

LỜI MỞ ĐẦU

Hoá phân tích là một môn học nghiên cứu về các phương pháp định tính và định lượng thành phần các chất và hỗn hợp các chất. Do đó, hoá phân tích bao gồm các phương pháp phát hiện, nhận biết và các phương pháp xác định hàm lượng của các chất trong mẫu cần phân tích.

Hoá phân tích đóng vai trò rất quan trọng đối với sự phát triển của các ngành khoa học, các lĩnh vực của công nghệ, sản xuất và đời sống xã hội. Chẳng hạn, các lĩnh vực sản xuất nông nghiệp như hoá nông, thổ nhưỡng cần hoá phân tích để nghiên cứu đất đai, phân bón, chất lượng các nông sản; trong y học để phân tích thành phần của máu, huyết thanh, nước tiểu, các dịch sinh học, kiểm nghiệm các loại dược phẩm. Trong các nhà máy sản xuất thực phẩm đều có phòng thí nghiệm phân tích để kiểm tra và kiểm nghiệm chất lượng nguyên liệu, bán thành phẩm và sản phẩm để điều hành quá trình sản xuất. Vì vậy, đối với chuyên ngành “Kiểm nghiệm lương thực thực phẩm” nói riêng, môn hoá phân tích là một môn học cơ sở chuyên ngành đóng vai trò rất quan trọng, không thể thiếu. Môn học trang bị các phương pháp phân tích xác định thành phần của các chất trong hỗn hợp, là phương tiện cần thiết để thực hiện các kỹ năng nghề nghiệp: Kiểm tra, kiểm nghiệm chất lượng nguyên liệu sản xuất và các sản phẩm lương thực, thực phẩm.

Dựa trên mục tiêu và thời lượng của môn học, giáo trình “Hoá phân tích” bao gồm các nội dung sau:

Phần I: Cơ sở lý thuyết của các phương pháp phân tích hoá học

Chương I: Dung dịch và cách biểu thị nồng độ dung dịch

Chương II: Các phản ứng dùng trong phân tích hoá học

Phần II: Các phương pháp phân tích hoá học

Chương III: Phương pháp phân tích khối lượng

Chương IV: Phương pháp phân tích thể tích

Phần III: Giới thiệu các phương pháp phân tích công cụ

Chương V: Các phương pháp phân tích điện hoá

Chương VI: Các phương pháp phân tích phổ nghiệm

Chương VII: Phương pháp sắc ký

Giáo trình được biên soạn làm tài liệu học tập và giảng dạy môn Hoá phân tích, ngành Chế biến và bảo quản thực phẩm. Đồng thời, có thể sử dụng làm tài liệu tham khảo đối với học sinh các ngành học khác thuộc khối công nghệ thực phẩm có giảng dạy môn Hoá phân tích.

Mặc dù tác giả đã cố gắng nhưng do thời gian và trình độ có hạn giáo trình không thể tránh khỏi sai sót. Mong nhận được sự đóng góp ý kiến để giáo trình hoàn thiện hơn.

TÁC GIẢ

ĐỖ THỊ KIM LOAN

BÀI MỞ ĐẦU

I. Phương pháp phân tích các chất

1. Phương pháp phân tích định tính

Phân tích định tính nhằm xác định thành phần mẫu phân tích gồm những nguyên tố hoá học, ion, nhóm nguyên tử hoặc các phân tử nào. Khi nghiên cứu thành phần một hỗn hợp chưa biết, phân tích định tính được tiến hành trước phân tích định lượng. Bởi vì, phân tích định tính sẽ định hướng việc chọn phương pháp phân tích định lượng các chất trong mẫu

Phân tích định tính dựa vào sự chuyển chất phân tích thành hợp chất mới nào đó có những tính chất đặc trưng như có màu, có mùi, có cấu trúc tinh thể, có trạng thái vật lý đặc trưng,...

2. Phương pháp định lượng

Phân tích định lượng cho phép xác định thành phần về lượng các cấu tử hợp phần của mẫu phân tích. Phân tích định lượng có vai trò quan trọng trong sự phát triển của các khoa học kỹ thuật và sản xuất, đây là một phương pháp nghiên cứu cho nhiều ngành khoa học khác như: hoá học, y học, sinh học, công nghệ thực phẩm, khảo cổ học,....

Phân tích định lượng thường được chia thành phân tích vô cơ và phân tích hữu cơ. Hai loại phân tích này đều dựa trên kiến thức cơ bản về hoá học vô cơ và hữu cơ

II. Phân loại các phương pháp nghiên cứu

Để phân tích các chất, có rất nhiều phương pháp khác nhau. Dựa vào bản chất chung của chúng, chia các phương pháp thành ba nhóm sau:

1. Nhóm các phương pháp hoá học

Các phương pháp này ra đời sớm nhất nên còn gọi là các phương pháp cổ điển. Trong đó, cơ sở của phương pháp là các phản ứng hoá học và sử dụng các dụng cụ, thiết bị đơn giản để phân tích các chất.

Nhóm các phương pháp này chỉ sử dụng để định lượng các chất có hàm lượng lớn, vừa và không quá nhỏ. Nhưng các phương pháp hoá học là cơ sở để phát triển các

phương pháp phân tích hiện đại. Cho đến nay các phương pháp này vẫn được dùng nhiều trong các phòng thí nghiệm phân tích

2. Nhóm các phương pháp phân tích vật lý

Đó là các phương pháp phân tích dựa trên việc đo các đại lượng vật lý đặc trưng của các chất phân tích như phổ phát xạ, độ phóng xạ,... Các phương pháp này cần sử dụng các thiết bị đo đặc tính vi, phức tạp có khả năng ghi nhận tín hiệu vật lý đó

3. Nhóm các phương pháp phân tích hoá lý

Đó là nhóm các phương pháp kết hợp việc thực hiện các phản ứng hoá học, sau đó đo các tín hiệu vật lý của hệ phân tích như : sự thay đổi màu, độ đục, độ phát quang, độ dẫn điện,...Nhóm các phương pháp này cũng đòi hỏi các dụng cụ thiết bị đo đặc phức tạp nên chúng còn có tên là các *phương pháp phân tích công cụ*

Nhóm các phương pháp này cho phép phân tích nhanh, có thể xác định được hàm lượng nhỏ các chất phân tích một cách chính xác, phân tích chọn lọc

III. Quy trình phân tích mẫu

Khi tiến hành phân tích một đối tượng nào đó, cần trải qua các giai đoạn sau:

- 1- Chọn mẫu, lấy mẫu và xử lý mẫu phân tích
- 2- Chuyển mẫu hoặc hợp phần cần xác định trong mẫu thành dạng có thể tiến hành phân tích được (phân huỷ mẫu)
- 3- Chọn phương pháp phân tích, chọn các điều kiện thích hợp cho quá trình phân tích và sử dụng quy trình phân tích đó để phân tích
- 4- Xử lý các kết quả thu được khi phân tích mẫu để nhận được kết quả sát thực với hàm lượng chất cần phân tích. Tính toán và đánh giá kết quả nhận được

Cả 4 giai đoạn trên đều quan trọng, liên quan mật thiết đến nhau và đều có tính quyết định đến độ chính xác của việc phân tích

PHẦN THỨ NHẤT
CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC

CHƯƠNG I
DUNG DỊCH VÀ CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

I. Một số khái niệm

1. Khái niệm về dung dịch

Dung dịch là một hệ trong đó một hoặc nhiều chất phân tán đồng đều trong một chất khác. Tuy nhiên, không phải mọi hệ phân tán đều là dung dịch. Tùy theo kích thước của hạt phân tán mà chia thành 3 loại sau:

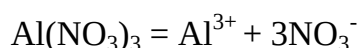
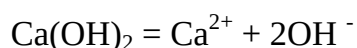
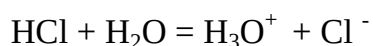
- Kích thước hạt phân tán lớn hơn 100nm thì gọi là hệ huyền nhũ (Hạt phân tán là pha rắn phân tán trong pha lỏng gọi là huyền phù, hạt phân tán là pha lỏng phân tán trong pha lỏng gọi là nhũ tương)
- Kích thước hạt phân tán trong khoảng từ 100nm đến 1nm thì gọi là hệ keo (dung dịch keo)
- Kích thước hạt phân tán nhỏ hơn 1nm thì gọi là dung dịch thực (trong suốt, để lâu không lắng cặn). Đây là loại dung dịch xét đến trong toàn bộ chương trình này.

2. Chất điện li mạnh, chất điện li yếu

• Chất điện li mạnh là những chất khi tan vào nước phân ly gần như hoàn toàn thành các ion.

Các axit mạnh, các bazơ tan, các muối tan là chất điện li mạnh

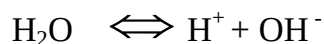
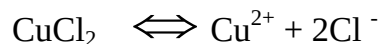
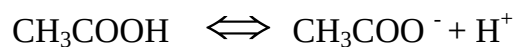
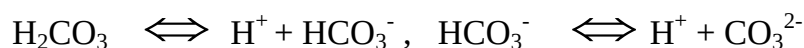
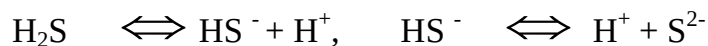
Thí dụ: HCl, H₂SO₄, NaOH, Ca(OH)₂, NaCl, Al(NO₃)₃ là các chất điện li mạnh, khi hoà tan trong nước các chất đó phân ly hoàn toàn thành các ion theo phương trình sau:



• Chất điện li yếu là những chất khi tan vào nước chỉ phân ly một phần thành ion.

Axit yếu, axit hữu cơ, bazơ ít tan, các muối ít tan... là các chất điện li yếu

Thí dụ: H_2S , H_2CO_3 , CH_3COOH , CuCl_2 , H_2O là các chất điện li yếu, phân ly thuận nghịch theo các phương trình sau:



• Chất không điện li là những chất khi tan vào nước hoàn toàn không phân li thành ion.

Thí dụ: đường saccarozơ, rượu,... là các chất không điện li

3. *Đương lượng gam của các chất trong phản ứng hoá học*

Đương lượng gam của một chất là số gam chất đó về mặt hoá học tương đương với 1mol Hidro hoặc 1mol hydroxyl trong phản ứng mà ta xét. Ký hiệu: D (gam)

$$D = \frac{M}{n}$$

Trong đó: M là khối lượng mol của chất đó, đơn vị: gam

n tùy theo từng phản ứng cụ thể:

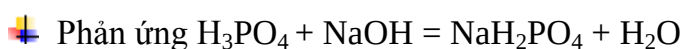
- Đối với phản ứng trung hoà, n là số ion H^+ hoặc OH^- mà 1mol của chất đó tham gia phản ứng
- Đối với phản ứng oxy hoá khử, n là số e mà 1 mol chất đó cho hoặc nhận trong phản ứng
- Đối với phản ứng trao đổi bất kỳ, n là số điện tích (+) hoặc (-) của 1mol chất đó tham gia phản ứng

Một số thí dụ



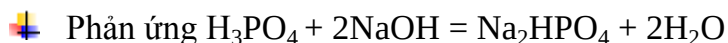
$$\text{Đương lượng gam của } \text{H}_2\text{SO}_4, D = \frac{M}{2} = 49$$

$$\text{Đương lượng gam của } \text{NaOH}, D = \frac{M}{1} = 40$$



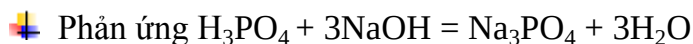
Đương lượng gam của NaOH, $D = \frac{M}{1} = 40$

Đương lượng gam của H_3PO_4 , $D = \frac{M}{1} = 98$



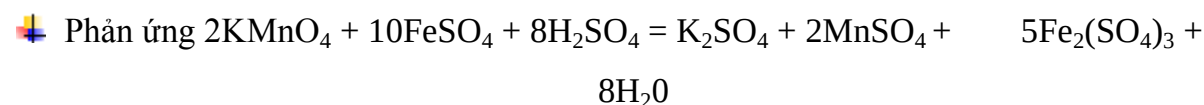
Đương lượng gam của NaOH, $D = \frac{M}{1} = 40$

Đương lượng gam của H_3PO_4 , $D = \frac{M}{2} = 49$



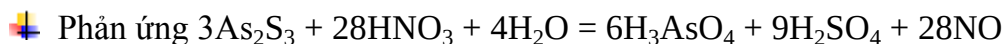
Đương lượng gam của NaOH, $D = \frac{M}{1} = 40$

Đương lượng gam của H_3PO_4 , $D = \frac{M}{3} = 32.7$



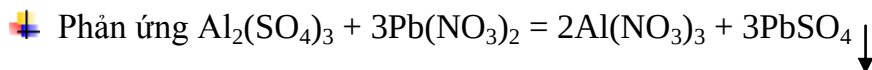
Đương lượng gam của $KMnO_4$, $D = \frac{M}{5} = 31.6$

Đương lượng gam của $FeSO_4$, $D = \frac{M}{2} = 76$



Đương lượng gam của As_2S_3 , $D = \frac{M}{28} = 8.8$

Đương lượng gam của HNO_3 , $D = \frac{M}{3} = 21$



Đương lượng gam của $Al_2(SO_4)_3$, $D = \frac{M}{6} = 57$

Đương lượng gam của $Pb(NO_3)_2$, $D = \frac{M}{2} = 165.5$



Đương lượng gam của $Al_2(SO_4)_3$, $D = \frac{M}{6} = 57$

Đương lượng gam của $BaCl_2$, $D = \frac{M}{2} = 104$

4. pH của dung dịch

• Dung dịch với dung môi là nước, pH của dung dịch được biểu thị bằng biểu thức sau:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Trong đó:

pH là pH của dung dịch

$[\text{H}^+]$ là nồng độ của ion H^+ trong dung dịch tính theo đơn vị mol/lit

lg: logarit thập phân, theo cơ số 10

Thí dụ 1: Dung dịch H_2SO_4 có nồng độ ion H^+ là $[\text{H}^+] = 10^{-3}$. Hãy tính pH của dung dịch đó?

Áp dụng công thức $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-3}) = 3$

Vậy dung dịch H_2SO_4 đó có $\text{pH} = 3$

• pH sử dụng để đánh giá độ axit hay bazơ của dung dịch:

- Nước nguyên chất có $\text{pH} = 7$
- Dung dịch axit có $\text{pH} < 7$, pH càng nhỏ thì độ axit của dung dịch càng lớn và ngược lại
- Dung dịch bazơ có $\text{pH} > 7$, pH càng lớn thì độ bazơ càng lớn và ngược lại

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch HCl có nồng độ 0.1M ?

HCl là chất điện li mạnh, trong dung môi nước nó sẽ phân ly hoàn toàn theo phương trình sau:



Như vậy $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0.1\text{M} \gg 10^{-7}\text{M}$

Nên pH của dung dịch HCl 0.1M là:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0.1) = 1$$

II. Cách biểu thị nồng độ dung dịch

Nồng độ là đại lượng dùng để chỉ hàm lượng của một cấu tử (phân tử, ion) trong dung dịch

1. Nồng độ thể tích

Nồng độ thể tích của một chất lỏng là tỉ số thể tích của chất lỏng đó và thể tích của dung môi. Loại nồng độ này thường sử dụng trong một số trường hợp có tính gần đúng, định hướng, chẳng hạn khi dùng dung dịch này để hoà tan mẫu, điều chỉnh môi trường

Thí dụ : Dung dịch HCl 1:4 là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đặc (có khối lượng riêng $d = 1.185 \text{ g/ml}$) và 4 thể tích nước

2. **Nồng độ phần trăm khối lượng**

Nồng độ phần trăm khối lượng của một chất trong dung dịch là số gam chất tan có trong 100gam dung dịch

Nếu hoà tan a gam chất tan vào b gam dung môi thì nồng độ % khối lượng của dung dịch đó là:

$$C\% = \frac{a}{(a + b)} \times 100 = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} \times 100$$

Trong đó:

C% là nồng độ phần trăm khối lượng của dung dịch (%)

a: Khối lượng chất tan (gam)

b: Khối lượng của dung môi (gam)

a+b: Khối lượng của dung dịch (gam)

Thí dụ 1: Dung dịch HCl 25% là dung dịch có chứa 25 gam chất tan HCl trong 100gam dung dịch

Thí dụ 2: Để có dung dịch KNO_3 sử dụng rửa kết tủa, người ta hoà tan 10gam KNO_3 vào 1500ml nước. Tính nồng độ % của dung dịch đó?

Nồng độ % của dung dịch KNO_3 là:

Áp dụng công thức:

$$C\% = \frac{a}{(a + b)} \times 100 = \frac{10}{(10 + 1500)} \times 100 = 0.67\%$$

Vậy nồng độ % của dung dịch KNO_3 là 0.67%

Thí dụ 3: Tính khối lượng Na_2CO_3 cần sử dụng để pha chế 1,2kg dung dịch Na_2CO_3 5%?

Từ công thức nồng độ phần trăm: $C\% = \frac{a}{(a + b)} \times 100$

Suy ra, khối lượng chất tan Na_2CO_3 (ký hiệu là a) cần sử dụng để pha chế 1200gam dung dịch Na_2CO_3 5% là:

$$a = \frac{1200 \times C\%}{100} = \frac{1200 \times 5}{100} = 60\text{gam}$$

Thí dụ 4: Cần hoà tan bao nhiêu gam NaCl vào 100ml nước để thu được dung dịch NaCl 10%?

Gọi a là số gam NaCl cần hoà tan, ta có:

$$10 = \frac{a}{a + 100} \times 100$$

Suy ra: $a = 11.1\text{gam}$

Vậy cần hoà tan 11.1 gam NaCl vào 100ml nước để thu được dung dịch NaCl 10%

3. *Nồng độ mol/lit*

Nồng độ mol của một chất là số mol chất đó tan trong một lít dung dịch. Đơn vị nồng độ thường ký hiệu bằng chữ M hay mol/l đặt sau chữ số chỉ nồng độ

$$C_M = \frac{a}{M \times V} = \frac{n}{V} \text{ (mol/l)}$$

Trong đó:

C_M : Nồng độ mol/lit của dung dịch (M) hoặc (mol/lit)

a: Khối lượng chất tan (gam)

M: Khối lượng mol của chất đó (gam)

V: Thể tích dung dịch (lit)

n: Số mol của chất tan

Thí dụ 1: Dung dịch H_2SO_4 2M là dung dịch có chứa 2mol H_2SO_4 tức 196 gam H_2SO_4 trong 1 lít dung dịch.

Thí dụ 2: Hoà tan hoàn toàn 1.2gam MgSO_4 vào nước thành 200ml dung dịch thì thu được dung dịch MgSO_4 có nồng độ bao nhiêu?

Số mol MgSO_4 có trong 1.2 gam MgSO_4 là :

$$n = 1 \times \frac{2}{20} = 0.01 \text{mol}$$

Nồng độ mol/lit của dung dịch MgSO_4 là:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{0.01}{0.2} = 0.05 \text{ (mol/l)}$$

Thí dụ 3: Tính nồng độ mol/lit của dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$?

Khối lượng của 1 lít dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là:

$$1000 \times 1.84 = 1840 \text{gam}$$

Khối lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong 1 lít dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là:
 $1840 \times 98\% = 1803.2 \text{gam}$

Số mol H_2SO_4 có trong 1 lít dung dịch 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là:

$$\frac{1803.2}{98} = 18.4 \text{mol}$$

Vậy nồng độ mol/lit của dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{18.4}{1} = 18.4 \text{mol/lit}$$

4. *Nồng độ đương lượng gam/lit*

Nồng độ đương lượng của một chất là số mol đương lượng của chất đó trong một lít dung dịch hoặc số milimol đương lượng của chất đó trong 1ml dung dịch. Đơn vị nồng độ đương lượng ký hiệu bằng chữ N đặt sau chữ số chỉ nồng độ

$$C_N = \frac{a}{D \times V}$$

Trong đó:

C_N : Nồng độ đương lượng gam (N)

D: Đương lượng gam của chất đó (gam)

V: Thể tích của dung dịch (lít)

Thí dụ 1 : Dung dịch NaOH 0.1N là dung dịch chứa 0.1mol đương lượng NaOH tức 40gam NaOH trong 1 lít dung dịch

Nếu có a gam chất tan trong V lít dung dịch và D là đương lượng gam của chất đó thì nồng độ đương lượng được tính theo công thức

$$C_N = \frac{a}{D \times V}$$

Thí dụ 2: Hoà tan 5 mol HCl thành 10 lít dung dịch. Tính nồng độ đương lượng gam/ lít của dung dịch đó?

Khối lượng của 5 mol HCl là:

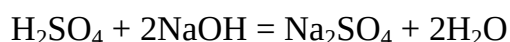
$$a = 5 \times M_{\text{HCl}}$$

Nồng độ C_N của dung dịch HCl là

$$C_N = \frac{a}{D \times V} = \frac{5 \times M}{D \times V} = \frac{5}{10} = 0.2N$$

Thí dụ 3: Tính nồng độ đương lượng của dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ trong phản ứng với kiềm NaOH?

Phản ứng của H_2SO_4 với kiềm NaOH:



Như vậy, 1mol H_2SO_4 phân ly ra 2 ion H^+ để kết hợp với 2ion OH^- của NaOH.

Nên đương lượng gam của dung dịch H_2SO_4 là $D = \frac{98}{2} = 49$ gam

Khối lượng của 1 lít dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là:

$$1000 \times 1.84 = 1840\text{gam}$$

Khối lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong 1 lít dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ là: $1840 \times 98\% = 1803.2\text{gam}$

Nồng độ đương lượng gam/lít của dung dịch H_2SO_4 98% là:

$$C_N = \frac{a}{D \times V} = \frac{1803.2}{49 \times 1} = 36.8 N$$

Vậy dung dịch H_2SO_4 98%, $d = 1.84\text{g/ml}$ tương đương với nồng độ $C_N = 36.8N$

Thường dùng nồng độ đương lượng để biểu diễn nồng độ của các dung dịch chuẩn, bởi vì dùng loại đơn vị nồng độ này rất dễ tính nồng độ hay hàm lượng của các chất cần xác định

5. Độ chuẩn

Độ chuẩn là số gam (hoặc số miligam) chất tan trong 1ml dung dịch. Kí hiệu độ chuẩn bằng chữ T_R , đơn vị mg/ml hoặc g/l

$$T_R = \frac{a}{V}$$

Trong đó:

T_R : Độ chuẩn của của dung dịch (mg/ml) hoặc (g/l),....

a: Khối lượng của chất tan trong dung dịch (gam) hoặc (mg)

V: Thể tích của dung dịch (lit) hoặc (ml)

Thí dụ 1: Dung dịch Na_2CO_3 có độ chuẩn $T_R = 0.1\text{mg/ml}$ nghĩa là trong 1ml dung dịch Na_2CO_3 có 0.1 mg Na_2CO_3

Thí dụ 2: Tính độ chuẩn g/l của dung dịch NaOH 0.1M?

Từ công thức tính nồng độ mol/lit của dung dịch:

$$C_M = \frac{a}{M \times V}$$

Suy ra, khối lượng NaOH trong 1 lit dung dịch NaOH 0.1M là:

$$a = C_M \times M \times V = 0.1 \times 40 \times 1 = 4 \text{ gam}$$

Độ chuẩn của dung dịch NaOH 0.1M tính theo đơn vị g/ l là:

$$T_R = \frac{a(g)}{V(l)} = \frac{4}{1} = 4\text{g/l}$$

Thí dụ 3: Tính độ chuẩn mg/ ml của dung dịch NaCl 2%, $d = 1.2\text{g/ml}$?

Khối lượng của 1 lít dung dịch NaCl 2% là :

$$mdd = d \times V = 1.2 \times 1000 = 1200 \text{ gam dung dịch}$$

Khối lượng NaCl nguyên chất có trong 1 lit dung dịch NaCl 25 là:

$$a = mct = \frac{mdd \times C\%}{100} = \frac{1200 \times 2}{100} = 24 \text{ gam}$$

Độ chuẩn của dung dịch NaCl tính theo đơn vị mg/ml là

$$T_R = \frac{a(mg)}{V(ml)} = \frac{24 \times 1000}{1 \times 1000} = 24 \text{ mg/ml}$$

6. *Độ chuẩn theo chất định phân*

Độ chuẩn theo chất cần định phân là số gam chất cần định phân (ion, phân tử, hoặc nguyên tử) phản ứng với đúng 1ml dung dịch chuẩn và được ký hiệu là $T_{R/X}$, trong đó R là thuốc thử, X là chất cần định phân

$$T_{R/X} = \frac{a}{V}$$

Trong đó:

$T_{R/X}$ là độ chuẩn của dung dịch R theo chất định phân X (g/ml)

a: Khối lượng của chất định phân X (gam)

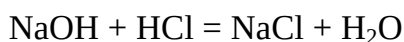
V: Thể tích của dung dịch chuẩn R (ml)

Thí dụ 1: Độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ theo Fe là $T_{KMnO_4/Fe} = 0.0056g/ml$, có nghĩa là 1ml dung dịch $KMnO_4$ dùng để chuẩn độ tương ứng với 5,6mg Fe

Cách biểu diễn nồng độ dung dịch loại này rất thuận tiện cho việc tính toán kết quả phân tích hàng loạt mẫu tại các phòng thí nghiệm nghiên cứu và sản xuất

Thí dụ 2: Để chuẩn độ dung dịch NaOH người ta sử dụng dung dịch HCl 0.05M. Biết rằng khi chuẩn độ 20 ml dung dịch NaOH thì tiêu tốn 20.6ml dung dịch chuẩn HCl 0.05M. Hãy tính độ chuẩn của dung dịch HCl theo NaOH?

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Số mol HCl có trong 14.6 ml dung dịch 0.05M là:

$$\begin{aligned} \text{Từ công thức: } C_M &= \frac{n}{V}, \text{ suy ra } n = C_M \times V = 0.05 \times \frac{20.6}{1000} \\ &= 0.00103\text{mol} \end{aligned}$$

Theo phương trình phản ứng, cứ 1mol NaOH thì phản ứng vừa đủ với 1mol HCl. Vì vậy, số mol của NaOH trong 20ml dung dịch là 0.00103mol

Khối lượng của NaOH trong 20 ml dung dịch NaOH là:

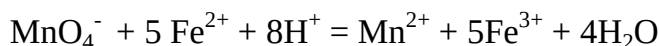
$$a = n \times M = 0.00103 \times 40 = 0.0412\text{gam}$$

Độ chuẩn của dung dịch HCl theo NaOH là:

$$T_{R/X} = \frac{a}{V} = \frac{0.0412}{20.6} = 0.002 \text{ gam/ml} = 2\text{mg/ml}$$

Vậy độ chuẩn của dung dịch chuẩn HCl theo chất xác định NaOH là 2mg/ml

Thí dụ 3: Tính độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 0.05M theo Fe^{2+} , khi chuẩn độ theo phương trình phản ứng rút gọn sau:



Số mol KMnO_4 có trong 1 ml dung dịch KMnO_4 0.05M là:

$$n = C_M \times V(l) = 0.05 \times 0.001 = 0.00005 \text{ mol}$$

Theo phương trình phản ứng cứ 1mol KMnO_4 thì phản ứng hết với 5 mol Fe^{2+} nên số mol Fe^{2+} tham gia phản ứng là:

$$0.00005 \times 5 = 0.00025 \text{ mol Fe}^{2+}$$

Khối lượng của Fe^{2+} đã tham gia phản ứng là:

$$a = n \times M = 0.00025 \times 56 = 0.014 \text{ gam}$$

Độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 0.05M theo Fe^{2+} là

$$T_{R/X} = \frac{a}{V} = \frac{0.014}{1} = 0.014 \text{ gam Fe}^{2+} / \text{ml KMnO}_4$$

III. Mối quan hệ giữa các loại nồng độ

1. Quan hệ giữa nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng

Hoà tan a gam chất tan A có khối lượng mol phân tử M, đương lượng gam D vào thể tích V lít dung dịch. Khi đó nồng độ của chất A trong dung dịch là:

$$\text{Tính theo nồng độ mol/l: } C_M = \frac{a}{M \times V}$$

$$\text{Tính theo nồng độ đương lượng: } C_N = \frac{a}{D \times V} = \frac{a \times n}{M \times V} = C_M \times n$$

$$\text{Vậy ta có, } C_N = C_M \times n$$

Trong đó: C_N là nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch (N)

C_M là nồng độ mol/l của dung dịch (M)

n: Tuỳ thuộc vào từng phản ứng của dung dịch

Thí dụ 1: Tính nồng độ C_N của dung dịch HCl nồng độ 0.05M?

Đối với HCl, $n=1$ nên áp dụng công thức ta tính được nồng độ C_N của dung dịch đó là:

$$C_N = C_M \times n = 0.05 \times 1 = 0.05 \text{ N}$$

Thí dụ 2: Trong phản ứng $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Dung dịch NaOH và dung dịch H_2SO_4 đều có nồng độ 0.02M. Hãy tính nồng độ đương lượng gam/ lit của cả 2 dung dịch đó?

1mol NaOH phân li ra 1 ion OH^- nên $n_{\text{NaOH}} = 1$

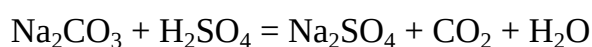
Do đó nồng độ C_N của dung dịch NaOH là:

$$C_N = C_M \times n = 0.02 \times 1 = 0.02\text{N}$$

Tương tự, 1mol H_2SO_4 phân ly ra 2 ion H^+ nên ta có nồng độ của dung dịch H_2SO_4 là: $C_N = C_M \times n = 0.02 \times 2 = 0.04\text{N}$

Thí dụ 3: Cho 15.5ml dung dịch Na_2CO_3 0.1M phản ứng vừa đủ với 20 ml dung dịch H_2SO_4 tạo ra CO_2 ? Tính nồng độ C_M , C_N của dung dịch H_2SO_4 trong phản ứng đó?

Phương trình phản ứng giữa Na_2CO_3 và H_2SO_4 đến CO_2 là:



Số mol Na_2CO_3 tham gia vào phản ứng là:

$$n = C_M \times V = 0.1 \times \frac{15.5}{1000} = 0.00155\text{mol}$$

Theo phương trình số mol Na_2CO_3 tham gia phản ứng bằng số mol H_2SO_4 nên số mol H_2SO_4 trong dung dịch là 0.00155mol

Nồng độ của dung dịch H_2SO_4 là:

$$C_M = \frac{n}{V(l)} = \frac{0.00155 \times 1000}{20} = 0.0775\text{M}$$

Trong phản ứng, cứ 1mol H_2SO_4 phân li ra 2 ion H^+ nên ta nồng độ đương lượng của dung dịch H_2SO_4 là:

$$C_N = C_M \times n = 0.0775 \times 2 = 0.155\text{N}$$

2. Quan hệ giữa nồng độ % khối lượng và nồng độ mol/lít

Thí dụ 1 : Dung dịch HCl đậm đặc có nồng độ 36.5%, khối lượng riêng của dung dịch $d = 1.18\text{g/ml}$. Tính nồng độ C_M của dung dịch đó?

Khối lượng của 1 lít dung dịch HCl đậm đặc là:

$$m_{dd} = d \times V_{dd} = 1.18 \text{ (g/ml)} \times 1000 \text{ (ml)} = 1180 \text{ (gam)}$$

Từ công thức $C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} \cdot 100$

Ta có khối lượng chất tan HCl trong 1 lít dung dịch là:

$$a = m_{ct} = \frac{C\% \times m_{dd}}{100} = \frac{36.5 \times 1180}{100} \text{ (gam)}$$

Nồng độ mol/ lit của dung dịch HCl là:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{a}{V \times M} = \frac{36.5 \times 1180}{1 \times 36.5 \times 100} = 11.8 \text{ mol/lit}$$

Như vậy ,từ nồng độ % khối lượng của dung dịch và biết khối lượng riêng của dung dịch đó thì ta hoàn toàn có thể tính được nồng độ mol/lit cũng như nồng độ mol đương lượng của dung dịch theo công thức tổng quát sau:

$$C_M = \frac{C\% \times d \times 10}{M}$$

$$C_N = \frac{C\% \times d \times 10}{D}$$

Trong đó: C_M là nồng độ mol/ lit của dung dịch (M)

C_N là nồng độ đương lượng gam/ lit của dung dịch (N)

$C\%$ là nồng độ % khối lượng của dung dịch (%)

d : Khối lượng riêng của dung dịch (g/ml) hoặc (kg/lit)

M : Khối lượng mol của chất tan (gam)

D : Đương lượng gam của chất tan (gam)

Chứng minh: Giả sử ta có 1 lít dung dịch A, nồng độ % khối lượng là $C\%$, khối lượng riêng của dung dịch là d . M , D lần lượt là khối lượng mol và đương lượng gam của chất A

C_M , C_N là nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch A đó

Khi đó, khối lượng chất tan A trong $V = 1 \text{ lit} = 1000 \text{ ml}$ dung dịch A là a và được tính theo các công thức sau:

$$a = \frac{C\% \times m_{dd}}{100} = \frac{C\% \times d \times V}{100} = \frac{C\% \times d}{100} \times 1000$$

Mặt khác: $a = C_M \times V \times M = C_N \times M = C_N \times D$

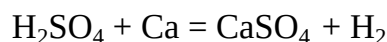
Từ đó ta có:
$$\frac{C\% \times d}{100} \times 1000 = C_M \times M = C_N \times D$$

Suy ra:
$$C_M = \frac{C\% \times d \times 10}{M}$$

$$C_N = \frac{C\% \times d \times 10}{D}$$

Thí dụ 2: Tính nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch H_2SO_4 14%, $d = 1.08$ g/ml khi cho dung dịch đó phản ứng với Ca?

Phương trình phản ứng oxy hoá- khử



Từ phương trình phản ứng oxyhoá- khử trên cho thấy, 1 phân tử chất oxy hoá H_2SO_4 nhận thêm 2 e nên đương lượng gam của H_2SO_4 là:

$$D = \frac{M}{n} = \frac{98}{2} = 49 \text{ gam}$$

Áp dụng công thức tính nồng độ C_M và C_N của dung dịch H_2SO_4 khi biết nồng độ phần trăm khối lượng $C\% = 14\%$, khối lượng riêng $d = 1.08$ g/ml, ta có:

$$C_M = \frac{C\% \times d \times 10}{M} = \frac{14 \times 1.08 \times 10}{98} = 1.54M$$

$$C_N = \frac{C\% \times d \times 10}{D} = \frac{14 \times 1.08 \times 10}{49} = 3.08N$$

3. Quan hệ giữa độ chuẩn và nồng độ mol/lit, nồng độ mol đương lượng

Thí dụ 1: Cho dung dịch NaOH có độ chuẩn $T_R = 0.1$ g/ml. Hãy tính nồng độ mol/lit của dung dịch đó?

Số gam chất tan NaOH có trong 1 lít dung dịch là:

$$a = 0.1 \times 1000 = 100 \text{ gam}$$

Nồng độ C_M của dung dịch NaOH là:

$$\text{áp dụng công thức } C_M = \frac{n}{V} = \frac{a}{V \times M} = \frac{100}{1 \times 40} = 2.5 \text{ mol/lit}$$

Như vậy, từ độ chuẩn T_R của dung dịch ta có thể quy đổi ra nồng độ mol/l hoặc nồng độ mol đương lượng dựa vào phương trình cân bằng chất tan tính trong 1 lít dung dịch như sau:

Nếu T_R tính theo đơn vị g/ml thì khối lượng chất tan ký hiệu a tính trong thể tích $V=1$ lít = 1000ml dung dịch là

$$a = T_R \times 1000 \text{ (gam)}$$

Mặt khác, khối lượng chất tan có trong 1 lit dung dịch còn được tính theo nồng độ đương lượng C_N và nồng độ mol/l C_M như sau:

$$a = C_M \times M = C_N \times D$$

$$\text{Vậy ta có : } C_M \times M = C_N \times D = T_R \times 1000$$

$$\text{Suy ra : } C_M = T_R \times \frac{1000}{M}$$

$$C_N = T_R \times \frac{1000}{D}$$

Trong đó:

T_R : Độ chuẩn của dung dịch, tính theo đơn vị g/ml

C_M là nồng độ mol/ lit của dung dịch (M)

C_N là nồng độ đương lượng gam/ lit của dung dịch (N)

M: Khối lượng mol của chất tan (gam)

D: Đương lượng gam của chất tan (gam)

Thí dụ 2: Tính độ chuẩn của dung dịch H_2SO_4 54%, $d=1.33$ g/ ml?

Áp dụng công thức chuyển đổi từ nồng độ % thành nồng độ mol/lit, ta tính được nồng độ C_M của dung dịch H_2SO_4 54%, $d=1.33$ g/ml là:

$$C_M = \frac{C\% \times d \times 10}{M} = \frac{54 \times 1.33 \times 10}{98} = 7.33 \text{ M}$$

Từ công thức biểu thị mối quan hệ giữa nồng độ C_M và độ chuẩn T_R

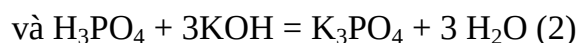
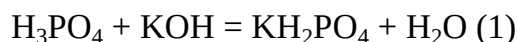
$$C_M = T_R \times \frac{1000}{M}$$

Suy ra, độ chuẩn T_R của dung dịch H_2SO_4 7.33M là:

$$T_R = C_M \times \frac{M}{1000} = 7.33 \times \frac{98}{1000} = 0.72 \text{ g/ml}$$

Vậy dung dịch H_2SO_4 54%, $d=1.33$ g/ ml có độ chuẩn $T_R = 0.72$ g/ml

Thí dụ 3: Tính nồng độ mol/l và nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch H_3PO_4 có độ chuẩn $T = 18\text{g/l}$ trong trường hợp phản ứng với KOH theo các phương trình sau:



- Trường hợp phản ứng xảy ra theo phương trình (1)

Theo phương trình (1), 1mol H_3PO_4 tham gia phản ứng sẽ phân ly ra ion H^+ để kết hợp với 1 ion OH^- của KOH nên đương lượng gam của H_3PO_4 trong trường hợp này là:

$$D_1 = \frac{M}{1} = 98 \text{ gam}$$

Do đó, áp dụng công thức chuyển đổi từ độ chuẩn $T=18\text{g/lit} = 0.018\text{g/ml}$ của dung dịch H_3PO_4 sang nồng độ C_M và C_N như sau:

$$C_M = T_R \times \frac{1000}{M} = 0.018 \times \frac{1000}{98} = 0.18\text{M}$$

$$C_N = T_R \times \frac{1000}{D_1} = 0.018 \times \frac{1000}{98} = 0.18\text{N}$$

- Trường hợp phản ứng xảy ra theo phương trình (2):

Theo phản ứng (2), 1mol H_3PO_4 phân ly ra 3 ion H^+ để kết hợp với 3ion OH^- của 3 mol KOH nên đương lượng gam của H_3PO_4 trong trường hợp phản ứng này là:

$$D_2 = \frac{M}{3} = \frac{98}{3} = 32.67 \text{ gam}$$

Vì vậy, nồng độ C_N của dung dịch H_3PO_4 trong trường hợp phản ứng (2) là:

$$C_N = T_R \times \frac{1000}{D_2} = 0.018 \times \frac{1000}{32.67} = 0.55\text{N}$$

IV. Định luật đương lượng

Trong một phản ứng hoá học, các chất phản ứng với nhau theo số đương lượng gam như nhau và các chất tạo thành sau phản ứng cũng tương đương với nhau về số đương lượng gam

Ví dụ, trong phản ứng $nA + mB = pC + qD$

Mặc dù hệ số của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng khác nhau nhưng số đương lượng gam của chúng bằng nhau

Nếu là phản ứng trong dung dịch thì ta có: $C_{NA} \cdot V_A = C_{NB} \cdot V_B$

Trong đó: C_{NA} , C_{NB} là nồng độ đương lượng của chất A và B

V_A , V_B là thể tích của dung dịch A và B tham gia phản ứng

Thí dụ 1: Chuẩn độ 20ml dung dịch NaOH thì thấy tiêu tốn 15.7 ml dung dịch HCl 0.05N. Hãy viết phương trình phản ứng và tính nồng độ của dung dịch NaOH?

Phương trình phản ứng chuẩn độ : $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Từ phương trình của định luật đương lượng

$$C_{N \text{ NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = C_{N \text{ HCl}} \times V_{\text{HCl}}$$

Ta có, nồng độ của dung dịch NaOH cần xác định là

$$C_{N \text{ NaOH}} = \frac{C_{\text{NHCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{15.7 \times 0.05}{20} = 0.04\text{N}$$

Thí dụ 2: Để xác định nồng độ của dung dịch NaOH người ta lấy vào bình tam giác 25ml dung dịch axit oxalic 0.05N, rồi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH. Kết quả thấy tiêu tốn 35.4ml dung dịch NaOH. Hãy tính nồng độ và độ chuẩn của dung dịch NaOH?

Theo đề bài ra ta thấy, cứ 25ml dung dịch axit oxalic 0.05N thì phản ứng hết với 35.4ml dung dịch NaOH. Do đó, số đương lượng của axit oxalic tham gia phản ứng bằng số đương lượng của NaOH, có nghĩa là:

$$25 \times 0.05 = 35.4 \times C_{N \text{ NaOH}}$$

Suy ra, nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH cần xác định là:

$$C_{N \text{ NaOH}} = \frac{25 \times 0.05}{35.4} = 0.035\text{N}$$

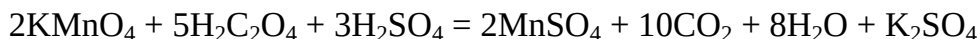
Độ chuẩn của dung dịch NaOH là:

$$\text{áp dụng công thức } C_N = T_R \times \frac{1000}{D}$$

$$\text{Suy ra } T_R = C_N \times \frac{D}{1000} = 0.035 \times \frac{40}{1000} = 0.0014\text{g/ml}$$

Thí dụ 3: Hoà tan 0.1260gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong nước, axit hoá bằng H_2SO_4 rồi chuẩn độ với dung dịch KMnO_4 hết 18.75ml KMnO_4 . Tính nồng độ mol của KMnO_4 ?

Phương trình của phản ứng chuẩn độ:



Theo phương trình phản ứng, 1 phân tử chất khử axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nhường đi 2e cho Mn^{+7} nên đương lượng gam của axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là:

$$D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = \frac{126}{2} = 63\text{gam}$$

Theo định luật đương lượng, số đương lượng gam của KMnO_4 bằng số đương lượng gam của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, có nghĩa là:

$$\frac{0.126}{63} = \frac{18.75}{1000} \times C_{N(\text{KMnO}_4)}$$

Vậy, nồng độ đương lượng gam /lit của dung dịch KMnO_4 là:

$$C_{N(\text{KMnO}_4)} = \frac{0.126 \times 1000}{63 \times 18.75} = 0.1067\text{N}$$

Áp dụng công thức quy đổi từ nồng độ đương lượng gam ra nồng độ mol/lit của dung dịch KMnO_4 là:

$$C_M = \frac{0.1067}{5} = 0.02134\text{M}$$

Thí dụ 4: Để xác định nồng độ của dung dịch FeCl_2 người ta sử dụng dung dịch chuẩn KMnO_4 và tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit HCl . Kết quả phân tích như sau: 20ml dung dịch FeCl_2 tiêu tốn 8.6ml dung dịch KMnO_4 0.01M. Hãy tính nồng độ của dung dịch FeCl_2 đó và tính độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 theo Fe?

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Theo phương trình phản ứng, 1 phân tử chất oxy hoá KMnO_4 nhận thêm 5 e nên nồng độ mol đương lượng của dung dịch KMnO_4 là:

$$C_{N1} = C_{M1} \times n = 0.01 \times 5 = 0.05\text{N}$$

Theo định luật đương lượng, số đương lượng gam của KMnO_4 bằng số đương lượng gam của FeCl_2 nên nồng độ mol đương lượng của dung dịch FeCl_2 cần xác định là:

$$C_{N2} = \frac{C_{N1} \times V_1}{V_2} = \frac{8.6 \times 0.05}{20} = 0.0215N$$

Theo phương trình phản ứng, 1 phân tử chất khử FeCl_2 nhường 1 e nên nồng độ mol/lit của dung dịch FeCl_2 là:

$$C_{M2} = \frac{C_{N2}}{n} = \frac{0.0215}{1} = 0.0215M$$

Khối lượng Fe trong 20 ml dung dịch là:

$$a = C_M \times V \times M = 0.0215 \times 0.02 \times 56 = 0.024\text{gam}$$

Độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 theo Fe là:

$$T_{R/X} = \frac{a(g)}{V(ml)} = \frac{0.024}{8.6} = 0.028\text{g/ml}$$

V. Pha chế dung dịch chuẩn

Trong phân tích hoá học, dung dịch chuẩn là căn cứ để tính toán định lượng các chất cần xác định. Vì vậy, độ chính xác của dung dịch chuẩn ảnh hưởng rất lớn đến độ chính xác của phương pháp phân tích.

Để có dung dịch chuẩn sử dụng trong phân tích cần phải biết cách pha chế dung dịch chuẩn. Có thể chuẩn bị dung dịch chuẩn theo các cách khác nhau, tùy thuộc vào điều kiện và yêu cầu của công việc

1. Dựa vào lượng cân chính xác

✚ Chất gốc là những chất dùng để điều chế dung dịch chuẩn và thoả mãn các điều kiện sau đây:

- Chất gốc phải tinh khiết về mặt hoá học. Lượng tạp chất nhỏ hơn 0.1%, nếu lớn hơn phải tiến hành tinh chế lại
- Thành phần hoá học phải ứng với đúng một công thức hoá học xác định
- Chất gốc và dung dịch của nó phải bền
- Khối lượng mol phân tử của chất gốc càng lớn càng tốt để giảm sai số khi điều chế dung dịch chuẩn

✚ Nếu đã có chất gốc thì tiến hành pha chế dung dịch chuẩn dựa vào chất gốc như sau:

- Cân một lượng xác định chất đó trên cân phân tích có độ chính xác 0.1 đến 0.2mg
- Hoà tan định lượng cân trong bình định mức có dung tích thích hợp rồi pha loãng bằng nước đến vạch định mức

Thí dụ 1: Điều chế 1 lít dung dịch chuẩn Na_2CO_3 0.1M từ chất gốc Na_2CO_3 cần tiến hành như sau:

- Cân chính xác $0.1 \times 106 = 10.6\text{gam}$ Na_2CO_3 bằng cân phân tích
- Hoà tan khối lượng chất tan trên với một lượng nước nhất định <1000ml. Sau đó, chuyển vào bình định mức 1000ml
- Tiếp tục cho nước đến vạch định mức
- Đóng nắp bình định mức và lắc đều

Thí dụ 2: Để pha chế 500ml dung dịch NaOH 0.1M cần tiến hành như thế nào?

- Khối lượng NaOH cần sử dụng để pha chế 500ml dung dịch NaOH 0.1N là: $0.1 \times 0.5 \times 40 = 2\text{ gam}$
- Sau khi tính toán lượng chất gốc NaOH cần sử dụng để pha chế dung dịch chuẩn, ta tiến hành pha chế như sau:
 - + Cân chính xác 2 gam NaOH bằng cân phân tích
 - + Hoà tan lượng chất tan trên vào một lượng nước cần thiết nhỏ hơn 500ml
 - + Chuyển dung dịch vào bình định mức 500ml và định mức đến vạch định mức
 - + Đóng nắp bình và lắc đều, ta thu được dung dịch chuẩn yêu cầu

Thí dụ 3: Tính khối lượng axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cần sử dụng để điều chế 2 lít dung dịch chuẩn axit oxalic có nồng độ 0.2M?

Khối lượng mol phân tử của axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là:

$$2 \times 1 + 2 \times 12 + 4 \times 16 + 2 \times 18 = 126 \text{ gam/mol}$$

Số mol axit oxalic có trong 2 lít dung dịch nồng độ 0.2m là:

$$2 \times 0.2 = 0.4 \text{ mol}$$

Khối lượng axit oxalic cần sử dụng để pha chế dung dịch chuẩn là:

$$0.4 \times 126 = 50.4\text{gam}$$

2. Pha loãng dung dịch

Trong trường hợp không có hoá chất tinh khiết mà chỉ có dung dịch có nồng độ lớn thì có thể tiến hành điều chế dung dịch chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch có nồng độ lớn đó thành các dung dịch có nồng độ thấp hơn như mong muốn

Để tiến hành pha loãng cần dùng nước cất và các dụng cụ đo thể tích chính xác như : Buret, pipet, ống nhỏ giọt và các bình định mức

Nếu C_1 và V_1 là nồng độ và thể tích của dung dịch trước khi pha loãng. C_2 và V_2 là nồng độ và thể tích của dung dịch sau khi pha loãng yêu cầu thì ta có phương trình cân bằng chất tan sau:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Sử dụng phương trình trên, ta có thể tính được một thông số còn lại khi biết 3 thông số kia để tiến hành pha loãng dung dịch theo yêu cầu. Tuy nhiên, các thông số cùng đại lượng phải có cùng thứ nguyên. Chẳng hạn V_1, V_2 cùng là ml hoặc lít,... C_1, C_2 là nồng độ % hoặc mol/l hoặc đương lượng gam/lít,....

 Trường hợp 1: Ban đầu có thể tích V_1 (lít) dung dịch đậm đặc có nồng độ C_1 (M). Sau khi pha loãng dung dịch đó đến thể tích V_2 (lít). Tính nồng độ của dung dịch sau khi pha loãng?

Căn cứ vào phương trình cân bằng chất tan: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

Ta có, nồng độ C_2 của dung dịch sau khi pha loãng

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} \quad (\text{M})$$

Thí dụ 1: Có 500ml dung dịch chuẩn Na_2CO_3 1M. Cho dung dịch chuẩn này vào trong một bình định mức 2000ml và định mức đến vạch bằng nước cất. Tính nồng độ của dung dịch Na_2CO_3 sau khi định mức?

Phương trình cân bằng chất tan: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

Suy ra, nồng độ của dung dịch Na_2CO_3 sau khi định mức

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} = \frac{1 \times 500}{2000} = 0.25\text{M}$$

Thí dụ 2: Trong phòng thí nghiệm có 200ml dung dịch chuẩn H_2SO_4 0.5N. Sử dụng dung dịch chuẩn đó để pha chế dung dịch có nồng độ thấp hơn để dùng, người ta đã cho dung dịch chuẩn đó vào bình định mức 1lít và định mức đến vạch bằng nước cất. Sau đó, đem dung dịch đã pha loãng đi chuẩn độ để kiểm tra nồng độ trước khi sử dụng làm

dung dịch chuẩn thấy kết quả thu được là 0.05M. Hãy cho biết kết quả xác định được bằng chuẩn độ đó có đáng tin cậy không?

Từ phương trình cân bằng chất tan $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$, ta có nồng độ C_N của dung dịch sau khi định phân là:

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} = \frac{0.5 \times 0.2}{1} = 0.1N$$

Nồng độ C_M của dung dịch sau khi định phân theo tính toán là:

$$C_M = \frac{C_N}{n} = \frac{0.1}{2} = 0.05M$$

Vậy kết quả chuẩn độ xác định nồng độ của dung dịch H_2SO_4 sau khi pha loãng bằng với kết quả tính toán theo lý thuyết nên kết quả đó đáng tin cậy.

 Trường hợp 2: Dung dịch ban đầu có nồng độ C_1 (M). Cần pha chế V_2 lít dung dịch chuẩn có nồng độ C_2 (M) từ dung dịch ban đầu. Hãy tính thể tích dung dịch ban đầu cần sử dụng?

Ta có phương trình: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

Suy ra, thể tích của dung dịch ban đầu cần dùng là:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1}$$

Thí dụ 1: Để chuẩn độ xác định nồng độ của dung dịch NaOH trong phòng thí nghiệm thường sử dụng dung dịch chuẩn HCl 0.05M. Trong phòng thí nghiệm có sẵn dung dịch HCl 1N. Tính thể tích dung dịch HCl 1N cần sử dụng để pha chế 1 lít dung dịch HCl 0.05M?

Từ phương trình cân bằng chất tan $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$, ta có thể tích của dung dịch HCl 1N cần dùng để pha chế là:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0.05 \times 1}{1} = 0.05 \text{ lit} = 50\text{ml}$$

Thí dụ 2: Phải lấy bao nhiêu ml dung dịch NaOH 0.125N để pha chế 2 lít dung dịch NaOH 0.100N?

Thể tích của dung dịch NaOH 0.125N cần sử dụng để pha chế là V_1

Ta có: $0.125 \times V_1 = 0.1 \times 2$

Suy ra, thể tích của dung dịch NaOH 0.125N cần sử dụng để pha chế:

$$V_1 = \frac{0.20}{0.125} = 0.8\text{lít} = 800\text{ml}$$

Thí dụ 3: Tính thể tích dung dịch H_2SO_4 đậm đặc 98%, $d_1 = 1.84\text{g/ml}$ để pha chế 2 lít dung dịch chuẩn H_2SO_4 5%, $d_2 = 1\text{g/ml}$?

Cách 1:

Áp dụng công thức chuyển đổi từ nồng độ % thành nồng độ mol/l:

$$C_M = \frac{C\% \times d \times 10}{M}$$

Ta có:

- Nồng độ mol/lit của dung dịch H_2SO_4 đậm đặc 98%, $d_1 = 1.84\text{g/ml}$ là:

$$C_1 = \frac{C_1 \times d_1 \times 10}{M} = \frac{98 \times 1.84 \times 10}{98} = 18.4\text{M}$$

- Nồng độ mol/lit của dung dịch H_2SO_4 5%, $d_2 = 1\text{g/ml}$ là:

$$C_2 = \frac{C_2 \times d_2 \times 10}{M} = \frac{5 \times 1 \times 10}{98} = 0.51\text{M}$$

Từ phương trình cân bằng chất tan: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ ta có công thức tính thể tích dung dịch H_2SO_4 đậm đặc 98%, $d_1 = 1.84\text{g/ml}$ cần dung để pha chế là:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0.51 \times 2}{18.4} = 0.0554\text{lit} = 55.4\text{ml}$$

Cách 2:

Khối lượng của 2lít dung dịch chuẩn H_2SO_4 5% $d_2 = 1\text{g/ml}$ là:

$$2000\text{ml} \times 1\text{g/ml} = 2000 \text{ gam dung dịch}$$

Khối lượng của chất tan H_2SO_4 trong 2 lít dung dịch chuẩn H_2SO_4 5% , $d_2 = 1\text{g/ml}$ là:
 $2000 \times 5\% = 100 \text{ gam chất tan}$

Thể tích của dung dịch H_2SO_4 đậm đặc 98%, $d_1 = 1.84\text{g/ml}$ cần dung để pha chế là:

$$V_1 = \frac{100}{98\% \times 1.84} = 55.4\text{ml}$$

 Trường hợp 3: Ban đầu có V_1 (lít) dung dịch đậm đặc có nồng độ C_1 (M). Cần pha chế dung dịch chuẩn có nồng độ C_2 (M) từ dung dịch trên. Hãy tính thể tích nước cần sử dụng để pha loãng?

Ta có phương trình : $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

Từ đó, suy ra thể tích của dung dịch sau khi pha loãng là:

$$V_2 = \frac{C_1 \times V_1}{C_2}$$

Thể tích nước cần dùng để pha loãng là:

$$V = V_2 - V_1$$

Thí dụ 1: Có 10ml dung dịch HCl đậm đặc 11.8M. Cần pha loãng để được dung dịch HCl 0.5M dùng trong thủy phân tinh bột. Hãy tính thể tích của dung dịch HCl 0.5M thu được và thể tích nước cần dùng để pha loãng?

Từ phương trình cân bằng chất tan của dung dịch trước và sau khi pha loãng $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$, ta tính được thể tích của dung dịch sau khi pha loãng là V_2 :

$$V_2 = \frac{C_1 \times V_1}{C_2} = \frac{11.8 \times 10}{0.5} = 236 \text{ (ml)}$$

Thể tích nước cần sử dụng để pha loãng là :

$$236 - 10 = 226 \text{ (ml)}$$

Thí dụ 2: Có 100gam dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 15%. Cần sử dụng dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 1% để chuẩn độ xác định hàm lượng đường khử theo phương pháp Graxianop. Hãy tính thể tích nước thêm vào để pha loãng dung dịch ban đầu?

Khối lượng chất tan có trong 100gam dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 15% là:

$$m_{ct} = C\% \times m_{dd} = 100 \times 15\% = 15 \text{ gam}$$

Khối lượng của dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 1% sau khi pha loãng là:

$$m_{dd} = \frac{m_{ct}}{C\%} \times 100 = \frac{15}{1} \times 100 = 1500 \text{ gam}$$

Khối lượng nước cần dùng để pha loãng là

$$m = 1500 - 100 = 1400 \text{ gam}$$

Vậy thể tích nước cần thêm vào dung dịch ban đầu để thu được dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 1% là 1400ml hay 1.4 lit nước

3. *Trộn các dung dịch*

Trường hợp 1: Trộn dung dịch thứ nhất có nồng độ C_1 (M), thể tích V_1 (lít) với dung dịch thứ hai có nồng độ C_2 (M), thể tích V_2 (lít) thì thu được dung dịch mới có nồng độ C_3 , thể tích $V_3 = V_1 + V_2$. Theo định luật bảo toàn chất tan ta có phương trình sau:

$$C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2 = C_3 \times (V_1 + V_2)$$

Nếu biết 4 trong đại lượng của phương trình trên thì ta sẽ tính được đại lượng còn lại cần thiết cho tính toán pha chế dung dịch chuẩn yêu cầu

Thí dụ: Trộn 12 ml dung dịch NaOH 0.2M với 150ml dung dịch NaOH 0.05N. Hãy tính nồng độ mol/lit của dung dịch thu được?

Từ phương trình bảo toàn chất tan $C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2 = C_3 \times (V_1 + V_2)$ ta có nồng độ của dung dịch NaOH sau khi trộn là:

$$C_3 = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = \frac{12 \times 0.2 + 150 \times 0.05}{12 + 150} = 0.06 \text{ mol/lit}$$

Trường hợp 2: Trộn dung dịch thứ nhất có nồng độ C_1 (%), khối lượng Q_1 với dung dịch thứ hai có nồng độ C_2 (%), khối lượng Q_2 thì thu được dung dịch mới có nồng độ C_3 (%), khối lượng $Q_3 = Q_1 + Q_2$. Theo định luật bảo toàn chất tan ta có phương trình sau:

$$C_1 \times Q_1 + C_2 \times Q_2 = C_3 \times (Q_1 + Q_2)$$

Nếu biết 4 trong đại lượng của phương trình trên thì ta sẽ tính được đại lượng còn lại cần thiết cho tính toán pha chế dung dịch chuẩn yêu cầu. Các đại lượng cùng loại trong công thức phải có cùng thứ nguyên

Thí dụ1: Trộn 100 ml dung dịch H_2SO_4 54%, $d_1 = 1.33 \text{ g/ml}$ với 500 ml dung dịch H_2SO_4 14%, $d_2 = 1.08 \text{ g/ml}$. Hãy tính khối lượng và nồng độ % của dung dịch thu được?

Khối lượng của dung dịch H_2SO_4 54% là:

$$Q_1 = V_1 \times d_1 = 100 \times 1.33 = 133 \text{ gam}$$

Khối lượng của dung dịch H_2SO_4 14% là:

$$Q_2 = V_2 \times d_2 = 500 \times 1.08 = 540 \text{ gam/lit}$$

Khối lượng của dung dịch thu được sau khi phối trộn là

$$Q_3 = Q_1 + Q_2 = 133 + 540 = 673 \text{ gam}$$

Từ phương trình cân bằng chất tan $C_1 \times Q_1 + C_2 \times Q_2 = C_3 \times (Q_1 + Q_2)$ ta có nồng độ của dung dịch sau khi trộn là

$$C_3 = \frac{C_1 \times Q_1 + C_2 \times Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{54 \times 133 + 14 \times 540}{673} = 21.9\%$$

Thí dụ 2: Tại một ca sản xuất sữa đậu nành cứ 200lit dịch sữa đậu nành có nồng độ chất khô 5%, $d_1 = 1.0117\text{kg/l}$ phải phối chế thêm 40 lít dịch xiro đường có nồng độ chất khô 65%, $d_2 = 1.3191\text{kg/l}$. Hãy tính hàm lượng chất khô của dịch sữa đậu nành sau khi pha chế?

Khối lượng của 200 lít dịch sữa đậu nành là:

$$Q_1 = V_1 \times d_1 = 200 \times 1.0117 = 202.34 \text{ kg}$$

Khối lượng của 40 lít dịch xiro đường là:

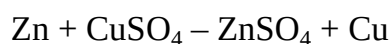
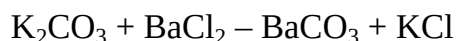
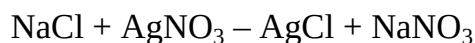
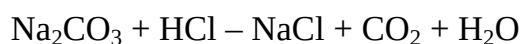
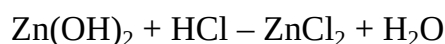
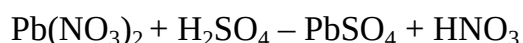
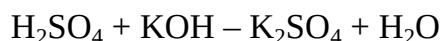
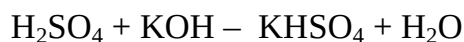
$$Q_2 = V_2 \times d_2 = 40 \times 1.3191 = 52.764 \text{ kg}$$

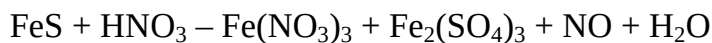
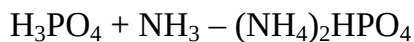
Hàm lượng chất khô của dịch sữa đậu nành sau khi phối chế là:

$$C_3 = \frac{C_1 \times Q_1 + C_2 \times Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{5 \times 202.34 + 65 \times 52.764}{202.34 + 52.764} = 17.41\%$$

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG I

1. Trình bày khái niệm về dung dịch? Cho ví dụ về một dung dịch thực?
2. Thế nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu, chất không điện li? Cho mỗi loại 2 ví dụ và giải thích?
3. Nêu khái niệm đương lượng gam của một chất trong phản ứng hoá học? Công thức tính đương lượng gam của các chất trong phản ứng trung hoà, phản ứng oxy hoá khử và phản ứng trao đổi? Cho ví dụ minh hoạ?
4. Hãy cân bằng phương trình phản ứng và tính đương lượng gam của các chất chính tham gia phản ứng trong các phản ứng sau:





5. Trình bày khái niệm về pH của dung dịch? Hãy áp dụng tính pH của nước và của dung dịch H_2SO_4 0.5M?
6. Nêu khái niệm, công thức tính nồng độ % khối lượng của dung dịch? Cho ví dụ minh họa?
7. Nêu khái niệm, công thức tính nồng độ mol/lit của dung dịch? Cho ví dụ minh họa?
8. Nêu khái niệm, ý nghĩa và công thức tính nồng độ đương lượng gam/lít? Cho ví dụ và giải thích?
9. Nêu khái niệm và công thức tính độ chuẩn của dung dịch và độ chuẩn theo chất xác định? Cho ví dụ và giải thích?
10. Thiết lập mối quan hệ giữa nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng? Tính nồng độ mol/lit của dung dịch H_2SO_4 0.75N khi tham gia phản ứng hoàn toàn với một bazơ mạnh?
11. Thiết lập mối quan hệ giữa nồng độ % khối lượng với nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng? Tính nồng độ mol/lit của dung dịch HClO_4 70%, $d=1.67 \text{ g/ml}$?
12. Thiết lập mối quan hệ giữa độ chuẩn với nồng độ mol/l và nồng độ đương lượng? Tính nồng độ mol/lit của dung dịch KMnO_4 có độ chuẩn là $T = 1.62\text{g/ml}$?
13. Trình bày nội dung và biểu thức của định luật đương lượng? Cho ví dụ áp dụng?
14. Trình bày khái niệm và các điều kiện của chất gốc? Nêu trình tự tiến hành pha chế dung dịch chuẩn khi đã có chất gốc?
15. Thiết lập công thức tính nồng độ mol/lit của dung dịch sau khi pha loãng từ dung dịch đậm đặc?
16. Thiết lập công thức tính nồng độ % khối lượng của dung dịch thu được sau khi phối trộn hai dung dịch cùng loại có nồng độ % khối lượng khác nhau?
17. Thiết lập công thức tính nồng độ mol/lit của dung dịch thu được sau khi phối trộn hai dung dịch cùng loại có mol/lit khác nhau?
18. Trình bày cách tiến hành pha chế 1 lít dung dịch chuẩn molipdat amoni $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.5%?
19. Trình bày cách tiến hành pha chế 500ml dung dịch chuẩn natriaxetat $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nồng độ 0.05M?

20. Tính toán và nêu trình tự tiến hành pha chế 2 lit dung dịch chuẩn HCl 1.2N từ dung dịch HCl đậm đặc 36.5%, $d=1.185\text{g/ml}$?
21. Tính độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 theo Fe ($T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$) nếu hoà tan 3.1610 gam KMnO_4 thành 1 lit dung dịch, theo phản ứng rút gọn sau:
- $$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
22. Trong phòng thí nghiệm thường sử dụng dung dịch HCl để chuẩn độ xác định nồng độ của dung dịch NaOH sau khi pha chế. Kết quả chuẩn độ như sau: Chuẩn độ 20ml dung dịch NaOH tiêu tốn 18.9ml dung dịch HCl 0.001M. Hãy xác định nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH đó? Tính thể tích dung dịch HCl đậm đặc 36.5%, $d=1.185\text{g/ml}$ để pha chế 1 lit dung dịch chuẩn HCl dùng cho chuẩn độ?
23. Tính nồng độ mol/lit của dung dịch NH_3 28%, $d=0.898\text{g/ml}$? Cần lấy bao nhiêu ml NH_3 đậm đặc để pha chế 1 lit dung dịch NH_3 có nồng độ % khối lượng 1.7%?
24. Hoà tan 1,5 gam quặng sắt thành dung dịch và khử toàn bộ Fe^{3+} có trong dung dịch thành Fe^{2+} . Chuẩn độ dung dịch đó bằng dung dịch KMnO_4 có độ chuẩn theo Fe là 5.585g/ml thì tiêu tốn hết 105 ml. Hãy tính hàm lượng Fe trong quặng?
25. Tính độ chuẩn của dung dịch NaOH, biết rằng độ $T_{\text{NaOH/HCl}} = 0.03165\text{gam/ml}$?
Tính nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH?
26. Để phản ứng hết với 25ml dung dịch axit oxalic chứa 6.3 gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 1 lit dung dịch, người ta phải dùng 20.18ml dung dịch NaOH. Hãy tính nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH đó?

CHƯƠNG II

CÁC PHẢN ỨNG DỪNG TRONG PHÂN TÍCH HOÁ HỌC

I. Tốc độ của phản ứng hoá học

1. *Khái niệm tốc độ phản ứng*

Trong các phản ứng hoá học thường xảy ra nhanh hay chậm khác nhau, ta nói các phản ứng đó có tốc độ khác nhau

Tốc độ của phản ứng hoá học được biểu diễn bằng sự biến thiên nồng độ của chất tham gia hoặc tạo thành trong phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} \quad (2.1)$$

Phương trình (2.1) là phương trình biểu diễn tốc độ của phản ứng

Trong đó:

v : Tốc độ của phản ứng hoá học

ΔC : Sự biến thiên nồng độ của chất tham gia phản ứng hoặc chất tạo thành sau phản ứng

Δt : Thời gian xảy ra sự biến thiên nồng độ của chất tham gia hoặc tạo thành trong phản ứng

C_1 : Nồng độ của chất tham gia hoặc tạo thành tại thời điểm khảo sát t_1

C_2 : Nồng độ của chất tham gia hoặc tạo thành tại thời điểm khảo sát t_2

Dấu + hoặc - để tốc độ của phản ứng hoá học luôn lấy giá trị dương

2. *Định luật tác dụng khối lượng*

Ở một nhiệt độ xác định, tốc độ của phản ứng tỷ lệ thuận với tích các nồng độ của các chất tham gia phản ứng với lũy thừa thích hợp

Với phản ứng tổng quát: $nA + mB = pC + qD$

$$v = k \times C_A^n \times C_B^m \quad (2.2)$$

(2.2) là phương trình của định luật tác dụng khối lượng

Trong đó:

v : Tốc độ của phản ứng

k : Hằng số tốc độ phản ứng. Đại lượng K chỉ phụ thuộc vào các chất tham gia phản ứng và nhiệt độ mà không phụ thuộc vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng

C_A : Nồng độ của chất A

C_B : Nồng độ của chất B

m: Hệ số của chất A trong phương trình phản ứng

n: Hệ số của chất B trong phương trình phản ứng

3. *Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hoá học*

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng hoá học: nhiệt độ, nồng độ, áp suất, chất xúc tác,...

- Ảnh hưởng của nhiệt độ: Phần lớn trong các phản ứng hoá học khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng tăng lên.

- Ảnh hưởng của nồng độ: Nói chung khi tăng nồng độ của chất tham gia phản ứng thì tốc độ của phản ứng tăng lên

- Ảnh hưởng của chất xúc tác: Chất xúc tác là những chất có thể làm thay đổi tốc độ của phản ứng. Có 2 loại chất xúc tác: Chất xúc tác dương làm tăng tốc độ của phản ứng, chất xúc tác âm làm giảm tốc độ của phản ứng

II. *Cân bằng hoá học và hoạt độ*

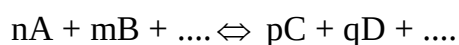
1. *Khái niệm về cân bằng hoá học*

Cân bằng hoá học là trạng thái cơ bản hoá học (hay trạng thái cơ hoá học) của các chất trong phản ứng thuận nghịch khi tốc độ của phản ứng thuận bằng tốc độ của phản ứng nghịch

Các phản ứng hoá học sẽ kết thúc khi cân bằng giữa các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành sau phản ứng được thiết lập. Khi một phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì nồng độ các chất tham gia phản ứng ở thời điểm đó được gọi là nồng độ cân bằng.

2. *Phương trình hằng số cân bằng và hoạt độ*

Xét phản ứng thuận nghịch sau:



Trong đó: A, B, C, D,... là những phân tử không mang điện tích

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng trên, ta có:

$$v_t = k_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m \dots = v_n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q \dots$$

$$\text{Suy ra: } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} = K_C \quad (2.3)$$

(2.3) là phương trình hằng số cân bằng nồng độ

Trong đó:

K_C : gọi là hằng số cân bằng nồng độ. Đại lượng này không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của các chất mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, môi trường của dung dịch và lực ion

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ là nồng độ của các chất A, B, C, D ở trạng thái cân bằng

Đối với các cân bằng xảy ra trong dung dịch, các phân tử tham gia và tạo thành sau phản ứng thường phân ly ra thành các ion mang điện tích. Khi đó, giữa các ion tích điện xảy ra sự tương tác tĩnh điện làm thay đổi nồng độ của chúng một chút. Để hiệu chỉnh sự sai lệch đó người ta đã đưa ra khái niệm hoạt độ

Hoạt độ của một chất i, ký hiệu a_i :

$$a_i = f_i \cdot C_i$$

Trong đó, C_i là nồng độ của chất i

f_i là hệ số hoạt độ của chất i. Đại lượng f_i phụ thuộc vào lực ion α của dung dịch.

Lực ion α của dung dịch biểu thị tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch:

$$\alpha = \frac{1}{2} (Z_1^2 \cdot C_1 + Z_2^2 \cdot C_2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i Z_i^2 \cdot C_i$$

Trong đó: Z_i là điện tích của các ion i trong dung dịch

C_i là nồng độ của các ion i trong dung dịch

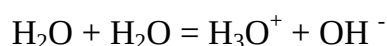
Trường hợp A, B, C, D là các phân tử mang điện tích thì trong phương trình hằng số cân bằng nồng độ (2.3) phải thay các nồng độ ở trạng thái cân bằng bởi đại lượng hoạt độ như sau:

$$K_C = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^n \cdot a_B^m} \quad (2.3')$$

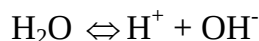
3. Cân bằng trong nước

Trong hoá học phân tích, đa số các phản ứng đều xảy ra trong dung môi nước.

Nước là một chất điện ly yếu, nó phân ly theo phương trình sau:



Để đơn giản thường viết:



Phương trình hằng số cân bằng của phản ứng phân ly trên là:

$$K_c = \frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]}$$

Nước phân ly rất ít, trong 1 lit nước ở 25° chỉ có 10^{-7} mol phân ly nên số mol phân tử nước $[H_2O]$ trong 1 lit nước là:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol/lit} = \text{const}$$

Từ phương trình (2.4) ta có:

$$K_c \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \quad (2.4)$$

K_{H_2O} được gọi là tích số ion của nước. Đại lượng này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ của ion H^+ và OH^-

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C}, K_{H_2O} = 10^{-14}, [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

III. Phản ứng axit-bazơ

1. Một số khái niệm

a. Khái niệm về axit-bazơ

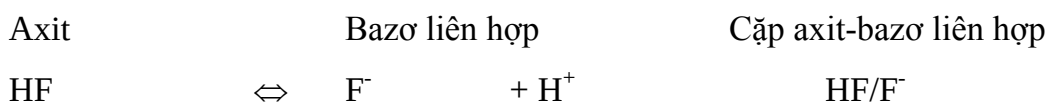
Có nhiều định nghĩa về axit, bazơ. Trước đây, thường dùng định nghĩa axit, bazơ của Arrhenius. Theo định nghĩa này, axit là chất khi hoà tan trong nước phân li thành ion H^+ và anion mang điện tích âm; còng bazơ là chất khi tan vào nước phân li thành ion OH^- và cation mang điện tích dương

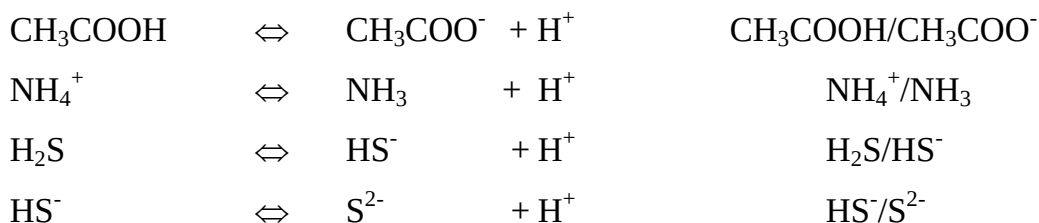
Định nghĩa của Arrhenius không tổng quát vì chỉ áp dụng đối với một số loại chất và khi dung môi là nước. Vì vậy, hiện nay thường sử dụng định nghĩa của J.N.Bronsted, do nhà bác học người Đan Mạch đưa ra năm 1923 như sau: Axit là chất có khả năng cho proton và bazơ là chất có khả năng nhận proton.

- Mỗi axit sau khi cho một proton trở thành một bazơ liên hợp với axit đó. Một cặp axit-bazơ liên hợp thường được biểu diễn bằng hệ thức sau:

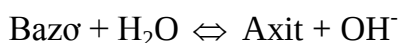
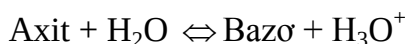


Thí dụ: Một số cặp axit- bazơ liên hợp

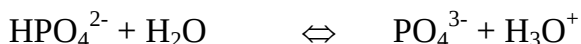
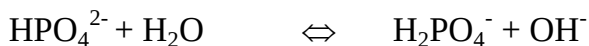
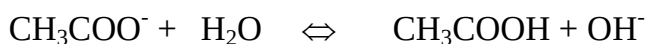
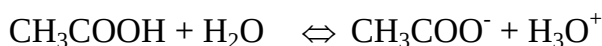




Proton không tồn tại ở trạng thái tự do. Vì vậy, một chất chỉ thể hiện rõ tính chất axit hay bazơ trong dung môi có khả năng nhận hay cho proton. Nước là một dung môi vừa có khả năng cho vừa có khả năng nhận proton nên các chất có khả năng thể hiện tính axit hay bazơ trong nước:

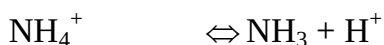
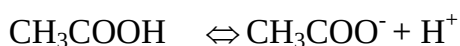


Thí dụ: Một số chất thể hiện tính axit, bazơ trong nước



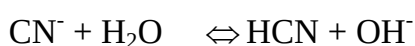
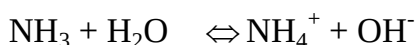
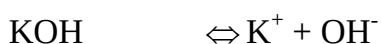
- Đơn axit: là những axit khi hoà tan vào dung môi chỉ cho dung môi một proton

Thí dụ: HCl , CH_3COOH , NH_4^+ ,



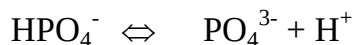
- Đơn bazơ: là những bazơ khi hoà tan vào dung môi chỉ nhận của dung môi một proton

Thí dụ: KOH , NH_3 , CN^- ,



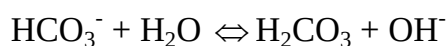
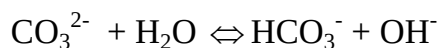
- Đa axit: là những axit khi hoà tan vào dung môi có khả năng cho dung môi từ 2 proton trở lên

Thí dụ : H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2S ,...



- Đa bazơ là những bazơ khi hoà tan vào dung môi có khả năng nhận của dung môi từ 2 proton trở lên

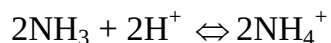
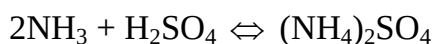
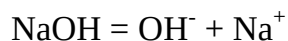
Thí dụ: PO_4^{3-} , S^{2-} , CO_3^{2-}



b. Phản ứng axit-bazơ

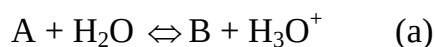
Phản ứng axit-bazơ thực chất là phản ứng trao đổi proton giữa một axit là chất cho proton và một bazơ là chất nhận proton

Thí dụ: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



c. Cường độ axit và bazơ. Hằng số axit K_a , hằng số bazơ K_b

- Một axit được hoà tan trong nước sẽ nhường proton cho nước theo phương trình sau:



Trong đó: A là dạng axit

B là dạng bazơ liên hợp với A

H_3O^+ chỉ proton bị hidrat hoá và được gọi là hidroni hoặc oxoni

Phương trình hằng số cân bằng nồng độ viết cho phản ứng (a) như sau:

$$K = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A] \times [H_2O]}$$

Nồng độ của H_2O rất lớn so với nồng độ cân bằng của các ion và phân tử khác trong dung dịch nên có thể coi $[H_2O]$ không thay đổi và có thể viết :

$$K \times [H_2O] = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A]} = K_a \quad (2.5)$$

Axit càng mạnh thì khi hoà tan vào nước nhường càng nhiều proton cho H_2O , nồng độ cân bằng của $[H_3O^+]$, $[B]$ càng lớn còn $[A]$ càng nhỏ nên K_a càng lớn

K_a : gọi là hằng số axit. Đại lượng này đặc trưng cho cường độ của axit, K_a càng lớn thì axit càng mạnh. Để tiện cho việc tính toán, thường dùng $pK_a = -\lg K_a$ thay cho K_a

Đối với những axit mạnh, phân ly hoàn toàn trong nước nên $[A] \approx 0$ tức $K_a = +\infty$

Thí dụ1: Cho axit axetic CH_3COOH có $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ và axit xianhidric HCN có $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$. Hay tính pK_a của hai axit đó và so sánh cường độ của hai axit

Đối với axit axetic CH_3COOH , $K_{a1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ nên pK_{a1} của axit axetic đó là:

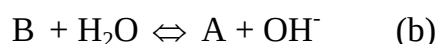
$$pK_{a1} = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,67$$

Axit xianhidric HCN có $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-10}$ nên pK_{a2} là:

$$pK_{a2} = -\lg(6,2 \cdot 10^{-10}) = 9,21$$

$K_{a1} > K_{a2}$ nên axit axetic CH_3COOH mạnh hơn axit xianhidric HCN

- Một bazơ khi hoà tan trong nước sẽ nhận proton của nước theo phương trình sau:



Phương trình hằng số cân bằng nồng độ viết cho cân bằng (b) như sau:

$$K = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B] \times [H_2O]}$$

Lập luận tương tự, nồng độ của H_2O rất lớn so với nồng độ cân bằng của các ion và phân tử khác trong dung dịch nên có thể coi $[H_2O]$ không thay đổi và có thể viết :

$$K \times [H_2O] = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B]} = K_b \quad (2.6)$$

Bazơ càng mạnh tức là có khả năng nhận nhiều proton của nước. Khi đó, cân bằng (b) chuyển dịch về phía phải nên $[A]$, $[OH^-]$ càng lớn và $[B]$ càng nhỏ. Do đó, nếu bazơ càng mạnh thì K_b càng lớn

K_b : gọi là hằng số bazơ, đặc trưng cho cường độ của bazơ. K_b càng lớn thì bazơ càng mạnh và ngược lại.

Để thuận tiện cho tính toán, thường sử dụng $pK_b = -\lg k_b$

Đối với bazơ mạnh, phân ly hoàn toàn trong nước coi $K_b = +\infty$

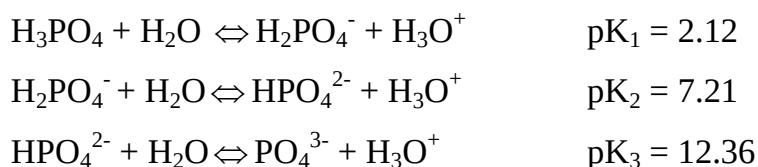
Thí dụ 2 : NH_3 có $pK_b = 4.75$, CH_3COO^- có $pK_b = 9.25$. Hãy cho biết bazơ nào mạnh hơn?

$pK_b = -\lg K_b$ nên K_b càng lớn thì pK_b càng nhỏ và ngược lại. Vì vậy, bazơ càng mạnh tức có K_b lớn thì pK_b càng nhỏ và bazơ càng yếu tức K_b càng nhỏ thì pK_b càng lớn.

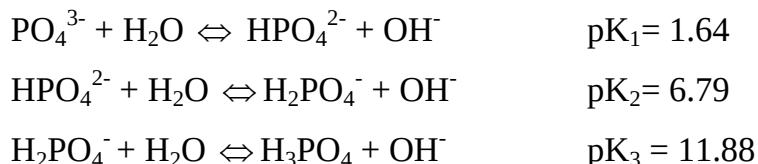
Như vậy, NH_3 có $pK_{b1} = 4.75 < pK_{b2} = 9.25$ của CH_3COO^- nên NH_3 có tính bazơ mạnh hơn CH_3COO^-

- Trong dung dịch nước, các đa axit và đa bazơ phân ly lần lượt theo từng nấc, nấc sau yếu hơn nấc trước và mỗi nấc có một hằng số axit, hằng số bazơ tương ứng

Thí dụ 3 : H_3PO_4 là một đa axit, phân ly theo 3 nấc và có 3 hằng số axit là K_1, K_2, K_3 tương ứng với từng nấc như sau:

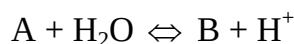


Thí dụ 4: PO_4^{3-} là một đa bazơ, phân ly lần lượt theo 3 nấc sau:



d. Quan hệ giữa hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit-bazơ liên hợp

Giả sử có A là một axit, B là bazơ liên hợp với A. Khi đó cặp axit-bazơ liên hợp A/B được biểu diễn trong cân bằng sau:



$$K_a = \frac{[B] \times [H^+]}{[A]}$$

$$K_b = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B]}$$

Xét tích :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[B] \times [H^+]}{[A]} \cdot \frac{[A] \times [OH^-]}{[B]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \quad (2.7)$$

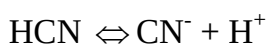
$$\text{Hoặc } pK_a + pK_b = pK_{H_2O} \quad (2.7')$$

Ở 25 °C, $K_{H_2O} = 10^{-14}$ hay $pK_{H_2O} = 14$ nên $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$

và $pK_a + pK_b = 14$

Như vậy, khi biết K_a của một cặp axit/bazơ liên hợp ta có thể tính được K_b và ngược lại

Thí dụ 1: Cho axit HCN có $K_a = 10^{-9.4}$. Tính K_b của dạng bazơ liên hợp với axit xianhidric HCN?



HCN/ CN^- là cặp axit/bazơ liên hợp nên hằng số $K_{b(CN^-)}$ là:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

$$\text{Suy ra } K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.4}} = 10^{-4.6}$$

Thí dụ 2: Cho NH_3 có $pK_b = 4.75$. Tính hằng số axit của NH_4^+ ?



NH_4^+ và NH_3 là một cặp axit/bazơ liên hợp nên ta có:

$$pK_{a(NH_4^+)} + pK_{b(NH_3)} = 14$$

$$\text{Suy ra, } pK_{a(NH_4^+)} = 14 - pK_{b(NH_3)} = 14 - 4.75 = 9.25$$

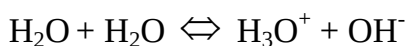
Vậy hằng số axit của NH_4^+ là: $K_{a(NH_4^+)} = 10^{-9.25}$

e. Phương trình bảo toàn proton

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

Thí dụ 1: Phương trình bảo toàn Proton của nước nguyên chất

Trong nước nguyên chất chỉ có một cân bằng sau:

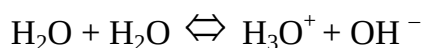


Số mol proton nước nhận là $[H_3O^+]$ bằng số mol proton nước cho $[OH^-]$ nên phương trình bảo toàn proton là:

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

Thí dụ 2: Xét dung dịch HCl nồng độ C (mol/lit)

Trong dung dịch gồm HCl và H₂O nên tồn tại đồng thời 2 cân bằng sau:

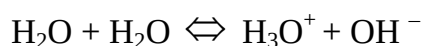
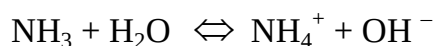


Số mol proton nước nhận bằng số mol proton HCl và nước cho nên:

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

Thí dụ 3: Xét dung dịch NH₃

Trong dung dịch gồm H₂O và NH₃ nên tồn tại đồng thời cả 2 cân bằng sau:



Phương trình cân bằng proton trong dung dịch là:

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

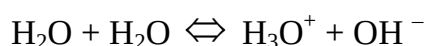
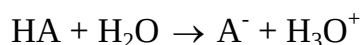
2. *pH của dung dịch hệ đơn axit - bazơ trong nước*

Để tính pH của các dung dịch hệ axit, bazơ trong nước cần biết các quá trình trao đổi proton xảy ra trong dung dịch rồi dựa vào phương trình bảo toàn proton, phương trình biểu diễn các hằng số axit, hằng số bazơ và phương trình bảo toàn khối lượng của các cấu tử trong dung dịch để thiết lập phương trình cho nồng độ cân bằng của ion H₃O⁺

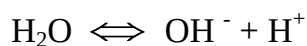
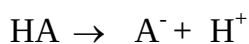
a. pH của dung dịch đơn axit mạnh

Một số đơn axit mạnh thường gặp là HCl, HBr, HI, HCN, HClO₄,....

Giả sử có đơn axit mạnh HA, nồng độ C_A. Khi đó, trong dung dịch tồn tại 2 cân bằng sau:



Để đơn giản hoá, ta thay H₃O⁺ bằng H⁺, nên biểu diễn 2 cân bằng trên như sau:



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = C_A + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$\text{Mặt khác: } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

Thay (2) vào (1) ta có phương trình sau:

$$[\text{H}^+] = C_A + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad (2.8)$$

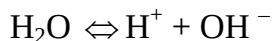
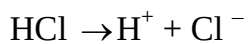
$$\text{Hoặc} \quad [\text{H}^+]^2 - C_A \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (2.8')$$

Phương trình (2.8') là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng của ion H^+ của dung dịch đơn axit mạnh bất kỳ.

- Trong trường hợp C_A tương đối lớn hơn so với 10^{-7} M thì có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh C_A trong phương trình (1), tức là $[\text{H}^+] = C_A$
- Trường hợp C_A tương đối nhỏ hơn so với 10^{-8} M thì có thể bỏ qua C_A cạnh $[\text{OH}^-]$ của nước và coi $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$, tức pH = 7 ở 25°C

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch HCl 0.1M?

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



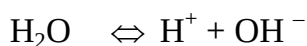
$C_A = [\text{Cl}^-] = 10^{-1}$ rất lớn hơn so với $[\text{OH}^-]$ nên có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ do nước phân ly ra nên $[\text{H}^+] = C_A = 10^{-1}$

Vậy pH của dung dịch HCl 0.1M là:

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = 1$$

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch HNO_3 ở 25°C trong các trường hợp có nồng độ sau: 10^{-5} , 10^{-7} M, 10^{-8} M, 10^{-10} ?

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Trường hợp $C_A = 10^{-5}$ tương đối lớn so với 10^{-7} nên có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ do nước phân ly ra bên cạnh $[\text{NO}_3^-]$. Do đó, $[\text{H}^+] = C_A = 10^{-5}$, pH = 5

Trường hợp $C_A = 10^{-7}$, phải thay vào phương trình (2.8'). Khi đó, ta được phương trình bậc 2 đối với biến $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+]^2 - 10^{-7} \cdot [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình thu được $[H^+] = 1,26 \cdot 10^{-7}$ nên $pH = 6.79$

Trường hợp $C_A = 10^{-8}$, tương tự thay vào phương trình (2.8'), ta có:

$$[H^+]^2 - 10^{-8} \cdot [H^+] - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình được $[H^+] = 10^{-6.91}$ nên $pH = 6.91$

Trường hợp $C_A = 10^{-10}$ rất nhỏ hơn so với 10^{-7} nên có thể bỏ qua C_A bên cạnh $[OH^-]$ do nước phân ly ra tức $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ nên $pH = 7$

Thí dụ 3: Cho 500ml NaOH 0.1M phản ứng với 1000ml HCl 0.1M? Tính pH của dung dịch sau phản ứng?

Số mol NaOH có trong 500ml dung dịch: $0.1 \times 0.5 = 0.05\text{mol}$

Số mol HCl có trong 1 lit dung dịch là: $0.1 \times 1 = 0.1\text{mol}$

Phương trình phản ứng:

	NaOH +	HCl	= NaCl + H ₂ O
Ban đầu	0.05mol	0.1mol	
Phản ứng	0.05mol	0.05mol	
Sau phản ứng	0mol	0.05mol	

Nồng độ của HCl khi phản ứng kết thúc là:

$$C_M = \frac{0.05}{1500} \times 1000 = 0.033\text{M}$$

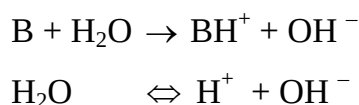
Như vậy, môi trường dung dịch sau phản ứng là môi trường axit mạnh, được quyết định bởi dung dịch HCl 0.033M.

Đối với môi trường dung dịch chứa axit mạnh HCl nồng độ $C_A = 0.033\text{M} \gg 10^{-7}$ nên áp dụng công thức tính pH cho dung dịch này là:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_A = 1.5$$

b. pH của dung dịch đơn bazơ mạnh

Giả sử có dung dịch đơn bazơ mạnh B (ví dụ: KOH, NaOH) có nồng độ C_B . Khi đó, trong dung dịch gồm các cân bằng sau:



Phương trình bảo toàn proton trong dung dịch là:

$$[BH^+] + [H^+] = [OH^-] = C_B + [H^+]$$

Mặt khác, $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ nên thay vào phương trình trên ta có:

$$C_B + [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (2.9)$$

Hoặc $[H^+]^2 + C_B \cdot [H^+] - K_{H_2O} = 0 \quad (2.9')$

Phương trình (2.9') là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng của ion $[H^+]$ trong bất kỳ dung dịch đơn bazơ nào.

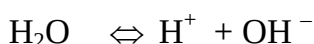
- Trường hợp C_B lớn hơn đáng kể so với $10^{-7}M$ thì có thể bỏ qua $[H^+]$ do nước phân ly bên cạnh C_B nên $C_B = [OH^-]$. Khi đó:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{[C_B]}$$

- Trường hợp C_B nhỏ hơn đáng kể so với $10^{-8}M$ thì có thể bỏ qua C_B cạnh $[H^+]$ nên ta có $[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}}$

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch KOH 0.01N?

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



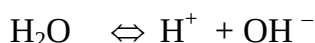
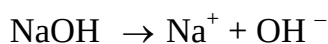
$C_B = 0.01M = 10^{-2}$ lớn hơn đáng kể so với 10^{-7} nên có thể bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[BH^+]$ nên $[BH^+] = [OH^-] = C_B$. Suy ra:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{C_B} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

Vậy pH = 12

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch NaOH trong một số trường hợp nồng độ C_B như sau: $10^{-7}, 10^{-8}$?

Trong dung dịch tồn tại 2 cân bằng sau:



Trường hợp $C_B = 10^{-7}$, thay vào phương trình (2.9') ta được phương trình bậc 2 đối với biến $[H^+]$:

$$[H^+]^2 + 10^{-7} \cdot [H^+] - K_{H_2O} = 0$$

Thay $K_{H_2O} = 10^{-14}$ và giải phương trình thu được $[H^+] = 6,28 \cdot 10^{-8}$ nên $pH = 7.21$

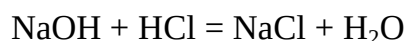
Trường hợp $C_B = 10^{-8}$, $K_{H_2O} = 10^{-14}$ thay vào phương trình (2.9'), ta được:

$$[H^+]^2 + 10^{-8} \cdot [H^+] - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình ta thu được $[H^+] = 9,5 \cdot 10^{-8}$ nên $pH = 7.02$

Thí dụ 3: Cho 150ml NaOH 0.5M vào 100ml dung dịch HCl 0.1M. Hãy tính pH của dung dịch này?

Khi trộn 2 dung dịch đó vào nhau thì sẽ xảy ra phản ứng:



Số mol của NaOH trong 150ml dung dịch trước phản ứng là:

$$0.150 \times 0.5 = 0.075 \text{ mol}$$

Số mol của HCl trong 100ml dung dịch trước phản ứng là:

$$0.100 \times 0.1 = 0.01 \text{ mol}$$

Theo phương trình, số mol NaOH tham gia phản ứng bằng số mol HCl tham gia phản ứng nên khi kết thúc phản ứng còn dư NaOH. Số mol NaOH dư sau phản ứng là:

$$0.075 - 0.01 = 0.065 \text{ mol}$$

Vậy môi trường dung dịch sau phản ứng được quyết định bởi bazơ mạnh NaOH.

Nồng độ của dung dịch NaOH sau phản ứng là:

$$C_M = \frac{0.065}{250} \times 1000 = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

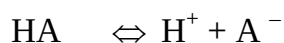
Dung dịch bazơ mạnh NaOH sau phản ứng có $C_B = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ rất lớn hơn so với 10^{-7} nên pH của dung dịch là:

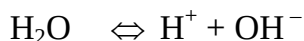
$$[OH^-] = C_B = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{Suy ra: } pH = 14 + \lg C_B = 14 - 0.59 = 13.41$$

c. pH của dung dịch đơn axit yếu

Giả sử có dung dịch đơn axit yếu trong dung môi nước HA nồng độ C_A . Khi đó, trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau đây:





Phương trình bảo toàn proton đối với dung dịch này là:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (1)$$

Phương trình bảo toàn khối lượng:

$$C_A = [HA] + [A^-] \quad (2)$$

Phương trình hằng số cân bằng axit của HA :

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

Từ (1) suy ra: $[A^-] = [H^+] - [OH^-]$

Từ (2) suy ra: $[HA] = C_A - [A^-] = C_A - [H^+] + [OH^-]$

Thay $[A^-]$ và $[HA]$ vào phương trình (3), ta thu được phương trình sau:

$$K_a = \frac{[H^+]^2 - [H^+].[OH^-]}{C_A - [H^+] + [OH^-]} \quad (2.10)$$

Phương trình (2.10) là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng của ion $[H^+]$

trong dung dịch một đơn axit yếu bất kỳ. Song, khi thay $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ vào phương

trình (2.10) để tính $[H^+]$ thì sẽ thu được phương trình bậc 3 đối với ẩn $[H^+]$, phương trình bậc 3 này không có cách giải tổng quát, Vì vậy, trong thực tế thường đơn giản hóa thành phương trình bậc 2 bằng cách bỏ qua những nồng độ nhỏ bên cạnh những nồng độ lớn. Một số trường hợp đơn giản hoá như sau:

- Nếu $[OH^-]$ rất nhỏ so với $[H^+]$ thì có thể bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh $[H^+]$ có nghĩa là bỏ qua cân bằng của nước trong dung dịch. Khi đó (2.10) trở thành:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]} \quad (2.11)$$

$$\text{Hoặc: } [H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot C_A = 0 \quad (2.11')$$

Giải phương trình bậc hai (2.11') đối với ẩn $[H^+]$ thu được kết quả. Sau đó, phải kiểm tra lại xem $[H^+]$ có thật sự rất lớn hơn so với $[OH^-]$

- Nếu $[H^+]$ rất nhỏ so với C_A , có nghĩa là HA phân ly không đáng kể và $[OH^-]$ rất nhỏ so với $[H^+]$ thì có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_A , $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$. Khi đó, phương trình (2.10) trở thành:

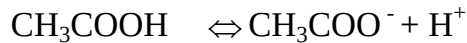
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A} \quad (2.12)$$

Hoặc $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_A} \quad (2.12')$

Suy ra $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_A \quad (2.13)$

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0.1M? Biết $pK_a = 4.75$

Trong dung dịch tồn tại 2 cân bằng sau:



$$C_A = 0.1M = 10^{-1} M$$

Giả sử $[H^+]$ rất nhỏ so với C_A và bỏ qua sự phân ly của nước. Khi đó, pH của dung dịch được tính theo công thức (2.13):

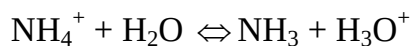
$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_A = \frac{4.75}{2} - \frac{1}{2} \lg(10^{-1}) = 2.87$$

$$\text{Suy ra } [H^+] = 10^{-2.87}, [OH^-] = 10^{-11.13}$$

Rõ ràng, C_A rất lớn hơn so với $[H^+]$ và $[H^+]$ rất lớn hơn so với $[OH^-]$ nên có thể áp dụng công thức (2.13) để tính pH của dung dịch và $pH = 2.87$

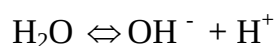
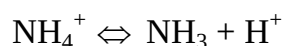
Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch muối amoni NH_4^+ 0.1M? Biết NH_3 có $pK_b = 4.75$

NH_4^+ là axit liên hợp với NH_3 vì:



$$\text{Nên hằng số axit của } NH_4^+ \text{ là } K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_{b(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.75}} = 10^{-9.25}$$

Trong dung dịch NH_4^+ tồn tại các cân bằng sau:



$$C_A = 0.1M = 10^{-1} M, K_a = 10^{-9.25}$$

Giả sử C_A rất lớn so với $[H^+]$ và $[OH^-]$ rất nhỏ so với $[H^+]$. Khi đó, có thể áp dụng công thức (2.13) để tính pH của dung dịch đơn axit yếu:

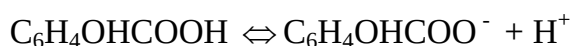
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_A = \frac{9.25}{2} - \frac{1}{2} \lg(10^{-1}) = 5.13$$

Suy ra, $[\text{H}^+] = 10^{-5.13}$ và $[\text{OH}^-] = 10^{-8.87}$.

Rõ ràng rằng $C_A \gg [\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ nên việc áp dụng công thức (2.13) để tính pH của dung dịch này là hợp lý

Thí dụ 3: Tính pH của dung dịch axit Salixilic 10^{-3}M ? Biết axit này có $\text{pK}_a = 3$

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



$$C_A = 10^{-3} \text{ M}, \text{pK}_a = 3$$

Giả sử C_A rất lớn so với $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ rất nhỏ so với $[\text{H}^+]$. Khi đó, có thể áp dụng công thức (2.13) để tính pH của dung dịch đơn axit yếu:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_A = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \lg(10^{-3}) = 3$$

Suy ra $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ mà $C_A = 10^{-3}$ nên giả sử C_A rất lớn so với $[\text{H}^+]$ không đúng. Vì vậy không thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ bên cạnh C_A tức axit salixilic phân ly khá mạnh nên không thể áp dụng công thức (2.13) để tính pH của dung dịch

Giả sử $[\text{H}^+]$ rất lớn so với $[\text{OH}^-]$, có nghĩa là bỏ qua sự cân bằng của nước trong dung dịch. Khi đó có thể áp dụng phương trình (2.11') để tính pH của dung dịch:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot C_A = 0$$

Thay $K_a = 10^{-3}$, $C_A = 10^{-3}$ và giải phương trình ta được kết quả sau:

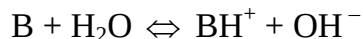
$$[\text{H}^+] = 6,2 \cdot 10^{-4}$$

Suy ra, $[\text{OH}^-] = 10^{-10.79}$. Như vậy rõ ràng $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ nên có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ bên cạnh $[\text{H}^+]$ và áp dụng công thức (2.11') để tính pH của dung dịch.

$$\text{Vậy pH của dung dịch đó là } \text{pH} = -\lg(6,2 \cdot 10^{-4}) = 3.21$$

d. pH của dung dịch đơn bazơ yếu

Giả sử hoà tan một bazơ yếu B có nồng độ C_B vào nước. Khi đó, trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Phương trình cân bằng proton trong dung dịch:

$$[BH^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (1)$$

Phương trình bảo toàn khối lượng:

$$C_B = [B] + [BH^+] \quad (2)$$

Phương trình hằng số bazơ của bazơ B:

$$K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$$

Từ phương trình (1) suy ra: $[BH^+] = [OH^-] - [H^+]$

Từ phương trình (2) suy ra: $[B] = C_B - [BH^+] = C_B - [OH^-] + [H^+]$

Thay $[BH^+]$ và $[B]$ vào phương trình (3), ta có:

$$K_b = \frac{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}{C_B - [OH^-] + [H^+]} \quad (2.14)$$

Với $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ thay vào phương trình (2.14) ta được phương trình bậc 3 đối

với biến $[H^+]$. Đó là phương trình tổng quát để xác định pH của một dung dịch đơn bazơ yếu bất kỳ nhưng phương trình bậc 3 dạng đầy đủ không có cách giải đơn giản nên trong thực tế khi tính toán pH của dung dịch thường đơn giản hoá bằng cách bỏ qua các đại lượng nhỏ bên cạnh các đại lượng lớn hơn. Cụ thể gồm một số trường hợp sau:

- Trường hợp bazơ yếu nên có thể bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$, tức là bỏ qua $[OH^-]$ do nước phân ly. Khi đó, phương trình (2.14) đơn giản hoá thành:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]} \quad (2.14')$$

$$\text{Hoặc : } [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b . C_B = 0 \quad (2.15)$$

(2.15) là phương trình bậc hai đối với $[OH^-]$. Giải phương trình đó sẽ cho ta giá trị $[OH^-]$ và tính được pH của dung dịch

• Trường hợp C_B đủ lớn và K_b không quá nhỏ thì có thể bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B có nghĩa là bazơ B phân ly rất yếu. Khi đó, phương trình (2.14') trở thành:

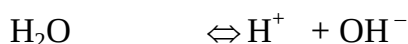
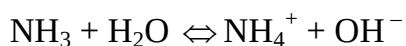
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B}$$

Suy ra: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B}$ (2.16)

Vậy $pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_B$ (2.17)

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch NH_3 0.1M? Biết NH_3 có $pK_b = 4.6$

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Giả sử bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.17) để tính pH của dung dịch:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_B = 14 - 2.3 - 0.5 = 11.2$$

Suy ra $[H^+] = 10^{-11.2}$, $[OH^-] = 10^{-2.8}$

Như vậy, rõ ràng $C_B = 10^{-1} \gg [OH^-] \gg [H^+]$ nên có thể bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Vì vậy, áp dụng công thức (2.17) để tính pH của dung dịch là hợp lý

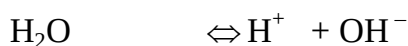
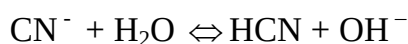
Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch CN^- 0.01M, biết HCN có $pK_a = 9.21$ và CN^- là bazơ liên hợp của HCN?

Vì CN^- là bazơ liên hợp của HCN nên bằng số bazơ của CN^- là:

$$K_{b(CN^-)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a(HCN)}}$$

Suy ra $pK_{b(CN^-)} = 14 - pK_{a(HCN)} = 14 - 9.21 = 4.79$

Trong dung dịch CN^- tồn tại các cân bằng sau:



$C_B = 0.01M$, $pK_b = 4.79$

Giả sử bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.17) để tính pH của dung dịch:

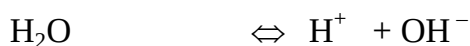
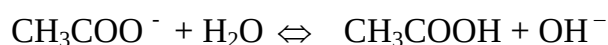
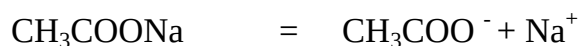
$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_B = 14 - 2.4 - 1 = 10.6$$

$$\text{Suy ra } [H^+] = 10^{-10.6}, [OH^-] = 10^{-3.4}$$

Như vậy, rõ ràng $C_B = 10^{-2} \gg [OH^-] \gg [H^+]$ nên có thể bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Vì vậy, áp dụng công thức (2.17) để tính pH của dung dịch là hợp lý

Thí dụ 3: Tính pH của dung dịch CH_3COONa 0.1M ? Biết rằng $pK(CH_3COOH) = 4.75$

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



$$[CH_3COONa] = [CH_3COO^-] = C_B = 10^{-1}$$

CH_3COOH/CH_3COO^- là một cặp axit/bazơ liên hợp nên hằng số bazơ của CH_3COO^- là :

$$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.75}} = 10^{-9.25}, pK_b = 9.25$$

Giả sử bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.17) để tính pH của dung dịch:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_B = 14 - 4.6 - 0.5 = 8.9$$

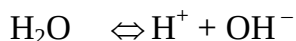
$$\text{Suy ra } [H^+] = 10^{-8.9}, [OH^-] = 10^{-5.1}$$

Như vậy, rõ ràng $C_B = 10^{-1} \gg [OH^-] \gg [H^+]$ nên có thể bỏ qua $[H^+]$ bên cạnh $[OH^-]$ và bỏ qua $[OH^-]$ bên cạnh C_B . Vì vậy, áp dụng công thức (2.17) để tính pH và pH = 8.9

3. pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp

Giả sử có hỗn hợp dung dịch axit HA nồng độ C_A (mol/lit), hằng số axit K_a và bazơ liên hợp NaA có nồng độ C_B (mol/lit). Khi đó trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:





Phương trình bảo toàn proton cho hỗn hợp dung dịch trên:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = C_B + [\text{H}^+] \quad (1)$$

Phương trình hằng số axit HA:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Phương trình định luật bảo toàn khối lượng

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_A + C_B \quad (3)$$

Từ phương trình (1) suy ra: $[\text{A}^-] = C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

Từ phương trình (3) suy ra: $[\text{HA}] = C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$

Thay $[\text{A}^-]$ và $[\text{HA}]$ vào phương trình (2) ta được phương trình sau:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+].(C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

$$\text{Suy ra: } [\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (2.18)$$

Đối với hệ dung dịch đệm pH, thường có $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ không đáng kể so với C_A , C_B nên phương trình (2.18) có thể đơn giản hoá thành:

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_A}{C_B} \quad (2.18')$$

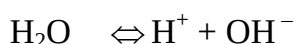
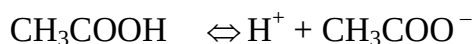
Do đó, pH của dung dịch được tính theo công thức:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg C_B - \lg C_A \quad (2.19)$$

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch hỗn hợp CH_3COOH 0.1M và CH_3COONa 0.1M?

Biết $\text{p}K_a = 4.75$

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Đây là hệ dung dịch axit yếu và bazơ liên hợp $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$C_A = 0.1\text{M}, C_B = 0.1\text{M}, \text{p}K_a = 4.75$$

Giả sử $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ rất nhỏ so với C_A , C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.19) để tính pH của hỗn hợp dung dịch đệm:

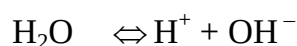
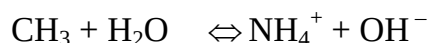
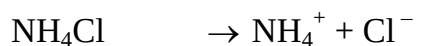
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg C_B - \lg C_A = 4.75 - 1 + 1 = 4.75$$

Suy ra $[H^+] = 10^{-4.75}$ và $[OH^-] = 10^{-9.25}$

Rõ ràng $[OH^-] \ll [H^+] \ll C_A, C_B$ nên có thể áp dụng công thức (2.19) để tính pH của dung dịch đó và $pH = 4.75$

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch hỗn hợp $NH_3 0.1M$ và $NH_4Cl 0.3M$? Biết $pK_b = 4.75$

Trong dung dịch hỗn hợp tồn tại các cân bằng sau:



Đây là hệ hỗn hợp dung dịch đệm của cặp axit yếu và bazơ liên hợp NH_4^+/NH_3 với $C_A = 0.3M, C_B = 0.1M, pK_a = 14 - pK_b = 9.25$

Giả sử $[H^+]$ và $[OH^-]$ rất nhỏ so với C_A, C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.19) để tính pH của hỗn hợp dung dịch đệm:

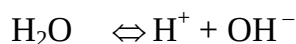
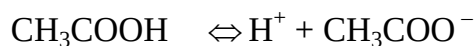
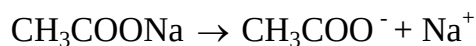
$$pH = pK_a + \lg C_B - \lg C_A = 9.25 - 1 - \lg(0.3) = 9.73$$

Suy ra $[H^+] = 10^{-9.73}$ và $[OH^-] = 10^{-4.27}$

Rõ ràng $[H^+] \ll [OH^-] \ll C_A, C_B$ nên có thể áp dụng công thức (2.19) để tính pH của dung dịch đó và $pH = 9.73$

Thí dụ 3: Tính pH của hỗn hợp dung dịch sau khi thêm 10^{-2} mol HCl vào 1 lít dung dịch $CH_3COOH 0.1M + CH_3COONa 0.1M$? $pK_a = 4.75$

Trong dung dịch xảy ra các cân bằng sau:



Như vậy khi thêm 10^{-2} mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm $CH_3COOH 0.1M + CH_3COONa 0.1M$ sẽ làm tăng nồng độ của CH_3COOH và giảm nồng độ của CH_3COO^- do phản ứng (*).

Khi đó, số mol CH_3COOH trong 1 lít dung dịch đó là:

$$0.1 + 10^{-2} = 0.11 \text{ mol}$$

Số mol của CH_3COO^- trong 1 lít dung dịch đó là:

$$0.1 - 10^{-2} = 0.09 \text{ mol}$$

Vậy, sau khi thêm HCl vào thì ta được hệ dung dịch đệm CH_3COOH 0.11M + CH_3COO^- 0.09M với:

$$C_A = 0.11\text{M}, C_B = 0.09\text{M} \text{ và } pK_a = 4.75$$

Tương tự như thí dụ 1, giả sử $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ rất nhỏ so với C_A, C_B . Khi đó, áp dụng công thức (2.19) để tính pH của hỗn hợp hệ dung dịch đệm này:

$$\text{pH} = pK_a + \lg C_B - \lg C_A = 4.75 + \lg(0.09) - \lg(0.11) = 4.66$$

$$\text{Suy ra } [\text{H}^+] = 10^{-4.66} \text{ và } [\text{OH}^-] = 10^{-9.34}$$

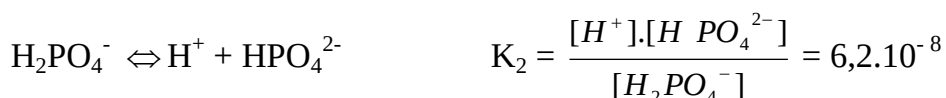
Rõ ràng $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-] \ll C_A, C_B$ nên có thể áp dụng công thức (2.19) để tính pH của dung dịch đó và $\text{pH} = 4.66$

4. pH của dung dịch đa axit và muối của chúng

a. pH của dung dịch đa axit

Các đa axit khi hoà tan vào trong nước sẽ phân ly lần lượt theo từng nấc, mỗi nấc cho 1 proton và có hằng số axit tương ứng. Hằng số axit của các nấc sau thường nhỏ hơn nấc trước.

Chẳng hạn axit photphoric H_3PO_4 trong nước phân ly lần lượt theo từng nấc sau:

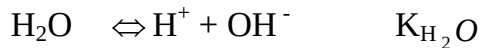
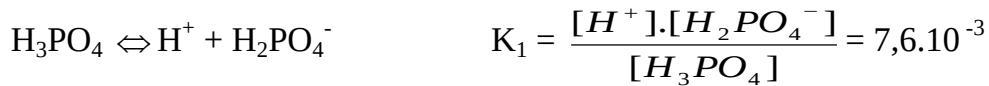


Thấy rằng $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ nên khi tính pH của dung dịch đa axit thường đơn giản hoá coi đa axit đó chỉ phân ly chủ yếu ở nấc thứ nhất có nghĩa là áp dụng công thức tính pH của trường hợp đơn axit yếu để tính pH cho đa axit đó với nồng độ C_A và hằng số axit K_1

Thí dụ: Tính pH của dung dịch H_3PO_4 0.05M? Biết $K_1 = 7,6.10^{-3}$

$$K_2 = 6,2.10^{-8} \text{ và } K_3 = 4,4.10^{-13}$$

Vì $K_3 \ll K_2 \ll K_1$ nên thực tế có thể coi nấc phân ly thứ 2 và thứ 3 không đáng kể so với nấc phân ly thứ nhất. Khi đó, trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Giả sử $[OH^-] \ll [H^+]$, nghĩa là có thể bỏ qua cân bằng của nước bên cạnh cân bằng của axit. Khi đó ta có:

$$C_A = [H^+] + [H_3PO_4] \text{ và } [H_2PO_4^-] = [H^+]$$

$$\text{Suy ra } [H_3PO_4] = C_A - [H^+]$$

Thay $[H_3PO_4] = C_A - [H^+]$ và $[H_2PO_4^-] = [H^+]$ vào phương trình hằng số K_1 ta có:

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$

$$\text{Hoặc } [H^+]^2 + K_1[H^+] - K_1C_A = 0$$

Thay $K_1 = 7,6.10^{-3}$ và $C_A = 0.05$ vào phương trình bậc hai đối với ẩn $[H^+]$ và giải phương trình đó ta thu được kết quả $[H^+] = 5.10^{-2.5}$

$$\text{Suy ra } [OH^-] = 10^{-12.2}$$

Rõ ràng $[H^+] \gg [OH^-]$ nên có thể bỏ qua $[H^+]$ do nước phân ly ra và pH của dung dịch là:

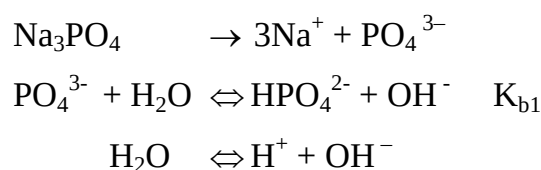
$$pH = -\lg[H^+] = 1.8$$

b. pH của dung dịch muối của đa axit

- Trường hợp các muối trung hoà của các đa axit: Na_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2S ,... Khi hoà tan trong nước, các muối này thể hiện tính chất của một đa bazơ và nhận proton của nước theo từng nấc, các nấc sau yếu hơn nấc trước rất nhiều. Vì vậy, khi tính toán pH của các dung dịch này thường bỏ qua khả năng nhận proton ở các nấc sau nên tính pH của dung dịch này được đơn giản hoá như tính pH của dung dịch đơn bazơ yếu.

Thí dụ: Tính pH của dung dịch Na_3PO_4 0.1M? Biết hằng số axit K_3 của H_3PO_4 là $4,2.10^{-13}$

Trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



$$[PO_4^{3-}] = C_B = 0.1M$$

$$K_{b1} = \frac{[HPO_4^{2-}].[OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_3} = \frac{10^{-14}}{4,2.10^{-13}} = 10^{-1.64}$$

Giả sử $[H^+]$ rất nhỏ so với $[OH^-]$, có nghĩa là bỏ qua cân bằng của nước. Khi đó:

$$C_B = [PO_4^{3-}] + [OH^-] \text{ và } [HPO_4^{2-}] = [OH^-]$$

$$\text{Hay } [PO_4^{3-}] = C_B - [OH^-] \text{ và } [HPO_4^{2-}] = [OH^-]$$

Thay vào phương trình hằng số bazơ K_{b1} ta có:

$$K_{b1} = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]}$$

$$\text{Hoặc } [OH^-]^2 + K_{b1} \cdot [OH^-] - K_{b1} \cdot C_B = 0$$

Thay $K_{b1} = 10^{-1.64}$ và $C_B = 10^{-1}$ vào phương trình trên và giải phương trình bậc hai đối với biến $[OH^-]$ kết quả thu được là:

$$[OH^-] = 4,61.10^{-2}$$

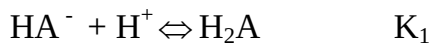
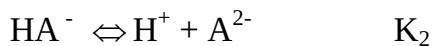
$$\text{Suy ra } [H^+] = 10^{-11.62}$$

Rõ ràng $[H^+] \ll [OH^-]$ nên pH của dung dịch được tính đơn giản bỏ qua cân bằng của nước và $pH = 11.62$

- Trường hợp dung dịch muối axit: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$

Giả sử có dung dịch muối axit NaHA có nồng độ C_A , NaHA là muối của axit H_2A có hằng số axit theo từng nấc K_1 và K_2

Khi đó trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



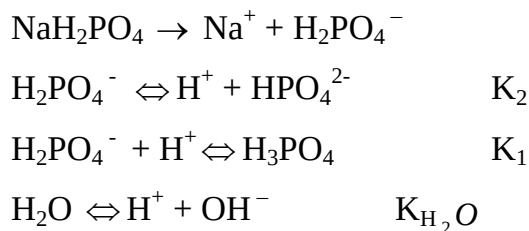
Như vậy, trong dung dịch muối axit của các đa axit vừa thể hiện cả tính axit vừa thể hiện tính bazơ bởi nó vừa nhận proton của nước vừa cho nước proton

Từ các phương trình bảo toàn proton, phương trình bảo toàn khối lượng và các hằng số K_1 , K_2 người ta đã chứng minh được rằng pH của dung dịch này không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của dung dịch muối mà chỉ phụ thuộc vào các hằng số K_1 , K_2

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad (2.20)$$

Thí dụ: Tính pH của dung dịch NaH_2PO_4 và dung dịch Na_2HPO_4 ? Biết axit H_3PO_4 có các hằng số axit $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$

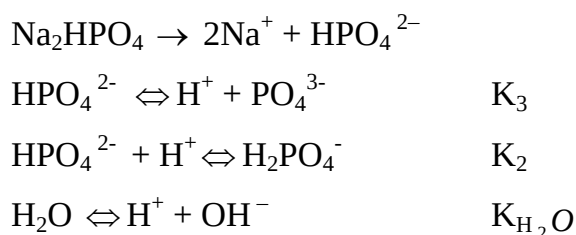
Xét trường hợp dung dịch NaH_2PO_4 , trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



Áp dụng công thức tính pH cho dung dịch muối axit của đa axit (2.20) $\text{pH} =$

$$\frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2}(2.12 + 7.21) = 4.67$$

Xét trường hợp dung dịch Na_2HPO_4 , trong dung dịch tồn tại các cân bằng sau:



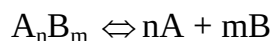
Khi đó, pH của dung dịch muối axit của đa axit này được tính theo công thức (2.20)

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = \frac{1}{2}(7.21 + 12.36) = 9.79$$

IV. Phản ứng kết tủa

1. Tích số tan T

Xét dung dịch bão hoà một chất ít tan tổng quát A_nB_m . Trong dung dịch bão hoà này tồn tại cân bằng sau:



Khi đó, tích số tan của A_nB_m kí hiệu $T_{\text{A}_n\text{B}_m}$ có công thức như sau:

$$T_{\text{A}_n\text{B}_m} = a_{\text{A}}^n \cdot a_{\text{B}}^m \quad (2.21)$$

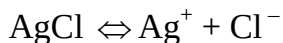
Trong đó, a_{A} và a_{B} là hoạt độ của A và B

Tuy nhiên, A_nB_m là chất ít tan nên trong dung dịch bão hoà A_nB_m thì nồng độ A và B rất nhỏ nếu không có mặt các ion lạ khác. Vì vậy, hệ số hoạt độ của dung dịch này coi xấp xỉ bằng 1. Do đó, biểu thức tích số tan của chất ít tan A_nB_m là:

$$T_{\text{A}_n\text{B}_m} = [\text{A}]^n \cdot [\text{B}]^m \quad (2.21')$$

Biểu thức (2.21) và (2.21') là công thức biểu diễn quy luật tích số tan của một chất

Thí dụ: Chất ít tan AgCl có cân bằng sau:



Tích số tan của AgCl là:

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

2. Điều kiện tạo thành kết tủa và hoà tan kết tủa

Theo quy luật tích số tan cho thấy:

- Khi $T_{A_nB_m} > [A]^n \cdot [B]^m$ thì tốc độ phản ứng hoà tan kết tủa lớn hơn tốc độ phản ứng kết tủa tức là dung dịch chưa bão hoà nên còn tiếp tục hoà tan được A_nB_m
- Khi $T_{A_nB_m} < [A]^n \cdot [B]^m$ thì tốc độ phản ứng hoà tan kết tủa nhỏ hơn tốc độ phản ứng tạo thành kết tủa tức là dung dịch quá bão hoà nên xuất hiện kết tủa A_nB_m
- Khi $T_{A_nB_m} = [A]^n \cdot [B]^m$ tốc độ phản ứng hoà tan kết tủa bằng tốc độ phản ứng tạo thành kết tủa tức là dung dịch bão hoà, không thể hoà tan được thêm A_nB_m và bắt đầu xuất hiện kết tủa A_nB_m

3. Độ tan S của kết tủa

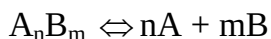
Độ hoà tan S của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hoà.

Độ hoà tan S là đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hoà và thường được tính theo đơn vị mol/lit

Thí dụ : Độ hoà tan của BaSO_4 là 10^{-5} mol/lit có nghĩa là trong 1 lít dung dịch BaSO_4 bão hoà thì có 10^{-5} mol BaSO_4 hoà tan

4. Quan hệ giữa độ tan S và tích số hoà tan T

Xét phản ứng hoà tan của chất ít tan tổng quát A_nB_m trong nước:



Ký hiệu S là độ hoà tan của A_nB_m trong nước (mol/lit).

$T_{A_nB_m}$ là tích số tan của A_nB_m

Xét trong 1 lít dung dịch bão hoà, S là nồng độ của A_nB_m thì nồng độ của A và B phân ly ra lần lượt là nS và mS



$$S \qquad nS \qquad mS$$

$$\text{Khi đó: } T_{A_n B_m} = [A]^n \cdot [B]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} \quad (2.22)$$

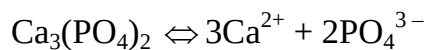
$$\text{Hoặc} \qquad S = \sqrt[n^n \cdot m^m]{T_{A_n B_m}} \quad (2.22')$$

Biểu thức (2.22) và (2.22') biểu thị mối quan hệ giữa độ hoà tan S và tích số tan T

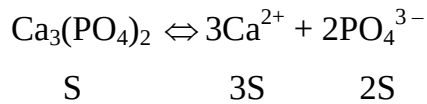
Thí dụ 1: Tính độ hoà tan của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong nước ở 20°C biết rằng ở nhiệt độ đó

$$T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 10^{-32.5}$$

Phản ứng hoà tan của chất ít tan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong nước là:



Gọi S là độ hoà tan của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong nước ở 20°C , đơn vị mol/lit. Khi đó trong 1 lit dung dịch bão hoà $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ có S mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ và 3S mol Ca^{2+} , 2S mol PO_4^{2-}



$$\text{Ta có:} \qquad T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5 = 10^{-32.5}$$

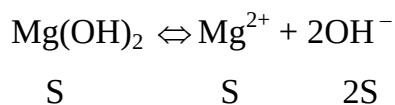
$$\text{Suy ra} \qquad S = \sqrt[5]{\frac{10^{-32.5}}{108}} = 10^{-6.9} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Thí dụ 2: Tính tích số tan của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ở 20°C ? Biết rằng trong 100ml dung dịch bão hoà ở nhiệt độ này có chứa 0.84mg $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Độ hoà tan S của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ở 20°C là:

$$S = \frac{0,84 \cdot 10}{1000 \cdot 58} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Phản ứng hoà tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trong nước ở 20°C :



Áp dụng công thức (2.21) tính tích số tan $T_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ với $n=1$, $m=2$:

$$T_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m} = 4 \cdot (1,4 \cdot 10^{-4})^3 = 1,1 \cdot 10^{-11}$$

5. Sự làm bẩn kết tủa do cộng kết và kết tủa sau

Trong trường hợp sử dụng phản ứng kết tủa để tách một ion nào đó ra khỏi hỗn hợp các ion khác thì thường không thể tách kết tủa ở dạng tinh khiết mà nó thường có lẫn các tạp chất. Hiện tượng đó gọi là sự làm bẩn kết tủa

Khi tạp chất kết tủa đồng thời cùng với kết tủa chính thì gọi là sự làm bẩn kết tủa do cộng kết. Còn khi tạp chất chỉ kết tủa sau khi kết tủa chính đã kết tủa thì gọi là hiện tượng làm bẩn kết tủa do kết tủa sau

Để thu được kết tủa có độ tinh khiết cao thì thường phải nghiên cứu điều kiện tiến hành kết tủa thích hợp và đôi khi phải tiến hành kết tủa lại nhiều lần

6. *Kết tủa phân đoạn và kết tủa keo*

a. Kết tủa phân đoạn

Nếu trong dung dịch có chứa một số ion có khả năng tạo kết tủa với cùng một ion khác nhưng các kết tủa hình thành có độ hoà tan khác nhau nhiều nên các kết tủa lần lượt được hình thành ở các thời điểm khác nhau. Hiện tượng tạo thành lần lượt các kết tủa đó gọi là kết tủa phân đoạn

Thí dụ: Các ion Cl^- và I^- có khả năng tạo kết tủa với ion Ag^+ nhưng $T_{\text{AgI}} = 10^{-16}$, $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ nên khi cho ion Ag^+ vào hỗn hợp dung dịch chứa Cl^- và I^- thì AgI sẽ kết tủa trước, AgCl kết tủa sau

b. Kết tủa keo

Trong một số trường hợp tích số nồng độ của các ion tạo thành kết tủa trong dung dịch đã vượt quá giá trị tích số tan nhưng kết tủa vẫn không tách ra được mà chỉ hình thành các hạt rất nhỏ lơ lửng trong dung môi. Hiện tượng đó gọi là kết tủa keo

Khi lọc dung dịch keo thường khó khăn vì các hạt keo thường nhỏ nên phải dùng loại giấy lọc mịn và rất khó chảy. Khi rửa kết tủa keo thường phải nghiên cứu chọn dung môi thích hợp để tránh hiện tượng tái keo trong dung môi đó

V. *Phản ứng oxy hoá khử*

1. *Khái niệm*

- Khái niệm chất oxy hoá và chất khử: Chất oxy hoá là chất có khả năng nhận electron. Chất khử là chất có khả năng nhường electron

Chất oxi hoá sau khi nhận electron sẽ trở thành chất khử gọi là chất khử liên hợp với nó. Mỗi cặp oxi hoá-khử liên hợp được biểu diễn bằng phương trình sau:



Trong đó:

Ox là kí hiệu chất oxi hoá

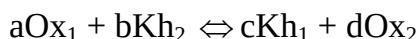
Kh là ký hiệu chất khử

n là số electron mà Ox nhận để trở thành Kh

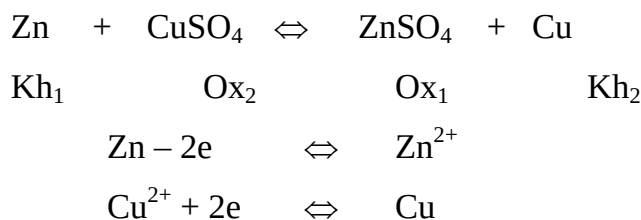
Thí dụ:

Chất oxi hoá	Chất khử	Cặp oxi hoá -khử
$\text{Fe}^{3+} + 1e$	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$\text{Zn}^{2+} + 2e$	Zn	Zn^{2+}/Zn
$\text{Cl}_2 + 2e$	2Cl^-	Cl_2/Cl^-

- Phản ứng oxi hoá- khử: là phản ứng hoá học trong đó xảy ra sự trao đổi electron giữa chất oxi hoá và chất khử



Thí dụ: Khi nhúng thanh kẽm kim loại Zn vào dung dịch đồng sunfat CuSO_4 sẽ xảy ra phản ứng oxi hoá-khử sau:



2. *Thế oxy hoá khử*

Đối với chất oxi hoá, khả năng nhận electron càng dễ thì tính oxi hoá càng mạnh và khả năng nhận electron càng khó thì tính oxi hoá càng yếu. Đối với chất khử, khả năng nhường electron càng mạnh thì tính khử càng mạnh, khả năng nhường electron càng khó thì tính khử yếu

Trong một cặp oxi hoá- khử liên hợp, nếu chất oxi hoá có tính oxi hoá càng mạnh thì chất khử liên hợp có tính khử càng yếu và ngược lại

Trong hai cặp oxi hoá- khử liên hợp, nếu tính khử của cặp thứ nhất lớn hơn tính khử của cặp thứ hai thì tính oxi hoá của cặp thứ nhất yếu hơn tính oxi hoá của cặp thứ hai và ngược lại.

Như vậy, để đánh giá tính oxi hoá và tính khử của một cặp oxi hoá khử người ta đưa ra khái niệm thế oxi hoá-khử. Thế oxi hoá khử đặc trưng cho cường độ chất oxi hoá và chất khử của cặp oxi hoá-khử liên hợp.



Thế oxi hoá khử của cặp oxi hoá- khử Ox/Kh được xác định theo phương trình Nerst:

$$E = E_{\text{Ox} / \text{Kh}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (2.23)$$

Trong đó: E là thế oxi hoá khử của cặp Ox/Kh

$E_{\text{Ox} / \text{Kh}}^0$ là thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp Ox/Kh

R là hằng số, $R=8.315\text{J}$

T là nhiệt độ tuyệt đối ($^{\circ}\text{K}$)

F là số Faraday, $F=96500\text{ C}$

n là số electron mà 1 mol chất oxi hoá nhận

a_{Ox} là hoạt độ của chất oxi hoá

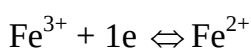
a_{Kh} là hoạt độ của chất khử

Ở nhiệt độ 25°C , phương trình Nerst (2.22) được viết như sau:

$$E = E_{\text{Ox} / \text{Kh}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (2.23')$$

Trong thực tế, không thể xác định trực tiếp giá trị tuyệt đối thế oxi hoá khử của một cặp oxi hoá khử liên hợp mà chỉ xác định được giá trị tương đối của nó so với thế của một cặp oxi hoá khử khác. Thông thường, thế oxi hoá khử của các cặp oxi hoá- khử được so sánh với thế oxi hoá khử của cặp $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Vì vậy, thế oxi hóa khử có thể có giá trị dương (+) hoặc âm (-)

Thí dụ 1: Tính thế oxi hoá khử của cặp oxi hoá khử liên hợp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ở 25°C , biết $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{M}$ và $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{V}$?



Thế oxi hoá khử của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ở 25°C là:

áp dụng công thức (2.22')

$$E = E_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{aOx}}{a_{Kh}} = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{0.1}{0.1} = 0.77V$$

Dựa vào thế oxi hoá khử tiêu chuẩn E^0 của các cặp oxi hoá-khử liên hợp có thể so sánh cường độ chất oxi hoá và chất khử của các cặp đó với nhau: Thế oxi hoá-khử của cặp oxi hoá-khử liên hợp nào càng cao thì chất oxi hoá của cặp đó càng mạnh và chất khử càng yếu.

Thí dụ 2: Cho $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.337V$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.77V$$

Hãy so sánh tính chất oxi hoá- khử của 2 cặp oxi hoá- khử trên?

Vì $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.77V > E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.337V$ nên tính chất oxi hoá của Fe^{3+} mạnh hơn Cu^{2+} và tính chất khử của Cu mạnh hơn của Fe^{2+}

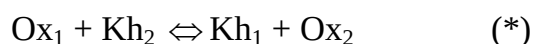
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hoá khử. Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn điều kiện

Trong thực tế, chất oxi hoá và chất khử của một cặp oxi hoá-khử liên hợp thường tham gia vào các phản ứng phụ như phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa,... Vì vậy, thế oxi hoá khử của các cặp oxi hoá- khử đó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ axit, phản ứng kết tủa, phản ứng tạo phức,...

Để đánh giá đúng cường độ chất oxi hoá và chất khử trong các điều kiện cụ thể người ta tính thế oxi hoá khử điều kiện. Thế oxi hoá khử đó được tính dựa trên thế oxi hoá khử tiêu chuẩn trong các điều kiện cụ thể phản ứng

4. Chiều của phản ứng oxi hoá-khử

Giả sử có phản ứng oxi hoá-khử sau:



Ox_1/Kh_1 là cặp oxi hoá-khử thứ 1

Ox_2/Kh_2 là cặp oxi hoá-khử thứ 2

E_1 là thế oxi hoá khử của cặp Ox_1/Kh_1

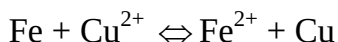
E_2 là thế oxi hoá khử của cặp Ox_2/Kh_2

Trường hợp $E_1 > E_2$ thì phản ứng (*) xảy ra theo chiều từ trái sang phải

Trường hợp $E_1 < E_2$ thì phản ứng (*) xảy ra theo chiều từ phải sang trái

Trường hợp $E_1 = E_2$ thì phản ứng (*) đạt trạng thái cân bằng

Thí dụ 1: Cho phản ứng



$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44\text{V} \text{ và } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337\text{V}$$

Hãy cho biết chiều của phản ứng trên trong điều kiện $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M}$?



Thế oxi hoá khử của cặp Fe^{2+}/Fe là:

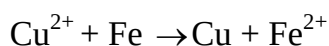
$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg([\text{Fe}^{2+}]) = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg 1 = -0.44\text{V}$$



Thế oxi hoá khử của cặp Cu^{2+}/Cu là:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg([\text{Cu}^{2+}]) \\ &= 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg(10^{-2}) = 0.278\text{V} \end{aligned}$$

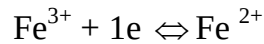
$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.278\text{V} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$ nên phản ứng xảy ra theo chiều:



Vậy phản ứng trên xảy ra theo chiều từ trái sang phải

Thí dụ 2: Cho biết chiều của phản ứng giữa 2 cặp oxi hoá-khử liên hợp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ trong trường hợp $[\text{Fe}^{3+}] = 0.01\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{M}$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0.1\text{M}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0.001\text{M}$? Biết $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771\text{V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0.15\text{V}$

Xét cặp oxi hoá-khử thứ nhất:



Thế oxi hoá khử điều kiện của cặp oxi hoá-khử liên hợp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) \\ &= 0.771 + 0.059 \cdot \lg\left(\frac{0.01}{0.1}\right) = 0.712\text{V} \end{aligned}$$

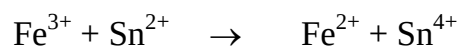
Xét cặp oxi hoá- khử thứ 2:



Thế oxi hoá khử của cặp oxi hoá- khử liên hợp $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ là:

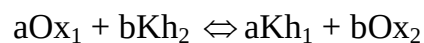
$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} &= E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right) \\ &= 0.15 + \frac{0.059}{2} \lg\left(\frac{0.1}{0.001}\right) = 0.209\text{V} \end{aligned}$$

Vì $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ nên phản ứng giữa 2 cặp oxi hoá- khử liên hợp đó xảy ra theo chiều sau:



5. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá khử

Giả sử có phản ứng oxi hoá-khử sau:



Trong đó: Ox_1 và Kh_1 là cặp oxi hoá-khử liên hợp thứ 1

Ox_2 và Kh_2 là cặp oxi hoá-khử liên hợp thứ 2

Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá- khử trên là:

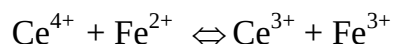
$$K = \frac{[\text{Kh}_1]^a \cdot [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Kh}_2]^b \cdot [\text{Ox}_1]^a}$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì ta có phương trình sau:

$$E_{Ox_1 / Kh_1}^0 - E_{Ox_2 / Kh_2}^0 = \frac{0.059}{n} \lg K \quad (2.24)$$

$$\text{Hoặc } K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059}} \quad (2.24')$$

Thí dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



Cho $E_{Ce^{4+} / Ce^{3+}}^0 = 1.55V$, $E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = 0.77V$

Áp dụng công thức (2.24') ta tính được hằng số K của phản ứng trên:

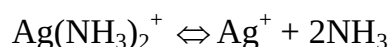
$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059}} = 10^{\frac{1 \cdot (1.55 - 0.77)}{0.059}} = 10^{13.4}$$

VI. Phản ứng tạo phức

1. Khái niệm

• **Phức chất:** Là loại hợp chất sinh ra do ion đơn (thường là các ion kim loại) gọi là ion trung tâm kết hợp với các phân tử hoặc ion khác gọi là phối tử

Thí dụ: ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ tạo thành bởi cation kim loại Ag^+ là ion trung tâm và hai phân tử NH_3 gọi là các phối tử. Trong dung dịch có cân bằng sau:



• **Số phối trí:** trong phức chất, số phối tử liên kết với ion trung tâm gọi là số phối trí. Số phối trí thường là số chẵn 2, 4 và 6. Chẳng hạn như: $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(NH_3)_4^+$, $Ag(NH_3)_6^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, FeF_6^{3-} , ...

• **Phức đơn nhân, phức đa nhân:** Những phức chất chỉ có một ion trung tâm gọi là phức đơn nhân. Những phức có nhiều ion trung tâm cùng loại hoặc khác loại gọi là phức đa nhân.

Thí dụ: $Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, FeF_6^{3-} là các phức đơn nhân.

$Cu_3(OH)_4^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $(CN)_5CoNH_2Co(NH_3)_5^{5+}$ gọi là các phức đa nhân

• **Phức dị phối:** Là phức có nhiều phối tử khác nhau. Có 2 loại phức dị phối : phức đơn nhân dị phối và phức đa nhân dị phối

Thí dụ: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ là các phức đơn nhân dị phối.

$(\text{CN})_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{5+}$, $(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{5+}$ là các phức đa nhân dị phối

• **Phức đơn càng, phức đa càng:** Phức đơn càng là phức chất mà phối tử chứa một nguyên tử liên kết với ion trung tâm. Phức đa càng là phức chất mà phối tử tạo với ion trung tâm một hay nhiều vòng kín

2. Phân loại

Dựa vào thành phần của phức có thể chia phức chất thành 3 loại sau:

- Phức tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là các phân tử các chất vô cơ. Chẳng hạn như: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$,...
- Phức tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là anion vô cơ. Thí dụ: FeF_6^{3-} , AgCl_3^{2-} , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$,...
- Phức tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là anion hoặc phân tử chất hữu cơ. Thí dụ: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$,...

3. Danh pháp

Gọi tên một phức chất theo quy tắc chung như sau: Gọi tên phối tử + tên ion trung tâm:

- Nếu phối tử là gốc của axit chứa oxi thì thêm đuôi “O” vào tên gốc axit

Thí dụ: Phối tử là SO_4^{2-} : sunfato, NO_3^- là nitrato

- Nếu phối tử là ion halogenua thì thêm đuôi “O” vào tên halogen

Thí dụ: Phối tử là F^- là floro, Cl^- là cloro, Br^- là bromo,...

- Nếu phối tử là các ion khác được đọc theo tên riêng nhưng cũng có đuôi “O”

Thí dụ: phối tử là H^- là hydroxo, O^{2-} oxo,...

- Số phối trí được đọc tên theo chữ số Hy Lạp đặt trước tên phối tử:

1: mono (ít dùng)

5: penta

9: nona

2: Đi

6: hexa

10: deca

3: Tri

7: hepta

11: nođeca

4: tetra

8: octa

12: đodeca

- Nếu ion phức là cation thì thêm vào sau ion trung tâm chữ số La Mã viết trong dấu ngoặc chỉ hoá trị của nó
- Nếu ion phức là anion thì thêm đuôi “at” vào tên ion trung tâm trước khi thêm chữ số La Mã chỉ hoá trị
- Nếu phức là phân tử trung hoà thì gọi nó như gọi cation phức

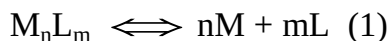
Thí dụ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: điamino bạc (I) clorua

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: kali hexanitro cobanat (III)

$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3]$: oxalato thioxianato triamino coban (III)

4. Hằng số bền và hằng số không bền của phức chất

Trong dung dịch, phức chất có cân bằng thuận nghịch sau:



Trong cân bằng (1), chiều từ trái sang phải là chiều phân ly phức chất. Đặc trưng cho quá trình này, người ta đưa ra hằng số không bền của phức chất K:

$$K = \frac{[\text{M}]^n \cdot [\text{L}]^m}{[\text{M}_n\text{L}_m]} \quad (2.24)$$

Trong cân bằng (1), chiều từ phải sang trái là chiều tạo thành phức chất. Đặc trưng cho quá trình này, người ta đưa ra hằng số bền của phức chất ò:

$$\tilde{o} = \frac{[\text{M}_n\text{L}_m]}{[\text{M}]^n \cdot [\text{L}]^m} \quad (2.25)$$

Trong đó: M_nL_m là kí hiệu tổng quát của phức chất

K: là hằng số không bền của phức chất

ò: là hằng số bền của phức chất

[M]: Là nồng độ của ion trung tâm

[L]: Nồng độ của ion phối tử

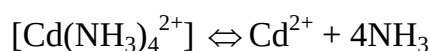
$[\text{M}_n\text{L}_m]$: nồng độ của phức chất

Từ biểu thức (2.24) và (2.25) cho thấy hằng số bền $\tilde{\alpha}$ là nghịch đảo của hằng số không bền K và ngược lại:

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{K} \quad (2.26)$$

Phức chất nào có hằng số không bền càng nhỏ thì hằng số bền càng lớn nghĩa là phức đó càng bền, phân ly ít và ngược lại.

Thí dụ 1: Trong cân bằng



Cho hằng số không bền $K = 2,5 \cdot 10^{-7}$. Hãy tính hằng số bền?

Hằng số không bền của phức chất là K :

$$K = \frac{[Cd^{2+}].[NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Hằng số bền của phức chất là $\tilde{\alpha}$:

$$\tilde{\alpha} = \frac{[Cd(NH_3)_4]^{2+}}{[Cd^{2+}].[NH_3]^4} = \frac{1}{K} = 4 \cdot 10^6$$

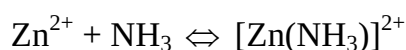
Trường hợp phức chất có nhiều phối tử thì quá trình hình thành và phân ly phức chất xảy ra theo từng nấc. Mỗi nấc được đặc trưng bởi hằng số bền và hằng số không bền riêng của phức trung gian. Để tiện cho việc tính toán, thường dùng hằng số bền tổng cộng của các cân bằng trong các nấc.

$$\beta = \prod \beta_i = \tilde{\alpha}_1 \cdot \tilde{\alpha}_2 \cdot \tilde{\alpha}_3 \cdot \tilde{\alpha}_4 \dots \quad (2.27)$$

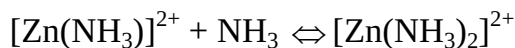
Trong đó: $\tilde{\alpha}$ là hằng số bền tổng cộng của phức nhiều phối tử

$\tilde{\alpha}_i$ là hằng số bền của phức trung gian ở nấc thứ i

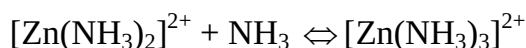
Thí dụ 2: Phức chất $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ hình thành theo 4 nấc. Hãy viết các cân bằng xảy ra trong từng nấc và tính hằng số bền tổng cộng biết hằng số bền trong từng nấc lần lượt là: $10^{2.18}$, $10^{1.25}$, $10^{2.31}$, $10^{1.96}$?



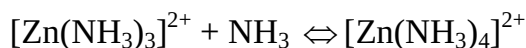
$$\beta_1 = \frac{[Zn(NH_3)]^{2+}}{[Zn^{2+}].[NH_3]} = 10^{2.18}$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]} = 10^{1.25}$$

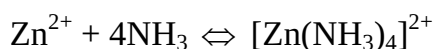


$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]} = 10^{2.31}$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]} = 10^{1.96}$$

Cân bằng tổng quát của phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ là:



Với hằng số bền tổng cộng β

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = 10^{7.7}$$

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG II

1. Trình bày khái niệm và biểu thức của tốc độ phản ứng? Cho biết các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng?
2. Phát biểu nội dung và biểu thức của định luật tác dụng khối lượng?
3. Cân bằng hoá học là gì? Viết phương trình hằng số cân bằng nồng độ?
4. Hoạt độ ion là gì? Hoạt độ ảnh hưởng gì đến nồng độ?
5. Thiết lập công thức tính tích số ion của nước?
6. Trình bày thuyết axit-bazơ của J.N Bronsted?
7. Thế nào là cặp axit-bazơ liên hợp? Thiết lập mối quan hệ giữa hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit-bazơ liên hợp?
8. Thiết lập biểu thức hằng số axit và hằng số bazơ? Cho biết ý nghĩa của các đại lượng đó?
9. Thiết lập công thức tính pH của dung dịch đơn axit mạnh và dung dịch đơn bazơ mạnh?
10. Thiết lập công thức tính pH của dung dịch đơn axit yếu và dung dịch đơn bazơ yếu?

11. Thiết lập công thức tính pH của dung dịch hệ axit-bazơ liên hợp?
12. Trình bày quy luật tích số tan? Cho biết điều kiện tạo thành kết tủa và hoà tan kết tủa?
13. Độ hoà tan S là gì? Thiết lập mối quan hệ giữa độ hoà tan S và tích số tan T?
14. Thế nào là kết tủa phân đoạn và kết tủa keo? Cho biết ảnh hưởng của chúng trong phân tích?
15. Khái niệm phản ứng oxi hoá-khử ? Thế nào là cặp oxi hoá-khử liên hợp?
16. Thế oxi hoá khử là gì? Thế nào là thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện?
17. Thiết lập công thức tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá-khử?
18. Trình bày khái niệm về phức chất? Cho biết một số loại phức chất thường gặp?
19. Thiết lập biểu thức hằng số bền và hằng số không bền của phức chất? Cho biết ý nghĩa của các đại lượng đó?
20. Tính pH của dung dịch NH_4Cl 10^{-4}M , biết $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$?
21. Cho dung dịch NaOH 0.1M phản ứng với 100ml dung dịch H_2SO_4 0.1M . Tính pH của dung dịch trong các trường hợp thể tích dung dịch NaOH là: 50 ml , 150ml ?
22. Định phân 100ml dung dịch axit hữu cơ R-COOH nồng độ 0.1M bằng dung dịch NaOH 0.1M . Biết hằng số axit $K_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Hãy tính pH của dung dịch tại các thời điểm sau:
 - Khi chưa cho NaOH vào chuẩn độ
 - Khi thêm 50ml dung dịch NaOH
 - Khi thêm 100ml dung dịch NaOH
 - Khi thêm 101ml dung dịch NaOH
23. Tính tích số tan của BaSO_4 ở 20°C , biết rằng trong 100ml dung dịch bão hoà tại nhiệt độ đó chứa 0.245mg BaSO_4 ?
24. Tính độ tan của CaSO_4 , biết tích số tan của nó ở 25°C là $T_{\text{BaSO}_4} = 9,1 \cdot 10^{-6}$?
25. Cho biết chiều của phản ứng giữa 2 cặp oxi hoá-khử liên hợp $\text{I}_2/2\text{I}^-$ và $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$?
 Biết $[\text{I}^-] = 0.001\text{M}$, $[\text{Cl}^-] = 0.01\text{M}$, $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0.536\text{V}$ và $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.36\text{V}$.

PHẦN THỨ HAI
CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC

CHƯƠNG III
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

I. Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích khối lượng

Phương pháp phân tích khối lượng là phương pháp phân tích định lượng cấu tử M có trong đối tượng phân tích X bằng cách tách hoàn toàn M ra khỏi các cấu tử khác trong mẫu dưới dạng một hợp chất hoá học M_mA_n có thành phần xác định. Dựa vào lượng cân của đối tượng phân tích X và lượng cân của M_mA_n để tính khối lượng hoặc hàm lượng % của cấu tử M có trong mẫu phân tích

Cấu tử M có thể tách ra dưới dạng hợp chất ít tan nhờ thuốc thử thích hợp rồi đem lọc, rửa sạch kết tủa, sấy và nung đến khối lượng không đổi rồi tiến hành cân chính xác khối lượng trên cân phân tích. Trường hợp, cấu tử xác định M dễ bay hơi hoặc có thể chuyển thành hợp chất dễ bay hơi thì phải tiến hành đun nóng hoặc nung mẫu phân tích ở nhiệt độ cao và dựa vào lượng khối lượng hụt đi để tính hàm lượng của cấu tử M cần xác định

Thí dụ 1: Để xác định hàm lượng Fe trong quặng sắt người ta phải chuyển toàn bộ Fe trong quặng thành Fe^{3+} . Sau đó, làm kết tủa Fe^{3+} dưới dạng $Fe(OH)_3$. Lọc, nung kết tủa rồi cân Fe_2O_3 thu được để tính kết quả hàm lượng %Fe trong quặng?

Thí dụ 2: Để xác định nước kết tinh trong muối $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, thường sấy muối ở nhiệt độ cao để đuổi hết nước và dựa vào lượng cân của muối trước và sau khi sấy để tính hàm lượng % của nước kết tinh

II. Yêu cầu đối với dạng kết tủa và dạng cân

1. Dạng kết tủa

- Trong phân tích khối lượng, dạng kết tủa là dạng hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử tạo phản ứng kết tủa với cấu tử xác định.

Thí dụ 3: Để xác định Ba trong muối $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, thường làm kết tủa ion Ba^{2+} dưới dạng muối barisunfat $BaSO_4$ ít tan. Sau đó, lọc kết tủa, rửa sạch, sấy khô, nung rồi cân.

Trong thí dụ này, dạng kết tủa là BaSO_4

- Các hợp chất dùng làm dạng kết tủa phải thoả mãn các yêu cầu sau:
 - Kết tủa phải thực tế không tan, lượng nguyên tố cần phân tích còn lại trong dung dịch sau khi kết tủa phải rất nhỏ, không vượt quá độ nhạy của cân phân tích.
 - Kết tủa phải có độ tinh khiết cao. Nếu có tạp chất lẫn vào thì đó phải là loại tạp chất có thể loại bỏ được dễ dàng khi lọc, rửa, sấy và nung
 - Kết tủa hình thành trong điều kiện dễ xử lý lọc, rửa
 - Dạng kết tủa phải chuyển thành dạng cân dễ dàng và hoàn toàn khi sấy và nung

Thuận lợi nhất là chọn được kết tủa ở trạng thái tinh thể hạt to vì chúng ít hấp thụ tạp chất, dễ lọc, dễ rửa

2. *Dạng cân*

- Dạng cân là hợp chất mà ta đo trực tiếp khối lượng của nó để tính kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp, dạng kết tủa và dạng cân là một. Tuy nhiên, cũng có trường hợp dạng kết tủa có thành phần không xác định nên cần phải xử lý dạng kết tủa để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định và cân được.

Trong trường hợp phân tích ở thí dụ 3, dạng cân cùng với dạng kết tủa là BaSO_4 . Nhưng trong thí dụ 1 trên, thì dạng kết tủa là $\text{Fe}(\text{OH})_3$, còn dạng cân là Fe_2O_3

- Yêu cầu của dạng cân sử dụng trong phân tích như sau:
 - Dạng cân có thành phần cố định đúng với công thức hoá học xác định. Vì khi tính toán kết quả phân tích ta phải dựa vào khối lượng và công thức hoá học của dạng cân
 - Dạng cân phải khá bền về mặt hoá học, không bị thay đổi trong quá trình thao tác phân tích như: không tự phân huỷ, trong không khí không hút ẩm, không tác dụng với oxi và khí CO_2 , ...
 - Hàm lượng của cấu tử cần phân tích trong dạng cân càng nhỏ càng tốt. Điều này nhằm giảm sai số mắc phải khi thao tác phân tích như cân, đo, rửa, ...

III. Điều kiện kết tủa hoàn toàn một chất

Khi tiến hành kết tủa một ion nào đó, cần phải tìm điều kiện tối ưu để chuyển ion đó vào kết tủa hoàn toàn. Điều kiện để kết tủa hoàn toàn một chất phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Tích số tan của kết tủa càng bé thì kết tủa càng ít tan. Muốn kết tủa hoàn toàn một chất cần tính toán lượng thuốc thử thích hợp. Trường hợp kết tủa không tan trong thuốc thử dư thì nên dùng dư thuốc thử so với lượng tính toán lý thuyết gấp 2-3 lần để làm giảm độ tan của kết tủa. Nếu kết tủa tan trong thuốc thử dư thì phải tính toán lượng thuốc thử vừa đủ để tránh hiện tượng làm tan kết tủa nhưng vẫn phải đảm bảo ion cần xác định đi vào kết tủa hoàn toàn
- Độ tan của kết tủa còn phụ thuộc vào hiệu ứng muối trong dung dịch, có nghĩa là phụ thuộc vào các chất điện ly trong dung dịch bởi chúng làm thay đổi hoạt độ của các ion
- Độ axit cũng có ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa, đặc biệt khi thuốc thử là axit yếu hoặc muối của các axit yếu. Khi đó, cần phải tính toán pH tối ưu cho quá trình tạo kết tủa
- Nếu dung dịch có mặt của các chất có khả năng tạo phức, cần phải tìm cách loại bỏ ảnh hưởng của các chất tạo phức đó để giữ cho kết tủa không bị tan

IV. Điều kiện kết tủa tinh khiết và có kích thước lớn

Quá trình tạo kết tủa xảy ra rất phức tạp. Bằng thực nghiệm rút ra một số điều kiện chung để thu được kết tủa có độ tinh khiết cao và có kích thước lớn như sau:

- Đối với kết tủa tinh thể: Để thu được kết tủa có kích thước tinh thể lớn cần tiến hành kết tủa thật chậm từ dung dịch nóng, phải tiến hành kết tủa từ dung dịch loãng và phải thêm thuốc thử từ từ từng giọt kết hợp với khuấy trộn đều để tránh hiện tượng quá bão hòa cục bộ. Sau khi kết tủa xong phải để yên dung dịch một thời gian để tăng kích thước của các tinh thể bé
- Đối với kết tủa vô định hình: Cần tránh hiện tượng tạo thành dung dịch keo. Tiến hành kết tủa từ dung dịch đặc, nóng và quá trình kết tủa phải nhanh. Đồng thời, thêm một số chất điện ly hoặc chất đông tụ keo thích hợp. Sau khi kết tủa xong phải pha loãng dung dịch bằng nước nóng để tránh hiện tượng hấp phụ tạp chất lên bề mặt kết tủa và phải tiến hành lọc, rửa ngay.

V. Kỹ thuật phân tích

Quá trình phân tích theo phương pháp phân tích khối lượng bao gồm các giai đoạn chủ yếu sau: cân mẫu, chuyển mẫu vào dung dịch, kết tủa cầu tử cần phân tích, lọc rửa kết tủa, sấy và nung kết tủa, cân và tính kết quả

1. Cân mẫu

- Lấy lượng mẫu phân tích phải thích hợp. Không nên lấy lượng mẫu quá bé vì sẽ mắc phải sai số lớn khi cân. Tuy nhiên, việc lấy lượng mẫu quá lớn không thuận tiện cho quá trình phân tích: lượng kết tủa quá lớn, mất nhiều thời gian lọc rửa, tốn thuốc thử, không phù hợp với các dụng cụ phân tích thông thường trong phòng thí nghiệm,..... Thông thường khi phân tích các cầu tử có hàm lượng lớn thì lấy mẫu từ 0.2gam đến 1gam còn nếu phân tích các cầu tử có hàm lượng vết thì tùy theo mẫu có thể lấy 10-100gam
- Khi tiến hành cân mẫu phải cân chính xác bằng cân phân tích có độ nhạy cao $\pm 0.1 - 0.2mg$

2. Kết tủa cầu tử phân tích

- Làm kết tủa cầu tử cần phân tích trong mẫu bằng dung dịch thuốc thử thích hợp: kết tủa tạo thành có độ tan bé nhất, thuốc thử phải có tính kết tủa chọn lọc không làm kết tủa đồng thời các cầu tử khác trong mẫu phân tích. Chọn thuốc thử và lượng dư của nó sao cho sau khi làm kết tủa, lượng cân cần xác định trong dung dịch không vượt quá giới hạn độ chính xác của phép cân
- Tiến hành kết tủa trong các điều kiện tối ưu để kết tủa hoàn toàn cầu tử cần xác định và kết tủa có kích thước lớn. Nếu kết tủa tinh thể thì nên tiến hành làm kết tủa từ dung dịch loãng bằng các thuốc thử loãng. Nếu kết tủa là vô định hình thì nên kết tủa từ dung dịch đặc bằng thuốc thử có nồng độ cao và làm kết tủa nhanh

3. Lọc và rửa kết tủa

- Để lọc kết tủa thường sử dụng loại giấy lọc không tàn đặc biệt (giấy lọc khi cháy hết lượng tro còn lại không đáng kể), kích thước lỗ giấy lọc từ 2-6 μm . Tùy thuộc vào loại kết tủa mà chọn loại giấy lọc mịn “băng xanh”, giấy lọc thô “băng đỏ”, “băng vàng” hoặc “băng trắng” và loại phễu lọc phù hợp.

- Trước khi lọc phải tắm ướt giấy lọc và cuống phễu đặt sát thành cốc hứng dung dịch. Khi lọc đổ dung dịch từ từ vào phễu theo đũa thuỷ tinh, gạt phần dung dịch nước trong trước sau đó chuyển kết tủa lên giấy lọc
- Sau khi lọc xong, cần rửa sạch kết tủa để loại bỏ các tạp chất nhưng tránh làm tan kết tủa. Vì vậy, cần phải chọn dung dịch nước rửa phù hợp. Nếu thuốc thử là chất dễ bay hơi hoặc dễ phân huỷ khi sấy và nung kết tủa thì có thể thêm thuốc thử vào nước rửa để làm giảm sự hoà tan kết tủa. Để tránh hiện tượng peptit hoá của kết tủa keo thì sử dụng nước rửa là dung dịch chất điện giải. Nếu kết tủa ít tan, không bị phân huỷ, không bị peptit hoá thì chỉ cần rửa bằng nước cất
- Khi rửa cần chia dung dịch nước rửa để rửa làm nhiều lần và cần để nước rửa lần trước chảy hết mới tiếp tục rửa lần sau

4. Sấy và nung

- Sấy và nung kết tủa nhằm chuyển dạng kết tủa thành dạng cân, Đối với dạng kết tủa chỉ cần sấy để chuyển thành dạng cân thì phải sấy nhiều lần đến khi kết tủa có khối lượng không thay đổi trong tủ sấy ở nhiệt độ 95-105°C.
- Trường hợp kết tủa cần phải nung để chuyển thành dạng cân thì sấy khô kết tủa trong tủ sấy khoảng 20-30ph. Sau đó lấy kết tủa ra cho vào chén nung và đặt vào lò nung. Nung trong vòng 1 giờ thì lấy chén nung ra đặt vào bình hút ẩm làm nguội để cân. Sau đó, lại đem nung khoảng 20 phút thì lại lặp lại quá trình này đến khi khối lượng kết tủa không thay đổi mới dừng lại

5. Cân và tính kết quả

- Cân sản phẩm khô: Sau khi kết tủa đã khô hoàn toàn thì đem cân khối lượng kết tủa bằng cân phân tích có độ chính xác cao cỡ 0.1- 0.2mg
- Tính kết quả phân tích: Căn cứ vào khối lượng kết tủa thu được, công thức hoá học của dạng cân và khối lượng mẫu để tính kết quả hàm lượng cấu tử cần phân tích trong mẫu

VI. Phạm vi ứng dụng của phương pháp

Phương pháp phân tích khối lượng là một phương pháp phân tích cổ điển. Phương pháp này chủ yếu để xác định khối lượng nguyên tử của các nguyên tố và xác định thành phần hoá học của các chất. Khi xác định các cấu tử có lượng lớn và trung bình thì phương pháp này cho kết quả chính xác cao và đáng tin cậy (chính xác đến $\approx 0.1\%$). Vì vậy,

phương pháp này còn được sử dụng làm phương pháp tiêu chuẩn để đánh giá độ chính xác của các phương pháp khác.

Nhược điểm lớn của phương pháp phân tích khối lượng là quá trình phân tích tốn nhiều thời gian, phải trải qua nhiều giai đoạn và thao tác phân tích phức tạp. Vì vậy, phương pháp này không được sử dụng rộng rãi mà chỉ dùng trong các trường hợp phân tích đòi hỏi độ chính xác cao như kiểm tra hàm lượng các nguyên tố trong mẫu chuẩn, kiểm tra nồng độ dung dịch chuẩn,....

VII. Cách tính toán kết quả trong phân tích khối lượng

1. Hệ số chuyển

Thông thường trong phân tích khối lượng, dạng cân không phải là dạng cân xác định hàm lượng. Vì vậy, từ khối lượng dạng cân cần tính khối lượng của dạng cân xác định hàm lượng. Do đó, trong phân tích người ta thường đưa ra khái niệm hệ số chuyển.

Hệ số chuyển là tỉ số giữa khối lượng của cấu tử cần xác định trong dạng cân và khối lượng của dạng cân đó. Kí hiệu: K

Thí dụ: Trường hợp cấu tử cần xác định là MgO, dạng cân là $Mg_2P_2O_7$ thì hệ số chuyển K là:

$$K = \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} = \frac{80}{222} = 0.36$$

2. Tính kết quả phân tích

Sau khi đã xác định được hệ số chuyển, khối lượng dạng cân, khối lượng của mẫu phân tích,... thì có thể tính kết quả phân tích. Thông thường, kết quả tính theo phần trăm khối lượng cấu tử cần xác định trong mẫu phân tích.

Giả sử khối lượng mẫu là p (gam), khối lượng dạng cân là q (gam), hệ số chuyển từ dạng cân sang dạng phân tích là K. Khi đó, hàm lượng của cấu tử cần xác định trong mẫu phân tích là x(%):

$$x = K \times \frac{q}{p} \times 100 \quad (3.1)$$

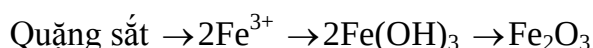
Nếu trường hợp mẫu là dung dịch V(ml), khối lượng p (gam) và lấy ra v (ml) dung dịch từ mẫu để phân tích thì hàm lượng cấu tử cần xác định trong mẫu phân tích tính theo % khối lượng là x (%):

$$x = K \times \frac{q}{p} \times \frac{V}{v} \times 100 \quad (3.2)$$

3. Một số thí dụ

Thí dụ 1: Để định lượng sắt trong quặng sắt người ta cân 0.5150gam quặng sắt hoà tan trong axit và oxi hoá sắt thành sắt III (Fe^{3+}). Sau đó, làm kết tủa sắt dưới dạng hidroxit sắt $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lọc, nung và cân được 0.2505 gam Fe_2O_3 . Tính %Fe trong quặng?

Quá trình phân tích được tóm tắt theo sơ đồ sau:



Trong đó: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là dạng kết tủa

Fe_2O_3 là dạng cân

Hệ số chuyển từ dạng cân thành dạng phân tích K là:

$$K = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2.56}{160} = 0.72$$

%Fe trong quặng sắt đem phân tích là:

Áp dụng công thức (3.1) với khối lượng mẫu $p = 0.5150\text{g}$ và khối lượng dạng cân $q = 0.2505\text{g}$

$$x = K \times \frac{q}{p} \times 100 = 0.72 \times \frac{0.2505}{0.5150} \times 100 = 35.02\%$$

Thí dụ 2: Để xác định hàm lượng photpho trong một mẫu quặng photphat người ta hoà tan 0.4180gam quặng và làm kết tủa photpho dưới dạng $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sau đó nung để chuyển thành $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Khối lượng $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cân được bằng 0.2208gam. Tính hàm lượng P_2O_5 trong quặng?

Quá trình phân tích tóm tắt theo sơ đồ sau:



Trong đó: Dạng kết tủa là $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dạng cân là $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Khối lượng mẫu $p = 0.4180\text{g}$

Khối lượng cân $q = 0.2208\text{g}$

Hệ số chuyển K từ dạng cân thành dạng phân tích là

$$K = \frac{P_2O_5}{Mg_2P_2O_7} = \frac{142}{222} = 0.64$$

Hàm lượng P_2O_5 có trong quặng là:

Áp dụng công thức (3.1):

$$x = K \times \frac{q}{p} \times 100 = 0.64 \times \frac{0.2208}{0.4180} \times 100 = 33.80\%$$

Thí dụ 3: Chuẩn hoá dung dịch H_2SO_4 theo phương pháp khối lượng bằng cách làm kết tủa ion SO_4^{2-} dưới dạng $BaSO_4$.

Biết rằng 50ml dung dịch axit cho ta 405.6mg $BaSO_4$. Tính nồng độ mol/lit của H_2SO_4 ?

Gọi d (g/ml) là khối lượng riêng của của dung dịch H_2SO_4 cần chuẩn hoá. Khi đó, trong $V=50$ ml dung dịch H_2SO_4 đem phân tích có khối lượng là

$$p = 50 \times d \text{ (gam)}$$

Lấy ra $v = 50$ ml dung dịch H_2SO_4 đó để đem đi phân tích thì thu được 405.6mg $BaSO_4$ nên khối lượng dạng cân trong phân tích này là:

$$q = 0.4056 \text{ gam.}$$

Hệ số chuyển đổi từ dạng cân $BaSO_4$ sang dạng phân tích H_2SO_4 là:

$$K = \frac{H_2SO_4}{BaSO_4} = \frac{98}{233} = 0.42$$

Theo công thức (3.2) thì nồng độ x (%) của H_2SO_4 trong dung dịch được tính là:

$$x = K \times \frac{q}{p} \times \frac{V}{v} \times 100 = 0.42 \times \frac{0.4056}{50.d} \times \frac{50}{50} \times 100 = \frac{0.34}{d} \text{ (%)}$$

Áp dụng công thức chuyển đổi từ đơn vị nồng độ % khối lượng x (%) ra nồng độ mol/lit ta tính được nồng độ mol/l C_M của dung dịch H_2SO_4 đem chuẩn hoá là:

$$C_M = \frac{x \times d \times 10}{M} = \frac{0.34 \times 10}{98} = \frac{3.4}{98} = 0.035M$$

Vậy dung dịch H_2SO_4 có nồng độ 0.035M

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG III

1. Trình bày nguyên tắc chung của phương pháp phân tích khối lượng? Cho biết đặc điểm và ứng dụng của phương pháp này?
2. Thế nào là dạng kết tủa và dạng cân? Cho thí dụ và chỉ rõ dạng kết tủa, dạng cân?
3. Trình bày yêu cầu của dạng kết tủa trong phương pháp phân tích khối lượng?
4. Cho biết những yêu cầu đối với dạng cân dùng trong phân tích? Để định lượng canxi thì dạng cân nào sau đây cho kết quả tốt nhất: CaC_2O_4 , CaO , CaSO_4 , CaF_2 ?
5. Trình bày điều kiện để kết tủa hoàn toàn một chất trong phân tích khối lượng?
6. Trong phân tích khối lượng làm thế nào để thu được kết tủa tinh khiết và có kích thước lớn?
7. Trình bày quy trình phân tích mẫu theo phương pháp phân tích khối lượng?
8. Thế nào là hệ số chuyển từ dạng cân thành dạng phân tích? Tính hệ số chuyển đổi trong trường hợp dạng cân là $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và dạng cần xác định hàm lượng là Mg , MgO , MgCO_3 ?
9. Để xác định Mg trong quặng magiê người ta đem kết tủa Mg trong 0.5gam quặng dưới dạng MgNH_4PO_4 bằng dung dịch Na_2HPO_4 trong dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$. Sau đó, đem nung để chuyển dạng kết tủa về dạng cân $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ thì thấy thu được 0.3515gam $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Hãy tính phần trăm khối lượng của Mg trong mẫu phân tích?
10. Chế hoá 0.75g mẫu thuốc trừ sâu DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) với HNO_3 bốc khói và làm kết tủa clo thoát ra dưới dạng AgCl được 0.239gam AgCl . Tính % khối lượng DDT có trong thuốc trừ sâu?

CHƯƠNG IV

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

I. Nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích

Chẳng hạn, cần định lượng cấu tử X trong mẫu, người ta tìm cách chuyển mẫu thành dạng dung dịch bằng một dung môi thích hợp. Sau đó, lấy chính xác V_X ml dung dịch thu được và thêm từ từ từng ít dung dịch thuốc thử R đã biết nồng độ vào dung dịch đó cho đến khi R phản ứng vừa đủ với X. Khi đó trong dung dịch không còn dư X và R. Căn cứ vào nồng độ và thể tích dung dịch thuốc thử đã dùng để tính nồng độ của X trong dung dịch theo định luật đương lượng:

$$C_{N_X} = \frac{V_R \cdot C_{N_R}}{V_X}$$

Trong đó: V_R là thể tích của dung dịch thuốc thử tiêu tốn (ml)

V_X là thể tích của dung dịch mẫu X đem chuẩn độ (ml)

C_{N_R} là nồng độ đương lượng của dung dịch thuốc thử R

C_{N_X} là nồng độ đương lượng của X trong dung dịch mẫu

Như vậy, phân tích thể tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng các chất dựa trên sự đo chính xác thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ (được gọi là dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng vừa đủ với cấu tử cần phân tích trong mẫu (gọi là chất định phân). Sự thêm dung dịch chuẩn vào dung dịch chất định phân đó gọi là sự chuẩn độ. Sau khi chuẩn độ, dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng của cấu tử cần phân tích dựa vào định luật đương lượng

Thời điểm lượng thuốc thử thêm vào để phản ứng vừa đủ với chất định phân gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ người ta thường dùng những chất gây ra sự biến đổi có thể quan sát được ở sát điểm tương đương như : sự thay đổi màu sắc của dung dịch, sự kết tủa,... Những chất như vậy được gọi là những chất chỉ thị. Thời điểm mà tại đó kết thúc chuẩn độ gọi là điểm cuối. Thông thường, điểm cuối chuẩn độ thường không trùng với điểm tương đương vì khó có thể chọn được chất chỉ thị gây ra sự thay đổi đúng tại điểm tương đương. Vì vậy, phương pháp chuẩn độ thể tích thường mắc sai số

II. Yêu cầu đối với phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Phản ứng hoá học được sử dụng trong phân tích thể tích còn được gọi là phản ứng chuẩn độ. Phản ứng hoá học được sử dụng làm phản ứng chuẩn độ phải thoả mãn các điều kiện sau:

- Chất định phân phải tác dụng hoàn toàn với thuốc thử theo một phương trình phản ứng xác định, nghĩa là theo một hệ số tỉ lượng xác định
- Phản ứng phải xảy ra nhanh. Đối với các phản ứng chậm thì cần phải làm tăng tốc độ của phản ứng bằng cách đun nóng hoặc dùng chất xúc tác
- Phản ứng phải chọn lọc nghĩa là thuốc thử chỉ phản ứng với chất cần phân tích mà không phản ứng với bất kỳ chất nào khác có trong mẫu
- Phản ứng phải có chất chỉ thị thích hợp để có thể xác định điểm cuối chuẩn độ với sai số chấp nhận được

Chính vì những yêu cầu trên mà phản ứng dùng trong phân tích thể tích bao gồm một số loại phản ứng sau: Phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo kết tủa khó tan, phản ứng tạo phức và phản ứng oxi hoá-khử

III. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Để phân loại các phương pháp phân tích thể tích, người ta dựa trên hai căn cứ chính là: bản chất của phản ứng chuẩn độ và cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ

1. *Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ*

- Phương pháp axit-bazơ (hoặc phương pháp trung hoà): Phương pháp trung hoà dựa trên phản ứng giữa các axit và các bazơ. Thường sử dụng để định lượng các axit, bazơ và muối
- Phương pháp kết tủa: Phương pháp này chủ yếu sử dụng để định lượng các ion có khả năng tạo thành các hợp chất khó tan, Tuy số lượng các phản ứng tạo thành kết tủa khó tan rất lớn nhưng đa số các phản ứng đó xảy ra rất chậm và khó tìm chất chỉ thị thích hợp nên việc sử dụng phương pháp này trong phân tích bị hạn chế
- Phương pháp phức chất: Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo thành các phức chất giữa thuốc thử và các chất cần phân tích. Thường sử dụng để định lượng hầu hết các ion kim loại và một số anion

- Phương pháp oxi hoá-khử: Phương pháp này dựa trên phản ứng oxi hoá-khử để định lượng trực tiếp các nguyên tố chuyển tiếp, một số chất hữu cơ và một số ion vô cơ

2. *Phân loại theo cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ*

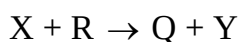
- Các phương pháp hoá học: Việc xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi của những hiện tượng quan sát được như: sự thay đổi màu sắc của dung dịch, sự xuất hiện kết tủa làm đục dung dịch,...
- Các phương pháp hoá lý: Xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi đột ngột các tín hiệu vật lý nào đó của dung dịch phân tích như: cường độ màu, độ dẫn điện, điện thế của điện cực,...

IV. **Các phương pháp chuẩn độ**

Trong phân tích thể tích, tùy theo trình tự tiến hành chuẩn độ người ta chia thành các phương pháp chuẩn độ sau:

1. *Chuẩn độ trực tiếp*

Chuẩn độ trực tiếp được tiến hành bằng cách thêm từ từ dung dịch thuốc thử R vào dung dịch chất định phân X. Khi đó, thuốc thử R sẽ phản ứng trực tiếp với X theo phương trình sau:



Dựa vào nồng độ, thể tích của dung dịch chuẩn R và căn cứ vào phương trình phản ứng để định lượng cấu tử X trong mẫu

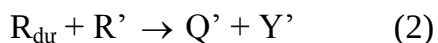
2. *Chuẩn độ gián tiếp*

Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ gián tiếp như sau: Chuyển X vào một hợp chất thích hợp chứa ít nhất một nguyên tố có thể xác định trực tiếp được bằng một thuốc thử thích hợp

Thường khi X không thể tiến hành chuẩn độ trực tiếp bằng một thuốc thử thích hợp nào người ta có thể tiến hành chuẩn độ gián tiếp: chuẩn độ thế, chuẩn độ ngược

a. *Chuẩn độ ngược*

Thêm một thể tích chính xác và dư dung dịch thuốc thử R vào dung dịch chất định phân X. Sau đó, chuẩn độ lượng thuốc thử R còn dư lại (sau khi X phản ứng hết) bằng một dung dịch thuốc thử R' thích hợp.

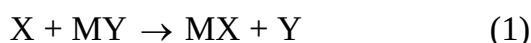


Dựa vào dung dịch thuốc thử B' và phương trình (2) để tính lượng R_{dur} . Từ đó biết được thể tích R tiêu tốn để phản ứng với X trong phương trình (1). Và định lượng được hàm lượng X trong mẫu

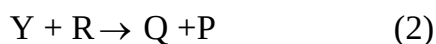
Phương pháp chuẩn độ ngược thường sử dụng trong trường hợp định lượng mà phản ứng chuẩn độ (1) xảy ra chậm hoặc không tìm được chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương của phản ứng (1)

b. Chuẩn độ thay thế

Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ này là: Cho chất cần xác định X tác dụng với một hợp chất thích hợp MY để giải phóng ra Y theo phương trình (1):



Y giải phóng ra được chuẩn độ bằng dung dịch thuốc thử R thích hợp theo phương trình (2):



Dựa vào nồng độ, thể tích của R và phương trình phản ứng chuẩn độ để xác định X. Phương pháp này còn gọi là chuẩn độ đẩy

Phương pháp này thường sử dụng khi không có phản ứng hoặc không có chất chỉ thị thích hợp cho chuẩn độ trực tiếp X

3. Chuẩn độ phân đoạn

Trong một số trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt các chất X, Y, Z,... trong cùng một dung dịch bằng một hoặc hai dung dịch chuẩn

V. Cách tính toán kết quả

Tính kết quả trong phân tích thể tích phụ thuộc vào cách biểu thị nồng độ và cách phân tích. Nguyên tắc chung là dựa vào định nghĩa nồng độ, phương trình phản ứng chuẩn độ hoặc định luật về đương lượng.

1. Trường hợp chuẩn độ trực tiếp

- Tính theo nồng độ mol/lit

Dựa vào thể tích, nồng độ của dung dịch chuẩn và phương trình phản ứng để định lượng cấu tử cần phân tích

Thí dụ 1: Để chuẩn hoá dung dịch NaOH người ta hoà tan 1.26 gam axit oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ vào nước và thêm nước đến 500ml. Chuẩn độ 25ml dung dịch thu được hết 12.58ml NaOH. Tính nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH chuẩn hoá?

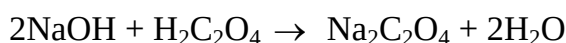
Nồng độ mol/lit của dung dịch chuẩn axit oxalic là:

$$C_M = \frac{m}{M \times V} = \frac{1.26}{126 \times 0.5} = 0.02M$$

Số mol axit oxalic $H_2C_2O_4$ trong 25ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0.02M là:

$$n_{H_2C_2O_4} = \frac{0.02}{1000} \times 25 = 5.10^{-4} mol$$

Phương trình của phản ứng chuẩn độ:



Theo phương trình chuẩn độ: số mol $H_2C_2O_4$ tham gia phản ứng bằng 1/2 số mol NaOH nên số mol NaOH đã tham gia phản ứng chuẩn độ là:

$$n_{NaOH} = 2 \times 5.10^{-4} = 10^{-3}$$

Nồng độ dung dịch NaOH chuẩn hoá là:

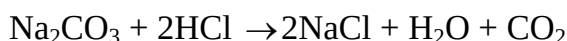
$$C_M = \frac{10^{-3}}{12.58} \times 1000 = 0.079M$$

- Tính theo nồng độ đương lượng

Tính theo nồng độ đương lượng thì cần phải dựa vào định luật về đương lượng, nồng độ và thể tích của dung dịch chuẩn

Thí dụ 2: Khi chuẩn độ 0.2275gam Na_2CO_3 tinh khiết đến CO_2 phải dùng vừa hết 22.35ml dung dịch HCl. Tính nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch HCl?

Phản ứng chuẩn độ:



Số đương lượng gam Na_2CO_3 có trong 0.2275gam là:

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{m}{D} = \frac{2 \times m}{M} = \frac{2 \times 0.2275}{106} = 4.3.10^{-3}$$

Theo định luật đương lượng ta có:

$$n_{Na_2CO_3} = V_{HCl} (lit) \times C_{N(HCl)}$$

Vậy nồng độ đương lượng gam /lit của dung dịch HCl là:

$$C_{N(HCl)} = \frac{n_{Na_2CO_3}}{V_{HCl}(lit)} = \frac{4.3 \times 10^{-3}}{22.35 \times 10^{-3}} = 0.192N$$

- Tính theo độ chuẩn chất định phân

Thí dụ 3: Tính hàm lượng % khối lượng sắt trong quặng biết rằng sau khi hoà tan 0.517gam quặng và khử hoàn toàn Fe(III) thành Fe(II) bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ có độ chuẩn theo Fe là 5.620 mg/ml thì dùng hết 57.20 ml dung dịch chuẩn đó?

Độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ theo chất xác định Fe(II) là

$$T_{KMnO_4 / Fe(II)} = 5.620mg / ml$$

Vì vậy, số mg Fe (II) tương ứng với 57.20ml dung dịch $KMnO_4$ là:

$$m_{Fe} = T_{R/X} \times V = 0.5620 \times 57.20 = 32.1464mg = 0.0321gam$$

Hàm lượng %Fe trong quặng là:

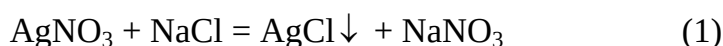
$$\%Fe = \frac{0.0321}{0.517} \times 100 = 6.218\%$$

2. Trường hợp chuẩn độ gián tiếp

Thí dụ 1: Thêm 25ml dung dịch $AgNO_3$ 0.1248M vào 20ml dung dịch NaCl. Chuẩn độ $AgNO_3$ dư hết 11.54ml NH_4SCN 0.0875M. Tính nồng độ mol/lit của NaCl?

- Tính theo nồng độ mol/lit

Phương trình phản ứng:



Tổng số mol $AgNO_3$ dùng để thí nghiệm là:

$$\eta_{AgNO_3} = 25 \times 10^{-3} \times 0.1248 = 3.12 \times 10^{-3} mol$$

Theo phương trình (2), số mol $AgNO_3$ dư tham gia phản ứng với NH_4SCN là:

$$\eta_{AgNO_3} = \eta_{NH_4SCN} = 11.54 \times 10^{-3} \times 0.0875 = 1.01 \times 10^{-3} mol$$

Theo phương trình (1), số mol $AgNO_3$ tham gia phản ứng với NaCl chính bằng số mol NaCl trong mẫu nên số mol NaCl là:

$$\eta_{NaCl} = \eta_{AgNO_3(1)} = 3.12 \times 10^{-3} - 1.01 \times 10^{-3} = 2.11 \times 10^{-3} mol$$

Nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH là:

$$C_{M_{NaCl}} = \frac{n_{NaCl}}{V_{NaCl}} = \frac{2.11 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0.1055M$$

- Tính theo nồng độ đương lượng gam/lit

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch NH_4SCN 0.0875M là C_1

$$C_1 = n_1 \times C_{M1} = 1 \times 0.0875 = 0.0875N$$

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch AgNO_3 0.1248M là C_2

$$C_2 = n_2 \times C_{M2} = 1 \times 0.1248 = 0.1248N$$

Theo định luật bảo toàn đương lượng thì số đương lượng gam của NaCl bằng số đương lượng gam của AgNO_3 tham gia phản ứng với nó nên số đương lượng gam của NaCl là:

$$\eta_{\text{NaCl}} = \eta_{\text{AgNO}_3(1)} = \eta_{\text{AgNO}_3} - \eta_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

$$= 25 \times 10^{-3} \times 0.1240 - 11.54 \times 10^{-3} \times 0.0875 = 2.09 \times 10^{-3} \text{ đlg}$$

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch NaCl là:

$$C_{N_{\text{NaCl}}} = \frac{\eta_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{2.09 \times 10^{-3}}{20} = 0.1055N$$

Thí dụ 2: Để định lượng Cr trong thép, người ta phân huỷ 1.075gam mẫu thép thành dung dịch rồi oxi hoá hoàn toàn Cr^{3+} thành CrO_4^{2-} . Sau đó thêm vào 25ml dung dịch chuẩn FeSO_4 0.041M và lượng dung dịch axit sunfuric loãng đủ để làm môi trường. Lượng Fe(II) dư được chuẩn độ bằng 3.70ml dung dịch KMnO_4 0.04M. Hãy tính hàm lượng % khối lượng của Cr trong thép?

Để tiện lợi ta tính theo nồng độ đương lượng. Khi đó, không cần phải viết các phương trình phản ứng

$$C_{N(\text{KMnO}_4)} = n_1 \times C_{M(\text{KMnO}_4)} = 5 \times 0.04 = 0.2N$$

$$C_{N(\text{Fe}^{2+})} = n_2 \times C_{M(\text{Fe}^{2+})} = 1 \times 0.041 = 0.041N$$

Lượng Fe(II) dư được chuẩn độ bằng 3.70ml dung dịch chuẩn KMnO_4 0.04M nên số đương lượng Fe(II) dư bằng số đương lượng của KMnO_4 tham gia phản ứng chuẩn độ. Vì vậy số đương lượng Fe(II) dư là:

$$3.70 \times 10^{-3} \times 0.2 = 0.74 \times 10^{-3} \text{ đương lượng Fe(II) dư}$$

Số đương lượng của CrO_4^{2-} bằng số đương lượng của Fe(II) tham gia phản ứng với nó nên số đương lượng của CrO_4^{2-} là:

$$25 \times 10^{-3} \times 0.041 - 0.74 \times 10^{-3} = 0.285 \times 10^{-3} \text{ đương lượng}$$

Số đương lượng của Cr^{3+} bằng số đương lượng của CrO_4^{2-} nên số gam Cr có trong 1.075gam mẫu thép là:

$$m = 0.285 \times 10^{-3} \times \frac{52}{3} = 0.00494 \text{ gam}$$

Hàm lượng % Cr trong thép là

$$\%Cr = \frac{0.00494}{1.075} \times 100 = 0.4595\%$$

VI. Phương pháp chuẩn độ axit-bazơ

1. Nguyên tắc của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ axit-bazơ là một phương pháp phân tích thể tích, dựa trên phản ứng trung hoà của một axit với một bazơ giữa dung dịch chất định phân với dung dịch chuẩn để xác định nồng độ của axit hoặc bazơ đó.

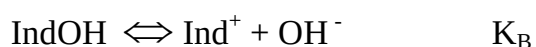
Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp này thường là các dung dịch axit mạnh hoặc dung dịch bazơ mạnh. Trong quá trình chuẩn độ nồng độ các ion H^+ và OH^- thay đổi nên pH trong quá trình chuẩn độ thay đổi. Vì vậy, để nhận biết điểm tương đương thường dùng các chất mà màu sắc của chúng thay đổi theo pH, gọi là các chất chỉ thị pH

2. Chất chỉ thị axit-bazơ

a. Bản chất của chất chỉ thị axit-bazơ

Chất chỉ thị axit-bazơ là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu, trong đó dạng axit và bazơ liên hợp của chúng có màu khác nhau. Vì vậy, màu của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Kí hiệu chất chỉ thị axit là HInd và bazơ là IndOH . Trong nước, các chất chỉ thị đó phân ly như sau:



Mỗi chất chỉ thị màu axit-bazơ thường có một khoảng pH đổi màu. Khoảng pH đổi màu của mỗi chỉ thị được xác định bằng thực nghiệm.

Trong khoảng pH đổi màu của chỉ thị thì có một giá trị pH mà tại đó chỉ thị đổi màu rõ nhất gọi là giá trị pT

b. Một số chất chỉ thị màu axit-bazơ

Một số chất chỉ thị axit-bazơ thường dùng trong phương pháp trung hoà được giới thiệu trong bảng 4.1.

Tên thông dụng	Khoảng đổi màu	pT	màu của dạng axit-bazơ
Thimol xanh	1.21 - 2.8	2	Đỏ – Vàng
Metyl vàng	2.9 – 4.0		Đỏ – Vàng
Metyl da cam	3.1 – 4.4	4	Đỏ – Da cam
Metyl đỏ	4.2 – 6.3	5	Đỏ – Vàng
Quỳ	5.0 – 8.0	7	
Phenol đỏ	6.8 – 8.4	7.81	Vàng - Đỏ
Phenolphthalein	8.3 – 10	9	Không màu- Hồng
Thimolphthalein	9.3 – 10.5		Không màu- Xanh

Bảng 4.1. Một số chất chỉ thị axit-bazơ quan trọng

Để có chất chỉ thị đổi màu rõ ràng khi pH thay đổi trong khoảng hẹp (0.2 -0.5 đơn vị pH), người ta dùng hỗn hợp các chất chỉ thị. Bảng 4.2 giới thiệu một số chất chỉ thị màu hỗn hợp được dùng trong chuẩn độ axit-bazơ

Thành phần hỗn hợp	Tỷ lệ V/V	pT	Màu của dạng axit-bazơ
Metyl da cam 0.1% trong nước và Indigocacmin 0.25% trong nước	1/1	4.1	Tím - Xanh lá cây
Bromcrezon xanh 0.1% trong nước và metyl da cam 0.2% trong nước	1/1	4.3	Vàng- Xanh lục
Bromcrezon xanh 0.1% trong rượu và metyl đỏ 0.2% trong rượu	3/1	5.1	Đỏ nhạt- Xanh lá cây
Bromtimol xanh, muối natri 0.1% trong nước và Phenol đỏ, muối natri 0.1% trong nước	1/1	7.5	Vàng- Tím
Thimol xanh 0.1% trong rượu 50° và phenolphthalein 0.1% trong rượu	1/3	9.0	Vàng- Tím

Bảng 4.2. Một số hỗn hợp chỉ thị dùng trong phương pháp axit-bazơ

c. *Cách chọn chất chỉ thị màu axit-bazơ*

Trong quá trình chuẩn độ, pH của dung dịch thay đổi, bằng tính toán và thực nghiệm cho thấy rằng pH của dung dịch tại điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ có sự thay đổi đột ngột. Nếu biểu diễn sự thay đổi pH của dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn axit hoặc bazơ thêm vào thì ta được đồ thị đường cong chuẩn độ (hoặc đường định phân).

Như vậy, các đường cong chuẩn độ cho phép theo dõi biến đổi pH của dung dịch ở các thời điểm khác nhau. Xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ, dựa vào khoảng pH thay đổi đột ngột (gọi là bước nhảy pH của quá trình chuẩn độ) để chọn đúng chất chỉ thị.

3. *Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ*

a. *Định phân axit mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại*

Thí dụ 1: Giả sử chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0.1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0.1M.

Phản ứng chuẩn độ:



Ta tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở các thời điểm thể tích NaOH thêm vào là: 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml

- Khi chưa thêm NaOH, pH của dung dịch do dung dịch axit HCl quyết định nên pH của dung dịch được tính gần đúng theo công thức sau:

$$\text{pH} = -\lg[\text{HCl}] = 1.0$$

- Khi thêm 50ml dung dịch NaOH, phản ứng chuẩn độ (*) xảy ra và còn dư lại 50ml HCl. Vì vậy, dung dịch HCl còn lại có nồng độ là:

$$[\text{HCl}] = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ M}$$

pH của dung dịch do dung dịch HCl dư và được tính theo công thức gần đúng của dung dịch axit mạnh sau:

$$\text{pH} = -\lg[\text{HCl}] = 1.48$$

- Khi thêm 90ml dung dịch NaOH thì đã trung hoà được 90ml HCl theo phương trình (*), còn lại 10ml dung dịch HCl dư. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{10 \times 0.1}{100 + 90} = 5.26 \times 10^{-3}$$

Suy ra, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 2.28$$

- Khi thêm vào 99ml dung dịch NaOH thì trung hoà hết 99ml HCl, còn lại 1 ml. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{1 \times 0.1}{100 + 99} = 5 \times 10^{-4}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 3.3$$

- Khi thêm 99.9ml dung dịch NaOH thì trung hoà hết 99.9ml HCl, còn lại 0.1 ml. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{100 + 99.9} = 5.003 \times 10^{-5}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 4.3$$

- Khi thêm 100ml dung dịch NaOH thì đã trung hoà hết 100ml dung dịch HCl. Sản phẩm của phản ứng (*) là NaCl và nước nên pH của dung dịch là $\text{pH} = 7$
- Khi thêm 100.1ml dung dịch NaOH thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 0.1ml NaOH. Vì vậy, nồng độ của ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.1}{100 + 100.1} = 10^{-4.3}$$

Suy ra, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.3 = 9.7$$

- Khi thêm 101ml dung dịch NaOH thì phản ứng còn dư 1ml NaOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{1 \times 0.1}{100 + 101} = 10^{-3.3}$$

pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.3 = 10.7$$

- Khi thêm 110ml dung dịch NaOH thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 10ml NaOH. Nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{10 \times 0.1}{100 + 110} = 10^{-2.32}$$

Suy ra pH của dung dịch là:

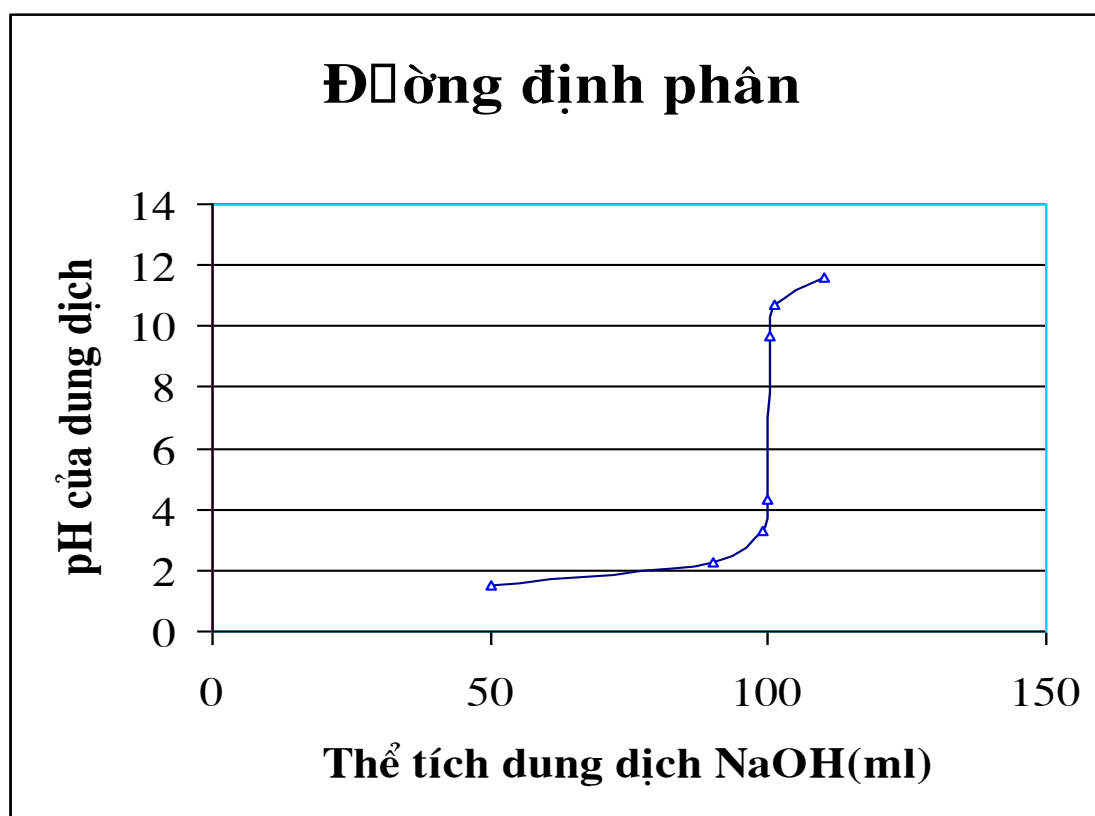
$$\text{pH} = 14 - 2.32 = 11.68$$

Tóm tắt các giá trị pH tính toán trong bảng sau:

Bảng 4.3. Giá trị pH trong quá trình chuẩn độ HCl bằng NaOH

Thể tích NaOH thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	1
50	1.48
90	2.28
99	3.30
99.9	4.30
100	7.0
100.1	9.7
101	10.7
110	11.68

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân của quá trình chuẩn độ (Hình 4.1)



Hình

4.1. Đồ thị đường định phân của quá trình chuẩn độ HCl bằng NaOH

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết cho thấy:

- Bước nhảy pH trên đường định phân tương ứng với thời điểm chuẩn độ thiếu 0.1ml NaOH cho đến thời điểm chuẩn độ dư 0.1ml NaOH. Như vậy, nếu kết thúc chuẩn độ ở đầu hay cuối bước nhảy pH thì sai số của quá trình chuẩn độ là 0.1% còn quá trình chuẩn độ kết thúc trong khoảng bước nhảy pH thì sai số chuẩn độ < 0.1%.

- Giá trị pH đầu bước nhảy là $pH_d=4.3$ ứng với trường hợp chuẩn thiếu 0.1%, giá trị pH cuối bước nhảy là $pH_c = 9.7$ ứng với trường hợp chuẩn độ dư 0.1% và pH tại điểm tương đương là $pH_t = 7$. Như vậy, để nhận biết đúng điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ nên chọn các chất chỉ thị axit-bazơ có giá trị pT thuộc bước nhảy pH để kết quả chuẩn độ đạt độ chính xác cao như quỳ tím, phenolphthalein,....

Thí dụ 2: Giả sử chuẩn độ 100ml dung dịch KOH 0.01M bằng dung dịch chuẩn HCl 0.01M

Phản ứng chuẩn độ:



Ta tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở các thời điểm thể tích HCl thêm vào là: 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml

- Khi chưa thêm HCl, pH của dung dịch do bazơ mạnh KOH quyết định nên pH của dung dịch được tính gần đúng theo công thức sau:

$$pH = 14 + \lg[KOH] = 14 - 2 = 12$$

- Khi thêm 50ml dung dịch HCl, phản ứng chuẩn độ (**) xảy ra và còn dư lại 50ml KOH. Vì vậy, dung dịch KOH còn lại có nồng độ là:

$$[KOH] = \frac{50 \times 0.01}{100 + 50} = 3.33 \times 10^{-3} M$$

pH của dung dịch đó được tính theo công thức gần đúng của dung dịch bazơ mạnh có nồng độ rất lớn hơn $10^{-7} M$ như sau:

$$pH = 14 + \lg[KOH] = 14 - 2.48 = 11.52$$

- Khi thêm 90ml dung dịch HCl thì đã trung hoà được 90ml KOH theo phương trình (**), còn lại 10ml dung dịch KOH dư. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{10 \times 0.01}{100 + 90} = 5.26 \times 10^{-4}$$

Suy ra, pH của dung dịch bazơ có nồng độ $C_B \gg 10^{-7}$ là:

$$pH = 14 + \lg C_B = 14 - 3.28 = 10.72$$

- Khi thêm vào 99ml dung dịch HCl thì trung hoà hết 99ml KOH, còn lại 1 ml KOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{1 \times 0.01}{100 + 99} = 5 \times 10^{-5}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$pH = 14 - \lg[OH^-] = 14 - 4.3 = 9.7$$

- Khi thêm vào 99.9ml dung dịch HCl thì trung hoà hết 99.9ml KOH, còn lại 0.1 ml KOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.01}{100 + 99.9} = 5 \times 10^{-6}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$pH = 14 - \lg[OH^-] = 14 - 5.3 = 8.7$$

- Khi thêm 100ml dung dịch HCl thì đã trung hoà hết 100ml dung dịch KOH. Sản phẩm của phản ứng (**) là KCl và nước nên pH của dung dịch là $pH = 7$
- Khi thêm 100.1ml dung dịch HCl thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 0.1ml HCl. Vì vậy, nồng độ của ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 0.01}{100 + 100.1} = 10^{-5.3}$$

Suy ra, pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$

$$pH = -\lg[H^+] = 5.3$$

- Khi thêm 101ml dung dịch HCl thì phản ứng còn dư 1ml HCl. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{1 \times 0.01}{100 + 101} = 10^{-4.3}$$

pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$:

$$pH = 4.3$$

- Khi thêm 110ml dung dịch HCl thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 10ml HCl. Nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{10 \times 0.01}{100 + 110} = 10^{-3.32}$$

Suy ra pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$ là:

$$pH = 3.32$$

Tóm tắt các giá trị pH tính toán trong bảng sau:

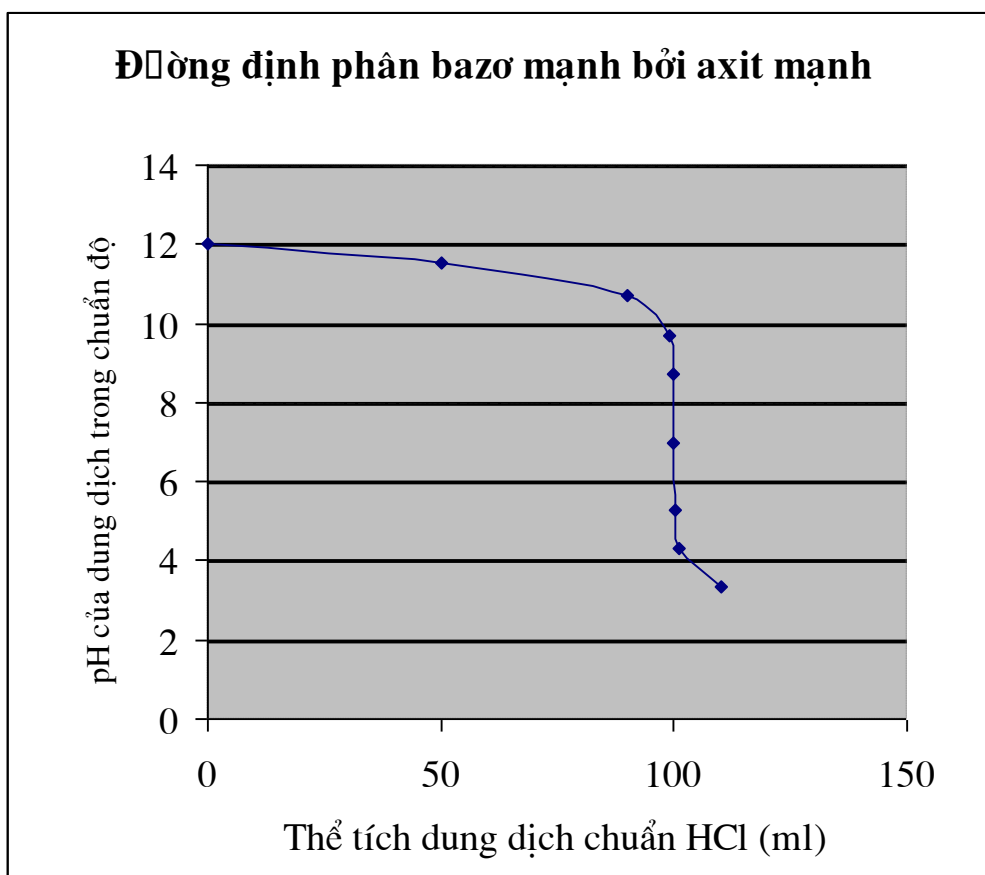
Thể tích HCl thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	12
50	11.52
90	10.72
99	9.7
99.9	8.7
100	7.0
100.1	5.3
101	4.3
110	3.32

Bảng 4.4. Bảng giá trị pH của quá trình chuẩn độ KOH bằng HCl

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân của quá trình chuẩn độ bazơ mạnh bởi axit mạnh (Hình 4.2)

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ dung dịch KOH bằng HCl cho thấy:

- Bước nhảy pH trên đường định phân ứng với thời điểm chuẩn độ thiếu 0.1ml HCl cho đến thời điểm chuẩn độ dư 0.1ml HCl. Như vậy, nếu kết thúc chuẩn độ ở đầu hay cuối bước nhảy pH thì sai số của quá trình chuẩn độ là 0.1% quá trình chuẩn độ kết thúc trong khoảng bước nhảy pH thì sai số chuẩn độ < 0.1%.



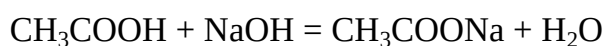
Hình 4.2. Đồ thị đường định phân quá trình chuẩn độ bazơ mạnh KOH bằng axit mạnh HCl

- Giá trị pH đầu bước nhảy là $pH_d=8.7$ ứng với trường hợp chuẩn thiếu 0.1%, giá trị pH cuối bước nhảy là $pH_c = 5.3$ ứng với trường hợp chuẩn độ dư 0.1% và pH tại điểm tương đương là $pH_t = 7$. Như vậy, để nhận biết đúng điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ nên chọn các chất chỉ thị axit-bazơ có giá trị pT thuộc bước nhảy pH để kết quả chuẩn độ đạt độ chính xác cao như quỳ tím, phenol đỏ,....

b. Định phân đơn axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc đơn bazơ yếu bằng axit mạnh

Thí dụ 1: Xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch CH_3COOH 0.1M có $pK_a = 4.75$ bằng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0.1M

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



- Khi chưa thêm $NaOH$, trong dung dịch chỉ có axit yếu CH_3COOH 0.1M. Do đó, pH của dung dịch được tính như sau:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \lg C_A) = \frac{1}{2} \times (4.75 + 1) = 2.88$$

- Khi thêm 50ml dung dịch $NaOH$ 0.1M thì phản ứng chuẩn độ tạo ra muối bazơ CH_3COONa và còn dư axit CH_3COOH . Dung dịch sau phản ứng là hỗn hợp axit yếu và bazơ liên hợp nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_B}{C_A}$$

Trong đó, C_A là nồng độ của axit CH_3COOH sau phản ứng:

$$C_A = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 0.033M$$

C_B là nồng độ của bazơ liên hợp CH_3COONa tạo thành:

$$C_B = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 0.033M$$

Vậy pH của dung dịch trong trường hợp này là:

$$pH = pK_a + 0 = 4.75$$

- Khi thêm 90ml dung dịch $NaOH$ 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư axit CH_3COOH và tạo ra muối bazơ CH_3COONa .

pH của dung dịch được tính theo môi trường dung dịch axit yếu và bazơ liên hợp như sau:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{90 \times 0.1}{10 \times 0.1} = 5.7$$

- Khi thêm 99ml NaOH 0.1M thì sau phản ứng còn dư 1ml axit CH_3COOH 0.1M và tạo thành 99ml muối bazơ CH_3COONa . Hỗn hợp sau phản ứng chuẩn độ là hệ dung dịch axit- bazơ liên hợp nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{99 \times 0.1}{1 \times 0.1} = 6.75$$

- Khi thêm 99.9ml NaOH 0.1M thì sau phản ứng còn dư 0.1ml axit CH_3COOH 0.1M và tạo thành 99.9ml muối bazơ CH_3COONa . Hỗn hợp sau phản ứng chuẩn độ là hệ dung dịch đệm axit yếu và bazơ liên hợp nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{99.9 \times 0.1}{0.1 \times 0.1} = 7.75$$

- Khi thêm 100ml NaOH 0.1M thì phản ứng chuẩn độ xảy ra hoàn toàn, sản phẩm tạo thành là muối bazơ CH_3COONa . Đó là dung dịch bazơ yếu nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (\lg C_B + \text{pK}_a)$$

C_B là nồng độ của muối bazơ CH_3COONa :

$$C_B = \frac{100 \times 0.1}{100 + 100} = 0.05M$$

Do đó, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (4.75 - 1.3) = 8.72$

- Khi thêm 100.1ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 0.1ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{0.1 \times 0.1}{100.1 + 100} = 9.7$$

- Khi thêm 101ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 1ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{1 \times 0.1}{101 + 100} = 10.7$$

- Khi thêm 110ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 10ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau

phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{10 \times 0.1}{110 + 100} = 11.7$$

- Khi thêm 150ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 50ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{50 \times 0.1}{150 + 100} = 12.3$$

Thể tích NaOH thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	2.88
50	4.75
90	5.7
99	6.75
99.9	7.75
100	8.72
100.1	9.7
101	10.7
110	11.7
150	12.3

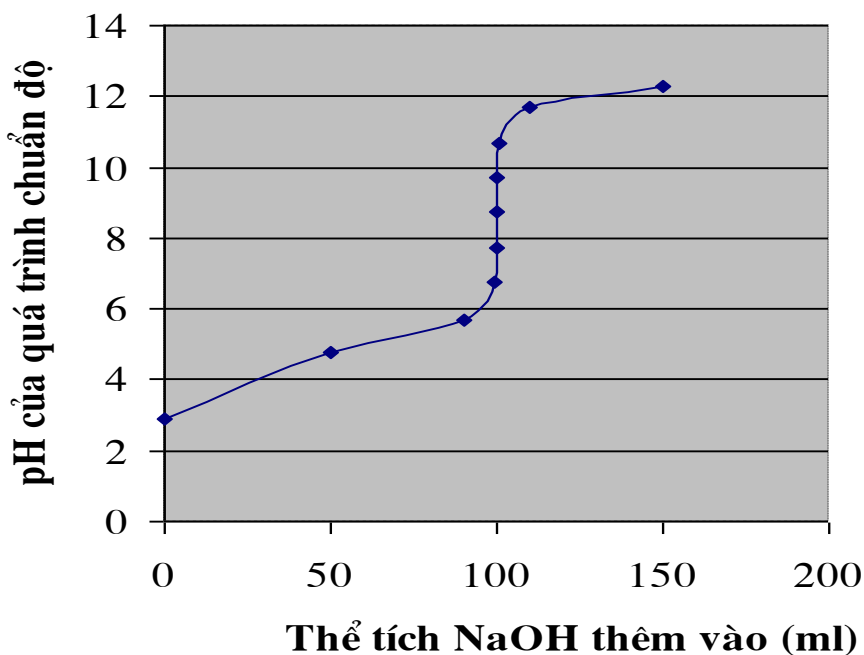
Bảng 4.5. Giá trị pH của quá trình chuẩn độ CH_3COOH bằng NaOH

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân lý thuyết của quá trình chuẩn độ axit yếu bởi bazơ mạnh (Hình 4.3)

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết cho thấy:

- Điểm tương đương khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh không trùng với điểm trung hoà(có $\text{pH} = 7$) mà nằm ở miền kiềm $\text{pH} = 8.72$
- Cùng khoảng sai số 0.1%, bước nhảy khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh là (7.75 -9.7) nhỏ hơn rất nhiều so với trường hợp chuẩn độ axit mạnh

Hình 4.3. Đường định phân dung dịch CH₃COOH bằng NaOH



Thí dụ 2: Xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch NH₃ 0.1M , có pK_b = 4.75 bằng dung dịch HCl 0.1M

Phản ứng chuẩn độ:



- Khi chưa thêm HCl thì trong dung dịch chỉ có 100ml NH₃ 0.1M. Vì vậy, pH của dung dịch được tính theo công thức của dung dịch đơn bazơ yếu sau:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (\lg C_B + \text{p}K_a)$$

C_B là nồng độ của NH₃ , C_B = 0.1M

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 14 - 4.75 = 9.25$$

Do đó, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (9.25 - 1) = 11.13$

- Khi chuẩn độ, dung dịch HCl 0.1M được thêm vào từ từ và ở thời điểm trước điểm tương đương thì dung dịch là hệ đệm gồm NH₄Cl sinh ra và NH₃ dư nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_A}{C_B} \quad ; \text{trong đó: } \text{p}K_a = 9.25$$

C_A: Nồng độ mol/lit của NH₄⁺ tại thời điểm chuẩn độ

C_B : Nồng độ mol/lit của NH_3 tại thời điểm chuẩn độ

- Tại điểm tương đương, 100ml dung dịch chuẩn HCl 0.1M phản ứng vừa đủ với 100ml NH_3 0.1M tạo thành dung dịch axit yếu NH_4Cl nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \lg C_A)$$

Trong đó, nồng độ của NH_4Cl là C_A

$$C_A = \frac{0.1 \times 100}{100 + 100} = 0.05M$$

Do vậy, $pH = \frac{1}{2} \times (9.25 + 1.3) = 5.3$

- Khi chuẩn độ quá điểm tương đương, trong dung dịch có HCl dư nên môi trường dung dịch do axit mạnh HCl quyết định. Khi đó, pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$pH = -\lg[H^+]$$

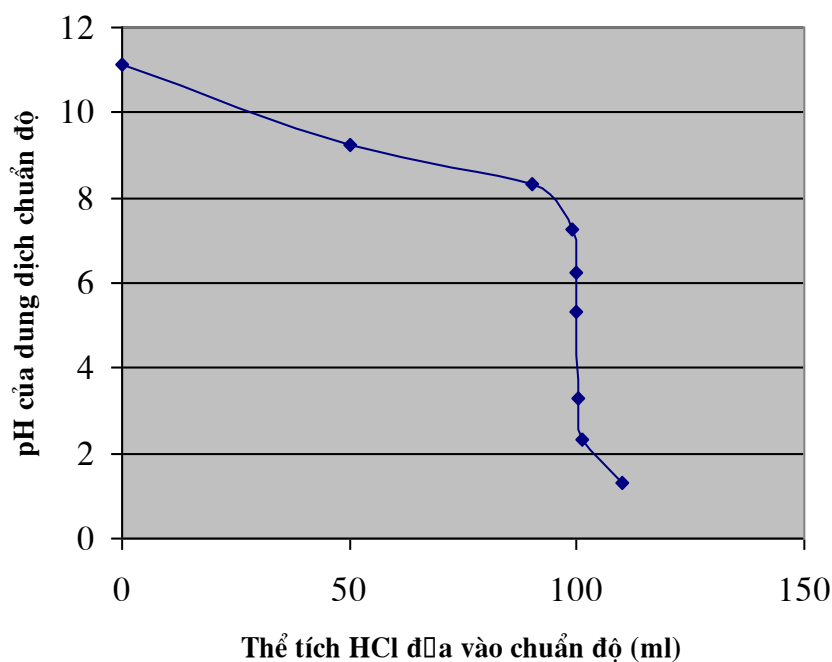
Tính toán theo các công thức trên tại các thời điểm chuẩn độ hết : 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml dung dịch HCl 0.1M ta thu được kết quả ghi trong bảng 4.4 :

Thể tích HCl thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	11.13
50	9.25
90	8.3
99	7.25
99.9	6.25
100	5.3
100.1	3.3
101	2.3
110	1.3

Bảng 4.6. Giá trị pH của quá trình chuẩn độ NH_3 bằng HCl

Vẽ đồ thị biểu diễn quá trình chuẩn độ dung dịch bazơ yếu NH_3 0.1M bằng axit mạnh HCl 0.1M (Hình 4.4)

Hình 4.4. Đồ thị định phân lý thuyết của quá trình chuẩn độ NH₃ bằng HCl



Từ bảng giá trị pH và đồ thị có một số nhận xét sau:

- Điểm tương đương pH= 5.3 thuộc vùng axit, không trùng với điểm trung hoà
- Bước nhảy pH trong khoảng (6.25 - 3.3) tương ứng với sai số nhỏ hơn 0.1%

VII. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá-khử

1. Bản chất của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ oxy hoá- khử cũng là một phương pháp phân tích thể tích. Phương pháp này dựa trên phản ứng giữa chất oxy hoá và chất khử của hệ oxy hoá- khử không liên hợp. Dung dịch chuẩn chứa chất oxy hoá hoặc chất khử, ngược lại dung dịch cần phân tích chứa chất khử hoặc chất oxy hoá.

Điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ được nhận biết bằng các chất chỉ thị

2. Chất chỉ thị dùng trong phương pháp oxy hoá- khử

a. Khái niệm chất chỉ thị oxy hoá-khử

Để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ trong phương pháp định phân oxy hoá- khử người ta thường sử dụng chất chỉ thị gọi là chất chỉ thị oxy hoá- khử.

Chất chỉ thị oxy hoá- khử là các chất hữu cơ có tính chất oxy hoá hoặc tính chất khử, có màu dạng oxy hoá khác với màu của dạng khử. Sự thay đổi màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào thế oxy hoá của dung dịch.

Mỗi chất chỉ thị màu oxy hoá - khử cũng có một khoảng điện thế đổi màu nhất định. Chỉ thị đổi màu rõ nhất khi điện thế của dung dịch bằng điện thế chuẩn của chất chỉ thị oxy hoá- khử đó.

Ngoài ra, một số trường hợp còn sử dụng chất có khả năng cho phép nhận ra điểm cuối của sự chuẩn độ nhưng sự thay đổi màu của nó không phụ thuộc vào thế oxy hoá- khử của dung dịch. Thí dụ, dùng dung dịch KMnO_4 để chuẩn độ dung dịch có chứa các chất khử Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,...

b. Một số chất chỉ thị oxy hoá-khử

Chất chỉ thị oxy hoá-khử	E^0 (V) Khi $[\text{H}^+] = 1$	Màu	
		Dạng oxy hoá	Dạng khử
Đỏ trung tính	+0.24	Đỏ	Không màu
Xanh Metylen	+0.53	Xanh da trời	Không màu
Diphenylamin	+0.76	Tím - Xanh	Không màu
Axit diphenylaminsunfonic	+0.85	Tím - Đỏ	Không màu
Eric glusin A	+1.00	Đỏ	Xanh lá mạ
Feronin	+1.44	Xanh da trời	Đỏ
Axit O, O'-diphenylamin dicarboxylic	+1.26	Tím - Xanh	Không màu

c. Cách chọn chất chỉ thị oxy hoá- khử

Để chọn chất chỉ thị phải tính điện thế của dung dịch khi chuẩn độ thiếu và thừa 0.1%. Tức là, tính điện thế của dung dịch ở đầu bước nhảy, điện thế cuối bước nhảy và điện thế tại điểm tương đương

Để chỉ thị thay đổi màu rõ rệt và sai số chỉ thị không đáng kể thì phải chọn chất chỉ thị có điện thế chuẩn nằm trong khoảng bước nhảy thế và màu của dạng oxy hoá càng tương phản với màu của dạng khử càng tốt. Khi đó sai số nhỏ hơn 0.1%

3. Một số phương pháp oxy hoá khử hay dùng

a. Phương pháp Pemanganat

- Pemanganat KMnO_4 là chất có tính chất oxy hoá mạnh. Pemanganat được Margarit dùng đầu tiên vào năm 1846 để chuẩn độ Fe^{2+} và nhanh chóng trở thành thuốc thử oxy hoá có ứng dụng rộng rãi trong hoá phân tích

- Phương pháp Pemanganat dựa trên phản ứng oxy hoá của ion MnO_4^- . Khả năng oxy hoá của ion đó phụ thuộc vào pH của môi trường phản ứng: Trong môi trường axit mạnh MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+} :

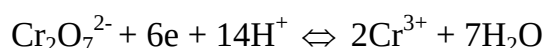


Trong môi trường axit mạnh, dung dịch KMnO_4 có màu tím bị khử thành Mn^{2+} không màu nên sau điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ chỉ cần dư 1 giọt dung dịch KMnO_4 cũng đủ làm cho dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng. Chính vì thế KMnO_4 được sử dụng luôn là chất chỉ thị cho quá trình chuẩn độ có nghĩa là phương pháp pemanganat không cần phải lựa chọn chất chỉ thị

- Dùng phương pháp pemanganat có thể xác định được nhiều chất vô cơ và hữu cơ khác nhau bằng các cách chuẩn độ khác nhau như: các kim loại (Fe , Bi , Ag , Cd , Zn ,...), các phi kim (Sb , As , P ,...), các ion hoá trị thấp có khả năng chuyển lên hoá trị cao (Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} ,...), các ion phi kim (Cl^- , Br^- , S^{2-} ,...),....
- Phương pháp này không phải dùng chất chỉ thị, dễ tiến và dễ kiểm

b. Phương pháp Dicromat

- Phương pháp dicromat dựa trên phản ứng oxy hoá của ion dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) trong môi trường axit:

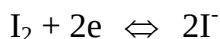


$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1.36\text{V}$$

- Dung dịch kalidicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có màu da cam, rất bền. Có thể axit hoá môi trường bằng axit H_2SO_4 hoặc axit HCl loãng.
- Sản phẩm của phản ứng khử $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ là Cr^{3+} có màu xanh nên ở điểm cuối của quá trình chuẩn độ không thể nhận ra màu da cam. Do đó, để xác định điểm kết thúc chuẩn độ phải dùng chất chỉ thị oxy hoá khử như diphenylamin, diphenylbenzidin, natri diphenylsunfonat
- Ứng dụng quan trọng nhất của phương pháp này là chuẩn độ xác định Fe^{2+} . Ngoài ra, còn có thể xác định Mn^{3+} , SO_3^{2-} , glixerin, axit ascorbic,...

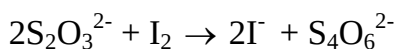
c. Phương pháp Iod-thiosunfat

- Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hoá của I_2 và phản ứng khử của I^-



$$E_{I_2/2I^-}^0 = 0.54V$$

Trong phương pháp này, người ta thường sử dụng phản ứng của thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$) với iôt nên còn gọi là phương pháp Iod-thiosunfat. Phản ứng giữa iôt và thiosunfat xảy ra theo phương trình sau:



$$E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1V$$

- Để nhận biết điểm cuối của quá trình chuẩn độ người ta thường dùng chỉ thị hồ tinh bột. Hồ tinh bột không phải là chất chỉ thị oxy hoá - khử mà nó có tính chất hấp thụ I_2 có màu xanh đậm
- Phương pháp được sử dụng để xác định các chất oxy hoá (Cu , H_2O_2 , O_2 hoà tan trong nước, các axit,...), định lượng các chất khử (As)

d. *Phương pháp bromat-bromua*

- Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hoá khử, dùng chất oxy hoá là ion BrO_3^-



$$E_{BrO_3^-/Br^-}^0 = 1.44V$$

Phản ứng này có sự tham gia của H^+ nên phải tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit. Để tăng tốc độ của phản ứng có thể tiến hành đun nóng

- Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ phải sử dụng các chất hữu cơ để làm chỉ thị như: metyl da cam, metyl đỏ,... Đây không phải là các chất chỉ thị màu oxy hoá - khử. Sau điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, BrO_3^- dư sẽ phản ứng với Br^- có sẵn trong dung dịch sinh ra Br_2 có tính chất oxy hoá mạnh sẽ oxy hoá chất màu hữu cơ làm dung dịch mất màu:

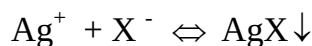


- Phương pháp này thường sử dụng để chuẩn độ trực tiếp một số chất khử như As^{3+} , Sb^{3+} ,....

VIII. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

1. *Nguyên tắc chung của phương pháp*

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên việc sử dụng các phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan. Mặc dầu có vô số các phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan nhưng số phản ứng dùng được trong phương pháp chuẩn độ kết tủa rất hạn chế. Vì vậy, trong thực tế chỉ có một số phản ứng kết tủa dùng được trong phân tích chuẩn độ, quan trọng nhất là phản ứng kết tủa giữa ion Ag^+ với các halogenua ($\text{X}^-: \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) và còn gọi là phép đo bạc:



2. Điều kiện của phản ứng kết tủa

Các phản ứng kết tủa được sử dụng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa phải thỏa mãn các điều kiện sau:

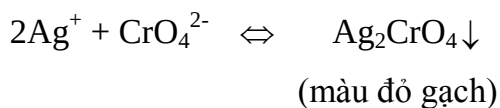
- Kết tủa tạo thành trong phản ứng chuẩn độ phải thực tế không tan, có nghĩa là phản ứng phải xảy ra hoàn toàn và theo một tỷ lệ lượng xác định
- Tốc độ tạo thành kết tủa phải đủ lớn, có nghĩa là không tạo thành dung dịch quá bão hòa
- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là ảnh hưởng của các quá trình hấp phụ, cộng kết, kết tủa theo phải không đáng kể
- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương

3. Cách xác định điểm kết thúc chuẩn độ trong phương pháp bạc

Phương pháp bạc là một phương pháp chuẩn độ kết tủa quan trọng nhất và được sử dụng rộng rãi nhất. Trong phương pháp này, người ta dùng dung dịch AgNO_3 làm dung dịch chuẩn để chuẩn độ xác định các anion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Có nhiều cách để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ theo phương pháp bạc như: Phương pháp Mohr, phương pháp Fajans, phương pháp Wolhard

a. Phương pháp Mohr

- Nguyên tắc của phương pháp này là thêm vào dung dịch phân tích một ion gọi là ion chỉ thị. Ion này có khả năng tạo kết tủa có màu với ion Ag^+ , xuất hiện ở cuối quá trình chuẩn độ
- Khi chuẩn độ ion Cl^- và ion Br^- , Mohr đã đề nghị dùng ion chỉ thị là CrO_4^{2-} . Ion này tạo với ion Ag^+ một kết tủa màu đỏ gạch. Song điều quan trọng là phải chọn nồng độ ion CrO_4^{2-} thích hợp để kết tủa xuất hiện ở điểm tương đương của quá trình chuẩn độ:



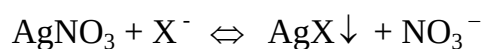
- Phương pháp Mohr được sử dụng để chuẩn độ xác định ion Cl^- và Br^- tiến hành trong môi trường trung tính hoặc bazơ yếu, không sử dụng chuẩn độ I^- và SCN^- vì có hiện tượng hấp phụ gây sai số lớn

b. Phương pháp Fajans

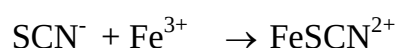
- Nguyên tắc của phương pháp này dựa trên tính chất của một loại chất khi bị kết tủa hấp phụ sẽ biến đổi dạng và màu của nó cũng biến đổi. Chất đó được gọi là chất chỉ thị hấp phụ, chẳng hạn fluoretxein, diclofluoretxein, tetrabrom fluoretxein,...
- Trong quá trình chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+ , trước điểm tương đương, các hạt kết tủa AgCl sẽ hấp phụ các anion Cl^- còn lại trong dung dịch tạo thành các hạt tích điện âm. Sau điểm tương đương, dư một giọt Ag^+ , các hạt kết tủa đó lại hấp phụ cation Ag^+ dư và tạo thành các hạt mang điện tích dương. Nếu dùng chất chỉ thị hấp phụ fluoretxein thì nó sẽ bị hấp phụ bởi các hạt mang điện dương tạo thành kết tủa có màu hồng
- Trường hợp chuẩn độ trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu thì dùng chỉ thị hấp phụ fluoretxein. Trong môi trường axit thì dùng diclofluoretxein, tetrabrom fluoretxein
- Để tăng khả năng hấp phụ của kết tủa thì khi chuẩn độ phải tạo điều kiện giữ kết tủa ở trạng thái keo bằng cách thêm các chất tạo keo như dextrin, hồ tinh bột vào dung dịch trước khi tiến hành chuẩn độ

c. Phương pháp Wolhard

- Nguyên tắc chung của phương pháp là thêm dư chính xác một lượng dung dịch chuẩn AgNO_3 vào dung dịch halogenua cần chuẩn độ để Ag^+ kết tủa hết với các anion halogenua, rồi chuẩn độ lượng Ag^+ dư bằng dung dịch SCN^- , dùng ion Fe^{3+} làm chất chỉ thị.



Khi Ag^+ đã chuẩn độ hết, một giọt SCN^- dư sẽ phản ứng với ion Fe^{3+} tạo thành phức có màu đỏ nên làm cho dung dịch có màu hồng.



(Phức màu đỏ)

- Phương pháp này phải tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit để tránh ion Fe^{3+} bị thủy phân. Thường sử dụng để chuẩn độ anion I^- , Br^- , nếu sử dụng để chuẩn độ Cl^- thì phải tiến hành lọc bỏ kết tủa AgCl trước khi tiến hành chuẩn độ lượng Ag^+ dư

IX. Phương pháp chuẩn độ phức chất

1. Nguyên tắc của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ phức chất dựa trên các phản ứng tạo thành các phức chất tan hoặc các muối ít phân ly. Các phản ứng được dùng trong phương pháp chuẩn độ tạo phức chất phải thỏa mãn các yêu cầu chung của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Vì vậy, trong vô số các phản ứng tạo phức chỉ có một số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ

Hiện nay, phương pháp chuẩn độ tạo phức phổ biến nhất là phương pháp complexon để chuẩn độ các ion kim loại và phương pháp sử dụng thuốc thử xianua để chuẩn độ bạc

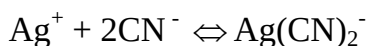
2. Phương pháp chuẩn độ complexon

- Phương pháp complexon dựa trên phản ứng tạo phức của các ion kim loại với nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon
- Complexon là tên chung để chỉ các dẫn xuất của axit amino axetic $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ được sử dụng làm thuốc thử. Các dẫn quan trọng nhất thường được sử dụng trong phản ứng tạo phức với các ion kim loại là muối dinatri của axit triaxetic (gọi là complexon I) hay axit etylen diaminotetra axetic (gọi là complexon II), muối dinatri của axit etylen diaminotetra axetic (gọi là complexon III). Trong đó, complexon III tương đối dễ điều chế và khả năng tạo phức cũng tốt nên trong phân tích thường dùng complexon III để tạo phức với các ion kim loại
- Để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ theo phương pháp complexon, thường dùng một số chất chỉ thị là các chất màu hữu cơ có khả năng tạo phức màu với ion kim loại nên còn gọi là các chất chỉ thị kim loại. Một số chất chỉ thị kim loại thường dùng như : Eriocrom -T - đen (ETOO), murexit, xilen da cam, tirom, axit sunfosalixilic,...
- Phương pháp chuẩn độ complexon có khả năng xác định được hầu hết các ion kim loại và các anion theo các cách chuẩn độ khác nhau như chuẩn độ trực tiếp, chuẩn độ ngược, chuẩn độ thay thế,...

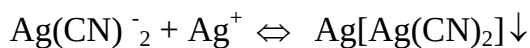
3. Phương pháp bạc chuẩn độ xianua

Trong phương pháp tạo phức này người ta chuẩn độ dung dịch xianua bằng dung dịch chuẩn bạc nitrat.

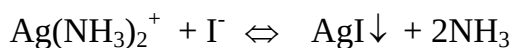
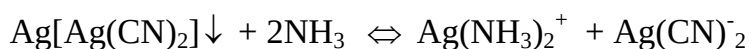
Khi thêm dung dịch AgNO_3 vào dung dịch CN^- thì xảy ra phản ứng tạo phức sau:



Sau khi Ag^+ đã tạo phức hết với CN^- , 1 giọt Ag^+ dư sẽ xảy ra phản ứng kết tủa:

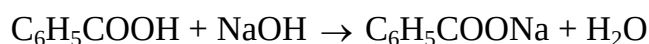


Như vậy, theo lý thuyết thì việc chuẩn độ sẽ kết thúc khi xuất hiện kết tủa trắng của $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Nhưng trên thực tế, kết tủa này xuất hiện trước điểm tương đương một ít. Vì vậy để giảm sai số của quá trình chuẩn độ người ta tiến hành thí nghiệm trong môi trường NH_3 ($\approx 0.2\text{M}$) và thêm dung dịch KI (0.1M) để kết tủa trắng AgI xuất hiện tại đúng điểm tương đương:



CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG IV

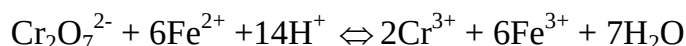
1. Trình bày nguyên tắc chung của phương pháp phân tích thể tích? Cho biết các yêu cầu của phản ứng dùng trong phương pháp phân tích thể tích?
2. Cho biết các cách phân loại và các phương pháp phân tích thể tích thông dụng?
3. Hãy cho biết thế nào là chuẩn độ trực tiếp, chuẩn độ gián tiếp và chuẩn độ phân đoạn?
4. Để chuẩn hoá dung dịch NaOH người ta thường dùng chất chuẩn axit benzoic. Cân 1.22gam axit hoà tan trong rượu etylic và pha loãng với nước thành 1 lít. Chuẩn độ 25ml dung dịch thu được hết 18.5ml NaOH. Tính nồng độ mol/lit của NaOH? Cho biết phương trình phản ứng chuẩn độ như sau:



5. Hoà tan 2.2 gam Na_2CO_3 vào nước rồi pha loãng thành 500ml dung dịch. Chuẩn độ dung dịch thu được hết 24.09ml HCl. Tính nồng độ mol/lit của HCl? Cho biết phương trình phản ứng chuẩn độ:



6. Để xác định hàm lượng sắt trong một mẫu hợp kim chứa sắt người ta hoà tan 1gam trong axit, khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} . Chuẩn độ Fe^{2+} hết 50.12ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có độ chuẩn $T = 0.00047$ (g/ml) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tính hàm lượng % của Fe trong mẫu hợp kim đó? Cho biết phương trình của phản ứng chuẩn độ:



7. Để định lượng đồng, người ta hoà tan 1.08 gam quặng đồng. Thêm KI dư. Sau đó, chuẩn độ Iod giải phóng ra hết 15.65ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.095M. Tính hàm lượng % đồng trong quặng?
8. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ axit-bazơ? Trong phương pháp chuẩn độ axit-bazơ, người ta làm thế nào để biết được điểm kết thúc phản ứng chuẩn độ?
9. Cho biết cách chọn chất chỉ thị dùng trong phương pháp chuẩn độ axit-bazơ? Nêu tên một số chất chỉ thị axit-bazơ thường dùng?
10. Hãy xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0.01M bằng dung dịch chuẩn KOH 0.01M? Chọn chỉ thị thích hợp để nhận biết điểm kết thúc chuẩn độ?

11. Xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch NaOH 0.01M bằng dung dịch HCl 0.01M? Cho biết bước nhảy pH của đường định phân và chọn chất chỉ thị cho quá trình chuẩn độ?
12. Xây dựng đường định phân lý thuyết trong trường hợp chuẩn độ 100ml dung dịch axit R-COOH 0.01M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0.01M? Cho biết $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$
13. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ oxy hoá - khử? Cho biết bản chất của chất chỉ thị oxy hoá- khử để xác định điểm kết thúc quá trình chuẩn độ?
14. Cho biết cách chọn chất chỉ thị oxy hoá- khử để nhận biết điểm kết thúc quá trình chuẩn độ oxy hoá - khử ? Kể tên một số chất chỉ thị oxy hóa – khử thông dụng?
15. Trình bày bản chất và ứng dụng của phương pháp Pemanganat?
16. Nêu nguyên tắc, đặc điểm và ứng dụng của phương pháp Dicromat?
17. Cho biết bản chất của phương pháp Iod-thiosunfat? Cách nhận biết điểm kết thúc chuẩn độ và ứng dụng của phương pháp đó?
18. Hãy trình bày phương pháp chuẩn độ oxy hoá- khử bromat-bromua?
19. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ kết tủa? Nêu các điều kiện của phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa?
20. Trình bày cách xác định điểm kết thúc chuẩn độ trong phương pháp bạc theo phương pháp Mohr?
21. Trình bày nguyên tắc và đặc điểm của phương pháp Fajans và phương pháp Wolhard để xác định điểm kết thúc chuẩn độ trong phương pháp bạc?
22. Trình bày nguyên tắc chung của phương pháp chuẩn độ phức chất? Yêu cầu của phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn độ phức chất?
23. Trình bày nguyên tắc, đặc điểm và ứng dụng của phương pháp chuẩn độ complexon ?
24. Hãy trình bày phương pháp bạc để chuẩn độ xianua?

PHẦN THỨ BA

GIỚI THIỆU CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

CHƯƠNG V

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

I. Phương pháp điện phân

1. Nguyên tắc của phương pháp

Phương pháp điện phân dựa trên sự đo chính xác khối lượng của các chất xác định được tách ra ở trạng thái tinh khiết hoá học hoặc dưới dạng kết tủa ở trên các điện cực được nhúng vào dung dịch phân tích khi có dòng điện một chiều đi qua. Cân khối lượng của chất được tạo thành sau khi điện phân sẽ tính được hàm lượng chất trong dung dịch phân tích. Vì vậy, đây còn gọi là phương pháp phân tích điện trọng lượng

Lượng chất thoát ra khi điện phân tuân theo định luật Faraday: Khối lượng của các chất thoát ra trên điện cực tỷ lệ với lượng điện chạy qua dung dịch và tỷ lệ với đương lượng của chất đó.

$$m = \frac{1}{F} \cdot It \cdot \frac{A}{n}$$

Trong đó: m- Khối lượng của chất được tách ra trên điện cực (g)

I- Cường độ dòng điện một chiều (A)

t- Thời gian điện phân (giây)

F- Số Faraday, F=96500 culong (C)

$\frac{A}{n}$ - Đương lượng gam của chất cần xác định, A là khối lượng một

nguyên tử của chất cần xác định, n là hoá trị hay số electron mà ion trao đổi để thành nguyên tử

2. Các quá trình hoá học xảy ra khi điện phân

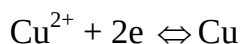
Khi cho dòng điện một chiều chạy qua một dung dịch chất điện ly, các ion mang điện tích dương (gọi là các cation) dịch chuyển về phía điện cực âm còn các ion mang điện tích âm (gọi là các anion) sẽ dịch chuyển về phía điện cực dương. Trên điện cực âm (còn gọi là catôt) xảy ra quá trình khử các cation, trên điện cực dương (còn gọi là anôt)

xảy ra quá trình oxy hoá các anion. Do đó, thực chất quá trình hoá học xảy ra chủ yếu khi điện phân là quá trình oxy hoá khử xảy ra trên các điện cực

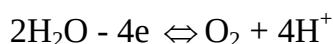
Thí dụ: Quá trình điện phân dung dịch nước của CuSO_4 trong phân tích điện trọng lượng diễn ra như sau:



Trong dung dịch, cation Cu^{2+} được chuyển về catốt, tại đó xảy ra quá trình khử:



Còn ở anốt, có O_2 thoát ra:



Trong dung dịch còn ion H^+ và SO_4^{2-} nên tạo thành H_2SO_4

3. Các phương pháp điện phân

Có hai phương pháp điện phân phổ biến: Phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào và phương pháp điện phân không có dòng từ ngoài vào.

a. Phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào

- Phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào thường dùng để xác định thành phần của dung dịch có chứa một lượng lớn các chất cần xác định. Nhưng để tiến hành xác định bằng phương pháp này cần phải có những thiết bị đặc biệt như: nguồn điện một chiều, dụng cụ để đo và điều chỉnh sự điện phân,... Thường dùng acquy chì hoặc acquy kiềm làm nguồn một chiều, cường độ dòng điện được đo bằng ampe kế, nắn dòng để chỉnh lưu dòng điện xoay chiều thành dòng một chiều.

- Sự điện phân một chất điện li cho trước bắt đầu xảy ra tại một điện áp xác định gọi là thế phân huỷ. Để sự điện phân xảy ra nhanh, cần tiến hành điện phân ở điện áp cao hơn thế phân huỷ. Khi đó, một phần điện năng bị biến thành nhiệt

- Nếu dung dịch phân tích có chứa một số cấu tử có thể phân huỷ khác nhau thì có thể tách chúng ra khỏi hỗn hợp theo một thứ tự xác định bằng cách điều chỉnh một cách nghiêm ngặt điện áp đặt vào dung dịch điện phân. Khi đó, kim loại nào có thể phân huỷ nhỏ sẽ được tách ra trước

- Để tăng nhanh quá trình điện phân có thể đun nóng dung dịch hoặc khuấy trộn dung dịch bằng các máy khuấy khác nhau. Để tăng nhanh tốc độ điện phân người ta thường làm các điện cực có bề mặt lớn dạng lưới hình trụ đặt lồng vào nhau bằng vật liệu platin

- Phương pháp phân tích điện trọng lượng này đơn giản, tiện lợi và khá chính xác. Việc xác định được tiến hành rất nhanh và không cần phải đưa vào các chất lạ. Bằng cách chọn và điều chỉnh thế điện cực có thể dùng phương pháp điện phân này để tách nhiều nguyên tố

- Nhược điểm chủ yếu của phương pháp này là không phải trong tất cả các trường hợp đều có thể kết tủa định lượng được chất cần xác định. Nhiều nguyên tố không thể xác định được bằng phương pháp điện phân. Đồng thời nếu trong dung dịch chất điện phân có hai hoặc một số nguyên tố có tính chất điện hoá gần giống nhau thì xảy ra sự kết tủa đồng thời trên điện cực gây khó khăn cho quá trình phân tích

b. Phương pháp nội điện phân

- Phương pháp nội điện phân là phương pháp điện phân không có dòng từ ngoài vào mà dòng một chiều được sinh ra khi nhúng một cặp ganvanic vào dung dịch phân tích. Một bản điện cực làm bằng platin, còn bản kia làm bằng kim loại nào đó có độ âm điện hơn kim loại cần xác định

- Khi nối hai bản cực bằng một dây dẫn thì trong mạch bắt đầu xuất hiện dòng điện. Các ion kim loại có trong dung dịch sẽ phóng điện trên catôt (điện cực platin) tạo thành kết tủa kim loại. Quá trình bắt đầu bằng sự kết tủa của kim loại có độ dương điện lớn hơn trong số các kim loại có trong dung dịch

- Phương pháp nội điện phân được sử dụng chủ yếu để xác định các kim loại màu, đặc biệt là để xác định các lượng nhỏ tạp chất.

- Phương pháp nội điện phân có một số ưu điểm hơn so với phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào: máy móc đơn giản; quá trình điện phân rất đơn giản; có thể tách được cả các cation mà phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào không tách nổi; có thể tách ra những lượng kim loại rất nhỏ; kim loại kết tủa trên catôt một lớp mịn, đều và chắc

II. Phương pháp chuẩn độ điện thế

1. Nguyên tắc của phương pháp

- Phương pháp chuẩn độ điện thế là phương pháp phân tích dựa trên việc đo thế điện cực được nhúng vào dung dịch. Giá trị thế đo được phụ thuộc vào nồng độ của các ion tương ứng trong dung dịch và thay đổi trong quá trình định phân, tại gần điểm tương đương xảy ra sự biến đổi đột ngột của thế điện cực.

- Để đo thế trong quá trình định phân người ta dùng hai điện cực: điện cực chỉ thị và điện cực so sánh ghép thành một pin ganvanic. Điện cực chỉ thị là điện cực mà điện thế của nó trực tiếp hoặc gián tiếp phụ thuộc vào nồng độ chất nghiên cứu, điện cực so sánh là điện cực thứ hai lấy làm so sánh để đo thế điện cực chỉ thị.

- Khi muốn đo thế của điện cực, ta nối điện cực chỉ thị và điện cực so sánh thành một pin ganvanic. Mắc vào mạch dụng cụ đo thế (điện thế kế, vôn kế điện tử,...) và cường độ dòng điện được giữ đủ nhỏ từ 10^{-6} đến 10^{-11} A

- Phương pháp chuẩn độ điện thế có thể áp dụng để phân tích các dung dịch đục, các dung dịch có màu thẫm, các dung dịch có nồng độ loãng là các trường hợp mà khi định phân không thể dùng các chất chỉ thị bình thường để xác định điểm tương đương

2. Xác định điểm tương đương

- Trong phương pháp chuẩn độ điện thế, điểm tương đương của quá trình định phân được xác định nhờ đo điện thế của dung dịch trong quá trình định phân. Tại điểm tương đương, khi nồng độ của ion cần xác định trong dung dịch giảm mạnh và thậm trí trở thành không đáng kể thì sự thay đổi đột ngột của thế điện cực có thể ghi được bằng điện thế kế nhạy

- Để xác định điểm tương đương, đơn giản nhất là xây dựng đường định phân thường theo đồ thị đường tích phân E-V hoặc theo đồ thị đường vi phân $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$. Trong đó, E là điện thế đo được trong quá trình định phân, V là thể tích của dung dịch chuẩn thêm vào trong quá trình định phân

3. Các phản ứng định phân dùng trong chuẩn độ điện thế

Phương pháp chuẩn độ đo điện thế được áp dụng rộng rãi để xác định các axit, bazơ yếu, các hỗn hợp axit hoặc bazơ, các hỗn hợp chất oxy hoá hoặc chất khử trong các môi trường khác nhau theo các phương pháp:

- Định phân theo phương pháp axit-bazơ: Phương pháp sử dụng phản ứng axit-bazơ điện cực chỉ thị thường dùng là điện cực thủy tinh, điện cực so sánh là điện cực calomen

hay bạc clorua. Với phương pháp này, người ta có thể xác định các axit trong hỗn hợp, hỗn hợp các cấu tử trong dung môi không phải nước

- Định phân theo phương pháp complexon: Phương pháp sử dụng phản ứng tạo complexonat với dung dịch complexon III. Điện cực chỉ thị là điện cực bằng kim loại tương ứng hoặc cũng có thể dùng điện cực chọn lọc ion trong phương pháp chuẩn độ điện thế.

- Định phân theo phương pháp kết tủa: Trong phương pháp chuẩn độ đo điện thế dùng phản ứng kết tủa người ta có thể dùng các điện cực kim loại hoặc các điện cực ion chọn lọc làm điện cực chỉ thị. Các điện cực này phải nhạy đối với ion cần xác định hay thuốc kết tủa. Dùng phương pháp này, người ta có thể xác định được các ion Ag^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- ,...

III. Phương pháp cực phổ

1. Nguyên tắc của phương pháp

- Phương pháp này dựa trên việc ứng dụng sự phân cực nồng độ, sinh ra trong quá trình điện phân trên điện cực có bề mặt nhỏ. Dựa vào đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của sự biến đổi cường độ dòng trong quá trình điện phân vào thế đặt vào, có thể xác định định tính hoặc định lượng chất cần xác định với độ chính xác khá cao. Đường biểu diễn cường độ dòng tại thời điểm xảy ra sự khử ion cần phân tích bị gãy đột ngột ở phía trên, tạo nên đường gọi là sóng cực phổ. Dựa vào vị trí của sóng đó, có thể xác định được thành phần định tính của chất điện ly, dựa vào chiều cao của sóng có thể xác định được hàm lượng của ion bị khử

- Phương pháp cực phổ có khả năng xác định hỗn hợp các kim loại chứa trong các mẫu với hàm lượng thấp với độ chính xác cao

2. Thế phân huỷ, dòng khuếch tán

- Nếu đặt một hiệu điện thế vào hai cực của nhúng vào dung dịch chất điện ly và tăng dần hiệu điện thế đó, thì ban đầu dòng điện chạy qua dung dịch hầu như không thay đổi. Khi hiệu điện thế tăng đến một giá trị đủ để phân huỷ chất điện ly thì cường độ dòng điện sẽ tăng lên một cách đột ngột. Giá trị điện thế đó được gọi là thế phân huỷ

- Nếu dùng một trong hai cực có bề mặt nhỏ (thường dùng catốt giọt thủy ngân) còn cực kia có bề mặt lớn khi cho dòng một chiều chạy qua dung dịch, ở cực có bề mặt nhỏ

xảy ra sự biến thiên nồng độ do chất điện li bị phân huỷ. Vì bề mặt điện cực rất nhỏ nên mật độ dòng trên điện cực lớn

- Cùng với việc tăng điện thế giữa hai cực, cường độ dòng chạy qua dung dịch và mật độ dòng trên điện cực nhỏ tăng lên. Khi đó ion bị khử ở sát với bề mặt cực nhỏ tăng lên làm giảm nồng độ của ion bị khử ở đó xuống. Tiếp tục tăng điện thế ở hai cực lên thì sự tăng mật độ dòng trên điện cực nhỏ sẽ dẫn tới một thời điểm nào đó tất cả các ion được chuyển đến catốt đều bị phóng điện. Sự bổ sung các ion từ dung dịch cho lớp sát điện cực xảy ra chậm hơn quá trình phóng điện trên bề mặt điện cực. Khi đó, sự tăng tiếp hiệu điện thế giữa hai cực sẽ không gây ra được sự tăng đáng kể cường độ dòng điện chạy qua dung dịch

- Khi cường độ dòng điện trở nên không đổi nghĩa là khi tất cả các ion của chất phân tích được đưa đến lớp sát cực bằng sự khuếch tán đều bị phóng điện hết được gọi là dòng giới hạn hay dòng khuếch tán. Dòng khuếch tán tỷ lệ thuận với nồng độ ion cần xác định trong dung dịch

3. *Phương trình Incôvich*

- Sự phụ thuộc của cường độ dòng khuếch tán vào nồng độ ion trong dung dịch được biểu diễn bằng phương trình Incôvich:

$$I = 605.n.D^{\frac{1}{2}}.m^{\frac{2}{3}}.t^{\frac{1}{6}}.C$$

Trong đó:

I- Cường độ dòng điện (μA)

n- Số electron mà ion nhận khi nó bị khử

D- Hệ số khuếch tán của ion (cm^2sec^{-1})

m- Khối lượng thuỷ ngân chảy ra khỏi mao quản trong 1 giây (mg)

t- Chu kỳ rơi giọt thuỷ ngân (sec)

C- Nồng độ ion cần xác định (mol/lit)

- Nếu tiến hành phân tích cực phổ một loại ion nào đó thì n và D là những đại lượng không đổi. Trong trường hợp ta làm việc với cùng một mao quản và một tốc độ chảy của thuỷ ngân thì tích $m^{\frac{2}{3}}.t^{\frac{1}{6}}$ cũng là một đại lượng không đổi. Khi đó:

$$I = K.C$$

4. *Phạm vi ứng dụng của phương pháp*

- Dùng phương pháp phân tích cực phổ có thể xác định được các chất vô cơ cũng như hữu cơ nếu chúng có thể bị khử hay bị oxy hoá trên bề mặt các cực khi có dòng điện một chiều đi qua. Do đó, phương pháp cực phổ được ứng dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm hoá phân tích của các cơ sở nghiên cứu khoa học và các nhà máy

- Đến nay, có nhiều phương pháp phân tích cực phổ hiện đại xác định được những lượng rất nhỏ tới $10^{-9} - 10^{-10}$ như cực phổ sóng máy, cực phổ xung vi phân, cực phổ von ampe hoà tan, cực phổ xúc tác,...

5. Quy trình phân tích của phương pháp phân tích cực phổ

Để phân tích một chất nào đó bằng phương pháp cực phổ, cần tiến hành các bước sau:

- Chuyển chất cần phân tích vào dung dịch: Lựa chọn phương pháp hoá mẫu và dung môi thích hợp để chuyển chất cần xác định thành dạng hoà tan trong dung môi
- Tạo ra môi trường cần thiết và tách các chất gây cản trở sự xác định cực phổ. Các chất có thể khử gần với thế khử của nguyên tố cần xác định hoặc có thế thấp hơn oxy hoà tan trong dung dịch đều ngăn cản việc phân tích. Để tách các chất ngăn cản sử dụng các phản ứng tạo kết tủa, tạo phức, hoặc tách bằng sắc ký,... Để tách oxy hoà tan người ta xục khí H_2 hoặc N_2 qua dung dịch sẽ đuổi được O_2
- Chọn chất làm nền cho cực phổ bằng thực nghiệm
- Cho dung dịch chuẩn bị phân tích vào bình điện phân, Đóng mạch dòng điện một chiều và tăng thế giữa hai cực lên một cách từ từ. Ghi sự biến thiên của dòng phụ thuộc vào điện thế rồi dựa vào các dữ liệu thu được để vẽ đường cực phổ

IV. Phương pháp chuẩn Ampe

1. Nguyên tắc của phương pháp

- Bản chất của phương pháp chuẩn Ampe giống như phương pháp cực phổ. Dung dịch nghiên cứu vào bình điện phân có điện cực giọt thuỷ ngân và anốt thuỷ ngân có bề mặt lớn. Giữa hai cực được thiết lập một điện áp không đổi cần thiết cho sự khử trên catốt một ion kim loại. Tiến hành chuẩn độ và ghi số chỉ của điện kế.

- Trong khi định phân, nồng độ ion tự do, sản phẩm tạo thành qua phản ứng định phân tăng dần ở trước điểm tương đương, sau điểm tương đương nồng độ ion tự do nói chung ít thay đổi

- Trên cơ sở những kết quả của việc chuẩn độ, vẽ đường chuẩn độ ampe với trục hoành biểu diễn thể tích dung dịch chuẩn (ml), trục tung ghi số chỉ của điện kế tương ứng. Dựa vào đồ thị đường chuẩn độ xác định điểm tương đương của quá trình định phân.

2. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn Ampe

Trong phương pháp chuẩn ampe, người ta hay dùng các phản ứng tạo kết tủa, phản ứng oxy hoá khử và phản ứng tạo phức làm phản ứng định phân. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe cũng phải đáp ứng các yêu cầu: phản ứng phải xảy ra hoàn toàn, vận tốc phản ứng phải đủ lớn,... như đối với các phương pháp phân tích thể tích khác.

- Phản ứng tạo kết tủa: Trong phương pháp này, phản ứng tạo kết tủa thường được dùng trong trường hợp tạo kết tủa với các thuốc thử hữu cơ như: 8-oxyquinolin, cupheron, dimetyl glyoxin,... theo dòng khử của các cation kim loại hoặc theo dòng khử của các chất hữu cơ. Trong trường hợp, dung dịch có hai ion có khả năng tạo hợp chất khó tan với chất định phân mà nếu tích số hoà tan của chúng đủ khác nhau, tính chất điện hoá của chúng cho phép thu được các đường định phân có hai điểm uốn thì ta có thể chuẩn độ ampe mà không cần tách chúng ra khỏi nhau như phương pháp kết tủa thông thường

- Phản ứng oxy hoá- khử : Phản ứng oxy hoá- khử được dùng trong phương pháp chuẩn độ ampe khi người ta có thể dùng các chất oxy hoá như : $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2 ,... làm chất chuẩn để xác định các chất khử. Hoặc người ta cũng dùng các chất khử như $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ để làm dung dịch chuẩn xác định các chất oxy hoá. Nếu trong dung dịch có hai chất khử hoặc hai chất oxy hoá có thể oxy hoá khử đủ khác nhau, ta có thể xác định chúng trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe mà không cần tách chúng ra khỏi nhau

- Phản ứng tạo phức: Người ta dùng phản ứng tạo complexonat kim loại bằng tyldiamintetraaxetic (EDTA) để chuẩn ampe các ion kim loại khác nhau như: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ,... là những ion có khả năng khử điện hoá trong điều kiện phân tích. Khi thay đổi pH trong dung dịch, nhờ phản ứng tạo complexonat chuẩn độ

ampe có thể xác định từng ion trong dung dịch mà không cần phản tách chúng ra khỏi nhau

3. Phạm vi ứng dụng của phương pháp chuẩn Ampe

- Dùng phương pháp chuẩn độ Ampe có thể xác định được nhiều cation, anion và cả các chất hữu cơ. Phương pháp này còn xác định được cả các chất không bị khử và không bị oxy hoá trên điện cực chỉ thị. Trong trường hợp đó, người ta dùng chất để chuẩn độ là những chất bị oxy hoá hoặc chất bị khử

- Phương pháp này được ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn phân tích. Nó được dùng để xác định những chất có nồng độ 10^{-3} - 10^{-4} mol/lit và chuẩn độ được cả các dung dịch có màu hoặc bị đục

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG V

1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp điện phân?
2. Cho biết các quá trình hoá học xảy ra khi điện phân? Phân tích ví dụ điện phân dung dịch nước CuSO_4 ?
3. So sánh phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào và phương pháp nội điện phân?
4. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ điện thế? Nêu cách xác định điểm tương đương trong chuẩn độ điện thế?
5. Trình bày các phản ứng và các trường hợp ứng dụng phương pháp chuẩn độ điện thế?
6. Cho biết phương trình Incônwich và nguyên tắc chung của phương pháp phân tích cực phổ?
7. Trình bày các bước cơ bản để phân tích mẫu theo phương pháp phân tích cực phổ và phạm vi ứng dụng của phương pháp?
8. Trình bày nguyên tắc và phạm vi ứng dụng của phương pháp chuẩn ampe? Cho biết một số phản ứng định phân thường sử dụng trong phương pháp chuẩn ampe?

CHƯƠNG VI

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ NGHIỆM

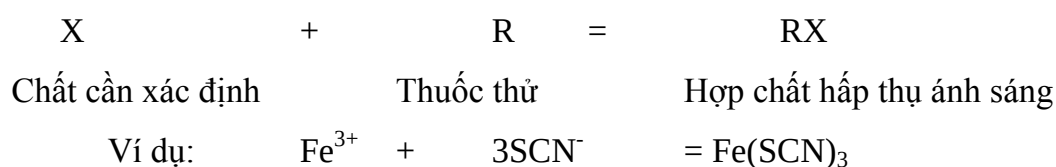
I. Phương pháp phân tích trắc quang

1. Nguyên tắc của phương pháp

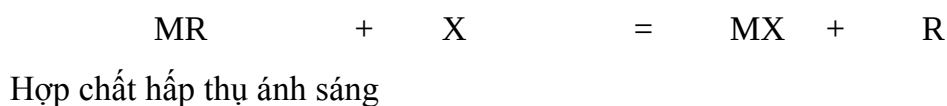
- Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang là muốn xác định một số cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của hợp chất. Từ đó suy ra hàm lượng của chất cần xác định X.

- Để định lượng các cấu tử vô cơ thường dùng các phản ứng sau:

+ Phản ứng trực tiếp:



+ Phản ứng gián tiếp:



+ Phản ứng tạo kết tủa:



Tách và hoà tan kết tủa RX rồi định lượng bằng phương pháp trắc quang

- Định lượng các chất hữu cơ, người ta thường dựa trên các phản ứng tổng hợp chất màu

- Ngoài ra, trong phương pháp phân tích trắc quang người ta còn dùng các phản ứng oxy hoá khử, phản ứng xúc tác,....

2. Định luật Lambert – Beer

- Khi chiếu một chùm sáng qua dung dịch chất hấp thụ ánh sáng thì chất đó chỉ hấp thụ một số tia nhất định tùy thuộc vào cấu trúc và tính chất của chúng. Giữa màu sắc của chất và dải ánh sáng hấp thụ của nó có mối quan hệ phụ nhau. Tổ hợp hai màu bù nhau đó tạo nên màu gần trắng. Bảng 6.1 cho biết bước sóng của một số dải màu và màu phụ với nó

Bước sóng $\lambda(nm)$	Màu	Màu phụ
400 - 450	Tím	Xanh lá cây-Vàng(Xanh lá mạ)
450- 480	Xanh	Vàng

480-490	Xanh lục	Da cam
490-500	Chàm	Đỏ
500-560	Xanh lá cây	Đỏ tía
560- 575	Xanh lá mạ	Tím
575- 590	Vàng	Xanh
590- 625	Da cam	Xanh lục
625- 750	Đỏ	Chàm

Bảng 6.1. Bước sóng và dải màu tương ứng

- Khi chiếu một chùm ánh sáng đơn sắc có cường độ I_0 qua một dung dịch có bề dày là b (cm), nồng độ là C (mol/lit) thì sau khi ra khỏi dung dịch nó bị hấp thụ mất một phần nên cường độ của chùm ánh sáng đi ra là I_t ($I_t < I_0$) theo định luật Lambert- Beer sau:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon b C$$

Trong đó: A - gọi là mật độ quang

ε - hệ số hấp thụ, đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ và bước sóng của ánh sáng tới

- Đối với cùng một chất hấp thụ, ε không thay đổi và đo cùng một loại cuvet có $b = \text{const}$ thì biểu thức của định luật Lambert- Beer trở thành:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = KC, \text{ trong đó } K = \varepsilon b = \text{const}$$

Khi đó, mật độ truyền quang A phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ dung dịch C

3. Các phương pháp xác định

Như vậy, trong trường hợp cùng một chất xác định và cùng một loại cuvet thì mật độ quang A phụ thuộc vào C theo quan hệ tuyến tính bằng hệ thức: $A = K.C$ nên có thể xác định được nồng độ C của dung dịch chất cần xác định theo các phương pháp sau:

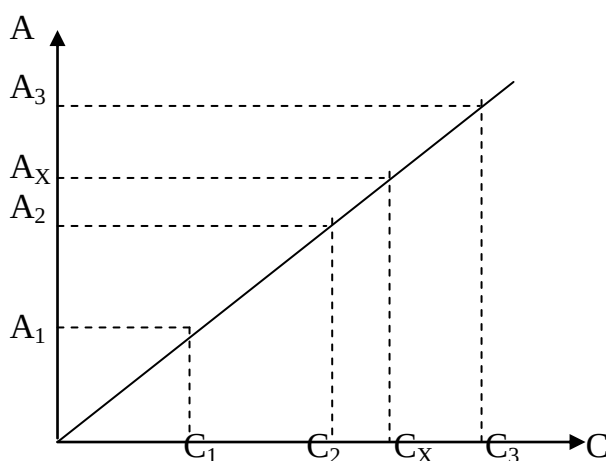
a. Phương pháp đồ thị chuẩn

- Chuẩn bị một loạt các dung dịch mẫu của chất cần định lượng có nồng độ biết trước $C_1, C_2, C_3, \dots$ mol/lit

- Đo mật độ quang A tương ứng của các dung dịch mẫu đó, chẳng hạn lần lượt là $A_1, A_2, A_3, \dots$

- Vẽ đồ thị chuẩn A- C tương ứng với trục tung biểu diễn nồng độ các dung dịch mẫu, trục hoành là các giá trị mật độ quang đo được tương ứng. Đồ thị đường chuẩn là một đường thẳng

- Đo mật độ quang của dung dịch xác định nồng độ, giá trị đo được chẳng hạn là A_X
- Từ giá trị A_X trên trục tung, kẻ đường thẳng song song với trục hoành, cắt đồ thị đường chuẩn tại một điểm xác định. Từ điểm đó hạ đường thẳng vuông góc với trục hoành, cắt trục hoành tại giao điểm C_X . C_X là giá trị nồng độ của dung dịch cần xác định



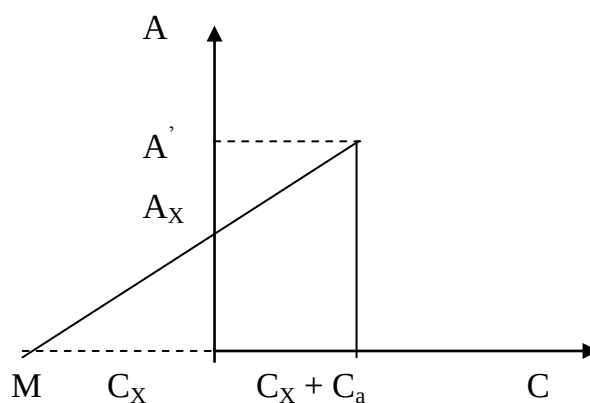
Hình 6.1. Đồ thị chuẩn

b. Phương pháp thêm

- Đối với dung dịch có nồng độ chất cần xác định khá lớn hoặc khi trong dung dịch có các yếu tố ảnh hưởng đến mật độ quang, ta có thể sử dụng phương pháp thêm để xác định nồng độ của dung dịch đó

- Với dung dịch cần xác định có nồng độ C_X chưa biết, ta đo mật độ quang của dung dịch đó, chẳng hạn kết quả thu được là A_X

- Thêm lượng nhỏ chất cần xác định có nồng độ C_a đã biết vào dung dịch cần xác định rồi tiến hành đo mật độ quang của dung dịch nồng độ $C_X + C_a$, giá trị đo được là A'



Hình 6.2. Đồ thị theo phương pháp thêm

- Khi đó, nồng độ C_x được xác định theo đồ thị phương pháp thêm (Hình 6.2) hoặc theo hệ thức sau:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_a}{A' - A_x}$$

c. Phương pháp vi sai

- Để xác định một chất bằng phương pháp trắc quang thì điều kiện đầu tiên là sự hấp thụ ánh sáng phải tuân theo định luật Lambert- Beer, nghĩa là ta chỉ xác định được các chất có nồng độ nằm trong khoảng mà có quan hệ tuyến tính với mật độ quang. Để mở rộng khoảng nồng độ có thể xác định được bằng phương pháp trắc quang người ta thường dùng phương pháp vi sai

- Nội dung của phương pháp đo quang vi sai như sau:

+ Chuẩn bị dung dịch chất cần xác định có nồng độ C_1 lớn. Đo mật độ quang của dung dịch này thu được A_1

+ Chuẩn bị dung dịch có nồng độ C_2 ($C_2 > C_1$), đo mật độ quang của dung dịch là A_2

+ Dùng dung dịch 1 làm dung dịch so sánh để đo mật độ quang của dung dịch 2 thì giá trị mật độ quang thu được là $A_{td} = A_2 - A_1$

+ Tương tự nếu dung dịch phân tích có nồng độ $C_x > C_1$, đo quang của dung dịch này với dung dịch 1 là dung dịch so sánh thì ta thu được $A_{xtd} = A_x - A_1$

Theo định luật Lambert- Beer ta có:

$$A_{td} = A_2 - A_1 = \epsilon b C_2 - \epsilon b C_1 = \epsilon b (C_2 - C_1)$$

$$A_{xtd} = A_x - A_1 = \epsilon b C_x - \epsilon b C_1 = \epsilon b (C_x - C_1)$$

Từ đó rút ra:

$$\frac{A_{td}}{A_{xtd}} = \frac{C_2 - C_1}{C_x - C_1}$$

$$C_x = \frac{A_{td}(C_2 - C_1)}{A_{td}} + C_1$$

II. Phương pháp phổ huỳnh quang

1. Nguyên tắc của phương pháp

- Phương pháp phổ huỳnh quang là phương pháp kích hoạt các phân tử chất cần phân tích để tạo ra phân tử có phổ phát xạ, cung cấp các thông tin cho phép phân tích định tính

và định lượng. Tác nhân kích thích trong phương pháp phổ huỳnh quang thường dùng là các bức xạ điện từ

- Để thực hiện phân tích một chất nào đó người ta thường dùng máy đo huỳnh quang hoặc quang phổ kế huỳnh quang. Chất cần phân tích được kích thích bằng bức xạ điện từ thích hợp từ ngoài vào, các chất này sẽ hấp thụ bức xạ và chuyển sang trạng thái kích thích có mức năng lượng cao hơn. Tại mức năng lượng đó, nó không bền vững và có thể giải phóng năng lượng dư bằng cách phát ra bức xạ có tần số phát ra tương ứng với hiệu năng lượng giữa các mức.

- Nếu chiếu vào mẫu chất cần phân tích một bức xạ đơn sắc có năng lượng tương ứng với hiệu năng lượng cần thiết cho quá trình hấp thụ thì cường độ bức xạ tới I_0 sẽ bị hấp thụ và cường độ bức xạ truyền qua I_{sx} nhỏ hơn cường độ bức xạ tới I_0 . Trong điều kiện nhất định, cường độ bức xạ huỳnh quang sẽ tỷ lệ với cường độ bức xạ hấp thụ và tỷ lệ với nồng độ của chất cần phân tích nên có thể xác định được nồng độ của chất cần phân tích dựa vào cường độ bức xạ huỳnh quang

2. Phân tích huỳnh quang định tính

Phương pháp huỳnh quang được ứng dụng để phân tích định tính một số chất vô cơ và hữu cơ dựa trên các nguyên tắc sau:

- Nhiều hợp chất hữu cơ khi bị kích thích bởi các bức xạ thích hợp sẽ phát huỳnh quang với ánh sáng có màu đặc trưng. Chẳng hạn, dầu vazolin phát huỳnh quang có màu tím sáng, parafin phát huỳnh quang có màu xanh sáng, dầu thông phát huỳnh quang màu xanh lá cây xẫm,...

- Một số muối vô cơ như các muối của nguyên tố đất hiếm, chẳng hạn như Samari, Europi, Terbi,...có tính chất phát quang mạnh khi chiếu bức xạ điện từ thích hợp

- Ngoài hiện tượng tự phát quang như các hợp chất hữu cơ và các muối đất hiếm, trong phân tích định tính bằng phương pháp huỳnh quang, người ta còn tạo ra các hợp chất phát quang giữa ion vô cơ và thuốc thử hữu cơ thích hợp dựa trên khả năng sau:

- + Chuyển nguyên tố cần xác định thành hợp chất huỳnh quang bằng thuốc thử. Với điều kiện thuốc thử dư không phát huỳnh quang hoặc phát huỳnh quang rất yếu

- + Chuyển nguyên tố cần xác định thành hợp chất huỳnh quang. Trong đó, khả năng phát huỳnh quang của phức tạo thành khác hẳn khả năng phát huỳnh quang của thuốc thử

3. Phân tích huỳnh quang định lượng

Phân tích huỳnh quang định lượng dựa vào sự phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ phát xạ huỳnh quang với nồng độ của chất cần phân tích. Để định lượng các chất bằng phương pháp huỳnh quang người ta cũng sử dụng các phương pháp đường chuẩn, phương pháp thêm, ... tương tự với phương pháp trắc quang

4. *Ứng dụng của phương pháp*

Phương pháp huỳnh quang được áp dụng trong cả phân tích định tính và định lượng:

- Trong phân tích định tính: Phương pháp huỳnh quang cho phép phát hiện những chất ở nồng độ thấp và trong nhiều trường hợp có khả năng phân loại đặc chủng. Chẳng hạn, trong công nghệ giấy, để đánh giá chất lượng xelluloza; trong công nghiệp thủy tinh, dùng để phân loại và định mức thủy tinh; phân loại kim cương, đá quý trong công nghiệp chế biến đá quý;...
- Trong phân tích định lượng, phân tích huỳnh quang là một phương pháp có độ nhạy cao, thích hợp cho việc xác định các tạp chất vi lượng ở nồng độ $10^{-5} - 10^{-6}\%$
- Phương pháp huỳnh quang cũng được ứng dụng có hiệu quả trong việc phân tích các hợp chất hữu cơ như benzen, naphtalen và các chất có hoạt tính sinh học như vitamin, kháng sinh, hormon, các sắc tố,...
- Phương pháp huỳnh quang khá đơn giản, rẻ tiền có thể áp dụng tốt đối với các ngành sản xuất, đối tượng sinh học và môi trường,...

III. Phương pháp quang phổ phát xạ

1. *Đặc điểm của phương pháp*

- Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử dựa vào việc đo bước sóng, cường độ và các đặc trưng của các bức xạ điện từ do các nguyên tử hoặc ion ở trạng thái hơi phát ra. Việc phát ra các bức xạ điện từ trong miền ánh sáng quang học của các nguyên tử là do sự thay đổi trạng thái năng lượng của nguyên tử. Trong điều kiện bình thường các nguyên tử ở trạng thái năng lượng cơ bản, khi cấp năng lượng cho nguyên tử thì chúng sẽ chuyển sang trạng thái có mức năng lượng cao hơn gọi là trạng thái kích thích và ngay lập tức chúng chuyển về trạng thái có mức năng lượng thấp bền vững hơn, đồng thời phát ra bức xạ điện từ dưới dạng các vạch quang phổ
- Vì vậy, để phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ một mẫu chất nào đó thì cần phải làm các bước sau:

- + Trước hết phải dùng một nguồn năng lượng để biến mẫu thành hơi rồi chuyển nguyên tố cần xác định thành nguyên tử. Giai đoạn này còn gọi là giai đoạn nguyên tử hoá
- + Tiếp tục dùng năng lượng để kích thích nguyên tử chuyển lên trạng thái kích thích. Ở trạng thái kích thích, nguyên tử chỉ tồn tại trong khoảng thời gian rất ngắn cỡ 10^{-8} giây, rồi ngay lập tức nó chuyển về trạng thái cơ bản có mức năng lượng thấp hơn và giải phóng ra những bức xạ
- + Dùng hệ thống phân li quang học để tách chùm bức xạ đó thành các tia đơn sắc. Ứng với mỗi tia đơn sắc tạo ra một vạch phổ gọi là phổ phát xạ
- + Dựa vào vị trí của vạch phổ có thể phân tích xác định được các nguyên tố có trong mẫu. Nếu đo cường độ vạch phổ thì ta có thể xác định được lượng được các nguyên tố đó
 - Như vậy, năng lượng kích thích quyết định sự xuất hiện vạch quang phổ; cường độ vạch quang phổ là do nồng độ nguyên tử của nguyên tố khảo sát

2. Phương pháp quang phổ định tính

- Cơ sở của phương pháp quang phổ định tính là mỗi nguyên tố hoá học có một hệ thống năng lượng nguyên tử riêng nên mỗi nguyên tố hoá học có hệ thống vạch quang phổ đặc trưng về độ dài sóng và cường độ vạch quang phổ. Tuy nhiên, số vạch quang phổ của một nguyên tố thường rất lớn nên trong phân tích định tính người ta chỉ cần khảo sát sự có mặt hay vắng mặt của các vạch quang phổ cuối cùng hay vạch quang phổ phân tích. Vạch quang phổ cuối cùng xuất hiện khi giảm dần nồng độ của cấu tử cần xác định trong mẫu phân tích đến giá trị khá bé. Khi đó, số vạch phổ sẽ dần biến mất và chỉ còn lại vài vạch. Các vạch cuối cùng của từng nguyên tố đã được nghiên cứu khá kỹ lưỡng về độ dài sóng, các đặc trưng cường độ của chúng và được ghi trong các bảng, các atlas vạch quang phổ
 - Phân tích định tính bằng quang phổ phát xạ có thể tiến hành theo phương pháp nhìn trực tiếp phổ bằng mắt. Phương pháp này ít dùng, thường chỉ sử dụng đối với những nguyên tố có ít vạch phổ và các vạch phổ nằm trong vùng khả kiến. Khi đó, các vạch phổ hiện lên trên màn chắn và có thể quan sát trực tiếp bằng mắt hoặc bằng kính lúp
 - Phương pháp dùng Atlas hay dùng nhất. Để tiết kiệm thời gian và mẫu chuẩn, người ta đã in sẵn các vạch phổ đặc trưng của các nguyên tố lên những tấm bìa cứng cùng với các vạch phổ của sắt làm vạch chuẩn. Những tấm bìa đó gọi là các Atlas. Khi cần định tính một mẫu nào đó, người ta chụp phổ của mẫu cùng với vạch phổ của sắt lên cùng một kính ảnh, sau khi chế hoá kính ảnh và để khô, dùng máy chiếu để chiếu phổ chụp được

lên atlas rồi so sánh các vạch phổ của mẫu phân tích với các vạch phổ của atlas của các nguyên tố để tìm các nguyên tố có trong mẫu

- Ngoài ra, phương pháp dùng nguyên tố so sánh cũng có thể được sử dụng. Chẳng hạn, muốn phát hiện Cu trong mẫu phân tích, ta trộn nguyên tố Cu với bột than rồi chụp phổ của nó cùng với phổ của mẫu phân tích trên cùng một kính ảnh trong cùng một điều kiện. Sau khi chế hoá kính ảnh, ta so sánh hai phổ với nhau trên máy chiếu xem mẫu phân tích có các vạch đặc trưng trùng với những vạch có trong mẫu có Cu sẽ biết được trong mẫu phân tích có Cu hay không

3. *Phương pháp quang phổ định lượng*

- Phương trình Lomakin biểu diễn sự phụ thuộc giữa cường độ vạch phổ I và nồng độ C của chất nghiên cứu như sau:

$$I = a.C^b$$

Trong đó:

a, b - các hằng số phụ thuộc vào điều kiện kích thích, trạng thái vật lý của mẫu nghiên cứu, điều kiện ghi phổ

C- nồng độ của chất nghiên cứu trong mẫu

I- Cường độ vạch phổ

- Việc phân tích dựa vào cường độ tuyệt đối I của vạch phổ để xác định nồng độ thường không đủ chính xác. Để hạn chế các ảnh hưởng gây nên sai số, người ta không đo cường độ của một vạch phổ riêng biệt xác định tỷ lệ cường độ của hai vạch phổ của nguyên tố khác nhau, một là vạch của nguyên tố nghiên cứu, một là vạch của một nguyên tố khác có trong mẫu gọi đó là cặp vạch phân tích.

- Cường độ của vạch nghiên cứu là I_{nc} , cường độ vạch so sánh là I_{ss} . ứng dụng phương trình Lomakin cho cường độ I_{nc} và I_{ss} của vạch phổ nghiên cứu và vạch phổ so sánh ta có:

$$I_{nc} = a'.C_{nc}^b$$

$$I_{ss} = a''.C_{ss}^{b'}$$

$$\text{Và tỉ số : } \frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \frac{a'.C_{nc}^b}{a''.C_{ss}^{b'}} = a.C_{nc}^b$$

Như vậy, cường độ các vạch nghiên cứu và vạch so sánh phụ thuộc nồng độ C_{nc} trong mẫu nghiên cứu. Vạch so sánh thường được chọn thoả mãn các điều kiện sau:

$$\lambda_{nc} - \lambda_{ss} \leq 10nm$$

$$0.10 \leq \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \leq 10$$

- Việc ước lượng các vạch phổ trong phân tích định lượng có thể tiến hành bằng mắt, bằng cách chụp ảnh hoặc bằng phương pháp quang điện

4. *Ứng dụng của phương pháp quang phổ phát xạ*

- Phương pháp phân tích quang phổ phát xạ được ứng dụng rộng rãi và phát huy tác dụng mạnh mẽ trong phân tích nguồn nước, phân tích nước công nghiệp, phân tích đối tượng thuộc môi trường, trong sinh học, y học,...

- Ngoài ra, phân tích quang phổ cũng có nhiều ứng dụng trong các hoạt động khoa học kỹ thuật, đặc biệt là trong sản xuất luyện kim để kiểm tra nguyên liệu, bán thành phẩm và thành phẩm

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG VI

1. Nêu định luật Lambert-Beer ứng dụng trong phương pháp trắc quang?
2. Trình bày nguyên tắc của phương pháp phân tích trắc quang? Cho biết các phương pháp phân tích xác định nồng độ bằng phương pháp trắc quang?
3. Trình bày phương pháp đồ thị chuẩn để xác định nồng độ cấu tử cần phân tích trong mẫu theo phương pháp trắc quang?
4. Trình bày nguyên tắc của phương pháp phổ huỳnh quang? Cho biết ứng dụng của phương pháp phổ huỳnh quang?
5. Trình bày phương pháp phân tích huỳnh quang định tính và phân tích huỳnh quang định lượng?
6. Nêu các đặc điểm của phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử?
7. Trình bày phương pháp phân tích quang phổ định tính?
8. Cho biết cơ sở của phương pháp quang phổ định lượng và phạm vi ứng dụng của phương pháp

CHƯƠNG VII PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

I. Nguyên tắc của phương pháp sắc ký

Sắc ký là phương pháp tách, phân ly, phân tích các chất dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất giữa hai pha động (pha di chuyển theo chiều dài cột) và pha tĩnh (pha đứng yên). Khi tiếp xúc với pha tĩnh, các cấu tử trong hỗn hợp sẽ phân bố giữa pha động và pha tĩnh tương ứng với tính chất của chúng (tính chất hấp phụ, tính chất hoà tan,...).

Trong các hệ thống sắc ký, các phân tử của pha động chuyển động dọc theo hệ sắc ký. Các chất khác nhau sẽ có ái lực khác nhau giữa pha động và pha tĩnh. Trong quá trình pha động chuyển động dọc theo hệ sắc ký hết lớp pha tĩnh này đến lớp pha tĩnh khác, sẽ lặp đi lặp lại quá trình hấp phụ- phản hấp phụ của các chất trong pha tĩnh. Hệ quả là các chất có ái lực lớn với pha tĩnh sẽ chuyển động chậm hơn qua hệ thống sắc ký so với các chất tương tác yếu hơn với pha này. Đó là nguyên tắc chủ yếu của quá trình tách sắc ký.

Trong điều kiện nhiệt độ không đổi, định luật mô tả sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ lên pha tĩnh với nồng độ của dung dịch theo định luật hấp phụ đơn phân tử Langmuir sau:

$$n = n_{\infty} \cdot \frac{bC}{1 + bC} \quad (7.1)$$

Trong đó:

n - lượng chất hấp phụ lên pha tĩnh lúc đạt cân bằng

n_{∞} - lượng cực đại của chất có thể bị hấp phụ lên một chất hấp phụ nào đó

b - là hằng số

C - là nồng độ của chất bị hấp phụ

Trong miền nồng độ đủ bé thì hiện tượng hấp phụ có thể trở nên tuyến tính. Vì khi C đủ bé $bC \ll 1$ thì $1+bC \approx 1$. Khi đó, phương trình Langmuir trở thành:

$$n = n_{\infty}bC = KC \quad (7.2)$$

(7.2) là phương trình hấp phụ tuyến tính hay còn gọi là phương trình Henry. Miền nồng độ của chất hấp phụ tuân theo định luật hấp phụ tuyến tính còn được gọi là miền Henry

II. Phân loại các phương pháp sắc ký

Trong phương pháp sắc ký pha động là các lưu thể ở trạng thái khí hay lỏng, còn pha tĩnh có thể ở trạng thái lỏng hoặc rắn. Dựa vào trạng thái tập hợp của pha động, người ta chia sắc ký thành hai nhóm: sắc ký khí và sắc ký lỏng. Dựa vào cơ chế trao đổi của các chất giữa hai pha động và pha tĩnh người ta lại chia sắc ký thành các nhóm nhỏ sau:

Bảng 7.1. Các dạng sắc ký cơ bản

Dạng sắc ký	Pha động	Pha tĩnh	Cách bố trí pha tĩnh	Cơ chế trao đổi chất
<i>Khí</i> Hấp phụ	Khí	Rắn	Cột	Hấp phụ
Khí- Lỏng	Khí	Lỏng	Cột	Phân bố
<i>Lỏng</i> Lỏng- Rắn	Lỏng	Rắn	Cột	Hấp phụ
Lỏng- Lỏng	Lỏng	Lỏng	Cột	Phân bố
Lỏng- Nhựa trao đổi	Lỏng	Rắn	Cột	Trao đổi ion
Lớp mỏng	Lỏng	Rắn	Lớp mỏng	Hấp phụ
	Lỏng	Lỏng	Lớp mỏng	Phân bố
Giấy	Lỏng	Lỏng	Giấy sắc ký	Phân bố
Rây(sắc ký gel)	Lỏng	Lỏng	Cột	Theo kích thước phân tử

III. Cách tiến hành phân tích sắc ký

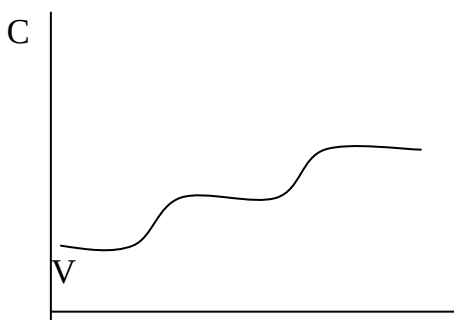
Tuỳ thuộc chế độ đưa mẫu vào hệ thống sắc ký và các thao tác tiến hành sắc ký, người ta chia cách tiến hành sắc ký thành ba loại phương pháp sau:

1. Phương pháp tiền lưu

- Cho hỗn hợp, thí dụ hai chất A, B liên tục chảy qua cột có nạp sẵn chất hấp phụ. Người ta xác định nồng độ các cấu tử trong dung dịch chảy ra khỏi cột và xây dựng đồ thị theo hệ toạ độ: nồng độ cấu tử- thể tích dung dịch chảy qua cột. Đồ thị này được gọi là sắc ký đồ hay đường cong thoát

- Do các cấu tử bị hấp phụ lên cột nên lúc đầu từ cột chỉ chảy ra dung môi. Sau đó, dung dịch thoát sẽ có cấu tử bị hấp phụ yếu hơn trên cột, thí dụ cấu tử A. Sau đó, đến

phần dung dịch chứa hỗn hợp A+B. Đường cong thoát theo phương pháp tiền lưu biểu diễn trên hình 7.1

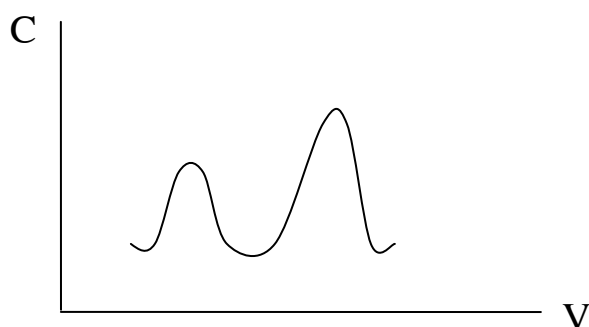


Hình 7.1. Đường cong thoát của phương pháp tiền lưu

- Phương pháp tiền lưu chỉ thu được phần dung dịch thoát có cấu tử A tinh khiết lúc đầu. Sau đó là hỗn hợp cấu tử A+B. Phương pháp này không cho phép tách hoàn toàn các cấu tử ra khỏi nhau nên thực tế ít được dùng vào mục đích phân tách các chất trong hỗn hợp

2. *Phương pháp rửa giải*

- Đầu tiên cho vào v ml dung dịch chứa hỗn hợp các cấu tử (thí dụ hỗn hợp hai cấu tử A và B, trong đó A có ái lực với cột nhỏ hơn B) chạy qua cột. Các cấu tử A, B chứa trong v ml trước hết sẽ bị giữ lại ở phần trên của cột. Sau đó, cho dung dịch rửa (thường là các dung môi hoà tan các cấu tử) chảy qua cột. Lúc đó các cấu tử bị giữ lại ở phần trên của cột sẽ bị dung môi “rửa” và đưa dần xuống phía dưới. Cấu tử A có ái lực với cột nhỏ hơn B nên chuyển động xuống phía dưới nhanh hơn B. Nếu cột đủ dài và chế độ chảy của dung dịch rửa thích hợp thì sau một thời gian cho chảy dung dịch rửa, các cấu tử sẽ tách ra thành từng vùng. Các vùng này sẽ tuần tự thoát ra khỏi cột, mỗi vùng lại được cách nhau bằng một phần dung môi. Hình 7.2 là đường cong thoát của quá trình rửa giải



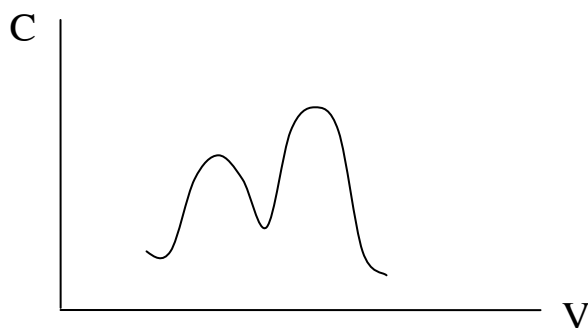
Hình 7.2. Đường cong thoát của phương pháp rửa giải

- Phương pháp rửa giải hay dùng với những dung dịch chứa một cấu tử có ái lực với cột nhưng phải nhỏ hơn ái lực của các cấu tử cần tách với cột

3. *Phương pháp rửa đẩy*

- Ban đầu, đưa mẫu lên cột. Sau đó, cho một dung dịch rửa chứa chất có ái lực với pha tĩnh lớn hơn các cấu tử cần tách. Các cấu tử cần tách sẽ bị dịch chuyển dần xuống phía dưới khi ta tiến hành quá trình rửa cột và tuần tự thoát ra khỏi cột. Cấu tử thoát ra khỏi cột đầu tiên là cấu tử có tương tác với pha tĩnh yếu nhất, sau đó dần dần đến các cấu tử có ái lực với cột mạnh dần. Đường cong thoát của quá trình rửa đẩy biểu diễn trên hình 7.3.

- Khác với phương pháp rửa giải, trong phương pháp rửa đẩy nồng độ các cấu tử không giảm qua quá trình sắc ký. Nhưng phương pháp rửa đẩy rất khó phân biệt các phần riêng của các cấu tử trong dung dịch thoát



Hình 7.3. Đường cong thoát của phương pháp rửa

IV. Một số loại sắc ký

1. *Sắc ký lỏng dạng cột*

- Trong phương pháp sắc ký lỏng dạng cột cổ điển, cột sắc ký thường là các ống thủy tinh đường kính $d = 0.5-5$ cm và có độ dài $l = 20-100$ cm. Trên cột nạp đầy chất hấp phụ và pha động. Pha động chuyển động dưới tác dụng của trọng lực. Mẫu phân tích được đưa vào ở phần trên của cột. Trong phương pháp rửa giải hoặc rửa đẩy, quá trình cho dung dịch rửa chảy qua cột sẽ xảy ra hiện tượng phân ly, tách các cấu tử. Thu dung dịch thoát chảy ra khỏi cột trong từng khoảng thời gian xác định, tiến hành phân tích nồng độ các cấu tử bằng phương pháp thích hợp và xây dựng đồ thị trên hệ tọa độ giữa nồng độ cấu tử nghiên cứu C và thể tích của dung dịch thoát V

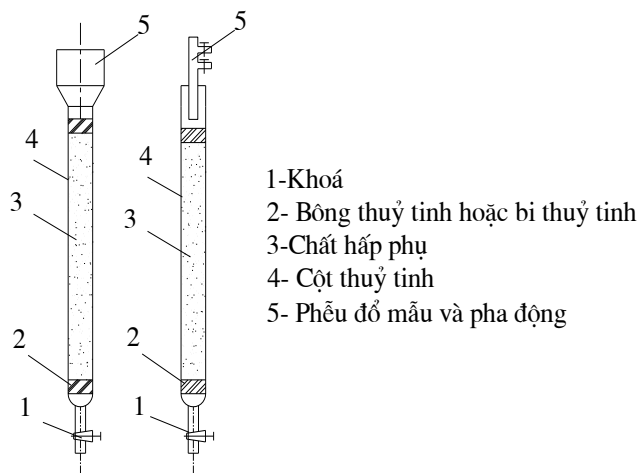
- Ngày nay, có nhiều sự cải tiến về thiết bị, cách nạp mẫu, chất hấp phụ.... người ta đã nhận được kết quả phân tích có độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn và được gọi là phương pháp sắc ký lỏng có hiệu quả cao. Trong phương pháp này, cột sắc ký thường được chế tạo bằng thép không gỉ có đường kính trong 2-6 mm và dài 10-25cm, mặt trong của cột được đánh bóng. Cột được nạp các chất hấp phụ với các hạt có kích thước 3.5-10 μm , thường có dạng hình cầu. Để nạp chất hấp phụ vào cột người ta hải bơm chất hấp phụ dưới dạng huyền phù trong dung môi chọn trước ở áp suất 80MPa. Những loại cột này có khả năng tách cao gấp hàng trăm lần loại cột mở bình thường

- Pha tĩnh dùng trong sắc ký lỏng thường phải không hoà lẫn với pha động, phải bền cơ học và hoá học trong điều kiện phân tích, phải có độ chọn lọc đủ cao. Pha tĩnh có thể ở dạng rắn hoặc ở thể lỏng, nếu pha tĩnh ở dạng lỏng ta có dạng sắc ký lỏng-lỏng, nếu pha tĩnh là thể rắn ta có sắc ký lỏng-rắn. Pha tĩnh dạng rắn thường dùng các chất hấp phụ là silicagel, nhôm oxit hay một số hợp chất hấp phụ biến tính,...Nếu pha tĩnh là cột trao đổi ion ta có loại sắc ký đặc thù là sắc ký trao đổi ion

2. *Sắc ký trao đổi ion*

- Sắc ký trao đổi ion là loại sắc ký lỏng-rắn. Pha tĩnh là một loại hợp chất có khả năng trao đổi ion (cation hoặc anion). Quá trình sắc ký xảy ra dựa vào phản ứng giữa các thành phần trong pha động và chất trao đổi ion nạp sẵn trong cột sắc ký.

- Cột sắc ký trao đổi ion thường là cột thuỷ tinh hình trụ có đường kính trong và chiều dài thích hợp. Thông thường, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính ống phải lớn hơn 10. Đáy ống thường có khoá để thoát dung dịch, dưới đáy ống thường lót lớp bông thuỷ tinh hay bi thuỷ tinh để ngăn không cho các hạt nhựa lọt vào làm tắc khoá. Trong cột nhồi các chất trao đổi ion ở dạng xác định (Hình 7.4) . Các chất trao đổi ion hiện nay thường sử dụng là các loại nhựa trao đổi ion hay còn gọi là các ionit. Các chất trao đổi ion tổng hợp này có nhiều ưu điểm như dung lượng trao đổi lớn, đủ lặp lại, có tính bền cơ học và hoá học. Các ionit này có gắn các nhóm chức khác nhau, tùy thuộc vào điện tích của nhóm chức người ta có các ionit khác nhau: cationit là những ionit có chứa các nhóm chức mang điện tích âm, có khả năng trao đổi cation; còn anionit là những ionit có các nhóm chức mang điện tích dương, có khả năng trao đổi anion. Tuy nhiên, hiện nay người ta còn tổng hợp được các ionit có nhiều nhóm chức, kể cả các ionit lưỡng tính có khả năng vừa trao đổi cation vừa trao đổi anion

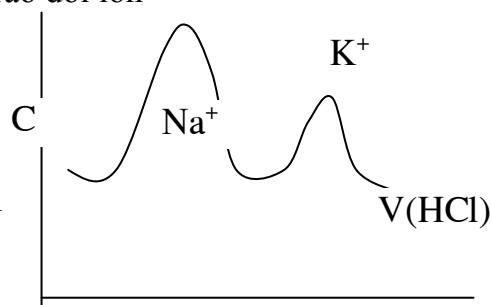


Hình 7.4. Cột sắc ký trao đổi ion

- Phương pháp sắc ký trao đổi ion được ứng dụng chủ yếu để tách các ion. Sau đó, việc xác định hàm lượng của các cấu tử trong mẫu có thể được thực hiện bằng các phương pháp thích hợp

Thí dụ: Để tiến hành tách các kim loại kiềm trong hỗn hợp chứa Na^+ , K^+ , ta cho Na^+ và K^+ hấp phụ trên cột cationit. Sau đó, tiến hành quá trình rửa giải bằng dung dịch rửa HCl 0.1M. Lúc đầu trong dung dịch thoát sẽ không có các ion kim loại kiềm. Sau đó, bắt đầu xuất hiện trong dung dịch thoát ion Na^+ . Sau khi nồng độ Na^+ trong dung dịch thoát gần bằng không mới bắt đầu có ion K^+ trong dung dịch thoát. Quá trình rửa được tiến hành khi dung dịch rửa hết ion K^+ . Quá trình rửa được biểu diễn ở đường cong thoát trên hình 7.4. Từ đường cong thoát cho thấy với dung dịch rửa là dung dịch HCl có thể tách Na^+ và K^+ ra khỏi nhau trên cột sắc ký trao đổi ion

Hình 7.4. Đường cong thoát của Na^+ , K^+ khi rửa bằng dung dịch HCl 0.1M



3. Sắc ký lỏng- lỏng trên cột

- Về bản chất, sắc ký lỏng- lỏng là phương pháp sắc ký phân bố. Pha động là nước, pha tĩnh là dung môi không hoà lẫn với nước. Cột sắc ký được nạp đầy một chất mang rắn, trên bề mặt có phủ một màng mỏng chất lỏng dùng làm pha tĩnh. Chất lỏng phủ trên chất mang là pha tĩnh lỏng, còn dung dịch chứa cấu tử nghiên cứu chảy qua cột là pha động lỏng

- Sự tách các chất trong sắc ký lỏng- lỏng dựa vào sự khác nhau của các hệ số phân bố của các chất giữa các dung môi không hoà lẫn. Hệ số phân bố của các chất được xác định bởi:

$$K_{d/t} = \frac{C_d}{C_t}$$

Trong đó: C_d – nồng độ của chất nghiên cứu trong pha động

C_t – nồng độ của chất nghiên cứu trong pha tĩnh

- Nói chung trong sắc ký lỏng- lỏng, người ta chọn hệ dung môi không hoà lẫn nhưng không ít trường hợp người ta cũng chọn các dung môi tan trong nhau chút ít. Để ngăn ngừa quá trình hoà tan vào nhau của các chất lỏng trong quá trình sắc ký, pha động thường được làm bão hoà trước bằng pha tĩnh. Để đảm bảo cho thành phần các pha không thay đổi, người ta cũng dùng các phương pháp hoá học để gắn chặt vào các chất mang, thường là các tương tác của dung môi với nhóm OH^- ở trên bề mặt chất mang

- Hiệu quả của cột phụ thuộc vào độ nhớt, hệ số khuếch tán và các tính chất vật lý khác của chất lỏng. Giảm độ nhớt của pha động sẽ rút ngắn thời gian phân tích nhưng nếu tăng độ nhớt của pha động lại làm tăng hiệu quả của cột. Trong thực tế, thường hay dùng các chất lỏng có độ nhớt bé

- Chất mang pha tĩnh cần có bề mặt đủ phát triển, trơ hoá học, giữ chặt được pha tĩnh lỏng trên bề mặt chất mang. Chất mang phải không hoà tan trong các dung môi sử dụng trong hệ sắc ký. Thường dùng các chất mang có bản chất khác nhau: chất mang ưa nước như silicagel, xelluloza; chất mang ưa dung môi hữu cơ như floroplast, teflon và các polime khác. Ngày nay, người ta cũng dùng phổ biến sắc ký lỏng- lỏng cao áp nhờ đó làm tăng hiệu quả tách và rút ngắn thời gian phân tích

- Phương pháp sắc ký lỏng- lỏng trên cột cũng được ứng dụng để phân tích định tính cũng như phân tích định lượng. Phân tích định tính dựa vào việc xác định các đặc trưng lưu của quá trình sắc ký, kết hợp với việc kiểm định các đặc trưng lưu với mẫu chuẩn. Phân tích định lượng thường dựa vào kết quả đo diện tích hoặc độ cao của pic sắc ký và tiến hành theo phương pháp đường chuẩn. Phương pháp sắc ký lỏng- lỏng thường được ứng dụng trong phân tích các hợp chất hữu cơ

4. Sắc ký lớp mỏng

- Về bản chất, sắc ký lớp mỏng chính là sắc ký lỏng- rắn mà pha tĩnh rắn được trải thành lớp mỏng trên bản kính, nhựa hay kim loại. Giọt dung dịch mẫu nghiên cứu được nhỏ trên đường xuất phát cách rìa bản 2-3 cm, còn rìa bản được nhúng vào một dung môi thích hợp. Dung môi này đóng vai trò như pha động trong sắc ký hấp phụ lỏng- rắn. Dưới tác dụng của lực mao quản, dung môi sẽ chuyển động dọc theo lớp hấp phụ và chuyển vận các cấu tử của hỗn hợp với các vận tốc khác nhau đưa đến việc tách các cấu tử. Sự khuếch tán các cấu tử trong lớp hấp phụ vừa theo chiều dọc vừa theo chiều ngang. Vì vậy, quá trình tách sắc ký được thực hiện theo hai chiều

- Trong sắc ký lớp mỏng, lớp mỏng thường là các bản thủy tinh, lá nhôm hoặc màng poliete trong suốt. Chất hấp phụ để trải lên lớp mỏng thường là bột silicagel, alumin, bột xenluloza,... Dung môi làm pha động có thể dùng các dung môi đơn như: parafin, xyclohexan, benzen, clorofom,... hoặc hệ các dung môi gồm hai hay ba thành phần được chọn với tỷ lệ thích hợp như: xyclohexan: axetat etyl = 95: 5 ; benzen: axetat etyl = 95: 5 ; clorofom: axeton = 9:1 ;.....

- Tùy theo hướng chuyển động của pha động, sắc ký lớp mỏng gồm các phương pháp khác nhau: Phương pháp sắc ký lớp mỏng đi lên thì dung môi thấm từ dưới lên dưới tác dụng của lực mao quản; trong sắc ký bản mỏng đi xuống, pha động chuyển động từ trên xuống do tác dụng của lực mao quản và tác dụng của trọng lực; phương pháp sắc ký lớp mỏng nằm ngang được thực hiện theo kiểu vòng tròn để dung môi bay hơi tự do. Trong phương pháp sắc ký vòng tròn, người ta nhỏ một giọt dung dịch nghiên cứu ở tâm của một bản mỏng nằm ngang, dung môi được tiếp tục dưới tác dụng của lực mao quản sẽ chuyển động hướng từ tâm ra ngoài; các cấu tử phân tích sẽ phân bố trong lớp mỏng dưới dạng các vòng tròn đồng tâm

- Sau khi kết thúc quá trình sắc ký, phải tiến hành việc làm hiện hình vết sắc ký bằng phương pháp hoá học hoặc hoá lý. Bằng phương pháp hoá học, người ta thường phun lên bản mỏng một dung dịch thuốc thử có thể tác dụng với các cấu tử của hỗn hợp thành hợp chất màu nhìn rõ bằng mắt thường. Trong phương pháp vật lý, người ta có thể lợi dụng hiện tượng phát quang với các tia tử ngoại: dùng một chất chỉ thị phát quang tác dụng được với các cấu tử trong hỗn hợp hoặc có thể nhận biết các vết sắc ký bằng phương pháp phóng xạ,....

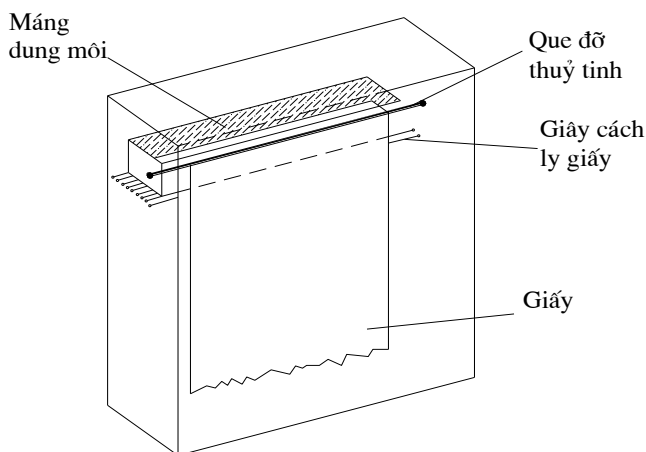
- Phương pháp sắc ký lớp mỏng được ứng dụng để tách và phân tích định tính cũng như định lượng các hợp chất hữu cơ như: các axit, rượu, glucol, alcaloit, amin, aminoaxit, protein, peptit, các chất kháng sinh,... và anion vô cơ, cation vô cơ. Vì vậy, phương pháp sắc ký lớp mỏng được sử dụng rộng rãi trong công nghệ thực phẩm, dược học, y học và các lĩnh vực khoa học, công nghệ và đời sống khác

5. *Sắc ký giấy*

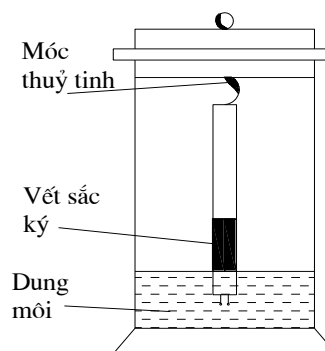
- Về bản chất, đây là loại sắc ký phân bố lỏng- lỏng. Pha động là chất lỏng, thường là hỗn hợp của hai hay nhiều dung môi khác nhau theo một tỷ lệ xác định. Pha tĩnh lỏng được tẩm vào chất mang là loại giấy đặc biệt được gọi là giấy sắc ký. Vì vậy, phương pháp mang tên sắc ký giấy.

- Giấy sắc ký dùng trong sắc ký giấy phải tinh khiết, định lượng đồng đều, cấu trúc sợi và chiều dài sợi xenluloza phải đồng nhất. Các hệ dung môi trong sắc ký phải đáp ứng một số yêu cầu: dung môi pha động và dung môi pha tĩnh phải không trộn lẫn, thành phần của dung môi phải không thay đổi trong quá trình sắc ký, dung môi phải dễ dàng đuổi ra khỏi giấy sắc ký, dung môi phải không hiểm, không độc hại và nguy hiểm cho con người. Các cấu tử trong mẫu nghiên cứu phải có tính tan khác nhau trong các dung môi

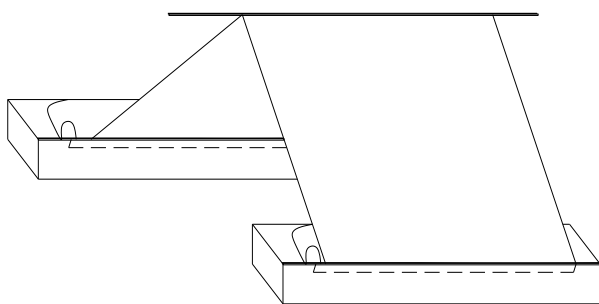
- Tương tự như sắc ký lớp mỏng, trong sắc ký giấy, giọt mẫu phân tích cũng được nhỏ vào đúng vạch xuất phát. Tùy thuộc vào cách cho dung môi chạy mà chia sắc ký giấy thành các loại: sắc ký chạy một chiều lên hoặc xuống (Hình 7.5a,b), sắc ký chạy hai chiều vừa lên vừa xuống (Hình 7.6), sắc ký chạy vòng tròn (Hình 7.7)



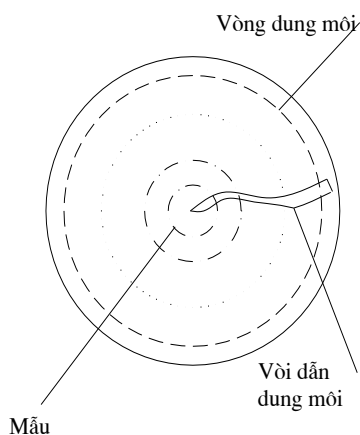
Hình 7.5a. Sắc ký xuống



Hình 7.5b. Sắc ký lên



Hình 7.6. Sắc ký vừa lên- vừa xuống



Hình 7.7. Sắc ký vòng tròn

Sau khi tiến hành chạy sắc ký, người ta thực hiện việc hiện hình vết sắc ký bằng phương pháp hoá học hoặc vật lý như mô tả trong sắc ký lớp mỏng.

- Phương pháp sắc ký giấy được sử dụng khá rộng rãi trong phân tích định tính và định lượng các chất hữu cơ và vô cơ. Đặc biệt là để tách và phân tích các hỗn hợp chứa các cấu tử có tính chất hoá học giống nhau

6. *Sắc ký gel*

- Đây là loại sắc ký đặc biệt dựa vào sự khác nhau của kích thước phân tử của các hợp chất. Pha tĩnh trong sắc ký gel là dung môi ở trong các lỗ của gel, còn pha động chính là dung môi đó chạy qua. Như vậy, pha tĩnh và pha động đều cùng là một dung môi hoặc hỗn hợp các dung môi. Gel thường dùng được chế tạo từ dextran, poliacrilanit và một số hợp chất thiên nhiên hay tổng hợp khác

- Trong phương pháp sắc ký gel, người ta có thể tách các phân tử có kích thước lớn khỏi các phân tử có kích thước bé. Các phân tử có kích thước bé có thể xuyên qua lỗ gel, sau đó chúng được rửa ra khỏi gel. Kích thước lỗ gel cũng có thể thay đổi bằng cách thay đổi dung môi để thay đổi độ trương của gel.

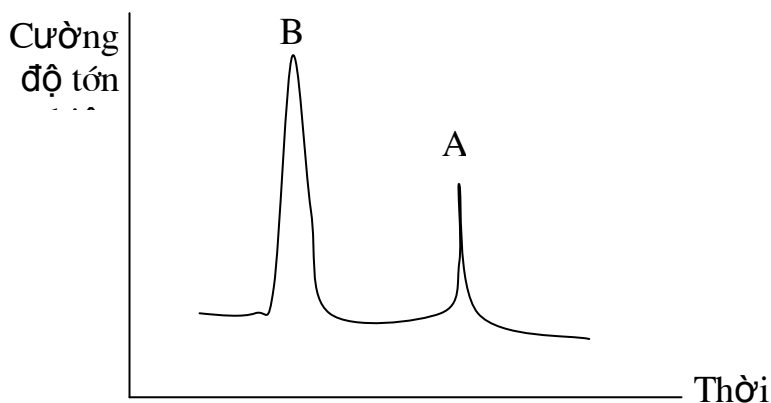
- Trong thực tế, sắc ký gel thường được sử dụng để xác định sự phân bố của các phân tử polime theo kích thước phân tử. Nên người ta thường áp dụng sắc ký gel trong phân tích sinh học để tách và làm sạch các polipeptit, protein và các hợp chất có phân tử lớn

7. *Sắc ký khí*

- Trong sắc ký khí, pha động là pha khí hoặc hơi. Tùy thuộc vào trạng thái của pha tĩnh là rắn hay lỏng mà có các loại sắc ký khác nhau: sắc ký khí- lỏng (GLC) và sắc ký khí- rắn (GSC). Cột sắc ký khí được chế tạo bằng thủy tinh, ống thép, ống đồng, chất dẻo đặc biệt, đường kính trong của cột có thể từ 3- 6 mm, chiều dài cột từ vài chục centimet đến vài chục mét. Cột có thể có dạng thẳng, dạng hình xoắn hay hình chữ U. Bên trong cột nhồi các chất hấp phụ rắn (trong sắc ký khí- rắn) hoặc chất mang có phủ màng mỏng pha tĩnh lỏng (trong sắc ký khí - lỏng). Pha động là một dòng khí để chuyển chất nghiên cứu ở thể khí qua cột sắc ký. Chất khí tải nghiên cứu để tạo nên pha động này còn được gọi là khí mang và thường dùng các khí như Heli, hidro, nitơ.

- Về nguyên tắc, sắc ký khí- rắn là loại sắc ký khí hấp phụ. Pha động là chất khí hoặc hơi, pha tĩnh là chất hấp phụ rắn. Chất hấp phụ rắn có thể sử dụng là than hoạt tính, silicagel hoặc zeolit. Việc tách các cấu tử trong hỗn hợp dựa vào tính chất hấp phụ chọn lọc của các cấu tử đó trên chất hấp phụ rắn. Chẳng hạn mẫu phân tích là một hỗn hợp gồm hai cấu tử A, B; trong đó, giả sử A bị hấp phụ mạnh trên pha tĩnh so với cấu tử B. Mẫu phân tích được đưa lên cột sắc ký dưới dạng hỗn hợp khí. Khi thổi pha động chạy qua cột sắc ký, cấu tử A bị hấp phụ trên cột nên nồng độ cấu tử A trong pha động nhỏ hơn nồng độ cấu tử A trong pha tĩnh; ngược lại nồng độ cấu tử B trong pha động lại lớn hơn nồng độ cấu tử B trong pha tĩnh. Vì vậy, trên cột sắc ký khí, cấu tử A và B sẽ tách ra ở các vị trí khác nhau.

- Trong phương pháp sắc ký khí- lỏng, pha tĩnh là chất lỏng. Trên cột sắc ký nạp đầy chất mang rắn, trên bề mặt chất mang có một màng chất lỏng. chất mang hấp phụ pha tĩnh. Chất mang rắn thường là các chất trơ, có bề mặt phát triển nhưng ít có lỗ xốp để tránh hiện tượng hấp phụ lên bề mặt chất mang như diatomit, teflon. Việc tách hỗn hợp ra thành các cấu tử riêng biệt dựa trên sự phân bố của các cấu tử trong một hỗn hợp hoá học giữa pha động và pha tĩnh. Khi cho hỗn hợp khí qua cột sắc ký khí, các cấu tử trong mẫu sẽ tương tác với màng chất lỏng. Tại đó, xảy ra hiện tượng hoà tan chất khí vào pha tĩnh lỏng. Giả sử, mẫu phân tích gồm hai cấu tử A, B ; trong đó, A hoà tan nhiều trong pha tĩnh, B hoà tan ít trong pha tĩnh. Khi thổi pha động qua cột sắc ký, A sẽ di chuyển chậm trong pha động; ngược lại, B chuyển động nhanh trong pha động. Nhờ tác động như lực hãm của pha tĩnh và lực dẫn của pha động mà hai cấu tử A, B tách ra khỏi nhau trên cột sắc ký.



Hình 7.6. Sắc ký đồ khi tách mẫu chứa hai cấu tử A,

- Trong quá trình sắc ký, máy sắc ký sẽ ghi lại sắc ký đồ. Từ sắc ký đồ ta sẽ nhận được các tín hiệu ứng với từng cấu tử gọi là các pic sắc ký. Hình 7.6 là sắc ký đồ thu được khi tách mẫu có hai cấu tử A, B trên cột sắc ký khí. Dựa vào đặc điểm và các thông số đặc trưng của từng pic sắc ký để định tính và định lượng các cấu tử có trong mẫu phân tích.

- Phương pháp sắc ký khí được áp dụng để tách và phân tích các hỗn hợp khí khá phổ biến và có hiệu quả. Thường dùng để phân tích các sản phẩm dầu mỏ, không khí, các hỗn hợp chất thơm trong sản phẩm, các khí thải,... nên phương pháp này được dùng phổ biến trong các ngành hoá sinh, y, công nghiệp thực phẩm, dầu mỏ,..... Phương pháp sắc ký khí cũng có thể áp dụng để phân tích các hỗn hợp chất lỏng hoặc hỗn hợp chất rắn bay hơi ở nhiệt độ thấp sau khi cho chúng bay hơi ở nhiệt độ cần thiết rồi đưa các sản phẩm bay hơi chạy qua cột sắc ký khí

CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG VII

26. Trình bày nguyên tắc của phương pháp sắc ký? Phân loại các phương pháp phân tích sắc ký?
27. Trình bày cách tiến hành phân tích sắc ký theo các phương pháp tiền lưu, rửa giải và rửa đẩy?
28. Hãy trình bày phương pháp sắc ký lỏng dạng cột dùng trong phân tích sắc ký?
29. So sánh sắc ký trao đổi ion và sắc ký lỏng- lỏng trên cột?
5. Trình bày nguyên tắc, đặc điểm và ứng dụng của phương pháp sắc ký lớp mỏng?
6. Trình bày nguyên tắc, cách tiến hành và ứng dụng của sắc ký giấy?
7. Trình bày nguyên tắc tách, đặc điểm và ứng dụng của sắc ký gel?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Hoàng Minh Châu (chủ biên), Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi*. Cơ sở hóa học phân tích, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2005
2. *Từ Văn Mặc (chủ biên)*. Phân tích Hóa lý, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1995
3. *Nguyễn Đức Huệ*. Các phương pháp phân tích hữu cơ, Nhà xuất bản đại học Quốc Gia Hà Nội, 2005
4. *Hồ Viết Quý*. Phân tích lí – Hóa, Nhà xuất bản Giáo dục, năm 2001
5. *Đào Văn Ích (chủ biên), Triệu Quý Hùng*. Một số câu hỏi và bài tập Hóa Hữu cơ, Nhà xuất bản đại học Quốc Gia Hà Nội, 2006

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU.....	1
BÀI MỞ ĐẦU	2
I. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC CHẤT	2
II. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	2
III. QUY TRÌNH PHÂN TÍCH MẪU.....	3
PHẦN THỨ NHẤT.....	4
CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC	4
CHƯƠNG I.....	4
DUNG DỊCH VÀ CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH	4
I. Một Số KHÁI NIỆM	4
1. <i>Khái niệm về dung dịch.....</i>	4
2. <i>Chất điện li mạnh, chất điện li yếu</i>	4
3. <i>Đương lượng gam của các chất trong phản ứng hoá học</i>	5
4. <i>pH của dung dịch</i>	6
II. CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH	7
1. <i>Nồng độ thể tích</i>	7
2. <i>Nồng độ phần trăm khối lượng</i>	8
3. <i>Nồng độ mol/lit.....</i>	9
4. <i>Nồng độ đương lượng gam/lit.....</i>	10
5. <i>Độ chuẩn.....</i>	11
6. <i>Độ chuẩn theo chất định phân</i>	12
III. MỐI QUAN HỆ GIỮA CÁC LOẠI NỒNG ĐỘ	14
1. <i>Quan hệ giữa nồng độ mol/lit và nồng độ đương lượng.....</i>	14
2. <i>Quan hệ giữa nồng độ % khối lượng và nồng độ mol/lit.....</i>	15
3. <i>Quan hệ giữa độ chuẩn và nồng độ mol/lit, nồng độ mol đương lượng.....</i>	17
IV. ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG.....	19
V. PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN	22
1. <i>Dựa vào lượng cân chính xác</i>	22
2. <i>Pha loãng dung dịch</i>	23
3. <i>Trộn các dung dịch</i>	27
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG I.....	29
CHƯƠNG II	32
CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH HOÁ HỌC.....	32
I. Tốc Độ Của PHẢN ỨNG HOÁ HỌC.....	32
1. <i>Khái niệm tốc độ phản ứng</i>	32
2. <i>Định luật tác dụng khối lượng</i>	32
3. <i>Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hoá học.....</i>	33
II. CÂN BẰNG HOÁ HỌC VÀ HOẠT ĐỘ	33
1. <i>Khái niệm về cân bằng hoá học</i>	33
2. <i>Phương trình hằng số cân bằng và hoạt độ.....</i>	33
3. <i>Cân bằng trong nước</i>	34
III. PHẢN ỨNG AXIT-BAZƠ	35
1. <i>Một số khái niệm.....</i>	35

2.	<i>pH của dung dịch hệ đơn axit - bazơ trong nước</i>	41
3.	<i>pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp</i>	51
4.	<i>pH của dung dịch đa axit và muối của chúng</i>	54
IV.	PHẢN ỨNG KẾT TỦA	57
1.	<i>Tích số tan T</i>	57
2.	<i>Điều kiện tạo thành kết tủa và hoà tan kết tủa</i>	58
3.	<i>Độ tan S của kết tủa</i>	58
4.	<i>Quan hệ giữa độ tan S và tích số hoà tan T</i>	58
5.	<i>Sự làm bẩn kết tủa do cộng kết và kết tủa sau</i>	59
6.	<i>Kết tủa phân đoạn và kết tủa keo</i>	60
V.	PHẢN ỨNG OXY HOÁ KHỬ	60
1.	<i>Khái niệm</i>	60
2.	<i>Thế oxy hoá khử</i>	61
3.	<i>Các yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hoá khử. Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn điều kiện</i>	63
4.	<i>Chiều của phản ứng oxi hoá-khử</i>	63
5.	<i>Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá khử</i>	65
VI.	PHẢN ỨNG TẠO PHỨC	66
1.	<i>Khái niệm</i>	66
2.	<i>Phân loại</i>	67
3.	<i>Danh pháp</i>	67
4.	<i>Hằng số bền và hằng số không bền của phức chất</i>	68
	CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG II	70
	PHẦN THỨ HAI	72
	CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC	72
	CHƯƠNG III	72
	PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG	72
I.	NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG	72
II.	YÊU CẦU ĐỐI VỚI DẠNG KẾT TỦA VÀ DẠNG CÂN	72
1.	<i>Dạng kết tủa</i>	72
2.	<i>Dạng cân</i>	73
III.	ĐIỀU KIỆN KẾT TỦA HOÀN TOÀN MỘT CHẤT	73
IV.	ĐIỀU KIỆN KẾT TỦA TINH KHIẾT VÀ CÓ KÍCH THƯỚC LỚN	74
V.	KỸ THUẬT PHÂN TÍCH	74
1.	<i>Cân mẫu</i>	75
2.	<i>Kết tủa cấu tử phân tích</i>	75
3.	<i>Lọc và rửa kết tủa</i>	75
4.	<i>Sấy và nung</i>	76
5.	<i>Cân và tính kết quả</i>	76
VI.	PHẠM VI ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP	76
VII.	CÁCH TÍNH TOÁN KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG	77
1.	<i>Hệ số chuyển</i>	77
2.	<i>Tính kết quả phân tích</i>	77
3.	<i>Một số thí dụ</i>	78
	CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG III	80

CHƯƠNG IV	81
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH	81
I. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH	81
II. YÊU CẦU ĐỐI VỚI PHẢN ỨNG DỪNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH	81
III. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH	82
1. <i>Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ</i>	82
2. <i>Phân loại theo cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ</i>	83
IV. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ	83
1. <i>Chuẩn độ trực tiếp</i>	83
2. <i>Chuẩn độ gián tiếp</i>	83
3. <i>Chuẩn độ phân đoạn</i>	84
V. CÁCH TÍNH TOÁN KẾT QUẢ	84
1. <i>Trường hợp chuẩn độ trực tiếp</i>	84
2. <i>Trường hợp chuẩn độ gián tiếp</i>	86
VI. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT-BAZƠ	88
1. <i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	88
2. <i>Chất chỉ thị axit-bazơ</i>	88
3. <i>Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ</i>	90
VII. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ-KHỬ	101
1. <i>Bản chất của phương pháp</i>	101
2. <i>Chất chỉ thị dùng trong phương pháp oxy hoá- khử</i>	101
3. <i>Một số phương pháp oxy hoá khử hay dùng</i>	102
VIII. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA	104
1. <i>Nguyên tắc chung của phương pháp</i>	104
2. <i>Điều kiện của phản ứng kết tủa</i>	105
3. <i>Cách xác định điểm kết thúc chuẩn độ trong phương pháp bạc</i>	105
IX. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT	107
1. <i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	107
2. <i>Phương pháp chuẩn độ complexon</i>	107
3. <i>Phương pháp bạc chuẩn độ xianua</i>	108
CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG IV	109
PHẦN THỨ BA	111
GIỚI THIỆU CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ	111
CHƯƠNG V	111
CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ	111
I. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN	111
1. <i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	111
2. <i>Các quá trình hoá học xảy ra khi điện phân</i>	111
3. <i>Các phương pháp điện phân</i>	112
II. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ	113
1. <i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	113
2. <i>Xác định điểm tương đương</i>	114
3. <i>Các phản ứng định phân dùng trong chuẩn độ điện thế</i>	114
III. PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỎ	115

1.	<i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	115
2.	<i>Thế phân huỷ, dòng khuếch tán</i>	115
3.	<i>Phương trình Incóvich</i>	116
4.	<i>Phạm vi ứng dụng của phương pháp</i>	116
5.	<i>Quy trình phân tích của phương pháp phân tích cực phổ</i>	117
IV.	PHƯƠNG PHÁP CHUẨN AMPE	117
1.	<i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	117
2.	<i>Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn Ampe</i>	118
3.	<i>Phạm vi ứng dụng của phương pháp chuẩn Ampe</i>	119
	CHƯƠNG VI.....	120
	CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ NGHIỆM.....	120
I.	PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG	120
1.	<i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	120
2.	<i>Định luật Lambert – Beer</i>	120
3.	<i>Các phương pháp xác định</i>	121
II.	PHƯƠNG PHÁP PHỔ HUỖNH QUANG	123
1.	<i>Nguyên tắc của phương pháp</i>	123
2.	<i>Phân tích huỳnh quang định tính</i>	124
3.	<i>Phân tích huỳnh quang định lượng</i>	124
4.	<i>Ứng dụng của phương pháp</i>	125
III.	PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ	125
1.	<i>Đặc điểm của phương pháp</i>	125
2.	<i>Phương pháp quang phổ định tính</i>	126
3.	<i>Phương pháp quang phổ định lượng</i>	127
4.	<i>Ứng dụng của phương pháp quang phổ phát xạ</i>	128
	CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG VI.....	128
	CHƯƠNG VII	129
	PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ	129
I.	NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ.....	129
II.	PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ.....	129
III.	CÁCH TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH SẮC KÝ	130
1.	<i>Phương pháp tiên lưu</i>	130
2.	<i>Phương pháp rửa giải</i>	131
3.	<i>Phương pháp rửa đẩy</i>	132
IV.	MỘT SỐ LOẠI SẮC KÝ	132
1.	<i>Sắc ký lỏng dạng cột</i>	132
2.	<i>Sắc ký trao đổi ion</i>	133
3.	<i>Sắc ký lỏng- lỏng trên cột</i>	134
4.	<i>Sắc ký lớp mỏng</i>	135
5.	<i>Sắc ký giấy</i>	137
6.	<i>Sắc ký gel</i>	138
7.	<i>Sắc ký khí</i>	138
	CÂU HỎI ÔN TẬP CHƯƠNG VII.....	140
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	141

