thường mắc phải các loại sai số:

a. Sai số hệ thống

b. Sai số ngẫu nhiên

c. Sai số thô

d. Cả a, b, c đều đúng

e. Chỉ b, c đúng

2. Sai số do phương pháp đo dẫn đến:

a. Sai số thô

b. Sai số ngẫu nhiên

c. Sai số hệ thống

d. Sai số tuyệt đối

e. Sai số tương đối

3. Một kiểm nghiệm viên đọc nhầm thể tích tại điểm tương đương khi định lượng, vậy trong phần tính toán kết quả người này mắc phải:

a. Sai số tương đối

b. Sai số tuyệt đối

c. Sai số thô

d. Sai số hệ thống

e. Không câu nào đúng

4. Loại sai số nào có thể hiệu chỉnh và loại trừ khi tiến hành phân tích mẫu?

a. Sai số thô

b. Sai số ngẫu nhiên

c. Sai số hệ thống

d. Sai số tuyệt đối

e. Sai số tương đối

5. Loại sai số nào thể hiện độ đúng của phương pháp phân tích?

a. Sai số thô

b. Sai số ngẫu nhiên

c. Sai số tuyệt đối

d. Sai số hệ thống

e. Câu b và d đúng

6. Loại sai số nào thể hiện độ chính xác của phương pháp phân tích?

a. Sai số thô

b. Sai số ngẫu nhiên

c. Sai số tuyệt đối

d. Sai số hệ thống

e. Sai số tương đối

7. Loại trừ sai số thô bằng cách:

a. Tra bảng Student để tìm T_{1n} và T_{1t}

b. Dùng phương pháp chuẩn Dixon (test Q)

c. Dùng phương pháp kiểm định T (test T)

d. Câu a và c đúng

e. Câu b và c đúng

8. Chữ số có nghĩa (CSCN) trong số đo trực tiếp bao gồm:

a. Nhiều chữ số tin cậy và nhiều chữ số nghi ngờ

b. Chỉ có chữ số tin cậy

c. Nhiều chữ số tin cậy và duy nhất một chữ số nghi ngờ

d. Câu a và c đúng

e. Không câu nào đúng

9. Kết quả định lượng sau cùng là M = 0,0020 g, số đo này bao gồm ... chữ số có nghĩa:

a. 5 chữ số có nghĩa

b. 4 chữ số có nghĩa

c. 2 chữ số có nghĩa

d. 1 chữ số có nghĩa

e. Không câu nào đúng

10. Kết quả định lượng sau cùng là M = 0,0025 g, chữ số 5 là chữ số:

a. Chữ số có nghĩa tin cậy

b. Chữ số có nghĩa không tin cậy

c. Câu a và b đều đúng

d. Không câu nào đúng

Phần II

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG VÀ PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Chương 4

NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

– Trình bày được các cách biểu thị nồng độ dung dịch.

– Tính được đương lượng của một chất trong phản ứng.

– Giải được các bài toán về nồng độ dung dịch.

NỘI DUNG

1. MỞ ĐẦU

Dung dịch là một hệ đồng thể gồm hai hay nhiều cấu tử (phân tử hay ion). Một dung dịch bất kỳ đều gồm chất tan và dung môi. Thành phần của chất tan trong dung dịch được biểu diễn bằng nồng độ.

Nồng độ là một đặc tính định lượng cơ bản của dung dịch.

Người ta biểu thị nồng độ của dung dịch bằng lượng chất tan được hoà tan trong một lượng xác định dung dịch hay dung môi.

2. CÁC CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ

2.1. Nồng độ phần trăm (nồng độ bách phân)

2.1.1. Nồng độ phần trăm theo khối lượng: C%(kl/ kl)

Biểu thị bằng số gam chất tan có trong 100 gam dung dịch

Ký hiệu: C% (kl/kl)

Công thức

$$C\%\ (kl/kl) = \frac{m}{m_1} \times 100 = \frac{m}{V.d} \times 100 \qquad (4.1)$$

m: khối lượng của chất tan (gam).

m_1: khối lượng của dung dịch (gam).

V: thể tích dung dịch (ml).

d: khối lượng riêng của dung dịch.

Thí dụ: Dung dịch amoniac 25% (kl/kl) có nghĩa là trong 100g dung dịch có chứa 25g amoniac

Từ công thức (4.1), suy ra lượng chất tan cần thiết

$$m = \frac{C\% \times m_1}{100} = \frac{C\% \times V.d}{100} \quad (4.2)$$

• Trường hợp pha một dung dịch trong đó hoà tan m gam chất tan vào b gam dung môi thì nồng độ phần trăm của dung dịch là:

$$C\% \text{ (kl/kl)} = \frac{m}{m+b} \times 100 \quad (4.3)$$

Thí dụ 1: Tính nồng độ phần trăm C% (kl/kl) của dung dịch natri carbonat nếu cân 25 g Na_2CO_3 pha trong 250 ml nước

Giải:

Trong bài toán này,

m: khối lượng chất tan = 25 g

b: khối lượng dung môi = V.d = 250 × 1 = 250 (g)

m + b: khối lượng dung dịch = 25 g + 250 (g)

Nồng độ phần trăm của natri cacbonat:

$$C\% \text{ (kl/kl)} = \frac{25}{25+250} \times 100 = 9{,}09\%$$

Thí dụ 2: Alizarin được dùng làm thuốc thử. Khi pha người ta hoà tan 0,25 g trong 100 ml nước, như vậy nồng độ phần trăm C%(kl/kl) của alizarin sẽ là:

$$C\% \text{ (kl/kl)} = \frac{0{,}25}{0{,}25+100} \times 100 = 2{,}49\%$$

Trong hoá phân tích, nồng độ phần trăm được coi là gần đúng, hoá chất được cân trên cân kỹ thuật.

2.1.2. Nồng độ phần trăm khối lượng theo thể tích: C%(kl/ tt)

Biểu thị số gam chất tan trong 100 ml dung dịch

Ký hiệu: C% (kl/tt)

Công thức

$$C\%(kl/tt) = \frac{m}{V} \times 100 \quad (4.4)$$

Khối lượng chất tan được tính

$$\Rightarrow m = \frac{C\% \times V}{100} \quad (4.5)$$

Thí dụ 1: Khi pha một dung dịch glucose ưu trương, nếu sử dụng 200 g glucose pha thành 1000 ml, nồng độ dung dịch glucose tính theo nồng độ phần trăm:

$$C\% (kl/tt) = \frac{200}{1000} \times 100$$

$$C\% (kl/tt) = 20$$

Thí dụ 2: Để pha 1 lít dung dịch tiêm truyền NaCl 0,9%, lượng NaCl được tính theo công thức:

$$m = \frac{C\% \times V}{100}$$

$$m = \frac{0,9\% \times 1000}{100}$$

$$m = 9g\ NaCl$$

2.1.3. Nồng độ phần trăm theo thể tích: C% (tt/ tt)

Biểu thị số mililít (ml) chất tan có trong 100 ml dung dịch

Ký hiệu: C% (tt/tt)

Công thức $$C\% (tt/tt) = \frac{V}{V_1} \times 100 \quad (4.6)$$

V: thể tích của chất tan.

V_1: thể tích của dung dịch.

Thí dụ: Người ta lấy 960 ml ethanol tuyệt đối pha thành 1000 ml dung dịch. Như vậy nồng độ của dung dịch cồn là:

$$C\% (tt/tt) = \frac{960}{1000} \times 100$$

$$C\% (tt/tt) = 96$$

3. NỒNG ĐỘ PHÂN TỬ (NỒNG ĐỘ MOL) C_M

Biểu thị số mol của chất tan có trong 1 lít (1000 ml) dung dịch

Ký hiệu: C_M

Công thức

$$C_M = \frac{m}{MV} \times 1000 \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow m = \frac{C_M \times MV}{1000} \quad (4.8)$$

m: khối lượng của chất tan (gam)

M: **khối lượng mol** (khối lượng phân tử) của chất tan.

V: thể tích của dung dịch cần pha.

Số mol của dung dịch được tính:

$$\text{số mol} = \frac{m}{M} \quad (4.9)$$

Thí dụ 1: Tính **nồng độ mol** của dung dịch H_2SO_4, biết rằng để pha một dung dịch có thể tích là 500 ml, lượng H_2SO_4 đậm đặc cần dùng là 49 gam. **Khối lượng mol** của H_2SO_4 (M = 98 g)

Giải

$$C_{M\ (H_2SO_4)} = \frac{49}{98 \times 500} \times 1000 = 1$$

Thí dụ 2: Nước biển tiêu chuẩn chứa 2,7 g muối NaCl trong mỗi 100 ml dung dịch. Xác định nồng độ mol của NaCl trong nước biển.

Giải:

Khối lượng NaCl: m = 2,7 (g)

Khối lượng mol của NaCl M = 58,5 g

Thể tích của dung dịch V = 100 ml

$$C_{M\ NaCl} = \frac{2,7}{58,5 \times 100} \times 1000 = 0,46$$

Một dung dịch chứa một phân tử gam chất tan trong một lít dung dịch được gọi là ***dung dịch phân tử***. Từ dung dịch phân tử được lấy làm đơn vị, người ta so sánh dung dịch đậm đặc hơn: 2M, 3M... hay dung dịch loãng hơn: 0,1M (decimol), 0,01M (centimol), 0,001M (milimol)...

3.1. Nồng độ đương lượng

Cách biểu thị nồng độ đương lượng do nhà hoá học người Đức Karl Friedrich Mohr phát biểu mục đích để đơn giản hoá các phép tính.

Cách biểu thị nồng độ này dựa trên khái niệm **khối lượng đương lượng** (đương lượng gam) của một chất.

3.1.1. Đương lượng gam

Ký hiệu E gam

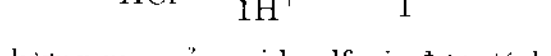
Đương lượng gam của một chất được tính tuỳ thuộc vào bản chất của phản ứng hoá học.

3.1.1.1. Trường hợp phản ứng acid – base

$$E\ gam = \frac{\text{Phân tử gam}}{H^+}$$

• Đối với một acid: Đương lượng gam là phân tử mol của acid đó chia cho số **proton hoạt tính** (H^+)

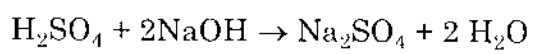
Thí dụ 1: Đương lượng gam của acid hydrochloric trong phản ứng trung hoà là:



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$E\ gam_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1H^+} = \frac{36,5}{1} = 36,5$$

Thí dụ 2: Đương lượng gam của acid sulfuric được tính trong trường hợp phản ứng với NaOH



$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

$$E\ gam_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2H^+} = \frac{98}{2} = 49$$

• Đối với một base, dương lượng gam là phân tử gam của base chia cho **số proton hoạt tính** (H^+) cần thiết để trung hoà nó.

Thí dụ: Đương lượng gam của natri hydroxyd được tính khi phản ứng với HCl

$$E\ gam_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1H^+} = \frac{40}{1} = 40$$

3.1.1.2. Trường hợp phản ứng oxy hoá – khử

Đối với phản ứng oxy hoá đương lượng gam của bất kỳ chất nào đưa vào phản ứng cũng là **khối lượng mol** của chất đó chia cho số **electron** (n) cho hay nhận trong quá trình phản ứng

$$E\ gam = \frac{\text{Phân tử mol của chất}}{n}$$

Thí dụ 1: Trong phản ứng oxy hoá giữa sắt (II) và kali permanganat

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- \xrightarrow{+5e} Mn^{2+}: & E_{MnO_4^-} = \dfrac{M_{MnO_4^-}}{5} \\ Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+} : & E_{Fe^{2+}} = M_{Fe^{2+}} \end{cases}$$

Thí dụ 2: Phản ứng oxy hoá giữa Cr^{3+} với Sn^{2+}

$$Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{+6e} 2Cr^{3+} : \quad E_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{M_{Cr_2O_7^{2-}}}{6}$$

$$Sn^{2+} \xrightarrow{-2e} Sn^{4+} : \quad E_{Sn^{2+}} = \frac{M_{Sn^{2+}}}{2}$$

3.1.1.3. Trường hợp phản ứng tủa và phức chất

• Đương lượng gam của một cation được tính bằng cách lấy khối lượng gam của cation chia cho điện tích của cation

$$\text{Đương lượng gam} = \frac{\text{Khối lượng gam của cation}}{\text{Số điện tích của cation}}$$

• Đương lượng gam của một anion là khối lượng gam của anion chia cho số đương lượng của ion kim loại tương ứng để tạo tủa hoặc phức chất.

Thí dụ:

– Trường hợp 1. Cation và anion có cùng số điện tích

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

$$\begin{cases} E_{gam\ Ba^{2+}} = \dfrac{M_{Ba^{2+}}}{2} = \dfrac{137,33}{2} \\ E_{gam\ SO_4^{-2}} = \dfrac{M_{SO_4^{-2}}}{2} = \dfrac{96}{2} \end{cases}$$

– Trường hợp 2. Cation và anion có số điện tích khác nhau

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4$$

$$\begin{cases} E_{Ag^+} = \dfrac{M_{Ag^+}}{1} = 108 \\ E_{PO_4^{-3}} = \dfrac{M_{PO_4^{-3}}}{3} = \dfrac{98}{3} \end{cases}$$

– Trường hợp 3. Trường hợp tạo phức giữa cation và anion

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

$$\begin{cases} E_{Ag^+} = \dfrac{M_{Ag^+}}{1} = \dfrac{108}{1} = 108 \\ E_{CN^-} = \dfrac{M_{CN^-}}{\dfrac{1}{2}} = M_{CN^-} \times 2 = 26 \times 2 = 52 \end{cases}$$

3.1.2. Số đương lượng gam

Số đương lượng gam của chất A bằng số gam chất A chia cho đương lượng gam của chất đó

$$eq\,(A) = \frac{m_A(gam)}{E_A(gam)} \qquad (4.10)$$

3.1.3. Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng được biểu diễn bằng số đương lượng gam của chất tan có trong 1 lít (1000 ml) dung dịch.

Ký hiệu: C_N

Công thức:

$$C_N = \frac{\text{số đương lượng gam của chất tan}}{V} \times 1000 \qquad (4.11)$$

$$C_N = \frac{eq(A)}{V} \times 1000 \qquad (4.12)$$

$$C_N = \frac{m_A}{E_A gam} \times 1000 \qquad (4.13)$$

Thí dụ: Xác định nồng độ đương lượng của dung dịch nitrat bạc khi hoà tan 1,35 g $AgNO_3$ thành 250 ml dung dịch.

Biết khối lượng mol $AgNO_3$ = 108, đương lượng gam $AgNO_3$ = 108 (số điện tích Ag^+ = 1).

Nồng độ đương lượng của dung dịch $AgNO_3$:

$$C_N\ (AgNO_3) = \frac{1,35}{108 \times 250} \times 1000$$

$$C_N\ (AgNO_3) = 0,05$$

Một dung dịch chứa một khối lượng đương lượng của chất tan được gọi là ***dung dịch có nồng độ nguyên chuẩn N***. Bên cạnh nồng độ nguyên chuẩn, người ta còn sử dụng bội số của N như dung dịch 2N, 4N..., ước số của N như dung dịch 0,1N, dung dịch 0,01N...

Để tính toán lượng chất tan A cần thiết để pha dung dịch đương lượng cho biết trước, người ta suy lượng m từ công thức (4.13)

$$C_N = \frac{m_A}{E_A gam \times V} \times 1000$$

$$m_A = \frac{C_N \times E_A gam \times V}{1000} \qquad (4.14)$$

3.1.4. Công thức tính nồng độ đương lượng

Các tính toán trong cách chuẩn độ theo nồng độ đương lượng gần giống với cách tính toán trong chuẩn độ theo nồng độ phân tử. Có một sự khác biệt là tại điểm tương đương tích của các thể tích (tính bằng ml) của các dung dịch các chất phản ứng với nồng độ đương lượng thì bằng nhau

$$ml\ A.\ N_A = ml\ B.\ N_B$$

$$V_A.N_A = V_B.N_B$$

Hay tại điểm tương đương các thể tích dung dịch thuốc thử và của các chất cần xác định đã phản ứng với nhau tỷ lệ nghịch với nồng độ đương lượng của chúng.

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{N_A}{N_B}$$

Quy tắc này gọi là **quy tắc hợp thức** (stoéchiométrie – stoichiometry)

Thí dụ: Dung dịch acid hydrochloric được xác định nồng độ bằng cách đem chuẩn độ với dung dịch chuẩn natri hydroxyd. Nếu sau khi phản ứng kết thúc, 25,00 ml dung dịch HCl được trung hoà cần một thể tích NaOH 0,0950 N là 32,20 ml. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch acid hydrochloric.

Giải:

Áp dụng phương trình trên, ta có:

$$N_A V_A = N_B V_B$$

Với V_A: thể tích của dung dịch HCl cần chuẩn độ, V_A = 25,00 ml.

N_A: nồng độ của HCl.

V_B: thể tích của dung dịch chuẩn NaOH, V_B = 32,20 ml.

N_B: nồng độ của NaOH $N_B = 0,0950$ N

Nồng độ của dung dịch acid hydrocloric:

$$N_{HCl} = \frac{32,20 \times 0,0950}{25} = 0,1224$$

4. MỘT SỐ CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ KHÁC

4.1. Nồng độ gam

4.1.1. Nồng độ g/l

Biểu thị bằng số gam chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Ký hiệu: g/l

Công thức:

$$C_{g/l} = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (4.15)$$

m: khối lượng của chất tan (gam).

V: thể tích dung dịch đã cho tính bằng ml.

Loại nồng độ này thường dùng trong một số thuốc thử acid hay base.

Thí dụ: Nước thạch cao hay dung dịch $CaSO_4$ bão hoà có nồng độ 2 g/l.

4.1.2. Độ chuẩn

Biểu thị số gam hay miligam chất tan có trong 1 mililít dung dịch

Ký hiệu: T

Công thức: $$T_{mg/ml} = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (4.16)$$

$$T_{g/ml} = \frac{m}{V} \quad (4.16a)$$

Thí dụ: Acid nitric đậm đặc là acid có độ chuẩn T = 1,40 g/ml.

Trong thực tế, người ta thường dùng những dung dịch chuẩn có nồng độ đã chọn sao cho cứ 1 ml dung dịch chuẩn tương ứng với một lượng chất cần định lượng để tính toán được dễ dàng.

Thí dụ: Để xác định độ cứng của nước, người ta định lượng nước bằng dung dịch complexon III chuẩn 0,01M với chỉ thị Đen Eriocrom T. Khi phản ứng kết thúc, đọc số thể tích ml dung dịch complexon III sử dụng.

Tính kết quả: 1 ml complexon III ứng với 0,561 mg CaO, như vậy ứng với V ml người ta tính được hàm lượng Ca^{2+} có trong nước.

Người ta còn dùng độ chuẩn trong chuyển đổi từ nồng độ này sang nồng độ khác.

Thí dụ: Tính nồng độ phần trăm C%(kl/tt) của dung dịch H_2SO_4 2M.

Từ dung dịch H_2SO_4 2M, áp dụng công thức tính C_M suy ra khối lượng

$$m = \frac{C_M \times MV}{1000}$$

$$m = \frac{2 \times 98 \times 1000}{1000} = 196 \text{ (g)}$$

$$\text{Độ chuẩn } T = \frac{196}{1000} = 0,196 \text{(g/ml)}$$

Nồng độ phần trăm C% (kl/tt) của H_2SO_4 = 0,196 × 100 = 19,6%

4.2. Nồng độ ion gam

Biểu thị số ion gam chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Ký hiệu: ion gam/l.

Thí dụ: Dung dịch $FeSO_4$ có chứa 5,6 g Fe^{2+} → nồng độ ion gam của Fe^{2+} là 0,1 ion g/l vì 1 ion gam Fe^{2+} = 56.

4.3. Nồng độ phần triệu (ppm: parts per million)

Đối với những dung dịch có nồng độ rất loãng, người ta thường sử dụng nồng độ phần triệu (ppm).

Nồng độ phần triệu biểu thị số gam chất tan có trong 10^6 gam dung dịch hay hỗn hợp. Người ta còn biểu thị số microgam của chất tan có trong 1 ml dung dịch hay số miligam chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Ký hiệu: ppm

Công thức:

$$C_{ppm} = \frac{\text{khối lượng của chất tan (mg)}}{\text{thể tích của dung dịch (l)}} \quad (4.17)$$

$$C_{ppm} = \frac{\text{khối lượng của chất tan (g)}}{\text{thể tích của dung dịch } (10^6 \text{ g})} \times 10^6 \quad (4.18)$$

$$C_{ppm} = \frac{\text{khối lượng của chất tan (mg)}}{\text{thể tích của dung dịch } (10^6 \text{ g})} \times 10^6 \quad (4.19)$$

Vì khối lượng riêng của nước là 1, khi một dung dịch có lượng chất tan quá ít so với lượng dung môi, người ta quy ước 1 ml dung dịch = 1 g, vì lẽ đó, *dung dịch có nồng độ 1 ppm tương ứng với 1μg chất tan có trong 1 ml dung dịch hay 1,00 mg/1 lít dung dịch*

Thí dụ: TCVN 5501 – 1991 quy định giới hạn nồng độ nitrat có trong nước uống là ≤ 5ppm.

4.4. Nồng độ phần tỷ (ppb: parts per billion)

Nồng độ ppb hay nồng độ phần tỷ biểu thị số gam của chất tan có trong 10^9 gam của dung dịch hay hỗn hợp.

Ký hiệu: ppb

Công thức:

$$C_{ppb} = \frac{\text{khối lượng của chất tan (g)}}{\text{thể tích của dung dịch } (10^9 \text{ g})} \times 10^9 \quad (4.20)$$

$$C_{ppb} = \frac{\text{khối lượng của chất tan (mg)}}{\text{thể tích của dung dịch } (10^9 \text{ g})} \times 10^9 \quad (4.21)$$

Dung dịch 1 ppb của một chất tương ứng với 1 mg chất đó trong 1 ml dung dịch hay 1 μg trong 1 lít dung dịch.

Trường hợp biểu thị nồng độ của chất khí, người ta thường dùng đơn vị chất khí trong một thể tích hơn là trong khối lượng.

Thí dụ: 8ppb monoxyd carbon trong không khí có nghĩa là 8μl CO có trong 1 lít không khí.

5. HỆ THỨC LIÊN LẠC GIỮA CÁC NỒNG ĐỘ

5.1. Nồng độ phần trăm (C%) và nồng độ mol (C_M)

$$C\% = \frac{C_M \times M_A}{10 \times d} \quad (4.22)$$

$$C_M = \frac{C\% \times 10 \times d}{M_A} \quad (4.23)$$

Thí dụ 1: Tính nồng độ phần trăm của dung dịch NH_4OH 14,8M, biết rằng khối lượng riêng là 0,899 g/ml, khối lượng mol phân tử là 17,03.

Giải

Áp dụng công thức (4.22)

$$C\% = \frac{14,8 \times 17,03}{10 \times 0,899} = = 28,03$$

Thí dụ 2: Tính nồng độ mol của dung dịch H_2SO_4 98% (d = 1,84 g/ml), phân tử gam = 98.

Giải

$$C_M = \frac{98 \times 10 \times 1,84}{98} = 18,4$$

Nồng độ mol và nồng độ đương lượng

$$C_N = n\ C_M \tag{4.24}$$

$$C_M = \frac{C_N}{n} \tag{4.25}$$

n được tính tuỳ theo bản chất của phản ứng hoá học.

6. MỘT SỐ BÀI TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ

6.1. Pha thuốc thử có nồng độ loãng từ dung dịch đậm đặc

Thí dụ 1: Cần bao nhiêu ml acid hydrocloric đậm đặc 12,1 N để pha loãng thành 1 lít dung dịch HCl có nồng độ 0,1 N?

Giải

Áp dụng công thức $V_A N_A = V_B N_B$

Hay $V_{đậm\ đặc} \times N_{đậm\ đặc} = V_{pha\ loãng} \times N_{pha\ loãng}$

Lấy 8,26 ml dung dịch HCl 12,1 N pha trong nước để có 1 lít dung dịch HCl 0,1 N

$$Vml_{dd} \times 12,1 = 1000 \times 0,1$$

$$Vml_{dd} = \frac{1000 \times 0,1}{12,1} = 8,26$$

Thí dụ 2: Dung dịch amoniac đậm đặc chứa 28 % (kl/kl) NH_3, khối lượng riêng 0,899. Tính thể tích của dung dịch này cần dùng để pha 500 ml dung dịch có nồng độ 0,25M. Phân tử mol của NH_3 là 17,03.

Giải

– Tính khối lượng gam của NH_3 có trong một lít dung dịch:

Từ công thức (4.23) suy ra:

– Nồng độ mol của dung dịch:

$$C_M = \frac{m}{MV} \times 1000$$

$$C_M = \frac{251,72}{17,03 \times 1000} \times 1000$$

$$C_M = 14,8\,M$$

– Tính thể tích của dung dịch 14,8 M để pha loãng thành 500 ml dung dịch nồng độ 0,25 M

Áp dụng công thức

$$V_{đậm\ đặc} \cdot N_{đậm\ đặc} = V_{pha\ loãng} \cdot N_{pha\ loãng}$$

Trong đó $N_{đậm\ đặc} = 14,8$ M. $V_{đậm\ đặc} = ?$

$$V_{pha\ loãng} = 500 \text{ ml}, N_{pha\ loãng} = 0,25 \text{ M}$$

Như vậy:

$$V_{đậm\ đặc} = \frac{500 \times 0,25}{14,8} = 8,45 \text{ (ml)}$$

Lấy 8,45 ml dung dịch amoniac 14,8 M pha với nước thành 500 ml dung dịch

6.2. Tính nồng độ mol của một dung dịch

Thí dụ: Tính nồng độ mol của acid nitric (M = 63) trong một dung dịch, biết rằng khối lượng riêng là 1,42 và chứa 70% (kl/kl) HNO_3.

Giải

Từ công thức (4.23) suy ra nồng độ mol của acid nitric:

$$C_M(HNO_3) = \frac{C\% \times 10 \times d}{M_A} = 15,8$$

$$= \frac{70 \times 10 \times 1,42}{63}$$

$$C_M(HNO_3) = 15,77\,M \approx 16\,M$$

TỪ KHÓA

- nồng độ mol
- nồng độ phần trăm
- nồng độ nguyên chuẩn
- nồng độ đương lượng
- đương lượng gam
- quy tắc hợp thức

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Phân biệt các loại nồng độ: nồng độ phần trăm, nồng độ mol, nồng độ nguyên chuẩn và nồng độ đương lượng.

2. Tính **nồng độ mol** của các dung dịch sau:

$AgNO_3$, 117,4g/l

$BaCl_2$, 2 H_2O, 200mg/l

KSCN, 0,972g/100ml

Na_2SO_4, 720mg/72ml

3. Tính đương lượng gam của các ion theo các phản ứng dưới đây:

a) $2NaOH + H_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

b) $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$

c) $AgNO_3 + 2NaCN \rightarrow Ag(CN)_2^- + 2Na^+ + NO_3^-$

4. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch Na_2CO_3 khi sử dụng một thể tích HCl 0,1 N là 30,60ml để trung hoà 150 mg mẫu thử.

5. Người ta dùng nồng độ ppm trong trường hợp nào?

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Nồng độ phần trăm C% (kl/kl) được biểu thị:

a. số gam chất tan / 100 ml dung dịch

b. số mg chất tan / 100 ml dung dịch

c. số gam chất tan / 100 g dung dịch

d. số mg chất tan / 100 g dung dịch

e. số gam chất tan / 1000 g dung dịch

2. Nồng độ phần trăm C% (tt/kl) được biểu thị

a. số mg chất tan / 100 g dung dịch

b. số ml chất tan / 100 ml dung dịch

c. số lít chất tan / 100 g dung dịch

d. số ml chất tan / 1000 g dung dịch

e. số ml chất tan / 100 g dung dịch

3. Nồng độ phần trăm C% (tt/tt) được biểu thị

a. số ml chất tan / 100 ml dung dịch

b. số ml chất tan / 1000 ml dung dịch

c. số mg chất tan / 100 ml dung dịch

d. số ml chất tan / 100 g dung dịch

e. số ml chất tan / 10 g dung dịch

4. Nồng độ gam/ lít được biểu thị

a. số gam chất tan / 1000 ml dung dịch

b. số mg chất tan / 1000 ml dung dịch

c. số ml chất tan / 100 ml dung dịch

d. số ml chất tan / 1000 ml dung dịch

e. số ml chất tan 100 lít dung dịch

5. Số gam kali dicromat cần thiết để pha 250 ml dung dịch kali dicromat 2M là

a. 138 g

b. 142 g

c. 147 g

d. 151 g

e. 159 g

6. Tính nồng độ mol của một dung dịch ethanol (C_2H_5OH = 46). Biết rằng trong 85,0 ml dung dịch có chứa 1,7 g ethanol.

a. 0,45 M

b. 0,55 M

c. 0,67 M

d. 0,85 M

e. 1,0 M

7. Cho biết nồng độ đương lượng của dung dịch H_2SO_4 98% có d = 1,84 g/ml

a. 36,8 N

b. 35,3 N

c. 28,5 N

d. 45 N

e. 42 N

Chương 5

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

– *Nêu được nguyên tắc và phân loại được các phương pháp phân tích khối lượng.*

– *Trình bày được các bước để tiến hành phân tích khối lượng.*

NỘI DUNG

1. LỊCH SỬ

Théodore W. Richards (1868 – 1928), cùng với các sinh viên Trường Đại học Harvard đã phát triển và cải tiến nhiều kỹ thuật phân tích khối lượng, xác định được khối lượng nguyên tử của 25 nguyên tố. Vì lẽ đó năm 1914 ông là người Mỹ đầu tiên nhận giải Nobel về hoá học.

2. NGUYÊN TẮC

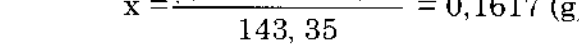
Cơ sở của phương pháp phân tích khối lượng là định luật thành phần không đổi và định luật đương lượng.

Trong định luật thành phần không đổi, tỷ số khối lượng các nguyên tố có trong thành phần một chất luôn luôn như nhau. Còn với định luật đương lượng, khối lượng các nguyên tố tham gia phản ứng luôn luôn không đổi và tỷ số giữa chúng không thay đổi.

Phương pháp phân tích khối lượng dựa trên việc đo lường khối lượng được thực hiện nhờ cân phân tích, một dụng cụ cung cấp các kết quả rất đúng và chính xác.

Trong phương pháp này, chất cần xác định được tách ra dưới dạng nguyên chất hay dưới dạng hợp chất có thành phần xác định. Từ hợp chất thu được này, sau khi cân trên cân phân tích, người ta tính được khối lượng của cấu tử cần xác định và hàm lượng phần trăm của nó.

Thí dụ: Để xác định hàm lượng bạc trong bạc nitrat, người ta lấy chính xác khoảng 0,2549 g $AgNO_3$, hoà tan trong nước và kết tủa ion bạc bằng acid hydrocloric



$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$$

Sau khi xử lý thích hợp kết tủa thu được, và cân trên cân phân tích, khối lượng tủa AgCl thu được là 0, 2148 g. Tìm khối lượng bạc trong kết tủa.

Giải:

Dựa vào phương trình hoá học trên ta có: cứ một phân tử AgCl (M =143,35 g) thì lượng bạc tương ứng là 107,90 g. Như vậy khi thu được 0,2148 g sẽ suy ra hàm lượng của bạc

143,35g AgCl → 107,90g Ag

0,2148g AgCl x ?

$$x = \frac{0,2148 \times 107,90}{143,35} = 0,1617 \text{ (g)}$$

Kết quả: với lượng mẫu là 0,2148 g bạc clorid, suy ra lượng bạc là 0,1617g. Hàm lượng bạc trong bạc nitrat được tính như sau:

0,2549 g AgNO3 chứa 0,1617 g Ag

100g " chứa y g Ag

$$y = \frac{0,1617 \times 100}{0,2549} = 63,44 \text{ g tức } 63,44\%$$

3. PHÂN LOẠI

Phương pháp phân tích khối lượng bao gồm phương pháp tách, phương pháp cất và phương pháp kết tủa.

3.1. Phương pháp tách

Trong phương pháp này, chất cần xác định được tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do và được cân trên cân phân tích.

3.1.1. Phương pháp xác định trọng lượng tro

Mẫu rắn được đốt cháy và nung đến trọng lượng không đổi. Tro thu được đem cân. Dựa vào trọng lượng của tro người ta tính hàm lượng phần trăm của nó trong mẫu đã cho.

Thí dụ: Để xác định hàm lượng tro sulfat của terpin hydrat, người ta cân 1 g chế phẩm (cân chính xác) đem nung với acid sulfuric. Tro thu được đem cân trên cân phân tích. Dược điển Việt Nam III quy định, lượng tro sulfat không được quá 0,1%.

3.1.2. Phương pháp tách

Dùng để tách đơn chất ra khỏi hỗn hợp. Thí dụ định lượng vàng và đồng trong hợp kim. Trước hết người ta hoà tan một lượng cân xác định của hợp kim trong nước cường thuỷ (hỗn hợp acid nitric và acid sulfuric), sau đó thêm dung dịch hydro peroxyd mục đích để khử ion vàng đến vàng nguyên tố. Lọc vàng đã được tách ra, rửa để loại tạp chất, sấy và nung, để nguội, đem cân. Dựa vào khối lượng vàng đã được tách ra, người ta suy ra hàm lượng vàng có trong mẫu.

3.1.3. Phương pháp điện trọng lượng (Electrogravimetry)

Chất cần xác định được dòng điện tách ra và bám trên một điện cực bằng platin (catod). Dựa vào khối lượng tăng lên của catod, người ta suy ra hàm lượng.

Thí dụ: Khi cho dòng điện một chiều đi qua một dung dịch có chứa ion đồng, trong những điều kiện xác định thì đồng sẽ tách ra, bám lên catod. Cân catod trước và sau thí nghiệm sẽ suy ra hàm lượng đồng trong hỗn hợp.

3.2. Phương pháp làm bay hơi (phương pháp cất)

Người ta tách một cách định lượng chất cần phân tích dưới dạng một hợp chất bay hơi. Trong phương pháp này, chất phân tích hay các hợp chất bị biến đổi được làm bay hơi ở một nhiệt độ thích hợp hay do tác dụng với một thuốc thử thích hợp. Chất bay hơi được thu hồi và cân. Khối lượng của mẫu được xác định một cách gián tiếp từ sự mất trọng lượng.

Các phương pháp làm bay hơi thường là phương pháp trực tiếp và phương pháp gián tiếp.

3.2.1. Phương pháp trực tiếp

Chất sau khi làm bay hơi được hấp thụ bằng một chất thích hợp đã được xác định khối lượng. Sự chênh lệch về khối lượng của chất hấp thụ trước và sau phản ứng là khối lượng của chất cần xác định.

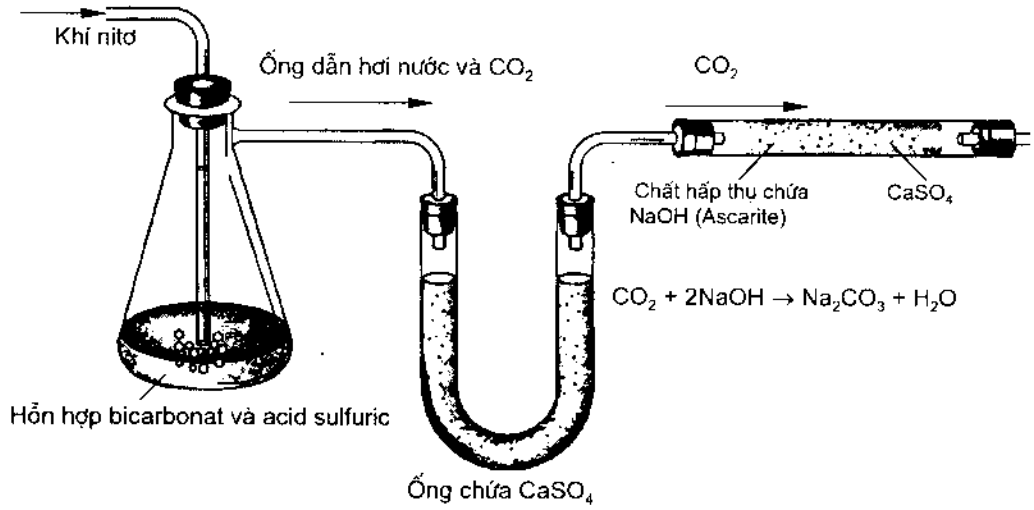
Thí dụ: Định lượng natri hydrocarbonat trong viên thuốc kháng acid. Người ta cân một lượng mẫu từ thuốc viên nghiền mịn và xử lý bằng acid sulfuric loãng để biến đổi hydrocarbonat thành dioxyt carbon:

$$NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + NaHSO_4$$

Khí CO_2 bay ra được cho vào bình có chứa chất hấp thụ Ascarit II cấu tạo bởi silicat mịn phủ NaOH, trong chất hấp thụ người ta thêm $CaSO_4$ để giữ nước được tạo ra trong quá trình hấp thụ.

$$CO_2\uparrow + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Cân bình trước và sau phản ứng suy ra hàm lượng của CO_2.

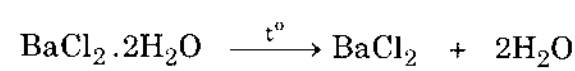


Hình 5.1. **Thiết bị dùng để xác định lượng natri hydrocarbonat trong thuốc viên kháng acid bằng phương pháp làm bay hơi**

3.2.2. Phương pháp gián tiếp

Trong phương pháp này, người ta xác định khối lượng cắn còn lại của chất sau khi tách hoàn toàn chất cần xác định. Hiệu số khối lượng trước và sau khi cất chất cần xác định cho ta khả năng tính được hàm lượng của chất.

Thí dụ: $BaCl_2$ ngậm $2H_2O$. Để xác định lượng nước kết tinh, người ta cân một lượng mẫu, đem sấy ở nhiệt độ 100 – 105°C. Để nguội, cân mẫu lần hai để xác định lượng nước đã mất.



$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{t^o} BaCl_2 + 2H_2O$$

Phương pháp xác định khối lượng gián tiếp được sử dụng khi xác định độ ẩm của mẫu, xác định nước kết tinh trong các loại tinh thể hydrat, xác định lượng mất khi nung.

3.3. Phương pháp làm kết tủa

Trong phương pháp khối lượng dựa trên sự tạo tủa, chất phân tích được tác dụng với thuốc thử thích hợp tạo thành hợp chất ít tan, sau đó được lọc, rửa, sấy và nung. Chất này được cân trên cân phân tích.

Quá trình nung có thể gây ra sự biến đổi về mặt hoá học của tủa, vì vậy trong phân tích người ta phân biệt dạng kết tủa và dạng cân.

• Dạng kết tủa: dạng tạo thành khi cho chất cần phân tích tác dụng với thuốc thử thích hợp.

Thí dụ: Khi xác định ion SO_4^{2-} trong dung dịch Na_2SO_4, người ta dùng ion Ba^{2+} để kết tủa. Tủa tạo thành là $BaSO_4$.

• Dạng cân: dạng tạo thành sau khi được xử lý bằng nhiệt (sấy và nung) được cân để xác định hàm lượng.

Dạng cân cũng có thể là dạng kết tủa thí dụ như trường hợp của $BaSO_4$, tủa tạo thành sau phản ứng, không bị biến đổi sau khi sấy và nung, sản phẩm đem cân là $BaSO_4$ người ta gọi dạng tủa giống dạng cân.

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \xrightarrow{t^o} BaSO_4$$

Chất cần xác định — Dạng tủa — Dạng cân

Có nhiều trường hợp dạng tủa khác dạng cân, thí dụ như trong trường hợp định lượng ion Ca^{2+} bằng thuốc thử $(NH_4)_2C_2O_4$, dạng tủa thu được là calci oxalat theo phản ứng sau:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaC_2O_4 . 2H_2O$$

Nhưng dạng cân lại là calci oxyt vì calci oxalat bị phân hủy sau khi nung, phản ứng có thể viết:

$$CaC_2O_4.2H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

4. ĐẶC ĐIỂM

Phương pháp phân tích khối lượng là một trong số ít kỹ thuật đo lường dựa trên nền tảng của đơn vị SI như khối lượng và mol, có hằng số xác định như số Avogadro và khối lượng của ^{12}C, cho phép xác định hàm lượng của các cấu tử riêng biệt trong một mẫu đã cho của chất phân tích. Thường được dùng khi đánh giá thành phần của mẫu. Xác định các kim loại (các cation), các phi kim loại (các anion), thành phần của hợp kim, các hợp chất hữu cơ...

Nhược điểm của phương pháp này là thời gian xác định kéo dài, dài hơn so với phương pháp phân tích chuẩn độ.

5. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ

Các kết quả trong phân tích khối lượng thường được tính từ hai số đo thực nghiệm: khối lượng mẫu thử và khối lượng của sản phẩm có thành phần xác định. Hàm lượng phần trăm của sản phẩm được tính bằng công thức:

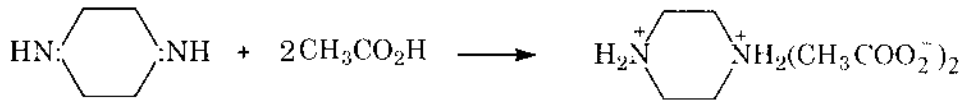
$$\textit{Hàm lượng phần trăm của A} = \frac{\textit{khối lượng của A}}{\textit{khối lượng của mẫu}} \times 100\%$$

A: chất cần định lượng.

Thí dụ: Để xác định lượng piperazin có trong sản phẩm thương mại, người ta có thể tạo tủa piperazin diacetat bằng acid acetic. Cân sản phẩm tạo thành, tính hàm lượng của piperazin tinh khiết.

Để thực hiện người ta cân một lượng mẫu 0,3126 g hoà trong 25 ml aceton, thêm 1ml acid acetic. Để yên 5 phút, sau đó lọc tủa, rửa bằng aceton, sấy khô ở 110°C, đem cân thu được một lượng 0,7121 g. Tính hàm lượng phần trăm của piperazin ?

Giải



Piperazin	Acid acetic	Piperazin diacetat
M = 86,137	M = 60,053	M = 206,243

Phân tử lượng của piperazin: 86,137 g

Phân tử lượng của acid acetic: 60,053 g

Phân tử lượng của piperazin diacetat: 206,243 g

Theo phương trình, một mol piperazin sẽ tạo ra một mol sản phẩm, số mol của sản phẩm tạo thành:

$$\textit{Số mol của sản phẩm tạo thành} = \frac{0,7121}{206,243} = 3,453 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$\textit{Khối lượng của piperazin} = 3,453 \times 10^{-3} \times 86,137 = 0,294 \text{ (g)}$$

$$\textit{Hàm lượng của piperazin} = \frac{0,294 \text{ g}}{0,3126 \text{ g}} \times 100 = 95,14\%.$$

5.1. Phương pháp cất hay tách

Khi xác định trực tiếp, các sản phẩm dễ bay hơi thường được tách ra dưới dạng hợp chất bay hơi có thành phần xác định. Các tinh thể hydrat bị phân hủy tách ra nước, các carbonat bị phân hủy tạo thành CO_2... Vì vậy người ta tính lượng chất cần xác định theo sự tăng khối lượng của bộ phận hấp thụ. Hàm lượng phần trăm của hợp chất bay hơi được tính xuất phát từ tỷ lệ tương ứng.

$$C\%(A) = \frac{p}{a} \times 100$$

p: khối lượng dạng cân chất cần xác định theo sự gia tăng khối lượng của chất hấp thụ.

a: lượng cân của mẫu.

5.2. Phương pháp làm kết tủa

Hàm lượng phần trăm của chất cần xác định được tính theo công thức sau:

Mẫu ban đầu là chất rắn. Với a gam mẫu A, sau khi kết tủa, khối lượng dạng cân thu được là p gam.

$$C\%\ (A) = \frac{p}{a} \times F \times 100$$

F: thừa số chuyển (thừa số phân tích)

$$F = \frac{m}{n} \times \frac{M_A}{M_B}$$

m, n: số mol của chất A và chất cần xác định.

M_A: khối lượng phân tử của chất cần xác định.

M_B: khối lượng mol của dạng cân.

F: hệ số chuyển, dùng để chuyển từ khối lượng mol dạng cân sang khối lượng nguyên tố cần phân tích.

Thí dụ:

Một chất tẩy rửa thương mại chứa phosphat có khối lượng 0,3516 g. Người ta phá hủy các hợp chất hữu cơ bằng cách đun nóng đến đỏ. Cân thu được cho tác dụng với HCl để chuyển P thành H_3PO_4. Ion PO_4^{3-} tạo thành phản ứng với Mg^{2+} và NH_4OH để cho kết tủa $MgNH_4PO_4.6H_2O$. Tủa này sau khi lọc, rửa và nung chuyển thành dạng cân là $Mg_2P_2O_7$ (M = 222,57 g) có khối lượng cân 0,2161g.

Hãy tính khối lượng phần trăm của P (P = 30,974 g).

Giải

Trong 222,57 g $Mg_2P_2O_7$ thì có 2 × 30,974 g P

Vậy trong 0,1261 g $Mg_2P_2O_7$ có P?

Khối lượng của chất phân tích P được tính:

$$m_P = \frac{0,1261 \times 2 \times 30,974}{222,57} = 0,0601(g)$$

Hàm lượng phần trăm của P được tính bằng cách áp dụng công thức:

$$\textit{Hàm lượng phần trăm của A} = \frac{\textit{khối lượng của A}}{\textit{khối lượng của mẫu}} \times 100\%$$

$$\% P = \frac{0,0601}{0,3516} \times 100\% = 17,09 \approx 17,10\ \%$$

Ở đây khối lượng của chất phân tích là P được tính bằng cách nhân khối lượng của dạng cân với một hằng số. Hằng số này được cấu tạo bởi chất cần phân tích và dạng cân. Hằng số này được gọi là thừa số chuyển hay yếu tố khối lượng, ký hiệu F

Như vậy F được tính:

$$F = \frac{2 \times M_P}{M_{Mg_2P_2O}} = \frac{2 \times 30,974}{222,57} = 0,27833$$

Khối lượng P có thể được viết

$$m(g)P = \text{khối lượng dạng cân} \times \frac{m}{n} \times \frac{\text{khối lượng chất cần phân tích P}}{\text{khối lượng mol chất ở dạng cân } Mg_2P_2O_7}$$

Một phân tử mol $Mg_2P_2O_7$ (n = 1) thu được 2 nguyên tử P (m = 2)

$$m\ (g)\ P = \frac{2}{1} \times \frac{30,974}{222,57}$$

$$m\ (g)P = 0,2161 \times 0,27833 = 0,060147 \approx 0,0601\ g\ P$$

Một mol $Mg_2P_2O_7$ (n = 1) thu được 2 nguyên tử P (m = 2)

6. CÁC GIAI ĐOẠN CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG BẰNG CÁCH TẠO TỦA

6.1. Xác định lượng mẫu

Hàm lượng của dạng cân phụ thuộc vào lượng chất nghiên cứu. Lượng chất nghiên cứu có ảnh hưởng đến độ chính xác của sự phân tích.

Lượng cân chất phân tích càng lớn thì độ chính xác càng cao, tuy nhiên nếu lượng cân quá lớn gây bất lợi trong quá trình lọc, rửa. Ngược lại nếu lượng cân quá nhỏ sẽ dẫn đến sai số lớn.

Lượng mẫu cần thiết để làm kết tủa được tính từ phương trình của phản ứng giữa chất cần phân tích và thuốc thử.

6.1.1. Đối với kết tủa dạng tinh thể

Lượng mẫu cần thiết được tính theo công thức:

$$a = \frac{m}{n} \times \frac{M_A}{M_B} \times 0,5$$

M_A: khối lượng mol của chất cần xác định

M_B: khối lượng mol của dạng cân

m, n: hệ số cân bằng của phương trình phản ứng

0,5: tìm được bằng thực nghiệm, áp dụng cho các kết tủa tinh thể

Thí dụ: Để tính lượng Ca^{2+} trong $CaCO_3$ bằng cách tạo tủa CaC_2O_4, người ta tính lượng mẫu cần thiết căn cứ vào phương trình phản ứng:

$$CaCO_3 \xrightarrow{H^+} Ca^{2+} \xrightarrow{C_2O_4^{2-}} CaC_2O_4 \xrightarrow{t^o} CaO$$

$$a = \frac{1}{1} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CaO}} \times 0,5 = \frac{100,1}{56,1} \times 0,5$$

$$a = 0,89 \text{ g}$$

6.1.2. Đối với kết tủa dạng vô định hình

$$a = \frac{m}{n} \times \frac{M_A}{M_B} \times 0,1$$

Thí dụ: Tính lượng mẫu cần thiết của $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ khi tiến hành phân tích khối lượng. Biết rằng dạng cân là Fe_2O_3.

Giải

Phương trình phản ứng có thể viết như sau:

$$2Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{6OH^-} 2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^o} Fe_2O_3$$

$$a = \frac{2}{1} \times \frac{M_{Fe(NO_3)_3.9H_2O}}{M_{Fe_2O_3}} \times 0,1 = \frac{808,01}{159,7} \times 0,1$$

$$a = 0,50(g)$$

6.1.3. Chuyển mẫu về dạng hoà tan

Các phản ứng thường xảy ra trong dung dịch, do đó mẫu thử phải được hoà tan trong dung môi thích hợp trước khi cho tác dụng với thuốc thử tạo tủa.

Cần chú ý đến các yếu tố ảnh hưởng như cấu tạo chất, nhiệt độ, môi trường. Thí dụ trường hợp chất không tan trong nước ở nhiệt độ thường, cần đun nóng bằng cách cách thủy hay chất tan được khi có sự hiện diện của acid...

6.2. Thuốc thử

Thuốc thử gồm thuốc thử tạo tủa vô cơ và hữu cơ.

6.2.1. Thuốc thử vô cơ

Các thuốc thử này tạo với chất cần phân tích thành các muối hoặc các oxit rất khó tan. Thuốc thử vô cơ tạo tủa chọn lọc nhưng không đặc hiệu.

Một số thuốc thử vô cơ

• **Tạo tủa các cation vô cơ.** Các cation vô cơ thường được kết tủa dưới dạng cromat, halogenid, hydroxyd, oxalat.

Thuốc thử dùng tạo tủa các cation vô cơ

Chất phân tích	Thuốc thử	Dạng tủa	Dạng cân
Ba^{2+}	$(NH_4)_2CrO_4$	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$
Pb^{2+}	K_2CrO_4	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$
Pb^{2+}	H_2SO_4	$PbSO_4$	$PbSO_4$
Ag^{+}	HCl	AgCl	AgCl
Al^{3+}	NH_3	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
Be^{2+}	NH_3	$Be(OH)_2$	BeO
Fe^{3+}	NH_3	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	$CaCO_3$ hay CaO
Mg^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4MgPO_4	$Mg_2P_2O_7$
Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4ZnPO_4	$Zn_2P_2O_7$
Sr^{2+}	KH_2PO_4	$SrHPO_4$	$Sr_2P_2O_7$

• **Tạo tủa các anion vô cơ**

Một số anion vô cơ có thể được kết tủa bằng cách sử dụng các phản ứng dùng trong tạo kết tủa các cation như bảng trên, chỉ đổi ngược chất phân tích thành chất tạo kết tủa (thuốc thử).

Thí dụ như ion cromat có thể được xác định bằng cách cho tác dụng với dung dịch $BaCl_2$. Ngoài ra còn có thể sử dụng các thuốc thử sau:

Chất phân tích	Thuốc thử	Dạng tủa	Dạng cân
CN^-	$AgNO_3$	AgCN	AgCN
I^-	$AgNO_3$	AgI	AgI
Br^-	$AgNO_3$	AgBr	AgBr
Cl^-	$AgNO_3$	AgCl	AgCl
ClO_3^-	$FeSO_4/AgNO_3$	AgCl	AgCl
SCN^-	$SO_2/CuSO_4$	CuSCN	CuSCN
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaSO_4$	$BaSO_4$

6.2.2. Thuốc thử hữu cơ

Thuốc thử hữu cơ có tính chọn lọc cao hơn thuốc thử vô cơ. Thuốc thử có hai loại, loại tạo với chất phân tích thành chất không ion hoá, rất ít tan gọi là các hợp chất kết hợp, loại thứ hai tạo thành các chất trong đó có liên kết giữa chất vô cơ với thuốc thử là liên kết ion.

Một số thuốc thử hữu cơ

Thuốc thử	Chất cần phân tích	Dạng tủa	Dạng cân
Cupron	Cu^{2+}	$CuC_{14}H_{11}O_2N$	$CuC_{14}H_{11}O_2N$
Dimetylglyoxim	Ni^{2+}	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$
Natri tetraphenylborat $Na[B(C_6H_5)]_4$	K^+	$K[B(C_6H_5)]_4$	$K[B(C_6H_5)]_4$
Cupferon	Fe^{3+}	$Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$	Fe_2O_3
1 – nitroso – 2 – naphtol	Co^{2+}	$Co(C_{10}H_6O_2N)_3$	Co hoặc $CoSO_4$

Ngoài ra có nhiều thuốc thử phản ứng một cách chọn lọc với các nhóm chức hữu cơ, có thể dùng để định lượng các hợp chất này bằng phương pháp phân tích khối lượng. Các chất này cũng có thể dùng trong phương pháp phân tích thể tích và phương pháp quang phổ.

Thuốc thử	Nhóm chức hữu cơ cần phân tích	Dạng cân
Dinitro–2,4-- phénylhydrazin	Carbonyl RCHO	$R-CH=NNHC_6H_3(NO_2)_2$
Quinoléin	Carbonyl thơm ArCHO	$CO_2\uparrow$
Metyl iodid/Ag^+	Methoxy $ROCH_3$, ethoxyROC_2H_5	AgI
$BaCl_2/HNO_3$	A. sulfamic $RNHSO_3H$	$BaSO_4$
Sn^0	Nitro thơm RNO_2	Sn^{4+}
Cu^0	Hợp chất azo	Cu^{2+}

6.3. Sự kết tủa

Sản phẩm lý tưởng của một phân tích khối lượng là không tan, dễ lọc, dễ làm sạch và có thành phần xác định. Mặc dù có ít chất đạt những yêu cầu này, nếu sử dụng những kỹ thuật thích hợp cũng có thể đáp ứng được. Thí dụ một tủa có độ tan giảm khi trong dung dịch lạnh vì tính tan của hầu hết các hợp chất đều giảm ở nhiệt độ thấp.

Các tiểu phân của chất kết tủa phải đủ lớn để có thể tách dễ dàng khi lọc, không được quá nhỏ để làm tắc lọc hoặc đi qua giấy lọc. Kích thước tủa lớn hạn chế được sự bám các chất lạ lên tủa. Ngoài ra, tủa còn hiện diện ở dạng hỗn tương keo, kích thước các tiểu phân trong khoảng 1 – 1000 nm qua được hầu hết các lọc.

6.3.1. Các yêu cầu đối với dạng tủa và dạng cân

- Dạng tủa

– Tủa phải có độ tan nhỏ để tủa được hoàn toàn.

– Có độ tinh khiết cao, ít hấp phụ hay lẫn chất bẩn.

– Tủa cần có tinh thể lớn để ít bị tan trong quá trình lọc, rửa.

– Tủa phải chuyển sang dạng cân một cách dễ dàng và hoàn toàn.

- Dạng cân

– Dạng cân phải bền với môi trường, không bị hút ẩm, không bị phá hủy.

– Phải có công thức xác định để tính F đúng.

– Thừa số chuyển F ứng với dạng cân càng nhỏ càng tốt.

Thí dụ: để xác định Cr^{3+} (Cr = 52) trong một mẫu, người ta có thể sử dụng hai dạng cân Cr_2O_3 và $BaCrO_4$:

Để có thể chọn dạng cân thích hợp người ta tính F:

$$Cr_2O_3 \text{ cho } F = \frac{2Cr}{Cr_2O_3} = \frac{2x52}{152} \approx 0,7$$

$$BaCrO_4 \text{ cho } F = \frac{Cr}{BaCrO_4} = \frac{52}{258,4} \approx 0,2$$

Giả sử khối lượng của Cr_2O_3 và $BaCrO_4$ thu được là như nhau bằng 1 mg. Sai số đối với Cr ở dạng $BaCrO_4$ nhỏ hơn so với dạng Cr_2O_3 là $\frac{0,7}{0,2}$ = 3,5 lần.

So sánh 2 giá trị của F, người ta thấy 0,2 nhỏ hơn 0,7 do đó dạng cân được chọn là $BaCrO_4$.

6.3.2. Chọn thuốc thử và lượng thuốc thử

Các yêu cầu đối với dạng tủa và dạng cân ảnh hưởng đến yêu cầu đối với chất làm kết tủa (thuốc thử):

• Yêu cầu chọn thuốc thử: Lý tưởng nhất, một thuốc thử tạo tủa khối lượng phải tác dụng một cách đặc hiệu hay ít nhất một cách chọn lọc với chất cần phân tích. Trên thực tế, các thuốc thử chuyên biệt hay đặc hiệu chỉ phản ứng với một loại chất hoá học thì rất hiếm. Các thuốc thử chọn lọc có thể tác dụng với với một số giới hạn loại chất hoá học phổ biến hơn. Thí dụ như $AgNO_3$ là thuốc thử chọn lọc vì tạo tủa với ion Cl^-, Br^-, I^- và SCN^- trong môi trường acid. Trái lại dimetylglyoxim là thuốc thử chuyên biệt vì chỉ tạo kết tủa với Ni^{2+} trong môi trường kiềm.

Thuốc thử tạo kết tủa lý tưởng vì tính chuyên biệt hay tính chọn lọc phải tác dụng với chất cần phân tích để tạo ra sản phẩm có tính chất sau:

a) Dễ lọc và dễ rửa để loại các chất nhiễm bẩn.

b) Có độ tan thấp đủ để không mất tủa một cách định lượng khi lọc và rửa.

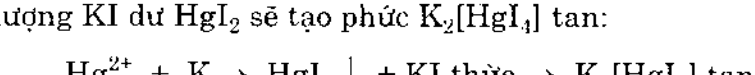
c) Trơ với các cấu tử của môi trường.

d) Có thành phần xác định sau khi làm khô và sau khi nung (nếu cần).

• Lượng thuốc thử. Để đảm bảo kết tủa được hoàn toàn chất cần phân tích, lượng thuốc thử sẽ được cho với lượng dư từ 10 – 15% so với lượng được tính từ phản ứng. Đối với những thuốc thử có tính bay hơi, lượng thuốc thử gấp 2 – 3 lần so với lý thuyết.

Chú ý: Trong một số trường hợp, lượng thừa thuốc thử có tác dụng làm tan tủa tạo thành.

Thí dụ: Để định lượng ion Hg^{2+}, người ta sử dụng KI để tạo kết tủa HgI_2. Nhưng với lượng KI dư HgI_2 sẽ tạo phức $K_2[HgI_4]$ tan:



$$Hg^{2+} + K \rightarrow HgI_2 \downarrow + KI \text{ thừa} \rightarrow K_2[HgI_4] \text{ tan}$$

6.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa

Trong giai đoạn tạo kết tủa nếu dung dịch đậm đặc sẽ hình thành các kết tủa có tinh thể nhỏ. Trái lại đối với các tủa vô định hình, sự tăng nồng độ sẽ dẫn đến sự chuyển các dạng keo không bền sang các kết tủa.

Trong quá trình tủa được hình thành thường kèm theo chất bẩn. Nguyên nhân của sự làm bẩn tủa là sự cộng kết.

Cộng kết là hiện tượng khi kết tủa lắng xuống mang theo các tạp chất khác mà trong điều kiện riêng lẻ thì các tạp chất này không thể kết tủa được.

Thí dụ: $FeCl_3$ không tủa với H_2SO_4 nhưng nếu kết tủa $BaCl_2$ bằng H_2SO_4 với sự có mặt của $FeCl_3$ thì bên cạnh tủa $BaSO_4$ có lẫn cả tủa $Fe_2(SO_4)_3$. Sau khi nung $Fe_2(SO_4)_3$ sẽ chuyển thành Fe_2O_3 có màu đỏ, làm tủa $BaSO_4$ có màu.

Sự cộng kết có nhiều nguyên nhân khác nhau, người ta phân biệt 3 dạng cộng kết: hấp phụ, hấp lưu và nội hấp. Ngoài ra sự hậu tủa cũng là nguyên nhân gây bẩn tủa.

• Hấp phụ (adsorption)

Hấp phụ là hiện tượng các ion hoặc các phân tử chất bẩn trong dung dịch bám dính lên bề mặt tủa mới tạo thành. Tinh thể càng nhỏ hấp phụ bẩn càng nhiều. Nồng độ chất bẩn trong dung dịch càng lớn, sự hấp phụ càng mạnh và nhiệt độ càng thấp bẩn càng dễ bị hấp phụ lên bề mặt tủa.

Hấp phụ là một hiện tượng thuận nghịch vì cùng tạo ra sự giải hấp phụ. Sự hiện diện đồng thời của 2 hiện tượng đối nghịch này dẫn đến một trạng thái cân bằng động, người ta gọi là cân bằng hấp phụ.

Trong trường hợp này, có thể xử lý bằng cách tạo tinh thể lớn nếu là tủa tinh thể và thường có thể loại bỏ bẩn bằng cách rửa.

• Hấp lưu (Occlution) là sự giữ các tạp chất tan trong môi trường vào bên trong tủa do tủa tạo thành quá nhanh, các tinh thể mới tạo thành có thể bọc lấy chất bẩn ở phía trong. Hấp lưu chỉ xảy ra đối với tủa tinh thể.

• Nội hấp (Inclusion) là hiện tượng mà các ion tạp kết tủa vào các tinh thể lưới của tủa tạo thành tinh thể hỗn hợp. Hiện tượng này xảy ra khi các ion của tạp có

cùng kích thước và cùng điện tích với tủa do tạo thành các ion đồng hình. Ngoài ra hai muối này còn phải có cùng lớp tinh thể. Thí dụ tủa $BaSO_4$ được hình thành khi thêm dung dịch $BaCl_2$ vào dung dịch chứa ion sulfat, có sự hiện diện của chì. Những ion chì thay thế một phần ion bari trong tinh thể tạo thành tinh thể hỗn hợp với $BaSO_4$. Sự tạo thành tinh thể hỗn hợp này rất khó tránh khi một số ion kết hợp hiện diện trong mẫu. Trường hợp này cũng xảy ra đối với tủa keo. Biện pháp tốt nhất là chọn thuốc thử khác không gây ra sự tạo thành tinh thể hỗn hợp.

• Hậu tủa (posprecipitation)

Hiện tượng này xảy ra nếu để tủa tiếp xúc lâu với dung dịch, thí dụ như tủa HgS nếu để tiếp xúc lâu trong dung dịch có chứa Zn^{2+}, mặc dù môi trường acid mạnh vẫn có thể xuất hiện tủa ZnS trên bề mặt của HgS. Thường hay gặp nhất là tủa CaC_2O_4 có hậu tủa là MgC_2O_4.

6.3.4. Tạo kết tủa

• Với tủa tinh thể. Nhiều tủa tinh thể như $BaCrO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4... thỉnh thoảng thu được dưới dạng những tinh thể rất mịn có thể qua được lỗ lọc gây ra sự mất khối lượng của dạng tủa trong quá trình xử lý. Hiện tượng bẩn tủa là một trong những yếu tố ngăn cản sự kết tủa.

Để hạn chế các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích, việc tạo các kết tủa tinh thể cần tuân theo các điều kiện sau:

– Tiến hành kết tủa với dung dịch mẫu và thuốc thử loãng.

– Thêm dung dịch thuốc thử vào chậm và khuấy trong quá trình tạo tủa.

– Thực hiện kết tủa với dung dịch chất kết tủa ở nhiệt độ cao.

Trong một số trường hợp, cần thêm vào chất làm tăng độ tan và tránh hiện tượng cộng kết.

Thí dụ tạo tủa $BaSO_4$ người ta thêm HCl để giảm tủa phụ $BaCO_3$ và giảm cộng kết $Ba(OH)_2$.

Chú ý thời gian để tránh bẩn do hậu tủa

• Với tủa vô định hình. Các kết tủa vô định hình có khuynh hướng hấp phụ và tạo thành dung dịch keo, do đó khi kết tủa, cần tiến hành tủa từ dung dịch nóng và có mặt của chất điện ly. Để ngăn cản hiện tượng hấp phụ, nên tiến hành tủa từ dung dịch đặc, khuấy mạnh và sau khi tủa hình thành, tiến hành lọc, rửa tủa bằng nước nóng. Không nên để tủa tiếp xúc với dung dịch một thời gian dài.

6.4. Lọc và rửa tủa

Lọc và rửa tủa là 2 kỹ thuật rất quan trọng trong phương pháp tạo thành kết tủa. Sự chính xác của kết quả phụ thuộc vào thao tác ở giai đoạn này.

6.4.1. Lọc tủa

Lọc là giai đoạn tách kết tủa ra khỏi dung dịch tạo tủa. Tuỳ theo lượng tủa và cách chuyển từ dạng tủa sang dạng cân, người ta có thể sử dụng dụng cụ lọc thích hợp như giấy lọc hay phễu lọc.

• *Giấy lọc*

Để lọc lấy tủa người ta sử dụng giấy lọc không tro. Giấy lọc này sau khi đốt cháy và nung, để lại khối lượng tro rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Giấy lọc không tro có độ mịn khác nhau. Tuỳ theo kích thước của các hạt kết tủa, người ta sử dụng các loại giấy lọc mỏng hay dày, được phân biệt bằng một dãi băng có màu bao chung quanh hộp giấy lọc. Giấy lọc băng đỏ được dùng trong trường hợp lọc các kết tủa dạng keo vô định hình. Để lọc phần lớn các kết tủa, có thể sử dụng loại băng màu trắng có độ mịn trung bình, cuối cùng lọc các kết tủa tinh thể nhỏ như $BaSO_4$ hay CaC_2O_4, người ta dùng giấy lọc mịn nhất (băng màu xanh biển).

Khi tiến hành lọc, điều quan trọng nhất là phải chú ý đến lượng tủa cần lọc để chọn kích thước của giấy lọc phù hợp. Tủa không được chiếm hơn 1/3 chiều cao của giấy lọc để đảm bảo tủa sẽ được rửa sạch sau khi lọc.

• *Phễu lọc*

Phễu lọc xốp hiện nay được dùng phổ biến trong các phòng thí nghiệm. Phễu lọc làm bằng sứ, lọc dưới áp suất giảm. Loại lọc này chịu được nhiệt độ cao nhưng lại có nhược điểm là hút ẩm.

6.4.2. Rửa tủa

Mục đích của rửa tủa là để loại các chất bẩn bám trên bề mặt của kết tủa. Các chất bẩn hấp phụ này ở trạng thái cân bằng với các ion tương ứng trong dung dịch. Vì vậy khi rửa, người ta rửa bằng nước hay một dung dịch nào đó mà nồng độ của ion coi như bằng 0, hiện tượng giải hấp phải trội hơn hiện tượng hấp phụ để tủa loại được các chất bẩn và cuối cùng thu được một kết tủa tinh khiết.

Khi rửa tủa cần phải biết loại dung dịch rửa thích hợp đối với kết tủa. Người ta phân biệt 4 loại dung dịch rửa:

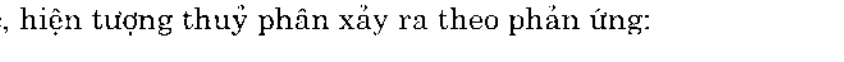
a) Rửa bằng dung dịch của chất tạo kết tủa. Rất ít kết tủa thu được có độ tan đủ nhỏ để người ta có thể bỏ qua khối lượng tủa bị mất trong quá trình rửa

tủa. Phần lớn trường hợp lượng tủa bị mất do rửa vượt quá giới hạn của sai số cho phép. Để hạn chế sự mất này, kết tủa sau khi được tạo thành sẽ được rửa bằng dung dịch loãng của chất tạo tủa. Thí dụ để rửa 0,1 g tủa CaC_2O_4 thu được, nếu dùng 200 ml nước để rửa thì lượng tủa bị mất là 1,3% trong khi nếu rửa tủa bằng 200 ml dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$,0,01M, lượng tủa bị hao hụt là 0,0067%.

Chất tạo tủa thêm vào phải là chất bay hơi để lượng thừa của chất này có thể bị loại sau khi nung.

b) Rửa tủa bằng dung dịch chất điện ly. Có nhiều chất kết tủa khi rửa với nước sẽ tạo hiện tượng pepti hoá, trở thành dạng keo và đi qua được lọc như trường hợp của tủa AgCl (AgCl: $Ag^+.....NO_3^-$), người ta xử lý bằng cách rửa tủa keo này với dung dịch có chứa chất điện ly bay hơi để có thể loại sau khi nung như HNO_3 hay NH_4NO_3.

c) Rửa tủa bằng dung dịch ngăn cản sự thuỷ phân. Đối với các kết tủa khi rửa bằng nước sẽ xảy ra hiện tượng thuỷ phân, điều này đưa đến việc dạng cân thu được không còn là hợp chất có thành phần xác định nữa, người ta rửa tủa bằng một dung dịch có tính chất ngăn cản sự thuỷ phân. Thí dụ tủa $MgNH_4PO_4$ nếu rửa với nước, hiện tượng thuỷ phân xảy ra theo phản ứng:



$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightarrow MgHPO_4 + NH_4OH$$

Nếu dùng nước rửa là NH_4OH, cân bằng sẽ dịch chuyển về bên trái, làm giảm sự thuỷ phân. NH_4OH bị loại dễ dàng sau khi nung kết tủa.

d) Rửa tủa với nước đơn thuần. Áp dụng đối với các kết tủa khi rửa với nước, sự mất tủa không đáng kể. Trường hợp này cần để ý đến nhiệt độ của nước rửa, nếu tủa tan trong nước nóng thì phải rửa tủa bằng nước lạnh.

6.5. Sấy và nung

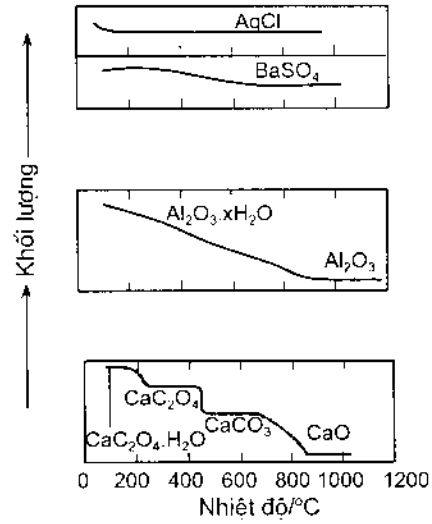
Sau khi lọc, người ta sấy tủa cho đến khối lượng không đổi. Sự sấy có tác dụng loại dung môi và tất cả các chất có thể bay hơi. Nhiệt độ và phương pháp sấy phụ thuộc vào phương pháp lọc và dạng tủa thích hợp. Trong một số trường hợp người ta nung sản phẩm để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định.

Nhiệt độ đòi hỏi để thu được sản phẩm thích hợp tuỳ thuộc vào các chất kết tủa. Ở nhiệt độ 110°C, đủ để loại nước và chất chất bẩn dễ bay hơi. Để sấy sản phẩm người ta có thể dùng tủ sấy, đèn Bunsen hoặc đèn Meker.

Hình 5.2 cho thấy sự mất khối lượng theo nhiệt độ của một vài chất kết tủa thông dụng như bạc clorid, calci oxalat và nhôm oxit. Sự sấy của 3 tủa này đơn giản là để loại nước và các chất bẩn dễ bay hơi bám vào tủa. Nhiệt độ sử dụng rất

khác nhau để tạo ra một tủa khan có khối lượng không đổi. Đối với bạc clorid, nhiệt độ cần để loại nước hút ẩm là trên 110°C trong khi để loại nước hoàn toàn như trường hợp của nhôm oxit, nhiệt độ phải trên 1000°C.

Đường biểu diễn nhiệt khối lượng của calci oxalat khá phức tạp. Dưới 135°C, một phân tử nước bị loại để tạo thành $CaC_2O_4.H_2O$. Hợp chất này sau đó chuyển thành oxalat khan ở 225°C. Sự thay đổi đột ngột về khối lượng ở nhiệt độ 450°C cho thấy là có sự phân hủy calci oxalat thành calci carbonat và monoxyt carbon. Nấc cuối cùng của đường biểu diễn tương ứng với sự biến đổi calci carbonat thành calci oxit và CO_2. Như vậy, khi định lượng Ca^{2+} bằng phương pháp phân tích khối lượng với tủa oxalat, bản chất của dạng cân phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.



Hình 5.2. **Tác dụng của nhiệt độ lên khối lượng tủa**

Khi nung kết tủa giấy lọc cháy thành than, than tạo thành có thể khử một số chất khi nung. Trong trường hợp này cần phải dùng phễu lọc sứ thay cho giấy lọc.

6.6. Cân

Giai đoạn xác định lượng cân thu được. Dạng cân đã được sấy và nung đem cân trên cân phân tích.

Lưu ý dùng cân phân tích cân được đến 0,1 mg.

7. ỨNG DỤNG

7.1. Xác định nước kết tinh và hút ẩm

Dược điển Việt Nam III có tiêu chuẩn "Giảm khối lượng do sấy khô" trong các chuyên luận để xác định nước hút ẩm hoặc cả nước hút ẩm và nước kết tinh với nhiệt độ như sau:

105°C ± 5°C: Nhiệt độ thích hợp để xác định độ ẩm.

120°C → 200°C: Nhiệt độ thích hợp để loại nước kết tinh.

Để tính kết quả, áp dụng công thức:

$$\% \text{ (kl/kl) } H_2O = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \times 100$$

Thí dụ: Dược điển Việt nam III, trang 39 có chuyên luận Cafein ngậm một phân tử nước ($C_8H_{10}O_2N_4.H_2O$), có phân tử lượng là 212,21. Đem sấy ở 80°C, đến khối lượng không đổi, nước hút ẩm và nước kết tinh mất đi. Cân mẫu trước và sau khi sấy rồi tính ra tỷ lệ phần trăm khối lượng bị giảm.

Tính theo đúng công thức thì hàm lượng nước kết tinh trong cafein là 8,48% nhưng vì có nước hút ẩm nên Dược điển cho phép tối đa là 9%.

7.2. Xác định hàm lượng Ba^{2+} hay SO_4^{2-}

7.2.1. Nguyên tắc

Để tạo tủa $BaSO_4$ dùng dung dịch H_2SO_4 hay muối sulfat nếu mẫu là Ba^{2+}.

Dùng dung dịch $BaCl_2$ nếu mẫu là SO_4^{2-}.

7.2.2. Cách tiến hành

– Cân mẫu.

– Chuyển mẫu về dạng hoà tan.

Thêm dung dịch thuốc thử có nồng độ thích hợp đã đun nóng kết hợp khuấy.

Đun cách thuỷ.

Để yên cho tủa kết tinh lọc.

Rửa tủa bằng nước nóng.

Nung – cân – tính kết quả.

7.3. Định lượng clorid, bromid và iodid

7.3.1. Nguyên tắc

Cho dung dịch $AgNO_3$ vào một dung dịch chứa ion Cl^-, Br^-, I^- sẽ thu được các tủa bạc halogenid. Rửa tủa, sấy và cân → kết quả.

Thí dụ: Định lượng NaCl có trong dung dịch mẫu. NaCl phản ứng với $AgNO_3$ theo phương trình:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

7.3.2. Cách tiến hành

Thêm nước vào mẫu, thêm HNO_3. Cho dung dịch $AgNO_3$ khuấy mạnh.

Đun cách thuỷ rồi để yên trong bóng tối.

Lọc và rửa tủa trước tiên bằng dung dịch HNO_3 sau đó bằng nước nóng.

Sấy tủa và tính kết quả.

7.3.3. Nhận xét

Sấy tủa ở nhiệt độ $\leq 130^0C$.

Tủa bạc dễ bị phân hủy, tránh ánh sáng.

Tủa AgCl dễ bị hấp thụ Ag^+ tạo ra lớp điện kép trong trường hợp trong dung dịch có lượng thừa $AgNO_3$ → thêm HNO_3 → ion NO_3^- phá lớp điện kép.

Từ khóa

– Phân tích khối lượng	– Nội hấp
– Phương pháp cất	– Hậu tủa
– Phương pháp làm kết tủa	– Lọc tủa
– Hấp lưu	– Rửa tủa

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Nêu nguyên tắc của phương pháp phân tích khối lượng.

2. Phân loại các phương pháp phân tích khối lượng.

3. Trình bày các giai đoạn tiến hành phân tích khối lượng. Nêu cách tính kết quả.

4. Kể vài ứng dụng của phương pháp phân tích khối lượng.

5. Nêu nguyên nhân làm bẩn tủa và cách xử lý.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Đối tượng của phương pháp phân tích khối lượng là

a. chất rắn

b. chất lỏng

c. chất lỏng và chất khí

d. chất rắn và chất lỏng

e. chất rắn, chất lỏng và chất khí

2. Phương pháp phân tích khối lượng dựa vào sự đo chính xác:

a) thể tích của chất rắn cần xác định.

b) khối lượng của chất rắn cần xác định.

c) khối lượng đơn chất được tách ra từ một hỗn hợp rắn.

d) khối lượng hợp chất có thành phần không đổi.

e) khối lượng của chất rắn cần xác định hoặc thành phần của nó được tách ra ở dạng tinh khiết hay hợp chất có thành phần xác định.

3. Phương pháp áp dụng khi mẫu được làm bay hơi ở nhiệt độ thích hợp, khí bay ra được hấp thụ bằng một chất đã biết trước khối lượng được gọi là phương pháp

a. tách c. kết tủa e. điện trọng lượng

b. cất d. tro

4. Phương pháp kết tủa là phương pháp dựa trên nguyên tắc là mẫu

a) tác dụng với thuốc thử tạo chất ít tan.

b) bị biến đổi thành cặn khi tiếp xúc với nhiệt.

c) được tách ra dưới dạng tự do hay hợp chất bền.

d) được tách ra và bá điện cực.

e) được tách ra và bám vào hỗn hợp vôi xút.

5. Biểu thị kết quả trong phân tích khối lượng thường được tính theo

a) P (g/l)

b) C% (kl/ kl)

c) hàm lượng phần trăm dạng tủa theo khối lượng mẫu.

d) hàm lượng phần trăm dạng cân theo khối lượng mẫu.

e) hàm lượng phần trăm của chất tách ra dưới dạng tự do theo khối lượng mẫu.

6. Lượng thuốc thử cần dùng phải cho thừa..... so với tính toán theo lý thuyết là

a. 5 – 10 % c. 15 – 20% e. 25 – 30%

b. 10 – 15% d. 20 –25 %

7. Bẩn tủa thường gặp trong kết tủa vô định hình là do hiện tượng

a. cộng kết. c. hấp phụ. e. nội hấp.

b. hấp thụ. d. hấp lưu.

Chương 6
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

MỤC TIÊU

– Trình bày được nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích.

– Phân biệt được điểm tương đương và điểm kết thúc.

– Phân loại được các phương pháp phân tích thể tích.

– Tính được kết quả sau khi chuẩn độ thể tích.

NỘI DUNG

1. MỞ ĐẦU

Người đặt cơ sở cho phương pháp phân tích thể tích là nhà bác học L.J. Gay – Lussac (Louis – Joseph GAY – LUSSAC) 1778 – 1850.

Phương pháp chuẩn độ thể tích là phương pháp phân tích định lượng trong đó chủ yếu là sự đo chính xác thể tích của dung dịch có nồng độ xác định cần thiết để phản ứng hoàn toàn với chất phân tích.

Sự chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm từ từ một dung dịch chuẩn vào dung dịch của chất cần phân tích bằng buret cho đến khi người ta nhận thấy phản ứng giữa chất chuẩn và chất phân tích xảy ra hoàn toàn. Thể tích của thuốc thử dùng trong định lượng được xác định bằng sự chênh lệch thể tích của chất chuẩn giữa hai giai đoạn, đầu và cuối phản ứng.

Phương pháp thể tích được sử dụng rộng rãi trong phân tích vì nhanh chóng và đơn giản.

2. MỘT VÀI KHÁI NIỆM CHUNG VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

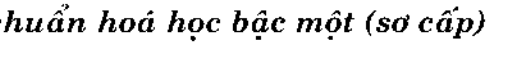
2.1. Định nghĩa

2.1.1. Điểm tương đương

Sự chuẩn độ đạt đến điểm tương đương là khi tại điểm đó lượng chất chuẩn

thêm vào tương đương hoá học với lượng chất phân tích có trong mẫu.

Thí dụ: Trong sự chuẩn độ natri clorid bằng bạc nitrat, người ta đạt đến điểm tương đương sau khi thêm chính xác một mol ion bạc cho mỗi mol ion clorid hiện diện trong mẫu.



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

1 mol 1 mol

Điểm tương đương là một điểm lý thuyết, không thể xác định bằng thực nghiệm.

2.1.2. Điểm kết thúc

Là thời điểm gây ra sự biến đổi tính chất vật lý hay sự đổi màu của chất chỉ thị. Thường có sự sai biệt về thể tích hay khối lượng giữa điểm tương đương và điểm kết thúc, người ta gọi là sai số trong chuẩn độ. Trong các phương pháp thể tích, sai số trong chuẩn độ E_t được xác định:

$$E_t = V_{eq} - V_{fin}$$

V_{eq}: thể tích lý thuyết của thuốc thử cần thiết để đạt đến điểm tương đương.

V_{fin}: thể tích thật sự sử dụng để phát hiện điểm kết thúc của phản ứng.

2.1.3. Chất chuẩn hoá học bậc một (sơ cấp)

Hợp chất có độ tinh khiết rất cao được dùng làm chất gốc trong các phương pháp thể tích và phương pháp khối lượng.

Tính chính xác của phương pháp phụ thuộc vào cách đánh giá chất lượng của hợp chất này. Một chất chuẩn bậc một phải đạt các tiêu chuẩn sau:

Độ tinh khiết cao 99,95%

Tính ổn định trong không khí.

Không có nước hydrat hoá để thành phần chất rắn không thay đổi khi có sự thay đổi độ ẩm tương đối.

Có tính tan tốt (thích hợp) trong môi trường khi thực hiện chuẩn độ.

Khối lượng phân tử tương đối cao để hạn chế sai số tương đối khi cân mẫu (sai số <0,1%).

Trên thực tế chỉ có rất ít hợp chất đạt được các tiêu chuẩn trên.

Thí dụ:

– Kali naphtalat (M = 204,22 g), muối luôn luôn ở dạng khan, chỉ chứa tối đa 0,003% nước.

$KHCO_3$ (M = 100,11 g)

Acid benzoic C_6H_5COOH (M = 122,15 g)

2.1.4. Chất chuẩn hoá học bậc hai (thứ cấp)

Hợp chất có độ tinh khiết phải được xác định bằng phân tích hoá học.

Thí dụ:

– Natri borat ngậm 10 phân tử nước $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ (M = 381,24 g). Trước khi pha thành dung dịch chuẩn cần sấy sản phẩm ở nhiệt độ từ 170 – 440°C trong 1 giờ.

Acid oxalic ngậm 2 phân tử nước $C_2H_2O_4.2\ H_2O$ (M = 252 g).

2.2. Các dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn là một thuốc thử có nồng độ biết trước được dùng để chuẩn độ trong các phương pháp phân tích thể tích.

Các dung dịch chuẩn giữ một vai trò chủ yếu trong tất cả các phương pháp chuẩn độ, vì vậy cần thiết phải kiểm tra những tính chất cần phải có trong dung dịch, cách pha và biểu thị nồng độ của các dung dịch này.

2.2.1. Điều kiện của một dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn lý tưởng phải đạt các tiêu chuẩn sau:

– Đủ bền để không phải xác định lại nồng độ sau khi pha.

– Tác dụng nhanh với chất cần phân tích.

– Phản ứng phải hoàn toàn để đạt được điểm kết thúc đúng.

2.2.2. Phương pháp xác định nồng độ của một dung dịch chuẩn

Phương pháp phân tích thể tích chính xác khi nồng độ của dung dịch chuẩn chính xác. Có hai phương pháp cơ bản để xác định nồng độ của dung dịch chuẩn.

Phương pháp trực tiếp: Trong phương pháp này, một lượng cân chính xác chất chuẩn hoá học bậc 1 (sơ cấp) được hoà tan trong một dung môi thích hợp và pha loãng trong bình định mức đến thể tích chính xác.

Phương pháp so với mẫu chuẩn (etalonnage): dung dịch dùng làm chuẩn được so bằng cách chuẩn độ với

– một khối lượng chất chuẩn hoá học sơ cấp.

– một khối lượng chất chuẩn hoá học thứ cấp.

– một thể tích của một dung dịch chuẩn khác.

Phần lớn dung dịch dùng làm chuẩn được xác định nồng độ bằng phương pháp này do các thuốc thử không đạt được tiêu chuẩn của chất chuẩn hoá học sơ cấp.

2.2.3. Cách biểu thị nồng độ của các dung dịch chuẩn

Nồng độ của dung dịch chuẩn thường được biểu thị là nồng độ mol và nồng độ đương lượng.

Nồng độ mol cho biết số mol của thuốc thử chứa trong một lít dung dịch.

Nồng độ đương lượng biểu thị số đương lượng gam của thuốc thử có trong một lít dung dịch.

2.3. Các phương pháp xác định điểm tương đương

Để xác định đểm tương đương, người ta sử dụng chất chỉ thị hoá học hay chỉ thị lý hoá.

2.3.1. Chất chỉ thị hoá học

Chỉ thị là chất được cho vào dung dịch khi tiến hành định lượng. Sự thay đổi về pH, thế oxy hoá – khử... sẽ làm thay đổi màu của chỉ thị.

Các chỉ thị thường dùng trong phương pháp phân tích thể tích:

a) Chỉ thị nội: chỉ thị cho vào dung dịch khi tiến hành định lượng.

Chỉ thị màu: metyl da cam, phenolphtalein.

Chỉ thị tạo tủa: kali cromat.

Chỉ thị tạo huỳnh quang: fluorescein.

b) Chỉ thị ngoại: chỉ thị để ngoài, dùng dụng cụ như đũa thuỷ tinh lấy dung dịch rồi cho tác dụng với thuốc thử như trường hợp dùng giấy tẩm hồ tinh bột.

Chỉ thị có thể là:

Một chất: đỏ metyl.

Hai chất: thuốc thử Tashiri (đỏ metyl và xanh metylen).

Nhiều chất: thuốc thử vạn năng.

2.3.2. Chỉ thị lý hoá

Đo sự đổi màu của dung dịch bằng phương pháp quang phổ, phương pháp điện hoá như đo điện thế, đo cường độ dòng điện hay đo độ dẫn điện.

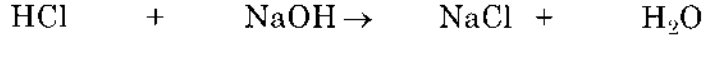
3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Người ta thường dựa trên cơ sở phản ứng để phân loại các phương pháp phân tích thể tích.

3.1. Phương pháp trung hoà

Phương pháp dùng để định lượng các acid, base và một số muối trong môi trường là nước hay môi trường khan. Phương pháp này dựa trên sự trao đổi proton H^+

Thí dụ: Định lượng acid hydrocloric bằng natri hydroxyd

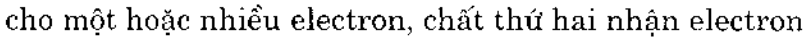


$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

3.2. Phương pháp oxy hoá – khử

Dựa trên phản ứng oxy hoá – khử tương ứng với sự trao đổi electron giữa hai chất: một chất cho một hoặc nhiều electron, chất thứ hai nhận electron.

Thí dụ: Định lượng sắt III clorid bằng dung dịch thiếc



$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

3.3. Phương pháp kết tủa

Căn cứ trên các phản ứng giữa chất cần đinh lượng với thuốc thử tạo ra hợp chất ít tan.

Thí dụ: phương pháp bạc sử dụng thuốc thử bạc nitrat để định lượng các halogenid.

3.4. Phương pháp tạo phức

Dựa vào phản ứng tạo thành phức chất. Phương pháp complexon được sử dụng phổ biến dùng định lượng các ion kim loại như định lượng calci và magnesi trong nước với thuốc thử là EDTA.

4. KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ

Kỹ thuật chuẩn độ trong phương pháp thể tích nói chung rất đơn giản. Kỹ thuật thường chỉ cần đo thể tích của các dung dịch với những dụng cụ chính xác như pipet, buret, bình định mức. Các dụng cụ kém chính xác như ống đong chỉ dùng để lấy thể tích thuốc thử dùng điều chỉnh môi trường phản ứng.

Các phương pháp được dùng trong phân tích thể tích là phương pháp trực tiếp và phương pháp gián tiếp.

4.1. Phương pháp trực tiếp

Chất cần định lượng phản ứng với dung dịch chuẩn.

4.1.1. Chuẩn độ trực tiếp

Phương pháp chuẩn độ đơn giản nhất là từ buret đã hiệu chỉnh chính xác, người ta nhỏ từng giọt dung dịch chuẩn B vào một thể tích xác định dung dịch hay một lượng cân xác định chất A đã hòa tan trong dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết thúc, biết lượng dung dịch chuẩn B dùng để phản ứng với chất cần định lượng A thì có thể tính hàm lượng của chất A.

Chuẩn độ trực tiếp thường dùng để định lượng một acid bằng một base hay ngược lại. Thí dụ: Định lượng HCl bằng dung dịch chuẩn NaOH với chỉ thị là phenolphtalein. Dung dịch acid hydrocloric được chứa trong bình nón, dung dịch natri hydroxyd chuẩn được thêm từ từ từng giọt bằng buret cho đến khi phản ứng kết thúc được nhận biết nhờ vào sự đổi màu của chỉ thị.

4.1.2. Chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thừa trừ

Chuẩn độ này áp dụng trong trường hợp không thể thực hiện chuẩn độ trực tiếp. Người ta thêm một thể tích chính xác, dư dung dịch chuẩn B vào một thể tích xác định dung dịch hoặc một lượng cân xác định A đã hòa tan vào dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết thúc, lượng dư thuốc thử B không tham gia phản ứng được chuẩn độ bằng dung dịch thuốc thử hỗ trợ khác, đã biết nồng độ chính xác.

Thể tích thuốc thử B trong chuẩn độ này không được ít hơn 15 – 20 ml trong phương pháp đa lượng.

Thí dụ: Định lượng Mg^{2+} bằng phương pháp complexon:

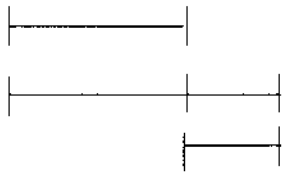
Phương pháp này có lợi trong các trường hợp:

Không chọn được chỉ thị kim loại thích hợp cho ion cần xác định. Chẳng hạn không thể chuẩn độ trực tiếp Co^{2+}, Al^{3+} với chỉ thị đen eriocrom T được vì chỉ thị này tạo với Co^{2+}, Al^{3+} phức bền vững đến nỗi không bị EDTA phá vỡ.

Ion cần xác định nằm trong tủa $BaSO_4$, $PbSO_4$... làm phản ứng với EDTA xảy ra chậm.

Chất cần định lượng không tan. pH môi trường tương kỵ với phương pháp trực tiếp.

Minh họa: Để định lượng Ba^{2+}, người ta cho lượng chính xác complexon III có dư, định lượng dư complexon bằng $MgCl_2$ chuẩn.



Ba^{2+}

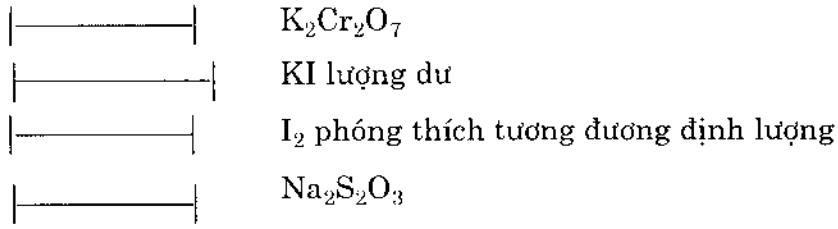
EDTA dư (lượng chính xác)

Định lượng dư bằng $MgCl_2$ chuẩn.

4.2. Chuẩn độ gián tiếp (thế)

Người ta dùng phương pháp này khi chất cần định lượng không phản ứng với dung dịch chuẩn nên cần có một chất trung gian.

Thí dụ: Dung dịch natri thiosulphat là một chất khử tốt được dùng để chuẩn độ các chất oxy hoá yếu như iod nhưng không chuẩn độ được các chất oxy hoá mạnh như $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$. Vì vậy trước hết cho $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với thuốc thử trung gian KI (B_1) trong môi trường acid để giải phóng iod, iod tách ra tương đương định lượng theo tỷ lệ với $K_2Cr_2O_7$. Nếu chuẩn độ iod được giải phóng ra [thay cho $K_2Cr_2O_7$,(A_1)] bằng dung dịch chuẩn chính $Na_2S_2O_3$ (B) thì có thể tính ra lượng $K_2Cr_2O_7$ (A).



5. DỤNG CỤ DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

5.1. Dụng cụ chứa

Bình nón, becher dùng để đựng mẫu.

5.2. Dụng cụ khắc độ

Ống đong.

Pipet khắc độ.

Dùng để lấy một thể tích dung dịch gần đúng.

5.3. Dụng cụ chính xác

Pipet chính xác một vạch, pipet hai vạch, phân phối một thể tích dung dịch chính xác cố định.

Buret dùng để đong một thể tích chính xác thay đổi.

Bình định mức dùng để pha một dung dịch có thể tích chính xác, thường dùng để pha dung dịch chuẩn, pha loãng dung dịch. Thể tích chất lỏng trong bình được biểu diễn bằng mililít. Trên bình có ghi dung tích và nhiệt độ (thường là 20°C). Các bình định mức thường có dung tích khác nhau từ 25 – 2000 ml.

Dụng cụ chính xác bằng thuỷ tinh được chia thành 2 loại:

Loại A:

Loại B: Sai số trong đo lường thường nhỏ hơn 2%. Những dụng cụ này chỉ dùng trong pha chế mà thôi.

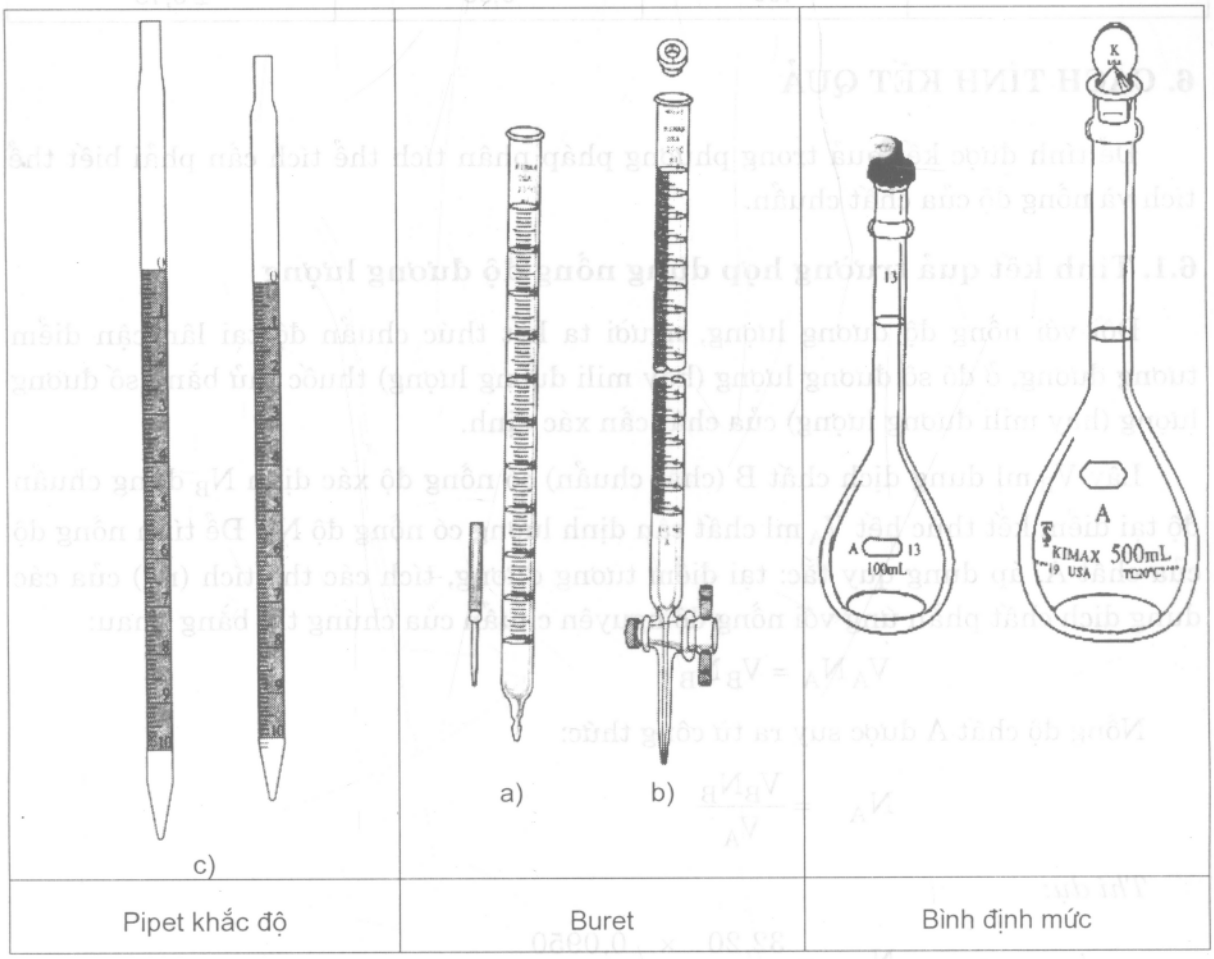
Thí dụ 1:

– Pipet chính xác loại A 20 ml có dung sai ± 0,02ml có nghĩa là pipet có thể phân phối một thể tích là 19,980 ml < thể tích phân phối theo lý thuyết < 20,020ml. Như vậy dung sai sẽ là

$$\frac{0,020}{20} \times 100 = 0,10\% \rightarrow \pm \quad 0,10\%$$

Pipet chính xác loại B 20 ml có dung sai 0,04 ml → ± 0,2%

Bình định mức 100 ml loại A có dung sai là ± 0,1 ml → 0,1%



Hình 6.1. **Một số dụng cụ sử dụng trong chuẩn độ thể tích**

5.3.1. Dung sai của một số dụng cụ loại A, B

Dụng cụ	Thể tích (ml)	Loại A	Loại B
Pipet chính xác	1	± 0,006	
	2	± 0,006	
	5	± 0,01	
	10	± 0,02	
Buret	25	± 0,03	
	50	± 0,05	
Bình định mức	10	± 0,02	± 0,04
	50	± 0,05	± 0,10
	100	0,08	± 0,16

6. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ

Để tính được kết quả trong phương pháp phân tích thể tích cần phải biết thể tích và nồng độ của chất chuẩn.

6.1. Tính kết quả trường hợp dùng nồng độ đương lượng

Đối với nồng độ đương lượng, người ta kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương đương, ở đó số đương lượng (hay mili đương lượng) thuốc thử bằng số đương lượng (hay mili đương lượng) của chất cần xác định.

Lấy V_B ml dung dịch chất B (chất chuẩn) có nồng độ xác định N_B dùng chuẩn độ tại điểm kết thúc hết V_A ml chất cần định lượng có nồng độ N_A. Để tính nồng độ của chất A, áp dụng quy tắc: tại điểm tương đương, tích các thể tích (ml) của các dung dịch chất phản ứng với nồng độ nguyên chuẩn của chúng thì bằng nhau:

$$V_A N_A = V_B N_B$$

Nồng độ chất A được suy ra từ công thức:

$$N_A = \frac{V_B N_B}{V_A}$$

Thí dụ:

$$N_{HCl} = \frac{32,20 \times 0,0950}{25,00}$$

$$N_{HCl} = 0,1224$$

Dung dịch acid hydrocloric được chuẩn hoá bằng dung dịch natri hydroxyd chuẩn. Nếu để trung hòa 25 ml dung dịch HCl người ta sử dụng 32,20 ml dung dịch NaOH 0,0950N. Tính nồng độ đương lượng của HCl.

Từ nồng độ được xác định, tính được:

– Hàm lượng gam /lít

$$Pg/l = N_A \times E_A$$

E_A: đương lượng gam của chất cần định lượng.

N_A: nồng độ của chất A.

Hàm lượng tính theo phần trăm C%:

$$C\% = \frac{N_A \times E_A}{mgA} \times 100$$

mgA: khối lượng của A tính bằng mg.

TỪ KHÓA

– Phân tích thể tích
– Điểm tương đương
– Điểm kết thúc
– Chất chuẩn
– Dung dịch chuẩn
– Chất chỉ thị
– Kỹ thuật chuẩn độ
– Dụng cụ chính xác

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích.

2. Phân biệt:

– Điểm tương đương và điểm kết thúc.

– Chất chuẩn bậc một và bậc hai.

3. Nêu thí dụ minh họa các kỹ thuật chuẩn độ.

4. Viết công thức tính kết quả trong phương pháp phân tích thể tích.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp dựa trên việc xác định

a) khối lượng của chất chuẩn khi phản ứng với chất phân tích.

b) thể tích chất chuẩn.

c) lượng chất chuẩn bậc 1.

d) lượng chất chuẩn bậc 2.

e) thể tích chất chuẩn bậc 1.

2. Phương pháp phân tích thể tích được sử dụng rộng rãi vì

a) ít tốn thời gian, ít tốn kém, kỹ thuật đơn giản.

b) ít tốn thời gian, ít tốn kém, kỹ thuật đơn giản, chính xác.

c) nhanh, tiện lợi, chính xác và có thể tự động hoá.

d) tiện lợi, kỹ thuật đơn giản, ít tốn kém và có thể tự động hoá.

e) nhanh, tiện lợi, chính xác và ít tốn kém.

3. Việc chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm..... vào dung dịch phân tích cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn.

a) dung dịch chuẩn

b) chất chuẩn bậc 1

c) chất chuẩn bậc 2

d) thuốc thử

e) chất chỉ thị

4. Đặc điểm của một dung dịch chuẩn:

a) bền, có công thức xác định.

b) không bị hút ẩm, khối lượng phân tử khá lớn.

c) có nồng độ xác định.

d) bền, phản ứng nhanh, hoàn toàn và phản ứng chọn lọc đối với mẫu.

e) bền, phản ứng nhanh, hoàn toàn, phản ứng chọn lọc và có nồng độ xác định, ít tốn thời gian, ít tốn kém, kỹ thuật đơn giản.

Chương 7
PHƯƠNG PHÁP ACID – BASE

MỤC TIÊU

– Nêu được các khái niệm về acid – base theo các thuyết Lewis, Bronsted.

– Trình bày được phản ứng acid – base xảy ra trong các dung môi có proton hoạt động.

– Sử dụng được các công thức để tính pH của các dung dịch có tính acid –base.

– Trình bày được ý nghĩa của phương pháp chuẩn độ trung hoà và biết cách chọn các chỉ thị màu.

– Nêu định nghĩa, thành phần, cơ chế và mục đích sử dụng dung dịch đệm.

– Vận dụng các kiến thức để giải thích phản ứng acid – base trong môi trường khan và môi trường có nước.

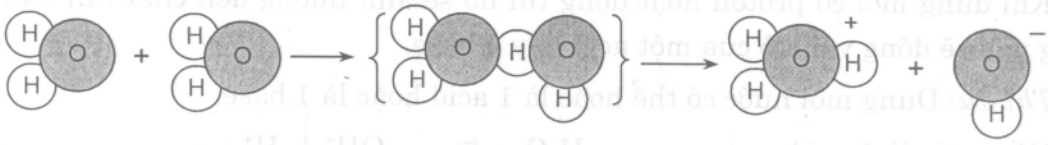
– Ứng dụng phương pháp acid – base để định lượng các hoạt chất có trong dược phẩm.

NỘI DUNG

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

– Theo Lewis: acid là chất có khả năng nhận đôi electron còn base là chất có khả năng nhường đôi electron tự do.

– Theo Bronsted: acid là chất có khả năng cho H^+ và base là chất có khả năng nhận H^+.



Giáo trình này được viết theo thuyết acid – base của Bronsted

1.1. Thuyết BRONSTED

Acid là chất cho proton $HA \leftrightarrows A^- + H^+$ (7.1)

Base là chất nhận proton $B + H^+ \leftrightarrows HB^+$ (7.2)

Theo (7.1), nếu phản ứng theo chiều từ trái sang phải thì HA là acid (cho H^+) và nếu theo chiều ngược lại thì A^- là base (nhận H^+).

Tương tự, theo (7.2) thì B là chất nhận H^+: base và HB^+ là chất cho H^+: acid.

Trong (7.1) HA / A^- tạo thành 1 cặp acid – base liên hợp và trong (7.2) là cặp BH^+ / B.

Viết gộp (7.1) và (7.2) lại thành:

$$\underset{\text{acid 1}}{HA} + \underset{\text{base 2}}{B} \leftrightarrows \underset{\text{acid 2}}{HB^+} + \underset{\text{base1}}{A^-}$$

1.2. Kết quả của thuyết BRONSTED

a) Tổng quát hoá khái niệm acid – base: không xem acid hay base là những chất hiện diện riêng rẽ nhưng là 1 cặp acid – base liên hợp vì nếu có acid là có base.

Thí dụ : $HCl \leftrightarrows Cl^- + H^+$ (acid hydrocloric HCl liên hợp với base clorid Cl^-)

$NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$ (base amoniac NH_3 liên hợp với acid amonium NH_4^+)

b) Mở rộng khái niệm: acid và base có thể là phân tử mà cũng có thể là ion

acid			base		
NH_4^+	CH_3COOH	HCO_3^-	NH_3	CH_3COO^-	CO_3^{2-}

2. PHẢN ỨNG ACID – BASE / DUNG MÔI CÓ H^+ HOẠT ĐỘNG

Dung môi có proton hoạt động là dung môi có tính acid hay base và có thể tác động lên các chất tan acid hay base có trong dung dịch.

2.1. Phản ứng của acid–base với dung môi (thuyết Bronsted)

Khi dung môi có proton hoạt động thì nó sẽ ảnh hưởng đến chất tan và lúc ấy dung môi sẽ đóng vai trò của một acid hay 1 base.

Thí dụ: Dung môi nước có thể hoặc là 1 acid hoặc là 1 base.

Nếu nước là 1 acid $H_2O \leftrightarrows OH^- + H^+$

hay nước là base $H_2O + H^+ \leftrightarrows H_3O^+$ (ion hydroxonium)

Tương tự, nếu dung môi là formamid hay cồn:

Nếu formamid là acid $HCONH_2 \leftrightarrows HCONH^- + H^+$

hay formamid là base $HCONH_2 + H^+ \leftrightarrows HCONH_3^+$

Nếu cồn là acid $ROH \leftrightarrows RO^- + H^+$

hay cồn là base $ROH + H^+ \leftrightarrows ROH_2^+$

Nhưng H^+ không bao giờ hiện hữu ở trạng thái tự do mà phải có 1 cặp cho và 1 cặp nhận.

Thí dụ:

$$HF + H_2O \leftrightarrows F^- + H_3O^+$$

(HF và H_3O: cho H^+, H_2O và F^-: nhận H^+)

$$\underset{\text{acid 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\text{base 1}}{NH_3} + \underset{\text{acid 2}}{H_3O^+}$$

(NH_4^+ và H_3O^+: cho H^+, H_2O và NH_3: nhận H^+)

2.2. Sự phân ly của dung môi

SH: Ký hiệu của dung môi có H^+ hoạt động (S: solvent)

Do có thể cho hoặc nhận proton mà dung môi khi là acid khi là base.

$$\underset{\text{acid 1}}{SH} + \underset{\text{base 2}}{SH} \leftrightarrows \underset{\text{base 1}}{S^-} + \underset{\text{acid 2}}{SH_2^+} \qquad (7.3)$$

SH / S^- : cặp acid và base liên hợp:

Thí dụ : $2\,H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$ (H_2O / OH^-)

Theo (7.3):

$$K = \frac{[S^-][SH_2^+]}{[SH]^2} \qquad (7.4)$$

Khi dung môi SH là nước :

$$K = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2}$$

Thực tế [SH] hoặc $[H_2O]$ được xem như là một hằng số vì có rất ít phân tử chịu sự phân ly.

Thí dụ: Trong 1 lít nước có 10^{-7} phân tử gam (hoặc 1,8 μg nước) bị phân ly thành 100 μg H^+ (dạng H_3O^+) và 1,7 μg OH^-.

Vì dung môi ít phân ly nên nồng độ dung môi coi như không thay đổi và từ (7.4) người ta có thể viết:

$$[S^-][SH_2^+] = K \times [SH]^2 = K_i \text{ (hằng số ion hoá)} \quad (7.5)$$

Hằng số K_i này là tích nồng độ ion bị phân ly của dung môi: hằng số ion hoá của dung môi có thể nhỏ hoặc lớn hơn hằng số ion hoá của nước.

Thí dụ:

K_i của nước $(=K_{nước})[OH^-][H_3O^+]=K_{nước} = 10^{-14}$ (ở 23^0 C)

$K_{i\ (MeOH)}$ $[CH_3O^-][CH_3OH_2^+] = 10^{-17}$

$K_{i\ (EtOH)}$ $[C_2H_5O^-][C_2H_5OH_2^+] = 10^{-20}$

$K_{i\ (HCOOH)}$ $[HCOO^-][HCOOH_2^+] = 10^{-6}$

Chú ý

– Thay vì viết $[H_3O^+]$ người ta viết $[H^+]$.

– Khi dung môi nước tinh khiết thì $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{nước}}$

– Khi một dung môi bất kỳ tinh khiết thì $[S^-] = [SH_2^+] = \sqrt{K_i}$

– K_i thay đổi theo nhiệt độ.

Bảng 7.1. **Hằng số ion hoá của nước ở nhiệt độ khác nhau**

Nhiệt độ	$K_{nước}$	$[H^+]$	Nhiệt độ	$K_{nước}$	$[H^+]$
18 °C	$0,62 \times 10^{-14}$	$0,79 \times 10^{-7}$	25 °C	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-7}$
23 °C	$1,00 \times 10^{-14}$	$1,00 \times 10^{-7}$	100 °C	58×10^{-14}	$7,6 \times 10^{-7}$

2.3. Lực của acid hoặc base trong dung môi có H^+ hoạt động

– Trường hợp 1 acid

$$HA + SH \leftrightarrows A^- + [SH_2^+]$$

acid + dung môi ⇆ base + proton được solvat hoá

$$Ka = \frac{[A^-][SH_2^+]}{[HA]} = \frac{[base][SH_2^+]}{[acid]} \quad (7.6)$$

$pK_a = -\lg K_a$; pK_a là hằng số phân ly nói lên lực acid hoặc base của một chất.

Kết quả: tính acid của chất tan càng mạnh thì càng dễ phóng thích H^+, $[SH_2^+]$ càng lớn, K_a càng lớn và pK_a càng nhỏ. Lực của base liên hợp A^- càng yếu khi acid càng mạnh.

⇒ ***Hằng số pK_a dùng để xác định lực của cặp acid – base***

– **Trường hợp 1 base**

$$B + SH \leftrightarrows BH^+ + S^-$$

Base 1 dung môi acid ⇆ acid 1 base từ dung môi

Và $$K_b = \frac{[BH^+][S^-]}{[B]} = \frac{[acid][S^-]}{[base]} \quad (7.7)$$

Theo (7.5) có $[S^-][SH_2^+] = K_i$ nên $[S^-] = \frac{K_i}{[SH_2^+]}$

và theo (7.6) :

$$\frac{[acid]}{base} = \frac{[SH_2^+]}{K_a}$$

Thế vào (7.7) : $K_b = \frac{[SH_2^+]}{K_a} \times \frac{K_i}{[SH_2^+]}$ hoặc $K_a \times K_b = K_i$

Do đó, K_b liên quan với K_a bằng hệ thức trên nên khi đề cập đến lực của acid – base sẽ chỉ nói đến K_a và không bàn đến K_b.

2.4. Dự đoán phản ứng

- **Xét pK của 2 cặp acid – base**

Thí dụ:

Acid acetic tác động trên amoniac trong dung môi là nước.

Cặp acid acetic / acetat: $pK_a = 4,74$ và cặp ion amoni / amoniac: $pK_a = 9,2$.

Phản ứng xảy ra : $$CH_3COOH + NH_3 \leftrightarrows CH_3COO^- + NH_4^+ \quad (7.8)$$

$$\Rightarrow K = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]}$$

Trong nước, acid acetic bị phân ly và amoniac cũng bị phân ly theo phản ứng cân bằng có hằng số:

$$K_{a_1} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4,74} \quad (7.9)$$

$$K_{a_2} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2} \quad (7.10)$$

Hằng số của phản ứng giữa amoniac và acid acetic trong nước dễ dàng tính vì

từ (7.9) → $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{K_{a_1}}{[H^+]}$ và từ (7.10) → $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[H^+]}{K_{a_2}}$

$$\frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10^{4,5}$$

Kết quả: phản ứng (7.8) càng dịch chuyển về phía phải thì $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ càng lớn hay $\frac{K_{a2}}{K_{a1}}$ càng nhỏ, nghĩa là ($pK_{a_2} - pK_{a_1}$) càng lớn.

2.5. Biểu thức bằng số của $[SH_2^+]$

Khái niệm pH của Henderson –Hasselbalch

Theo (7.6) : $\frac{[acid]}{[base]} = \frac{[SH_2^+]}{K_a} \Rightarrow [SH_2^+] = K_a \frac{[acid]}{[base]}$

Trong thực tế, thay vì sử dụng $[H^+]$ của dung môi (*), người ta sử dụng $-\lg[H^+] = pH$ gọi là thế hydrogen của dung môi hay là pH.

$$pH = pK_a + \lg \frac{[base]}{[acid]} \qquad (7.11)$$

Khái niệm pH được Henderson – Hasselbalch đề cập khi thực hiện chỉ trong dung môi nước sẽ được tổng quát hoá cho mọi dung môi miễn là dung môi này phân ly giống như nước.

Định luật tác động về khối lượng diễn tả theo hoạt độ chứ không phải theo nồng độ và pH tương ứng với hoạt độ của H^+ trong dung môi.

2.5.1. Thay đổi pH theo acid hay theo base

Hằng số ion hoá được tuân theo trong dung môi tinh khiết và trong các dung dịch:

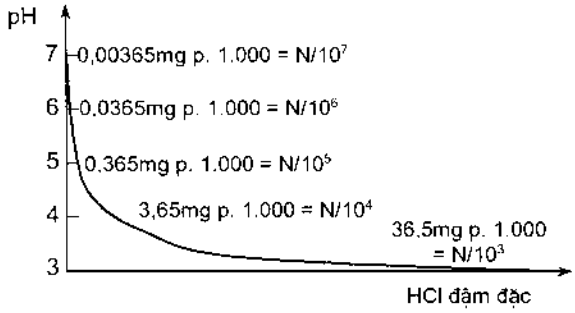
– Nếu nước tinh khiết, một phân tử dung môi khi phân ly phóng thích 1 H^+ và 1 OH^-.

– $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, do vậy pH của nước tinh khiết là 7.

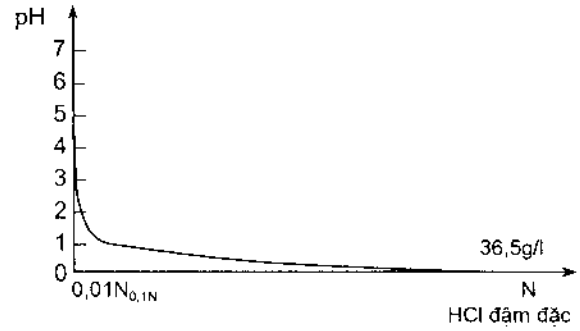
– Nếu trong nước có acid thì sẽ có H^+ chuyển từ acid vào nước nghĩa là có xuất hiện những ion H_3O^+ phụ. Do vậy $[H_3O^+]$ hay $[H^+] > 10^{-7}$ và pH < 7, nồng độ acid càng lớn thì pH càng nhỏ.

– Ngược lại, khi cho 1 base vào nước, base này bị phân ly tạo OH^- và vì $K_{nước} = [H^+][OH^-]$ nên $[OH^-]$ tăng thì $[H^+]$ phải giảm. Do vậy $[H^+] < 10^{-7}$ và pH > 7.

1.1.1. Đường cong pH



Hình 7.1. **pH theo sự pha loãng dung dịch HCl (3 ⟨ pH ⟨ 7)**



Hình 7.2. **pH biến thiên theo sự pha loãng dung dịch HCl (0 ⟨ pH ⟨ 7)**

Các đường cong này minh họa sự biến đổi pH theo $[H^+]$ của môi trường tính bằng ion cho phép hiểu rằng :

– Khi pH thay đổi 1 đơn vị thì $[H^+]$ thay đổi 10 lần (hình 7.1).

– Ở vùng pH nhỏ (khoảng 0 – 2), $[H^+]$ thay đổi nhiều mà pH thay đổi không đáng kể. Ngược lại khi tiến gần đến sự trung hoà, $[H^+]$ chênh lệch ít cũng làm pH thay đổi nhiều (hình 7.2).

2.5.3. Thay đổi pH theo nhiệt độ

Bảng 7.2. **Biến đổi giá trị pH của nước theo nhiệt độ**

Nhiệt độ (°C)	0	15	23	30	37
pH	7,45	7,12	7,00	6,86	6,65

Chú ý : *biến đổi này rất quan trọng nhất là trong lĩnh vực sinh học. Giá trị pH bình thường của máu đo được ở 37°C: 7,35 < pH < 7,45. Do vậy, khi đo phải kể đến sai số khi thay đổi nhiệt độ.*

2.6. Yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến tính acid và tính base

2.6.1. Phát hiện tính acid và xác định lực acid của chất tan

Hoà acid HA vào dung môi nào đó có H^+ hoạt động. Nếu dung môi có khả năng nhận H^+ của acid càng cao thì càng dễ phát hiện được lực acid của chất tan HA.

Thí dụ:

HCl yếu trong dung môi acid acetic nhưng HCl mạnh trong pyridin vì pyridin có khả năng nhận H^+ từ HCl cao hơn khả năng nhận H^+ của acid acetic.

Acid acetic $\quad CH_3COOH + H^+ \leftrightarrows CH_3COOH_2^+$

Pyridin $\quad C_5H_5N + H^+ \leftrightarrows C_5H_5NH^+$

Như vậy, dung môi có khả năng nhận H^+ càng cao (có tính base) thì cân bằng của 2 phương trình trên càng dịch sang phải : K_a càng lớn ⇒ pK_a càng nhỏ ⇒ acid càng mạnh.

Trong các dung môi có tính acid thì lực của các chất hoà tan là base yếu sẽ tăng lên và nhiều base yếu lại trở thành base mạnh (giải thích tương tự cho dung môi có tính base).

Thí dụ:

Acid formic – là dung môi ít có tính base hơn nước – vì là acid nên khả năng nhận H^+ yếu, khó phát hiện tính acid ⇒ HCl trong acid formic là 1 acid yếu.

Ngược lại formamid có tính base nhiều hơn nước – vì là base nên phát hiện tính acid tốt hơn. Vì vậy acid acetic yếu trong nước lại được coi như là 1 acid mạnh trong formamid.

2.6.2. Phát hiện tính base và xác định lực base của chất tan

Một dung môi cho H^+ là vì khả năng nhận H^+ của nó yếu hơn khả năng nhận H^+ của base hoà tan. Sự khác biệt khả năng nhận H^+ của dung môi và chất tan base càng lớn thì tính chất base của chất tan càng cao.

Thí dụ:

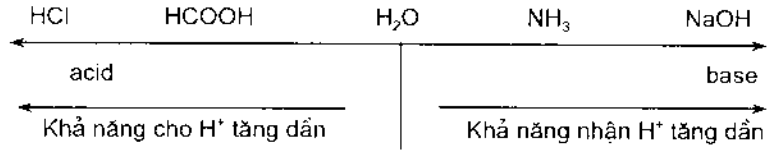
Amin, alcaloid được coi như là base mạnh trong acid formic (hoặc trong acid acetic khan) nhưng là base yếu trong nước.

Urê coi như là base mạnh trong acid chloracetic và yếu trong acid acetic vì acid chloracetic có khả năng nhận H^+ thấp hơn khả năng nhận H^+ của acid acetic.

2.6.3. Tính tương đối của khái niệm acid–base

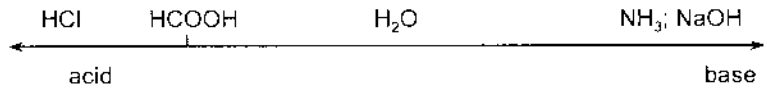
Một chất có thể là 1 acid hay base tùy theo dung môi mà nó được hoà tan: trong dung môi có khả năng nhận H^+ mạnh thì chất tan nhường proton và được coi là acid. Ngược lại, trong dung môi acid (cho proton) thì chất tan có thể nhận proton và được coi là base.

– Thí dụ 1: Alcaloid là một base yếu khi hoà vào nước nhưng lại là base mạnh khi hoà vào acid acetic khan.



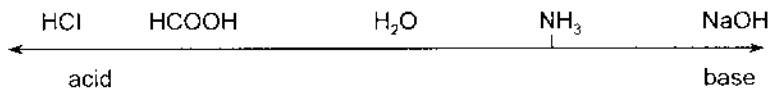
Hình 7.3. **Thang biểu diễn khả năng cho và nhận H^+ của một số dung môi**

– Thí dụ 2: HCl luôn luôn là 1 acid trong dung môi acid formic (HCOOH) vì khả năng cho H^+ lớn hơn của dung môi nhưng nước trong acid formic luôn luôn là 1 base vì nước nhận H^+ của dung môi.



Hình 7.4. **Tính acid của HCl và nước trong dung môi HCOOH**

Thí dụ 3: Khi dung môi là amoniac thì nước lại là 1 acid



Hình 7.5. **Tính acid của HCl và nước trong dung môi NH_3**

Như vậy:

– Dung môi nhận H^+ mạnh nhất (có tính base mạnh) thì các chất tan sẽ là acid.

– Dung môi cho H^+ tốt nhất (có tính acid mạnh) thì các chất khảo sát sẽ là base.

2.7. Liên quan giữa pH và pK_a

2.7.1. Công thức tổng quát: theo (7.11)

$$pH = pK_a + \lg\frac{[base]}{[acid]}$$

Đây là công thức có thể dùng trong mọi tình huống. Nhưng trong nhiều trường hợp người ta có thể dùng các công thức gần đúng, nhất là để tính pH của dung dịch acid hay base đã biết được pK_a.

2.7.2. Công thức gần đúng để tính giá trị pH

Các công thức này chỉ có giá trị đối với những chất phân ly H^+ yếu trong dung môi phân ly khảo sát.

Đặt các ký hiệu: **HA:** acid mạnh; **B:** base mạnh; **Ha**: acid yếu; **b:** base yếu.

- *pH của 1 acid yếu*

Cho 1 acid yếu Ha, nồng độ ban đầu là c trong dung môi nước:

Acid phân ly từng phần theo phương trình: $Ha \leftrightarrows H^+ + a^-$

Hằng số ion hoá của phương trình trên là

$$K_a = \frac{[H^+][a^-]}{[Ha]} \quad (7.12)$$

Nước ion hoá theo phương trình: $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$

mà $[H^+][OH^-] = K_a = 10^{-14}$. Vậy có hai cân bằng sau :

$$c = [Ha] + [a^-] \quad (7.13)$$

$$[H^+] = [H^+][H^+]_{H_2O} + [H^+]_{Ha} \quad (7.14)$$

– Theo (7.13): trong những phân tử Ha cho vào đầu tiên có các phân tử không phân ly: nồng độ là [Ha]; 1 số phân tử khác bị phân ly để cho a^- : nồng độ là $[a^-]$.

– Theo (7.14): H^+ là của:

Hoặc những phân tử nước bị phân ly ($[H^+]_{H_2O}$)

Hoặc những phân tử acid bị phân ly ($[H^+]_{Ha}$)

Có 2 ước lượng sau:

– Ha xem như là acid đủ yếu (nghĩa là kém phân ly) để số phân tử bị phân ly có thể bỏ qua so với số phân tử không phân ly. Như vậy, có thể bỏ [a] trong (7.13) và viết:

$$c = [Ha] + [a^-] \approx [Ha]$$

– Số H^+ do nước phân ly xem như có thể bỏ qua so với số H^+ trong (7.14) do acid phân ly (giả sử acid không quá yếu). Do vậy, có thể bỏ $[H^+]_{H_2O}$ so với $[H^+]_{Ha}$ và viết:

$$[H^+] = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{Ha} \approx [a^-]$$

(do mọi phân tử Ha bị phân ly giải phóng a^- đồng thời với H^+).

Kết quả: (7.12) được viết :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c} \text{ hay } [H^+]^2 = K_a c$$

Viết theo khái niệm p: $pH = 1/2pK_a - 1/2\lg c$

- *pH của muối của acid mạnh và base yếu*

Một acid mạnh phản ứng với base yếu tạo nên một muối:

$$HA + b \rightarrow bH^+A \quad (7.15)$$

A^- là base liên hợp với acid mạnh HA nên có lực coi như bị bỏ qua, coi như là bằng không. Như vậy base này không phản ứng được với bH^+ và phương trình (7.15) không cân bằng.

Muối bH^+A^- khi cho vào dung môi phân ly có thể xem như bị phân ly hoàn toàn.

$$bH^+ A^- \rightarrow bH^+ + A^-$$

Trong dung dịch lúc này còn acid bH^+ có lực thật sự (nhưng cũng chỉ là một acid yếu do liên hợp với 1 base yếu) có nồng độ c (tính bằng mol/l) của muối và 1 base A (có lực = 0). Như vậy chỉ là dung dịch acid yếu và được tính theo công thức tính pH của dung dịch acid yếu:

$$pH = 1/2pK_a - 1/2\lg c$$

- *pH của một base yếu*

Khi áp dụng cho 1 dung dịch nước của base b (nồng độ đầu = c) có thể suy luận giống như trường hợp pH của 1 acid yếu. Phương trình diễn tả sự phân ly của base và nước:

$$b + H_2O \leftrightarrows OH^- + bH^+ \quad ; \quad H_2O \leftrightarrows H^+ + OH$$

$bH^+ \leftrightarrows b + H^+$ và hằng số ion hoá $K_a = \frac{[H^+][b]}{[bH^+]}$; $K_{nước} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Người ta có :

$$c = [b] + [bH^+] \; ; \; [OH^-] = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_b.$$

Để tính gần đúng, người ta có : $c = [b] + [bH^+] \approx [b]$

$$[OH^-] = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_b \approx [OH]_b = [bH^+]$$

Biểu thức K_a :

$$K_a = \frac{[H^+]c}{[OH^-]} = \frac{[H^+]^2 c}{K_e} \text{ hay } [H^+]^2 = \frac{K_a K_e}{c}$$

Viết theo khái niệm pH thì: $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2}\log c$

- *pH của muối của một acid yếu và base mạnh*

Muối này tạo thành theo phản ứng: $Ha + B \rightarrow BH^+ + a$

Giống như mọi trường hợp khác, khi hoà tan hoàn toàn muối này bị phân ly thành BH^+ và a^-.

BH^+ là acid liên hợp với 1 base mạnh B nên coi như acid có lực bỏ qua.

Base a^- liên hợp với một acid yếu Ha được coi như 1 base có lực thật sự (cũng chỉ là một base yếu), trong dung dịch chỉ có mỗi base a^- là có lực thật sự.

Dung dịch base a thể hiện là base yếu pH > 7 rất rõ ràng.

Như vậy chỉ là dung dịch base yếu và tính theo pH của dung dịch base yếu:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ pK_a + \frac{1}{2}\ \log c$$

Thí dụ : dung dịch muối kali carbonat, natri borat.

Chú ý : *Dung môi H_2O bị thủy phân thành OH^- và H^+, H^+ sẽ phản ứng với a^- tạo Ha nghĩa là a^- được phân tử hoá (molarisation) trở lại bởi H^+ của dung môi.*

$$a^- + H_2O \leftrightarrows Ha + OH^-$$

- *pH của muối của acid yếu và base yếu*

Muối này phân ly hoàn toàn trong dung dịch giống với trường hợp trước:

$$b + Ha \rightarrow bHa \rightarrow bH^+ + a^-$$

bH^+ (liên hợp với base yếu b ban đầu) là acid có lực thật sự dù chỉ là acid yếu.

a^- (liên hợp với Ha ban đầu) là base có lực thật sự dù chỉ là base yếu.

Như vậy lúc này dung dịch chứa đồng thời một acid yếu và một base yếu và các chất này phản ứng với dung môi như sau:

$$a^- + SH \leftrightarrows S^- + Ha \text{ và vì } Ha + H_2O \leftrightarrows a^- + H_3O^+ \text{ nên } K_a = \frac{[H^+][a^-]}{[Ha]}$$

$$bH^+ + SH \leftrightarrows SH_2^+ + b \text{ với } K_{bH^+} = \frac{[H^+][b]}{[bH^+]} \text{ (vì } bH^+ + H_2O \leftrightarrows b + H_3O^+\text{) và}$$

$$SH + SH \leftrightarrows SH_2^+ + S^-$$

Hằng số ion hoá của dung môi $K_i = [SH^+_2]\ [S^-]$ được tuân theo.

Hai hằng số K_a và K_{bH^+} không độc lập vì nồng độ $[H^+]$ tìm thấy trong cả hai phương trình. Và do vậy có thể liên kết thành một biểu thức duy nhất:

$$K_a\ K_{bH^+} = \frac{[H^+]^2[a^-][b]}{[Ha][bH^+]} \qquad (7.16)$$

Nếu muối trong dung dịch có nồng độ c thì :

$$c = [bH^+] + [b]$$

$$c = [a^-] + [Ha]$$

Ở đây cần minh họa một ước lượng phụ như sau:

Giả sử acid bH^+ và base a^- bị phân ly theo tỉ lệ rất gần, thì $[b] \approx [Ha]$

và ở điều kiện này: $[bH^+] = c - [b]$ và $[a^-] = c - [Ha]$. Do vậy $[bH^+] \approx [a^-]$.

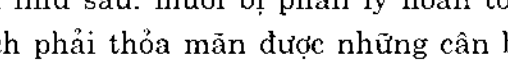
Phương trình (7.16) được đơn giản hoá : $K_aK_{bH^+} = [H^+]^2$ hay

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_a + \frac{1}{2}\,pK_{bH^+}$$

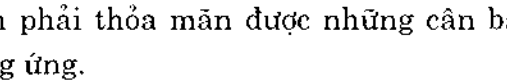
2.7.3. Kết quả thực nghiệm của khảo sát liên quan giữa pH và pK

– Sự dịch chuyển tương hỗ giữa acid và base: một acid mạnh đuổi một acid yếu từ muối của nó và một base mạnh đuổi một base yếu ra khỏi muối của nó.

Thí dụ:



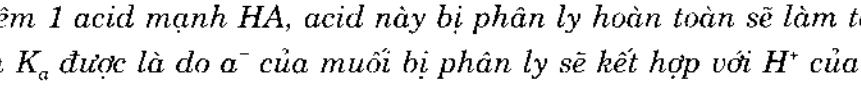
$$HCl + C_6H_5COONa \rightarrow C_6H_5COOH + NaCl$$



$$NaOH + NH_4Cl \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$$

Hiện tượng này được mô tả như sau: muối bị phân ly hoàn toàn trong dung dịch và các ion được phóng thích phải thỏa mãn được những cân bằng liên quan đến hoặc acid hoặc base yếu tương ứng.

Thí dụ: Muối BH^+a bị phân ly thành B + Ha và Ha bị phân ly thành $H^+ + a^-$ thì giá trị của hằng số ion hoá K_a phải tuân theo



$$HA + a^-(M) \rightarrow Ha + A^- \text{ với } \quad K_a = \frac{[H^+][a^-]}{[Ha]}$$

Khi thêm 1 acid mạnh HA, acid này bị phân ly hoàn toàn sẽ làm tăng $[H^+]$ và giữ nguyên K_a được là do a^- của muối bị phân ly sẽ kết hợp với H^+ của acid mạnh HA để tạo nên phân tử Ha. Như vậy điều này sẽ đưa trở lại sự lùi ion hoá (reculisation) acid Ha.

2.8. Những chất lưỡng tính / dung môi phân ly

2.8.1. Định nghĩa

Chất lưỡng tính (ampholyte = amphotère) là chất cùng lúc có thể coi như vừa là 1 acid vừa là 1 base, thí dụ như nước. Ngoài ra cũng còn nhiều kiểu chất lưỡng tính khác như:

– Các anion có H^+ (là dẫn chất của polyacid): carbonat acid HCO_3^-, phosphat $H_2PO_4^-$ và HPO_4^-.

– Các hydroxyd kim loại: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$.

– Các phân tử hữu cơ mang cùng lúc những nhóm cho H^+: –COOH, $–SO_3H$, phenol và những nhóm nhận H^+: amin.

Những chất được biết nhiều nhất là các α – amino acid $NH_2–CHR–COOH$ mà tầm quan trọng sinh học rất lớn. Chất đơn giản nhất là acid aminoacetic hay glycin. Ngoài ra cũng còn nhiều phân tử như acid para–aminobenzoic và những dẫn xuất sulfonic như taurin ($NH_2–CH_2–CH_2–SO_3H$) sử dụng nhiều trong ngành Dược.

2.8.2. Tính chất của chất lưỡng tính

Một chất lưỡng tính có thể được xác định bằng 2 hằng số K_{a1} và K_{a2} tương ứng với tính chất acid và tính chất base. Để đánh dấu sự liên quan của 2 tính chất này, chất lưỡng tính được tượng trưng bởi HAB (HAB viết hoa không biểu thị gì về lực acid hay lực base).

- *Tính acid của chất lưỡng tính*

Cân bằng HAB + SH ⇆ SH_2^+ +BA^- tương ứng ứng với cặp HAB / BA^-.

Người ta định nghĩa hằng số K_{a_1} của HAB như sau:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HAB]}{[HABH^+]} = \frac{[SH_2^+][BA^-]}{[HAB]}$$

Thí dụ: Glycine $NH_2\ CH_2\ COOH$ (tính acid) có thể phản ứng với nước theo:

$$NH_2\ CH_2\ COOH + H_2O \leftrightarrows NH_2\ CH_2\ COO^- + H_3O^+$$

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_2CH_2COOH]} \qquad (7.17)$$

- *Tính base của chất lưỡng tính*

Chất lưỡng tính HAB phản ứng với dung môi theo phương trình:

$$HAB + SH \leftrightarrows S^- + HABH^+$$

Vậy, cặp acid và base $HABH^+$ / HAB có hằng số K_{a2} là:

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HAB]}{[HABH^+]} = \frac{[S^-][HABH^+]}{[HAB][SH^-]} \qquad (7.18)$$

Lấy lại thí dụ của glycine (tính base) có thể tác động với nước theo:

$$NH_2CH_2COOH + H_2O \leftrightarrows NH_3^+CH_2COOH^+OH^-$$

và $K_{a_2} = \dfrac{[H^+][NH_2CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COOH]}$

Chú ý: Trong trường hợp của nhiều muối, hằng số K_{a2} được xác định giống với hằng số K_{bH^+}.

- *Liên quan giữa hai tính chất*

Giống như trường hợp 1 muối của acid yếu và base yếu, tính chất acid và base cùng có mặt trong cùng một dung dịch và không khảo sát chúng một cách độc lập.

Xét một hằng số mới là hằng số của hai hằng số trước:

$$K_{a_1}K_{a_2} = \frac{[H^+][BA^-]}{[HAB]} \times \frac{[H^+][HAB]}{[HABH^+]}$$

Sau khi đơn giản hoá, phương trình trở thành:

$$K_{a_1}K_{a_2} = \frac{[H^+]^2[BA^-]}{[HABH^+]} \quad (7.19)$$

$$pK_{a_1} + pK_{a_2} = 2pH - \lg\frac{[BA^-]}{[HABH^+]} \quad (7.20)$$

a) pH đẳng điện (pH_i)

Là pH mà ở đó dung dịch chứa $[HABH^+] = [BA^-]$. Giá trị pH này dễ suy ra từ phương trình (7.20) vì khi phần tử thứ hai $\lg\frac{[BA^-]}{[HABH^+]}$ triệt tiêu thì

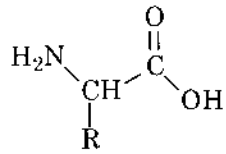
$$pH_i = 1/2\ pK_{a_1} + 1/2\ pK_{a_2}$$

Khi đó nếu $pH < pH_i$, ion $HABH^+$ chiếm ưu thế vì theo (3.7.a) nếu pH giảm thì $[H^+]$ tăng và lúc đó $[BA^-]$ phải giảm và $[HABH^+]$ tăng.

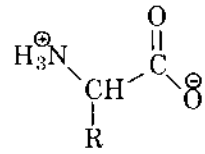
Ngược lại, $pH > pH_i$ thì ion BA^- chiếm nhiều hơn.

Chú ý : công thức tính pH dành cho pH đẳng điện giống với công thức tính pH gần đúng cho dung dịch muối của một acid yếu và base yếu vì ở pH_i thì dung dịch chứa cùng nồng độ acid và base (giống như trường hợp của một muối bH^+a^-).

b) Amphion



Dạng không proton hoá
rất ít cũng có mặt trong dung dịch



Dạng zwitterion chủ yếu
trong dung dịch

Là những chất lưỡng tính có hai nhóm chức kiểu acid amin. Ở pH đẳng điện, dung dịch chủ yếu không những chứa các dạng $NH_3^+CH_2COOH$ và $NH_2CH_2COO^-$ mà còn chứa những ion đồng thời mang điện tích dương và điện tích âm: $NH_3^+CH_2COO^-$. Ion này gọi là amphion hay zwitterion.

c) pH của dung dịch lưỡng tính

Theo phương trình (7.11) pH phụ thuộc vào nồng độ của mỗi một trong hai ion acid và base. Do vậy luật trung hoà điện tích chứng tỏ rằng dù phản ứng phân ly sản sinh một hay nhiều chất điện ly, phản ứng vẫn trung hoà điện. Biểu thức tổng quát là:

$$\sum \text{điện tích âm} = \sum \text{điện tích dương}$$

Trong đó tất cả anion và cation bị phóng thích đều can thiệp vào.

Trong trường hợp hiện tại, từ những phương trình:

$$HAB + SH \rightarrow SH_2^+ + BA \quad \text{(dung môi là base)}$$

$$HAB + SH \rightarrow S^- + HABH^+ \quad \text{(dung môi là acid)}$$

có thể viết: $[HABH^+] + [SH_2^+] = [S^-] + [BA^-]$ (luật trung hoà điện tích)

hoặc: $$[BA^-] = [HABH^+] + [SH_2^+] - [S^-] \quad (7.21)$$

Nồng độ $[SH_2^+]$ và $[S^-]$ không quá quan trọng vì phải tuân theo cân bằng tương đối của dung môi và hằng số ion hoá của dung môi K_i : $2SH \leftrightarrows S^- + SH_2^+$

Một chất lưỡng tính có tính chất acid hoặc base nhiều hay ít hơn do phụ thuộc vào pH của dung dịch sẽ tìm thấy một giá trị gần với $\sqrt{K_i}$.

Thí dụ: trong nước pH này thường là 7 ± 3 tương ứng với giá trị:

khi pH = 4 thì $[H_3O^+] = 10^{-4}$ và $[OH^-] = 10^{-10}$

khi pH = 10 thì $[H_3O^+] = 10^{-10}$ và $[OH^-] = 10^{-4}$

Nồng độ $[BA^-]$ và $[HABH^+]$ thường $>10^{-4}$ và $< 10^{-10}$.

Trong (7.21) có thể bỏ qua hiệu số của $[SH_2^+] - [S^-]$ và viết $[BA^-] \approx [HABH^+]$

Như vậy, pH của dung dịch là: $pH = 1/2\ pK_{a1} + 1/2pK_{a2} = pH_i$

Trong thực tế, công thức này chỉ đúng trong phạm vi hẹp của các acid amin.

3. SỰ TRUNG HOÀ ACID – BASE

3.1. Định nghĩa

Sự trung hoà là một thao tác cơ bản trong phân tích định lượng để xác định nồng độ của dung dịch acid hay base. Khi X ml dung dịch acid được trung hoà bằng Y ml dung dịch base và khi đã biết nồng độ chính xác của một trong hai dung dịch thì dễ dàng suy ra nồng độ của chất còn lại. Điểm tương đương được đánh giá bằng cách quan sát sự biến đổi nồng độ acid hay base khi tiến gần đến sự trung hoà.

3.2. Phương pháp đánh giá điểm tương đương

Có hai khả năng đánh giá, chủ yếu là dùng chỉ thị mang màu và chỉ thị điện thế.

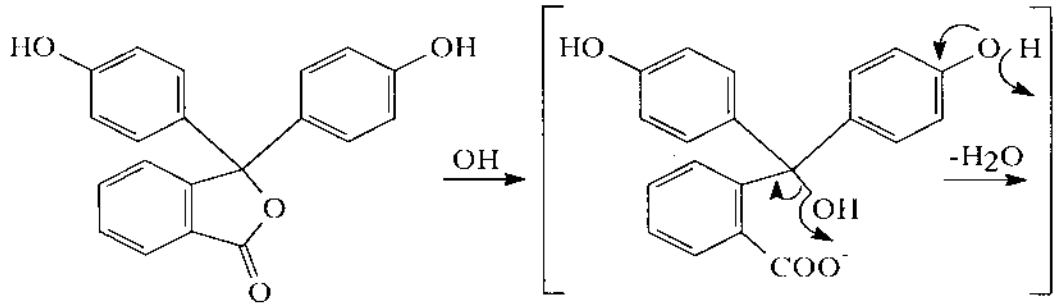
3.2.1. Chỉ thị mang màu

Chỉ thị mang màu là chất cho vào dung dịch để dễ dàng nhận biết được điểm kết thúc của phản ứng khi thấy sự thay đổi màu.

Theo Kolthoff (1926): "*Chỉ thị pH là những acid hay base yếu mà dạng ion của nó có cấu trúc và màu sắc khác biệt với dạng không bị ion hoá*".

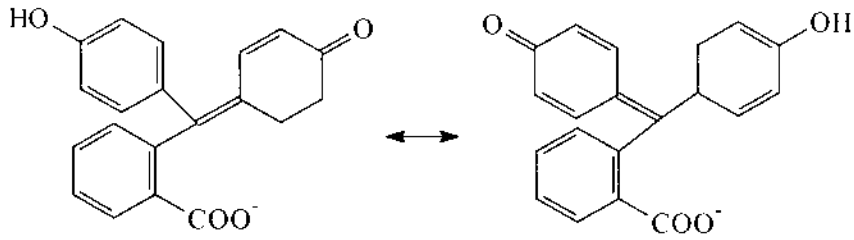
Thuận lợi: Khi thêm một lượng nhỏ của chất chỉ thị này vào dung dịch được định lượng thì màu của chỉ thị biến đổi tức thì giữa hai giá trị pH nào đó.

Thí dụ: Phtaleine chỉ có một cấu trúc phân tử nên không màu trong môi trường acid (hình 7.6), còn trong môi trường kiềm (pH = 8,3 – 10) nó có nhiều dạng đồng phân dưới dạng ion nên xuất hiện màu (hình 7.7).



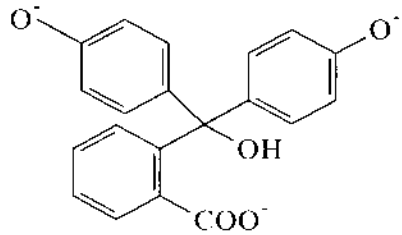
a b

Hình 7.6. **Dạng lacton không màu trong môi trường trung tính hay acid (a)**



c d

Hình 7.7. **Dạng quinon của phtalein có màu trong môi trường kiềm (b,c,d)**



Hình 7.8. **Dạng phenat của phtaleine không màu có thể thấy được trong môi trường quá kiềm.**

Những chất được sử dụng làm chỉ thị đầu tiên là những chất màu thực vật như các anthocyan. Hiện nay có nhiều chỉ thị màu tổng hợp.

3.3.2. Cơ chế đổi màu của chỉ thị

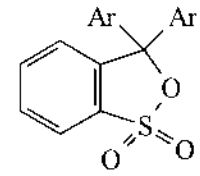
Cấu trúc electron của một hợp chất hữu cơ có thể thay đổi bằng cách thêm hay mất đi một H^+ hay một nhóm OH^-:

Qua *thí dụ* trên, có thể khẳng định rằng những chỉ thị này chủ yếu là những hệ thống cho hay nhận H^+.

Những chỉ thị theo pH trong dãy sau (bảng 7.3) cho những dạng đồng phân quang học (vòng thơm). Quan trọng nhất là:

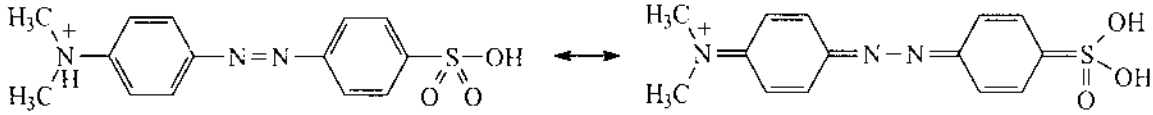
– Phtalein: phenolphtalein, thymolphtalein ...

– Sulfon phtalein: thymol–sulfon phtalein, phenol–sulfon phtalein, bromophenol–sulfon phtalein. (hình 7.9).



Hình 7.9. **Sulfon phtalein**

– Các azoic như Helianthin. (hình 7.10).

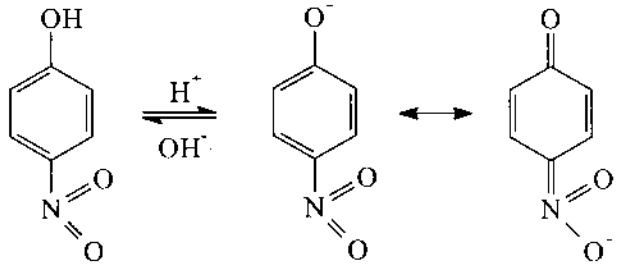


Hình 7.10. **Các azoic**

Trong môi trường acid: dung dịch azoic có màu đỏ vì hai dạng đồng phân có được do proton hoá nitơ amin.

Trong môi trường kiềm: dung dịch azoic có màu vàng vì còn có một loạt những nối đôi liên hợp nhưng có nhiều khả năng hủy tại chỗ những nối đôi này.

– Dẫn chất anthraquinon (alizarin sulfonat Natri). Nitrophenol (hình 7.11).



Hình 7.11. **Nitrophenol màu vàng trong môi trường acid và đỏ trong kiềm**

Thông thường, để có thể sử dụng thì màu sắc hay chuyển đổi thuận nghịch.

3.2.3. Vùng chuyển màu của chỉ thị màu trong môi trường nước

Ở một pH nhất định, không có chỉ thị mang màu nào thay đổi màu đột ngột. Sự thay đổi này xảy ra giữa 2 pH để xác định vùng chuyển màu hay khoảng đổi màu.

Bảng 7.3. **pH và vùng chuyển màu của một vài chỉ thị**

Tên chỉ thị màu	Màu	Màu	pH của vùng chuyển màu	
Xanh thymol	đỏ	vàng	1,2	2,8
Xanh bromophenol	vàng	xanh	3,0	4,6
Methyldacam (Helianthin)	đỏ	vàng	3,1	4,4
Xanh (lá) bromocresol	vàng	xanh	3,8	5,4
Đỏ methyl	đỏ	vàng	4,4	6,0
Tím bromocresol	vàng	tím	5,2	6,8
Xanh bromothymol	vàng	xanh	6,0	7,6
Đỏ phenol	vàng	đỏ	6,8	8,0
Đỏ cresol	vàng	đỏ	7,0	8,8
Xanh thymol	vàng	xanh	8,0	9,6
Cresolphtalein	không màu	đỏ	8,2	9.8
Phenolphtalein	không màu	đỏ	8,3	10

Nếu gọi chỉ thị mang màu ở dạng acid là I_A, chỉ thị dạng base là I_B, thì :

$$H_2O + I_A \leftrightarrows I_B + H_3O^+ \text{ với } I_A = HI_B$$

Ở đó có cân bằng là $K_A = \dfrac{[I_B][H^+]}{I_A}$

hoặc $pH = pK_A + \lg\dfrac{[I_B]}{[I_A]}$ khi $[I_B] = [I_A]$; $pH = pK_A$

Khi $pH = pK_A$ thì màu sắc của chất chỉ thị được phân chia giữa hai dạng, lúc đó màu sắc của nó nhạy nhất.

Dù cho pH là bao nhiêu, cũng có thể viết: $\lg\dfrac{[I_B]}{[I_A]} = pH - pK_A$

• Nếu $pH = (pK_A + 1)$ thì $\lg\dfrac{[I_B]}{[I_A]} = 1$ và $\dfrac{[I_B]}{[I_A]} = 10$

$\Rightarrow [I_B] = 10\,[I_A]$. Lúc này trong thực tế màu của dung dịch là màu của dạng base.

• Nếu $pH = (pK_A - 1)$ thì $\log\dfrac{[I_B]}{[I_A]} = -1$ và $\dfrac{[I_B]}{[I_A]} = 0,1$

$\Rightarrow [I_B] = \dfrac{1}{10}\,[I_A]$. Lúc này trong thực tế, màu của dung dịch là màu của dạng acid.

Do vậy: giới hạn của vùng chuyển màu của chỉ thị khoảng: $pH = pK_a \pm 1$.

Nếu dùng chỉ thị cho chuẩn độ mà vùng đổi màu không nằm trong vùng thay đổi đột ngột của pH thì sẽ dẫn đến sai số vì khó nhận biết.

3.2.4. Chọn chỉ thị màu trong phương pháp - acid base

Thí dụ: khi trung hoà HCl 1N bởi NaOH 1N thì lúc tới điểm tương đương vùng pH thay đổi đột ngột rất rộng, pH từ 3 → 11. Do đó có thể lựa chọn một số chất chỉ thị như sau:

Chỉ thị	pH của vùng chuyển màu
– Helianthin	3,1 → 4,4
– Giấy quỳ	gần vùng trung tính
– Phenolphtalein	từ 8,3 → 10

Nếu trung hoà một *base yếu* bằng một *acid mạnh* hay trung hoà một *base mạnh* bởi một *acid yếu* thì khoảng pH thay đổi đột ngột sẽ bị giảm đi.

- **Chú ý:**

– Khi định lượng, nếu khoảng pH chuyển màu của chỉ thị càng nhỏ thì sự chuyển màu càng rõ, khoảng này thường là hai đơn vị pH.

– Ngược lại trong trường hợp đo màu theo pH: nếu sự chuyển màu càng trải ra một vùng pH lớn thì phép đo càng dễ thực hiện. Thí dụ: xanh bromothymol chuyển màu vàng ở pH = 5.8; vàng lục ở pH = 6,2; xanh lá ở pH = 7; xanh dương ở pH = 8.

a) Chỉ thị có thể sử dụng trong những vùng pH quá cao hay quá thấp

Các loại chỉ thị này cho phép thực hiện khi nồng độ acid hay base lớn. Chủ yếu liên quan đến các phép phân tích định lượng.

Thí dụ: môi trường acid có nồng độ hoặc pH khác nhau tím tinh thể sẽ có màu khác nhau:

trong dung dịch	tím tinh thể có màu	trong dung dịch	tím tinh thể có màu
acid mạnh 5N	vàng	pH = 1	xanh dương
acid 2N	xanh lá	pH = 2	tím
acid 0,3N – 0,5N	dương lục		

Ngược lại trong môi trường rất kiềm ở pH = 12, tropeoline chuyển màu vàng → đỏ gạch.

b) Chỉ thị hỗn hợp

Nguyên tắc: khi thêm vào một màu hỗ trợ sẽ làm thay đổi sự chuyển màu của chỉ thị chính.

Thí dụ:

- **Chỉ thị Tashiri**

– *Dung dịch A*:–Xanh methylen 1% / EtOH 25ml (màu hỗ trợ)

– Đỏ methylen 1% /EtOH 100ml

– *Điều chế chỉ thị Tashiri*: dung dịch A: 100 ml; EtOH: 100 ml; nước: 200 ml. Thêm NaOH loãng đến khi mất màu đỏ;

Ở pH từ 5,45 → 5,50 màu hồng → xanh lá. Chỉ thị này thích hợp để định lượng amoniac.

- **Chỉ thị hỗn hợp hai phtalein**

– Phenolphtalein 1% / EtOH 50% 20 ml

– Naphtolphtalein 1% / EtOH 50% 10 ml

Ở pH từ 9,6 → 9,7, màu từ hồng → tím. Chỉ thị này thích hợp để định lượng chức acid thứ hai của acid phosphoric.

3.2.5. Nồng độ chỉ thị màu được sử dụng

Từ hằng số $K_A = \frac{[I_B][H^+]}{[I_A]} \Rightarrow \frac{[I_B]}{[I_A]} = \frac{K_A}{[H^+]}$

Tùy theo chỉ thị chỉ có một dạng có màu (phtalein) hay 2 dạng có màu (helianthin).

- **Trường hợp chỉ thị có một nhóm mang màu (monochrom)**

Thí dụ: phenolphtalein $[I_B]$ màu đỏ và $[I_A]$ không màu. $[I_B] = \frac{K_A}{[H^+]} \times [I_A]$

Ở pH đã cho: nếu nồng độ của chỉ thị ở **dạng không màu** $[I_A]$ càng lớn thì khi thay đổi pH, sự chuyển màu của chỉ thị càng dễ thấy ⇒ ưu điểm: có thể cho 1 lượng tương đối lớn chất chỉ thị.

Thường thường chỉ dùng dung dịch chỉ thị 2–3% (khoảng 10 mg) để tránh trường hợp chất chỉ thị có thể tiêu thụ nhiều thuốc thử chuẩn độ.

- **Trường hợp chỉ thị có nhiều nhóm mang màu (polychrom)**

Thí dụ: helianthin $[I_A]$ màu đỏ và $[I_B]$ màu vàng.

Ở 1 pH xác định, thành phần của hai dạng màu này không đổi. Do vậy khi cho 1 lượng thừa chất chỉ thị cũng sẽ không làm biến đổi tỷ lệ $\frac{I_B}{I_A}$ và lại càng khó thấy chuyển màu nên không có lợi.

Trong thực hành, thường thêm 1 giọt dung dịch 2% (khoảng 0,1 mg và là 100 lần ít hơn trường hợp thêm phenolphtalein).

3.3. Trung hoà một acid mạnh HA bằng base mạnh B

3.3.1. Biến đổi pH (Sự biến thiên của pH trong quá trình chuẩn độ)

Sự trung hoà dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH với cùng thể tích, cùng nồng độ cho thấy sự biến đổi như sau:

– Lúc bắt đầu : dung dịch chỉ có acid HA. Gọi c là nồng độ của dung dịch acid HA bị phân ly hoàn toàn thì $[H^+] = c$ hoặc $pH = \lg \frac{1}{c}$

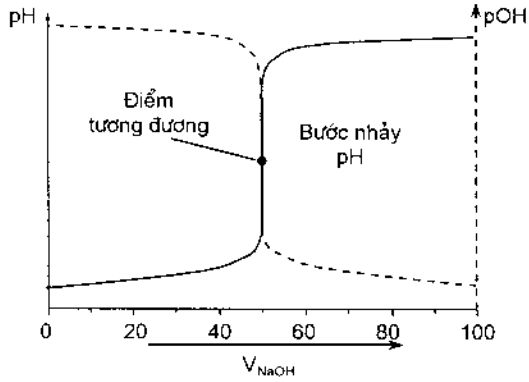
– Trong lúc chuẩn độ: hỗn hợp lúc này gồm một dung dịch acid HA chưa bị trung hoà và muối BHA do acid bị trung hoà.

Vì muối BHA có pH giống pH của nước tinh khiết nên hỗn hợp này cuối cùng có thể xem như là một dung dịch acid HA có nồng độ giảm dần. pH được tính theo thể tích của dung dịch acid còn lại.

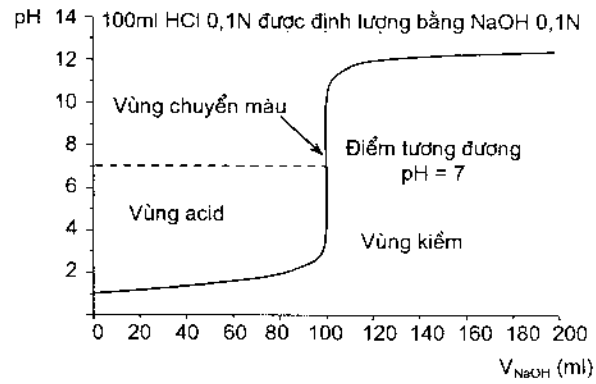
– Tại điểm tương đương: hỗn hợp có được là dung dịch của muối BHA, pH = 7.

3.3.2. Thí dụ cụ thể (trung hoà bằng dung dịch chuẩn N)

Trung hoà 100 ml *HCl 1N* bằng *NaOH 1N*. Khảo sát sự biến đổi và tính $[H^+]$, pH trong cả hai trường hợp không kể sự pha loãng và có kể sự pha loãng.



Hình 7.12. **Bước nhảy pH**



Hình 7.13. **Trung hoà acid mạnh (0,1N) bằng base mạnh (0,1N)**

Nhận xét: (trường hợp có tính đến sự pha loãng)

– Nhỏ từ 0 – 90ml NaOH 1N vào: pH biến đổi chậm (từ $0 \rightarrow 1,3$);

– Nhỏ từ 90 – 99ml NaOH 1N vào: pH biến đổi nhanh hơn (từ $1,3 \rightarrow 2,3$);

– Nhỏ từ 99 – 99,9ml NaOH 1N vào: pH biến đổi rất nhanh (từ $2,3 \rightarrow 3,3$);

– Nhỏ từ 99,9 – 100ml NaOH 1N vào: (khoảng 2 giọt = 0,1ml): pH biến đổi đột ngột (từ $3,3 \rightarrow 7$); $\Delta pH = 3,7$.

– Khi thêm vào một lượng rất nhỏ NaOH 1N (khoảng 1 giọt), pH tăng rất nhanh từ $7 \rightarrow 10,7$; $\Delta pH = 3,7$.

Giải:

Bảng 7.4. **Biến đổi [H⁺] và pH khi trung hoà 100ml HCl 1N bằng NaOH 1N**

base thêm vào (ml)	acid còn lại (ml)	tính acid của dung dịch			
		$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
		không kể sự pha loãng		có kể sự pha loãng	
0	100	1	0	1	0
50	50	5.10^{-1}	0,3	$3,33.\ 10^{-1}$	0,5
90	10	1.10^{-1}	1	$5,27.10^{-2}$	1,3
99	1	1.10^{-2}	2	$5,03.10^{-3}$	2,3
99,9	0,1	1.10^{-3}	3	$5,01.10^{-4}$	3,3
100	0	1.10^{-7}	7 } ΔpH = 8	1.10^{-7}	7 } ΔpH = 7,4
100,1	thừa { 0,1	1.10^{-11}	11	2.10^{-11}	10,7
101	base { 1	1.10^{-12}	12	2.10^{-12}	11,7

Như vậy khi trung hoà một *acid mạnh* bằng một *base mạnh* sẽ có một biến đổi pH đột ngột ở cận điểm tương đương. Khảo sát đường cong chuẩn độ sẽ thấy điểm tương đương tương ứng với điểm uốn.

3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ acid

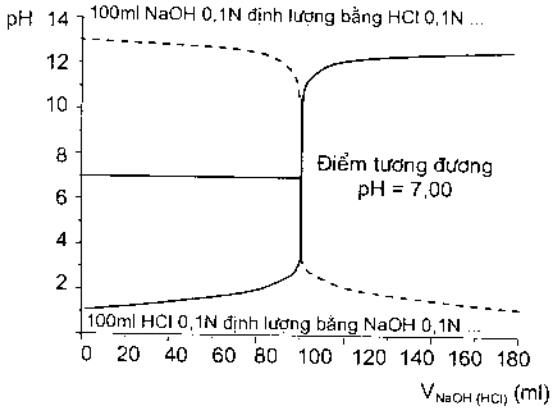
Khi trung hoà dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH có nồng độ loãng hơn trường hợp trên thì sẽ thấy khoảng biến đổi pH đột ngột thu ngắn lại.

Thí dụ cụ thể: Trung hoà 100 ml *HCl 0,1N* bằng *NaOH 0,1N*. Khảo sát sự biến đổi và tính $[H^+]$, pH trong cả hai trường hợp không kể sự pha loãng và có kể sự pha loãng.

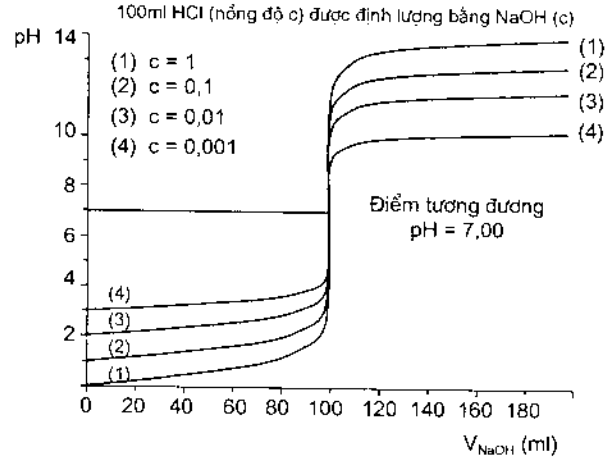
Đường cong chuẩn độ thu được giống trường hợp trên với sự chênh lệch một đơn vị pH. Kết quả là sự biến đổi pH ở cận điểm tương đương luôn nhanh nhưng bao phủ một vùng pH nhỏ hơn : ΔpH = 5,4. (bảng 7.5, hình 7.14, 7.15)

Bảng 7.5. **Biến đổi [H⁺] và pH khi chuẩn độ HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N**

base thêm vào (ml)	acid còn lại (ml)	tính acid của dung dịch			
		$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
		không kể sự pha loãng		có kể sự pha loãng	
0	100	$1.\ 10^{-1}$	1	1.10^{-1}	1
50	50	5.10^{-2}	1,3	$3,33.\ 10^{-2}$	1,5
90	10	1.10^{-2}	2	$5,27.10^{-3}$	2,3
99	1	1.10^{-3}	3	$5,03.10^{-4}$	3,3
99,9	0,1	1.10^{-4}	4	$5,01.10^{-5}$	4,3
100	0	1.10^{-7}	7 } ΔpH = 6	1.10^{-7}	7,0 } ΔpH = 5,4
100,1	thừa { 0,1	1.10^{-10}	10	2.10^{-10}	9,7
101	base { 1	1.10^{-11}	11	2.10^{-11}	10,7



Hình 7.14. **Trung hoà acid mạnh (0,1N) bằng base mạnh (0,1N) hoặc ngược lại**



Hình 7.15. **Trung hoà acid mạnh (c) bằng base mạnh (c) với các nồng độ khác nhau**

3.3.4. Ảnh hưởng của bản chất acid mạnh

Ở cùng nồng độ, đường cong chuẩn độ của các acid mạnh khác nhau như HCl, H_2SO_4 lại giống nhau vì những acid này phân ly hoàn toàn.

3.4. Trung hoà một base mạnh B bằng một acid mạnh HA

Đường cong chuẩn độ của trường hợp này sẽ đối xứng với trường hợp trung hoà một acid mạnh HA bằng một base mạnh B và biến đổi pH cũng được quan sát gần điểm tương đương.

3.5. Trung hoà một acid yếu bằng một base mạnh B

3.5.1. Biến đổi pH

Sự trung hoà dung dịch CH_3COOH (Ha) bằng dung dịch NaOH với cùng thể tích, cùng nồng độ cho thấy sự biến đổi như sau:

– Lúc bắt đầu : dung dịch chỉ có acid yếu. Gọi c là nồng độ ban đầu của dung dịch Ha.

pH được tính theo công thức tổng quát : $pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log c$

– Trong lúc chuẩn độ: hỗn hợp gồm một dung dịch acid Ha chưa bị trung hoà và muối BHa do acid bị trung hoà, nghĩa là một dung dịch acid Ha (nồng độ giảm dần) và base liên hợp $[a^-]$ (nồng độ tăng dần).

Nồng độ [Ha] và $[a^-]$ liên quan bởi công thức :

$$K_a = \frac{[H^+]\times[a^-]}{Ha}; \qquad pH = pKa + \log\frac{[a^-]}{Ha} \qquad (7.22)$$

Tính $[a^-]$, xét các phương trình:

$$BH^+a^- \rightarrow BH^+ + a^- \text{ (phân ly hoàn toàn)}$$

$$a^- + H_2O \leftrightarrows OH^- + Ha$$

$$Ha \leftrightarrows H^+ + a^-$$

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

Có thể viết: $[BH^+] + [H^+] = [a^-] + [OH^-]$ (luật trung hoà điện tích) (7.23)

Muối $BH^+ a^-$ là kết quả do trung hoà acid Ha bởi 1 base B thêm vào và phân ly hoàn toàn, ta có: $[BH^+] = [B]$ với [B] là nồng độ base cho vào môi trường.

Vì Ha là acid yếu – phân ly ít cho nên $[H^+] <<< [BH^+]$ và $[OH^-] <<< [a^-]$ (muối phân ly hoàn toàn) nên nếu bỏ qua $[H^+]$ và $[OH^-]$ trước $[BH^+]$ và $[a^-]$ thì biểu thức (7.23) trở thành:

$$[a^-] \approx [BH^+] = [B] \qquad (7.24)$$

Tính [Ha]:

Lúc đầu, Ha có nồng độ c. Ở một thời điểm chuẩn độ nào đó Ha sẽ tìm được dưới dạng a^- hoặc Ha. Như vậy:

$$c = [Ha] + [a^-] \text{ hoặc } [Ha] = [c] - [a^-]$$

Thế $[a^-]$ bằng giá trị tìm thấy trong (7.24) thì $[Ha] \approx [c] - [B]$

Tính pH :

phương trình (7.22) có thể thay thế Ha và a^-:

$$pH = pKa + \log\frac{[B]}{[c]-[B]} \qquad (7.25)$$

Khi [B] = c/2 (lúc phân nửa [Ha] được trung hoà) thì: $\frac{[B]}{[c]-[B]} = \frac{c/2}{c-c/2} = 1$; và $pH = pK_a$. Giá trị đặc biệt này của pH (gọi là pH bán trung hoà) không liên quan đến nồng độ acid.

Chú ý: thường thì ước lượng bỏ qua $[H^+]$ và $[OH^-]$ chỉ có thể chấp nhận khi pH giữa pH = 4 và pH = 10.

– Tại điểm tương đương: hỗn hợp thu được là một dung dịch muối BHa coi như là một dung dịch base a^- có pH được cho theo công thức tổng quát :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c$$

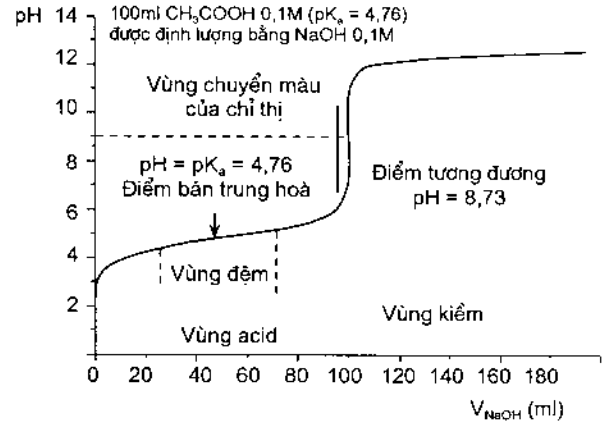
3.5.2. Thí dụ cụ thể (trung hoà bằng dung dịch chuẩn N)

Trung hoà 100 ml CH_3COOH 0,1N bằng NaOH 1N. Khảo sát sự biến đổi và tính $[H^+]$, pH. (pK_a của acid acetic = 4,74)

Giải:

Bảng 7.6. **Biến đổi pH khi chuẩn độ CH_3COOH 0,1N bằng NaOH 0,1N**

base thêm vào (ml)	acid còn lại (ml)	pH của hỗn hợp
0	100	2,87
50	50	4,74
90	10	5,69
99	1	6,73
99,9	0,1	7,73
100	0	8,73
100,1	thừa base 0,1	9,7 } ΔpH = 1
101	thừa base 1	10,7 } ΔpH = 1



Hình 7.16. **Trung hoà acid yếu (0,1N) bằng base mạnh(0,1N)**

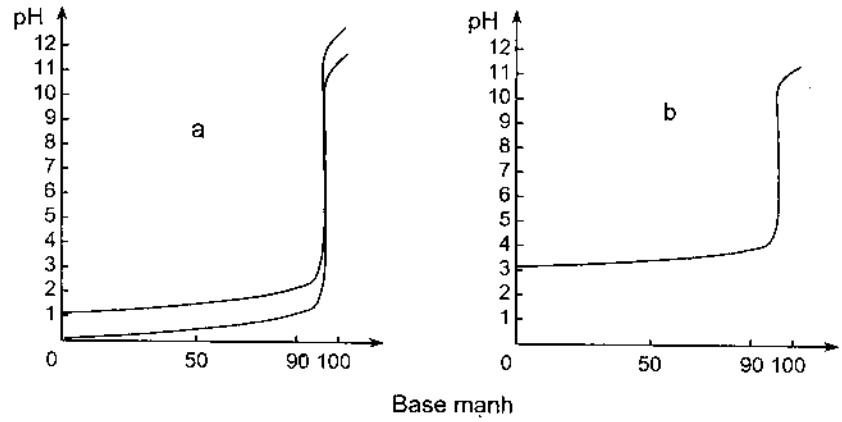
Theo bảng 7.6, so với việc trung hoà HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N, biến đổi pH như sau:

Trình tự biến đổi pH	% acid được trung hoà	bảng 7.6 (ΔpH)		bảng 7.5 (ΔpH)
– Lúc bắt đầu pH biến đổi nhanh hơn:	0 – 50%	1,87		0,5
	0 – 99%	3,86	thay	2,3
– Kế đó pH biến đổi tương tự	99 – 99,9%	1	vì	1
– Yếu hơn khi tới sát sự trung hoà:	99,9 – 100%	1		2,7
	100 – 100,1%	1		2,7

Chú ý : khi thừa base mạnh B thì pH thay đổi giống trường hợp của việc định lượng acid mạnh bằng base mạnh (bảng 7.5) vì hỗn hợp lúc này là dung dịch của 1 base mạnh B và base yếu a^-. Có thể coi như chỉ có base mạnh B.

Nhận xét:

Khi trung hoà một acid yếu bằng một base mạnh thì sự thay đổi pH cận điểm tương đương sẽ ít hơn trong trường hợp trung hoà một acid mạnh bằng một base mạnh.



Hình 7.17. **Trung hoà:** a) một acid mạnh bằng 1 base mạnh.
b) một acid yếu bằng 1 base mạnh.

Thêm ± 0,1 ml dung dịch chuẩn độ quanh giá trị lý thuyết 100 ml, pH biến đổi là 2 (đối với trường hợp trung hoà acid mạnh bằng một base mạnh pH biến đổi là 5,4).

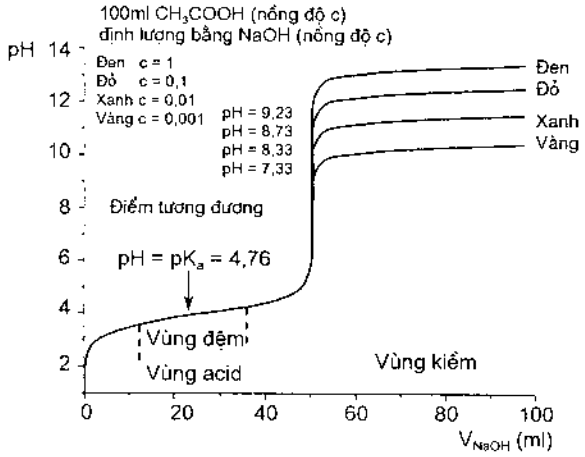
Đường cong chuẩn độ giống những trường hợp trước. Chú ý: điểm tương đương luôn luôn là điểm uốn của đường cong chuẩn độ nhưng giá trị pH ≠ 7. Mặt khác, khi trung hoà 50% acid thì đường cong này có một điểm uốn thứ hai tương ứng và lúc đó pH = pK_a (hình 7.18).

Ảnh hưởng của nồng độ acid: công thức (7.23) chứng tỏ rằng:

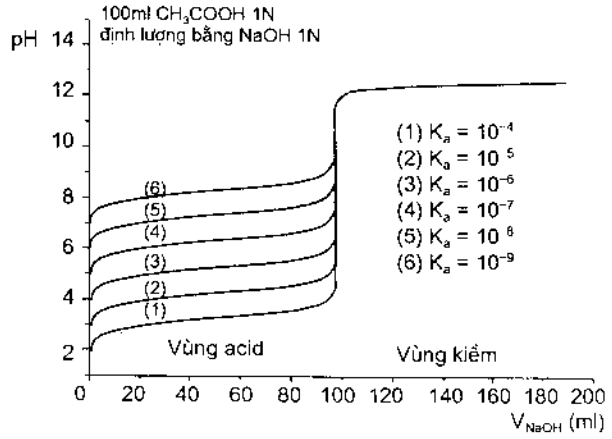
– pH ở giai đoạn bán trung hoà: độc lập với [Ha]

– pH của dung dịch đầu và pH tại điểm tương đương: phụ thuộc vào [Ha]

Kết quả: Đường cong của một acid yếu với các độ pha loãng khác nhau khi chuẩn độ đều đi qua điểm uốn: pH = pK_a (bán trung hoà). (hình 7.19)



Hình 7.18. **Trung hoà acid yếu (c) có nồng độ khác nhau bằng base mạnh (c)**



Hình 7.19. **Trung hoà các acid yếu (1N) có K_a khác nhau bằng base mạnh (c)**

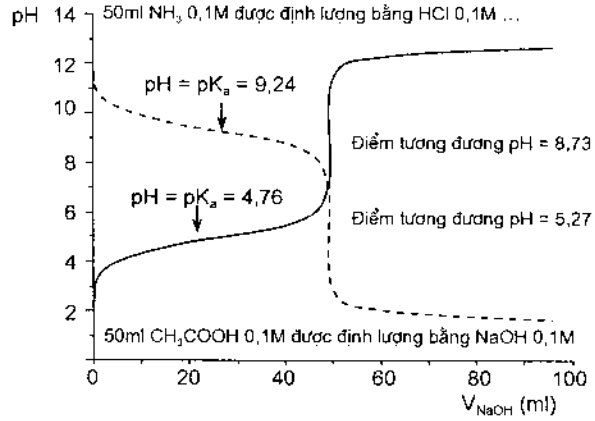
3.5.3. Ảnh hưởng của loại acid yếu

Các giá trị pH phụ thuộc pK_a của acid. Acid càng yếu pK_a càng lớn, đường cong trong thang pH càng cao, pH ở điểm tương đương càng cao và bước nhảy pH cận điểm tương đương trải ra trên một vùng nhỏ. (hình 7.19)

3.6. Trung hoà một base yếu bằng một acid mạnh

Đường cong đối xứng với trường hợp 3.5. và bước nhảy pH ở cận điểm tương đương cũng được quan sát tương tự.

Trường hợp này pH thấp hơn 7 : pH = ½ pKa – ½ lgC



Hình 7.20. **Trung hoà base yếu (0,1N) bằng acid mạnh (c) và ngược lại**

3.7. Trung hoà một acid mạnh HA bằng một base yếu

– Trong lúc chuẩn độ, hỗn hợp gồm một dung dịch acid mạnh HA và acid yếu bH^+ (do sự phân ly muối bHA và với một ước lượng chấp nhận thì dung dịch được coi như chỉ có acid mạnh HA).

– Trước khi đến điểm tương đương, đường cong tương ứng khác rất ít với đường cong trung hoà một acid mạnh bởi một base mạnh, nhưng sau điểm tương đương thì biến đổi pH đột ngột kém thô hơn.

– Như vậy, bước nhảy pH ở cận điểm tương đương trải trên một vùng pH nhỏ hơn trường hợp trung hoà acid mạnh bởi một base mạnh.(hình 7.21)

3.8. Trung hoà một acid yếu bằng một base yếu

3.8.1. Biến đổi pH

– Lúc bắt đầu: gọi c là nồng độ ban đầu của dung dịch acid HA, pH theo công thức tổng quát: pH =1/2 pK_a –1/2 log c.

– Trong lúc chuẩn độ: biến đổi pH hơi khác với trường hợp trung hoà acid yếu bằng base mạnh.

– Tại điểm tương đương: hỗn hợp gồm dung dịch của muối bHa mà pH theo công thức tổng quát:

$$pH = ½ pK_n + ½ pKbH^+$$

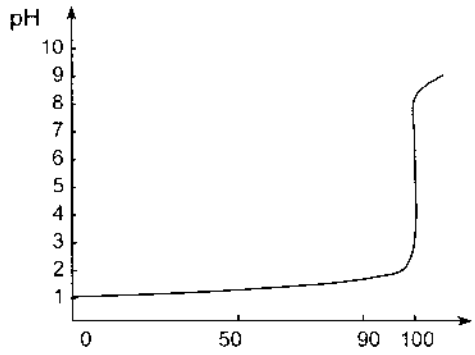
Giá trị này độc lập với nồng độ, gần bằng 7 khi lực của acid và base giống nhau.

3.8.2. Đặc điểm của đường cong trung hoà

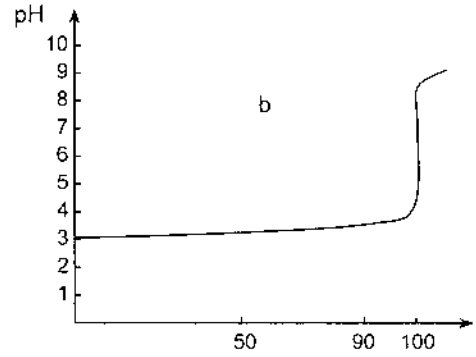
– Trước điểm tương đương: đường cong trung hoà hơi khác với trường hợp trung hoà một acid yếu bằng một base mạnh.

– Sau điểm tương đương: hơi khác với trường hợp trung hoà một base yếu bằng một acid mạnh.

Kết quả: Biến đổi pH ở cận điểm tương đương kém thô hơn trong trường hợp trung hoà bằng một base mạnh. Bước nhảy pH chỉ trải trên 1 vùng rất nhỏ. Nếu acid và base khá yếu thì điểm tương đương không đánh dấu được bằng điểm uốn nữa nên rất khó xác định (hình 7.22).



Hình 7.21. **Đường cong chuẩn độ khi trung hoà 1 acid mạnh bằng 1 base yếu**



Hình 7.22. **Đường cong chuẩn độ khi trung hoà 1 acid yếu bằng 1 base yếu**

3.9. Trung hoà acid đa chức (polyprotic acid)

Vấn đề đặt ra là các lực acid khác nhau của các chức acid trong một acid đa chức có thể được xác định được khi trung hoà hay không nghĩa là nếu đường cong chuẩn độ trung hoà có nhiều điểm uốn thì các điểm uốn này sẽ tương ứng với từng điểm tương đương của các chức acid hay không.

3.9.1. Các chức acid có lực mạnh

Đường cong trung hoà 1 acid mạnh (cho tất cả acid đa chức hay đơn chức có lực mạnh) bằng 1 base mạnh luôn giống nhau. Kết quả là trong lúc chuẩn độ không thể phân biệt nhiều chức acid khác nhau của một acid đa chức (polyprotic acid). Như

vậy, trong môi trường nước thì đường cong trung hoà của HCl 1N bằng NaOH 1N giống như trường hợp chuẩn độ H_2SO_4 1N bằng NaOH 1N và phép định lượng không tách biệt được hai chức acid của H_2SO_4.

3.9.2. Các chức acid có lực khác nhau

Có thể phân biệt những điểm tương đương khác nhau với điều kiện là lực của các chức acid trong một acid đa chức phải đủ khác.

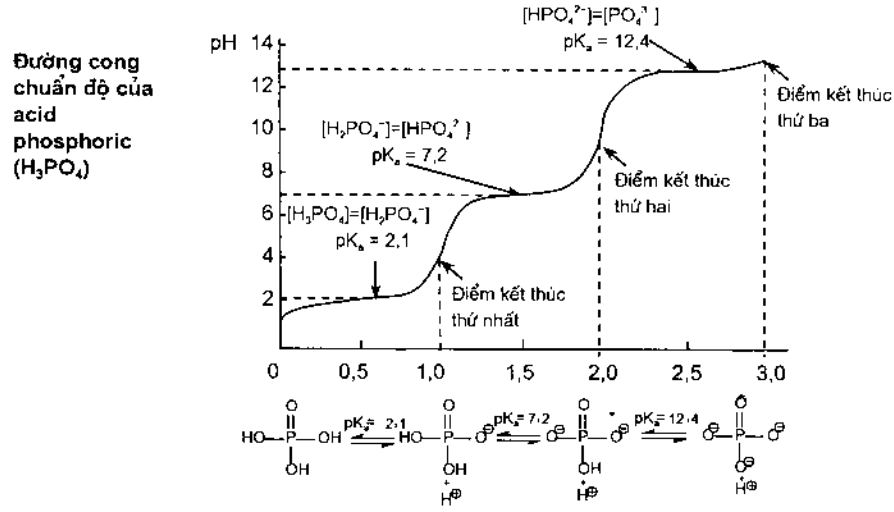
Thí dụ: có thể phân biệt lực của ba chức acid khác nhau của acid phosphoric H_3PO_4.

$pK_{a_1} = 2,1 \quad (H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-)$

$pK_{a_2} = 7,2 \quad (H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-})$

$pK_{a_3} = 12,4 \quad (HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-})$

Người ta có thể tính giá trị pH tương ứng ở những điểm khác nhau của đường cong trung hoà H_3PO_4 0,1M bằng NaOH 0,1N khi bỏ qua sự pha loãng (hình 7.23)



Hình 7.23. **Trung hoà acid đa chức yếu bằng base mạnh**

– Lúc bắt đầu: (chỉ xét chức acid thứ nhất, những chức acid sau có lực yếu, có thể bỏ qua).

$$pH = \frac{1}{2}pKa_1 - \frac{1}{2}\lg c = \frac{1}{2}.2,1 - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 1,05 - (-0,5) = 1,55$$

– Ở giai đoạn bán trung hoà của chức acid thứ nhất:

$$pH = pK_{a_1} = 2,1;\ pK_{a_1} \text{ yếu, giá trị pH nhỏ.}$$

Ở điểm tương đương thứ nhất (xem như hỗn hợp lúc này là dung dịch của chất lưỡng tính $H_2PO_4^-$, bỏ qua chức acid thứ ba do lực yếu nhất).

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} = 1,05 + 3,6 = 4,65.$$

– Ở giai đoạn bán trung hoà của chức acid thứ hai : $pH = pK_{a_2} = 7,2$

Ở điểm tương đương thứ hai (xem như hỗn hợp lúc này là dung dịch của chất lưỡng tính HPO_4^{2-}) :

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_2} + \frac{1}{2}pK_{a_3} = 3,6 + 6,2 = 9,8$$

– Bán trung hoà của chức acid thứ ba : $pH = pK_{a_3} = 12,4$

Ở điểm tương đương thứ ba (xem như hỗn hợp lúc này là dung dịch của base PO_4^{3-}) :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{a_3} + \frac{1}{2}\log C = 7 + 6,2 - 0,5 = 12,7$$

Như vậy, có thể xác định rõ hai điểm tương đương đầu tiên để định lượng hai chức acid đầu tiên. Ngược lại, điểm tương đương thứ ba không thể đánh giá trên đường cong vì chức acid thứ ba có lực quá yếu.

3.9.3. Các chức acid của một acid đa chức có các pK_a gần nhau

Để phân biệt được rõ ràng hai điểm tương đương thường phải xét: $pK_{a_2} - pK_{a_1} \geq 4$.

Thí dụ : Acid tartric $pK_1 = 2,5$; $pK_2 = 4,2$ không thể xác định rõ 2 điểm tương đương.

3.10. Kết quả thực nghiệm trong phân tích chuẩn độ

Khi tổng kết các đường cong chuẩn độ, người ta thấy có những nét chung :

– Điểm tương đương là điểm uốn của đường chuẩn độ.

– Các đường chuẩn độ có thể khác nhau về dạng lúc gần đến điểm tương đương nghĩa là khi có sự thay đổi về pH.

+ Nếu acid và base mạnh: Thay đổi này rất đột ngột và phủ một vùng pH rộng lớn.
+ Nếu một trong những chất đối kháng yếu và chất kia mạnh: thay đổi kém đột ngột hơn nhưng phủ một vùng pH còn có thể đánh giá được.
+ Nếu acid và base đều là hai chất yếu: Thay đổi từ từ và khó phân biệt được vùng thay đổi pH.

Vì điểm tương đương được đánh giá theo sự thay đổi pH người ta có thể kết luận:

– Định lượng có thể đạt đến sự chính xác lớn nếu hai chất đối kháng đều mạnh.

– Định lượng có thể thực hiện chính xác khi một trong những chất đối kháng yếu.

– Định lượng sẽ kém chính xác nếu 2 chất đối kháng đều yếu.

Chú ý: Để đánh giá điểm tương đương dễ hơn, có thể vẽ đường đạo hàm bậc nhất $\frac{dpH}{dV} = f(V)$. Mỗi điểm uốn tương ứng với một cực đại của đường đạo hàm này.

a) Chọn thuốc thử chuẩn độ: chọn những chất phân ly H^+ mạnh trong dung môi khảo sát.

b) Chọn nồng độ thuốc thử : khi pha loãng 1/10 dung dịch chất khảo sát, biến đổi pH giảm 2 đơn vị. Do đó dễ dàng kết luận là khi thực hành với dung dịch đậm đặc N hay N/10 thích hợp hơn là dung dịch quá loãng (vì sẽ kém chính xác).

c) Chọn dung môi

– Hoà tan nhất. Thí dụ : acid béo mạch dài hoà tan trong ethanol dễ hơn trong nước.

– Phát hiện tốt nhất tính acid (hay base): thí dụ: trong acid acetic, định lượng alcaloid dễ hơn trong nước.

3.11. Thuận lợi của đường chuẩn độ trung hoà

a) *Đánh giá lực của acid hay base*

Dạng của đường cong và vị trí của nó sẽ cho ý tưởng về lực của acid hay base. Như vậy acid càng yếu thì đường chuẩn độ càng cao và base càng yếu thì đường chuẩn độ càng thấp.

b) Xác định pK_a

– Đo pH ở lúc bán trung hoà sẽ xác định được pK_a vì lúc đó pH= pK_a.

– Đo nhiều pH trong khi trung hoà. Thật vậy, pK_a được tính theo pH sau khi thêm base chuẩn độ [B] vào acid có nồng độ c : $pK_a = pH - \log\frac{[B]}{c-[B]}$. Tính pK_a bằng cách đo pH ở những giá trị [B] khác nhau, thí dụ: [B] = c/10, 2c/10, 3c/10...

– Trung bình những kết quả này có thể có được pK_a khá chính xác.

4. DUNG DỊCH ĐỆM

Tầm quan trọng của dung dịch đệm thể hiện trên mọi lãnh vực khoa học của đời sống vì bất kỳ một hệ thống sinh học nào cũng phụ thuộc vào pH.

Thí dụ: khi cho 1ml HCl 10M vào một lít dung dịch NaCl 0,15M, pH = 7 thì dung dịch mới sẽ có pH = 2 nhưng khi thêm 1ml HCl 10M vào một lít huyết tương có pH = 7,4 thì dung dịch này sẽ có pH =7,2 (do trong huyết tương có hệ đệm).

4.1. Định nghĩa

Dung dịch đệm là dung dịch kháng lại sự thay đổi pH khi thêm acid hay base mạnh vào dung dịch hoặc là dung dịch mà khi pha loãng thì pH của dung dịch thay đổi ít. Sự thay đổi này thường ở trong một vùng giới hạn pH.

4.2. Thành phần

Dung dịch đệm là dung dịch chứa trong một dung môi phân ly (như nước), hoặc một acid yếu và muối của một acid yếu (= acid yếu và base liên hợp của nó). Dung dịch đệm này thường có pH acid. Hoặc một base yếu và muối của một base yếu (= base yếu và acid liên hợp của nó). Dung dịch đệm này thường có pH kiềm.

4.3. Cơ chế của hiệu ứng đệm

Xét một dung dịch hỗn hợp của acid (*hay base*) yếu và muối của base (*hay acid*) mạnh như dung dịch acid acetic (Ha) và muối acetat Na (BHa) trong nước.

Muối hoà tan trong nước phân ly hoàn toàn: $BH^+ a^- \rightarrow BH^+ + a^-$ (7.26)

Trường hợp acid trong nước: $Ha + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + a^-$ (7.27)

$$K_a = \frac{[H^+] \times [a^-]}{[Ha]} \quad (7.28)$$

Trong các biểu thức trên:

– a^- có được từ muối $BH^+ a^-$ (7.26) mà cũng có được từ acid Ha, do đó $[a^-]$ tăng tỷ lệ thuận với [Ha] (7.27).

– Để duy trì giá trị K_a ổn định thì khi $[a^-]$ tăng [Ha] cũng phải tăng (7.28) mà khi [Ha] tăng thì acid sẽ không bị phân ly (nghĩa là không ion hoá được) và như vậy sẽ có sự lùi ion hoá (reticulation) của acid. Điều này lại càng phải chú ý khi cho acetat [a] từ muối (7.26) vào với lượng càng lớn vì $[a^-]$ lại kết hợp với $[H^+]$ của (7.27) để tạo Ha. Lúc ấy pH sẽ phụ thuộc vào tỷ lệ tương đối của acid Ha và của muối $BH^+ a^-$ (các bảng 7.7; 7.8; 7.9).

Như vậy, khi trong dung dịch có các ion BH^+, a và H^+ cùng lúc thì:

– Nếu thêm acid mạnh AH: acid này khi phân ly sẽ tăng thêm H^+ nhưng đa số H^+ này tác động với a^- để tạo thành những phân tử Ha là acid yếu. Do vậy pH thay đổi ít.

– Nếu thêm base mạnh B: base sẽ gắn với H^+ tạo acid BH^+ (là acid có lực gần như bằng 0). Acid BH^+ tiếp tục phản ứng với a^- tạo muối $BH^+ a^-$. Phản ứng (7.26) lại phát triển về phía sự phân ly và tạo thành base yếu a^- và BH^+ là acid có lực gần như bằng 0. Base mạnh B bị thế bằng một base yếu a^-, ít bị phân ly. Kết quả là pH thay đổi ít.

– Giới hạn của tác động đệm: Nếu tiếp tục thêm vào dung dịch đệm hoặc acid mạnh hoặc base mạnh thì sẽ đến lúc hầu như toàn bộ a^- được trung tính hoá bằng acid (hay ngược lại những phân tử Ha sẽ được trung tính hoá bằng base). Kể từ lúc này, thêm một lượng mới những chất phân ly H^+ vào nữa sẽ dẫn đến thay đổi pH đột ngột và tác động đệm bị hủy.

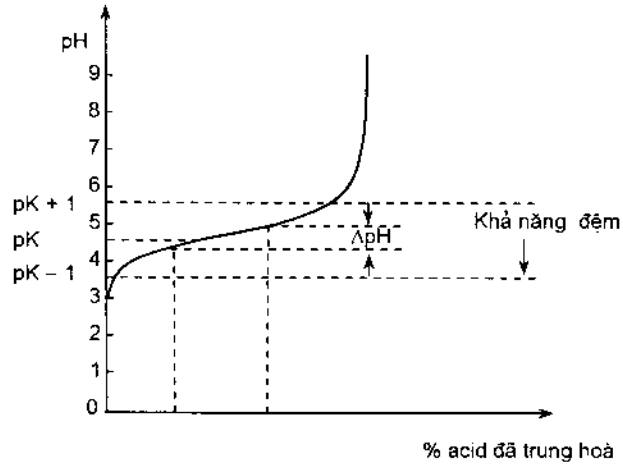
- **Chú ý:**

Để có tác động đệm, cần phải có cùng lúc một acid yếu và một base yếu liên hợp. Do vậy, theo lý thuyết thì không thể đệm với chỉ một acid yếu hay chỉ một base yếu. Tuy nhiên đôi khi trong thực tế cũng đệm một dung dịch acid mạnh bằng một base yếu.

Thí dụ: trong thực hành, khi đệm một dung dịch nitric bằng lượng thừa acetat Na thì trước tiên acid mạnh tác động toàn phần trên acetat để tạo thành acid acetic, kế đó trong dung dịch có một acid yếu (là acid acetic) và base liên hợp (acetat) của nó. Đây chính là thành phần của dung dịch đệm.

4.4. Dự đoán khả năng đệm nhờ vào đường cong chuẩn độ trung hoà

– Khả năng đệm: khoảng pH mà trong đó dung dịch đệm còn năng lực đệm (phản ứng cho hay nhận proton mà không có biến đổi quan trọng về pH).



Hình 7.24. **Đường cong chuẩn độ biểu diễn khả năng đệm**

Khoảng biến đổi giới hạn của pH này gần như nằm ngang và thể hiện bằng một độ dốc rất nhỏ trên đường cong chuẩn độ (hình 7.16).

Trên hình 7.24, ta thấy ở giai đoạn bán trung hoà pH = pK_a thì có khả năng đệm.

4.5. Đánh giá khả năng đệm

Khả năng đệm càng lớn khi một số lượng lớn dung dịch đệm được cho vào dung dịch khảo sát. Ở một nồng độ xác định của dung dịch đệm thì khả năng đệm là lớn nhất khi có mặt acid và base liên hợp của đệm với nồng độ tương đương (equimolar). Đó chính là vị trí điểm uốn của đường chuẩn độ (hình 7.24).

Khi thực hành, để dung dịch đệm còn hiệu quả, người ta nhận thấy nồng độ acid yếu [Ha] hay [bH^+] bằng ít nhất là 10% [base] (và ngược lại).

pH của đệm được tính theo công thức tổng quát liên quan đến pH và pKa:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[base]}{[acid]}$$

Như vậy:

– nếu [base] gấp 10 lần [acid] thì $pH = pK_a + 1$

– nếu [acid] gấp 10 lần [base] thì $pH = pK_a - 1$

⇒ khả năng đệm: $pH = pK_a \pm 1$

Như vậy, khi có quá nhiều acid hay base thêm vào thì pH sẽ vượt ra ngoài vùng đệm và pH sẽ tăng hay giảm nhanh. Khả năng đệm liên quan đến lượng chất có thể thêm vào dung dịch mà không gây ra một sự thay đổi hoạt độ ion có ý nghĩa nào.

– Dung lượng đệm (buffer capacity) acid – base của một dung dịch cần duy trì pH: là số lượng (mmol) của acid mạnh hay base mạnh thêm vào 1 lít dung dịch này (mmol/l hay mM) để làm thay đổi 1 đơn vị pH.

4.6. Khả năng đệm ở pH rất thấp (hay rất cao)

Khi trung hoà một dung dịch acid mạnh (HCl) trong nước bằng một dung dịch chuẩn base mạnh (NaOH hay KOH) sẽ nhận thấy đường cong gần như bằng phẳng giữa pH = 0 và pH = 2 nghĩa là ở đó có một khả năng đệm (dù không có điểm uốn như ở giai đoạn bán trung hoà).

Hiện tượng này được mô tả khi xét một acid mạnh và một base có lực gần như bằng 0 (*Thí dụ*: cặp HCl/ Cl^-).

Trong trường hợp acid mạnh một cách lý tưởng, tác động đệm vẫn hiện hữu vì nó dùng chính cặp dung môi H_3O^+ / H_2O.

$$pH = pK + \lg\frac{[H_2O]}{[H_3O^+]}$$

Bảng 7.7. **Đệm KCl – HCl giữa pH = 1,0 và pH = 2,2 (theo Clark và Clubs)**

Dung dịch KCl 0,2N (ml)	25	25	25	25	25	25	25
HCl 0,2N (ml)	48,50	32,25	20,75	13,15	8,40	5,30	3,35
Nước vừa đủ (ml)	100	100	100	100	100	100	100
pH ở 20°C	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2.0	2,2

4.7. Tính pH của dung dịch đệm

Phân biệt hai trường hợp

Dung dịch đệm chứa acid yếu và base liên hợp của nó: nếu hỗn hợp đệm gồm acid yếu Ha và base liên hợp của nó (dưới dạng muối Ma) thì trong dung dịch có các quá trình điện ly:

• Trường hợp acid trong nước: $Ha + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + a^-$

$Ma \leftrightarrows M + a^-$

Hằng số điện ly của acid Ha được biểu diễn bằng hệ thức: $K_a = \frac{[H^+]\times[a^-]}{[Ha]}$

trong đó C_{H^+}, C_a– C_{Ha} là nồng độ các ion H^+, a^- và Ha lúc cân bằng.

$$C_{H^+} = K_a \cdot \frac{[Ha]}{[a^-]} = K_a \cdot \frac{C_{Ha}}{C_{a^-}}$$

Lấy logarit và đảo vế, ta có:

$$-\lg C_{H^+} = -\lg K_a + \lg\frac{C_a}{C_{Ha}} \text{ hay } pH = pK_a + \lg\frac{C_a}{C_{Ha}} \qquad (7.29)$$

Hệ thức này cho phép tính pH của dung dịch đệm chứa acid yếu và muối của nó.

Dung dịch đệm chứa base yếu và acid liên hợp của nó (dưới dạng muối Ma) :

• Trường hợp base trong nước: $a^- + H_2O \leftrightarrows OH^- + Ha$

$Ma \leftrightarrows M^+ + a^-$

Hằng số điện ly của base a^- được biểu diễn bằng hệ thức:

$$K_b = \frac{[OH^-]\times[Ha]}{[a^-]}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[a^-]}{[Ha]} = K_b \cdot \frac{C_{a^-}}{C_{Ha}}$$

Lấy logarit đảo 2 vế, ta có:

$$-\lg C_{OH^-} = -\lg K_b - \lg \frac{C_a}{C_{Ha}} \text{ hay } pOH = pK_b - \lg \frac{C_{a^-}}{C_{Ha}} \qquad (7.30)$$

mà pH + pOH =14 ⇒ pOH = 14 – pH

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_a}{C_{Ha}}$$

Hệ thức này cho phép tính pH của dung dịch đệm chứa base yếu và muối của nó, trong đó C_{OH^-}, C_a– C_{Ha} là nồng độ các ion OH^-, a^- và của Ha lúc cân bằng. pH này chỉ phụ thuộc vào tỷ số nồng độ acid hoặc base yếu và muối của nó chứ không phụ thuộc độ pha loãng hỗn hợp.

4.8. Ứng dụng của dung dịch đệm

– Thiết lập và duy trì hoạt độ ion hydro để chuẩn hoá máy đo pH: các dung dịch đệm hay được sử dụng có pH: 4,01: 7,00: 9.00

– Làm ổn định pH trong thành phần pha chế của các quy trình định lượng đo quang phổ UV– Vis.

– Làm ổn định pH trong thành phần của một số pha động khi triển khai sắc ký lỏng hiệu năng cao. (thí dụ: hệ đệm phosphat...)

– Điều chế các dạng định lượng gần với điểm đẳng điện (approach isotonicity).

– Thực hành trong các quy trình phân tích, nhất là khi phân tích các dịch sinh học. Các dung dịch đệm được dùng trong các hệ thống sinh lý được chọn cẩn thận để không can thiệp vào hoạt tính dược lực của thuốc hay chức năng bình thường của cơ thể.

Nhiều thử nghiệm và quy trình định lượng trong Dược điển đòi hỏi phải điều chỉnh đến pH mong muốn hay duy trì ở pH chuyên biệt bằng cách thêm dung dịch đệm. Khi đo pH, cần phải có dung dịch đệm chuẩn.

Các dung dịch đệm chủ yếu được dùng trong phân tích hoá học phải tương thích với các chất xác định và thuốc thử sử dụng.

4.9. Vài công thức pha chế dung dịch đệm theo pH yêu cầu

4.9.1. Đệm của acid yếu + muối của acid yếu và base mạnh

Bảng 7.8. **Công thức pha đệm aceto – acetic có pH = 3,6 – 5,6**

Dd a. acetic N (ml)	18,5	17,6	16,4	14,7	12,6	10,2	8,0	5,9	4,2	2,9	1,9
Dd acetat Na M (ml)	1,5	2,4	3,6	5,3	7,4	9,8	12	14,1	15,8	17,1	18,1
Nước cất v.đ (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6

Bảng 7.9. **Công thức pha đệm acid citric – phosphat dinatri có pH = 2,2 – 8,0**

Acid citric 0,1M	98	93,8	89,1	84,15	79,45	75,3	71,5	67,8	64,5
Phosphat dinatri 0,1M v.đ (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH ở 21°C	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8

Acid citric 0,1M	61,45	58,60	55,90	53,25	50,70	48,50	46,40	44,25	42	39,55
Phosphat dinatri 0,1M v.đ (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH ở 21°C	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8

Acid citric 0,1M	36,85	33,90	30,75	27,25	22,75	18,15	13,05	9,15	6,35	4,30	2,75
Phosphat dinatri 0,1M v.đ (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH ở 21°C	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0

4.9.2. Đệm của base yếu + muối của acid mạnh và base yếu

Bảng 7.10. **Công thức pha đệm "tris" hay THAM**

Tris 0,2M (24,20g/l)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
HCl 0,2N	22,1	20,7	19,2	16,3	13,4	11,0	8,3	6,1	4,1	2,5
Nước cất v. đ (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH ở 23°C	7,2	7,4	7,6	7,6	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0

Tris (hydroxymethyl) amino methan có pH = 7,2 – 9,0

Trong các thí dụ trên, nhiều cặp acid – base liên hợp được vận dụng như: acid citric và các ion citrat; phosphat diacid – phosphat monoacid.

Ngoài ra trong các dược điển (USP, BP....) cũng có nêu cách pha chế những công thức đệm chuẩn thường dùng khác.

5. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP ACID –BASE

5.1. Định lượng acid

5.1.1. Định lượng acid mạnh trong nước

Nếu định lượng một acid mạnh bằng base mạnh với nồng độ cao thì bước nhảy pH dài, do đó hầu hết chỉ thị đều sử dụng được. Khi dung dịch được pha loãng (0,01N) pH thay đổi yếu hơn nên chọn lựa chỉ thị phải giới hạn.

Bảng 7.11. **pK của vài acid trong nước.**

acid vô cơ		pK_1	pK_2	pK_3	acid hữu cơ	pK_1	pK_2	pK_3
sulfuric	H_2SO_4		1,9		oxalic	1.2	4,3	
sulfurơ	H_2SO_3	1,8	7,2		tartric	2,5	4,2	
phosphoric	H_3PO_4	2,1	7,2	12,4	citric	3,1	4,8	6,4
arsenic	H_3AsO_4	2,2	7,0	11,5	formic	3,8		
hydrofluoric	HF	3,2			lactic	3,9		
nitrơ	HNO_2	3,3			benzoic	4,2		
carbonic	H_2CO_3	6,4	10,3		acetic	4,7		
sulfurơ	H_2S	7,0	13,8		diethylmalonylurê	7,4		
boric	H_3BO_3	9,1	12,7	13,8	phenol			
cyanhydric	HCN	9,4				9,9		

5.1.2. Định lượng acid yếu trong nước

Khi định lượng các acid mạch thẳng có trọng lượng phân tử hơi cao như các acid alcol (acid lactic, acid tartric, acid citric) bằng kiềm thì sự chuyển màu xảy ra trong vùng kiềm. Dung dịch để chuẩn độ không được có carbonat (baryt).

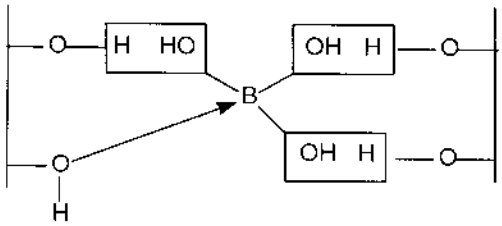
Nếu nồng độ acid quá thấp, vùng chuyển màu kéo dài nên thích hợp hơn là phải thay đổi dung môi.

5.1.3. Định lượng acid rất yếu trong nước (acid béo nặng, acid boric)

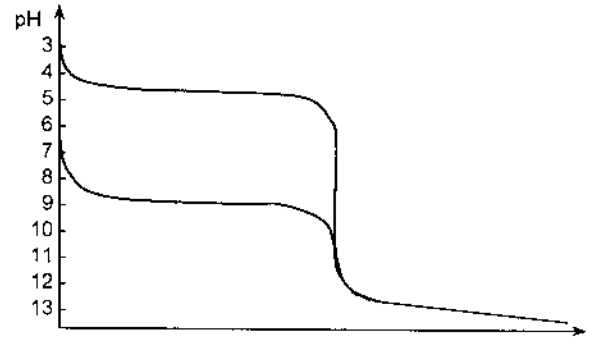
Điểm tương đương được tìm thấy ở pH rất cao nên chỉ thị sử dụng không chuyển màu hoàn toàn. Phải kích thích tính acid bằng cách sử dụng một trong những phương pháp sau:

– Hoà tan acid rất yếu trong một dung môi trơ nhận proton (butylamin, ethylen diamin, dimethyl formamid, pyridin, tetrahydrofuran) và dung dịch để chuẩn độ là natri methylat hay hydroxyd tetrabutyl–ammonium. Trong trường hợp này, anhydrid carbonic có vai trò một acid mạnh do đó phải thực hiện trong khí quyển nitơ.

– Hoà tan acid rất yếu trong một dung môi khác tốt hơn nước: có thể dùng cồn tinh khiết để thu được dung dịch có nồng độ đậm đặc nhằm định lượng tốt nhất. Thí dụ: acid béo dây dài, ít tan trong nước nhưng tan trong cồn.



Hình 7.25. **Liên kết của boric với nước**



Hình 7.26. **Chuẩn độ chỉ acid boric (1) và chuẩn độ acid boric khi có mặt mannitol (2)**

– **Tạo phức để có thể làm tăng tính acid**: Thí dụ: acid boric (pK = 9,2) nếu có mặt polyol (glycerol hay mannitol) sẽ tạo phức. Phức polyol–boric có $pK_a = 4$ dễ định lượng bằng NaOH.

5.1.4. Định lượng muối của acid mạnh và base yếu

Acid bH^+ có thể định lượng khi lực khá mạnh.

Thí dụ: NH_4^+ có lực rất gần acid boric.

Nếu base b rất yếu (alcaloid), acid liên hợp bH^+ có lực thật sự và có thể định lượng trực tiếp (sử dụng acid acetic làm dung môi).

Nếu base b mạnh hơn, bH^+ có lực rất yếu và thường dùng phương pháp chuẩn độ ngược sau khi phóng thích base và chiết bằng dung môi (thí dụ như các alcaloid).

5.2. Định lượng base

5.2.1. Định lượng base mạnh trong nước

Giống như trường hợp định lượng một acid mạnh.

5.2.2. Định lượng base yếu trong nước

Bảng 7.12. pK_a của vài base trong nước

Base	pK_1	pK_2	Base	pK_2	Base	pK_2
Guanidin		13,5	Ethanolamin	9,5	Quinolein	5,0
Dibutylamin		11,5	Ephedrin	9,5	Anilin	4,6
Triethylamin		10,9	Amoniac Hydroxylamin	9,256,0	Dicloroanilin	2,1
Methylamin		10,7	Pyridin	5,2	Acetoxim	1,8
Ethylen–diamin	6,8	9,9	Hexamethylentetramin	5,1	Diphenylamin	0,8
Piperazin	5,7	9,8			Urê	0,4

Phải định lượng bằng acid mạnh, pH ở điểm tương đương sẽ nhỏ hơn 7. Việc chọn chỉ thị tùy vào pK_a của acid liên hợp với base chuẩn độ. Amoniac là trường hợp đặc biệt quan trọng.

5.2.3. Định lượng base rất yếu trong nước

pH của dung dịch được chuẩn độ thường dưới 10.

Thí dụ: amin dược dụng: amphetamin, alcaloid và amid.

Các phương pháp định lượng sau đây thường được khảo sát:

– **Định lượng trực tiếp**: chỉ thực hiện được khi pK_a đủ cao và base có thể tan trong nước. Phải dùng một dung dịch đậm đặc và chỉ thị chuyển màu trong môi trường rất acid (xanh thymol pH = 2,8 –1,2) nếu không thì sẽ có sự thủy phân muối tạo thành và sự chuyển màu kéo dài ra.

– **Định lượng bằng phương pháp thừa trừ**: Áp dụng đối với alcaloid, dùng base để gắn vào alcaloid và chiết bằng dung môi hữu cơ. Sau đó chuyển alcaloid base sang dạng acid bằng một dung dịch acid đã biết độ chuẩn và thể tích, lượng thừa acid được định lượng và dùng chỉ thị màu trong vùng acid (nếu không thì acid bH^+ tạo thành sẽ tác động trở lại).

– **Định lượng trong môi trường cồn nước:** mặc dù khả lực điện ly của cồn thấp hơn nước, tác động của cồn có thể chiếm ưu thế với điều kiện:

– Base khá mạnh.

– Pha loãng nhiều ở điểm tương đương để nâng cao khả lực điện ly.

– **Định lượng trong một dung môi sinh proton hơn**

Thí dụ: dung môi là acid acetic sẽ làm tăng tính base của cafein (alcaloid) và do đó dễ chuẩn độ cafein bằng acid percloric. Ngoài ra khi định lượng alcaloid cũng

có thể dùng acid formic ít phân ly hay hỗn hợp hai dung môi này acid acetic và acid formic.

5.2.4. Định lượng muối của acid yếu và base mạnh

a^- là base tạo thành sẽ được định lượng (Natri acetat, natri carbonat)

Định lượng những carbonat trong một hydroxyd

a) $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$ điểm tương đương ở pH = 11,0

b) $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$ điểm tương đương ở pH = 8,3

c) $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ điểm tương đương ở pH = 3,5

Hai phương trình sau sử dụng cùng một lượng acid, như vậy có thể phân biệt base và carbonat.

5.2.5. Định lượng muối của acid mạnh và base mạnh; muối của acid yếu và base yếu và chất lưỡng tính

– Muối của acid mạnh và base mạnh không có tính acid hoặc base vì các anion và cation có lực coi như bị bỏ qua.

– Muối của acid yếu và base yếu tạo nên cùng lúc các acid và base có lực. Không thể định lượng trực tiếp bằng phép đo acid – base. Trong thực tế không thể định lượng acetat alcaloid trong môi trường nước. Nhưng có thể sử dụng các tác động sau:

a) Tác động của dung môi; có thể giảm lực của 1 trong những cấu tử hay tăng lực của các chất hoà tan bằng tác động ưa proton của dung môi.

b) Tác động hoá học:

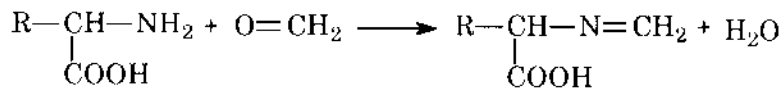
α) Định lượng muối amoniac: thêm formol vào dung dịch để tạo thành hexamethylen tetramin không có tính base trong nước:

$$4NH_4^+ + 6HCHO + 4H_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4H_3O^+ + 6H_2O$$

lúc đó acid yếu NH_4^+ được chuyển thành acid mạnh H_3O^+

β) Định lượng những amino acid (phương pháp Sorensen)

Giống như trường hợp của muối amoniac: với formol tạo một base Schiff.



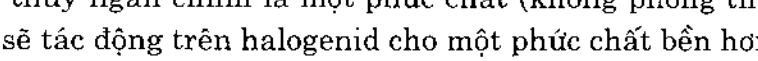
Base này rất yếu và không cản trở việc định lượng carboxyl.

γ) Định lượng những halogenid trong môi trường acid acetic. (alcaloid hay ion kiềm)

– Trong môi trường nước, người ta có: bH^+X^-; X^- là 1 base có lực bằng 0, bH^+ là acid thật sự.

– Trong môi trường acid acetic khan, bH^+ trở thành BH^+ ; X^- là base có lực thật sự vì liên hợp với acid yếu trong môi trường này. Việc định lượng base yếu này khó và kém chính xác. Do vậy, người ta khử ion X^- thành dạng phức thủy ngân.

Acetat thủy ngân chính là một phức chất (không phóng thích ion acetat mang tính base) sẽ tác động trên halogenid cho một phức chất bền hơn.



$$Hg(CH_3COO)_2 + 2X^- \rightarrow [HgX_2]2CH_3COO^-$$

Base X^- yếu được thế bằng base mạnh CH_3COO^-.

5.3. Xác định một số nguyên tố

Vài nguyên tố như C, N, S, Cl, Br, F .... được định lượng bằng phương pháp trung hoà. Tùy từng trường hợp, những nguyên tố này được chuyển thành acid hay base vô cơ để được chuẩn độ.

5.3.1. Nitrogen

Thường có trong acid amin, protein, thuốc nhuộm....

Phương pháp chung để xác định nitơ hữu cơ: Phương pháp Kjeldahl.

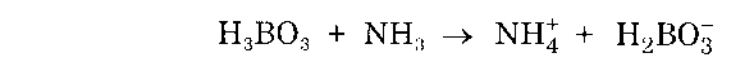
– Nguyên tắc: Mẫu thử được phân hủy bằng H_2SO_4 đậm đặc, nóng. Nitơ phân hủy thành ion amonium. Dung dịch chứa ion này được làm lạnh, pha loãng, đem chưng cất. Amoniac phóng thích ra được cho vào dung dịch chứa acid và xác định bằng phương pháp chuẩn độ trung hoà. Có nhiều phương pháp để thu khí amoniac và định lượng amoniac. Hai phương pháp chính là:

Phương pháp 1

Amoniac được phóng thích sẽ được vào 1 thể tích acid đã biết chính xác nồng độ. Định lượng acid thừa bằng base chuẩn. Chỉ thị chuyển màu ở vùng acid do tính acid của ion ammonium có mặt ở điểm tương đương.

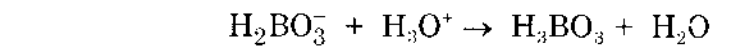
Phương pháp 2

Amoniac được phóng thích vào một lượng thừa acid boric



$$H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

Ion dihydrogen borat được sinh ra là 1 base mạnh có thể được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl



$$H_2BO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_3BO_3 + H_2O$$

Chỉ thị: Bromocresol lục chuyển màu trong vùng acid

5.3.2. Định lượng Sulfur

Sulfur trong những chất sinh học được xác định bằng cách đốt cháy trong khí H_2

$$S \rightarrow SO_2 \text{ (hoặc } SO_3\text{)} \text{ thu thập và chưng cất}$$

$$SO_2 \text{ (khí)} + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Chuẩn độ H_2SO_4 bằng base chuẩn

5.4. Định lượng các hợp chất vô cơ

5.4.1. Định lượng muối amoniac

Dùng base mạnh để đẩy amoniac ra rồi chưng cất bằng dụng cụ Kjeldahl.

5.4.2. Định lượng nitrat và nitrit

Dùng hợp kim Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) để khử những ion này thành ion ammonium rồi chưng cất hoàn toàn để lấy amoniac và định lượng. Ngoài ra, hợp kim Arnd (60% Cu, Mg 40%) cũng được sử dụng.

5.4.3. Định lượng carbonat và hỗn hợp carbonat

Trong phương pháp chuẩn độ trung hoà thì việc định tính, định lượng các dung dịch chứa Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOH ở dạng riêng hay dạng hỗn hợp cho những thí dụ rất đáng quan tâm: do phản ứng loại đi chất thứ ba nên trong 1 lượng thích hợp của bất kỳ dung dịch nào cũng chỉ chứa 2 trong 3 thành phần: $NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3$ (đến khi một hay cả hai chất phản ứng ban đầu được dùng hết).

– Nếu NaOH được tiêu thụ thì dung dịch chỉ còn Na_2CO_3 và NaOH.

– Nếu lượng $NaHCO_3$ bị yếu đi thì còn Na_2CO_3 và NaOH.

– Nếu lượng $NaHCO_3$ và NaOH tương đương được trộn lẫn thì chất tan chủ yếu sẽ là Na_2CO_3.

Việc phân tích tiến hành qua 2 bước:

– Bước 1 với chỉ thị vùng kiềm: phenolphtalein (Ký hiệu là φφ)

– Bước 2 với chỉ thị vùng acid: bromocresol lục (viết tắt là bcg: Bromocresol green)

Khi chuẩn độ các mẫu có thể tích bằng nhau thì có thể suy ra được thành phần của dung dịch dựa vào thể tích tương đối của acid cần chuẩn.

Bảng 7.13. **Chuẩn độ các dung dịch chứa Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOH**

Thành phần trong mẫu	Liên quan giữa $V_{\varphi\varphi}$ và V_{bcg} khi chuẩn độ thể tích mẫu bằng nhau
NaOH	$V_{\varphi\varphi} = V_{bcg}$
Na_2CO_3	$V_{\varphi\varphi} = 1/2V_{bcg}$
$NaHCO_3$	$V_{\varphi\varphi} = 0$; $V_{bcg} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{\varphi\varphi} > 1/2\ V_{bcg}$
Na_2CO_3, $NaHCO_3$	$V_{\varphi\varphi} < 1/2\ V_{bcg}$

$V_{\varphi\varphi}$: thể tích sử dụng để chuẩn độ với chỉ thị là phenolphtalein.

V_{bcg}: thể tích sử dụng để chuẩn độ với chỉ thị là bromocresol lục.

Kết quả sẽ có sai số ≥1% .

5.5. Định lượng các nhóm chức hữu cơ

Có thể chuẩn độ trực tiếp hoặc gián tiếp

5.5.1. Định lượng nhóm acid sulfonic và carboxylic

Acid sulfonic là acid mạnh, dễ hoà vào nước rồi chuẩn độ thẳng bằng base.

Có nhiều acid carboxylic không hoà tan nhiều trong nước nên không định lượng trực tiếp được. Trong trường hợp này, acid được hoà trong EtOH và chuẩn độ bằng nước kiềm hoặc acid này được hoà trong một lượng base thừa chuẩn rồi định lượng kiềm thừa bằng dung dịch acid đã biết nồng độ.

5.5.2. Định lượng nhóm amin

– Amin dây thẳng thường có hằng số phân ly ≈ 10^{-5}. Do đó được chuẩn độ thẳng bằng acid mạnh.

– Amin thơm – (anilin và dẫn chất) thường rất yếu trong môi trường nước ($K_b \approx 10^{-10}$) có thể chuẩn độ bằng phương pháp thừa trừ hoặc định lượng trong môi trường khan.

– Amin vòng thơm – pyridin cũng giống amin thơm.

– Amin vòng bão hoà – piperidin có khuynh hướng kết hợp với amin thẳng và được chuẩn độ trong môi trường nước.

Có nhiều amin quá yếu / nước phải được chuẩn độ trong môi trường khan như acid acetic để tăng tính kiềm.

5.5.3. Định lượng nhóm ester

Ester thường được xác định bằng cách xà phòng hoá với một lượng base chính xác đã biết độ chuẩn.

$$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + HOR_2$$

Lượng base thừa được chuẩn độ bằng acid chuẩn. Các ester thay đổi nhiều theo tốc độ xà phòng hoá. Có ester cần vài giờ đun nóng để hoàn tất quá trình. Một ít ester tác động nhanh cho phép chuẩn độ trực tiếp bằng base. Thông thường, tiến hành bằng cách đun ester và KOH 0,5M hồi lưu trong 1–2 giờ. Sau khi làm lạnh, lượng base thừa được chuẩn độ bằng acid.

Trong dược điển các nước có trình bày "Chỉ số ester hay *chỉ số xà phòng hoá*": Số miligram KOH cần thiết để *trung hoà* acid tự do và *xà phòng hoá* các ester có trong 1 gam chất khảo sát.

5.5.4. Định lượng nhóm hydroxyl

Nhóm OH trong những hợp chất hữu cơ có thể được xác định bằng cách ester hoá với các anhydrid carboxylic hay chlorid khác nhau. Hai thuốc thử thường dùng là: anhydrid acetic và anhydrid phtalic.

Với anhydrid acetic thì phản ứng sẽ là:

$$(CH_3COO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

Sự acetyl hoá thường được thực hiện bằng cách trộn cẩn thận mẫu thử với một thể tích đã biết anhydrid acetic đã biết trong pyridin. Sau khi đun nóng, thêm nước vào để thủy phân những anhydrid không phản ứng:

$$(CH_3COO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

Sau đó chuẩn độ acid acetic bằng dung dịch KOH hay NaOH / cồn. Song song thực hiện mẫu trắng.

Nếu có amin thì chuyển sang amid bằng anhydrid acetic.

Trong các dược điển có trình bày ***"Chỉ số acetyl hay chỉ số acetyl hoá pyridin"*** là số miligam acid acetic cần để ester hoá những sản phẩm có nhóm chức hydroxyl OH trong một gam chất khảo sát.

5.5.5. Định lượng nhóm carbonyl

Nhiều aldehyd và ceton có thể được xác định bằng dung dịch hydroxylamin hydrocloric. Phản ứng này tạo oxim.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\rangle C{=}O + NH_2OH.\,HCl \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\rangle C{=}\,NOH + HCl + H_2O$$

R_2 có thể là nguyên tử H. Sau phản ứng, HCl phóng thích được chuẩn độ bằng base. Ở đây, các điều kiện phản ứng cũng thay đổi tùy chất. Thí dụ, đối với aldehyd chỉ cần 30 phút là đủ. Nhiều ceton khác phải đun hồi lưu với thuốc thử trong 1 giờ

– ***Chỉ số hydroxylamin:*** Chỉ số này được diễn tả bằng số miligam KOH cần để trung hoà các acid sinh ra do phản ứng của một lượng thừa chlorhydrat hydroxylamin với 1 gam chất khảo sát.

5.5.6. Định lượng muối

Lượng muối toàn phần trong một dung dịch có thể được xác định chính xác bằng dung dịch chuẩn độ acid base. Khi cho qua cột trao đổi nhựa ion, muối này chuyển thành một đương lượng acid hay base và có thể định lượng bằng phương pháp trung hoà.

Acid chuẩn hay base chuẩn cũng được điều chế bằng nhựa trao đổi ion. Người ta dùng một dung dịch chứa một lượng muối tinh khiết đã biết như là NaCl– được rửa qua cột nhựa và pha loãng đến một thể tích biết được. Muối này phóng thích một lượng đương lượng acid hay base từ nhựa trao đổi sẽ cho phép tính số mol thuốc thử bằng phương pháp trung hoà.

6. ĐỊNH LƯỢNG TRONG MÔI TRƯỜNG KHAN

Có 2 loại chất cần được chuẩn độ trong môi trường khan:

– Acid hay base hữu cơ có trọng lượng phân tử cao và độ hoà tan giới hạn trong nước.

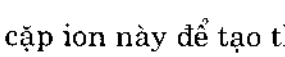
– Những hợp chất hữu cơ có tính acid hay base rất yếu (K_a hay $K_b < 10^{-8}$) như amin thơm, phenol, muối của acid carboxylic và acid vô cơ khó thấy điểm kết thúc trong môi trường nước nhưng nếu tăng tính acid hay base của nó bằng cách thay đổi dung môi thì lại dễ thấy điểm kết thúc.

Bất lợi khi chuẩn độ trong môi trường khan: Dung môi đắt tiền, bay hơi và độc.

– Đa số dung môi đều có hệ số dãn nở lớn hơn nước nên phải được chứa trong bình có kiểm tra nhiệt độ của thuốc thử để tránh sai số khi đo thể tích.

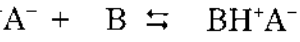
6.1. Cơ chế

Trong dung môi khan (là dung môi không ion hoá), acid cũng cho H^+ và được solvat hoá nhưng vì hằng số điện ly của dung môi này thấp nên H^+ solvat hoá chủ yếu hiện diện ở dạng cặp ion với anion acid:



$$HA + S \leftrightarrows SH^+A^-$$

Sau đó base B sẽ tác động với cặp ion này để tạo thành:



$$SH^+A^- + B \leftrightarrows BH^+A^- + S$$

Phản ứng này xảy ra là vì B là base mạnh hơn dung môi S

6.2. Dung môi để chuẩn độ trong môi trường khan

Thường dùng những dung môi lưỡng tính (amphiprotic) và đã qua giai đoạn tự phân ly như ba dung môi lưỡng tính hay dùng acid acetic khan, ethanol, ethylendiamin.

$$2CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2\,C_2H_5OH \leftrightarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5OO^-$$

$$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \leftrightarrows NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+ + NH_2CH_2CH_2CH_2NH^-$$

6.3. Tính hoàn toàn của phản ứng

Phụ thuộc vào:

- lực của chất phân tích (acid hay base).
- tính acid hay base vốn có của dung môi.
- hằng số điện ly của dung môi.

6.3.1. Ảnh hưởng của lực của chất phân tích

Trong môi trường nước	Trong môi trường khan
– Khi chuẩn độ base b yếu bằng HA trong môi trường nước: $H_3O^+ + b \leftrightarrows bH^+ + H_2O$ Nếu kể đầy đủ là phải tính lực của nước $K_{cân\ bằng} = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b][H_3O^+][OH^-]} = \frac{[bH^+]}{[b][H_3O^+]}$ (7.31)	CH_3COOH^+ là proton bị solvat hoá và được tạo thành cặp ion khi $HClO_4$ hoà vào acid acetic khan $HClO_4 + CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COOH_2^+ClO_4^-$ – Khi chuẩn độ base b yếu bằng $HClO_4$ trong môi trường khan với dung môi là CH_3COOH $CH_3COOH_2^+ClO_4^- + b \leftrightarrows bH^+ClO_4^- + CH_3COOH$ $CH_3COOH_2^+$ (môi trường khan) ≈ H_3O^+ (môi trường nước) $K_{cân\ bằng} = \frac{[bH^+]}{[b][CH_3COOH_2^+][OH^+]} = \frac{[K'b]}{[Ks]}$ (7.32)

Như vậy các phương trình (7.31) và (7.32) cho thấy tính đầy đủ của phản ứng acid, base tỷ lệ thuận với hằng số tự phân của acid yếu và tỷ lệ nghịch với hằng số tự phân của dung môi.

Phương trình này có nghĩa: Phản ứng trung hoà là cạnh tranh H^+ giữa dung môi và acid (hoặc base).

6.3.2. Ảnh hưởng của tính acid hay base của dung môi

Acid formic, acid acetic, acid sulfuric cho H^+ tốt hơn là nhận H^+. Trong loại dung môi này tính base của chất tan được nâng lên.

Thí dụ: Anilin – $C_6H_5NH_2$ trong nước có hằng số phân ly $K=10^{-6,9}$ nên rất khó chuẩn độ nhưng lại có thể là base mạnh hơn trong acid acetic khan vì dung môi này cho H^+ dễ hơn nước.

Ethylendiamin, amoniac lỏng có ái lực nhiều đối với H^+ (khả năng nhận H^+ nhiều hơn) do vậy là dung môi base. Trong loại dung môi này, tính acid của chất tan sẽ nâng lên.

Thí dụ: Phenol có hằng số phân ly $K=10^{-10}$ yếu trong nước lại đủ mạnh trong ethylendiamin và được chuẩn độ bằng base chuẩn.

6.3.3. Ảnh hưởng của hằng số điện ly của dung môi

Hằng số điện ly của dung môi đo lường khả năng tạo ra những cấu tử có điện tích đối kháng để tách tiểu phân này với tiểu phân kia.

Thí dụ: nước có hằng số điện ly cao (D_{H_2O} = 78,5) nên chỉ cần một năng lượng nhỏ là đủ để tách ion mang điện tích (+) ra khỏi ion mang điện tích (–).

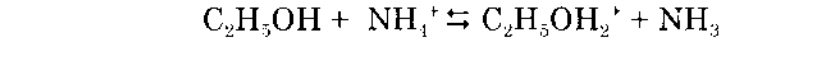
Acid acetic có hằng số điện ly thấp (D_{H_2O} = 6,2) nên cần phải có nhiều năng lượng mới thực hiện được quá trình điện ly.

MeOH, EtOH (D_{MeOH} = 33, D_{EtOH} = 24) là dung môi có hằng số điện ly trung bình.

Dung môi có hằng số điện ly thấp phải chịu một bất lợi khi dùng làm môi trường chuẩn độ acid– base vì sự phân ly là tạo ra 2 ion có điện tích đối kháng nhưng do dung môi điện ly yếu nên khả năng tách ion của dung môi bị giới hạn làm sự phân ly giảm đi đáng kể.

Khi sự phân ly không cần tách những cấu tử tích điện thì sự điện ly của dung môi ít có tác động lên độ phân ly của một acid hay một base.

Thí dụ: tác động điện ly của cồn đối với amoniac là tối thiểu đối với phản ứng phân ly:



$$C_2H_5OH + NH_4^+ \leftrightarrows C_2H_5OH_2^+ + NH_3$$

6.4. Dung dịch chuẩn độ trong môi trường khan

6.4.1. Dung dịch acid

Dung dịch chuẩn độ acid percloric 0,1N trong acid acetic khan

Đây là một monoacid (E = M = 100,45) rất mạnh, nhất là trong môi trường acetic khan.

Acid percloric khan – kém bền và dễ nổ – được bán trên thị trường dưới dạng dung dịch nước khoảng 72%. Như vậy nó không phải là chất chuẩn.

Cách điều chế dung dịch này thành acid để chuẩn độ:

– Hoà loãng 14,5 gam acid percloric 70% –72% (8,5ml) trong khoảng 900 cm^3 acid acetic băng dùng phân tích.

– Khử nước có trong dung dịch này bằng cách thêm 29 –30 gam anhydrid acetic. Chất này phản ứng với nước để cho hai phân tử acid acetic.

– Sau khi để nguội, thêm acid acetic khan đến vạch 1000 cm^3 và lắc. Chuyển vào lọ có nút mài và để cho nước tự phân hủy trong 48 giờ. Chuẩn độ dung dịch này bằng một dung dịch muối chuẩn pha trong acid acetic khan. Bảo quản tránh ẩm.

Chú ý: không được cho thừa nhiều anhydrid acetic vì gây nguy cơ tạo nên sai số dẫn đến từ những phản ứng amid hoá với những amin sơ cấp và thứ cấp.

6.4.2. Dung dịch kiềm

Các dung dịch kiềm thường được điều chế trong môi trường cồn hay cồn – benzen.

a) Dung dịch potat (bồ tạt) trong methanol (KOH trong MeOH):

Dung dịch potat có thể pha chế trong EtOH hoặc MeOH, nhưng MeOH thích hợp hơn vì EtOH thường chứa những aldehyd nên khi có mặt một base mạnh sẽ hoá nhựa làm dung dịch tăng màu từ vàng đến nâu. Bất lợi này không xảy ra khi sử dụng MeOH. Độ chuẩn của những dung dịch này không bền và cần xác định lại trước khi dùng.

Thuận lợi: K_2CO_3 không tan trong môi trường và từ đó sẽ tự động decarbonat hoá.

b) Dung dịch natri methylat 0,1N (CH_3ONa) trong môi trường cồn – benzen.

Dung dịch này dùng định lượng những acid yếu trong môi trường tuyệt đối khan nước.

Điều chế theo cách sau:

Dehydrat hoá trước MeOH bằng cách đun sôi hồi lưu với sự hiện diện của Mg và chưng cất hay tiếp xúc trong 2 – 3 ngày với đệm phân tử "tamis moleculaire".

Thêm một lượng natri kim loại (2,5g / 150 ml MeOH). Hoà loãng với benzen khan (qsp 1000 cm^3). Trước khi sử dụng, dung dịch đã pha chế sẽ được chuẩn độ bằng acid benzoic trong pyridin hay butylamin.

c) Dung dịch tetrabutyl ammonium hydroxyd $(C_4H_9)_4N^+OH^-$

Dung dịch này là 1 base mạnh tan được nhiều trong môi trường benzen: MeOH 5% hoặc benzen 95%. Hai dung dịch rất kiềm này rất háo anhydrid carbonic của không khí nên khó bảo quản.

6.4.3. Phát hiện điểm kết thúc

– Dùng chỉ thị (theo kinh nghiệm): tím tinh thể, tím methyl, soudan III, tropeolin 00.

– Đo thế điện cực.

– Chỉ thị trong môi trường khan.

Acid acetic hoặc acid formic là những dung môi có khả năng nhận proton yếu hơn nước nên những base rất yếu trong nước cho vào dung môi này lại trở nên mạnh hơn.

Những chất chỉ thị chuyển màu trong nước ở môi trường rất acid lại chuyển màu ở các pH trung bình của môi trường khan và do vậy hay được sử dụng.

Trong những dung môi cho proton (acid). Chỉ thị hay dùng nhất là tím tinh thể, α–naphtol benzen, orange IV, paradimethylaminobenzen (PDAB = vàng methyl), xanh oracet B.

Còn trong những dung môi nhận proton (base), người ta hay dùng chỉ thị xanh thymol, paranitrophenylazo – 4 resorcinol, orthonitranilin.

Các chỉ thị màu này cũng hay được sử dụng trong dung môi có proton hoạt động (môi trường nước). Thật vậy, các chỉ thị này là những acid (hay base) yếu hơn những chất định lượng. Cơ chế chuyển màu giống như có sự phân ly của dung môi hay không.

6.4.4. Ứng dụng việc chuẩn độ trong môi trường khan

Phải kết hợp dung môi, chất chuẩn độ, điểm kết thúc, xét độ tan, giá cả thuốc thử, độ độc, trang thiết bị,...

Bảng 7.14. **Một số điều cần ghi nhớ khi định lượng trong môi trường khan**

Dung môi	Định lượng acid: benzen; toluen; dimethylformamid; aceton; ceton; acetonitril; cồn tert–butyl.
	Định lượng base: acid acetic khan; hỗn hợp acid acetic khan và anhydrid acetic có bước nhảy lớn hơn acid acetic; các anhydrid acetic tác động với amin bậc 1 và bậc 2 khi nóng; acetonitril; benzen; toluen.
Dung dịch chuẩn độ	Định lượng acid: KOH/ EtOH; KOH/MeOH; CH_3OMe/ Methylat alcalin; CH_3OMe/ benzen–MeOH (95/5); dung dịch ammonium bậc 4 như hydroxy tertbutyl; ammonium / benzen –MeOH (95/5)
	Định lượng base: acid percloric/ 1–4 dioxan; acid percloric/ acid acetic khan; HCl ít dùng.
Các chất gốc	Định lượng acid: acid benzoic (C_6H_5 COOH); acid succinic; acid sulfanilic; phtalat acid kali.
	Định lượng base: phtalat acid kali.
Cơ chế	Định lượng acid $AH + C_5H_5N \leftrightarrows A^- C_5H_5NH^+$ $A^-C_5H_5NH^+ + KOH \rightarrow AK + C_5H_5H^+OH^-$
	Định lượng base $R\text{–}NH_2 + CH_3COOH \leftrightarrows R\text{–}NH_3CH_3COO^-$ $R\text{–}NH_3\ CH_3COO^- + HClO_4 \rightarrow RNH_3^+ClO_4^- + CH_3COOH$ $R\text{–}NH_2 + HClO_4 \rightarrow RNH_3^+ClO_4^-$
Ứng dụng	Định lượng acid: định lượng các barbituric
	Định lượng base: định lượng các base hữu cơ

Trường hợp đặc biệt:

Khó tan: đun nóng cẩn thận vì có thể acetyl hoá những nhóm amin. Thêm lượng ít acid formic để làm tăng hằng số điện ly của dung môi nhằm dễ hoà tan chất cần định lượng nhưng lượng acid formic đưa vào càng ít càng tốt vì pK_a của acid formic (3,75) < pK_a của acid acetic (4,75) nhưng đôi khi acid formic có thể trung hoà các base yếu.

TỪ KHÓA

- Phương pháp acid base
- Thuyết Bronsted
- Henderson – Hasselbalch
- Chất lưỡng tính
- pH, pK_a
- Chuẩn độ trung hoà
- Đường cong chuẩn độ
- Dung dịch đệm
- Dung lượng đệm
- Chuẩn độ trong môi trường khan

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày thuyết Bronsted và Lewis về acid – base. Trong bài, acid – base được viết theo quan điểm nào.

2. Trình bày cách xác định pH, pK_a.

3. Trình bày các giai đoạn khi tiến hành chuẩn độ trung hoà. pH thay đổi như thế nào khi chuẩn độ 100 ml HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N (không tính đến sự pha loãng)?

4. Định nghĩa dung dịch đệm. Khả năng đệm? Dung lượng đệm? Trình bày việc ứng dụng dung dịch đệm trong ngành Dược.

5. Nêu nguyên tắc và cơ chế phản ứng khi định lượng acid – base trong môi trường khan?

6. Định nghĩa các chỉ số acid, chỉ số ester, chỉ số acetyl và ý nghĩa xác định trong thực tế.

7. Nêu một số chất chuẩn độ gốc và trường hợp sử dụng trong phương pháp acid – base.

8. Trình bày khoảng đổi màu chỉ thị dùng trong phương pháp chuẩn độ acid – base.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Quan niệm về acid base trong bài giảng này là theo thuyết của ... ...

a. Langmur
b. Lewis
c. Bronsted
d. Faraday
e. Henderson –Hasselbalch

2. Theo thuyết acid base đã nêu trong bài, acid là những chất có khả năng ... ... proton.

a. phân ly
b. cho
c. nhận.
d. tham gia bắt giữ
e. trao đổi

3. Một base liên hợp với acid mạnh có lực .....

a. trung bình
b. khá yếu
c. yếu
d. rất yếu
e. coi như bỏ qua

4. .....là dung dịch kháng lại sự thay đổi pH khi thêm acid hay base mạnh vào dung dịch hoặc là dung dịch mà khi pha loãng thì pH của dung dịch thay đổi ít.

a. Dung dịch kém phân cực
b. Dung dịch phân cực
c. Dung dịch đệm
d. Dung dịch phân ly
e. Tất cả các câu đều đúng

5. pH của dung dịch natri hydroxyd ($.19.10^{-3}$ mol.dm^{-3}) là:..... Xem NaOH như phân ly hoàn toàn

a. 10,2
b. 7,3
c. 2,92
d. 12,6
e. 11,1

6. Muối nào sau đây khi hoà tan vào nước sẽ cho một dung dịch có pH gần bằng 7?

a. Kali carbonat
b. Ammonium bromid
c. Natri nitrat
d. Natri cyanid
e. Ammonium nitrat

7. Một mẫu chứa 15,0 cm^3 HCl được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,0830 mol.dm^{-3} . Điểm kết thúc đạt được sau khi thêm 19,2 cm^3 NaOH. Nồng độ của HCl là bao nhiêu?

a. 0,178 mol.dm^{-3}
b. 0,0648 mol.dm^{-3}
c. 0,130 mol.dm^{-3}
d. 0,212 mol.dm^{-3}
e. 0,106 mol.dm^{-3}

8. Trong dung môi là acid, các chất tan là ..... sẽ khó phân ly hơn (vì giảm sự cho proton)

a. chất trao đổi ion
b. base
c. chất lưỡng tính
d. acid
e. chất trao đổi điện tử

9. $H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$; $K_{nước} = \dfrac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$; $K_{nước}$ gọi là tích số ion của nước. Ở 25^{0}C thì $K_{nước}$ =

a. 14
b. ±14
c. ±7
d. 7
e. 0

10. Dung dịch chuẩn độ hay được sử dụng để định lượng base yếu trong môi trường khan nước là dung dịch

a. acid percloric 0,1N / acid hydrocloric

b. acid percloric 0,1N / acid acetic

c. KOH/MeOH

d KOH /EtOH.

e. acid percloric 0,1N / acid acetic khan

Chương 8

PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ – KHỬ

MỤC TIÊU

- *Trình bày được định nghĩa phản ứng oxy hoá – khử, định nghĩa thế oxy hoá – khử và thế chuẩn biểu kiến.*
- *Trình bày sự ảnh hưởng của pH, của sự tạo kết tủa, của sự tạo phức trên hệ thống oxy hoá – khử.*
- *Tính hằng số cân bằng K, thế oxy hoá – khử tại điểm tương đương và cách dự đoán chiều của phản ứng oxy hoá – khử.*
- *Chọn được chỉ thị oxy hoá – khử theo thế oxy hoá – khử của chất chuẩn độ và chất cần chuẩn độ.*
- *Tính thế tại từng thời điểm chuẩn độ oxy hoá – khử và vẽ đồ thị.*
- *Trình bày các phương pháp oxy hoá hay được sử dụng trong ngành Dược.*

NỘI DUNG

1. SỰ OXY HOÁ – KHỬ

1.1. Định nghĩa phản ứng oxy hoá – khử

Phản ứng oxy hoá – khử là phản ứng trao đổi electron giữa hai hợp chất: một hợp chất nhường electron (chất khử) và một kia nhận (chất oxy hoá).

Thí dụ: Thêm dung dịch sắt(III) clorid vào thiếc(II) clorid thì phản ứng cân bằng như sau:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4 \qquad (8.1)$$

Để mỗi nguyên tử gam sắt (III) (55,85 gam) bị khử thành sắt (II) phải sử dụng 96,493 (≈96500) Coulomb (1 Faraday) và cần sử dụng (2 × 96.500) Coulomb để mỗi nguyên tử gam thiếc (II) (118,70 gam) bị oxy hoá thành thiếc (IV).

Trong phản ứng trên, điện tích clorid không thay đổi do không tham dự vào phản ứng oxy hoá – khử.

Phản ứng (8.1) được xem như thí dụ chung của 2 phản ứng cùng một lúc:

$$2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+}$$

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$$

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Như vậy: – sự oxy hoá: sự mất e^-

– sự khử: sự nhận e^-

- Khi có sự oxy hoá xảy ra là có sự khử và mỗi e^- nhận được bởi chất oxy hoá là do chất khử bị mất đi.
- Chất khử và chất oxy hoá có thể là hai chất hoá học (phản ứng hoá học) hoặc là một chất hoá học và một điện cực mà thế được chọn thích hợp (phản ứng điện hoá). Trong phản ứng điện hoá, tuỳ giá trị của thế điện cực mà điện cực sẽ nhường e^- và khử chất hoá học hoặc là nhận e^- và oxy hoá chất hoá học.

Hình 8.1 minh hoạ một thí nghiệm phản ứng oxy hoá – khử: hai bình chứa dung dịch nối nhau bằng một cầu muối là ống dẫn thường được tạo bằng dung dịch KCl bão hoà đã được gel hoá (agar – agar). Nhúng vào mỗi bình một điện cực Pt (điện cực trơ) và nối với một volt kế.

Khi xuất hiện thế, nghĩa là dung dịch thiếc (II) có khuynh hướng cung cấp những e^- cho dung dịch sắt (III). Dòng điện đi qua cho đến khi tạo sự cân bằng. Như vậy, cặp oxy hoá – khử kết hợp dạng oxy hoá và dạng khử sẽ tương ứng với sự trao đổi e^-.

Nói chung, 1 phản ứng oxy hoá – khử có thể trình bày như sau:

$$pOx_1 + ne \rightarrow pKh_1$$

$$qKh_2 \rightarrow qOx_2 + ne$$

$$pOx_1 + qKh_2 \rightarrow pKh_1 + qOx_2$$

1.2. Nhận xét

Phản ứng oxy hoá – khử tức là quá trình cho nhận electron có thể thực hiện trong các dung dịch riêng rẽ (hình 8.1). Còn trong phản ứng acid base thì quá trình chuyển H^+ từ acid sang base chỉ được thực hiện trực tiếp trong một dung dịch (hình 8. 2), H^+ không thể chuyển từ chất cho sang chất nhận thông qua một dây dẫn điện tử như trong phản ứng oxy hoá – khử.

Về tốc độ phản ứng: có nhiều phản ứng oxy hoá xảy ra chậm nên các phương pháp chuẩn độ dựa vào phản ứng này thường đòi hỏi tăng nhiệt độ, thêm xúc tác.

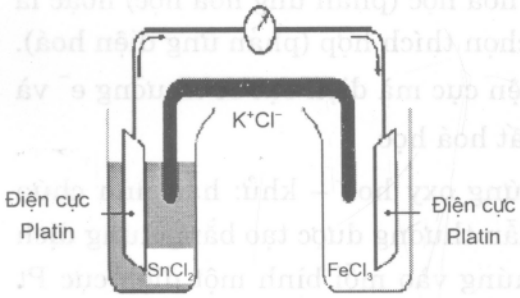
Lý do là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn. Quá trình chuyển electron là một trong chuỗi các giai đoạn đó (phá vỡ liên kết, proton hoá, sắp xếp lại phân tử...)

Về sự có mặt của dung môi nước: trong phản ứng oxy hoá – khử nếu phân tử nước tham gia vào phản ứng:

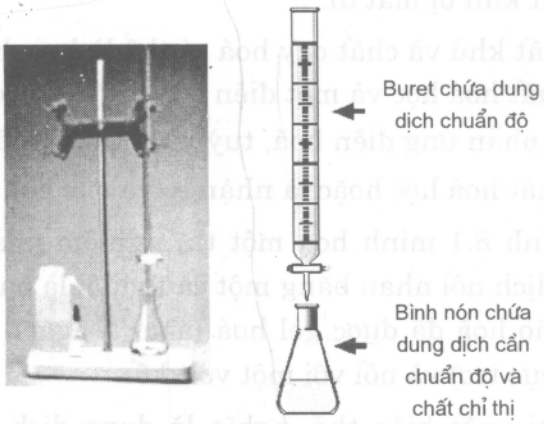
$$2H_2O \rightarrow 2OH^- + 2H^+$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Khí H_2 và O_2 được giải phóng ra khỏi dung dịch. Trong các phản ứng oxy hoá–khử người ta tìm cách tránh quá trình oxy hoá hoặc khử nước.



Hình 8.1. **Phản ứng oxy hoá – khử xảy ra trong hai dung dịch**



Hình 8.2. **Phản ứng oxy hoá – khử xảy ra trong một dung dịch**

1.3. Thế oxy hoá – khử

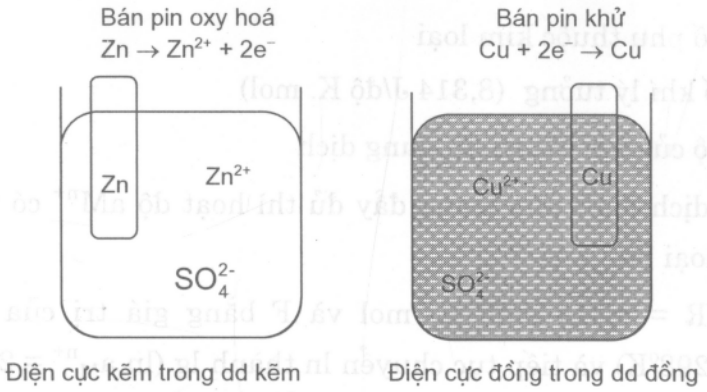
Khi 1 kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại này sẽ tạo một bán pin.

Thí dụ:

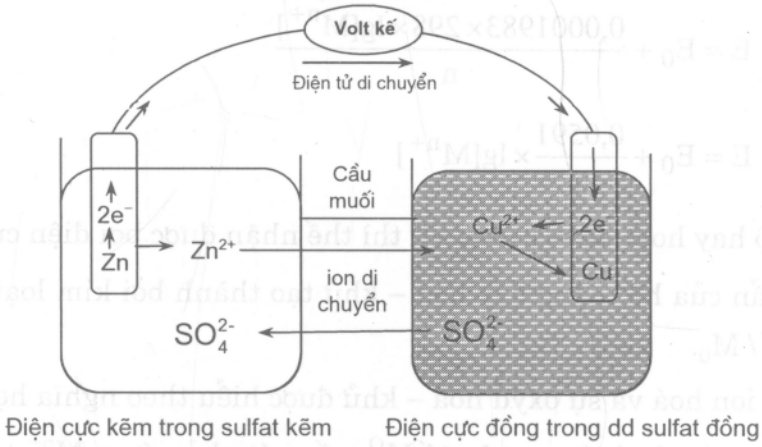
– Kẽm nhúng trong dung dịch kẽm sulfat tạo bán pin (bán pin oxy hoá)

– Đồng nhúng trong dung dịch đồng sulfat cũng tạo bán pin (bán pin khử).

Pin điện hoá Galvanic được tạo thành bởi 2 bán pin, mỗi bán pin gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch điện ly (*hình 8. 3*). Hai bán pin nối nhau bằng một cầu muối và cả hai bán pin cũng được nối nhau bên ngoài bởi một dây dẫn (*hình 8. 4*). Cầu muối là một hàng rào có lỗ xốp ngăn sự trộn lẫn của dung dịch nước trong các bán pin nhưng cho phép các ion di chuyển ở cả hai chiều để duy trì trung tính điện tích. Theo sự sắp xếp này thì các electron cung cấp bởi phản ứng oxy hoá sẽ đi ngang qua dòng điện bên ngoài đến nơi xảy ra phản ứng khử. Khi các bán pin được nối nhau thì phản ứng tự xảy ra và kim volt kế lệch đi chỉ rõ là có sự khác nhau về thế năng. Thế năng này là thế oxy hoá – khử.



Hình 8.3. **Các bán pin oxy hoá – khử**



Hình 8.4. **Sơ đồ cấu tạo 1 pin điện hoá**

Thí dụ: hai bán pin là từ các kim loại:

Kẽm $\quad Zn\ (rắn) \rightarrow Zn^{2+}\ (dung\ dịch) + 2\ e^-$

và đồng $\quad Cu^{2+}\ (dung\ dịch) + 2\ e^- \rightarrow Cu\ (rắn)$

Zn là một kim loại có khả năng cho những electron để tạo thành ion Zn^{2+} đi vào dung dịch (nghĩa là cho các e^-), do vậy điện cực kẽm tích điện âm. Còn các ion Cu^{2+} trong dung dịch đến tích điện trên điện cực làm điện cực đồng có điện tích dương. Cùng lúc sẽ có 2 phản ứng ngược nhau và phản ứng này sẽ mạnh hơn phản ứng kia. Sau cùng, phải có một sự cân bằng được thiết lập và điện cực phải có "thế cân bằng" E dương hay âm. Giá trị của thế oxy hoá – khử cân bằng được cho bởi phương trình Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

T: nhiệt độ tuyệt đối

F: số Faraday (96500 Coulomb)

n: lượng e^- sử dụng

E_o: hằng số phụ thuộc kim loại

R: hằng số khí lý tưởng (8,314 J/độ K. mol)

a_M: hoạt độ của ion M^+ trong dung dịch

– Nếu dung dịch được pha loãng đầy đủ thì hoạt độ aM^{n+} có thể sử dụng lẫn với nồng độ kim loại $[M^{n+}]$.

– Khi thay R = 8,314 J/độ K. mol và F bằng giá trị của nó (ở 25°C thì T = 273° + 25° = 298°K) và tiếp tục chuyển ln thành lg ($\ln a_M^{n+} = 2,303 \lg a_M^{n+}$) thì phương trình Nernst trở thành

$$E = E_0 + \frac{0,0001983 \times 298 \times \lg[M^{n+}]}{n}$$

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \times \lg[M^{n+}]$$

Khi nồng độ hay hoạt độ = 1 (đơn vị) thì thế nhận được bởi điện cực bằng E_0.

E_0: thế chuẩn của hệ thống oxy hoá – khử tạo thành bởi kim loại và ion tương ứng của nó M^{n+} / M_0.

Như vậy sự ion hoá và sự oxyd hoá – khử được hiểu theo nghĩa hẹp:

Ion M^{n+}: dạng oxy hoá từ nguyên tố M^O, nếu xét phản ứng: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M^o$

Cũng vậy, đối với phi kim loại thì dạng ion hoá là dạng khử còn nguyên tố là dạng oxy hoá:

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

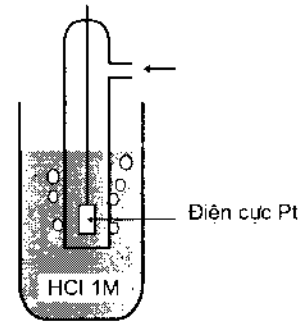
Khái niệm tổng quát này cũng áp dụng cho H^+ (chỉ là dạng oxy hoá từ nguyên tố hydro).

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Điện cực hydro (hình 8.5), tạo thành bởi một điện cực Pt bão hòa khí hydro nhúng chìm trong một dung dịch H^+ (ví dụ: HCl 1M) có thế E được cho bởi biểu thức tổng quát:

$$E = E_o + 0,0591 \lg[H^+]$$

Khi hoạt độ bằng 1 nghĩa là $[H^+] = 1$ thì $E = E_o(2H^+ / H_2)$.



Hình 8.5. **Điện cực hydro**

Theo quy ước, thế chuẩn E_o của hydro bằng 0,00 volt và thế oxy hoá – khử của những hệ thống khác được xác định bằng cách so sánh với thế của điện cực này.

Như vậy, có thể phân loại những hệ thống oxy hoá – khử khác nhau được tạo thành bởi kim loại và ion tương ứng theo thế chuẩn của nó (bảng 8.1).

Thế càng thấp, kim loại càng có khuynh hướng cung cấp ion để đi vào dung dịch.

Thí dụ: Natri là chất khử phản ứng khá mạnh với nước để cho ion Na^+.

1.4. Hệ thống oxy hoá – khử hòa tan

Một kim loại khi hoà tan vào dung dịch có thể cho những ion tương ứng với nhiều hoá trị khác nhau.

Bảng 8.1. **Thế chuẩn (volt) của một vài cặp oxy hoá– khử**

Chất oxy hoá		Số electron trao đổi		Chất khử	Thế chuẩn (V)	Chất oxy hoá		Số electron trao đổi		Chất khử	Thế chuẩn (V)
Li^+	+	e^-	→	Li^o	–3,03	Cu^{2+}	+	$2e^-$	→	Cu^o	+0,34
K^+	+	e^-	→	K^o	–2,92	I_2	+	$2e^-$	→	2I	+0,5345
Na^+	+	e^-	→	Na^o	–2,70	Fe^{3+}	+	e^-	→	Fe^{2+}	+0,77
Zn^{2+}	+	$2e^-$	→	Zn^o	–0,76	Ag^{2+}	+	e	→	Ag^o	+0,80
Fe^{2+}	+	$2e^-$	→	Fe^o	–0,44	Br_2	+	$2e^-$	→	$2Br^-$	+1,08
Cr^{3+}	+	e^-	→	Cr^{2+}	–0,41	Cl_2	+	$2e^-$	→	2Cl	+1,36
Sn^{2+}	+	$2e^-$	→	Sn^o	–0,14	$Cr_2O_7^2$	+	$6e^-$	→	Cr^{3+}	+1,36
$2H^+$	+	e^-	→	H_2	0,000	MnO_4^-	+	$5e^-$	→	Mn^{2+}	+1,51
Sn^{4+}	+	e^-	→	Sn^{2+}	+0,14	Ce^{4+}	+	e^-	→	Ce^{3+}	+1,60
Bi^{3+}	+	$3e^-$	→	Bi^o	+0,23	$S_2O_8^2$	+	$2e^-$	→	$2SO_4^{2-}$	+2,0

Thí dụ: Nguyên tử thiếc có những ion thiếc (II) và thiếc (IV). $Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$.

Nguyên tử sắt có những ion sắt (II) và sắt (III). $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Ion có điện tích dương lớn nhất tương ứng với dạng oxy hoá và ion có điện tích dương nhỏ nhất tương ứng với dạng khử.

Một điện cực trơ (platine, vàng....) được nhúng vào hỗn hợp sẽ giữ một thế xác định. Thế này biến thiên theo nồng độ của từng dạng oxy hoá và dạng khử theo phương trình

$$E = E_o + \frac{0,0591}{n} lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Nếu các nồng độ ở dạng oxy hoá và dạng khử bằng nhau, thế được giữ trong điện cực bằng E_o và E_o được gọi là thế chuẩn của hệ thống. Do đó, có thể thiết lập một bảng sắp xếp những hệ thống oxy hoá – khử hòa tan theo thế chuẩn của mỗi thứ.

Một kim loại sẽ dịch chuyển ion kim loại tương ứng vào một hệ thống oxy hoá – khử có thế cao hơn.

Thí dụ: Lớp mỏng sắt (có thế chuẩn –0,44 V) sẽ bị đồng (có thế chuẩn +0,34 V) phủ lên khi nó được nhúng chìm trong dung dịch đồng.

Cùng cách này, có thể phân loại hệ thống oxy hoá – khử được thành lập bởi halogen và các ion của nó:

Hệ thống oxy hoá – khử	Thế chuẩn (volt)
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+ 2,65
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	+ 1,08
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+ 0,534

Như vậy clor oxy hoá bromid và iodid để phóng thích lần lượt brom và iod còn brom thì oxy hoá những iodid để phóng thích iod.

1.5. Thế oxy hoá – khử biểu kiến

Trong thực tế, chất oxy hoá và chất khử của một cặp liên hợp thường tham gia vào những phản ứng khác như phản ứng acid – base, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa. Do đó thế oxy hoá – khử nhận được gọi là thế oxy hoá – khử biểu kiến cũng bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác do các phản ứng này.

1.5.1. Ảnh hưởng của pH

a) Thí dụ 1: Thế biểu kiến của hệ thống Mn^{7+} / Mn^{2+}

Trong môi trường acid: $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

Trong thực tế, hệ thống oxy hoá – khử này tạo thành cặp MnO_4^- / Mn^{2+} tương ứng với cân bằng:

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

Thế của hệ thống phụ thuộc vào nồng độ proton

$$E = E_O + \frac{0,0591}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E_O + \left(\frac{0,0591}{5} \lg \frac{[[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\right) - \left(\frac{0,0591}{5} \times 8 \times pH\right) \qquad (8.2)$$

Khi nồng độ ở dạng oxy hoá = dạng khử, nghĩa là $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$

thì $E'_O = E_O - \frac{0,0591}{5} \times 8 \times pH$

đó là giá trị của thế chuẩn biểu kiến và $E'_O = E_O - 0,0944$ pH

⇒ pH càng cao thì giá trị thế chuẩn biểu kiến càng thấp.

⇒ Ion permanganat là chất oxy hoá càng mạnh khi tính acid của môi trường càng mạnh.

Nồng độ H^+ đóng một vai trò trong sự cân bằng do vậy mà thế biểu kiến của hệ thống phụ thuộc vào pH.

b) Thí dụ 2: Thế biểu kiến của hệ thống As^{5+} / As^{3+}

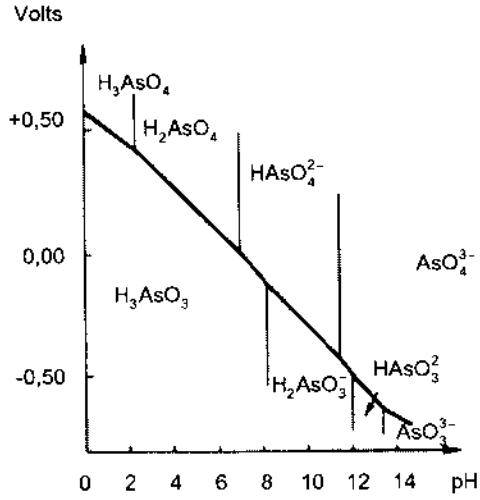
Trong phép đo oxy hoá – khử, khả năng khử của arsenic (III) được sử dụng rất rộng rãi, khả năng oxy hoá của arsenic (V) cũng có thể có lợi trong vài trường hợp.

Hệ thống oxy hoá – khử tương ứng với sự cân bằng:

$$As^{3+} \leftrightarrows As^{5+} + 2e^-$$

Arsenic (V) tương ứng với acid arsenic H_3AsO_4.

Đó là những đa acid (nhiều proton trong một acid) mà sự ion hoá thay đổi theo pH của môi trường (liên quan đến pK_a của những nấc acid khác nhau).



***Hình 8.6.* Thế chuẩn biểu kiến của hệ As (V) / As (III)**

– Dạng oxy hoá của As(V) thường ở dạng phân tử và 3 dạng ion hoá:

H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}

Với những pK_a tương ứng: $pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 7,0$; $pK_3 = 11,5$.

– Dạng khử của As(III) tương ứng với một dạng phân tử và với 3 dạng ion hoá

H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}

Với những pK'_a tương ứng: $pK'_1 = 8,1$; $pK'_2 = 12,1$; $pK'_3 = 13,4$

Do vậy, nồng độ của những dạng khác nhau sẽ thay đổi theo pH và ở một pH nhất định thì sẽ có vài hệ thống chiếm ưu thế (hình 8.4).

Thí dụ:

– pH < 2, sự cân bằng như sau:

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

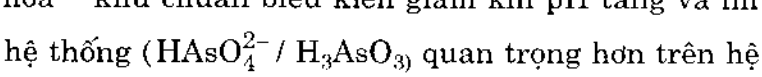
– pH = 2,2 trở đi, tính acid thứ nhất bị ion hoá và $H_2AsO_4^-$ chính là dạng chiếm ưu thế:

$$H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

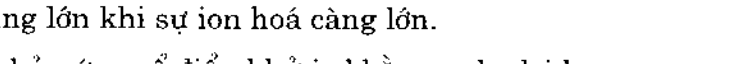
– pH =7– 8, dạng $H_2AsO_4^{2-}$ chiếm ưu thế:

$$HAsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

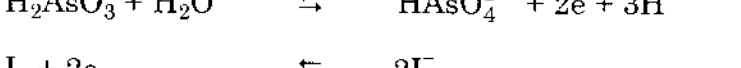
Thế tương ứng từ ba cân bằng trên được tính toán theo các biểu thức sau:



$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[H_3AsO_3]} = E_0 + 0,02955 \left(\lg \frac{[H_3AsO_4^-]}{[H_3AsO_3]} - 2pH\right)$$



$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[H_2AsO_4^-][H^+]^3}{[H_3AsO_3]} = E_0 + 0,02955 \left(\lg \frac{[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_3]} - 3pH\right)$$



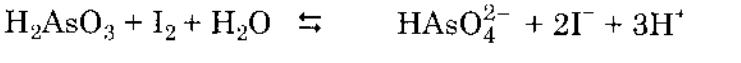
$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}][H^+]^4}{[H_3AsO_3]} = E_0 + 0,0295 \left(\lg \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_3AsO_3]} - 4pH\right)$$

Theo định nghĩa, thế chuẩn được xác định khi nồng độ của dạng oxy hoá bằng nồng độ của dạng khử: thế chuẩn biểu kiến của 3 hệ thống tương ứng với 3 sự cân bằng được cho theo biểu thức:

$E_0' = E_0 - 0,059pH$, $E_0'' = E_0 - 0,0885pH$, $E_0''' = E_0 - 0,118pH$

Thế oxy hoá – khử chuẩn biểu kiến giảm khi pH tăng và như vậy ảnh hưởng của pH trên hệ thống ($HAsO_4^{2-}$ / H_3AsO_3) quan trọng hơn trên hệ thống ($H_2AsO_4^-$/ H_3AsO_3) và hơn hệ thống (H_3AsO_4 /H_3AsO_3). Độ dốc của từng đoạn thẳng tương ứng với 3 phần càng lớn khi sự ion hoá càng lớn.

Xét một phản ứng cổ điển khử iod bằng anhydrid arsenơ



$$H_2AsO_3 + H_2O \leftrightarrows HAsO_4^{2-} + 2e + 3H^+$$

$$I_2 + 2e \leftrightarrows 2I^-$$

$$H_2AsO_3 + I_2 + H_2O \leftrightarrows HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+$$

pH không có ảnh hưởng nào trên thế chuẩn của hệ thống I^0/I^- = + 0,53 volt.

Phản ứng coi như là hoàn toàn khi hiệu thế giữa hai hệ thống đối kháng trong khoảng 0,3 volt. Trong phân tích chuẩn độ đối với iod, hệ thống As^{5+}/As^{3+} chỉ có thể được sử dụng như là chất khử khi nó có thế < 0,53 – 0,3 = 0,23 volt, có nghĩa là theo lý thuyết nếu pH của môi trường phản ứng > 4 thì trên thực tế nếu muốn oxy hoá một dung dịch arsenơ bằng iod thì người ta phải đệm dung dịch này bằng natri hay kali hydrocarbonat.

1.5.2. Ảnh hưởng của sự tạo phức

Xét một kim loại có khả năng cho hai ion có điện tích khác nhau, ion M^{2+} tương ứng với dạng oxy hoá và ion M^+ dạng khử.

E_o là thế chuẩn của hệ thống: $M^{2+} + e \rightarrow M^+$

Những ion kim loại này có khả năng tạo phức với thuốc thử X và những hằng số phân ly của mỗi phức chất như sau:

$$MX^{2+} \rightarrow M^{2+} + X\ ;\ K_{ox} = \frac{[M^{2+}][X]}{[MX^{2+}]} \tag{8.3}$$

$$MX^{+} \rightarrow M^{+} + X\ ;\ K_{Kh} = \frac{[M^{+}][X]}{[MX^{+}]} \tag{8.4}$$

Eo là thế chuẩn của hệ thống M^{2+}/M^+. ở từng thời điểm thế này tuân theo định luật Nernst.

$$E = E_0 + 0{,}0591\ \lg\frac{[M^{2+}]}{[M^{+}]} \tag{8.5}$$

Từ (8.3) và (8.4), ta thu được:

$$[M^{2+}] = K_{ox}\ \frac{[MX^{2+}]}{[X]} \text{ và } [M^{+}] = K_{Kh}\ \frac{[MX^{+}]}{[X]}$$

khi thế vào (8.5): $E = E_0 + 0{,}0591\ \lg\frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]} + 0{,}0591\ \lg\frac{[MX^{2+}]}{[MX^{+}]}$.

$$E = E'_0 + 0{,}0591\ \lg\frac{[MX^{2+}]}{[MX^{+}]} \text{ với } E'_0 = E_0 + 0{,}0591\ \lg\frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]}$$

K_{ox} và K_{Kh} là những hằng số nên $0{,}0591\ \lg\frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]}$ cũng là hằng số.

Do đó, E'_o là thế chuẩn biểu kiến của hệ thống oxy hoá – khử

$$MX^{2+}/MX^{+}:\ MX^{2+} + e \rightarrow MX^{+}$$

K_{ox}/ K_{Kh} biến thiên theo độ bền vững của mỗi phức và thường là các hằng số này rất nhỏ vì trong trường hợp này độ bền vững của phức lớn nhất khi ion liên hợp tích điện nhiều hơn, hệ thống MX^{2+}/MX^{+} có tính khử mạnh hơn hệ thống M^{2+}/M^{+}.

Trường hợp đặc biệt:

Nếu chỉ mỗi một dạng oxy hoá tự tạo phức thì phép tính tương tự sẽ chứng tỏ là E'_o càng nhỏ thì phức càng bền (K_{ox} rất nhỏ). Thế càng yếu thì lượng thừa thuốc thử tạo phức X càng lớn.

$$E'_0 = E_0 + 0{,}0591 \lg K_{ox} \text{ và } E = E'_0 + 0{,}0591 \lg \frac{[MX^{2+}]}{[M^{+}][X]}$$

Thí dụ: Xét hệ thống oxy hoá –khử Co^{3+} / Co^{2+}: $Co^{3+} + 1e \rightarrow Co^{2+}$

$$E = Eo + 0{,}059 \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \qquad (8.6)$$

Thêm ion cyanid (CN^-) vào dung dịch chứa Co^{3+} / Co^{2+} sẽ làm mất đi các ion tự do này do tạo nên phức cyanid: $Co(CN)_6^{3-}$ và $Co(CN)_6^{4-}$

$$Co(CN)_6^{3-} \rightarrow Co^{3+} + 6CN^- ; \qquad K_{ox} = \frac{[Co^{3+}][CN^-]^6}{[Co(CN)_6^{3-}]} \qquad (8.7)$$

$$Co(CN)_6^{4-} \leftrightarrows Co^{2+} + 6CN^- ; \qquad K_{Kh} = \frac{[Co^{2+}][CN^-]^6}{[Co(CN)_6^{4-}]} \qquad (8.8.)$$

K_{ox} và K_{Kh} lần lượt là những hằng số phức của Co^{3+} và của Co^{2+}. Từ các phương trình (8.7) và (8.8) người ta thu được:

$$[Co^{3+}] = \frac{K_{ox}[Co(CN)_6^{3-}]}{[CN^-]^6} \text{ và } [Co^{2+}] = \frac{K_{kh}[Co(CN)_6^{4-}]}{[CN^-]^6}$$

Thay thế $[Co^{3+}]$ và $[Co^{2+}]$ vào phương trình (8.6)

$$E = Eo + 0{,}059 \lg \frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]} + 0{,}059 \lg \frac{[Co(CN)_6^{3-}]}{[CO(CN)_6^{4-}]}$$

thì có thể xác định thế chuẩn mới E'_0 tương ứng với hệ thống mới $Co(CN)_6^{3-}$ / $Co(CN)_6^{4-}$

$$E'_0 = Eo + 0{,}059 \lg \frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]}$$

$\frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]}$ thay đổi theo độ bền vững của từng phức $Co(CN)_6^{3-}$ và $Co(CN)_6^{4-}$

Người ta có thể chứng tỏ rằng phức $Co(CN)_6^{3-}$ bền hơn phức $Co(CN)_6^{4-}$, nghĩa là tỷ số $\frac{[K_{ox}]}{[K_{kh}]}$ rất nhỏ (khoảng 10^{-44}). Hệ thống mới này có tính khử rất mạnh.

1.5.3. Ảnh hưởng của sự tạo kết tủa

Tương tự như trường hợp tạo phức, dạng oxy hoá M_{ox} hoặc dạng khử M_{kh} tạo thành hợp chất ít tan với một chất Y nào đó. Kết quả là nồng độ giảm làm thay đổi thế điện cực của cặp. Giả sử dạng khử M_{kh} tạo kết tủa với Y:

$$M_{kh} + mY \rightarrow M_{kh}Y_m\downarrow$$

với hằng số TST = $[M_{kh}][Y]^m$

$$E = E_{o,\,(Mox/Mkh)} + \frac{0,0591}{n}\lg\frac{[M_{ox}]}{[M_{Kh}]}$$

$$E = E_{o,\,(Mox/MKh)} + \frac{0,0591}{n}\lg\frac{[M_{ox}][Y]^m}{TST}$$

$$E = E_{o,\,(Mox/MKh)} - \frac{0,0591}{n}\lg\frac{[TST]}{[Y]^m} + \frac{0,0591}{n}\lg[M_{ox}] \qquad (8.9)$$

$$E'_o = E_{o,(Mox/MKh} - \frac{0,0591}{n}\lg\frac{[TST]}{[Y]^m} \text{ và } E = E'_o + \frac{0,0591}{n}\lg[M_{ox}]$$

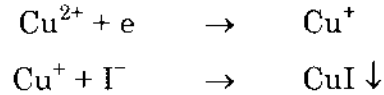
E'_o: thế oxy hoá – khử chuẩn biểu kiến.

Như vậy, nếu dạng khử của cặp tạo hợp chất ít tan thì khi kết tủa có TST càng nhỏ, nồng độ thuốc thử Y càng lớn thì thế oxy hoá – khử càng tăng. Nếu kết tủa xảy ra với dạng oxy hoá M_{ox} thì dễ dàng suy ra thế oxy hoá của cặp sẽ giảm đi.

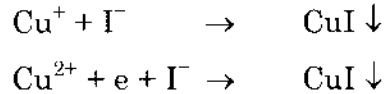
Thí dụ:

Tính thế chuẩn biểu kiến của cặp Cu^{2+}/Cu^+ khi thêm ion I^- tạo kết tủa CuI với TST = 10^{-12}. Biết $E_{0,Cu^{2+}/Cu^+} = 0,17$ và nồng độ $[I^-]$=[1M]

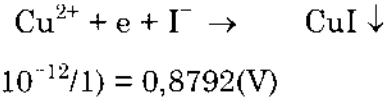
Hai bán phản ứng:



$$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$$



$$Cu^+ + I^- \rightarrow CuI\downarrow$$



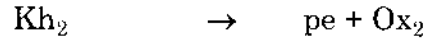
$$Cu^{2+} + e + I^- \rightarrow CuI\downarrow$$

và $E = E'_0 - 0,0591.\lg(10^{-12}/1) = 0,8792(V)$

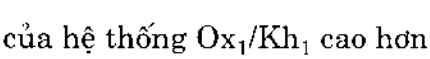
Sự có mặt của I^- tạo kết tủa CuI làm cho khả năng oxy hoá của Cu^{2+} tăng lên nhiều.

1.6. Sự thay đổi thế trong quá trình phản ứng – Hằng số cân bằng

Xét hai quá trình hòa tan 1 và 2 của 2 hệ thống có thế oxy hoá – khử khác nhau:

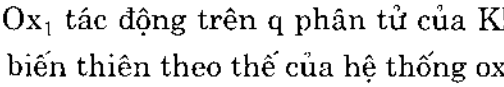


$$Ox_1 + qe \rightarrow Kh_1$$

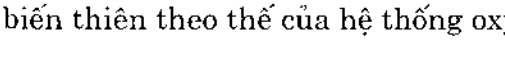


$$Kh_2 \rightarrow pe + Ox_2$$

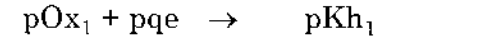
Nếu thế chuẩn của hệ thống Ox_1/Kh_1 cao hơn thế chuẩn của hệ thống Ox_2/Kh_2. Khi p phân tử của Ox_1 tác động trên q phân tử của Kh_2 thì phản ứng sẽ cân bằng và cân bằng này sẽ biến thiên theo thế của hệ thống oxy hoá – khử.



$$pOx_1 + pqe \rightarrow pKh_1$$



$$qKh_2 \rightarrow qpe + qOx_2$$



$$pOx_1 + qKh_2 \rightarrow pKh_1 + qOx_2$$

Từ phản ứng này, hằng số cân bằng K được tính theo biểu thức:

$$K = \frac{[Kh_1]^p \times [Ox_2]^q}{[Ox_1]^p \times [Kh_2]^q}$$

Theo định luật Nernst. Khi các hệ thống này cân bằng thì thế E tương ứng với mỗi hệ thống bằng nhau. Nếu E_0^1 và E_0^2 lần lượt là thế chuẩn của từng hệ thống:

$$E = E_0^1 + \frac{0,0591}{pq}\lg\frac{[Ox_1]^p}{[Kh_1]^p} = E_0^2 + \frac{0,0591}{pq}\lg\frac{[Ox_2]^q}{[Kh_2]^q} \quad (8.10)$$

$$\Delta E_0 = E_0^1 - E_0^2 = \frac{0,0591}{pq}\lg\frac{[Kh_1]^p \times [Ox_2]^q}{[Ox_1]^p \times [Kh_2]^q} = \frac{0,0591}{pq}\lg K$$

$$\lg K = \frac{(E_0^1 - E_0^2)pq}{0,0591} \quad (8.11)$$

Trong trường hợp phản ứng chỉ sử dụng 1 electron [thí dụ như sự oxy hoá của Fe(II) bằng cesium(IV)], biểu thức trở thành:

$$\lg K = \frac{(E_0^1 - E_0^2)}{0,0591}$$

1.7. Thế ở điểm tương đương

Có thể tính thế ở điểm tương đương đối với một phản ứng được sử dụng trong phân tích định lượng. Giả sử ở một thời điểm nào đó dung dịch Ox_1 được thêm vào dung dịch Kh_2. Theo (8.10)

$$E(p+q) = pE_0^2 + p\frac{0,0591}{pq}\lg\frac{[Ox_2]^q}{[kh_2]^q} + qE_0^1 + q\frac{0,0591}{pq}\lg\frac{[Ox_1]^p}{[kh_1]^p}$$

$$E(p+q) = pE_0^2 + qE_0^1 + 0,0591 \times \lg\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1][Kh_2]}$$

Tại điểm tương đương, kết quả luôn được xác thực:

$$p[Ox_1] = q[Kh_2] \text{ và } p[Kh_1] = q[Ox_2]$$

vì Ox_2 và Kh_1 chỉ có thể có được từ sự khử Ox_1 bởi Kh_2.

Phương trình trên được đơn giản hoá vì biểu thức $\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1][Kh_2]} = 1$;

do đó: $\lg\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1][Kh_2]} = 0$ và $E = \frac{qE_0^1 + pE_0^2}{p+q}$

Trong trường hợp đặc biệt, các phản ứng chỉ sử dụng một e^-. $\frac{0,0591}{n}$ có n =1, thì E bằng:

$$E = \frac{E_0^1 + E_0^2}{2} \qquad (8.12)$$

Áp dụng: Có thể tính giá trị K và thế ở điểm tương đương trong hai thí dụ được sử dụng sau đây.

Thí dụ 1: Tính K

- Oxy hoá Sn (II) bởi Fe(III)

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$; $E_0^1 = +0,77$ (volt)

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$; $E_0^2 = +0,14$ (volt)

Theo (8.11) $\lg K = \frac{(0,77 - 0,14) \times 2}{0.059} \approx 21,4$; $K = 10^{-21,4}$

- Oxy hoá Fe (II) bởi Ce(IV)

$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$; $E_0^1 = +1,60$ volt

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$; $E_0^2 = +0,77$ volt

$$\lg K = \frac{(1,60 - 0,77)}{0,059} \approx 14,07 \approx 14 \rightarrow K = 10^{-14}$$

Thí dụ 2: Tính thế ở điểm tương đương:

Trong hai trường hợp trên, phản ứng có thể được xem như dịch chuyển hoàn toàn về phía phải. Ở điểm tương đương, theo (8,12) có thế là:

Để định lượng Sn(II) bằng Fe(III)

$$E = \frac{(2 \times 0,77) + 0,14}{3} = +\ 0,56 \text{ (volt)}$$

Để định lượng Fe(II) bằng Ce(IV)

$$E = \frac{(1,60 + 0,77)}{2} = +1,185 \text{ (volt)}$$

2. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ – KHỬ

2.1. Định nghĩa

Phép chuẩn độ oxy hoá – khử là phương pháp phân tích thể tích dùng dung dịch chuẩn của chất oxy hoá để chuẩn độ chất khử như sắt (II), mangan (II), iodid... hoặc dung dịch chuẩn của chất khử để chuẩn độ chất oxy hoá như sắt (III), Mn (VII)...

Ngoài ra, có những hợp chất không có tính oxy hoá – khử nhưng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hoá hay chất khử (tạo kết tủa hoặc phức chất) cũng có thể định lượng theo phương pháp này.

2.2 Yêu cầu của phản ứng oxy hoá – khử dùng trong phân tích thể tích

- Phản ứng xảy ra theo chiều cần thiết.
- Phản ứng phải hoàn toàn.
- Phản ứng xảy ra đủ nhanh.

Chiều của một phản ứng được dự báo dựa vào thế oxy hoá – khử chuẩn. Trong phần hằng số cân bằng đã trình bày ΔE_0 tối thiểu để cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên hiệu ΔE_0 chỉ cho ta biết khả năng xảy ra phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra không, tốc độ nhanh hay chậm phụ thuộc cả vào bản chất hoá học của chúng. Như đã nêu ở trên phản ứng oxy hoá – khử thường là quá trình phức tạp, xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian. Do vậy tốc độ phản ứng thường là chậm, nhiều khi không đáp ứng yêu cầu định lượng.

2.3. Các biện pháp để làm tăng tốc độ phản ứng

a) Tăng nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng thường thì tốc độ phản ứng tăng theo. Đối với hệ đồng thể khi nhiệt độ tăng 10°C, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 2–3 lần. Thí dụ phản ứng giữa dung dịch $KMnO_4$ với acid oxalic $H_2C_2O_4$ xảy ra chậm ở nhiệt độ thường, khi đun nóng phản ứng này xảy ra khá nhanh. Nhưng 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 hoá do oxy của không khí.

b) Tăng nồng độ: Trong một số trường hợp người ta tăng nồng độ của thuốc thử để làm tăng tốc độ phản ứng và hay sử dụng kỹ thuật chuẩn độ ngược để xác định nồng độ.

c) Dùng chất xúc tác: Các phản ứng oxy hoá – 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: iodid (I^-) được dùng để xúc tác cho phản ứng oxy hoá $S_2O_3^{2-}$ bằng H_2O_2.

d) Có những phản ứng mà sản phẩm tạo thành đóng vai trò xúc tác cho chính phản ứng đó. Thí dụ: Mn^{2+} trong chuẩn độ bằng thuốc thử $KMnO_4$.

2.4. Khảo sát sự biến thiên của thế oxy hoá – khử, đường cong chuẩn độ oxy hoá – khử

Tương tự như trường hợp chuẩn độ acid–base. Trong quá trình chuẩn độ oxy hoá – khử, nồng độ thuốc thử và chất cần chuẩn độ luôn thay đổi. Điều đó dẫn đến sự thay đổi thế. Có thể biểu diễn sự biến đổi của thế theo thể tích chất chuẩn độ trên một đồ thị như biểu diễn sự biến đổi pH theo thể tích chất chuẩn độ (bài chuẩn độ acid –base).

Bài toán: Vẽ đường cong chuẩn độ khi định lượng 50,0ml dung dịch Fe^{2+} 0,2M bằng dung dịch MnO_4^- 0,1M môi trường là H_2SO_4 (duy trì nồng độ 1M trong suốt quá trình chuẩn độ và $[H^+]$ luôn luôn là 1M).

Giải:

Phương trình phản ứng xảy ra như sau:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$$

5 mol sắt (II) + 1mol permanganat /môi trường acid cho 5 mol sắt (III) và 1 mol mangano

Bán phản ứng 1: $5Fe^{2+} + 5e^- \rightarrow 5Fe^{3+}$; $E_0 = 0,68$ volt / H_2SO_4 1M

Bán phản ứng 2: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$; $E_0 = 1,51$ volt

Hằng số cân bằng của phản ứng này được tính:

$$\lg K = \frac{(E_0^1 - E_0^2)pq}{0,0591} = \frac{(1,51 - 0,68) \times 5}{0,0591} = 70,22 \Rightarrow K = 10^{-70,22}$$

vì thế có thể khẳng định là chất phân tích và chất chuẩn độ phản ứng hoàn toàn.

– Sau khi thêm 5ml $KMnO_4$

lượng Fe^{++} đầu tiên: 50ml $Fe^{2+} \times 0,2 \frac{mmol}{ml} Fe^{2+}$ = 10mmol Fe^{2+}

lượng MnO_4^- thêm vào: 5ml $MnO_4^- \times 0,1 \frac{mmol}{ml} \frac{MnO_4^-}{MnO_4^-}$

= 0,5mmol MnO_4^-

lượng Fe^{+++} tạo thành: 0,5mmol $MnO_4^- \times \frac{5mmol\ Fe^{3+}}{1mmol\ MnO_4^-}$

= 2,5mmol Fe^{3+}

lượng Fe^{++} còn lại: 10mmol Fe^{2+} – 2, 5mmol $Fe^{3+} \times \frac{1mmol\ Fe^{2+}}{mmol\ Fe^{3+}}$

= 7,5mmol Fe^{2+}

Tổng thể tích hiện có: 50 ml + 5ml = 55ml

Thế oxy hoá – khử của cặp (Fe^{3+} / Fe^{2+}) sau khi thêm 5ml permanganat:

$$E = E^o_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 0,0591 \lg \frac{[Fe^{3+}]/55}{[Fe^{2+}]/55}$$

$$E = 0,68 + 0,0591 \lg \frac{[2,5]}{[7,5]} = 0,65 \text{ (volt)}$$

– Tính thế tại điểm tương đương

$$E = \frac{qE_0^1 + pE_0^2}{p+q} = \frac{(5 \times 1,51) + (1 \times 0,68)}{6} = 1,37$$

– Sau khi thêm 25 ml $KMnO_4$

lượng Fe^{2+} đầu tiên: 50ml $Fe^{2+} \times 0,2 \frac{mmol}{ml} Fe^{2+}$ = 10mmol Fe^{2+}

lượng MnO_4^- thêm vào: 25ml MnO_4^- × 0,1 $\frac{mmol}{ml}$ MnO_4^-

= 2,5mmol MnO_4^-

lượng Mn^{2+} tạo thành: 10mmol Fe^{2+} × $\frac{1mmol\ Mn^{2+}}{5mmol\ Fe^{2+}}$ = 2mmol Mn^{2+}

lượng MnO_4^- còn lại = 2,5mmol MnO_4^- – 2mmol Mn^{2+} × $\frac{1mmol\ MnO_4^-}{mmol\ Mn^{2+}}$

= 0,5mmol MnO_4^-

Tổng thể tích hiện có: 50 ml + 60ml = 110ml

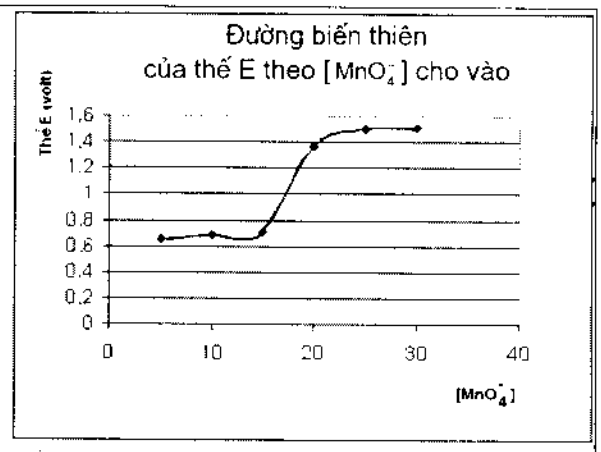
Thế oxy hoá – khử của cặp (MnO_4^-/Mn^{2+}) sẽ là:

$$E = E_{o(MnO_4^-/Mn_2^+)} + \frac{0,0591}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,0591}{5}\lg\frac{0,5/110 \times 1^8}{2/110} = E = 1,51 + \frac{0,0591}{5} \times -5,59 = 1,50volt$$

Bảng 8.2. **Sự biến thiên của thế E theo [MnO_4^-] được cho vào**

[MnO_4^-] thêm vào (ml)	E (V)	[MnO_4^-] thêm vào (ml)	E (V)
5	0,65	20	1,37
10	0,68	25	1,50
15	0,71	30	1,51



Nhận xét

• Đường biểu diễn định lượng trong phương pháp oxy hoá – khử có dạng tương tự như trong phương pháp trung hòa. 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 tính thế E cho thấy tỷ số nồng độ chất oxy hoá và chất khử không thay đổi khi pha loãng.

• Trị số bước nhảy phụ thuộc vào hiệu số $\Delta E_0 = E_{01} - E_{02}$. Hiệu số ΔE_o càng lớn bước nhảy thế càng cao.

Biến thiên của thế E trong quá trình chuẩn độ.

2.5. Chỉ thị sử dụng trong phản ứng oxy hoá – khử

2.5.1. Định nghĩa

Chỉ thị oxy hoá – khử là các hệ thống oxy hoá – khử mà dạng oxy hoá và dạng khử có màu khác nhau để xác định điểm kết thúc phản ứng.

2.5.2. Điều kiện sử dụng

Một chất chỉ thị oxy hoá – khử phải đáp ứng:

– Thay đổi màu tức thời và có thể càng thuận nghịch càng tốt (điều kiện này khó thực hiện được vì ít có phản ứng oxy hoá – khử nào xảy ra nhanh và thuận nghịch).

– Đủ độ nhạy: để có thể sử dụng một lượng chỉ thị nhỏ mà không kể đến sai số do lượng dung dịch chỉ thị oxy hoá hay khử đã được tiêu thụ để xác định sự thay đổi của màu sắc.

2.5.3. Cơ chế chuyển màu của chỉ thị oxy hoá – khử

– Có vài chỉ thị chuyển màu do các dạng oxy hoá và dạng khử của chỉ thị có màu sắc khác nhau.

Thí dụ: Dung dịch MnO_4^- có màu tím đậm. Tuy nhiên, trong dung dịch acid thì dạng khử của permanganat là Mn^{2+} gần như không màu. Khi MnO_4^- được sử dụng như chất chuẩn độ oxy hoá thì dung dịch sẽ không màu (do dung dịch phân tích có tính khử) cho đến lúc giọt thừa MnO_4^- đầu tiên được thêm vào thì dung dịch nhuộm màu hơi tím xanh sẽ cho biết điểm kết thúc của phản ứng.

– Có vài chất chỉ thị chuyển màu khi kết hợp với các chất oxy hoá – khử đặc biệt có trong dung dịch chuẩn độ.

Thí dụ: Tinh bột tạo phức xanh dương với I_3^- nên có thể sử dụng để phát hiện sự có mặt của lượng thừa I_3^- (chuyển màu từ không màu sang xanh dương) hay tinh bột phát hiện điểm kết thúc của phản ứng mà trong đó I_3^- đã được tiêu thụ

hết (chuyển từ màu xanh dương sang không màu). Thí dụ khác của một chỉ thị loại này là thiocyanat tạo với Fe^{3+} phức đỏ $Fe(SCN)^{2+}$ hoà tan.

– Tuy nhiên, có loại chỉ thị chuyển màu là do thế điện hoá của dung dịch thay đổi. Loại chỉ thị oxy hoá– khử rất quan trọng này là các chất không tham dự vào chuẩn độ oxy hoá– khử nhưng chuyển màu là do khi thêm chỉ thị loại này vào dung dịch phân tích thì màu chỉ thị sẽ tuỳ thuộc vào thế điện hoá của dung dịch. Vì sự thay đổi màu đáp ứng với thế điện hoá nên những hợp chất này gọi chung là **chỉ thị oxy hoá –khử** chuyên biệt.

2.5.4. Phân loại chỉ thị oxy hoá – khử

Chỉ thị oxy hoá – khử: có 2 loại chủ yếu là chỉ thị chung và chỉ thị chuyên biệt.

• Chỉ thị chung: là những chất có màu thay đổi khi bị oxy hoá hay bị khử.

• Chỉ thị chuyên biệt: sự thay đổi màu của chỉ thị oxy – hóa khử thật sự độc lập với bản chất hoá học của chất phân tích, chất chuẩn độ và tuỳ thuộc vào sự thay đổi thế điện cực của hệ thống xảy ra trong lúc chuẩn độ.

***Bảng 8.3.* Một số chỉ thị oxy hoá – khử**

Tên chỉ thị	Màu của dạng oxy hoá	Màu của dạng khử	E^0 (V)
Indigo tetra sulfonat	xanh dương	không màu	0,36
Xanh methylen	xanh dương	không màu	0,53
Diphenylamin	tím	không màu	+0,76
Diphenylbenzidin	tím	không màu	+0,76
Diphenylamine sulfonic acid	đỏ tím	không màu	0,85
Tris (2,2'– bipyridin) sắt	xanh dương đậm	đỏ	1,12
Ferroin	xanh dương nhạt	đỏ	+1,06
Tris (5– nitro– 1,10–phenanthrolin) iron	xanh dương đậm	đỏ tím	1,25
Acid phenylantranilic	tím	không màu	+1,08

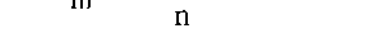
Để chọn chất chỉ thị cho một phép chuẩn độ người ta thường dùng phương pháp vẽ đường biểu diễn sự biến thiên của thế theo thể tích, chỉ thị sẽ chọn thường có thế chuẩn gần với thế chuẩn tại điểm tương đương của phản ứng oxy hoá – khử.

Phản ứng đổi màu không luôn luôn nhanh của chỉ thị mang màu sẽ dẫn đến sai số hệ thống trong khi định lượng.

Mặt khác, vài môi trường phản ứng có màu không sử dụng được chất chỉ thị. Để loại đi các bất lợi này, người ta sử dụng phép chuẩn độ thế.

2.5.5. Khoảng đổi màu của chỉ thị oxy hoá – khử

Nếu gọi chỉ thị mang màu ở dạng oxy hoá là In_{ox}, dạng khử là In_{Kh}, thì:



$$In_{ox} + ne^- \rightarrow In_{Kh}$$

Như vậy, thế oxy hoá – khử của hệ thống có thể viết là:

$$E = E^o_{In} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[In_{Kh}]}{[In_{ox}]}$$

E^o_{In} là thế chuẩn của hệ thống In_{ox} / In_{Kh}

Khoảng đổi màu của một chỉ thị oxy hoá – khử là khoảng biến đổi thế khi tỷ lệ chuyển từ $\frac{In_{ox}}{In_{kh}} = 10$ chuyển sang $\frac{In_{ox}}{In_{kh}} = \frac{1}{10}$

Như vậy, khoảng đổi màu của chỉ thị nằm trong giới hạn:

$$E \text{ đổi màu} \approx E^o_{In} \pm \frac{0,0591}{n}$$

Trong nhiều trường hợp các hệ thống oxy hoá – khử có sự tham gia của các H^+ thì khoảng đổi màu của chỉ thị (chủ yếu phụ thuộc vào thế chuẩn biểu kiến E'_o của chỉ thị) sẽ biến thiên theo pH và do vậy khoảng đổi màu sẽ phụ thuộc pH.

3. MỘT SỐ PHÉP ĐO OXY HOÁ – KHỬ SỬ DỤNG TRONG NGÀNH DƯỢC

3.1. Phép đo Permanganat

3.1.1. Nguyên tắc

Phương pháp Permanganat vận dụng khả năng oxy hoá của permanganat MnO_4^-. Phản ứng thường được thực hiện trong môi trường acid và muối duy nhất được sử dụng là muối kali.

Permanganat là chất oxy hoá mạnh đối với những hệ thống khử (MnO_4^-/Mn^{2+} = +1,51 volt ở pH = 0) dẫn đến kết quả là tính chọn lọc của chất oxy hoá này rất yếu vì các chất khác đều đóng vai trò là chất khử của permanganat, do vậy thường sử dụng để định lượng các chất khử.

3.1.2. Vai trò của pH

a) Trong môi trường acid: $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$.

b) Trong môi trường trung tính hay kiềm:

– Trong môi trường trung tính hay kiềm yếu, khả năng oxy hoá yếu hơn.

$$Mn^{7+} + 3e^- \rightarrow Mn^{4+}$$

(Mn^{4+} dưới dạng MnO_2 tủa nên khó sử dụng)

– Trong môi trường kiềm mạnh, khả năng oxy hoá còn yếu hơn nữa.

$$Mn^{7+} + e^- \rightarrow Mn^{6+}$$

– Trong môi trường trung tính hay kiềm, phản ứng kém lặp lại hơn trong môi trường acid, sự oxy hoá ngừng ở những giai đoạn khác nhau và sản phẩm có màu do đó cần sử dụng kỹ thuật chuẩn độ thừa trừ khi muốn thực hiện trong môi trường này. Thực tế hay sử dụng môi trường acid để chuẩn độ bằng phương pháp permanganat.

3.1.3. Acid được sử dụng trong phép đo permanganat

a) **HCl**: không thể dùng vì MnO_4^- có thể oxy hoá Cl^- giải phóng Cl_2.

$$2KMnO_4 + 16\,Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2K^+ + 2Mn^{2+} + 6\,Cl + 8H_2O + 5Cl_2$$

Trong thực tế, sự oxy hoá những ion Cl^- chỉ xuất hiện khi nồng độ muối cao và khi nhiệt độ môi trường cao hơn nhiệt độ của phòng thí nghiệm. Do có thể phóng thích Cl_2, phải tránh định lượng $FeCl_2$ bởi phương pháp permanganat trong môi trường HCl vì ion Fe^{2+} lại càng xúc tác phản ứng này.

Trong những trường hợp đặc biệt HCl cũng được dùng khi oxy hoá trực tiếp anhydrid arseno (*phương pháp Bright*).

b) **HNO_3**: ion nitrat NO_3^- không ảnh hưởng bất lợi nhưng vì HNO_3 trong thương mại luôn luôn chứa những ion nitrơ NO_2^- và anion này khử permanganat nên acid HNO_3 thường không được dùng.

c) **H_2SO_4 và H_3PO_4**: thường sử dụng 2 acid này để làm môi trường

$$2KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \leftrightarrows K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2O + \frac{5}{2}O_2$$

hay $$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_{MnO_4^-} = \frac{M}{5} = 31{,}60$$

3.1.4. Dung dịch chuẩn sử dụng trong phép đo permanganat

– Dung dịch chuẩn $KMnO_4$ 0,1N: muối này tự khử dễ dàng khi có mặt những tạp hữu cơ, do đó khi cân trực tiếp để hòa tan thì nồng độ thường dưới mức mong muốn.

– Điều chế: Hoà tan khoảng 3,25 g $KMnO_4$ này trong 1 lít nước đã đun sôi trước. Bảo quản dung dịch trong lọ sạch và để vài ngày trước khi thực hiện chuẩn độ lại. Trong khoảng thời gian này những chất hữu cơ sẽ bị oxy hoá và nồng độ giảm nhẹ. Khi tất cả những chất hữu cơ đã bị oxy hoá thì nồng độ của dung dịch hầu như bền vững. Lọc qua bông thuỷ tinh hay phễu thuỷ tinh xốp. Dịch lọc được chứa trong những chai thuỷ tinh màu vì ánh sáng xúc tác sự phân huỷ permanganat. Khi sử dụng, xác định lại nồng độ bằng dung dịch acid oxalic.

– Bảo quản: để tránh ánh sáng hoàn toàn vì ánh sáng xúc tác sự phân hủy permanganat.

3.1.5. Ứng dụng định lượng bằng phép đo permanganat

3.1.5.1 Định lượng các hợp chất vô cơ

a) Định lượng muối sắt II: (Fe^{2+} có tính khử) *trong thực tế hay sử dụng muối Mohr*

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \text{ (môi trường } H_2SO_4\text{)}$$

Nếu muối sắt II ở dạng clorid thì sử dụng cromat acid kali hay cerium (IV) làm tác nhân oxy hoá vì Cl^- sẽ làm rối định lượng do tạo Cl_2.

b) Định lượng muối sắt (III) –(Fe^{3+} có tính oxy hoá*)*

Phải khử ion Ferric (Fe^{3+}) trước với một lượng thừa thuốc thử Sn^{2+}, amalgam kẽm (Zn), anhydrid sulfurơ hay H_2SO_4. Ion sắt II (Fe^{2+}) được tạo nên sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch permanganat.

c) Định lượng peroxyd

Hydroperoxyd (nước oxy già) *(peroxyd hydro)* vừa có tính oxy hoá, vừa có tính khử.

Khi tác dụng với chất khử mạnh hơn thì thể hiện tính oxy hoá:

$$(O_2)^{2-} + 2e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

Khi tác dụng với chất oxy hoá mạnh hơn thì thể hiện tính khử:

$$(O_2)^{2-} - 2e \rightarrow O_2$$

Trường hợp hydroperoxyd là chất khử: sử dụng dung dịch kali permanganat 0,1N để định lượng nước oxy già trong môi trường acid.

Cơ chế phản ứng: $KMnO_4$ phân hủy hydroperoxyd để phóng thích oxy theo phương trình:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2Mn\,SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

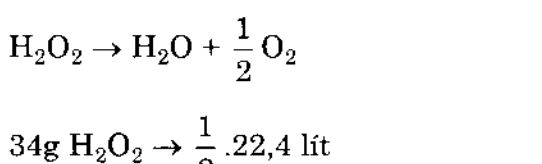
Hydroperoxyd là chất khử: $H_2O_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+ + O_2$

Để tính được các loại nồng độ của dung dịch hydroperoxyd phải tính được đương lượng gam, đương lượng thể tích của hydroperoxyd:

Đương lượng gam:

$$E_{H_2O_2} = \frac{M_{H_2O_2}}{n} = \frac{34}{2} = 17\ (g)$$

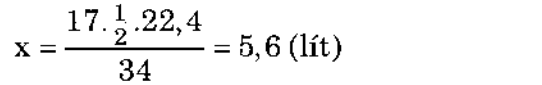
Đương lượng thể tích của hydroperoxyd là số lít oxy giải phóng ra do 1 đương lượng gam hydroperoxyd bị phân hủy hoàn toàn.



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

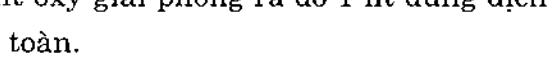
$$34g\ H_2O_2 \rightarrow \frac{1}{2}.22{,}4\ \text{lít}$$

$$17\ g \rightarrow x\ \text{lít}$$



$$\rightarrow \quad x = \frac{17.\frac{1}{2}.22{,}4}{34} = 5{,}6\ (\text{lít})$$

Vậy đương lượng thể tích của hydroperoxyd là 5,6 lít (ở điều kiện tiêu chuẩn). Từ đó tính được số lít oxy giải phóng ra do 1 lít dung dịch nước oxy già có nồng độ N bị phân hủy hoàn toàn.



$$V_{O_2} = 5{,}6 \times N$$

V_{O_2} là thể tích oxy giải phóng ra do 1 lít dung dịch hydroperoxyd bị phân hủy hoàn toàn.

N là nồng độ đương lượng của dung dịch hydroperoxyd.

Chú ý: phép định lượng chỉ cho kết quả chính xác khi nồng độ dung dịch hydroperoxyd đem chuẩn độ xấp xỉ 1 thể tích.

Một đương lượng của $KMnO_4$ tương ứng với 17 gam hydroperoxyd hoặc tương ứng với 16 gam oxy hay tương ứng với 11,2 lít khí O_2 trong điều kiện tiêu chuẩn về áp suất và nhiệt độ.

Chú ý: những chất bảo quản (acid benzoic...) trong nước oxy già có thể dẫn đến những sai số thừa vì những hợp chất này bị dung dịch permanganat oxy hoá.

d) Định lượng nitrit

Các nitrit trong môi trường acid được oxy hoá bằng $KMnO_4$.

Đương lượng của $KMnO_4$ tương ứng với $\frac{1}{2}$ mol nitrit. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ gần 40^0C. Ion nitrit NO_2^- bị phân hủy dễ dàng cho nên để nitrit vào buret và cho từ từ vào dung dịch để chuẩn độ MnO_4^- đã được acid hoá trước bằng H_2SO_4 đến khi mất màu dung dịch.

3.1.5.2. Định lượng các hợp chất hữu cơ

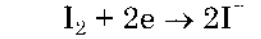
Việc sử dụng trực tiếp $KMnO_4$ để phân tích các hợp chất hữu cơ hiện nay ít được sử dụng.

3.2 Phép đo iod

3.2.1. Nguyên tắc

Phương pháp iod bao gồm việc định lượng sử dụng tính chất oxy hoá – khử của hệ thống iod/iodid ($I_2/2I^-$)

Iod (I_2) là một halogen có tính oxy hoá mạnh thu 1 electron khi tác dụng với chất khử.

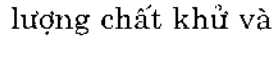


$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

Ngược lại iodid (I^-) có tính khử dễ nhường 1 electron khi tác dụng với chất oxy hoá:

$$2I^- - 2e \rightarrow I_2$$

Do vậy dung dịch I_2 để định lượng chất khử và dung dịch iodid để định lượng chất oxy hoá:



$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

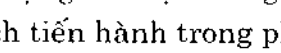
3.2.2. Các kỹ thuật chuẩn độ trong phép đo iod

Các kỹ thuật chuẩn độ đã được giới thiệu trong bài phương pháp phân tích thể tích, phần này sẽ nhắc sơ bộ cách tiến hành trong phép đo iod.

3.2.2.1. Chuẩn độ trực tiếp

Tiến hành: chuẩn độ các dung dịch có tính khử bằng dung dịch chuẩn độ iod.

Thế oxy – khử chuẩn $E^0 = +0,535$ V cho thấy iod là một tác nhân oxy hoá yếu (ở vị trí giữa của bảng thế oxy hoá – khử chuẩn).

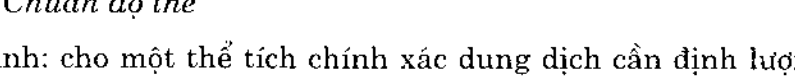


$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \; ; \quad E^0 = +0,535 \text{ (V)}$$

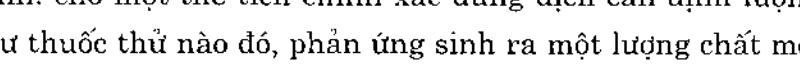
Tuy vậy, có vài chất được chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch iod thích hợp hơn vì tác động oxy hoá nhẹ của iod lại có lợi trong khi sử dụng chất chuẩn độ mạnh hơn có thể gây ra sự oxy hoá không tỷ lượng.

3.2.2.2. Chuẩn độ thừa trừ (chuẩn độ ngược)

Tiến hành: thêm một lượng thừa dung dịch KI vào mẫu chứa chất oxy hoá. Chất oxy hoá này bị iodid khử, kết quả tạo thành một lượng iod tương đương và được chuẩn độ bằng natri thiosulfat chuẩn.



$$A_{ox} + I^- \text{(lượng thừa)} \rightarrow A_{Kh} + I_2$$



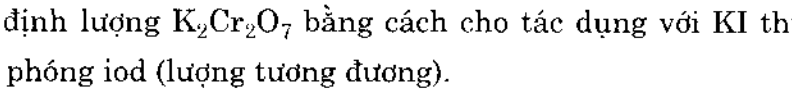
$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Iod tạo thành trong phản ứng đầu tiên tương đương với lượng tác nhân oxy hoá A_{ox} có trong mẫu. Kế đó iod tạo thành được chuẩn độ bằng natri thiosulfat, các ion iodid và tetrathionat là các sản phẩm.

3.2.2.3. Chuẩn độ thế

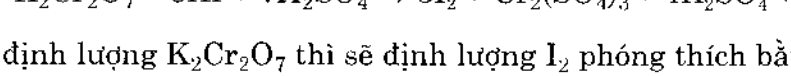
Tiến hành: cho một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng tác dụng với một lượng dư thuốc thử nào đó, phản ứng sinh ra một lượng chất mới tương đương hoá học với lượng chất cần xác định. Dùng dung dịch chuẩn độ để định lượng chất mới sinh ra.

Thí dụ: định lượng $K_2Cr_2O_7$ bằng cách cho tác dụng với KI thừa (môi trường acid) để giải phóng iod (lượng tương đương).



$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Thay vì định lượng $K_2Cr_2O_7$ thì sẽ định lượng I_2 phóng thích bằng $Na_2S_2O_3$.



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

3.2.3. Điều kiện tiến hành

3.2.3.1 Vai trò của pH

Vì hệ $I_2/2I^-$ trong thang thế oxy hoá – khử ở vị trí giữa (thế chuẩn oxy hoá – khử = 0,54 volt ở pH = 9) nên tính oxy hoá hay tính khử của hệ này thay đổi theo bản chất của cặp oxy hoá – khử hiện diện và theo pH của môi trường phản ứng.

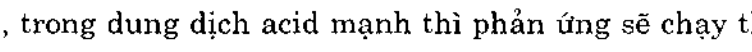
– Trong môi trường acid: khả năng oxy hoá của iod thể hiện đối với các hệ thống có thế oxy hoá – khử thấp hơn hệ thống ($I_2/2I^-$). Thí dụ: iod có thể oxy hoá thiếc clorid ($SnCl_2$), hydro sulfua (H_2S), acid sulfurơ (SO_2), natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3$).

– Trong môi trường acid mạnh: một số hệ oxy hoá – khử lại có thế tăng lên và khả năng khử của iodid lại thể hiện. Do vậy trong môi trường acid mạnh, iodid khử acid nitrơ HNO_2, các arseniat AsO_4^{3-}.

– Trong môi trường trung tính, thế của vài hệ thống oxy hoá – khử đủ giảm và như vậy có thể bị oxy hoá bởi iod. Thí dụ: có thể oxy hoá những arsenit AsO_3^{-3} bởi iod trong môi trường trung tính.

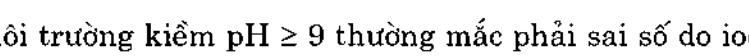
Như vậy, môi trường acid yếu hoặc trung tính hoặc kiềm nhẹ (pH = 5 – 8): thường được sử dụng để chuẩn độ trực tiếp iod trong phép đo iod.

Trong vài trường hợp chuẩn độ trực tiếp iod, pH cần phải theo thật đúng. Thí dụ: trong dung dịch trung tính, việc chuẩn độ arsenic (III) thành arsenic (V) bằng iod diễn ra tốt theo phương trình phản ứng:



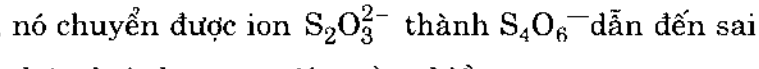
$$H_2AsO_3^- + I_2 + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2I^-$$

Tuy nhiên, trong dung dịch acid mạnh thì phản ứng sẽ chạy theo chiều ngược lại, arsenic (V) thành arsenic (III):



$$H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrows H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

– Trong môi trường kiềm pH ≥ 9 thường mắc phải sai số do iod oxy hoá thành hypoiodid (IO^-) không bền và phân huỷ thành iodat (IO_3^-), IO^- có tính oxy hoá mạnh hơn iod, nó chuyển được ion $S_2O_3^{2-}$ thành $S_4O_6^{-}$ dẫn đến sai số do đó không nên tiến hành phép đo iod trong môi trường kiềm.



$$I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

3.2.3.2. Nhiệt độ

Tiến hành ở nhiệt độ thường (trong phòng) vì tiến hành ở nhiệt độ cao thì iod sẽ bị thăng hoa và độ nhạy của chỉ thị giảm, dẫn đến sai số kết quả định lượng.

3.2.3.3. Thời gian phản ứng

Khi định lượng bằng kỹ thuật chuẩn độ thế, phản ứng giữa kali iodid và chất oxy hoá cần tiến hành trong 10 đến 15 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn, đồng thời để kali iodid không bị phân hủy thành iod, cần tránh ánh sáng do phản ứng:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \xrightleftharpoons{as} I_2 + 2H_2O$$

3.2.3.4. Chỉ thị

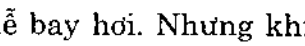
Chỉ thị thường sử dụng hồ tinh bột. Trong chuẩn độ trực tiếp, nếu hồ tinh bột được thêm vào sớm quá thì iod sẽ hấp thụ trên hồ tinh bột dễ dẫn đến sai số khi phát hiện điểm kết thúc.

Khi định lượng dung dịch iod có nồng độ thấp thì nên thêm hồ tinh bột hay thioden và khi có mặt iodid, các chất này sẽ cho phức màu xanh dương.

Khi có mặt của các dung môi hữu cơ không có oxy (cloroform, carbon tetraclorid) thì một giọt thừa sẽ làm cho pha hữu cơ này có màu hồng.

3.2.3.5. Sai số "oxy"

Sai số "oxy" là vấn đề khi chuẩn độ thừa trừ bằng iod. Trong dung dịch acid, oxy từ không khí oxy hoá iodid thành iod.



$$O_2 + 4I^- + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

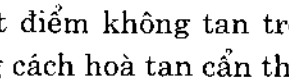
Phản ứng này gây ra sai số thừa khi chuẩn độ gián tiếp bằng iod. Sai số gia tăng theo tính acid.

Sai số "oxy" tránh được khi thực hiện trong khí quyển trơ hoặc thêm carbon dioxid rắn hay natri bicarbonat vào dung dịch acid để tạo ra sự bảo vệ của carbon dioxid hoặc để tránh thừa acid.

3.2.4. Dung dịch chuẩn sử dụng trong phép đo iod

3.2.4.1. Dung dịch oxy hoá

a) Dung dịch iod: iod là một chất rắn tan được trong một số dung môi hữu cơ nhưng lại ít tan trong nước và dễ bay hơi. Nhưng khi có mặt của iodid (như NaI hay KI) thì iod phản ứng với iodid để tạo thành phức anion triiodid có màu nâu đỏ đậm có thể tan được trong nước.



$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

Do vậy, để khắc phục khuyết điểm không tan trong nước của iod, dung dịch chuẩn độ iod có thể điều chế bằng cách hoà tan cẩn thận một lượng iod trong dung dịch nước có iodid. Trong cách viết và cân bằng phương trình hoá học, người ta viết đơn giản dung dịch iod hoà tan trong iodid là I_2.

Các dung dịch iod được pha chế như thế phải được bảo quản tránh ánh sáng trong những lọ màu, có nút kín để tránh sự oxy hoá các iodid do oxy của không khí và tránh mất iod do bay hơi. Phải tránh mọi vệt đồng vì kim loại này dễ dàng oxy hoá các iodid do oxy của không khí.

b) Dung dịch kali iodat: KIO_3 (M = 214,02):

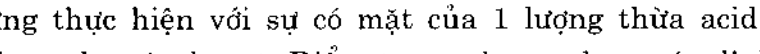
Khi có mặt 1 lượng thừa iodid và H^+, 1 ion iodat IO_3^- phóng thích 3 phân tử iod sử dụng 6e

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

$$E = \frac{M}{6} = \frac{214,02}{6} = 35,67$$

Pha dung dịch kali iodat 0,1N theo Dược điển Việt nam III (trang PL 28). Có thể thêm vào dung dịch này một lượng thừa KI trong lúc điều chế (15 g/lít) hay trong trường hợp ngược lại, cho I^- vào mẫu thí nghiệm của dung dịch này lúc sử dụng. Hỗn hợp được acid hoá bằng 1 thể tích thừa dung dịch HCl hay H_2SO_4 loãng. Iod phóng thích sẽ được chuẩn độ bằng natri thiosulfat.

c) Dung dịch kali bromat: ($KCrO_3$; M = 167,01) được làm khô trước từ 120^0C – 150^0C



$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$$

Khi pha, thêm dung dịch I^- vào lúc định lượng (giống trường hợp của kali iodat).

– pha dung dịch kali bromat 0,1N theo Dược điển Việt nam III (PL 27).

d) Dung dịch kali đicromat: ($K_2Cr_2O_7$; M = 294,21) giống trường hợp trên, khi có một lượng thừa KI trong môi trường acid thì kali dicromat có thể phóng thích iod theo phản ứng:

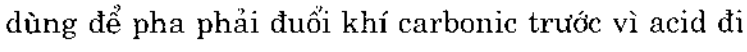
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Phản ứng thực hiện với sự có mặt của 1 lượng thừa acid. Dung dịch natri thiosulfat được cho vào buret. Điểm tương đương được xác định nhờ hồ tinh bột được thêm vào cận điểm tương đương. Ion Cr^{3+} có màu xanh lục. Sự chuyển màu từ xanh dương đậm đến xanh lục.

3.2.4.2. Dung dịch khử

Dung dịch natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3$)

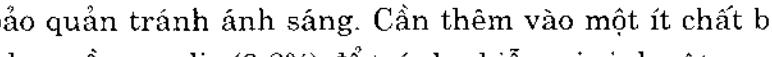
– *Pha chế*: thường thường, dung dịch natri thiosulfat được pha chế ở nồng độ 0,1N. Nước dùng để pha phải đuổi khí carbonic trước vì acid đi vào dung dịch này sẽ làm đục từ từ thiosulfat do tạo tủa lưu huỳnh:



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

Phải bảo quản tránh ánh sáng. Cần thêm vào một ít chất bảo quản như natri borat (3%) hay cồn amylic (0,8%) để tránh nhiễm vi sinh vật.

Phản ứng xảy ra do iod oxy hoá ion thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ thành ion tetrathionat $S_4O_6^{2-}$.



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Đương lượng của thiosulfat tương ứng với một phân tử gam (E = M = 248,2).

Natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) không phải là chất gốc vì dễ hút nước. Do vậy, mỗi lần định lượng phải chuẩn độ lại bằng dung dịch chuẩn độ iod hoặc dung dịch chuẩn độ permaganat (chuẩn độ thừa trừ) hoặc dung dịch chuẩn độ kali iodat (KIO_3).

3.2.5. Ứng dụng định lượng bằng phép đo iod

3.2.5.1. Phép đo iod trong môi trường nước

– *Chuẩn độ trực tiếp:* Phép đo iod trong phân tích hợp chất vô cơ để định lượng natri thiosulfat, các sulfit, các cyanid, các muối kim loại.

– *Chuẩn độ thừa trừ:* (phép đo iodid)

+ Phân tích hợp chất vô cơ: Định lượng halogen, các hypohalogenid, các iodat, các arseniat, các peroxyd: nước oxy già, các muối kim loại: muối ceric, muối đồng, các ferricyanid.

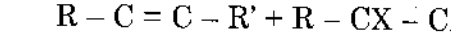
+ Phân tích hợp chất hữu cơ: Vài hợp chất hữu cơ có khả năng gắn vào iod một cách định lượng ở những môi trường thích hợp và với một lượng thừa iod nên định lượng luôn luôn theo kỹ thuật chuẩn độ thừa trừ. Song song thực hiện một mẫu trắng.

Áp dụng kỹ thuật này để định lượng các dẫn chất của lưu huỳnh hữu cơ có chứa nhóm thiol, các hydrazin và dẫn chất của chúng, định lượng gián tiếp các formaldehyd, định lượng gián tiếp các aldehyd

+ Xác định chỉ số iod

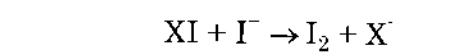
Định nghĩa: chỉ số iod là số gam iod có khả năng cố định trên nối đôi của 100 g chất khảo sát. Đó chính là phần trăm iod được gắn bởi một chất.

Trong những điều kiện đặc biệt, iod có thể có khả năng cố định trên nối đôi (trong môi trường khan). Thật vậy, một mình iod không thể tự gắn trực tiếp và phải dùng 1 halogenid (iodid, clorid hay bromid) tác động bằng cách tự phân cực hoá thành $I^{\delta+} - X^{\delta-}$ theo phản ứng:



$$R - C = C - R' + R - CX - Cl - R'$$

Thuốc thử phải được cho vào với lượng thừa và sau một thời gian tiếp xúc xác định sẽ được định lượng. Một lượng thừa dung dịch nước KI được thêm vào và như vậy sẽ phóng thích định lượng iod bằng tác động của halogenid iod trên KI:



$$XI + I^- \rightarrow I_2 + X^-$$

Iod được phóng thích sẽ được định lượng bằng natri thiosulfat. Trong những điều kiện này, một nguyên tử halogen X tác động như một nguyên tử iod và từ đó tính toán kết quả. Thực hiện song song một mẫu trắng.

3.2.5.2. Phép đo iod trong môi trường khan (chuẩn độ Karl – Fischer)

Việc xác định hàm lượng nước trong những chất vô cơ cũng như chất hữu cơ thường rất quan trọng. Cho đến nay, có nhiều phương pháp vật lý và hoá học để định lượng nước, nhưng kỹ thuật Karl – Fischer mô tả năm 1935 được sử dụng nhiều do tính chính xác và chuyên biệt cũng như do tính toán kết quả tương đối đơn giản.

Nguyên tắc định lượng nước theo Karl – Fischer: khi có mặt nước thì iod tác động trên anhydrid sulfurơ để cho acid sulfuric (H_2SO_4) và acid iodhydric (HI).

$$2H_2O + SO_2 + I_2 \leftrightarrows H_2SO_4 + 2HI$$

Phản ứng này lại được Bunsen thực hiện với sự có mặt của pyridin làm cho phản ứng hoàn toàn dịch chuyển về phía phải bằng cách kết hợp base này với những acid tạo thành theo phản ứng lý thuyết tổng quát:

$$2H_2O + SO_2 + I_2 + 4C_6H_5N \rightarrow (C_6H_5NH^+)_2SO_4 + 2C_6H_5NH^+I^-$$

Trong những điều kiện đã cho, lượng iod được tiêu thụ thay đổi theo lượng nước có mặt trong phản ứng, 1 phân tử iod tương ứng với 2 phân tử nước.

Độ nhạy của phương pháp tăng có thể gấp đôi nếu phản ứng xảy ra với sự có mặt của MeOH, 1 phân tử của dung môi này sẽ "thay thế" 1 phân tử nước. Phản ứng có thể bị phân hủy thành 2 giai đoạn liên tiếp:

– Iod và anhydrid sulfurơ kết hợp trước với pyridin.

$$SO_2 + I_2 + 3C_6H_5N \rightarrow C_6H_5N + C_6H_5N{-}I_2 + C_6H_5N{-}SO_2$$

Sau phản ứng toàn phần này, một phân tử nước tiêu thụ 1 phân tử iod, một phân tử anhydrid sulfurơ, 3 phân tử pyridin và một phân tử methanol.

$$H_2O + C_6H_5N + C_6H_5N{-}I_2 + C_6H_5N{-}SO_2 \rightarrow 2C_6H_5N{-}H^+I^- + C_6H_5N^+{-}SO_3^-$$

$$C_6H_5N^+{-}SO_3^- + CH_3OH \rightarrow C_6H_5NH^+CH_3O\,SO_3^-$$

3.3. Phép đo nitrit

3.3.1. Nguyên tắc

Trong môi trường acid, natri nitrit tác dụng với amin thơm bậc nhất tạo muối diazo không màu (phản ứng diazo hoá).

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$Ar{-}NH_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow [Ar{-}N^+{\equiv}N]Cl + 2H_2O$$

Từ thể tích dung dịch natri nitrit 0,1M đã phản ứng, tính nồng độ hoặc hàm lượng chất cần xác định.

3.3.2. Điều kiện tiến hành

– Môi trường phải acid và loãng.

– Nhiệt độ thấp (thêm nước đá).

– Khuấy đều dung dịch cần chuẩn độ.

– Lúc đầu nhỏ dung dịch chuẩn độ khoảng 2ml /phút, đến trước điểm tương đương khoảng 1ml thì nhỏ từng 0,1ml một và để yên ít nhất một phút sau mỗi lần thêm dung dịch.

(hiện nay phương pháp nitrit đã được nêu rõ cách tiến hành trong các dược điển và có thể đọc kết quả do sự thay đổi thế oxy hoá – khử hoặc chuẩn độ ampe. Nếu không có máy thì sẽ sử dụng chỉ thị để phát hiện điểm kết thúc).

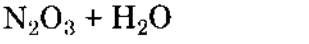
3.3.3. Dung dịch chuẩn sử dụng trong phép đo nitrit

Dung dịch natri nitrit ($NaNO_2$) nồng độ 0,1M.

Các nitrit ($NaNO_2$) bền hơn là HNO_2. Chúng hoà tan tốt trong nước. Chất hòa tan kém nhất là $AgNO_2$ (bạc nitrit) nhưng tan tốt ở nhiệt độ nóng. Vài muối phức chứa ion NO_2 kém tan, Thí dụ: $K_3[CO(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[CO(NO_2)_6]$,....

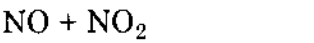
Khác với acid nitric, acid nitrơ tương đối yếu ($K= 4.10^{-4}$).

NO_2^- là anion của HNO_2. Acid này chỉ hiện hữu ở trạng thái tự do trong dung dịch acid loãng ở nhiệt độ lạnh và sẽ bị phân hủy một cách dễ dàng thành anhydrid nitrơ và nước:



$$2HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Anhydrid nitrơ bền và chỉ có mặt ở nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ trong phòng, nó tự phân hủy tức khắc với sự tạo thành oxyd và peroxyd nitơ.



$$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$$

3.3.4. Chỉ thị sử dụng trong phép đo nitrit

Tại điểm tương đương, 1 giọt thừa dung dịch natri nitrit sẽ phản ứng với chỉ thị tropeolin 00 làm cho dung dịch định lượng có màu vàng.

Cách dùng chỉ thị màu tropeolin 00: cho 4 giọt chỉ thị màu vào bình định lượng, nhỏ dung dịch natri nitrit 0,1M với tốc độ 2ml trong 1 phút. Khi màu đỏ chuyển sang màu nhạt rồi mất màu thì tốc độ nhỏ natri nitrit chậm lại (1 giọt trong 1 phút), đến khi xuất hiện màu vàng nhạt bền vững trong 2 – 3 phút thì kết thúc định lượng.

Có thể dùng hỗn hợp tropeolin 00 (4 giọt) và xanh methylen (2 giọt) thay cho tropeolin 00, chuyển từ màu tím thành xanh da trời.

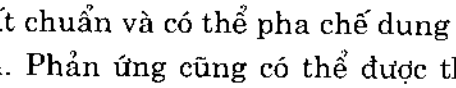
3.3.5. Ứng dụng định lượng bằng phép đo nitrit

– Xác định các chế phẩm có chứa nhóm amin thơm bậc nhất như procain, các sulfamid hoặc những chế phẩm khác mà qua biến đổi hoá học chuyển được thành hợp chất có nhóm amin thơm bậc nhất.

3.4. Phép đo crom

3.4.1. Nguyên tắc

Trong môi trường acid, cân bằng oxy hoá – khử được viết:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

đương lượng = $\frac{M}{6}$ $\qquad E_0\ (Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}) = +1{,}35V$ ở pH=0

Khả năng oxy hoá của bicromat yếu hơn permanganat ($E_0 = +1{,}51V$ ở pH = 0).

Bicromat là một chất chuẩn và có thể pha chế dung dịch có độ chuẩn chính xác bằng cách cân đơn giản. Phản ứng cũng có thể được thực hiện trong môi trường HCl có pH ≈ 1–2 vì các ion Cl không gây rối phản ứng và các chất hữu cơ có trong nước không khử bicromat.

Dung dịch chuẩn độ được bảo quản tốt ngay cả dưới ánh sáng. Ngược lại, có một khuyết điểm là khó ghi nhận được điểm tương đương do sự thay đổi màu của muối crom: $Cr_2O_7^{2-}$ có màu vàng hơi đậm trong dung dịch loãng thành Cr^{3+} màu xanh lục. Chỉ thị cần thiết sử dụng là diphénylamin p–sulfonat (không màu ở dạng bị khử và tím nhạt ở dạng bị oxy hoá) hoặc dimethyl furoine.

3.4.2. Dung dịch chuẩn sử dụng trong phép đo crom

Kali bicromat ($K_2Cr_2O_7$) phải được sấy khô trước ở 120^0C –130^0C và nghiền nhỏ rồi hoà tan trong nước (có thể dùng nước ấm). Dung dịch 0,1N của chất này rất bền và có thể bảo quản vô hạn.

3.4.3. Ứng dụng định lượng bằng phép đo crom

3.4.3.1. Định lượng các hợp chất vô cơ

a) Định lượng muối sắt (II) hay muối sắt (III) bằng máy chuẩn độ thế hay bằng chỉ thị màu sau khi khử trong môi trường acid phosphoric pha loãng.

b) Định lượng gián tiếp muối chì hay muối baryum

Trong môi trường acid acetic, các ion như Pb^{2+} và Ba^{2+} tủa hoàn toàn với sự hiện diện của một lượng thừa ion bicromat. Việc định lượng được thực hiện theo 2

kỹ thuật khác nhau:

• Hoặc là sau khi tách tủa, lượng thừa ion bicromat được định lượng bằng phép đo iod. (Một lượng KI thừa được thêm vào và iod phóng thích được chuẩn độ bằng thiosulfat natri).

• Hoặc là thu lại tủa, đem cân và rửa bằng acetat ammonium để loại lượng bicromat thừa. Kế đó tủa được hoà tan lại trong acid hydrocloric 5N và các ion bicromat gắn với chì hay baryum được định lượng bằng dung dịch chuẩn độ muối sắt II.

3.4.3.2. Định lượng các hợp chất hữu cơ

Định lượng cồn EtOH: cồn ethanol tinh khiết được oxy hoá bởi bicromat trong môi trường acid thích hợp đến khi tạo thành acid acetic:

$$CH_3 - CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH$$

Sự oxy hoá được thực hiện theo 2 kỹ thuật khác nhau:

• Phương pháp NICLOUX: Oxy hoá cồn trong môi trường sulfuric với sự hiện diện của lượng bicromat thừa ở 45^0C. Kế đó, lượng thừa bicromat được khử bằng lượng muối sắt (II) thừa rồi chuẩn độ muối sắt (II) thừa bằng permanganat. Song song thực hiện một mẫu trắng.

• Phương pháp CORDEBARD: Oxy hoá cồn trong môi trường nitric mạnh ở nhiệt độ lạnh với sự hiện diện của lượng bicromat thừa. Sau một thời gian phản ứng độ khoảng 30 phút, sự oxy hoá sẽ hoàn toàn và lượng thừa bicromat được định lượng bằng phép đo iod với sự pha loãng khá lớn của dung dịch. Song song thực hiện một mẫu trắng.

Phương pháp này được dùng để định lượng các acid có chức alcol như là acid lactic.

3.5. Phép đo ceri

3.5.1. Nguyên tắc

Trong môi trường acid, cân bằng oxy hoá – khử được viết:

$$Ce^{4+} + 14H^+ + 1e^- \rightarrow Ce^{3+}$$

đương lượng = M, $E_0 = -1,33V$ ở pH= 0.

Thế chuẩn biểu kiến của hệ thống Ce^{4+}/Ce^{3+} thay đổi theo bản chất của acid được sử dụng để acid hoá môi trường và nồng độ của nó.

Thế thấp nhất được quan sát trong môi trường acid hydroclohydric và cao nhất trong môi trường acid percloric.

Trong môi trường nitric, giá trị của thế giảm nhẹ khi độ chuẩn của acid đi từ 1N đến 8N.

Ngược lại, trong môi trường percloric thế này tăng theo nồng độ của acid.

Các thay đổi này có được do sự tạo thành phức trong môi trường khảo sát.

– Thật vậy, trong môi trường sulfuric thì Ce^{4+} hoàn toàn ở dạng phức tetrasulfatoacetic $[Ce(SO_4)_4]H_4$. Kết quả là khi tăng nồng độ acid sulfuric ít ảnh hưởng đến thế oxy hoá – khử vì không tạo phức khác với phức trước.

– Ngược lại, trong môi trường percloric thì tạo thành phức $[Ce(OH)_2]^{2+}$,$[Ce(OH)]^{3+}$, $[OH–Ce–O–Ce–OH]^{4+}$, $[Ce–O–Ce–OH]^{5+}$ mà nồng độ tương ứng liên quan với nồng độ của acid percloric. Kết quả là thế oxy hoá – khử gia tăng theo nồng độ acid tăng.

– Trong môi trường acid yếu hay trung tính: Ce^{4+} tủa khi tạo $Ce(OH)_4$ và các tính chất oxy hoá của chúng biến mất.

Bảng 8.4. **Thế chuẩn biểu kiến của hệ thống Ce^{4+}/Ce^{3+} đo được trong các acid khác nhau**

Nồng độ acid (N)	Thế chuẩn biểu kiến (volt)			
	acid percloric	acid nitric	acid sulfuric	acid hydrocloric
1	1,70	1,61	1,44	1,28
2	1,71	1,62	1,44	–
4	1,75	1,61	1,43	–
6	1,82	–	–	–
8	1,87	1,56	1,42	–

3.5.2. Dung dịch chuẩn sử dụng trong phép đo ceri

Các dung dịch muối ceri thường được sử dụng của các muối:

Ceri sulfat khan $Ce(SO_4)_2$;

Ceri ammoni sulfat $(NH_4)_2Ce(SO_4)_4.2H_2O$;

Ceri ammoni nitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Thường thường, các dung dịch chuẩn độ 0,1N được điều chế trong môi trường sulfuric (1–3M) hoặc trong môi trường percloric. Dung dịch sulfuric của muối ceri có thể được bảo quản trong 1 năm. Các dung dịch percloric của muối ceri chỉ có thể giữ trong một giờ.

Các dung dịch dùng chuẩn độ lại dung dịch ceri hay được sử dụng: dung dịch permanganat hay bicromat, muối sắt II, anhydric arsen.

3.5.3. Ứng dụng định lượng bằng phép đo ceri

3.5.3.1. Định lượng các hợp chất vô cơ: muối sắt (II), peroxyd, nitrit (như phép đo permanganat).

3.5.3.2. Định lượng các hợp chất hữu cơ: các acid ở nhiệt độ nóng hoặc lạnh (acid lactic, acid pyruvic), alcol, aldehyd, polyalcol. Vì sự oxy hoá xảy ra thường chậm nên phải sử dụng phương thức chuẩn độ ngược như sau: cho một lượng thừa ion ceric vào dung dịch cần định lượng, sau một thời gian phản ứng thích hợp thì định lượng ion ceric thừa bằng muối sắt (II).

TỪ KHÓA

Phản ứng oxy hoá – khử	Phép đo permanganat	Phép đo nitrit
Hệ thống oxy hoá – khử	Phép đo iod	Phép đo cromat
Thế điện cực	Karl – Fischer	Thế oxy hoá – khử
Hệ thống oxy hoá – khử	Chuẩn độ oxy hoá – khử	Thế chuẩn

Phương pháp oxy hoá –khử	Chuẩn độ oxy hoá – khử
Thế oxy hoá – khử	Phép đo permanganat
Thế oxy hoá – khử biểu kiến	Phép đo iod
Hằng số cân bằng	Phép đo nitrit

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Phản ứng oxy hoá –khử là gì? Sự khác nhau giữa phản ứng oxy hoá –khử và phản ứng acid – base?

2. Thế oxy hoá – khử? Thế biểu kiến? Các ảnh hưởng của pH, sự tạo phức, sự tạo tủa đến thế biểu kiến?

3. Cách tính thế ở điểm tương đương?

4. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá –khử?

5. Ứng dụng phương pháp chuẩn độ oxy hoá –khử trong ngành Dược?

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Phản ứng oxy hoá – khử là phản ứng tương ứng với sự trao đổi electron giữa hai hợp chất: một chất cho electron – gọi là chất...A.... và một chất nhận electron –gọi là chất....B.....

a. (A) = khử và (B) = oxy hoá

b. (A) = acid và (B) = base

c. (A) = acid liên hợp và (B) = base liên hợp

d. (A) = oxy hoá và (B) = khử

e. (A) = base và (B) = acid

2. Chất khử và chất oxy hoá có thể là hai chất....(A).... [phản ứng hoá học] hoặc là một chất....(B)... và một....(C).... mà thế được chọn thích hợp [phản ứng điện hoá].

a. (A) = trung tính; (B) = acid; (C) = base

b. (A) = hoá học; (B) = oxy hoá; (C) = khử

c. (A) = hoá học; (B) = hoá học; (C) = điện cực

d. (A) = lưỡng tính; (B) = hoá học; (C) = điện cực

e. (A) = hoá học; (B) = khử; (C) = điện cực

3. Phản ứng oxy hoá – khử là phản ứng trao đổi ..... từ chất tham gia này sang chất tham gia kia.

a. H^+

b. OH^-

c. cation

d. ion

e. electron

4. Phản ứng oxy hoá – khử tức là quá trình cho nhận... (A)... thường xảy ra...(B)...và đòi hỏi tăng nhiệt độ, thêm xúc tác.

a. (A) = electron và (B) = nhanh

b. (A) = proton và (B) = chậm

c. (A) = electron và (B) = chậm

d. (A) = proton và (B) = nhanh

e. (A) = ion và (B) = chậm

5. Nếu dung dịch được pha loãng đầy đủ thì..... và nồng độ có thể được dùng lẫn lộn.

a. đương lượng

b. chất điện ly

c. dung dịch đệm

d. hoạt độ

e. dung dịch gốc

6. Theo quy ước, thế E_o của hydro bằng..... volt và thế của những hệ thống khác được xác định theo tỷ lệ của thế của điện cực này

a. 0,00

b. 1,00

c. ± 1,00

d. ± 10,0

e. không câu nào đúng.

7. Một kim loại có thể cho những ion tương ứng với nhiều hoá trị. Ion có điện tích dương lớn nhất tương ứng với dạng... (A)... Ion có điện tích dương nhỏ nhất tương ứng với dạng... (B)

a.(A) = khử và (B) = oxy hoá

b. (A) = oxy hoá và (B) = khử

c. (A) = acid và (B) = base

d. (A) = base và (B) = acid

e. (A) = phân ly và (B) = không phân ly

8. Nếu những nồng độ ở dạng oxy hoá và dạng khử bằng nhau, thế được giữ trong điện cực = E_o và E_o được gọi là...(A)... của hệ thống.

a. thế biểu kiến
b. thế cân bằng
c. thế chuẩn
d. điểm tương đương
e. điểm kết thúc

9. Thế biểu kiến ảnh hưởng bởi:

a. pH
b. sự tạo phức
c. sự tạo thành kết tủa
d. cả ba câu trả lời trên
e. chỉ a và c đúng

10. Thuốc thử KF chủ yếu gồm thành phần

a. MeOH
b. SO_2
c. C_6H_5N
d. iod
e. $SO_2 + I_2 + C_6H_5N$

Chương 9

PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

MỤC TIÊU

- *Giải thích được biểu thức tích số tan, độ tan và ý nghĩa của nó trong phân tích.*
- *Trình bày được các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan chất điện ly ít tan và tính được độ tan của chất đó trong các điều kiện cụ thể.*
- *Trình bày được hiện tượng hấp phụ khi chuẩn độ theo phương pháp bạc.*
- *Trình bày được nguyên tắc, điều kiện tiến hành và ứng dụng của 3 phương pháp: Mohr, Fajans, Volhard.*
- *Nêu được ứng dụng của phản ứng kết tủa – hoà tan trong phân tích.*

NỘI DUNG

1. LÝ THUYẾT VỀ SỰ KẾT TỦA

Phản ứng kết tủa là phản ứng tạo thành chất rắn từ các chất tan trong dung dịch. Trong quá trình phân tích định tính, định lượng ta thường phải sử dụng đến phản ứng kết tủa để tách riêng các ion phân tích khỏi các ion khác.

1.1. Tích số tan – ý nghĩa trong phân tích

1.1.1. Biểu thức tích số tan

Khi hòa tan một chất nào đó trong nước, thì hai quá trình ngược chiều nhau sẽ xảy ra cùng một lúc.

Khi dung dịch của chất nào đó chưa bão hòa, thì quá trình hòa tan những lượng mới của chất đó sẽ lớn hơn quá trình kết tủa nó từ dung dịch.

Thí dụ:

$$\underset{\text{Tủa}}{AB} \underset{\text{kết tủa}}{\overset{\text{hoà tan}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Dung dịch}}{A^+ + B^-}$$

$$\underset{\text{Tủa}}{AgCl} \underset{\text{kết tủa}}{\overset{\text{hoà tan}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Dung dịch}}{Ag^+ + Cl^-}$$

Khi dung dịch quá bão hòa, có hiện tượng ngược lại – quá trình tách chất tan khỏi dung dịch lớn hơn quá trình hòa tan nó.

Khi dung dịch bão hòa có kết tủa chất tan lắng xuống dưới, trạng thái cân bằng động được thiết lập. Trong trường hợp này tốc độ hòa tan bằng tốc độ kết tủa.

Khi cân bằng được thiết lập, trong 1 đơn vị thời gian có bao nhiêu ion Ag^+ và Cl^- chuyển thành kết tủa, cũng có bấy nhiêu ion đó chuyển từ bề mặt kết tủa vào dung dịch.

Theo định luật tác dụng khối lượng khi cân bằng được thiết lập, trong dung dịch nước bão hòa ta có: $K_{AgCl} = \dfrac{[Ag^+] \times [Cl^-]}{[AgCl]}$

Trong các hệ đồng thể, sự va chạm giữa các phần tử cơ bản xảy ra trong toàn bộ vật thể của chất. Trong các hệ dị thể, sự va chạm giữa các phần tử cơ bản của chất tan và chất rắn chỉ xảy ra trên bề mặt phân chia các tướng và không phụ thuộc vào lượng của chất rắn, nồng độ của nó không đổi và không ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng. Do đó có thể viết:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = K_{AgCl} \times [AgCl] = \text{hằng số}$$

Tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch nước bão hoà gọi là tích số tan và được ký hiệu bằng chữ T cùng với công thức hoá học của chất điện ly đó.

Thí dụ: $[Ag^+] \times [Cl^-] = T_{AgCl}$

$$[A^{n+}]^m \times [B^{m-}]^n = T_{A_mB_n} = \text{Hằng số}$$

Đúng hơn $T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \times [B^{m-}]^n$, $T_{A_mB_n} = a^m_{A^{n+}} \times a^n_{B^{m-}}$

$a^m_{A^{n+}}$, $a^n_{B^{m-}}$: hoạt độ của ion A^{n+}, B^{m-}

Ý nghĩa trong phân tích

Theo định luật tác dụng khối lượng khi thiết lập cân bằng trong dung dịch nước bão hòa của chất điện ly ít tan ở nhiệt độ và áp suất nhất định, tích số nồng độ ion (T) là đại lượng không đổi và được biểu diễn bằng công thức chung:

$$T_{AmBn} = \text{hằng số (const)} = [A]^m \times [B]^n$$

hệ số m, n chỉ số ion tương ứng tạo thành khi phân ly 1 phân tử.

– Nếu tích số $[A]^m \times [B]^n > T_{AmBn}$ thì hợp chất ít tan tách ra ở dạng kết tủa (muốn có kết tủa).

– Nếu tích số $[A]^m \times [B]^n < T_{A_mB_n}$ kết tủa không tách ra mà bị hòa tan (muốn kết tủa tan được).

Quy luật này là cơ sở lý thuyết quan trọng làm cơ sở của lý thuyết tạo thành kết tủa. Nó có ý nghĩa trong phân tích là biết T của 1 chất ta có thể suy ra điều kiện để có kết tủa hay hòa tan tủa.

Thêm bất kỳ ion tạo thành hợp chất A_mB_n đều làm giảm độ tan, thêm các chất điện ly khác không có ion chung với hợp chất A_mB_n làm tăng độ tan.

1.2. Độ tan (S)

1.2.1. Độ tan trong nước nguyên chất

Để đặc trưng cho tính tan của kết tủa, ngoài T, người ta còn dùng độ tan S. Độ tan S và T liên quan mật thiết với nhau, biết T có thể tính được độ tan và ngược lại. Độ tan tính theo mol/l, g/l.

– Đối với chất điện ly ít tan dạng AB (cùng hoá trị), thí dụ AgCl, $BaSO_4$

$$AB \leftrightarrows A^+ + B^-$$

$$S_{AB} = [A^+] = [B^-] = \sqrt{T_{AB}}$$

$$T_{AB} = \left[A^+\right] \times \left[B^-\right]$$

Thí dụ: Tính độ tan của $BaSO_4$, biết $T_{BaSO_4} = 9,9 \times 10^{-11}$

$$S_{BaSO_4} = \sqrt{T_{BaSO_4}} = \sqrt{9,9 \times 10^{-11}} \approx 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

– Đối với chất điện ly ít tan dạng A_mB_n (không cùng hoá trị), thí dụ Ag_2CrO_4

$$A_mB_n \leftrightarrows mA^{n+} + nB^{m-}$$

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

Thí dụ: Tính độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ ở 20 – 25^{0}C trong nước nguyên chất, biết $T_{Ca_3(PO_4)_2} = 3,16 \times 10^{-33}$

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

$$S = \sqrt[3+2]{\frac{3,16 \times 10^{-33}}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{3,16 \times 10^{-33}}{108}} = 1,24 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

Tính độ tan của Ag_2CrO_4, biết $T_{Ag_2CrO_4} = 2 \times 10^{-12}$

$$Ag_2CrO_4 \leftrightarrows 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{2\times10^{-12}}{1^1\times2^2}} \times \sqrt[3]{\frac{2\times10^{-12}}{4}} = 0,79\times10^{-4}\ (mol/l)$$

1.2.2. Độ tan chất điện ly trong nước khi kể tới hệ số hoạt độ

Đối với chất điện ly dạng AB

$$T_{AB} = a_{A^+}\times a_{B^-} = \left[A^+\right]f_{A^+}\times\left[B^-\right]f_{B^-} = S^2\times f^2$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{T_{AB}}{f^2}} = \frac{1}{f}\sqrt{T_{AB}}$$

Thí dụ: Tính độ tan của $SrCrO_4$ bằng g/l ở 25^0C (tính tới hệ số hoạt độ).

Biết $T_{SrCrO_4} = 3,6\times10^{-5}, f_2 = 0,57$

$$S_{SrCrO_4} = \sqrt{T_{SrCrO_4}} = \sqrt{3,6\times10^{-5}} = 6\times10^{-3}\ (mol/l)$$

Đổi ra: $6.10^{-3} \times 203,61 = 1,22$ (g/l)

Khi kể tới hệ số hoạt độ

$$S_{SrCrO_4} = \frac{1}{0,57}\times\sqrt{3,6\times10^{-5}} \approx 1,05\times10^{-2}\ (M/l)$$

Đổi ra: $1,05.10^{-2}.203,61 = 2,14$ (g/l)

1.2.3. Độ tan của hydroxyd kim loại trong nước

Cách tính theo phương pháp hệ thống.

Để xác định độ tan của hydroxyd kim loại, ta xét hai cân bằng của phương trình.

Thí dụ, đối với hydroxyd kim loại hoá trị 2 (M^{2+}):

$$M(OH)_{2\,(rắn)} \leftrightarrows M^{2+} + 2OH^-$$

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Hệ thống này có thể viết:

$$[M^{2+}]\,[OH^-]^2 = T \qquad (9.1)$$

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_{H_2O} \qquad (9.2)$$

Phù hợp với điều kiện của cân bằng trung hòa điện tích:

$$2[M^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] \qquad (9.3)$$

Nếu như hydroxyd đủ tan, nồng độ ion H_3O^+ sẽ nhỏ và phương trình được rút gọn:

$$2[M^{2+}] \cong [OH^-]$$

Thay vào phương trình (9.1) và sau khi biến đổi sẽ là:

$$[M^{2+}] = (T/4)^{1/3} = S \qquad (9.4)$$

Mặt khác, khi độ tan của $M(OH)_2$ quá thấp, đại lượng $2[M^{2+}]$ trở nên nhỏ hơn $[H_3O^+]$ và phương trình (9.3) lúc đó là:

$$[H_3O^+] \cong [OH^-] = 1{,}00.\ 10^{-7}$$

Thế trở lại vào phương trình (9.1) và chuyển đổi các thành phần của phương trình:

$$[M^{2+}] = T/[OH^-]^2 = T / (1{,}00.10^{-14}) = S \qquad (9.5)$$

Thí dụ: Tính độ tan của $Fe(OH)_3$ trong nước:

Bước 1: Viết các phương trình phản ứng có trong hệ.

$$Fe(OH)_{3\,(rắn)} \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Bước 2: Xác định các nồng độ cân bằng là ẩn số

$$S = [Fe^{3+}]$$

Bước 3: Viết các hằng số cân bằng cho phản ứng ở bước 1

$$[Fe^{3+}]\,[OH^-]^3 = T = 2.\ 10^{-39}$$

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}00.\ 10^{-14}$$

Bước 4 và 5: Viết phương trình bảo toàn khối lượng và phương trình cân bằng điện tích

$$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

Bước 6: Xác định ẩn số và số phương trình độc lập đã có

Bước 7: Tìm cách giảm ẩn số để đưa hệ về một phương trình đơn giản

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

Bước 8: Giải phương trình ở bước 7 tìm ra nồng độ cân bằng của một ẩn số

$$[Fe^{3+}]\,(3[Fe^{3+}])^3 = 2.10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = [(2.10^{-39})/\ 27]^{1/4} = 9{,}27.10^{-11}$$

$$S = [Fe^{3+}] = 9{,}27.10^{-11}\ (mol/l)$$

Bước 9: Kiểm tra lại đáp số đã tìm, kiểm tra các giả thuyết ở bước 7.

Giả thiết rằng: $[OH^-] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times (9,27.10^{-11}) = 3.10^{-10}$

Từ đây có: $\left[H_3O^+\right] = \left(\dfrac{1,00.10^{-14}}{3.10^{-10}}\right) = 3.10^{-5}$

Không nên tính rằng $[H_3O^+]$ nhỏ hơn $3[Fe^{3+}]$ nhiều mà trong trường hợp này ta theo dõi hiện tượng ngược lại: $3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = [OH^-]$

Và phương trình trung hòa điện tích được viết như sau:

$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00.\ 10^{-7}$

Đặt $[OH^-]$ vào biểu thức tích số tan có: $\left[Fe^{3+}\right] = \dfrac{2.10^{-39}}{(1,00.10^{-7})^3} = 2.10^{-18}$ (mol/l)

$$3[Fe^{3+}] << [OH^-] \text{ hoặc } 3 \times 2.\ 10^{-18} << 10^{-17}$$

$S = 2.\ 10^{-18}$ (mol/l)

Giả thuyết $3[Fe^{3+}] << [H_3O^+]$ là đúng. Điều này khẳng định thêm rằng trong cách tính đầu khi giả thiết không đúng đã có sai số lớn.

Các thí dụ trên chứng minh rằng độ tan của các hydroxyd kim loại được tính tương tự như độ tan của các hợp chất mang tính kiềm yếu; các tính toán này có thể khẳng định để chọn 1 trong 2 kết quả gần đúng. Như vậy tồn tại khoảng giá trị tích số tan nên không lấy một kết quả ngay từ các giá trị gần đúng mà tiếp tục giải theo các phương trình (9.1), (9.2), (9.3) tương ứng với cả ba trường hợp thay đổi.

1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan chất điện ly ít tan

1.3.1. Ảnh hưởng của ion cùng tên lên độ tan của chất điện ly ít tan

Khi thêm dư thuốc thử kết tủa, độ tan của kết tủa giảm xuống và phụ thuộc vào lượng dư của ion thêm vào đồng dạng với một trong các ion tạo thành kết tủa.

Thí dụ:

– Tính độ tan của AgCl trong dung dịch NaCl 0,1M. Biết $T_{AgCl} = 1,7.10^{-10}$

$$\left[A^+\right] \times \left[B^-\right] = T_{AB} = 1,7 \times 10^{-10}$$

$$S = [A^+] = \frac{T_{AB}}{[B^-]_{dư}}$$

$$S_{AgCl} = \left[A^+\right] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ (mol / l)}$$

Trong nước nguyên chất

$$S_{AgCl} = \sqrt{1,7 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ (mol / l)}$$

Độ tan AgCl trong dung dịch NaCl 0,1M so với độ tan trong nước giảm đi $\frac{1,3 \times 10^{-5}}{1,7 \times 10^{-9}} = 7647$ lần.

Như vậy, thêm ion cùng tên gây ảnh hưởng lớn đến độ tan của chất điện ly ít tan và có khả năng làm cho sự kết tủa tướng rắn hoàn toàn hơn.

1.3.2. Ảnh hưởng của ion lạ (ion không cùng tên) lên độ tan của chất điện ly ít tan (hiệu ứng muối)

Nếu cho vào dung dịch bão hòa của một chất điện ly ít tan bất kỳ một muối nào đó không có ion chung với nó thì lực tương tác giữa các ion tăng lên, do đó hệ số hoạt độ giảm xuống dẫn đến T của chất ít tan tăng lên so với đại lượng T của chất điện ly này trong nước tinh khiết. Sự tăng T của chất điện ly trong dung dịch muối bão hòa ion lạ gây ra sự tăng độ tan của chất điện ly.

Tăng độ tan của chất điện ly ít tan khi có các muối tan khác (hiệu ứng muối) được gây ra do sự giảm hệ số hoạt độ gắn liền với sự tăng lực ion của dung dịch vì thêm các chất điện ly lạ vào.

Nói cách khác, không phải chỉ có các chất điện ly có ion chung mới ảnh hưởng đến độ tan của muối ít tan. Độ tan của một số muối ít tan tăng lên khi có các muối tan khác không có ion chung với chúng. Nồng độ muối không có ion chung với chất điện ly ít tan được thêm vào càng lớn thì độ tan của nó tăng lên càng nhiều, vì sức ion của dung dịch tăng lên, do đưa các ion khác vào, hiện tượng này được gọi là hiệu ứng muối. Sự thêm các chất điện ly khác nhau gây ảnh hưởng khác nhau đến độ tan của chất điện ly ít tan vì lực ion của dung dịch không những phụ thuộc vào nồng độ mà còn vào độ lớn điện tích của các ion.

Thí dụ: độ tan của $PbSO_4$ tăng lên khi có $NaNO_3$, độ tan của $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ tăng lên khi thêm KCl, $NaNO_3$, KNO_3 v.v... vào dung dịch.

Tính độ tan của $CaSO_4$ trong nước và trong dung dịch NaCl 0,1M, biết $T_{CaSO_4} = 6,26.10^{-5}$

Độ tan trong nước:

$$S_{CaSO_4} = \sqrt{6,26 \times 10^{-5}} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$$

Độ tan trong dung dịch NaCl 0,1M (I = 0,1; f_2 = 0,33)

$$S_{CaSO_4} = \frac{1}{0,33}\sqrt{6,26\times10^{-5}} = 2,4.10^{-2}$$

Do đó độ tan của $CaSO_4$ trong dung dịch NaCl 0,1M tăng lên so với độ tan trong nước gần 3 lần $\frac{2,4\times10^{-2}}{7,9\times10^{-3}} \approx 3$

1.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ ion hydro đến độ tan của hợp chất ít tan

Độ tan của kết tủa có ý nghĩa quan trọng trong phân tích định lượng, nó phụ thuộc vào nồng độ ion hydro trong dung dịch. Có hai trường hợp chủ yếu là anion của kết tủa là anion của một acid yếu và các hydroxyd của cation kim loại.

1.3.3.1. pH môi trường là acid

Ion hydro có ảnh hưởng lớn đến độ tan của các chất khác nhau. Trong môi trường acid, độ tan của chất ít tan càng lớn nếu T của nó càng lớn và $[H^+]$ càng lớn.

Thí dụ: so sánh $T_{BaC_2O_4} = 1,7 \times 10^{-7}$

$T_{SrC_2O_4} = 5,6 \times 10^{-8}$

$T_{CaC_2O_4} = 3,8 \times 10^{-9}$

$T_{BaC_2O_4} > T_{SrC_2O_4} > T_{CaC_2O_4}$, do đó trong môi trường acid, BaC_2O_4 tan tốt hơn, SrC_2O_4 tan kém hơn, CaC_2O_4 tan kém hơn cả. Độ tan của các muối này trong acid HCl lớn hơn trong CH_3COOH (phản ứng tìm Ca^{2+}: CaC_2O_4/ CH_3COOH ↓ trắng không tan).

Độ tan của chất điện ly đã cho trong nước càng lớn và acid tạo thành muối đó càng yếu thì độ tan của chất điện ly đó trong acid càng lớn (hằng số phân ly của acid có tham gia vào thành phần muối đã cho càng nhỏ).

Thí dụ: trong CH_3COOH, CaC_2O_4 không tan ($T = 3,8.10^{-9}$, $K_{1_{H_2C_2O_4}} = 5,9.10^{-2}$) còn $CaCO_3$ ($T = 1,7.10^{-8}$; $K_{1_{H_2CO_3}} = 4,13.10^{-7}$) tan.

1.3.3.2. Độ tan của kết tủa khi anion là anion của acid yếu

Muối acid yếu ít tan AB (S^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, F^-, CO_3^{2-})

– Trong dung dịch nước

$$\underset{\text{Kết tủa}}{AB} \leftrightarrows \underset{\text{Dung dịch}}{A^+ + B^-}$$

Nếu thêm acid mạnh vào dung dịch này thì anion B^- sẽ liên kết với H^+ tạo thành acid yếu HB. Khi đó cân bằng sẽ bị phá hủy và kết tủa sẽ bị tan vì $[A^+]\times[B^-] = T_{AB}$. Mỗi một anion B^- có trong dung dịch và liên kết thành phân tử HB tương ứng với cation A^+, do đó:

$$[A^+] = [HB] + [B^-]$$

Thay giá trị $[A^+]$ từ phương trình biểu diễn T_{AB} ta được:

$$\frac{T_{AB}}{[B^-]} = [HB] + [B^-]$$

Từ định luật tác đụng khối lượng rút ra $[HB] = \frac{[H^+]\times[B^-]}{K_{HB}}$

Do đó $T_{AB} = [B^-]^2\left[\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1\right]$

Nên $[B^-] = \sqrt{\frac{T_{AB}}{\left(\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1\right)}}$

$$\Rightarrow S_{AB} = \left[A^+\right] = \frac{T_{AB}}{[B^-]} = \sqrt{T_{AB}\times\left(\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1\right)}$$

Ở đây $[H^+] = C_{HB} - [HB]$ nghĩa là nồng độ ion H^+ bằng hiệu số giữa nồng độ chung của acid và phần không phân ly của nó.

Trong trường hợp riêng, khi $[H^+] = K_{HB}$

$$S_{AB} = \sqrt{2T_{AB}} = 1,41\sqrt{T_{AB}}$$

Ý nghĩa của phương trình

Độ tan của muối acid yếu ít tan (trong đó kể cả hydroxit và muối base) trong dung dịch nước của acid mạnh ở t^0 và áp suất cho trước tăng lên so với độ tan của nó trong nước tinh khiết. Hơn nữa độ tan này càng tăng khi T của chất điện ly ít tan, nồng độ ion hydro càng cao và hằng số phân ly của acid yếu tạo thành muối này càng nhỏ.

– Khi tính độ tan của muối ít tan trong acid kể tới hệ số hoạt độ người ta dùng công thức:

$$S_{AB} = \left[A^+\right] = f_1 \times \sqrt{T_{AB} \times \left[\left(\frac{H^+}{K_{HB}} \times f_1^2\right) + 1\right]}$$

Thí dụ: Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH = 4. Biết T của

$CaC_2O_4 = 1,8 \times 10^{-9}$; $H_2C_2O_4$ có $K_1 = 6,5 \times 10^{-2}$ và $K_2 = 6 \times 10^{-5}$.

Phương trình của phản ứng:

$$CaC_2O_4 \leftrightarrows Ca^{+2} + C_2O_4^{2-}$$

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \leftrightarrows HC_2O_4^- \quad (K_2)$$

$$HC_2O_4^- + H^+ \leftrightarrows H_2C_2O_4 \quad (K_1)$$

Ta tính: $\frac{H^+}{K_{HB}} + 1$ trước

Ở đây pH = 4 ⇒ $[H^+] = 10^{-4}$

Thay vào phương trình ta có:

$$\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1 = \left(\frac{H^+}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2K_1} + 1\right) = \frac{10^{-4}}{6 \times 10^{-5}} + \frac{10^{-8}}{6 \times 10^{-5} \times 6,5 \times 10^{-2}} + 1 =$$

$$= 1,66 + 0,002 + 1 = 2,66$$

$$S_{CaC_2O_4} = \sqrt{1,8 \times 10^{-9}.2,66} = 6,84.10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

Độ tan tăng nhưng không đáng kể so với độ tan trong nước nguyên chất

$$S = \sqrt{1,8 \times 10^{-9}} = 4,25 \times 10^{-5} \text{ (mol / l)}$$

Khi $[H^+] = 0,1$ M thì kết tủa CaC_2O_4 sẽ tan khá nhiều. Thật vậy, lúc đó:

$$\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1 = \frac{0,1}{6 \times 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{6 \times 10^{-5} \times 6,5 \times 10^{-2}} + 1 = 1,6 \times 10^3 + 2,5 \times 10^3 + 1 = 4,1 \times 10^3$$

$$S = \sqrt{1,8 \times 10^{-9} \times 4,1 \times 10^3} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ (mol / l)}$$

So với độ tan trong nước nguyên chất, độ tan tăng = $\frac{2,7 \times 10^{-3}}{4,25 \times 10^{-5}} = 63$ lần.

1.3.4. Ảnh hưởng của sự tạo phức

Độ tan của tủa có thể thay đổi khi có mặt các chất tạo thành phức với anion hay cation của tủa. Như vậy sự tạo phức ảnh hưởng đến độ tan của tủa. Nếu như biết hằng số bền của phức có thể tính được độ tan của tủa khi có tác nhân tạo phức.

1.3.4.1. Chất tạo phức là chất lạ

Thí dụ: Tính độ tan của AgBr trong dung dịch NH_3 0,1M:

Bước 1: Viết phương trình cân bằng

$$AgBr_{(rắn)} \leftrightarrows Ag^+ + Br^-$$

$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrows AgNH_3^+$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+$$

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

Bước 2: Xác định các nồng độ cân bằng là ẩn số

$$S_{AgBr} = [Ag^+] = [Br^-] = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Bước 3: Thay các hằng số cân bằng

$$[Ag^+][Br^-] = T = 5,2.\ 10^{-13} \quad (9.6)$$

$$\frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+][NH_3]} = K_1 = 2.10^3 \quad (9.7)$$

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[AgNH_3^+][NH_3]} = K_2 = 6,9.10^3 \quad (9.8)$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b = 1,76.10^{-5} \quad (9.9)$$

Bước 4: Viết phương trình cân bằng điện tích

$$[Br^-] = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \quad (9.10)$$

Bước 5: Thay nồng độ NH_3 = 0,1M, có thể viết:

$$0,10 = [NH_3] = [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [NH_4^+] \quad (9.11)$$

Ngoài ra, trong tác dụng của amoniac với nước trên mỗi một ion NH_4^+ sẽ được tạo một ion OH^-, như vậy:

$$[OH^-] \cong [NH_4^+] \quad (9.12)$$

Bước 6: Cân bằng điện tích

$$[NH_4^+] + [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] + [OH^-] \quad (9.13)$$

Bước 7: Loại bớt ẩn số; giả thiết:

– $[NH_4^+]$ nhỏ hơn nhiều các số hạng khác trong phương trình (9.11). Điều này thấy rõ từ phương trình phân ly K_b.

– Trong dung dịch NH_3 0,1M nồng độ lớn hơn nhiều $[Ag^+]$ nên $[Ag(NH_3)_2^+] >> [AgNH_3^+]$ và$[Ag^+]$.Từ các giả thiết trên có:

$$[Br^-] \cong [Ag(NH_3)_2^+] \quad (9.14)$$

$$[NH_3] \cong 0,10 - 2[Ag(NH_3)_2^+] \quad (9.15)$$

Bước 8: Tìm các giá trị gần đúng của ẩn số

$$[NH_3] = 0,10 - 2[Br^-] \quad (9.16)$$

$$\frac{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]}{\left[Ag^+\right]\left[NH_3\right]^2} = K_1.K_2 = 1,38.10^7 \quad (9.17)$$

Đặt vào phương trình cuối (9.16) và (9.14) có: $\frac{[Br^-]}{[Ag^+](0,1-2)[Br^-]^2} = 1,38.10^7$

Thay $[Ag^+]$ từ phương trình (9.6)

$$\frac{\left[Br^-\right]}{\left(5,2.10^{-13}\right)/\left[Br^-\right]\left(0,1-2\left[Br^-\right]\right)^2} = 1,38.10^7$$

hay là

$$\frac{\left[Br^-\right]^2}{\left(0,1-2\left[Br^-\right]\right)^2} = 7,2.10^{-6}$$

Giải phương trình bậc hai

$$[Br^-]^2 + 2,88.\ 10^{-6}[Br^-] - 7,2.10^{-6} = 0$$

Từ đây có:

$$[Br^-] = 2,7.\ 10^{-4}\ (mol/l)$$

$$S = 2,7.\ 10^{-4}\ AgBr\ (mol/l)$$

Bước 9: Kiểm tra lại thấy rằng các giả thuyết trên là đúng. So với độ tan trong nước nguyên chất, độ tan tăng 375 lần.

1.3.4.2. Chất tạo phức là ion cùng tên

Nhiều tủa có thể tác dụng với những ion có khả năng tạo phức tan.

Thí dụ: AgCl tạo phức clorid có thành phần $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ và $AgCl_4^{3-}$

$$AgCl\ (rắn) \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrows AgCl$$

$$AgCl + Cl^- \leftrightarrows AgCl_2^-$$

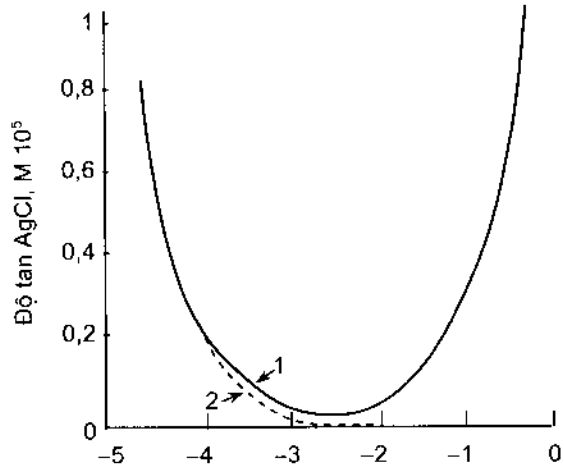
$$AgCl_2^- + Cl^- \leftrightarrows AgCl_3^{2-}$$

$$AgCl_3^{2-} + Cl^- \leftrightarrows AgCl_4^{3-}$$

Khi nồng độ các ion cùng tên tăng trong những phản ứng này làm tăng độ tan của tủa. Trên hình 9.1 khảo sát sự phụ thuộc độ tan tìm thấy qua thực nghiệm của AgCl theo logarit nồng độ KCl trong dung dịch. Khi nồng độ Cl^- nhỏ hơn 10^{-3}M giá trị độ tan tìm thấy qua thực nghiệm hầu như không khác so với tính toán theo tích số tan của AgCl.

Khi nồng độ Cl^- tăng cao, độ tan tính được tiến tới gần bằng 0, trong lúc này các đại lượng đo được tăng lên đột ngột.

Khi nồng độ KCl gần bằng 0,3M, độ tan của AgCl giống như ở trong nước nguyên chất, nếu trong dung dịch 1M, độ tan AgCl gần như gấp 8 lần lớn hơn đại lượng này.



Hình 9.1. **Độ tan của AgCl trong dung dịch KCl**

1. Đường cong tính theo tích số tan; 2. Đường cong qua thực nghiệm nhận được.

Không ít trường hợp sự tăng độ tan khi cho lượng thừa ion cùng tên, đặc biệt là trường hợp các hydroxyd lưỡng tính như $Al(OH)_3$ và $Zn(OH)_2$. Các chất này được tạo thành ở dạng tủa ít tan khi cho kiềm tác dụng với các ion tan trong dung dịch. Các hydroxyd này tan trong lượng thừa ion OH^- tạo thành phức hydroxo – nhôm – kẽm. Đối với nhôm phương trình có thể viết như sau:

$$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrows Al(OH)_{3\ rắn}$$

$$Al(OH)_{3\ rắn} + OH^- \leftrightarrows Al(OH)_4^-$$

Giống như trường hợp của AgCl, độ tan của $Al(OH)_3$ và $Zn(OH)_2$ sau khi đạt tối thiểu, sẽ tăng đột ngột khi nồng độ của ion cùng tên tăng. Nồng độ ion OH^- tương quan với độ tan tối thiểu, có thể tính toán khi biết hằng số cân bằng của phản ứng.

Thí dụ: Với nồng độ nào của OH^- thì độ tan của $Zn(OH)_2$ đạt tối thiểu? Hãy tính độ tan tối thiểu?

Phương trình cân bằng:

$$Zn(OH)_{2\ rắn} \leftrightarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

$$Zn(OH)_{2\ rắn} + 2OH^- \leftrightarrows Zn(OH)_4^{2-}$$

Biểu thị độ tan của $Zn(OH)_2$ là S, khi đó:

$$S = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \quad (9.18)$$

Hằng số cân bằng:

$$T = [Zn^{2+}]\,[OH^-]^2 = 1{,}2.\ 10^{-17} \quad (9.19)$$

$$K = \frac{\left[Zn(OH)_4^{2-}\right]}{\left[OH^-\right]^2} = 0{,}13 \quad (9.20)$$

Thay phương trình (9.19) và (9.20) vào phương trình (9.18)

$$S = \frac{T}{\left[OH^-\right]^2} + K\left[OH^-\right]^2 \quad (9.21)$$

Để có độ tan tối thiểu, ta lấy vi phân phương trình (9.21) và cân bằng đạo hàm theo $[OH^-]$ tiến tới 0

$$\frac{ds^3}{d\left[OH^-\right]} = -\frac{2T}{\left[OH^-\right]^3} + 2K\left[OH^-\right]$$

Nếu $$\frac{ds}{d\left[OH^-\right]} = 0$$

Thì $$\frac{2T}{\left[OH^-\right]^3} = 2K\left[OH^-\right]$$

$$\left[OH^-\right] = \left(\frac{2T}{2K}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{1{,}2\ .10^{-17}}{0{,}13}\right)^{\frac{1}{4}} = 9{,}8\ .10^{-5}$$

Độ tan tối thiểu S tính được khi thay nồng độ OH^- vào phương trình (9.21)

$$S_{\text{tối thiểu}} = \frac{1,2.10^{-17}}{\left(9,8.10^{-5}\right)^2} + 0,13\left(9,8.10^{-5}\right)^2 = 2,5.10^{-9}$$

$$\frac{d_s^3}{d\left[OH^-\right]} = -\frac{2T}{\left[OH^-\right]^3} + 2K\left[OH^-\right]$$

1.3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan

Tích số tan chỉ là hằng số ở một nhiệt độ nhất định. Nhiệt độ thay đổi thì độ tan cũng thay đổi. Sự thay đổi của độ tan theo nhiệt độ có liên quan tới hiệu ứng nhiệt khi hòa tan.

Đối với chất thu nhiệt, khi hòa tan, tức là nhiệt độ giảm khi tan, thì độ tan sẽ tăng cùng với nhiệt độ.

Ví dụ: PbI_2 tan rất nhiều khi đun nóng, khi làm nguội dung dịch mới đun nóng thì PbI_2 kết tinh lại, vảy nhỏ vàng sáng rất đặc trưng.

Độ tan AgCl ở 100^0C lớn gấp 25 lần độ tan của nó ở 10^0C.

Đối với chất tỏa nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ giảm khi nhiệt độ tăng.

Ví dụ: $CaSO_4.2H_2O$ có độ tan thay đổi rất ít khi nhiệt độ biến thiên 0^0C – 60^0C. Ở 60^0C phân tử $CaSO_4.2H_2O$ mất bớt nước kết tinh thành $CaSO_4.0,5H_2O$, $CaSO_4$ có độ tan giảm rõ rệt khi tăng nhiệt độ. Độ tan của nó ở 60^0C lớn gấp 3 lần độ tan ở 100^0C.

1.4. Ứng dụng trong phân tích

Cân bằng kết tủa hòa tan được ứng dụng nhiều trong phân tích định tính và định lượng.

1.4.1. Hòa tan kết tủa

Chất kết tủa $A_m B_n$ trong dung dịch: $\downarrow A_mB_n \leftrightarrows mA + nB$

Để hòa tan kết tủa này cần giảm nồng độ của A hoặc B hoặc cả hai ion để cân bằng chuyển dịch sang phải. Có nhiều cách làm giảm nồng độ A hoặc B:

– Dùng phản ứng hoá học tạo chất ít phân ly hoặc chất bay hơi.

– Nếu kết tủa có tích số tan quá nhỏ có thể dùng phản ứng oxy hoá – khử để làm giảm nhiều nồng độ ion A hoặc B.

– Có thể hòa tan bằng cách chuyển tủa khó tan thành tủa dễ tan. Ví dụ chuyển tủa $CaSO_4$ thành $CaCO_3$.

1.4.2. Kết tủa hoàn toàn

Muốn kết tủa hoàn toàn một chất từ dung dịch các kết tủa tách ra phải có độ tan đủ nhỏ. Vì vậy, cần phải tạo mọi điều kiện để giảm độ tan của kết tủa như:

– Cho thuốc thử dư để làm giảm độ tan nhưng lưu ý không cho dư quá nhiều và xem có sự tạo phức với ion cùng tên không.

– Chọn pH thích hợp.

– Tránh các phản ứng phụ của ion kết tủa trong dung dịch (phản ứng tạo phức, phản ứng oxy hoá, ...).

1.4.3. Kết tủa phân đoạn

Trong dung dịch nếu có nhiều chất (nồng độ gần bằng nhau) cùng tạo kết tủa khi ta thêm dần một thuốc thử vào. Chất nào có T nhỏ sẽ kết tủa trước, chất có T lớn hơn sẽ kết tủa sau. Đó là hiện tượng kết tủa phân đoạn.

Thí dụ: Trong dung dịch có ion Cl^- và I^- với nồng độ $\approx 10^{-2}$ mol/l. Thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào. Vì $T_{AgI} = 10^{-16}$ nhỏ hơn $T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$, nên tích số ion Ag^+ và I^- vượt T_{AgI} nên ta có tủa AgI trước. Khi kết tủa AgI tiếp tục tạo thành thì $[I^-]$ sẽ giảm dần, còn $[Ag^+]$ tăng dần và tủa AgCl bắt đầu xuất hiện lúc $[Ag^+][Cl^-] > T_{AgCl}$.

Vậy dung dịch bão hòa chưa có tủa AgCl khi $[Ag^+] = T_{AgCl}/[Cl^-] = 1,8 \times 10^{-8}$.

Ở thời điểm đó nồng độ $[I^-]$ trong dung dịch:

$$[I^-] = T_{AgI}/[Ag^+] = 1 \times 10^{-16}/1,8 \times 10^{-8} = 0,55 \times 10^{-8}$$

Như vậy, cho $AgNO_3$ vào dung dịch này kết tủa được hoàn toàn I^- dưới dạng AgI, ion Cl^- vẫn còn hòa tan. Đã tách được ion I^- khỏi hỗn hợp.

Nguyên tắc kết tủa phân đoạn là dùng một lượng thuốc thử thích hợp để vừa đủ kết tủa ion có T nhỏ hơn nhưng chưa đủ để kết tủa ion có T lớn hơn. Trong thực hành phân tích, ở một số trường hợp tách các ion dưới dạng kết tủa, ngoài yếu tố khác nhau về độ tan đủ lớn, người ta còn vận dụng thêm các yếu tố khác như pH, sự tạo phức... để quá trình tách được hoàn toàn.

2. ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

2.1. Nguyên tắc chung

Là phương pháp định lượng dựa trên việc dùng phản ứng kết tủa (tạo thành hợp chất ít tan) giữa thuốc thử và chất cần định lượng.

Phương pháp kết tủa cho phép ta định lượng các anion như Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-} v.v... và ngược lại định lượng các cation tạo thành tủa với các anion trên.

Thí dụ: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$.

2.2. Phân loại

Người ta phân loại phương pháp kết tủa như sau

– *Phương pháp bạc:* dựa trên việc dùng dung dịch chuẩn là $AgNO_3$, dựa trên khả năng tạo thành muối bạc.

– *Phương pháp thuỷ ngân I:* dựa trên việc dùng dung dịch chuẩn muối thuỷ ngân (I), tạo thành hợp chất thuỷ ngân I không tan như Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2I_2.

– *Phương pháp thuỷ ngân II:* dựa trên việc dùng dung dịch chuẩn muối thuỷ ngân (II) tạo thành hợp chất thuỷ ngân II kém phân ly: $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$...

Tuy nhiên các phương pháp thuỷ ngân (I), (II) có nhược điểm là muối thuỷ ngân rất độc nên ít sử dụng.

2.3. Yêu cầu đối với phản ứng trong phương pháp kết tủa

Không phải tất cả các phản ứng kết tủa đều có thể dùng để xác định định lượng. Các yêu cầu cơ bản đối với các phản ứng được dùng trong phương pháp kết tủa là:

– Phản ứng giữa chất cần xác định (A) và dung dịch chuẩn của thuốc thử B cần phải xảy ra với điều kiện tạo thành kết tủa có độ tan $S_{A_mB_m}$ tối thiểu, và trong mọi trường hợp không được vượt quá độ tan cho phép 10^{-5}mol/l. Phức tạo thành phải có hằng số không bền nhỏ nhất, hằng số này biểu thị mức độ bền của phức.

– Vì thêm các chất điện ly không có ion chung đối với kết tủa A_mB_n làm tăng độ tan của nó nên phản ứng cần tiến hành ở điều kiện khi chất lạ có mặt trong dung dịch phân tích không cản trở sự chuẩn độ chất cần xác định, phản ứng kết tủa kết thúc nhanh và thực tế đến tận cùng.

2.4. Phương pháp bạc

2.4.1. Đặc điểm của phương pháp

Phân tích chuẩn độ dựa trên việc dùng chất kết tủa là dung dịch chuẩn Ag^+ ($AgNO_3$).

$$Ag^+ + An^- \rightarrow AgAn\downarrow$$

Phương pháp bạc dùng chủ yếu để xác định ion halogenid và Ag^+.

2.4.2. Đường biểu diễn định lượng

Thí dụ: định lượng dung dịch NaCl 0,1 N bằng $AgNO_3$ 0,1N.

Trước khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch NaCl 0,1N phân ly hoàn toàn thành ion, nồng độ của Cl^- trong dung dịch bằng nồng độ chung của NaCl.

$[Cl^-]$ = C (nồng độ NaCl) 0,1N = 10^{-1}

$pCl = -lg[Cl^-] = -lg10^{-1} = 1$

$pK_a = -lgK$

$pH = -lg[H^+]$

pCl: chỉ số nồng độ giống như chỉ số phân ly acid.

– Khi thêm 90% $AgNO_3$ 0,1N thì còn 10% Cl^- không kết tủa

$$\left[Cl^-\right] = \frac{10}{100} \times 0,1 = 10^{-2}$$

$$pCl = 2$$

$$\left[Ag^+\right] = \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,7.10^{-8}$$

– Khi thêm 99% $AgNO_3$ 0,1N tương tự như vậy ta có:

$$[Cl^-] = 10^{-3}, \quad [Cl^-] = \frac{1}{100} \times 0,1 = 10^{-3}$$

$$pCl = 3$$

– Khi thêm 99,9% $AgNO_3$ tương tự như vậy ta có:

$$[Cl^-] = 10^{-4}, \quad [Cl^-] = \frac{0,1}{100} \times 0,1 = 10^{-4}$$

$$pCl = 4$$

Vì $[Ag^+][Cl^-] = T_{AgCl} = 1,7.10^{-10}$

$$pAg + pCl = 10 - lg1,7 = 9,77$$

$$pAg = 5,77$$

Bảng 9.1. **Chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl 0,1N bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1 (không kể sự pha loãng)**

Dung dịch $AgNO_3$ thêm vào (%)	NaCl còn lại (%)	$[Cl^-]$	pCl	$[Ag^+]$	pAg
0	100	10^{-1}	1	–	–
50	50	$5.\ 10^{-2}$	1,3	$3,4.\ 10^{-8}$	8,47
90	10	10^{-2}	2	$1,7.\ 10^{-8}$	7,77
99	1	10^{-3}	3	$1,7.\ 10^{-7}$	6,77
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7.\ 10^{-6}$	5,77
100*	0	$1,303.\ 10^{-5}$	4,885	$1,303.\ 10^{-5}$	4,885
100,1	0,1 $AgNO_3$(dư)	$1,7.\ 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4
101	1 $AgNO_3$(dư)	$1,7.\ 10^{-7}$	6,77	10^{-3}	3
110	10 $AgNO_3$(dư)	$1,7.\ 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2
* Điểm tương đương					

➢ Khi thêm 100% $AgNO_3$ 0,1N, ở điểm tương đương ta có dung dịch bão hòa AgCl, $[Cl^-] = [Ag^+]$, do đó:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{1,7.10^{-10}} = 1,3.10^{-5}$$

$$pCl = pAg = 5 - \lg 1,3 = 4,885$$

➢ Khi cho thừa 0,1% $AgNO_3$ 0,1N

$$[Ag^+] = 10^{-4}$$

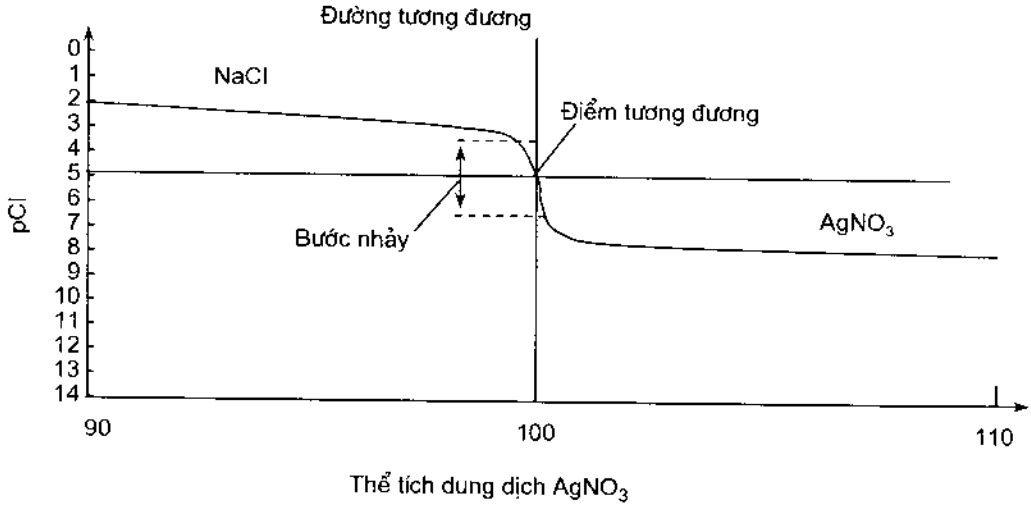
$$pAg = 4,\ [Cl^-] = 1,7.\ 10^{-6}\ (mol/l),\ pCl = 5,77$$

$$\left[Ag^+\right] = \frac{0,1}{100} \times 0,1 = 10^{-4}$$

– Khi thừa 1% $AgNO_3$ 0,1N

$$[Ag^+] = 10^{-3} \rightarrow pAg = 3\ [Cl^-] = 1,7.\ 10^{-7} \rightarrow pCl = 6,77$$

Đường biểu diễn



Hình 9.2. **Đường cong chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1N bằng dung dịch AgCl 0,1N**

Nhận xét

Đường biểu diễn có dạng chung giống các đường biểu diễn định lượng khác, gần điểm tương đương có bước nhảy pCl = 4–5,77, pAg = 5,77–4.

Trị số bước nhảy phụ thuộc vào nồng độ dung dịch cần chuẩn độ và dung dịch chuẩn. Nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài (Nếu nồng độ 1N bước nhảy bắt đầu pCl = 3 và kết thúc pCl =6,77 dài hơn bước nhảy ở nồng độ 0,1N).

Bước nhảy còn phụ thuộc vào tích số tan của tủa. Tích số tan càng nhỏ bước nhảy càng dài và ngược lại. Trong phương pháp kết tủa dùng những phản ứng kết tủa $T \leq 10^{-10}$.

Cách chọn chỉ thị màu tương tự các phương pháp trên chỉ thị có sự biến đổi màu ở trong bước nhảy.

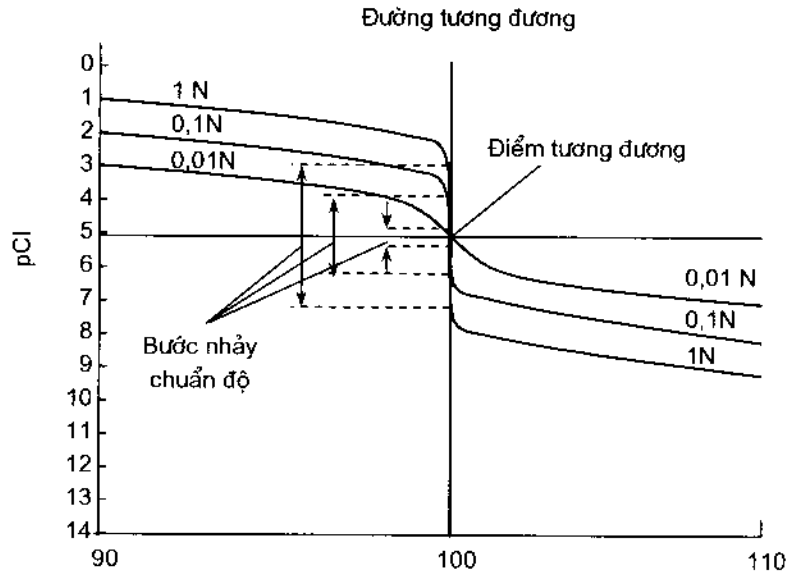
2.4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến đường cong chuẩn độ

– Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch cần chuẩn độ và dung dịch chuẩn

Để so sánh, trong bảng 9.2 trình bày các số liệu thể hiện sự thay đổi của pCl khi chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl với nồng độ 1N, 0,1N, 0,01N bằng các dung dịch $AgNO_3$ với nồng độ tương tự. Các dữ liệu này được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 9.3.

Bảng 9.2. **Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch cần chuẩn độ và dung dịch chuẩn đến sự thay đổi của pCl khi chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl bằng dung dịch $AgNO_3$**

Dung dịch $AgNO_3$ thêm vào (ml)	Nồng độ NaCl hay $AgNO_3$ (%)	pCl		
		1N	0,1N	0,01N
Trước điểm tương đương				
0	100	0	10	2
50	50	0,3	1,3	2,3
90	10	1	2	3
99	1	2	3	4
99,9	0,1	3	4	4,73
Tại điểm tương đương				
100	0	4,885	4,885	4,885
Sau điểm tương đương				
100,1	0,1 $AgNO_3$ (dư)	6,77	5,77	5,04
101	1 $AgNO_3$ (dư)	7,77	6,77	5,77
110	10 $AgNO_3$ (dư)	8,77	7,77	6,77



Hình 9.3. **Ảnh hưởng nồng độ của dung dịch chuẩn độ (NaCl) và dung dịch chuẩn ($AgNO_3$) đối với sự thay đổi pCl**

Phân tích đường cong chuẩn độ và các số liệu ở bảng 9.2 có thể kết luận rằng nồng độ dung dịch cần chuẩn độ và dung dịch chuẩn càng lớn thì bước nhảy chuẩn độ càng lớn. Ở nồng độ 1N, bước nhảy từ 3 – 6,77, với nồng độ 0,1N bước nhảy ngắn hơn từ 4 – 5,77 trong khi với nồng độ loãng 0,01N, bước nhảy không có sự cách biệt 4,73 – 5,04.

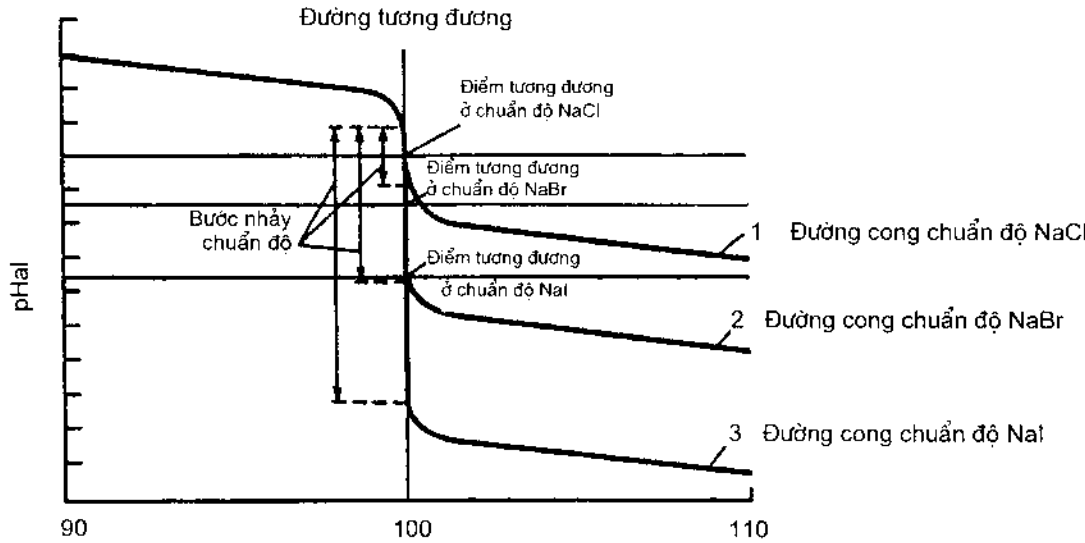
Tuy nhiên cần chú ý rằng, khi chuẩn dung dịch 0,1N bước nhảy đủ lớn, vì vậy không nên chuẩn độ các dung dịch với nồng độ lớn hơn 0,1N. Sai số chuẩn độ do việc đo không chính xác khi dùng các dung dịch có nồng độ lớn đặc biệt tăng lên rất nhiều so với khi chuẩn độ các dung dịch có nồng độ nhỏ.

– Ảnh hưởng của độ tan chất kết tủa

Các hợp chất tạo thành trong quá trình chuẩn độ theo phương pháp kết tủa là các chất ít tan. Tuy nhiên sai số gây ra do độ tan của chúng có thể làm sai lệch kết quả phân tích, vì vậy không thể bỏ qua độ tan được. Ảnh hưởng của độ tan chất kết tủa tách ra đến bước nhảy chuẩn độ được đưa ra ở bảng 9.3. Trên cơ sở các số liệu của bảng 9.3 người ta xây dựng đường cong chuẩn độ.

Bảng 9.3. **Ảnh hưởng của độ tan chất kết tủa tách ra đến bước nhảy chuẩn độ khi chuẩn 100ml dung dịch 0,1 N bằng $AgNO_3$**

Dung dịch $AgNO_3$ thêm vào (ml)	Nồng độ NaHal hay $AgNO_3$ (%)	pHal khi chuẩn độ		
		NaCl (T_{AgCl} = 1,7. 10^{-10})	NaBr (T_{AgBr} = 3,3. 10^{-13})	NaI (T_{AgI} = 8,5. 10^{-17})
Trước điểm tương đương				
0	100	1	1	1
50	50	1,3	1,3	1,3
90	10	2	2	2
99	1	3	3	3
99,9	0,1	4	4	4
Tại điểm tương đương				
100	0	4,885	6,211	8,035
Sau điểm tương đương				
100,1	0,1 $AgNO_3$ (dư)	5,77	8,42	12,07
101	1 $AgNO_3$ (dư)	6,77	9,42	13,07
110	10 $AgNO_3$ (dư)	7,77	10,42	14,07



Hình 9.4. **Ảnh hưởng giá trị độ tan của chất kết tủa tách ra đến bước nhảy chuẩn độ**

Phân tích đường cong chuẩn độ và các số liệu ở bảng 9.3, có thể kết luận rằng độ tan của hợp chất kết tủa càng nhỏ thì bước nhảy chuẩn độ càng lớn. Khi chuẩn độ dung dịch NaHal 0,1N bước nhảy chuẩn độ là: NaCl bước nhảy (4–5,77), NaBr (4–8,42); NaI (4–12,07). Bước nhảy chuẩn độ trong tất cả các trường hợp này là đủ lớn.

2.4.4. Hiện tượng hấp phụ khi chuẩn độ theo phương pháp bạc

– Keo và tính chất hấp phụ của dung dịch keo

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 ba trạng thái này.

Dung dịch keo có tính chất:

– Nó là một hệ không đồng nhất (khác với dung dịch thật là một hệ đồng nhất). Dung dịch keo có tính chất điện ly do sự xuất hiện điện tích trên bề mặt phân chia – sự tạo thành lớp điện kép của ion và gắn liền với chúng là tính chất hấp phụ.

– Các hạt của dung dịch keo mang điện tích dương hoặc âm. Sự tích điện của các hạt keo do hấp phụ các anion (tích điện âm) hay cation (tích điện dương) trên bề mặt của nó. Thí dụ: các halogenid bạc hấp phụ Ag^+ hay ion Hal như khi cho

$AgNO_3$ vào dung dịch NaCl, kết tủa AgCl tạo thành ở trong môi trường dư NaCl nên tủa này sẽ hấp phụ ưu tiên ion Cl^- trong dung dịch. Kết tủa tạo ra các hạt mang điện tích âm. Như vậy điện tích của hạt keo được xác định bằng điện tích của các ion bị hấp phụ trên bề mặt của nó và phụ thuộc vào điều kiện tạo thành keo. Các hạt keo bao gồm các phân tử và ion liên kết với chúng và các ion trái dấu trong dung dịch tạo thành mixen. Mixen tạo thành từ các nhân không tan trong môi trường đó và bao bọc bằng lớp điện kép các ion. Một lớp ion được gọi là lớp hấp phụ nằm trên bề mặt của nhân làm cho nó tích điện. Trong thành phần lớp hấp phụ có một phần ion trái dấu mà phần chính của nó tạo thành lớp thứ hai. Mixen trung hòa điện (tổng điện tích bằng không).

– Sự đông tụ keo

Các hạt keo tích điện có thể biến thành các hạt lớn bằng cách đặc biệt. Quá trình kết hợp các hạt keo thành các hạt lớn hơn gọi là sự đông tụ keo. Sự đông tụ keo có thể xảy ra bằng sự tăng nhiệt độ, tác dụng của ánh sáng, dòng điện cao tần, siêu âm, lắc, trộn, khuấy dung dịch...

– Sự pepti hoá

Pepti hoá là quá trình chuyển dung dịch keo đã đông tụ trở về trạng thái phân tán ban đầu, ngược với sự đông tụ, nghĩa là lúc đó kết tủa chuyển thành keo. Hiện tượng này thường xảy ra khi người ta rửa tủa keo đông tụ bằng nước. Do giảm nồng độ chất làm đông tụ, rửa kết tủa không chỉ loại chất bẩn mà còn loại cả chất điện ly tạo nên sự đông tụ keo. Các hạt keo trở lại tích điện, đẩy nhau phân tán trong dung dịch, chuyển nó thành hệ keo. Như vậy rửa tủa để làm giảm tạp chất, nhưng đồng thời có thể mất một phần kết tủa.

Để ngăn ngừa hiện tượng này người ta không rửa kết tủa bằng nước. mà thường rửa tủa bằng dung dịch các chất điện ly bay hơi, các chất này có thể được loại khỏi kết tủa bằng sấy khô. Thí dụ rửa tủa AgCl bằng dung dịch HNO_3 loãng, khi sấy khô ở 110^0C acid này bay hơi hết.

– Sự hình thành dung dịch keo của bạc halogenid

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 $(AgCl)_m$, bạc halogenid rất dễ tạo dung dịch keo, nếu lượng $AgNO_3$ cho vào tương đương với lượng NaCl trong dung dịch ta sẽ có tủa tinh thể. Khi trong dung dịch có dư ion Cl^-, nghĩa là trước điểm tương đương khi chuẩn độ halogenid bằng bạc, hoặc khi dư ion Ag^+ nghĩa là trước điểm tương đương khi chuẩn độ ion bạc bằng halogenid thì các vi tinh thể ban đầu sẽ hấp phụ ưu

tiên chúng tạo ra lớp ion hấp phụ mang điện tích (điện tích âm trong trường hợp dư Cl^-, hoặc mang điện tích dương trong trường hợp dư ion bạc), 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, còn gọi lớp thứ cấp, lớp thứ cấp kết hợp với nhân mixen (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 mixen hình thành tiểu phân keo. Các tiểu phân keo, vì vậy mang điện tích cùng dấu nên đẩy nhau, ngăn cản sự kết hợp của các tiểu phân keo thành hạt lớn.

Muốn các tiểu phân keo đông tụ cần làm mất điện tích của lớp sơ cấp.

Sơ đồ tiểu phân keo cho 2 trường hợp:

– Khi có dư ion Cl^-

$[(AgCl)_m \quad nCl^- \quad (n-x)Na^+]^{x-}.xNa^+$

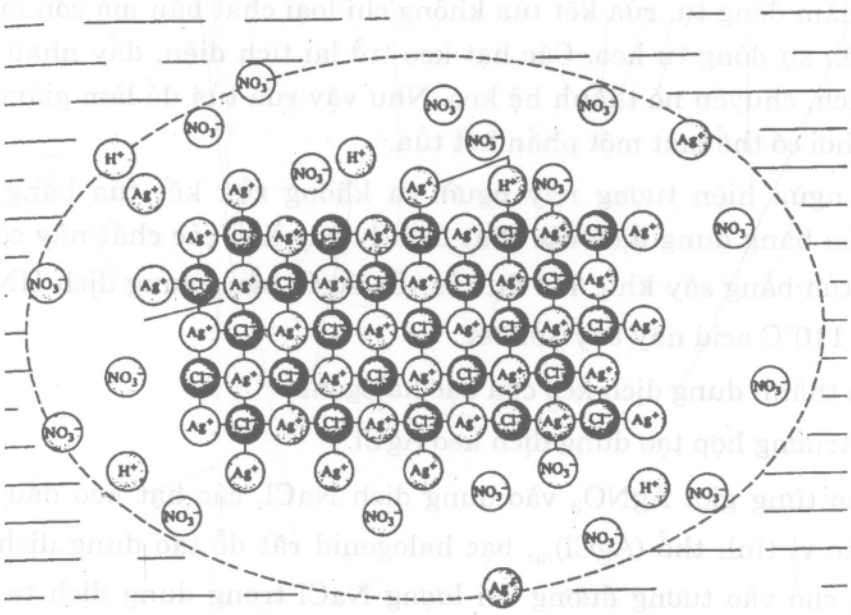
nhân (mixen) lớp sơ cấp lớp thứ cấp

– Khi có dư ion Ag^+

$[(AgCl)_m \quad nAg^+ \quad (n-x)NO_3^-]^{x+}.xNO_3^-$

nhân (mixen) lớp sơ cấp lớp thứ cấp

tiểu phân keo mang điện tích



Hình 9.6. **Cấu tạo hạt keo AgCl trong dung dịch $AgNO_3$**

Trên bề mặt của các hạt keo mang điện tích hấp phụ các ion tạo kết tủa ít tan nhất với các ion trong thành phần các hạt đó. Ngoài ra, chúng hấp phụ các ion có

nồng độ cao. Thí dụ: Khi kết tủa AgI có thể xảy ra cộng kết Br^-, Cl^-, SCN^- và các ion khác. Khi chuẩn độ halogenid không có tạp chất lạ, kết tủa hấp phụ các ion Hal^- có trong dung dịch, các hạt $AgHal^-$ tích điện âm. Trong trường hợp nào thì kết tủa chuẩn độ cũng sai lệch. Vì vậy cần phải tuân theo đúng điều kiện kết tủa trong các phương pháp xác định các chất.

2.4.5. Các cách xác định điểm kết thúc trong phương pháp bạc

Chất chỉ thị được dùng trong phương pháp bạc cần không đổi màu cho đến khi toàn bộ ion cần xác định chuyển thành kết tủa (chuyển thành kết tủa của dung dịch cần xác định với dung dịch chuẩn trước), chất chỉ thị tạo với ion của dung dịch cần chuẩn độ kết tủa mang màu, có độ tan lớn hơn độ tan chất kết tủa chính, chất chỉ thị cần đủ nhạy đối với lượng dư nhỏ $AgNO_3$.

Người ta dùng chất chỉ thị cũng như không dùng chất chỉ thị (so sánh độ đục v.v...) Ta chỉ nghiên cứu các phương pháp dùng chỉ thị. Có 3 phương pháp:

2.4.5.1. Phương pháp Mohr – dùng K_2CrO_4 làm chỉ thị

– Nguyên tắc

Phương pháp này dựa trên phản ứng giữa Ag^+ và Cl^- với chỉ thị K_2CrO_4, ở điểm tương đương K_2CrO_4 tác dụng với lượng Ag^+ dư tạo tủa đỏ gạch.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \quad (9.22)$$

$$2Ag^+ + CrO_4^- \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \quad (9.23).$$

Đỏ gạch

Chỉ thị dùng là ion cromat CrO_4^{2-}, nó tạo tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4 có độ tan lớn hơn AgHal.

$$S_{Ag_2Cr_4} = 7{,}9.\ 10^{-5}\,M,\ S_{AgCl} = 1{,}3.\ 10^{-5}\,M,\ S_{AgBr} = 5{,}7.\ 10^{-7}\,M$$

Khi chưa tới điểm tương đương Ag_2CrO_4 chưa tạo thành khi chưa có lượng dư ion halogenid nên điều kiện cần thiết của phép định lượng này là Ag^+ phải kết tủa hoàn toàn với Cl^- dưới dạng AgCl trước khi tủa đỏ Ag_2CrO_4 được tạo thành. Do đó nồng độ của chỉ thị phải bằng bao nhiêu để sai số chỉ thị không quá ± 0,1% (điểm kết thúc nằm trong phạm vi bước nhảy). Trong khoảng sai số chuẩn độ ± 0,1% nồng độ CrO_4^{2-} có thể thay đổi từ 0,35 M – $1{,}1.10^{-4}$M.(Khi C^0_{Cl} = 0,1 M).

Ở sai số chuẩn độ – 0,1 % $[Cl^-] = 1{,}0.10^{-4}$ M, suy ra

$[Ag^+] = T_{AgCl} / [Cl^-] = 1{,}7.\ 10^{-6}$ từ đây có:

$$[CrO_4^{2-}] = T_{Ag_2Cr_4}/[Ag^+]^2 = 0,35\ M$$

Ở sai số chuẩn độ + 0,1%$[Ag^+] = 1,0.10^{-4}$ M, suy ra $[CrO_4^{2-}] = 1,1.10^{-4}$ M

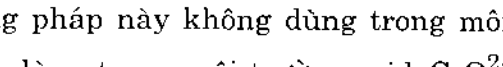
Thực tế nồng độ CrO_4^{2-} bằng 0,01 – 0,005 M.

Theo lý thuyết, Ag_2CrO_4 chỉ tạo thành ở điểm tương đương khi chỉ thị có nồng độ từ 0,35 M – $1,1.10^{-4}$M. Thực tế ta thường dùng chỉ thị với nồng độ từ 0,01 – 0,005 M vì nếu đặc hơn thì dung dịch có màu vàng đậm của chỉ thị, khó nhận thấy sự chuyển màu, nếu loãng hơn thì khối lượng của tủa Ag_2CrO_4 tạo thành quá ít mắt ta ít nhận thấy.

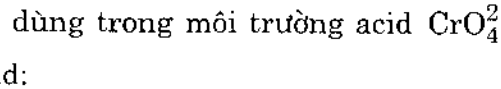
– Điều kiện của phương pháp

+ Phương pháp này dùng trong môi trường pH = 6,5–10 (không nhỏ hơn 6,5 và không quá 10), khi có mặt của muối amoni pH = 6,5 –7,2.

+ Phương pháp này không dùng trong môi trường acid và trong môi trường kiềm, vì nếu dùng trong môi trường acid $CrO_4^{2-} \rightarrow CrO_7^{2-}$ tạo với Ag^+ kết tủa đỏ tan trong acid:

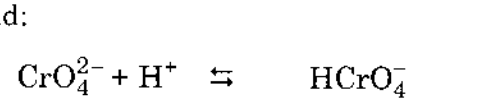


$$CrO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrows HCrO_4^-$$

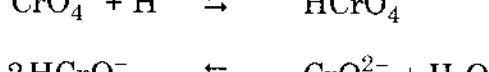


$$2\,HCrO_4^- \leftrightarrows CrO_7^{2-} + H_2O$$

+ Trong dung dịch kiềm mạnh tạo thành oxyt và hydroxyd bạc.



$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH\downarrow$$



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

+ Phương pháp này chỉ được dùng để xác định các Cl^- và Br^- mà không được dùng để xác định I^- và SCN^- vì khó nhận xét lúc kết thúc phản ứng do hiện tượng hấp phụ và tạo thành các hệ keo.

+ Không thể chuẩn độ dung dịch có màu theo phương pháp Mohr vì màu của dung dịch che màu của Ag_2CrO_4 ở điểm tương đương.

2.4.5.2. Phương pháp Volhard – Phương pháp dùng phèn sắt amoni làm chỉ thị

Định lượng Br^-, Cl^- theo phương pháp Volhard dựa vào kỹ thuật chuẩn độ ngược.

Nguyên tắc: Dùng một lượng dư $AgNO_3$ ở môi trường acid nitric để kết tủa hoàn toàn bạc halogenid. Định lượng Ag^+ (dư) bằng dung dịch chuẩn NH_4SCN.

Thí dụ: Ag^+(dư) + $Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$

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

$3SCN^- + Fe^{3+} \leftrightarrows Fe(SCN)_3$ (đỏ thẫm)

Phèn sắt amoni: $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$

Dùng dung dịch chuẩn: NH_4SCN để xác định Ag^+. $AgNO_3$, NH_4SCN để xác định các halogenid và các ion khác.

Căn cứ vào các trị số pSCN tại đầu và cuối các bước nhảy của đường biểu diễn định lượng ta có thể tính được khoảng nồng độ Fe^{3+} cần thiết để màu xuất hiện ở đúng điểm tương đương và sai số chỉ thị không quá ± 0,1%.

$$T_{AgSCN} = 1,1.10^{-12} \text{ ở điểm tương đương } [SCN^-] = 10^{-6}$$

Theo lý thuyết người ta cho rằng màu của $Fe(SCN)^{2+}$ tạo thành ở nồng độ $6,4.\ 10^{-6}$ M. Hãy tính nồng độ Fe^{3+} là bao nhiêu để phức màu đỏ tạo thành.

Để sai số chuẩn độ bằng không, màu của $Fe(SCN)^{2+}$ cần xuất hiện khi nồng độ Ag^+ còn lại trong dung dịch bằng tổng nồng độ SCN^-

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}] = [SCN^-] + 6,4.\ 10^{-6}$$

hay $T_{AgSCN} / [SCN^-] = 1,1.\ 10^{-12} / [SCN^-] = [SCN^-] + 6,4.\ 10^{-6}$

Sau khi biến đổi

$$[SCN^-]^2 + 6,4.\ 10^{-6}\ [SCN^-] + 1,1.\ 10^{-12} = 0$$

$$[SCN^-] = 1,7.\ 10^{-7}$$

Hằng số bền $Fe(SCN)^{2+}$ bằng:

$$K = 1,4.\ 10^2 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

Thay vào biểu thức đối với hằng số bền nồng độ $[SCN^-]$ tạo lượng $Fe(SCN)^{2+}$ mà bằng mắt thường có thể phát hiện được.

$$1,4.\ 10^2 = \frac{6,4.10^{-6}}{[Fe^{3+}].1,7.10^{-7}}$$

$$[Fe^{3+}] = 0,27 \text{ M}$$

Chuẩn độ theo phương pháp Volhar nồng độ này không bắt buộc. Nồng độ Fe^{3+} có thể dao động trong khoảng 0,002 – 1,6 M, sai số lý thuyết không hơn 0,1 %. Trong thực tế 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 dùng nồng độ Fe^{3+} khoảng 0,01 M.

– Điều kiện của phương pháp

+ Môi trường phải acid mạnh (dùng HNO_3 đậm đặc) để tránh sự thuỷ phân của Fe^{3+}, tránh tủa Ag_2O và làm giảm hiện tượng hấp phụ.

+ Có thể định lượng các halogenid trong môi trường acid mạnh vì không thể chuẩn độ các halogenid trong môi trường trên bằng phương pháp Mohr hay phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ.

+ Người ta dùng phương pháp này để định lượng Cl^-, I^-, Br^-, SCN^- và Ag^+. Nhưng nếu định lượng Cl^- theo Volhard, một khó khăn thường xảy ra khi định lượng bạc còn lại.

Theo phương trình phản ứng

$$Ag^+(\text{dư}) + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

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

Ở thời điểm khi lượng dư Ag^+ được chuẩn lại bằng SCN^-, các ion SCN^- dư sẽ phản ứng với AgCl

$$AgCl + SCN^- \leftrightarrows AgSCN\downarrow + Cl^- \qquad (9.24)$$

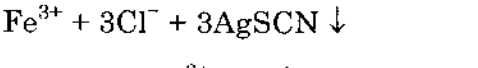
Vì AgSCN ($T_{AgSCN} = 10^{-12}$) ít tan hơn AgCl ($T_{AgCl} = 1,7 \times 10^{-10}$) nên cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải.

Phản ứng đạt tới cân bằng khi tỷ số

$$\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{T_{AgCl}}{T_{AgSCN}} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{10^{-12}} = 170$$

Nghĩa là cân bằng được thiết lập khi $[SCN^-] < [Cl^-]$ 170 lần.

Nói một cách khác, một lượng thừa SCN đã tham gia phản ứng trao đổi với AgCl. Vì vậy rất khó nhận ra điểm cuối chuẩn độ, vì màu hồng xuất hiện do tạo thành $Fe(SCN)_3$ nhanh chóng mất đi do phản ứng trao đổi



$$Fe(SCN)_3 + 3AgCl \leftrightarrows Fe^{3+} + 3Cl^- + 3AgSCN\downarrow$$

Muốn có màu đỏ bền của phức sunfocyanid với Fe^{3+} ta cần phải tiếp tục cho SCN^- nữa và sẽ mắc sai số. Để tránh hiện tượng này người ta dùng nhiều biện pháp khác nhau như: thêm một lớp ete, benzen hay bất kỳ dung môi hữu cơ khác vào hỗn hợp dung dịch nước AgCl, AgCl đóng vón lại ở mặt phân cách của nước và dung môi hữu cơ và không tác dụng với SCN^-. Hoặc đựng dung dịch Cl^- trong bình

đựng nước thêm một lượng thừa $AgNO_3$ chính xác, thêm HNO_3 đậm đặc, thêm nước cất tới vạch chuẩn. Lọc dung dịch và lấy một phần dung dịch định lượng bằng SCN^-, như vậy AgCl đã bị loại khỏi dung dịch không trở ngại cho quá trình định lượng.

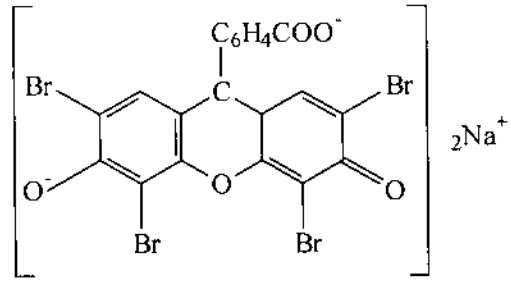
2.4.5.3. Phương pháp Fajans – Phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ

Phương pháp này dựa trên tính chất của chất kết tủa hấp phụ một số chất màu và làm cho các chất màu này thay đổi màu.

Đây là phương pháp trực tiếp, có thể định lượng Cl^-, Br^-, hay I^- bằng dung dịch $AgNO_3$ và dùng chất màu eosin hoặc fluorescein làm chỉ thị. Cơ chế như sau:

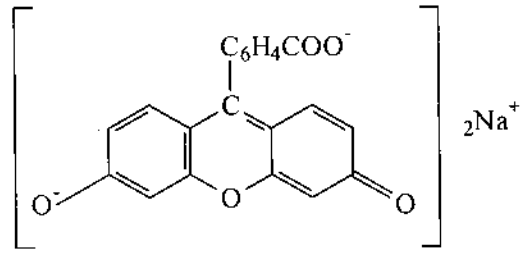
Eosin là một acid hữu cơ yếu, phân ly trong dung dịch KI làm cho dung dịch có màu hồng.

Eosin là Tetrabromfluorescein:



Eosin (muối dinatri màu đỏ)

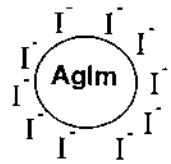
Fluorescein



Muối dinatri màu đỏ

$$HE \leftrightarrows H^+ + E^-$$

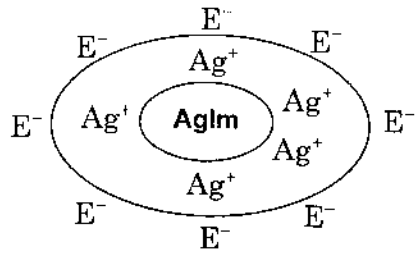
Khi chưa đạt đến điểm tương đương các tiểu phân keo của tủa AgI tạo thành trong phản ứng sẽ hấp phụ các ion I^- có thừa trong dung dịch, các tiểu phân đều mang điện tích âm nên không hấp phụ các ion Eosinat (E^-).



Vàng nhạt

$$mAgI + nI^- \rightarrow [AgI]_m nI^-$$

Khi đạt đến điểm tương đương, khi dư một lượng rất nhỏ $AgNO_3$, kết tủa AgI hấp phụ các ion Ag^+ dư và mang điện tích dương do đó hấp phụ mạnh các anion E^- mang màu. Khi đó kết tủa chuyển màu từ hồng sang đỏ tím:



Đỏ tím

$$mAgI + nAg^+ \rightarrow [AgI]_m nAg^+$$

Những chỉ thị này không làm đổi màu của dung dịch mà chỉ đổi màu trên bề mặt keo mang điện tích dương.

– Điều kiện của phương pháp:

pH của dung dịch ảnh hưởng đến chuẩn độ bởi vì chỉ thị hấp phụ là các acid yếu. Dạng hoạt động của chỉ thị là ion liên hợp của chất màu. Vì vậy pH chuẩn độ có liên quan đến hằng số phân ly của chỉ thị.

Điều kiện cần thiết để sử dụng chỉ thị hấp phụ đó là khả năng của nó như ion trái dấu nhưng không thế vào ion hấp phụ đầu tiên của tủa. Anion điện tích 1 cản trở nhau trên trên bề mặt AgHal theo thứ tự, tương quan với sự phân cực hay với khả năng ái nhân của các anion. Ở pH = 7 thứ tự thay thế: $I^- > CN^- > SCN^- > Br^-$ > anion Eosin > Cl^- > anion diclofluorescein > CH_3COO^- > anion fluorescein > NO_3^-, ClO_4^-.

Như vậy ở pH = 7 anion sẽ là chỉ thị, nếu như nó đứng ở trong dãy này bên phải của ion chuẩn độ. Trong khi chuẩn độ chú ý tránh nồng độ lớn chất điện ly, nó có thể tương tác với chất màu.

Định lượng Br^-, I^- với chỉ thị eosin môi trường acid pH ≤ 2. Ta không định lượng Cl^- với chỉ thị eosin vì anion eosinat bị tủa AgI hấp phụ rất sớm, tủa bị đỏ trước điểm tương đương. Trong trường hợp này dùng chỉ thị là Fluorescein màu biến đổi từ vàng xanh sang đỏ ở môi trường pH = 7 –10.

2.5. Sai số chỉ thị

Như bất kỳ chuẩn độ nào, có thể có sai số ngẫu nhiên và sai số hệ thống. Sai số ngẫu nhiên có liên quan đến độ dốc của đường cong chuẩn độ. Độ lệch chuẩn của giá trị thể tích ở điểm tương đương càng nhỏ, độ dốc càng lớn. Như vậy độ lệch chuẩn của giá trị thể tích càng nhỏ bao nhiêu, nồng độ của ion chuẩn độ càng lớn và độ tan của tủa tạo thành càng nhỏ.

Sai số hệ thống liên quan tới sự không trùng nhau của điểm tương đương và điểm kết thúc. Nếu như tạo thành hỗn hợp ít tan loại AB thì tại thời điểm chưa đạt tới điểm tương đương f<1 gây sai số âm, khi qua điểm tương đương f>1 gây ra sai số dương.

Ở điểm kết thúc, nồng độ của ion (như halogenid) $[Hal]_{ĐKT}$ bằng tổng nồng độ ion chưa chuẩn độ (hoặc đã chuẩn độ) nghĩa là Co (1 – f) hay Co (f – 1) và nồng độ của các ion tham gia vào sự tính độ tan của tủa AgHal mà bằng $[Ag^+]_{ĐKT}$ hay $[Hal^-]_{ĐKT}$.

$$[Hal]_{ĐKT} = Co\,(1 - f) + [Ag^+]_{ĐKT}$$

$$[Ag^+]_{ĐKT} = Co\,(f - 1) + [Hal]_{ĐKT}$$

Mà $$Co = Co_{Hal^-} = Co_{Ag^+}$$

Suy ra

$$[Hal]_{ĐKT} = \frac{T_{AgHal}}{[Ag^+]_{ĐKT}}$$

$$ss = 1 - f = \frac{[Hal]_{ĐKT} - [Ag^+]_{ĐKT}}{C_o} = \frac{[Hal]_{ĐKT} - (T/[Hal]_{ĐKT})}{C_o}$$

và

$$ss = f - 1 = \frac{[Ag^+]_{ĐKT} - [Hal]_{ĐKT}}{C_o} = \frac{[Ag^+]_{ĐKT} - (T_{AgHal}/[Ag^+]_{ĐKT})}{C_o}$$

Dễ dàng thấy rằng sai số hệ thống càng nhỏ bao nhiêu, nồng độ của chất cần chuẩn độ và chất chuẩn càng lớn và điểm kết thúc càng gần điểm tương đương.

Để tính sai số chuẩn độ, người ta làm thí nghiệm kiểm tra cho dung dịch $AgNO_3$ vào dịch nhũ tương $CaCO_3$ với chỉ thị cromat cho đến khi xuất hiện màu đỏ. Thể tích tìm được dùng để tính kết quả.

2.6. Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp bạc

Trong phương pháp bạc chủ yếu dùng dung dịch chuẩn là $AgNO_3$, dung dịch chuẩn NH_4SCN được chuẩn lại bằng dung dịch $AgNO_3$.

2.6.1. Cách pha dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1N

– Có thể pha dung dịch $AgNO_3$ 0,1N bằng cách hòa tan một lượng tính trước tinh thể $AgNO_3$ tinh khiết hoá học trong một thể tích nước xác định.

– Hoặc pha $AgNO_3$ từ hoá chất không được tinh khiết lắm, có nồng độ xấp xỉ rồi được xác định theo NaCl tinh khiết hoá học.

Dung dịch $AgNO_3$ bị thay đổi khi để lâu. Dưới ảnh hưởng của ánh sáng, sự phân hủy được tăng lên, vì vậy người ta để dung dịch trong chai thuỷ tinh màu nâu.

2.6.2. Cách pha dung dịch amoni sunfoxianid 0,1N

Không thể pha dung dịch NH_4SCN có nồng độ chính xác theo lượng cân của chất, vì NH_4SCN hút ẩm. Vì vậy người ta pha dung dịch có nồng độ gần đúng với yêu cầu, sau đó xác định nồng độ của dung dịch NH_4SCN xấp xỉ 0,1N bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$0,1N.

2.7. Ứng dụng phương pháp bạc

2.7.1. Định lượng Cl^- trong NaCl kỹ thuật bằng phương pháp Mohr

Người ta xác định ion clorid trong các clorid tan dựa trên sự chuẩn độ trực tiếp lượng chất cần phân tích hay dung dịch của nó bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$, với chỉ thị kali cromat. Nếu xuất phát từ sản phẩm tinh thể thì tính hàm lượng phần trăm của NaCl hay Cl^- trong mẫu. Nếu phân tích dung dịch NaCl thì tính hàm lượng ion Cl^- hay NaCl trong dung dịch thành gam.

2.7.2. Định lượng Cl^- theo phương pháp Fajans

Định lượng trực tiếp ion clorid bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ với chỉ thị fluoressein được tiến hành trong môi trường trung tính, màu trên bề mặt của tủa chuyển từ vàng đỏ sang đỏ hồng.

2.7.3. Định lượng KI theo phương pháp Fajans

Định lượng trực tiếp KI bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$, với chỉ thị eosin được tiến hành trong môi trường acid, màu trên bề mặt của tủa chuyển từ hồng sang đỏ tím.

2.7.4. Định lượng Cl^- theo phương pháp Volhard

Định lượng clorid theo phương pháp Volhard bằng cách chuẩn độ ngược. Cho một lượng dư chính xác vào dung dịch NaCl cần định lượng, tạo tủa trắng của AgCl, lọc bỏ tủa AgCl (hoặc cho dung môi hữu cơ như benzen vào dung dịch phân tích). Định lượng Ag^+ dư bằng dung dịch chuẩn NH_4SCN với chỉ thị phèn sắt amoni.

TỪ KHÓA

- Tích số tan
- Kết tủa – hòa tan
- Keo – pepti hoá
- Độ tan
- Phương pháp bạc
- Hấp phụ

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Viết biểu thức tích số tan, độ tan; Các công thức tính độ tan trong nước nguyên chất, khi kể tới hệ số hoạt độ.

2. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan và cách tính độ tan trong từng điều kiện cụ thể.

3. Nêu tính chất của dung dịch keo, giải thích hiện tượng đông tụ và pepti hoá.

4. Nêu ý nghĩa của phản ứng kết tủa hòa tan trong phân tích.

5. Khảo sát đường biểu diễn định lượng và nêu các yếu tố ảnh hưởng đến đường cong chuẩn độ kết tủa.

6. Nêu sự hình thành dung dịch keo của bạc halogenid.

7. Nêu nguyên tắc, điều kiện tiến hành và ứng dụng của phương pháp Mohr, Fajans, Volhard.

8. Nêu ứng dụng của phương pháp đo bạc trong phân tích.

9. Cho biết tích số tan của các muối iodid như sau:

iodid	T
AgI	$8,50.\ 10^{-17}$
PbI_2	$7,10.\ 10^{-9}$
BiI_3	$8,10.\ 10^{-19}$

Hãy xếp các muối trên theo thứ tự giảm dần độ tan trong:

a) nước.

b) 0,100 M dung dịch NaI.

c) 0,100 M dung dịch cation tương ứng.

10. Hãy tính độ tan của $BaSO_4$ trong

a) dung dịch trung tính

b) dung dịch HCl 0,100M ($HSO_4^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$;

$K_2 = 1,20.\ 10^{-2)}$ ĐS: a) $1,10.10^{-5}$ M; b) $3,50.\ 10^{-5}$ M

11. Hãy tính độ tan AgCl trong dung dịch NaCl có những nồng độ sau:

a) 2,00 M c) $5,00.\ 10^{-2}$ M Biết $K_1 = 2,00.10^{-5}$, $K_2 = 1$

b) 0,50 M d) $5,00.\ 10^{-4}$ M

e) $1,20.\ 10^{-4}$ M g) $1,10.\ 10^{-6+}$ M

h) $1,50.\ 10^{-5}$ M i) $3,70.\ 10^{-7}$ M

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Muốn có kết tủa:

a. $[A]^m.[B]^n < T_{AmBn}$ c. $[A]^m.[B]^n > T_{AmBn}$ e. $[B]^n < T_{AmBn}$

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

2. Muốn có kết tủa tan được:

a. $[A]^m.[B]^n < T_{AmBn}$ c. $[A]^m.[B]^n > T_{AmBn}$ e. $[B]^n < T_{AmBn}$

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

3. Công thức tính độ tan trong nước nguyên chất của chất điện ly ít tan dạng AB (cùng hoá trị):

a. $S_{AB} = \frac{1}{f}\sqrt{T_{AB}}$ c. $S_{AB} = \sqrt{2T_{AB}}$ e. $S_{AB} = \frac{T_{AB}}{[B^-]}$

b. $S_{AB} = \sqrt{T_{AB}}$ d. $S_{AB} = \frac{1}{f}\sqrt{2T_{AB}}$

4. Khi thêm dư thuốc thử kết tủa, độ tan của kết tủa:

a. tăng lên
b. tăng lên nhiều
c. giảm xuống
d. giảm xuống nhiều
e. không thay đổi

5. Trong môi trường acid độ tan của chất điện ly ít tan phụ thuộc vào:

a. tích số tan của muối đó và nồng độ H^+
b. tích số tan của muối đó
c. nồng độ H^+
d. hằng số phân ly của acid trong môi trường
e. nồng độ của muối đó

6. Phương pháp Mohr thực hiện ở môi trường:

a. acid mạnh
b. kiềm mạnh
c. acid yếu
d. kiềm yếu
e. trung tính, kiềm yếu pH= 6,5–10

7. Phương pháp Volhard thực hiện ở môi trường:

a. acid mạnh
b. kiềm mạnh
c. acid yếu
d. kiềm yếu
e. trung tính, kiềm yếu pH= 6,5–10

8. Phương pháp Fajans định lượng Br^-, I^- với chỉ thị eosin thực hiện ở môi trường:

a. acid mạnh
b. kiềm mạnh
c. acid yếu
d. kiềm yếu
e. trung tính, kiềm yếu pH= 6,5–10

9. Phương pháp Volhard dùng kỹ thuật chuẩn độ:

a. trực tiếp
b. thế
c. ngược
d. gián tiếp
e. gián tiếp – thừa trừ

10. Chỉ thị dùng trong phương pháp Mohr:

a. Phèn sắt amoni (Fe^{3+})
b. K_2CrO_4
c. $K_2Cr_2O_7$
d. eosin
e. fluorescein

Chương 10

PHƯƠNG PHÁP TẠO PHỨC

MỤC TIÊU

– *Trình bày được định nghĩa phức chất và phân biệt được phức chất cộng, phức chất nội, muối kép.*

– *Giải thích được ý nghĩa của hằng số tạo phức, hằng số bền điều kiện.*

– *Trình bày được nguyên tắc và cách chọn chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ bằng complexon III.*

– *Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ bằng complexon III.*

NỘI DUNG

1. LÝ THUYẾT VỀ PHỨC CHẤT

1.1. Định nghĩa phức chất

Phức chất là những hợp chất phân tử được tạo thành do một kim loại (nguyên tử trung tâm) như Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Hg... nối với các phối tử có thể là ion âm hay phân tử (NH_3, H_2O, Cl^-, F^-, CN^-,...).

Nguyên tử trung tâm và phối tử tạo thành cầu nội phức và được viết trong dấu [ ], các ion trái dấu với cầu nội phức gọi là cầu ngoại phức viết ở ngoài dấu [ ].

Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]Cl$

Cầu nội phức / cầu ngoại phức

Chú ý: Những chất như $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ hoặc $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ là muối kép, tuy ở dạng rắn có thành phần giống như phức chất, nhưng trong dung dịch nước phân ly hoàn toàn thành những ion đơn giản;

$$KAl(SO_4)_2.12H_2O \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O$$

Nên không phải là phức chất mà là những muối kép.

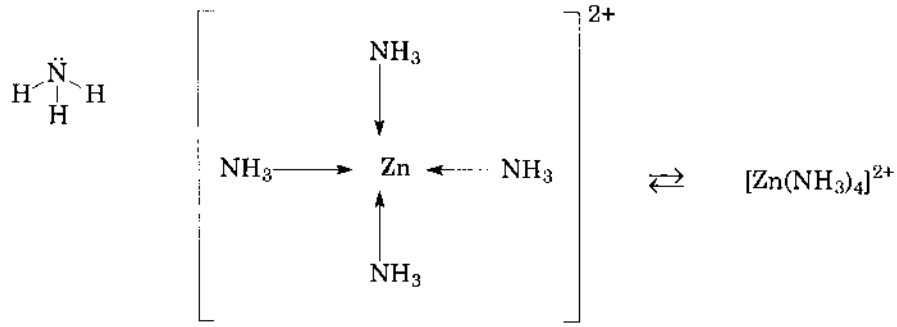
1.2. Phân loại

Phức chất thường chia làm 2 loại: phức chất cộng và nội phức.

Phức chất cộng (liên kết phối trí).

Phức chất cộng gồm một nguyên tử trung tâm liên kết phối trí với những tiểu phân phân cực.

Ví dụ: Zn^{2+} có thể phối trí với 4 phân tử NH_3 để tạo thành ion phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ mà công thức khai triển là



Phân tử NH_3 lưỡng cực, cực âm quay về phía ion kim loại và tạo thành liên kết phối trí bằng 2 electron tự do ở lớp ngoài cùng của nitơ.

Người ta thấy rằng số tối đa những tiểu phân có thể gắn với nguyên tử trung tâm gọi là số phối trí cực đại, số phối trí cực đại thường là 2, 4, 6 hoặc 8. Điện tích của ion phức bằng tổng đại số các điện tích (dương và âm) của ion trung tâm và phối tử.

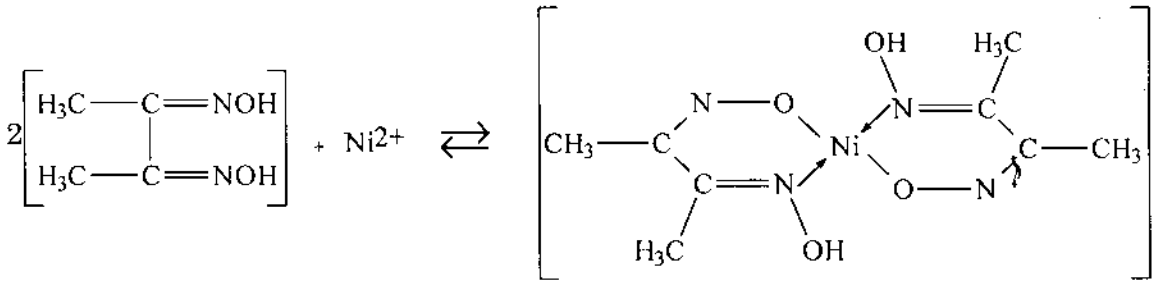
– Những phức chất chỉ có một ion trung tâm như: $[Ag(NH_3)]^+$, $[FeF_6]^{3-}$ được gọi phức đơn nhân.

Phức có nhiều ion trung tâm cùng loại như $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, $[Cu_3(OH)_4]^{2+}$ gọi là phức đa nhân.

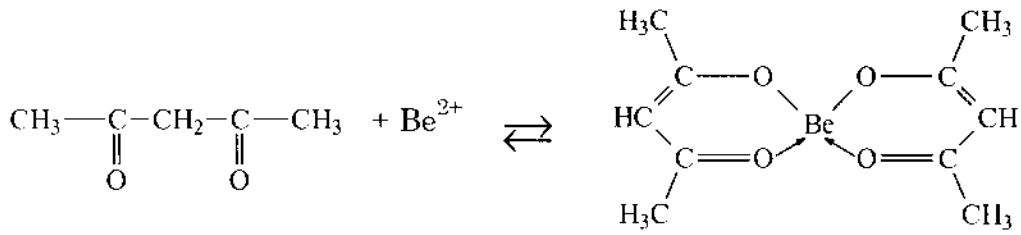
1.2.2. Nội phức

Trong nội phức, kim loại tạo thành với phối tử (thường là phân tử hữu cơ) vừa bằng liên kết phối trí vừa bằng liên kết chính.

Thí dụ: dimetylglioxin tạo phức với niken



Dimetylglioxin Niken dimetylglyoxinat



Acetylaxeton Beri acetylacetonat

Từ các công thức cấu tạo trên cho thấy các hợp chất nội phức được đặc trưng bằng sự tồn tại các cụm vòng chủ yếu là các vòng 5 hoặc 6 cạnh. Những phức chất mà phối tử chứa nhiều nguyên tử liên kết với ion trung tâm gọi là phức đa càng. Các ion trung tâm (ion kim loại) bị kẹp chặt trong các vòng bởi các phối tử như trong "gọng kìm". Do đó phối tử tạo với ion trung tâm một vòng kín gọi là phức càng cua (Chelat).

Những phức chất mà phối tử chứa một nguyên tử liên kết với ion trung tâm được gọi là phức đơn càng.

Các hợp chất nội phức có nhiều tính chất đặc trưng, trong đó các tính chất quan trọng nhất là: độ bền cao, màu đặc trưng độ tan nhỏ trong nước, độ điện ly yếu, độ tan lớn trong một số dung môi hữu cơ (thuốc thử Garola với K^+).

1.3. Danh pháp

Khi gọi tên một phức chất, đầu tiên gọi tên phối tử sau đó gọi tên ion trung tâm.

1.3.1. Phức là ion dương

Gọi tên phối tử với đuôi O và các tiếp đầu ngữ để chỉ số phối tử như sau:

1. Mono	6. Hexa	11. Nodeca
2. Di	7. Hepta	12. Dodeca
3. Tri	8. Octa	
4. Tetra	9. Nona	
5. Penta	10. Deca	

Sau đó gọi tên các nguyên tử trung tâm với các đuôi để hoá trị như sau:

Hoá trị 1: a	Hoá trị 5: an
Hoá trị 2: o	Hoá trị 6: on
Hoá trị 3: I	Hoá trị 7: in
Hoá trị 4: e	Hoá trị 8: en

Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]Cl$: diaminoargenta, hoặc diamino bạc (I) clorua.

(*Ghi chú*: cũng có thể gọi tên nguyên tử trung tâm kèm chữ số La mã viết trong dấu ngoặc chỉ hoá trị của nó).

1.3.2. Phức là ion âm

Gọi tên như phức ion dương nhưng thêm đuôi 'at'.

Ví dụ: $[Fe(CN)_6]^{3-}$: hexa cyanoferiat hoặc hexa cyanato ferat (III)

$[Hg(CSN)_4]^{2-}$: tetrasulfo cyano mercuroat

(*Ghi chú*: cũng có thể gọi theo cách thêm đuôi at vào tên nguyên tử trung tâm trước khi thêm chữ số La mã chỉ hoá trị).

1.4. Hằng số bền của phức chất

Phức chất trong dung dịch cũng phân ly như các muối đơn giản, có phức chất phân ly hoàn toàn, có phức chất phân ly không hoàn toàn, nghĩa là có phức chất bền và phức chất không bền. Để biểu thị độ bền của phức chất, người ta dùng hằng số bền β.

Xét thí dụ cân bằng giữa kim loại (M) với số phối trí bằng 4 của phối tử (ligand) (L):

$$M + L \leftrightarrows ML$$

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

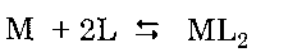
K là hằng số bền.

Tương tự cân bằng giữa M và phối tử có số phối trí là 2

$$M + 2L \leftrightarrows ML_2$$

Phản ứng này có 2 phản ứng trung gian:

$$M + L \leftrightarrows ML \quad (10.1)$$



$$ML + L \leftrightarrows ML_2 \quad (10.2)$$

Tương ứng với (10.1) và (10.2)

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{ và } K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

Tích số của K_1 và K_2 biểu thị hằng số cân bằng tổng cộng

$$\beta = K_1K_2 = \frac{[ML]}{[M][L]} \times \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

Tương tự như vậy phản ứng giữa M với phối tử A có thể viết ở dạng cân bằng tổng cộng:

$$M + 4A \leftrightarrows MA_4$$

Dựa vào giá trị hằng số bền của phức chất có thể biết được mức độ bền của chúng. Hằng số bền càng lớn phức càng bền.

Thí dụ: Phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ được tạo thành qua 4 nấc như sau:

1. $Zn^{2+} + NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)^{2+}$

$$K_1 = \frac{\left[Zn(NH_3)^{2+}\right]}{\left[Zn^{2+}\right][NH_3]} = 10^{2,18}$$

2. $Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)_2^{2+}$

$$K_2 = \frac{\left[Zn(NH_3)_2^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)^{2+}\right][NH_3]} = 10^{1,25}$$

3. $Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)_3^{2+}$

$$K_3 = \frac{\left[Zn(NH_3)_3^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)_2^{2+}\right][NH_3]} = 10^{2,31}$$

4. $Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)_4^{2+}$

$$K_4 = \frac{\left[Zn(NH_3)_4^{2+}\right]}{\left[Zn(NH_3)_3^{2+}\right][NH_3]} = 10^{1,96}$$

$$Zn^{2+} + 2NH_3 \leftrightarrows Zn(NH_3)_2^{2+}$$

$$K_1K_2 = \frac{\left[Zn(NH_3)_2^{2+}\right]}{\left[Zn^{2+}\right][NH_3]^2}$$

$$K_1K_2 = \beta_2$$

β_2 được gọi là hằng số bền tổng cộng của 2 phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên.

Để biểu thị độ bền của phức chất người ta dùng hằng số không bền, nghịch đảo của hằng số bền 1/β được gọi là hằng số không bền K hoặc hằng số phân ly của phức chất, hằng số này càng nhỏ phức chất càng bền. Người ta còn thường dùng đại lượng –lgK có ký hiệu pK. Dựa vào hằng số bền của phức chất có thể biết được mức độ bền hoặc không bền của chúng. Hằng số bền càng lớn phức càng bền. Thí dụ: Phức FeY^- có $\beta = 10^{25,1}$(tức $K = 10^{-25,1}$) bền hơn phức NiY^{2-} có $\beta = 10^{18,62}$ ($K = 10^{-18,62}$).

Nếu biết hằng số không bền của phức chất người ta có thể khảo sát sự cạnh tranh tạo phức.

1.5. Ý nghĩa

1.5.1. Tính nồng độ của chất tạo phức và phối tử trong các dung dịch

Dựa vào hằng số bền hoặc hằng số không bền của các phức và nồng độ ban đầu của phối tử và ion trung tâm, ta có thể tính được nồng độ của chất tạo phức và phối tử.

Thí dụ: Tính nồng độ của chất tạo phức và phối tử trong các dung dịch $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 1M và so sánh các kết quả nhận được. Cho $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,89.10^{-8}$, $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,33.10^{-13}$.

Giải

a) Đối với $[Ag(NH_3)_2]^+$

Nếu ký hiệu $[Ag^+]$ bằng x, theo phương trình:

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

có thể viết:

$$\left[Ag(NH_3)_2^+\right] = 1 - x \;;\left[Ag^+\right] = x \;;\left[NH_3\right] = 2x$$

Thay các giá trị nồng độ của chất tạo phức $[Ag^+]$ và của phối tử $[NH_3]$ vào biểu thức hằng số không bền:

$$\frac{\left[Ag^+\right]\left[NH_3\right]^2}{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]} = \frac{x(2x)^2}{(1-x)} = K_{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]} = 5,89.10^{-8}$$

Vì trong dung dịch điện ly yếu, $[Ag^+]$ rất nhỏ so với nồng độ của ion phức, có thể coi giá trị 1 – x gần bằng 1. Khi đó ta được:

$$4x^3 = 5,89.\ 10^{-8}$$

Do đó: $x = \left[Ag^+\right] = \sqrt[3]{5,89.10^{-8/4}} = 2,4.10^{-3}$ (mol/lit)

$\left[NH_3\right] = 2x = 4,8.10^{-3}$ (mol/lit)

b) Đối với $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$

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

$$\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right] = 1 - x\ ;\ \left[Cu^{2+}\right] = x\ ;\ \left[NH_3\right] = 4x$$

$$\frac{\left[Cu^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4}{\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right]} = \frac{x(4x)^4}{(1-x)} \quad K_{\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right]} = 9,33.10^{-13}$$

$$256x^5 = 9,33.10^{-13}$$

Do đó

$$x = \left[Cu^{2+}\right] = \sqrt[5]{9,33.10^{-13}/256} \approx 8,5.10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

$$\left[NH_3\right] = 4x - 4 \times 8,5.10^{-3} = 3,4.10^{-2} \text{ (mol/l)}$$

Khi so sánh các kết quả thu được đối với $[Ag(NH_3)_2^+]$ và $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$, có thể thấy là nồng độ của phức chất trong cả hai dung dịch gần bằng nhau:

$$[Ag^+] = 2,4.\ 10^{-3} \text{ (mol/l)}$$

$$[Cu^{2+}] = 1,29.\ 10^{-3} \text{ (mol/l)}$$

1.5.2. Sự cạnh tranh tạo phức

Xét thí dụ: nếu cho tác dụng muối Zn với Mg complexonat

$$MgY^{2-} + Zn^{2+} \leftrightarrows ZnY^{2-} + Mg^{2+}$$

Ta biết rằng K không bền càng nhỏ phức chất càng bền vững, $K_{ZnY^{2-}} = 10^{-16,3}$, $K_{MgY^{2-}} = 10^{-8,7}$, vậy phức kẽm complexonat bền hơn Mg complexonat, nên trong dung dịch tồn tại phức Zn complexonat.

1.6. Ứng dụng của phản ứng tạo phức trong phân tích

1.6.1. Dùng các hợp chất phức để tạo kết tủa

– Có nhiều muối phức khó tan trong nước được tạo thành bởi các cation kim loại nặng và các anion của những acid phức. Thí dụ: Ni^{2+} tạo muối ít tan với hexacyanocobaltat (III) $Ni_3[Co(CN)_6]_2$ màu xanh lá cây.

– Có nhiều ion phức có độ bền cao, có màu đặc trưng dùng trong phân tích định tính và định lượng.

Thí dụ: Người ta phát hiện K^+ bằng cách cho tác dụng với $Na_3[Co(NO_3)_6]$ tạo ra phức ở dạng tủa màu vàng $K_3[Co(NO_3)_6]$.

Định tính Fe^{3+}: Fe^{3+} phản ứng với $K_4[Fe(CN)_6]$ tạo kết tủa màu xanh phổ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Để định lượng Fe^{3+}, người ta cho Fe^{3+} tác dụng với thuốc thử NH_4SCN, phức tạo thành có màu đỏ máu, đo phổ hấp thụ trong vùng khả kiến.

1.6.2. Dùng các phản ứng tạo phức để che các ion cản trở

Có nhiều trường hợp người ta dùng phản ứng tạo phức để che các ion ngăn cản quá trình phân tích.

Thí dụ: Trong quá trình phân tích, Fe^{3+} có thể ngăn cản sự phát hiện các ion khác, người ta che Fe^{3+} bằng cách thêm H_3PO_4, NaF, $Na_2C_2O_4$ hoặc $Na_2C_4H_4O_6$ vào dung dịch phân tích, ion Fe^{3+} sẽ tạo với các chất đó thành ion phức bền vững không màu: $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^3$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$. Khi đó các anion phức được tạo thành bền vững ngay cả khi cho thuốc thử nhậy đối với Fe^{3+} như NH_4SCN cũng không tác dụng rõ rệt với Fe^{3+}.

1.6.3. Dùng phản ứng tạo phức để hòa tan các kết tủa

Người ta dùng các phản ứng tạo phức để hòa tan những kết tủa không tan trong nước, trong acid và trong kiềm. Như trường hợp Ag^+ tác dụng với nhóm halogenid (Cl^-, Br^-,I^-) tạo thành các muối bạc – halogenid không tan. Để tách AgCl ra khỏi các chất khác, người ta cho vào tủa một lượng thừa NH_3, AgCl tạo thành phức $[Ag(NH_3)_2]Cl$ tan.

1.6.4. Dùng phản ứng tạo phức để thay đổi tính acid – base của các chất

– Người ta dùng phản ứng này khi muốn làm thay đổi (tăng hay giảm) tính acid, tính base của một hợp chất.

Thí dụ:

Để tăng tính acid của acid boric, người ta thêm vào dung dịch một lượng glycerin. Lúc này có sự liên kết anion của acid boric thành phức glyceroborat kèm theo làm yếu liên kết của nó với hydro. Do đó acid yếu trở thành acid mạnh.

Để tăng tính base của $Al(OH)_3$, người ta thêm fluorid vào dung dịch $Al(OH)_3$, Al^{3+} tạo phức bền $[AlF_6]^{3-}$ và OH^- được giải phóng ra, do vậy làm tăng tính kiềm của dung dịch.

$$Al(OH)_3 + 6\ F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 3\ OH^-$$

Dùng phản ứng tạo phức để thay đổi tính oxy hoá – khử của các chất

Có nhiều trường hợp do có sự tạo phức mà nồng độ của các chất oxy hoá hoặc của chất khử tăng hay giảm.

Thí dụ: $2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \leftrightarrows 2\ Fe^{2+} + I_2$

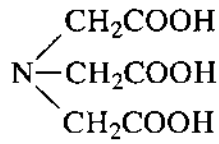
Chiều phản ứng từ trái sang phải. Khi thêm F^- vào dung dịch thì Fe^{3+} mất khả năng oxy hoá I^- do tạo thành phức $[FeF_6]^{3-}$, do vậy cân bằng phản ứng chuyển dịch từ phải sang trái.

2. PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

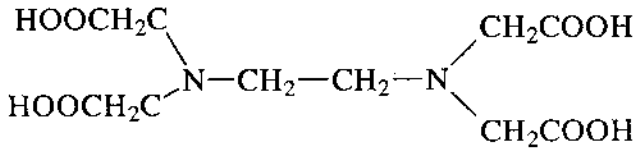
2.1. Sơ lược về các complexon

Các hợp chất hữu cơ là dẫn xuất của acid aminopolycarboxilic thường gọi là các complexon.

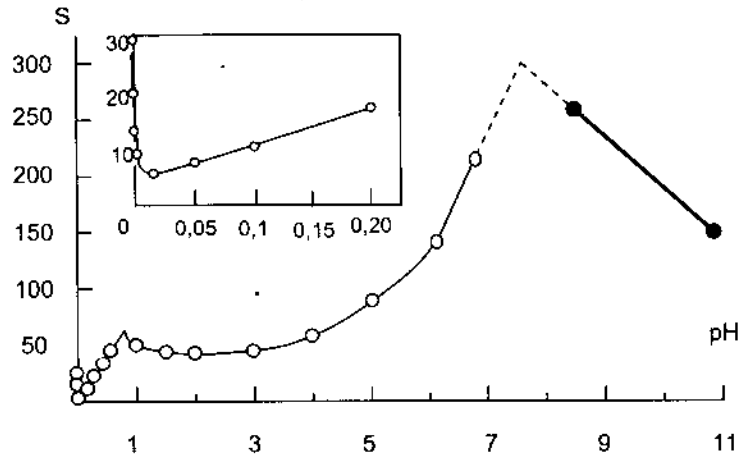
– Complexon I (Trilon A), là acid nitril triacetic (NTA), viết tắt là H_3Y



– Complexon II (Trilon BS) là acid etylen diamin tetra acetic (EDTA), viết tắt là H_4Y. Đây là acid 4 nấc. Trong dung dịch của EDTA có thể tồn tại các dạng: H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-}, Y^{4-} và tuỳ thuộc vào pH của môi trường dạng nào sẽ là chủ yếu. $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,73$, $pK_3 = 6,24$, $pK_4 = 10,34$.

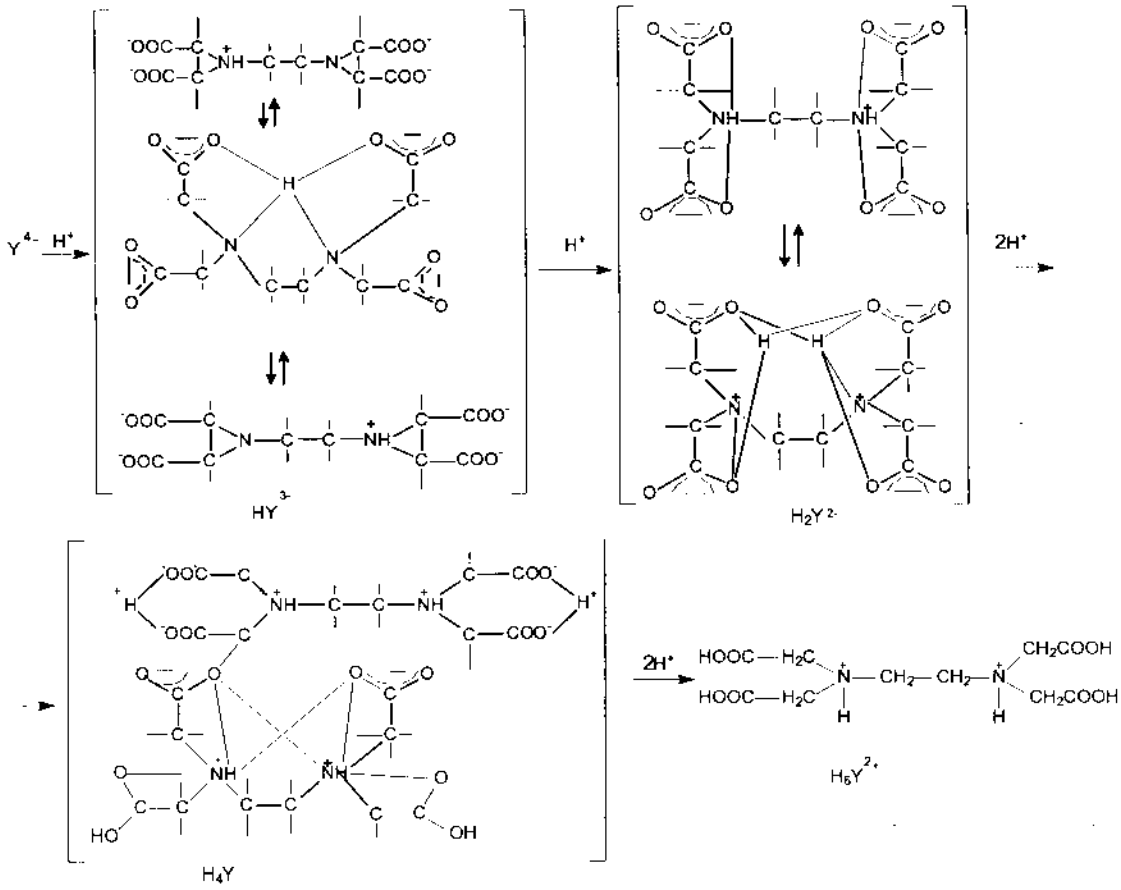


EDTA là tinh thể màu trắng, tan ít trong nước, ở nhiệt độ 20 ^oC độ tan của nó chỉ là 28,3 mg trong 100 ml nước. Độ tan H_4Y tối thiểu ở pH 1,6 – 1,8. Khi tăng hay giảm nồng độ ion hydro độ tan thay đổi (hình 10.1).



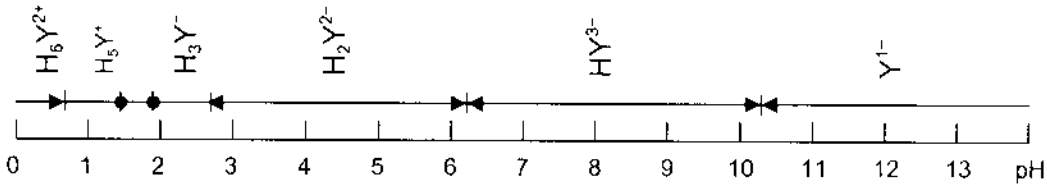
Hình 10.1. **Sự phụ thuộc của độ tan EDTA (trong 100 ml nước) và pH ở 20^{0}C**

Độ tan cao của H_4Y trong acid vô cơ được giải thích bằng sự tạo thành các dạng trao đổi proton H_5Y^+ và H_6Y^{2+}. Sự trao đổi proton của anion Y^{4-} và sự phân bố các dạng trao đổi proton khác nhau phụ thuộc vào pH được biểu thị trong sơ đồ (hình 10.2) và biểu đồ phân bố (hình 10.3).



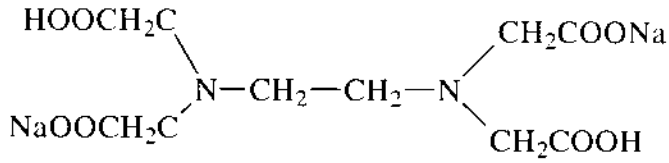
Hình 10.2. **Sơ đồ trao đổi proton của anion Y^{4-}**

Hằng số phân ly acid của ion H_6Y^{2+} bằng: $pK_{a,1} = 0,9$; $pK_{a,2} = 1,6$; $pK_{a,3} = 2,0$; $pK_{a,4} = 2,67$; $pK_{a,5} = 6,16$ và $pK_{a,6} = 10,26$.



Hình 10.3. **Biểu đồ vùng tạo thành những dạng khác nhau của EDTA**

– Complexon III (Trilon B) là muối dinatri của EDTA. Viết tắt là Na_2H_2Y

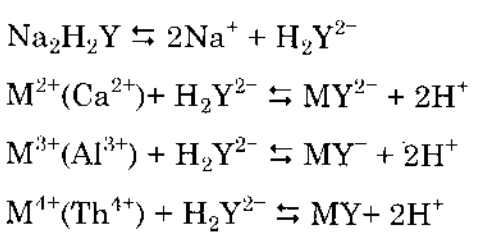


Dihydrat $Na_2H_2Y.2H_2O$ tan tương đối tốt trong nước: 108 g/l ở 22^oC. Trong nước, Na_2H_2Y phân ly thành Na^+ và H_2Y^{2-}, thành phần của dung dịch complexon III phụ thuộc vào pH cũng giống như thành phần của dung dịch EDTA. Vì vậy, ngoài phân tử lượng ra tất cả các tính chất đối với complexon II đều đúng với complexon III và ngược lại. Nhưng vì complexon III dễ điều chế được dưới dạng tinh khiết nên hay dùng hơn cả.

2.2. Nguyên tắc chung

Phương pháp complexon là phương pháp định lượng dựa vào phản ứng tạo phức của các complexon với ion kim loại tạo thành các muối nội phức vô cùng bền ít phân ly, tan trong nước.

Khi chuẩn độ, các ion kim loại tạo phức với EDTA xảy ra các phản ứng trong dung dịch acid:



$$Na_2H_2Y \leftrightarrows 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

$$M^{2+}(Ca^{2+}) + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^{2-} + 2H^+$$

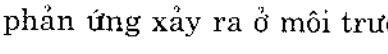
$$M^{3+}(Al^{3+}) + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^- + 2H^+$$

$$M^{4+}(Th^{4+}) + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY + 2H^+$$

Theo các phương trình trên một ion kim loại bất kỳ hoá trị đều phản ứng với một phân tử EDTA, tỷ lệ (1:1) nên trong phương pháp complexon nồng độ đương lượng bằng nồng độ mol, E = M.

1 mol cation phản ứng với EDTA không phụ thuộc vào hoá trị của nó liên kết với 1 mol Na–EDTA.

Từ hình 3 thấy rằng phản ứng xảy ra ở môi trường kiềm yếu và trung tính có thể viết dưới dạng:

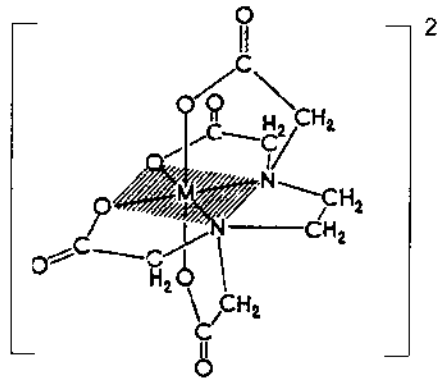


$$M^{n+} + HY^{3-} \leftrightarrows MY^{(n-4)+} + H^{+}$$

2.3. Tính tạo phức của EDTA

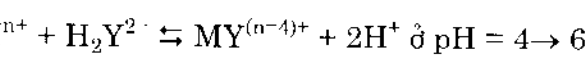
2.3.1. Cơ chế phản ứng

Trong các nhóm complexon tương tác với ion kim loại tạo phức do hoá trị chính là nhóm cacboxyl (–COOH), còn ion liên kết phụ là nhóm amino bậc ba (≡N). Muối nội phức với EDTA tạo thành, một mặt, do sự thế các nguyên tử hydro hoạt động của nhóm cacboxyl bằng ion kim loại tạo phức, ở đây EDTA kết hợp với ion kim loại tạo phức bằng hoá trị chính, mặt khác do sự tương tác với nguyên tử nitơ có khả năng tạo liên kết phụ (phối trí) với ion kim loại tạo phức.

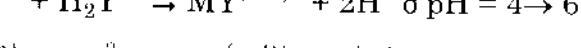


Hình 10.4. **Cấu trúc của phức kim loại với EDTA**

Phản ứng tạo phức giữa EDTA với ion kim loại có thể biểu diễn bằng phương trình chung:



$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows MY^{(n-4)+} + 2H^{+} \text{ ở pH} = 4 \rightarrow 6$$

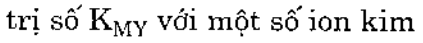


$$M^{n+} + HY^{3-} \leftrightarrows MY^{(n-4)+} + H^{+} \text{ ở pH} = 7 \rightarrow 10$$

Ta thấy trong các phản ứng luôn giải phóng ra H^+ mà ở môi trường acid mạnh pH < 3, EDTA tạo thành các phức kim loại kém bền. Do đó để trung hòa nó người ta thường cho dung dịch đệm (NH_4OH/NH_4Cl) ở pH = 8→ 9. Nói chung phản ứng tạo phức càng thuận lợi khi môi trường càng kiềm. Nhưng có khi người ta duy trì môi trường acid đối với Fe^{3+}, Bi^{3+}, để tránh thuỷ phân, ion trở ngại.

2.3.2. Độ bền vững của các complexonat

Trong trường hợp không bị ảnh hưởng bởi các quá trình khác, phản ứng tạo phức được viết gọn lại:



$$M^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrows MY^{(n-4)+}$$

Hằng số bền: $K_{MY} = \dfrac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \times [Y^{4-}]}$

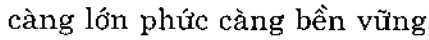
Trong bảng (10.1) trị số K_{MY} với một số ion kim loại như sau:

$lgK_{MY}\ Ba^{2+} = 7,76$, $lgK_{MY}\ Pb^{2+} = 18,04$, $lgK_{MY}\ Ca^{2+} = 10,70$, $lgK_{MY}\ Mg^{2+} = 8,70$

Ta có nhận xét sau:

Các complexonat của một số kim loại bền vững đến mức có thể dùng complexon để hòa tan các tủa khó tan như: $BaSO_4$, $PbSO_4$, CaC_2O_4,...

Hằng số tạo phức càng lớn phức càng bền vững, do đó có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức. *Ví dụ* thêm Mg– complexonat vào dung dịch Ca^{2+} thì:



$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \leftrightarrows CaY^{2-} + Mg^{2+}$$

Vì $lgK_{MY}\ Ca^{2+} = 10,7 > lgK_{MY}\ Mg^{2+} = 8,7$

Hoặc nếu thêm complexon vào dung dịch chứa Ca^{2+} và Mg^{2+} thì Ca^{2+} sẽ tạo phức trước.

Bảng 10.1. **Hằng số bền của phức kim loại với EDTA**
(giá trị hằng số này ở nhiệt độ 20°C và lực ion 0,1)

Cation	K_{MY}	lgK_{MY}	Cation	K_{MY}	lgK_{MY}
Ag^{+}	$2,1.\ 10^{7}$	7,32	Cu^{2+}	$6,3.\ 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9.\ 10^{3}$	8,69	Zn^{2+}	$3,2.\ 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0.\ 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9.\ 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3.\ 10^{3}$	8,63	Hg^{2+}	$6,3.\ 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8.\ 10^{7}$	7,76	Pb^{2+}	$1,1.\ 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2.\ 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3.\ 10^{16}$	16,13
Fe^{3+}	$2,1.\ 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3.\ 10^{25}$	25,10
Co^{2+}	$2,0.\ 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9.\ 10^{25}$	25,90
Ni^{2+}	$4,2.\ 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6.\ 10^{23}$	23,20

Hằng số bền của các complexonat của các ion kim loại khác nhau, nhiều khi sự khác nhau rất lớn. Điều này cho phép có thể chuẩn độ một số ion kim loại trong cùng một dung dịch bằng phương pháp complexon. Trên hình 10.8 cho thấy rằng ở giá trị pH tối thiểu có thể cố định được điểm kết thúc chuẩn độ của các cation khác nhau, các kim loại nặng hoá trị 2 có thể chuẩn độ ở môi trường acid yếu còn ion Fe^{3+} ở môi trường acid mạnh.

2.4. Ảnh hưởng của pH đến cân bằng tạo phức. Hằng số cân bằng điều kiện (biểu kiến)

Người ta khảo sát cân bằng tạo phức của ion kim loại (M^{n+}) với EDTA thấy rằng mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi chuẩn độ cation tạo phức kém bền (thí dụ Ca^{2+} và Mg^{2+}), yêu cầu môi trường kiềm. Ngược lại, chuẩn độ cation tạo phức bền hơn (kẽm hay niken) có thể tiến hành trong môi trường acid. Người ta thấy rằng sự phụ thuộc vào pH khi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA thường tiến hành trong dung dịch đệm có pH cố định. Sự cố định pH cho phép tính được các số có ý nghĩa.

Để xây dựng đường cong chuẩn độ của ion kim loại với EDTA trong dung dịch đệm, người ta dùng ký hiệu α_4

$$\alpha_4 = \frac{\left[Y^{4-}\right]}{C} \qquad (10.3)$$

C: nồng độ chung không tạo phức của EDTA, bằng tổng nồng độ cân bằng của tất cả các dạng EDTA.

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

α_4: ký hiệu phần của các tác nhân không tạo phức tồn tại ở dạng Y^{4-}(trừ MY^{n-4}). Người ta còn thấy rằng α_4 chỉ phụ thuộc vào pH và hằng số phân ly của EDTA K_1, K_2, K_3, K_4.

Đặt α_4, C vào chỗ Y^{4-} phương trình (10.3) vào biểu thức của hằng số bền

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{\left[H^+\right]^4 + K_1\left[H^+\right]^3 + K_1 K_2\left[H^+\right]^2 + K_1 K_2 K_3\left[H^+\right] + K_1 K_2 K_3 K_4} \qquad (10.4)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D}$$

$$K_{MY} = \frac{\left[MY^{(n-4)+}\right]}{\left[M^{n+}\right]\left[Y^{4-}\right]}$$

biểu thức mới sẽ là:

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{\left[MY^{n-4+}\right]}{\left[M^{n+}\right] C}$$

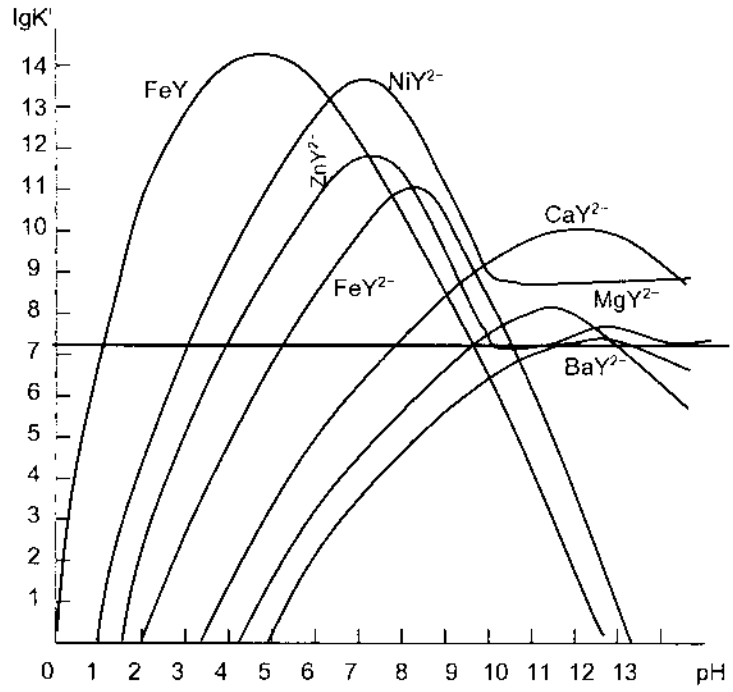
K'_{MY^-} là hằng số bền điều kiện (hay biểu kiến) biểu thị cân bằng chỉ trong giá trị pH đó để tính được giá trị α_4

Bảng 10.2. **Các giá trị α_4 đối với EDTA trong dung dịch ở các pH khác nhau**

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3,7.\ 10^{-14}$	7,0	$4,8.\ 10^{-4}$
3,0	$2,5.\ 10^{-11}$	8,0	$5,4.\ 10^{-3}$
4,0	$3,6.\ 10^{-9}$	9,0	$5,2.\ 10^{-2}$
5,0	$3,5.\ 10^{-7}$	10,0	$3,5.\ 10^{-1}$
6,0	$2,2.\ 10^{-3}$	11,0	$8,5.\ 10^{-1}$
		12,0	$9,8.\ 10^{-1}$

Hằng số bền điều kiện cho phép tính toán dễ dàng nồng độ cân bằng của ion kim loại và phức trong bất kỳ điểm nào của đường cong chuẩn độ, người ta thấy rằng biểu thức cho hằng số bền điều kiện khác biểu thức cho hằng số bền được sử dụng sớm chỉ khi nào nồng độ cân bằng phân ly hoàn toàn của anion $[Y^{4-}]$ thay thế vào giá trị C (nồng độ chung của EDTA). Đây là điều rất quan trọng vì C xác định từ phép tỷ lượng của phản ứng dễ dàng hơn là $[Y^{4-}]$.

Trên hình (10.5) biểu thị sự phụ thuộc logarit của hằng số bền điều kiện của phức đối với một số kim loại vào pH của dung dịch, ảnh hưởng của pH lên đại lượng α_4 (nhánh bên trái của đường cong), sự tạo thành hydroxocomplexonat và phức complexon với NH_3 nghĩa là do sự tăng α_4 (nhánh bên phải của đường cong).



Hình 10.5. **Sự phụ thuộc hằng số bền điều kiện của một số phức vào pH (tổng nồng độ $[NH_3] + [NH_4^+] = 1,0M$)**

2.5. Đường biểu diễn chuẩn độ

Xây dựng đường cong chuẩn độ 50,0ml dung dịch Ca^{2+} 0,0100M bằng dung dịch EDTA 0,0100M trong dung dịch đệm pH 10,00.

1. Tính hằng số bền điều kiện: các giá trị α_4.

K_{CaY} lấy từ bảng (10.1) cho kết quả như sau:

$K'_{CaY} = \alpha_4 . K_{CaY} = 0,35 \times 5. 10^{10} = 1,75. 10^{10}$

2. Tính pCa trước điểm tương đương: Trước điểm tương đương nồng độ chung của Ca^{2+} bằng tổng nồng độ thừa chưa chuẩn độ của ion Ca^{2+} vì ion Ca^{2+} tạo ra bởi sự phân ly của phức. Nồng độ phức sẽ bằng nồng độ chung của EDTA có nghĩa là C. Có thể cho rằng giá trị C nhỏ hơn so với nồng độ ion Ca^{2+} không tạo phức. Vì vậy, thí dụ sau khi cho 25,00ml (50%) dung dịch chuẩn độ.

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{50,00 \times 0,0100 - 25,00 \times 0,0100}{50,00 + 25,00} + C \approx 3,33.10^{-3} \text{ion gam/lít}$$

pCa = 2,48

– Khi thêm 45 ml (90%) dung dịch chuẩn độ:

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{50,00 \times 0,0100 - 45,00 \times 0,0100}{50,00 + 45,00} + C \approx 5,26.10^{-4} \text{ ion gam/lít}$$

pCa = 3,28

– Khi thêm 49,5 ml (99%) dung dịch chuẩn độ:

$$\left[Ca^{2+}\right] = \frac{50,00 \times 0,0100 - 49,50 \times 0,0100}{50,00 + 49,50} + C \approx 5,05.10^{-5} \text{ ion gam/lít}$$

pCa = 4,30

3.Tính pCa ở điểm tương đương: ở thời điểm này nồng độ CaY^{2-} trong dung dịch bằng 0,0050M và sự phân ly của phức này là nguồn duy nhất sinh ra ion Ca^{2+}. Nồng độ ion Ca^{2+} sẽ bằng nồng độ chung không tạo phức EDTA:

$$[Ca^{2+}] = C_{EDTA}$$

$$[CaY^{2-}] = 0,0050M - [Ca^{2+}] \approx 0,0050M$$

Giá trị hằng số bền điều kiện tạo thành CaY^{2-} ở pH 10,00:

$$\frac{\left[CaY^{2-}\right]}{\left[Ca^{2+}\right] C_{EDTA}} = 1,75.10^{10}$$

Sau khi thay số ta có:

$$\frac{0,0050}{\left[Ca^{2+}\right]^2} = 1,75.10^{10}$$

$$\left[Ca^{2+}\right] = 5,35.10^{-7} \text{ ion gam/lít}$$

$$pCa = 6,27$$

4. Tính pCa sau điểm tương đương: Sau điểm tương đương, nồng độ chung CaY^{2-} và EDTA dễ dàng tính. Thí dụ:

– Sau khi cho dư 1% dung dịch chuẩn độ (51 ml):

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50,00 \times 0,0100}{101} = 4,95.10^{-3}M$$

$$C_{EDTA} = \frac{1,00 \times 0,0100}{101} = 9,90.10^{-5}M$$

Lấy giá trị gần đúng, có thể viết:

$$[CaY^{2-}] = 4,95.\ 10^{-3} - [Ca^{2+}] \approx 4,95.\ 10^{-3}M$$

$$C_{EDTA} = 9,90.\ 10^{-5} + [Ca^{2+}] \approx 9,90.\ 10^{-5}M$$

$$K'_{CaY} = \frac{4,95.10^{-3}}{\left[Ca^{2+}\right] \times 9,90.10^{-5}} = 1,75.10^{10}$$

$$\left[Ca^{2+}\right] = 2,86.10^{-9} \text{ ion gam/lít}$$

$$pCa = 8,54$$

– Sau khi cho dư 10% dung dịch chuẩn độ (60,00 ml):

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50,00 \times 0,0100}{110} = 4,55.10^{-3}M$$

$$C_{EDTA} = \frac{10,00 \times 0,0100}{110} = 9,1.10^{-4}M$$

Lấy giá trị gần đúng, có thể viết:

$$[CaY^{2-}] = 4,55.\ 10^{-3} - [Ca^{2+}] \approx 4,55.\ 10^{-3}M$$

$$C_{EDTA} = 9,10.\ 10^{-4} + [Ca^{2+}] \approx 9,10.\ 10^{-4}M$$

$$K'_{CaY} = \frac{4,55.10^{-3}}{\left[Ca^{2+}\right] \times 9,10.10^{-4}} = 1,75.10^{10}$$

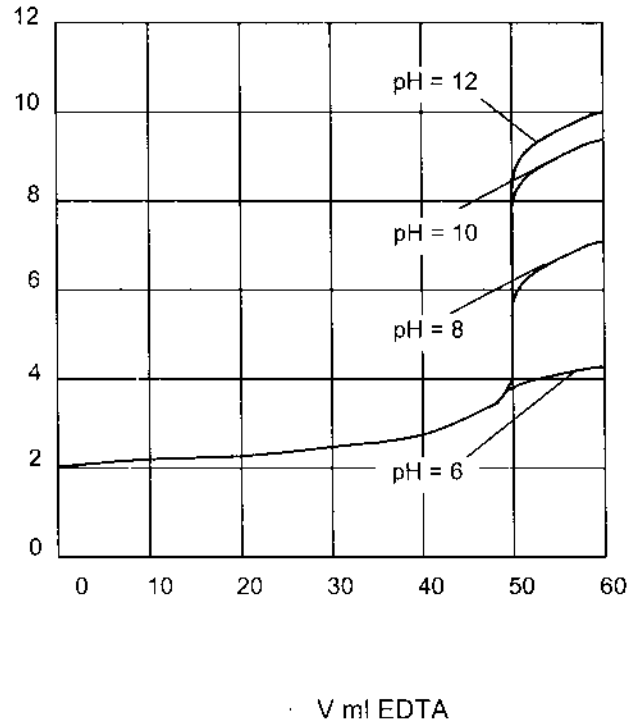
$$\left[Ca^{2+}\right] = 2,86.10^{-10} \text{ ion gam/lít}$$

$$pCa = 9,54$$

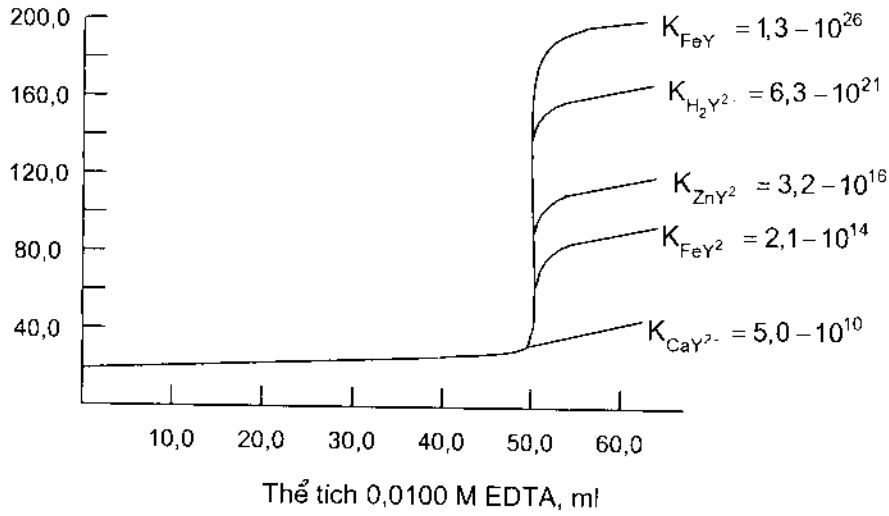
Trên hình (10.6) mô tả đường cong chuẩn độ của ion Ca^{2+} trong dung dịch đệm với các giá trị khác nhau của pH. Từ đây nhận xét rằng pCa có sự thay đổi rõ ràng chỉ ở pH ≥8.

Bảng 10.3. **Chuẩn độ 50 ml Ca^{2+} 0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M**

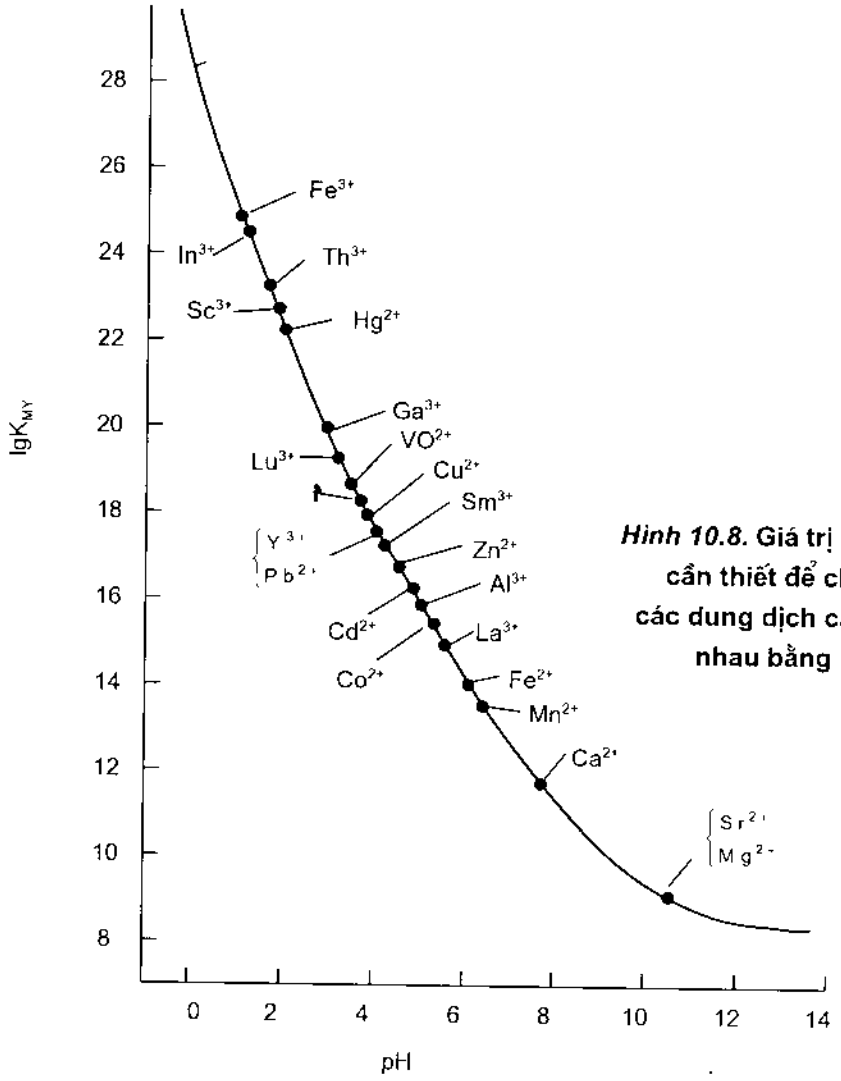
% EDTA thêm vào	pCa	Ghi chú
0	2,00	
50	2,48	
90	3,28	
99	4,30	
100	6,27	ĐTĐ
101	8,54	
110	9,54	



Hình 10.6. **Ảnh hưởng của pH đến chuẩn độ của dung dịch Ca^{2+} 0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100M**



Hình 10.7. **Đường cong chuẩn độ 50,0 ml 0,0100 M các dung dịch cation ở pH 6,0**



Hình 10.8. **Giá trị pH tối thiểu cần thiết để chuẩn độ các dung dịch cation khác nhau bằng EDTA**

Trên hình 10.7 cho thấy rằng khi chuẩn độ các cation tạo phức bền (có hằng số tạo phức lớn) điểm kết thúc chuẩn độ thấy rõ ngay cả ở dung dịch acid.

Đường cong trên hình 10.8 cho thấy rằng ở giá trị pH tối thiểu nào đó có thể cố định điểm kết thúc chuẩn độ của các cation khác nhau khi không có chất cạnh tranh tạo phức.

2.6. Các phương pháp phát hiện điểm kết thúc chuẩn độ

Trong chuẩn độ tạo phức, điểm kết thúc chuẩn độ có thể phát hiện nhờ sự nhìn thấy bằng mắt cũng như sử dụng các phương pháp phân tích dụng cụ. Sự lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào các yếu tố, thí dụ như yêu cầu xác định chính xác và chọn lọc, chuẩn độ dung dịch đục và có màu, chuẩn độ trong môi trường hỗn hợp phức tạp.

Trong phương pháp nhìn bằng mắt, xác định điểm kết thúc bằng cách sử dụng chỉ thị kim loại. Chỉ thị kim loại là chỉ thị làm thay đổi màu phụ thuộc vào nồng độ ion kim loại. Chỉ thị kim loại thường là hợp chất hữu cơ, tác dụng với ion kim loại chuẩn độ tạo màu của phức. Chỉ thị kim loại chia thành hai nhóm:

Nhóm 1: Chỉ thị tự nó không có màu, nhưng tác dụng với ion kim loại tạo màu của phức có màu. Thí dụ khi chuẩn độ phức sắt III, chỉ thị dùng thường là acid salicylic hay sunfosalicylic. Phức của sắt III với acis salicylic (tỷ lệ phân tử 1:1) có màu đỏ. Cường độ màu của phức thường không cao, vì vậy để nhận thấy rõ màu của phức, nồng độ chỉ thị cần lớn hơn gấp 10 lần nồng độ ion kim loại chuẩn độ.

Nhóm 2: Trong loại này, chỉ thị kim loại là các hợp chất hữu cơ, trong phân tử có nhóm mang màu (chromophor), tác dụng với ion kim loại tạo hợp chất nội phức, có màu khác với màu của chỉ thị lúc ban đầu. Chỉ thị này gọi là chỉ thị kim loại chrom. Người ta chia chỉ thị này làm 3 nhóm

Chỉ thị có nhóm chức azo N = N–. Điển hình là đen eriocrom T.

Chỉ thị xếp trong nhóm triphenylmetanic. Thí dụ kxilen da cam

Chỉ thị bền vững. Trong nhóm này có murexit, dithizon, alizarin....

2.6.1. Yêu cầu đối với chỉ thị

Chỉ thị kim loại cần phải có khoảng pH lựa chọn, tác dụng với ion kim loại tạo ra phức bền với tỷ lệ M: Ind = 1: 1. Hằng số bền điều kiện của chất chỉ thị phải nhỏ hơn hằng số bền điều kiện của phức kim loại với EDTA, nghĩa là $10 < K'_{MY}/K'_{MInd} \leq 10^4$.

Trong trường hợp muốn đạt giá trị lớn, hằng số bền của phức MInd cho phép sử dụng tỷ lệ không lớn của nồng độ chỉ thị và kim loại

$$\frac{C_{Ind}}{C_M} \langle 0,01$$

tương ứng với sự giảm sai số chuẩn độ

– Phức của ion kim loại với chỉ thị cần không bền và phân hủy nhanh dưới tác dụng của EDTA. Người ta cho rằng trong chuẩn độ tạo phức có thể dùng chỉ thị kim loại để chu kỳ nửa trao đổi phối tử trong phức Mind bằng $T_{H_2} \leq 10$ giây.

– Sự thay đổi màu của dung dịch ở điểm kết thúc chuẩn độ cần phải tương phản với màu ban đầu, phù hợp với thuyết về màu, giới hạn màu, nghĩa là màu ban đầu (màu của chỉ thị với ion kim loại – MInd) và màu cuối (màu của chỉ thị – Ind) cần có khả năng bổ khuyết. Bổ khuyết lẫn nhau cho đến màu trắng. Màu bổ khuyết thí dụ như: đỏ – xanh lá cây; cam – xanh; vàng – xanh; vàng – tím,... Màu của chỉ thị thay đổi từ một màu bổ khuyết sang màu khác, ở điểm trung gian này trở nên không màu (hay sậm màu) bởi vì lúc này ánh của màu bị hút lẫn nhau (hấp phụ lẫn nhau). Vì vậy ở thời điểm này đặc biệt dễ nhìn thấy.

– Đa số trường hợp ion kim loại và chỉ thị tạo chỉ một phức với tỷ lệ 1:1, khi đó hằng số bền điều kiện của phức này với cách tính cân bằng của chỉ thị có thể viết:

$$K'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]C_{Ind}}$$

Từ biểu thức này suy ra: $[M] = \dfrac{[MInd]}{K'_{MInd} \times C_{Ind}}$

và $$pM = \lg K'_{MInd} + \lg \frac{C_{Ind}}{[MInd]}$$

$$\frac{C_{Ind}}{[MInd]} = \frac{10}{1} \text{ hay } \frac{1}{10}$$

lúc đó để giới hạn khoảng chuyển màu:

$$pM = \lg K'_{MInd} \pm 1$$

Để đánh giá khoảng đổi màu của chỉ thị có thể cho phép mắt người quan sát sự thay đổi màu trong những nồng độ tương ứng.

Như vậy, khoảng thay đổi màu của chỉ thị trên thang pM được xác định bằng hằng số bền điều kiện của phức MInd. Trong sự thay đổi của hằng số này khoảng chuyển rộng tới 2 đơn vị. pM di chuyển trên thang pM lúc ở hướng này hay ở hướng khác. Bởi K'_{Mind} phụ thuộc vào pH của dung dịch. Sự thay đổi pH gây ra sự dịch chuyển của khoảng thay đổi. Ngoài ra, nếu các dạng chỉ thị HInd khác nhau theo màu, lúc đó khoảng chuyển màu trên thang pM không chỉ phụ thuộc vào pH mà còn có cả sự đổi màu của dung dịch chuẩn độ.

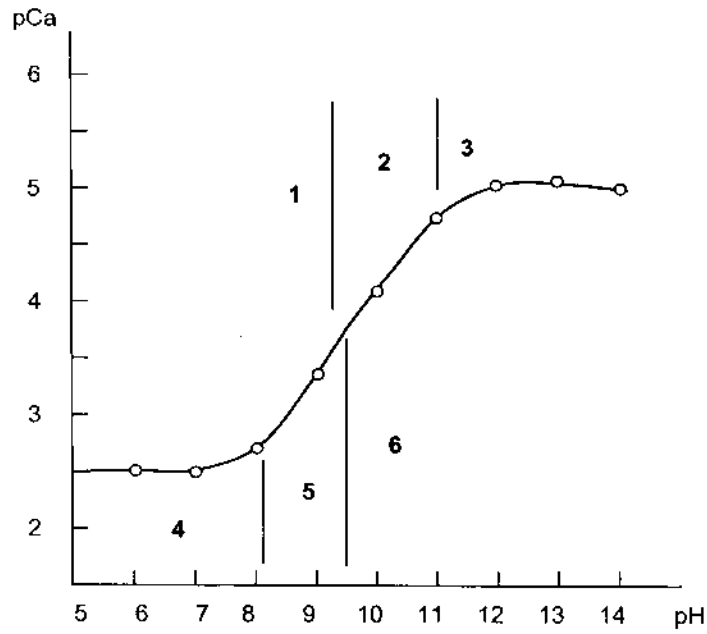
Thí dụ: Đen eriocrom T với ion kim loại Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} và một số ion khác tạo phức màu đỏ hay màu tím. Khảo sát sự phụ thuộc của chỉ thị đối với pH để có

thể phân biệt sự thay đổi màu của chỉ thị. Thí dụ chỉ thị đen eriocrom T đổi màu: phức của kim loại với chỉ thị trong vùng pH < 6 sự đổi màu của dung dịch khi chuẩn độ sẽ khó nhận thấy. Trong thời gian này pH thay đổi từ 7 – 11 sẽ đổi màu từ đỏ sang xanh, khi pH > 12 từ đỏ sang cam.

$$H_2L^- \xrightleftharpoons{pK_a=6,3} HL^{2-} \xrightleftharpoons{pK_a=11,6} L^{3-}$$

	Đỏ	Xanh	Vàng cam
pH	0 – 6,3	(6,3 – 11,2)	(> 11,2)

Trường hợp phức tạp hơn đó là sự tác dụng qua lại của murexit (H_5Ind) với ion kim loại. Sự phụ thuộc vào pH của murexid với ion kim loại có thể tạo thành phức trao đổi proton của thành phần MH_iInd, với I có thể là 2,3 và 4. Thí dụ: khi chuẩn độ ion Ca^{2+} (hình 10.9) dạng chỉ thị không liên kết với ion kim loại H_4Ind^- (đỏ– tím pH < 9), H_3Ind^{2-} (tím, pH 9,2 – 11) và H_2Ind^{3-} (xanh – tím, pH >11), khi ở cân bằng với phức CaH_4Ind^+ (vàng– cam, lg β′=2,6), CaH_3Ind (đỏ – cam, lg β′= 3,6), và CaH_2Ind^- (đỏ, lg β′= 5,0). Phù hợp với hình 10.9 sự thay đổi đột ngột màu của dung dịch nhận thấy ở pH > 10. Trong những trường hợp này khi pCa ≥ 3,5 màu chuyển từ đỏ sang xanh tím.



Hình 10.9. **Giản đồ phân bố đối với dung dịch murexid khi có ion calci**

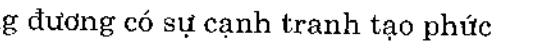
1– H_4Ind^-, đỏ– tím; 4– CaH_4Ind^+, vàng– cam;
2– H_3Ind^{2-}, tím; 5– CaH_3Ind, đỏ – cam;
3– H_2Ind^{3-}, xanh – tím; 6– CaH_2Ind^-, đỏ.

2.6.2. Các chỉ thị kim loại

2.6.2.1. Cơ chế

Các chỉ thị kim loại là các chất hữu cơ có khả năng tạo phức màu với ion kim loại. Các phức này kém bền hơn phức của ion kim loại với complexon. Màu của chỉ thị khi tạo phức với ion kim loại khác với màu của chỉ thị ở dạng tự do. Gần điểm tương đương complexon lấy kim loại ở chỉ thị giải phóng chỉ thị ra dạng tự do nên dung dịch thay đổi màu, báo cho ta biết kết thúc định lượng.

Thí dụ: định lượng Ca^{2+} với chỉ thị murexid, pH = 9 – 11



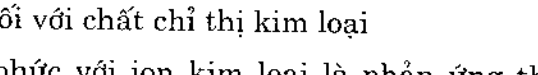
$$Ca^{2+} + H_4I^- \leftrightarrows CaH_2I^- + 2H^+$$

(Đỏ tím) (Đỏ)

Khi nhỏ complexon xuống:

$$Ca^{2+} + HY^{3-} \leftrightarrows CaY^{2-} + H^+$$

Gần điểm tương đương có sự cạnh tranh tạo phức

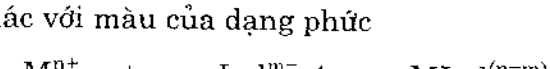


$$CaH_2I^- + HY^{3-} \leftrightarrows CaY^{2-} + H_3I^{2-}$$

Đỏ Tím

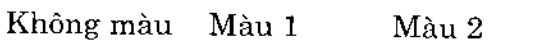
Các điều kiện đối với chất chỉ thị kim loại

Phản ứng tạo phức với ion kim loại là phản ứng thuận nghịch và màu của dạng tự do phải khác với màu của dạng phức



$$M^{n+} + Ind^{m-} \leftrightarrows MInd^{(n-m)}$$

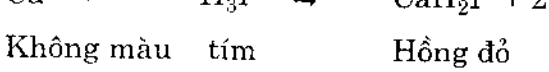
Không màu Màu 1 Màu 2



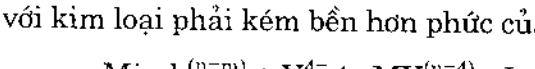
$$Ca^{2+} + H_3I^{2-} \leftrightarrows CaH_2I^- + 2H^+$$

Không màu tím Hồng đỏ

Phức của chỉ thị với kim loại phải kém bền hơn phức của complexon với kim loại.



$$Mind^{(n-m)} + Y^{4-} \leftrightarrows MY^{(n-4)} + Ind^{m-}$$



$$2CaH_2I^- + 2H_2Y^{2-} \leftrightarrows 2CaY^{2-} + 2H_3I^{2-} + 2H^+$$

Hồng đỏ Tím, pH = 9 → 11

Thường các chỉ thị kim loại đồng thời cũng là acid đa chức, nên màu của chỉ thị thay đổi theo pH của dung dịch, khi sử dụng ta phải cố định pH của dung dịch bằng các hệ đệm thích hợp để phản ứng xảy ra nhanh, hoàn toàn và màu của chỉ thị tự do khác với màu của phức.

Hằng số tạo phức của các chỉ thị như đen eriocrom T, murexid với một số ion kim loại được trình bày ở bảng 10.4; 10.5.

Bảng 10.4. **Hằng số tạo phức (lg K_{Mind}) của NET**

M^{2+}	Hằng số lg K_{Mind}	lg K_{MY}
Ba^{2+}	BaL 3,0	7,76
Ca^{2+}	CaL 5,4	10,7
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	16,5

Bảng 10.5. **Hằng số tạo phức (lg K_{Mind}) của Murexid**

M^{2+}	Hằng số lg K_{Mind}	lg K_{MY}
Ca^{2+}	CaL 5,0; CaHL 14,5; CaH_2L 22,7	10,7
Cu^{2+}	CuH_2L 25,1	18,80
Ni^{2+}	NiH_2L 24,1	18,62

Người ta có thể tính vùng chuyển màu của chỉ thị dựa vào hằng số tạo phức của các chỉ thị với ion kim loại.

Thí dụ: Tính khoảng chuyển màu của đen eriocrom T ở pH = 10 khi chuẩn độ Mg^{2+}. Nếu $lgK_{Mind} = 7,0$; $\alpha_{ind} = 3,1.\ 10^{-2}$. α_{ind} là hàm tạo phức phụ của chỉ thị.

Ta biết khoảng giới hạn màu của chỉ thị là:

$$pM = lg\,K'_{MInd} \pm 1$$

$$lg\,K'_{MInd} = lg\ _{Kmind}.\alpha_{ind} = lg\ 10^{7}.\ 3,1.\ 10^{-2} = 5,5$$

Như vậy, ở pH = 10 khi chuẩn độ Mg^{2+} màu của chỉ thị thay đổi trong khoảng:

pMg = 5,5 ± 1; tức là trong khoảng 4,5 – 6,5. Qua khảo sát đường cong chuẩn độ của Mg^{2+} bước nhảy trên đường cong chuẩn độ với sai số 1% là 4 – 5,8, vì vậy có thể dùng chỉ thị đen eriocrom T trong chuẩn độ này.

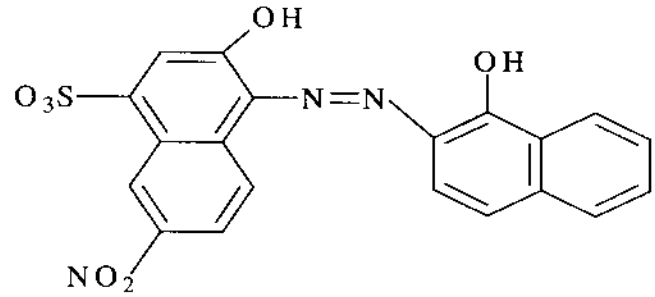
Với cách tính tương tự khi chuẩn độ Ca^{2+} với chỉ thị này ($K_{Mind} = 5,4$) ta có pCa = 3,9 ± 1; tức là khoảng chuyển màu của đen eriocrom T là 2,9 – 4,9, bước nhảy trên đường cong chuẩn độ đã khảo sát là 4,3 – 8,54 nên dùng đen eriocrom T cho chuẩn độ Ca^{2+} sẽ mắc sai số lớn.

Chỉ thị murexid thường dùng cho chuẩn độ Ca^{2+} ở pH > 10, tính tương tự như chỉ thị đen eriocrom T, ta có khoảng chuyển màu pCa = 6,1 ± 1; tức là khoảng

chuyển màu của murexid là 5,1 – 7,1, bước nhảy trên đường cong chuẩn độ đã khảo sát là 4,3 – 8,54 nên có thể dùng murexid cho chuẩn độ Ca^{2+}.

Các chỉ thị thường dùng

Đen eriocrom T (NET) $C_{20}H_{13}O_7N_3S$. Ký hiệu H_3In



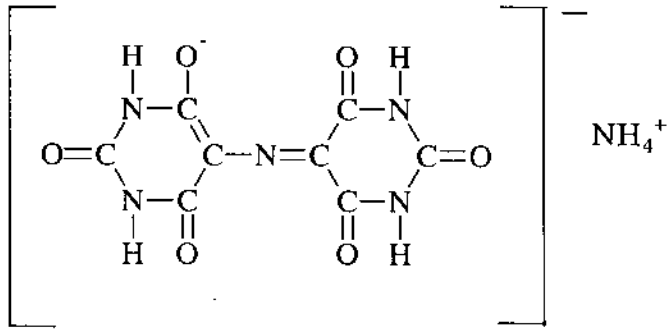
Chỉ thị này là một acid ba nấc, nấc một phân ly khá mạnh (nhóm HSO_3). Sự phân ly nấc hai và nấc ba như sau:

$$H_2I_n^- \leftrightarrows H^+ + HI_n^{2-} \leftrightarrows 2H^+ + I_n^{3-}$$

Đỏ — Xanh — Vàng cam

Ở pH = 7→ 10 chỉ thị có màu xanh (HI_n^{2-}) và tạo phức với Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+},... có màu đỏ vang.

Murexid (amoni purpurat) $C_8H_8O_6N_6H_2O$. Ký hiệu H_4I^-



Murexid phân ly như sau

$$H_4I^- \leftrightarrows H^+ + H_3I^{2-} \leftrightarrows 2H^+ + H_2I^{3-}$$

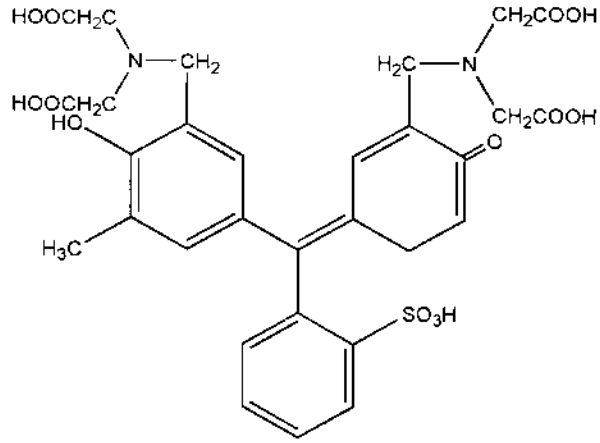
Đỏ tím — Tím — Xanh

Ở pH = 9→11. Murexid có màu tím (H_3I^{2-}) và tạo phức với Ca^{2+} có màu đỏ (CaH_2I^-).

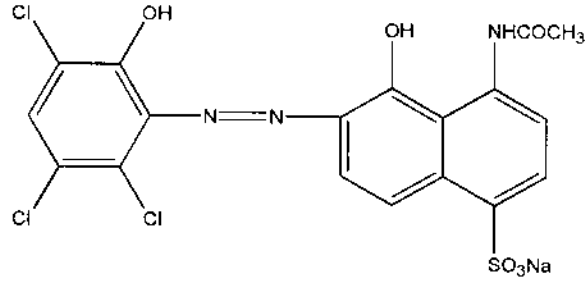
Murexid và Đen eriocrom T đều kém bền trong dung dịch nên thường không pha dung dịch sẵn mà dùng ở dạng rắn (nghiền trộn với NaCl).

Kxilen da cam. Kxilen da cam là chất màu hữu cơ dãy triphenylmetanic. Chất chỉ thị có màu vàng. Trong môi trường acid ở pH nhỏ hơn 7, nó đã tạo với các ion kim loại (Zn^{2+}, Th(IV), Zr(IV) v.v.. phức chất màu đỏ. Các cation được xác định bằng chuẩn độ EDTA với chỉ thị kxilen da cam là Fe^{3+}(pH = 1–1,5), Zr^{4+}(pH = 1–2), Bi^{3+}(pH = 2–3,5), Zn^{2+}(pH =5–6)...

Kxilen da cam là 3,3– bi [di(cacboximetyl) – aminometyl]– o–krenzolsunfophtalein:



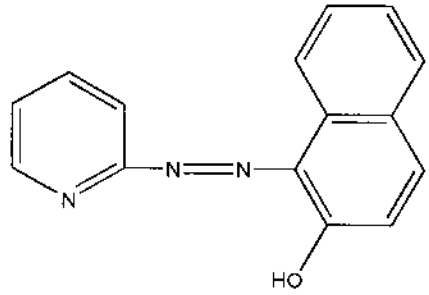
Crom xanh đen acid. Crom xanh đen acid là chất màu azo hữu cơ:



Chất chỉ thị có màu xanh. Trong môi trường kiềm nó tạo với các cation kim loại phức chất màu đỏ nho. Người ta dùng nó khi chuẩn độ bằng các dung dịch complexcon các cation kẽm, cadmi (pH = 9–10), mangan (pH= 10), magnesi (pH = 10–11), calci (pH > 12), ...

PAN

PAN là tên tắt của 1–(2–piridinazo) naphtol–2 có công thức cấu tạo là:



PAN được dùng làm chất chỉ thị để chuẩn độ trực tiếp nhiều ion. Nó tạo phức màu đỏ hồng hoặc tím, tím đỏ với nhiều ion kim loại. Trong khoảng pH khá rộng chất chỉ thị tự do có màu vàng.

–Với Bi^{3+}: dung dịch HNO_3 có pH =1–3 chất chỉ thị đổi màu từ hồng sang vàng lục.

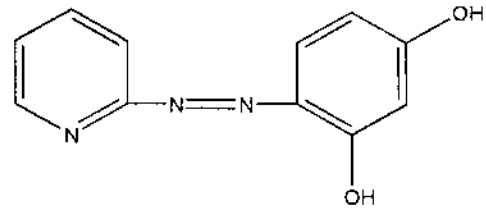
– Với Cd^{2+}: pH =5 – 6 dùng đệm acetat, chất chỉ thị đổi màu từ hồng sang vàng.

– Với Cu^{2+}: pH =3 – 5 dùng đệm acetat, cần đun tới 70– 8 $0^{O}C$. Chất chỉ thị đổi màu từ tím sang vàng.

– Với Zn^{2+}: Dung dịch có pH khoảng 4 – 6 dùng đệm acetat, chất chỉ thị đổi màu từ đỏ sang vàng.

PAR

PAR là tên tắt của 4– (2–piridinazo)– resorcin có công thức cấu tạo là:



4-(Pyridin-2-ylazo)-benzene-1,3-diol

Chất chỉ thị này tạo phức màu đỏ hoặc đỏ nho với nhiều ion kim loại trong khoảng pH rất rộng từ 1–11,5. Chất chỉ thị tự do có màu vàng nên khi chuẩn độ trực tiếp các ion kim loại màu của dung dịch sẽ chuyển từ đỏ nho sang màu vàng. Thí dụ:

Với Bi^{3+}: pH =1–3, dung dịch HNO_3.

Cu^{2+}: pH = 5, dung dịch đệm acetat.

pH = 6, dung dịch đệm urotropin.

pH = 11,5, dung dịch đệm amoniac.

Zn^{2+}: pH = 5 – 11,5 dung dịch đệm urotropin (pH = 5) hoặc đệm amoniac (pH = 11,5).

2.7. Sai số chuẩn độ

Trong các trường hợp chung, sai số chuẩn độ có thể dễ dàng tìm nếu biết nồng độ chung của ion kim loại hay EDTA ở điểm kết thúc chuẩn độ, lượng ion chuẩn độ f và hằng số bền điều kiện của phức $MY^{(n-4)+}$. Nếu điểm kết thúc chuẩn độ đạt

sớm hơn điểm tương đương thì nồng độ chung của iọn kim loại sau khi loại bỏ trong phức $MY^{(n-1)+}$ bằng: $C'_M = C_{0,M}(1-f) + C'_Y$

Giả thiết rằng $[MY] = C_{0,M}$, suy ra: $C'_y = \dfrac{C_{0,M}}{K'_{My} \times C'_M}$

Sau khi đặt giá trị C'_Y và biến đổi ta có:

$$(1-f) = \frac{C'_M}{C_{0,M}} - \frac{1}{C'_M \times K'_{MY}}$$

Sai số chuẩn độ biểu thị bằng phần trăm %:

$$\% SS = (1-f) \times 100$$

Nếu như điểm kết thúc chuẩn độ đến sau điểm tương đương $C_{0,M} = C_{0,Y}$, nồng độ chung của phần không tạo phức EDTA tính theo công thức:

$$C'_Y = C_{0,M}(f-1) + C'_M$$

Đặt giá trị C'_Y vào biểu thức của hằng số bền điều kiện: $K'_{MY} = \dfrac{[MY]}{C'_M \times C'_Y}$ và tính rằng $[MY] = C_{0,M}$, sau khi biến đổi có $\% SS = (f-1) \times 100 =$

$$= \left[\frac{1}{C'_M K'_{MY}} - \frac{C'_M}{C_{o,M}}\right] \times 100$$

2.8. Các kỹ thuật chuẩn độ bằng dung dịch EDTA

Chuẩn độ thẳng (chuẩn độ trực tiếp)

Phần lớn các ion kim loại (khoảng 30) có thể chuẩn độ thẳng bằng dung dịch EDTA với sự có mặt của chỉ thị kim loại. Khi logarit của hằng số bền điều kiện.

$\Delta \lg K' = \lg K'_{M_1Y} - \lg K'_{M_2Y}$ khác nhau trong khoảng 4 đơn vị, có thể liên tiếp xác định vài nguyên tố trong dung dịch. Trong trường hợp này cần thiết sử dụng hai chỉ thị kim loại cho mỗi một ion của mình. Thực tế đây là điều kiện khó thực hiện vì sự khác nhau một ít hiệu ứng màu (hai chỉ thị kim loại và hai phức với chúng), vì vậy tính chọn lọc của chuẩn độ complexon tăng bằng cách tách ra hay che các chất cản trở. Phương pháp đơn giản che là thực hiện trong sự thiết lập tính acid tương ứng của dung dịch chuẩn độ. Thí dụ Fe^{3+}, Th^{4+}chuẩn độ trong môi trường acid pH = 2, ion 2 điện tích ở điều kiện này thực tế không cản trở. Trên hình 10.8 chứng minh rằng trong giá trị pH tối thiểu có thể dễ dàng chuẩn độ các ion kim loại.

Phương pháp che bằng cách tạo phức với các chất tạo phức lạ được sử dụng rộng rãi. Trong nhóm này thí dụ như các ion florid, pirophotphat, citrat, triethanolamin... Phương pháp che có thể thay đổi mức độ oxy hoá của nguyên tố xác định hay nguyên tố cản trở. Một số thí dụ trình bày ở bảng 10. 3.

Bảng 10.3. **Phương pháp che nhờ các chất tạo phức khi chuẩn độ một số ion kim loại bằng dung dịch EDTA**

Ion kim loại xác định	Chỉ thị kim loại	Chất che	Ion không cản trở xác định
Zn (II) Cd(II)	1–(2–Piridinazo)–naphtol–2	Fluorid ion, pH 5–6	Ca(II), Mg(II), Mn(II), Fe(III), Sn(IV), Th IV)
Pb (II)	4–(2–Piridinazo)–resorcin	Triethanolamin, cyanid, tartrat ion, pH 10	Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Fe(III), Bi(III), Sn(IV)
Mo (VI)	1--(2– Piridinazo)–naphtol–2	Tartrat,fluorid ion, pH 4– 5	Ti(IV), La(III), Ce(III), Th(IV), Al(III).

2.8.2. Chuẩn độ ngược

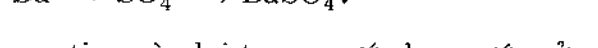
Dựa trên nguyên tắc cho một lượng dư EDTA và sau đó xác định lượng dư, thực hiện trong những trường hợp khi phản ứng tạo phức với EDTA xảy ra chậm hay không có chỉ thị thích hợp để xác định điểm kết thúc. Thí dụ phức của Cr^{3+} động học trơ, do đó phức với EDTA được tạo thành rất chậm. Sau khi cho lượng thừa EDTA và đun nóng để crom kết hợp hoàn toàn thành complexonat. Tiến hành chuẩn độ dư EDTA ở giá trị tối thiểu pH (pH: 1,5 – 2) bằng dung dịch chuẩn Fe (III) mà không cần chú ý rằng phức FeY^- bền hơn phức CrY^- một bậc. Phản ứng trao đổi $CrY^- + Fe^{3+} \rightarrow FeY^- + Cr^{3+}$ xảy ra sau thời gian, cần thiết đối với chuẩn độ, thực tế không xảy ra.

Phương pháp chuẩn độ ngược tiện lợi hơn khi xác định các ion kim loại có mặt các anion mà nó tạo với ion kim loại cần xác định là hợp chất ít tan. Thí dụ như có thể xác định Pb^{2+} khi có sự hiện diện của SO_4^{2-} ; xác định Mg^{2+} khi có ion PO_4^{3-} ... EDTA ngăn cản sự tạo tủa. Lựa chọn ion kim loại đối với chuẩn độ thừa EDTA trong phương pháp chuẩn độ ngược chú ý hai điều kiện: hai ion này cần tạo phức chất có màu với chỉ thị kim loại; hằng số bền điều kiện của phức với EDTA cần phải thấp hơn của phức EDTA với ion cần xác định, nhưng không được thấp hơn $K' = 10^8$

2.8.3. Chuẩn độ gián tiếp

Phương pháp này dùng để xác định các nguyên tố, anion không tạo phức với EDTA. Khi xác định các anion như sunfit, sunfat, phosphat... Tạo tủa chúng bằng lượng dư dung dịch chuẩn của một ion kim loại nào đó, tủa được tách ra và trong dịch lọc chuẩn độ bằng dung dịch EDTA, lượng thừa của ion kim loại, không tạo tủa với ion cần xác định (anion). Có thể tiến hành sự xác định các ion theo lượng thừa của ion khác, mà xác định bằng chuẩn độ tạo phức sau khi hòa tan tủa vào những ion xác định và chuẩn độ vào thành phần đó ở một lượng tính thích hợp.

Thí dụ: Định lượng SO_4^{2-}, kết tủa anion bằng một thuốc thử chứa cation thích hợp: cho dư $BaCl_2$

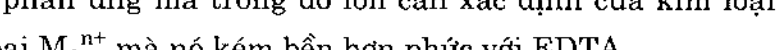


$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Sau đó định lượng cation còn lại trong nước lọc, nước rửa, hoặc lọc rửa tủa rồi hòa tan tủa trong EDTA dư, định lượng EDTA còn lại bằng $MgSO_4$ hoặc $ZnSO_4$.

2.8.4. Chuẩn độ thế

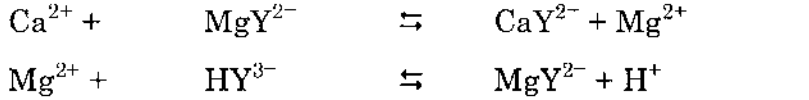
Dựa trên phản ứng mà trong đó ion cần xác định của kim loại M_1^{n+} thay thế ion của kim loại M_2^{n+} mà nó kém bền hơn phức với EDTA



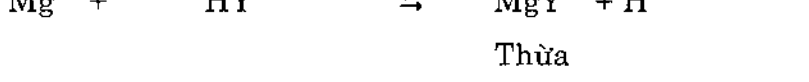
$$M_1^{n+} + M_2Y^{(4-m)-} \rightarrow M_1Y^{(+-n)} + M_2^{m+}$$

Ion thay thế của kim loại M_2^{m+} về lượng tương đương (đương lượng) với M_1 chuẩn độ bằng dung dịch EDTA với sự có mặt của chỉ thị kim loại thích hợp.

Thí dụ: Dựa trên cơ sở Mg^{2+} tạo phức với complexon phức chất kém bền (pK = 8,7) so với đa số các cation khác (Ca^{2+}, pK = 10,7). Để định lượng Ca^{2+}, ta thêm MgY^{2-} vào dung dịch rồi chuẩn độ Mg^{2+} bị đẩy ra bằng dung dịch chuẩn EDTA.



$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \leftrightarrows CaY^{2-} + Mg^{2+}$$



$$Mg^{2+} + HY^{3-} \leftrightarrows MgY^{2-} + H^+$$

Thừa

Từ $V_{complexon}$ suy ra Ca^{2+} có trong mẫu.

2.9. Dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp complexon

2.9.1. Pha dung dịch chuẩn complexon III

– Trường hợp có complexon tinh khiết hoá học: cân một lượng chính xác complexon, pha trong nước với thể tích xác định.

– Trường hợp không có complexon tinh khiết, pha dung dịch có nồng độ xấp xỉ, sau đó xác định lại nồng độ.

2.9.2. Xác định nồng độ complexon III

Để xác định nồng độ complexon người ta dùng calci cacbonat tinh khiết hoá học, ZnO tinh khiết hoá học hay MgO tinh khiết hoá học. Hoà tan một lượng cân chính xác đã tính trước của các chất đó trong một ít acid (nếu là $CaCO_3$, MgO hòa trong HCl tinh khiết, nếu là ZnO hòa trong H_2SO_4 tinh khiết), sau đó cho nước đến thể tích xác định. Chuẩn độ dung dịch complexon bằng các dung dịch vừa pha như $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnSO_4$ với các chỉ thị thích hợp.

2.10. Ứng dụng của phương pháp complexon

2.10.1. Định lượng Ca^{2+}

Phương pháp complexon xác định calci dựa trên phương pháp chuẩn độ trực tiếp các ion của nó bằng dung dịch chẩn EDTA với chất chỉ thị murexit hay crom xanh đen acid. Chất chỉ thị tạo với ion calci phức chất màu đỏ. Khi chuẩn độ bằng EDTA, ở điểm tương đương màu đỏ chuyển sang màu đặc trưng của chất chỉ thị tự do.

Khi chuẩn độ muối calci bằng EDTA, xảy ra sự tạo phức CaY^{2-} và acid:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrows CaY^{2-} + 2H^+$$

Phức tạo thành CaY^{2-} tương đối không bền:

$$\frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = 3.10^{-11}$$

Định lượng calci tiến hành ở môi trường kiềm mạnh pH ≥ 11

2.10.2. Xác định độ cứng của nước

Độ cứng của nước được biểu thị bằng số mili đương lượng gam canxi và magne trong 1 lít 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 eriocrom T.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocrom T ở pH = 10, chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi nhỏ 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 điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+}, giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

2.10.3. Định lượng Fe^{3+}

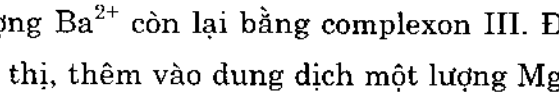
Trong môi trường acid (pH: 2 – 3), EDTA tác dụng với Fe^{3+} tạo phức có màu vàng nhạt FeY^-. Nếu dùng chỉ thị là acid salicylic hay acid sulfosalicylic ở pH đó nó tác dụng với Fe^{3+} tạo thành phức có màu tím đỏ. Trong điều kiện này Al^{3+}, Ca^{2+}, và Mg^{2+} không cản trở việc xác định Fe^{3+}. Tại điểm tương đương mất màu tím đỏ và dung dịch có màu vàng nhạt.

2.10.4. Định lượng Ba^{2+}: (theo phương pháp chuẩn độ ngược)

Cho Ba^{2+} cần định lượng tác dụng với một lượng dư chính xác EDTA. Định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+}.

2.10.5. Định lượng SO_4^{2-}: (phương pháp gián tiếp)

Cho $BaCl_2$ dư để kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-}



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrows BaSO_4 \downarrow$$

Định lượng Ba^{2+} còn lại bằng complexon III. Để quan sát dễ dàng sự chuyển màu của chỉ thị, thêm vào dung dịch một lượng Mg^{2+} nhất định và quá trình định lượng được tiến hành hoàn toàn tương tự như định lượng độ cứng toàn phần của nước.

2.10.6. Dùng trong phân tích dụng cụ

Phép so màu, đo quang.

TỪ KHÓA

- Phức chất
- Phức chất cộng
- Phức chất nội
- Hằng số không bền
- Hằng số tạo phức
- Hằng số bền điều kiện
- Complexon
- Chỉ thị kim loại

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Nêu định nghĩa phức chất, phức chất cộng, nội phức, cho thí dụ minh họa.

2. Phân tích ý nghĩa của hằng số tạo phức, hằng số không bền của phức, hằng số bền điều kiện.

3. Trình bày phân loại của chỉ thị dùng trong phương pháp tạo phức.

4. Nêu các yêu cầu của chỉ thị kim loại.

5. Trình bày ý nghĩa của hằng số bền điều kiện.

6. Hãy phân tích ảnh hưởng của pH đến cân bằng tạo phức.

7. Làm thế nào để tăng tính chọn lọc của chuẩn độ tạo phức?

8. Trình bày ứng dụng của phản ứng tạo phức trong phân tích.

9. Nêu nguyên tắc của phương pháp complexon, giải thích đương lượng của ion kim loại trong phương pháp complexon?

10. Định nghĩa complexon. Nêu tính tạo phức của complexon III.

11. Trình bày các phương pháp phát hiện điểm kết thúc chuẩn độ.

12. Nêu cơ chế chuyển màu của chỉ thị kim loại; Tên các chỉ thị thường dùng trong phương pháp complexon.

13. Trình bày các kỹ thuật chuẩn độ bằng complexon.

– Chuẩn độ thẳng. – Chuẩn độ thế.

– Chuẩn độ gián tiếp. – Chuẩn ngược.

14. Nêu ứng dụng của chuẩn độ complexon trong phân tích.

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

1. Phức chất là những hợp chất phân tử được tạo thành do..... nối với các phối tử .

a. một ion

b. một cation

c. một kim loại

d. một vài ion kim loại

e.một nguyên tử

2. Tính chất đặc trưng của nội phức là

a. màu đặc trưng

b. độ bền cao

c. độ tan trong dung môi hữu cơ lớn

d. tất cả các câu trên đúng

e. không câu nào đúng

3. Complexon III là

a. dẫn xuất của acid aminopolycarboxilic

b. acid nitril triacetic

c. acid etylen diamin tetraacetic

d. muối dinatri của etylen diamin tetraacetic

e. các hợp chất hữu cơ

4. Ở pH 4 –6 EDTA phân ly ở dạng:

a. H_5Y^+ c. H_2Y^{2-} e. Y^{4-}

b. H_3Y^- d. HY^{3-}

5. Chỉ thị kim loại là chỉ thị làm thay đổi màu phụ thuộc vào

a. hằng số bền của complexonat d. nồng độ của EDTA

b. hằng số bền điều kiện của chỉ thị e. nồng độ của ion kim loại

c. dạng phân ly của EDTA

6. Định lượng Fe^{3+}bằng phương pháp comlexon dùng chỉ thị

a. đen eriocrom T c. kxilen dacam e. acid salicylic

b. murexit d. crom xanh đen acid

7. Định lượng Ca^{2+} với chỉ thị murexit thực hiện ở môi trường

a. pH > 12 c. pH = 9–11 e. pH = 7

b. pH = 7–8 d. pH < 3

8. Chỉ thị đen eriocrom T ở pH = 6,3 –11,2 có màu

a. xanh c. vàng cam e. đỏ cam

b. đỏ d. tím

9. Chỉ thị dùng ở dạng rắn

a. đen eriocrom T c. acid salicylic e. câu a,b,c

b. murexit d. câu a,b

10. Định lượng Ba^{2+} bằng phương pháp complexon dùng kỹ thuật chuẩn độ

a. trực tiếp c. ngược e. gián tiếp – thừa trừ

b. thế d. gián tiếp

ĐÁP ÁN CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

Chương	Câu									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	b	c	e	d	d					
2	d	a	e	d	a					
3	d	c	c	c	d	b	e	c	c	b
4	c	e	a	a	c	a	a			
5	d	e	b	a	e	b	e			
6	b	d	a	e						
7	c	b	e	c	e	c	e	d	a	e
8	a	c	e	c	d	a	b	c	d	e
9	c	a	b	b	a	e	a	a	c	b
10	c	d	d	c	e	e	c	a	d	c

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. A.P. Kreskov. Cơ sở hóa học phân tích. Tập 1. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1989.
2. A.P. Kreskov. Cơ sở hóa học phân tích. Tập 2. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1989.
3. A.T. Pilipenko, V.la. Pochinoc, i.p. xereda, ph. D. Sepchenko. Lê Chí Kiên dịch. Sổ tay hóa học sơ cấp. NXB Giáo Dục, 1998.
4. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mạc, Từ Vọng Nghi, Cơ sở hoá học phân tích, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2002.
5. Kiều Dinh, Hoá đại cương, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1969.
6. Phạm Gia Huệ, Trần Tử An, Trần Tích – *Hóa phân tích I* – Bộ môn Hóa Phân tích, Trường Đại học Dược Hà Nội, Hà Nội, 1998.

Tiếng nước ngoài

7. D. Pradeau. L'Analyse pratique du médicament, 1992, Tec et doc Lavoisier, 1992.
8. Daniel C. Harris. Quantitative chemical analysis 4th ed, 1995
9. David Harvay, Modern analytical chemistry, Depauw university, 2000, www.mhhe.com
10. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler – Fundamentals of Analytical chemistry – Saunders College Publishing, 1990.
11. IU. A.Zalatova, Osnovy Analitrica chimi. Tom 2. Moskva " Vyshara Shkola", 2002.
12. James S. Fritz, George H. Schenk. Quantitative analytical chemistry, fifth edition, 1987.
13. M. Guernet, E. Guernet, E. Herrenknecht – Trottmann. Td Chimie analytique, équilibres en solution Dunod Paris, 2000.

14. M. Guernet, M. Hamon. Abrégé de chimie analytique. Tome 1. Chimie des solutions. 2e ed. Masson 1990.

15. Raymond Chang, Luc Papillon, Chimie fondamentale, Chenelière / Mc Graw–Hill,1998.

16. Thuong C. Trieu, S. Troupel, G. Mahuzier. Travaux pratiques de chimie analytique. Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris, 1975.

Tài liệu trên mạng

17. Martindale's the "virtual" ~ chemistry center. Analytical chemistry http://www.martindalecenter.com/gradchemistry_4_a.html

18. A Redox titration. HTTP://WWW.NVCC.EDU/ALEXANDRIA/SCIENCE/REDOX2.HTMÌ

19. HTTP://WWW.MARTINDALECENTER.COM/GRADCHEMISTRY_4_A.HTML - Martindale's the "virtual" ~ chemistry center .

20. Analytical chemistry. http://www.shodor.org/UNChem/basic/ab/

21. Acid – base chemistry. http://www.usoe.k12.ut.us/CURR/Science/sciber00/8th/matter/sciber/chemtype.htm

22. Four basic types of chemical reactions HTTP://WWW.CHEM.VT.EDU/RVGS/ACT/NOTES/TYPES_OF_EQUATIONS.HTML

23. http://www.stetson.edu/~wgrubbs/datadriven/activitieswtg/activitieshydrogenwtg.html

24. wgrubbs@stetson.edu - Activities of hydrogen ion from pH measurements

25. http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/reactivity.html

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Chủ tịch HĐQT kiểm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Chịu trách nhiệm nội dung:
Chủ tịch HĐQT kiêm Giám đốc Công ty CP sách Đại học - Dạy nghề
TRẦN NHẬT TÂN

Biên tập và sửa bản in:
VƯƠNG MINH CHÂU

Trình bày bìa:
BÙI QUANG TUẤN

Chế bản:
THÁI SƠN

HOÁ PHÂN TÍCH – TẬP 1

Mã số: 7K725M7 – DAI

In 1.000 bản (QĐ: 96), khổ 19 x 27 cm, tại Công ty CP In Anh Việt.

Địa chỉ : Số 74, ngõ 310 đường Nghi Tàm, Tây Hồ, Hà Nội.

Số ĐKKH xuất bản : 874 – 2007/CXB/5 – 1918/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2008.

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYÊN – HÀ NỘI
Website : www.hevobco.com.vn

QUALITY CROWN
VƯƠNG MIỆN KIM CƯƠNG CHẤT LƯỢNG QUỐC TẾ

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO MÔN HOÁ HỌC
CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- **HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG – TẬP 1, 2, 3**
  Vũ Đăng Độ (dịch)
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT HOÁ HỌC PHẦN I**
  Nguyễn Đình Chi
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT HOÁ HỌC PHẦN II**
  Nguyễn Hạnh
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC**
  Vũ Đăng Độ
- **HOÁ HỌC CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG**
  Nguyễn Minh Thảo
- **HOÁ LÍ – TẬP 1, 2, 3**
  Trần Văn Nhân
- **HOÁ LÍ – TẬP 4**
  Vũ Đăng Độ

Bạn đọc có thể mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục :

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên ; 187B Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 23 Tràng Tiền ;

Tại Đà Nẵng : Số 15 Nguyễn Chí Thanh ; Số 62 Nguyễn Chí Thanh ;

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : Cửa hàng 451B - 453, Hai Bà Trưng, Quận 3 ;

240 Trần Bình Trọng – Quận 5.

Tại Thành phố Cần Thơ : Số 5/5, đường 30/4 ;

Website : www.nxbgd.com.vn

8 934980 788028

Giá: **59.000 đ**