

BỘ NÔNG NGHIỆP VÀ PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN
TRƯỜNG CAO ĐẲNG LƯƠNG THỰC – THỰC PHẨM

GIÁO TRÌNH
MÔN HỌC: HÓA PHÂN TÍCH
TRÌNH ĐỘ: CAO ĐẲNG

*(Ban hành kèm theo Quyết định số: 761 /QĐ-CĐLTTP-ĐT
ngày 17 tháng 8 năm 2017 của Hiệu trưởng Trường Cao đẳng Lương thực Thực phẩm)*

Đà Nẵng, năm 2017

TUYÊN BỐ BẢN QUYỀN

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác mang tính lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

MỤC LỤC

LỜI GIỚI THIỆU	5
CHƯƠNG I: NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH – pH.....	6
I. Dung dịch	6
II. Đương lượng gam của các chất trong phản ứng hóa học.....	6
1. Khái niệm đương lượng gam	6
2. Quy tắc tính đương lượng gam.....	6
III. Nồng độ dung dịch	8
1. Các loại nồng độ	8
2. Mối liên hệ giữa các loại nồng độ	9
IV. Định luật đương lượng	10
1. Nội dung định luật:	10
2. Hệ quả của định luật đương lượng.	10
3. Ứng dụng định luật đương lượng trong trường hợp pha loãng:	11
V. Pha chế dung dịch chuẩn độ	11
1. Khái niệm dung dịch chuẩn độ:	11
2. Các dụng cụ sử dụng trong pha chế dung dịch chuẩn độ	11
3. Cách pha chế các loại dung dịch chuẩn độ.....	11
VI. Khái niệm pH	12
1. Lý thuyết về acid – base	12
2. Định nghĩa pH	13
1. Tính pH của dung dịch acid.....	14
2. Tính pH của dung dịch base	16
3. pH của dung dịch muối.....	16
VII. Dung dịch đệm	19
1. Khái niệm	19
2. Các hệ đệm dùng trong hoá phân tích	21
CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH.....	22
I. Giới thiệu chung về phương pháp phân tích thể tích	22
1. Khái niệm	22
2. Bản chất	22
3. Yêu cầu của phản ứng trong phân tích thể tích	22
4. Ưu, nhược điểm của phương pháp phân tích thể tích.....	22
2. Đường định phân trong phương pháp trung hòa	24
III. Phương pháp oxi hoá - khử.....	29
1. Phương pháp pemanganat.....	29
2. Phương pháp dicromat.....	31
3. Phương pháp iod.....	32
IV. Phương pháp kết tủa	33
1. Phương pháp mohr	33
2. Phương pháp vol - hard :	32
3. Phương pháp chỉ thị hấp phụ :	33
V. Phương pháp complexon	33
1. Chỉ thị dùng trong phương pháp complexon :	33
2. Định phân trong phương pháp complexon :	34
CHƯƠNG 3: MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ.....	36
I. Phương pháp chuẩn độ điện thế	36
1. Nguyên tắc	36
2. Đường cong chuẩn độ điện thế	37

II. Phương pháp phân tích trắc quang.....	37
1. Định luật cơ bản về sự hấp thụ ánh sáng (Định luật Lambe – Bia).....	37
2. Các phương pháp phân tích trắc quang	37
HƯỚNG DẪN GIẢNG DẠY MÔN HỌC.....	39
I. Vị trí, tính chất, ý nghĩa và vai trò của môn học	39
II. Mục tiêu của môn học:.....	39
III. Tài liệu tham khảo	39

LỜI GIỚI THIỆU

Hóa phân tích là một ngành khoa học nghiên cứu về các phương pháp phân tích thành phần hóa học của các chất.

Để xác định thành phần hóa học của các chất phải qua hai giai đoạn :

Phân tích định tính và phân tích định lượng

- Phân tích định tính: xem xét trong chất nghiên cứu có chứa những nguyên tố nào, những ion hoặc những nhóm ion nào.

- Phân tích định lượng: xem xét hàm lượng của nguyên tố đó, của ion hay nhóm ion đó chứa trong chất nghiên cứu là bao nhiêu.

Hóa phân tích đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực, chẳng hạn:

- Trong nghiên cứu khoa học: khi nghiên cứu các quá trình hóa học, tính chất các chất và tổng hợp các chất mới.

- Trong sản xuất công nghiệp: hóa phân tích được sử dụng để kiểm tra và kiểm nghiệm nguyên liệu, bán sản phẩm và sản phẩm để điều hành quá trình sản xuất.

- Trong nông nghiệp: Sử dụng hóa phân tích để nghiên cứu đất, phân bón, chất lượng các nông sản.

Nằm trong chương trình đào tạo ngành Quản lý chất lượng của trường Cao đẳng Lương thực – Thực phẩm, Hóa phân tích là môn học tiên quyết, cung cấp cho người học các kiến thức cơ bản nhất về các công thức tính toán, các phương pháp phân tích thể tích thường gặp khi kiểm nghiệm chất lượng thực phẩm.

Trong quá trình biên soạn giáo trình chắc chắn sẽ còn nhiều thiếu sót, rất mong được sự góp ý của các đồng nghiệp, độc giả để nội dung được hoàn thiện hơn và phù hợp hơn nữa với chương trình đào tạo.

Xin chân thành cảm ơn.

Đà Nẵng, ngày 20 tháng 5 năm 2017

Người biên soạn

Nguyễn Thị Hồng Phúc

Thái Thị Ánh Ngọc

CHƯƠNG I: NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH – pH

Đây là chương cơ bản, giúp người học có kiến thức tính toán nền tảng trong hóa Phân tích.

Mục tiêu:

- Trình bày được định nghĩa dung dịch, đương lượng gam, dung dịch đệm.
- Phân biệt được axit, bazơ theo từng thuyết.
- Tính toán được các loại nồng độ
- Áp dụng đúng hệ quả định luật đương lượng để giải quyết vấn đề.

I. Dung dịch

Dung dịch là một hệ gồm nhiều chất hỗn hợp khác nhau mà bất kỳ thành phần nào của hệ đều giống nhau về thành phần hoá học cũng như thành phần vật lý.

Qui ước:

Dung dịch gồm hai chất gọi là dung dịch bậc 2, gồm 3 chất gọi là dung dịch bậc 3.

Trong dung dịch chất nào chiếm khối lượng lớn hơn gọi là dung môi và chất còn lại gọi là chất tan.

Trường hợp dung dịch có H_2O thì H_2O là chất tan.

II. Đương lượng gam của các chất trong phản ứng hóa học.

1. Khái niệm đương lượng gam

Đương lượng gam của một nguyên tố hoá học hay một hợp chất hoá học là khối lượng cần thiết của nguyên tố đó hay hợp chất đó kết hợp đủ với khối lượng xác định của nguyên tố khác.

Chọn khối lượng tác dụng của H (≈ 1) hay của O (8) làm cơ bản.

Khi đó, đương lượng của một nguyên tố hay một chất là khối lượng của nguyên tố hay chất đó kết hợp đủ với 1 phần khối lượng của H hay 8 phần khối lượng của O.

Ví dụ: Tính D_{Ca} trong CaO

Trong CaO:

Cứ 40 phần khối lượng Ca kết hợp đủ với 16 phần khối lượng của O

Cứ D phần khối lượng Ca kết hợp đủ với 8 phần khối lượng của O

$$\rightarrow D_{Ca} = \frac{40 \cdot 8}{16} = 20 \text{ phần khối lượng}$$

Đương lượng gam của một nguyên tố hay hợp chất là đương lượng của nguyên tố hay chất đó tính bằng gam.

2. Qui tắc tính đương lượng gam

- *Đương lượng gam của một nguyên tố*

Nguyên tố X có khối lượng nguyên tử M_x , hoá trị n

Công thức H_nX

Cứ M_x g của nguyên tố X kết hợp đủ với $(n \cdot 1)$ g H

D_x g của nguyên tố X kết hợp đủ với 1g H

$$\rightarrow D_x = \frac{M_x \cdot 1}{n \cdot 1} = \frac{M_x}{n}$$

$$D_x = \frac{M_x}{n} \text{ (g)}$$

Ví dụ: Tính $\bar{D}_c$ trong CO_2

$$\bar{D}_c = 12/4 = 3\text{g} \quad (n = 4)$$

Tính $\bar{D}_c$ trong CO

$$\bar{D}_c = 12/2 = 6\text{g} \quad (n = 4)$$

Nhận xét:

Nguyên tố nào có một hoá trị thì chỉ có một giá trị đương lượng

Nguyên tố nào có nhiều hoá trị thì nhiều giá trị đương lượng

- Đương lượng gam của một chất trong phản ứng hoá học

$$\bar{D} = \frac{M}{n} \quad (\text{g})$$

Trong đó:

M: khối lượng phân tử của chất cần xác định đương lượng (g)

n: số điện tích của một phân tử chất đó tham gia phản ứng (hoá trị)

n: được tính khác nhau trong các trường hợp cụ thể

- Đương lượng gam của acid tham gia phản ứng trung hoà

$$\bar{D}_a = \frac{M_a}{n} \quad (\text{g})$$

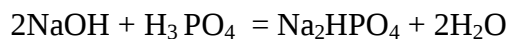
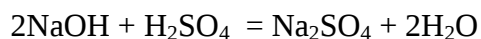
Trong đó:

M_a : khối lượng phân tử của acid cần xác định đương lượng (g)

n: số ion H^+ của một phân tử acid tham gia phản ứng trung hoà

Ví dụ

Tính đương lượng gam của acid H_2SO_4 , H_3PO_4 trong các phản ứng sau:



$$\bar{D}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ (g)} \quad (n=2)$$

$$\bar{D}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49 \text{ (g)} \quad (n=2)$$

- Đương lượng gam của base tham gia phản ứng trung hoà

$$\bar{D}_b = \frac{M_b}{n} \quad (\text{g})$$

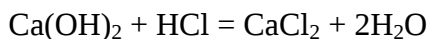
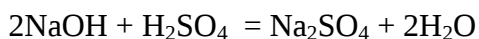
Trong đó:

M_b : khối lượng phân tử của base cần xác định đương lượng (g)

n: số ion OH^- của một phân tử base tham gia phản ứng trung hoà

Ví dụ:

Tính đương lượng gam của NaOH , Ca(OH)_2 trong các phản ứng sau:



$$\text{Đ}(\text{NaOH}) = 40/1 = 40 \text{ (g)} \quad (n=1)$$

$$\text{Đ}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74/2 = 37 \text{ (g)} \quad (n=2)$$

- *Đương lượng gam của muối trong phản ứng trao đổi*

$$\text{Đ}_m = \frac{M_m}{n} \text{ (g)}$$

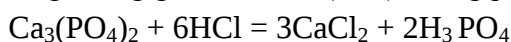
Trong đó:

M_m : khối lượng phân tử của muối cần xác định đương lượng (g)

n : tổng số điện tích dương (hay âm) của phân tử muối tham gia phản ứng trao đổi.

Ví dụ:

Tính đương lượng gam của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong phản ứng sau:



$$\text{Đ}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310/6 = 51,67 \text{ (g)} \quad (n=6)$$

- *Đương lượng gam của chất oxi hoá (khử) trong phản ứng oxi hóa - khử*

$$\text{Đ}_{\text{OXH(K)}} = \frac{M_{\text{OXH(K)}}}{n} \text{ (g)}$$

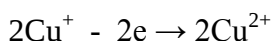
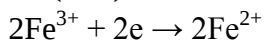
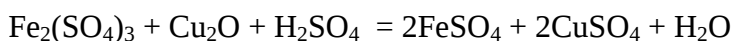
Trong đó:

$M_{\text{OXH(K)}}$: khối lượng phân tử của chất oxi hoá (khử) cần xác định đương lượng (g)

n : tổng số electron của phân tử chất oxi hoá (khử) nhận (hay cho) trong phản ứng oxi hoá - khử.

Ví dụ:

Tính đương lượng gam của chất oxi hoá và chất khử trong phản ứng sau:



$$\text{Đ}_{\text{khử}} = \text{Đ}(\text{Cu}_2\text{O}) = M(\text{Cu}_2\text{O})/2 = 144/2 = 72\text{g}$$

$$\text{Đ}_{\text{OXH}} = \text{Đ}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)/2 = 400/2 = 200\text{g}$$

III. Nồng độ dung dịch

1. Các loại nồng độ

a. Nồng độ phần trăm (C %): biểu thị số gam chất tan có trong 100g dung dịch.

$$\text{C \%} = \frac{a}{m} 100 \text{ (\%)}$$

Trong đó:

a : khối lượng chất tan (g)

m : khối lượng dung dịch (g)

b. Nồng độ phân tử gam (nồng độ Mol, C_M): biểu thị số mol chất tan có trong 1lit dung dịch.

$$C_M = \frac{n_0 * 1000}{V} = \frac{a}{M} * \frac{1000}{V} \quad (M)$$

Trong đó:

n_0 : số mol chất tan

V : thể tích chất tan (ml)

a : khối lượng chất tan (g)

M : phân tử lượng chất tan (g)

c. Nồng độ đương lượng gam (nồng độ nguyên chuẩn, C_N): biểu thị số đương lượng gam chất tan có trong 1lit dung dịch.

$$C_N = \frac{n_0 * 1000}{V} = \frac{a}{D} * \frac{1000}{V} \quad (N)$$

Trong đó:

n_0 : số đương lượng chất tan

V : thể tích chất tan (ml)

a : khối lượng chất tan (g)

D : đương lượng gam chất tan (g)

2. Mối liên hệ giữa các loại nồng độ

a. Liên hệ giữa nồng độ phân tử gam với nồng độ đương lượng gam

Ta có:

$$C_M = \frac{a}{M} * \frac{1000}{V}$$

$$C_N = \frac{a}{D} * \frac{1000}{V}$$

$$\rightarrow \frac{C_N}{C_M} = \frac{1}{D} : \frac{1}{M} = \frac{M}{D} = n$$

$$C_N = C_M * n$$

b. Liên hệ giữa nồng độ phần trăm với nồng độ phân tử gam

$$C_M = \frac{a}{M} * \frac{1000}{V}$$

$$C \% = \frac{a}{m} * 100$$

$$m = V.d$$

$$\rightarrow C\% = \frac{a}{V * d} * 100$$

$$\rightarrow \frac{C_M}{C\%} = 10 * \frac{1}{M} : \frac{1}{d} = \frac{10}{M} * d$$

→

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

c. Liên hệ giữa nồng độ phần trăm với nồng độ đương lượng gam

$$C_N = \frac{a}{D} * \frac{1000}{V}$$

$$C\% = \frac{a}{m} * 100$$

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

→

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

IV. ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG

1. Nội dung định luật:

Các chất tác dụng với nhau theo số đương lượng gam bằng nhau.

Nói cách khác: Nếu chất A tác dụng vừa đủ với chất B thì số đương lượng gam chất A bằng số đương lượng gam chất B.

$$\frac{a_A}{D_A} = \frac{a_B}{D_B}$$

2. Hệ quả của định luật đương lượng.

Nếu chất A tác dụng vừa đủ với chất B thì $\frac{a_A}{D_A} = \frac{a_B}{D_B}$

$$\text{Mặt khác, } C_{NA} = \frac{a_A}{D_A} * \frac{1000}{V_A} \rightarrow \frac{a_A}{D_A} = \frac{C_{NA} * V_A}{1000}$$

$$C_{NB} = \frac{a_B}{D_B} * \frac{1000}{V_B} \rightarrow \frac{a_B}{D_B} = \frac{C_{NB} * V_B}{1000}$$

$$\rightarrow C_{NA} * V_A = C_{NB} * V_B$$

Hay

$$N_A * V_A = N_B * V_B$$

Trong đó:

N_A, N_B là nồng độ đương lượng của dung dịch chất A và B.

V_A, V_B là thể tích dung dịch chất A và B.

Ví dụ:

Tính N_{NaOH} biết rằng cứ 12 ml dung dịch NaOH này tác dụng hết với 10ml dung dịch HCl có $T_{\text{HCl}} = 0,00365 \text{ g/ml}$.

$$\text{Ta có: } T_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} * D_{\text{HCl}}}{1000} \rightarrow N_{\text{HCl}} = \frac{T_{\text{HCl}}}{D_{\text{HCl}}} 1000 = \frac{0,00365}{36,5} 1000 = 0,1 \text{ N}$$

$$\text{Áp dụng định luật đương lượng: } N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \\ \rightarrow N_{\text{NaOH}} = (0,1 * 10) / 12 = 0,0833 \text{ N}$$

3. Ứng dụng định luật đương lượng trong trường hợp pha loãng:

Xét dung dịch A như sau:

Ban đầu có N_1, V_1

Sau khi pha loãng có N_2, V_2

Để pha loãng, thêm V ml nước cất: $V_2 = V_1 + V$

$$N_1 = \frac{a}{D} * \frac{1000}{V_1} \rightarrow N_1 V_1 = \frac{a}{D} * 1000$$

$$N_2 = \frac{a}{D} * \frac{1000}{V_2} \rightarrow N_2 V_2 = \frac{a}{D} * 1000$$

$$\rightarrow \boxed{N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2}$$

Ví dụ:

Tính lượng nước cất cần thêm vào 100ml dung dịch HCl 0,16N để được dung dịch HCl 0,1N

Gọi lượng nước cất cần thêm là V ml

Áp dụng định luật đương lượng trong trường hợp pha loãng:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$\rightarrow V_2 = \frac{V_1 N_1}{N_2} = \frac{100 * 0,16}{0,1} = 160 \text{ ml}$$

$$\text{Mặt khác: } V_2 = V_1 + V \rightarrow V = 160 - 100 = 60 \text{ ml}$$

V. PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ

1. Khái niệm dung dịch chuẩn độ:

- Là dung dịch có nồng độ chính xác dùng để xác định nồng độ của một dung dịch khác.

2. Các dụng cụ sử dụng trong pha chế dung dịch chuẩn độ

- Cân phân tích (sai số 10^{-4} g)
- Bình định mức
- Cốc thuỷ tinh, thìa, phễu
- Bếp điện (nếu cần)

3. Cách pha chế các loại dung dịch chuẩn độ.

a. Pha chế dung dịch chất khởi đầu (chất gốc)

- Khái niệm chất khởi đầu: là dung dịch có nồng độ rất chính xác (không thay đổi trong quá trình bảo quản...) dùng để xác định nồng độ của tất cả các chất khác (dùng để kiểm tra lại nồng độ của các chất khác)

- Yêu cầu của chất khởi đầu
 - o Tinh khiết về mặt hoá học
 - o Thành phần hoá học phải tương ứng đúng với công thức hoá học
 - o bền với các tác nhân nhiệt độ, không khí (O_2 , CO_2) và ánh sáng ở dạng rắn cũng như dạng lỏng.
- Cách pha chế:
 - o Tính lượng cân hoá chất cần dùng
 - o Cân hoá chất trên cân phân tích
 - o Dùng dung môi thích hợp để hoà tan, sau đó chuyển vào bình định mức dung tích xác định, dùng dung môi tráng cốc (2-3 lần) và chuyển sang bình định mức, thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều.

b. Pha chế dung dịch chất tiêu chuẩn

- Khái niệm dung dịch chất tiêu chuẩn: là những chất đã được tinh chế và đã được đóng gói sẵn mà khi pha thành 1lít dung dịch thì có nồng độ 0,1N hoặc 0,1M (ống chuẩn, ống pixanat, picxanal)
- Cách pha chế: Lấy hóa chất trong ống hay gói của chất tiêu chuẩn cho vào cốc thủy tinh, dùng dung môi thích hợp hoà tan hoàn toàn, lấy dung môi tráng ống tiêu chuẩn (2-3 lần) và chuyển dung dịch từ cốc sang bình định mức 1lít, thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều.

c. Pha chế dung dịch không phải là chất khởi đầu

- Khái niệm: dung dịch không phải chất khởi đầu là dung dịch không đạt Ø trong 4 yêu cầu của dung dịch chất khởi đầu.
- Cách pha: Pha như chất khởi đầu, sau đó kiểm tra lại nồng độ dung dịch bằng một chất khởi đầu khác.

V. Khái niệm pH

1. Lý thuyết về acid – base

a. Thuyết Arrhenius

Acid là những chất trong nước phân ly cho ion H^+

Base là những chất trong nước phân ly cho ion OH^-

VD: $HCl = H^+ + Cl^-$

$NaOH = Na^+ + OH^-$

Nhận xét:

Ưu điểm: Đúng trong mọi trường hợp sử dụng dung môi là nước

Hạn chế: Không áp dụng được trong trường hợp dung môi không phải là nước

Không áp dụng được đối với những chất không chứa ion H^+ hay OH^- (NH_3 , HCO_3^- ...)

b. Thuyết Bronsted – Lauris

Acid là những chất có khả năng cho proton (H^+), VD: HCl , H_2SO_4 , NH_4^+ , CO_3^{2-}

Base là những chất có khả năng nhận proton (OH^-), VD: $NaOH$, $Ca(OH)_2$, CH_3COO^-

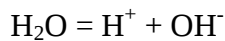
Chất vừa cho proton vừa nhận proton gọi là chất lưỡng tính, VD: HCO_3^-

Acid sau khi cho proton tạo thành base gọi là base liên hợp với nó

Base sau khi nhận proton tạo thành acid gọi là acid liên hợp với nó

c. Tích số ion của nước

H_2O là một chất điện ly rất yếu



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

$$\rightarrow K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

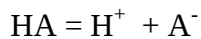
Vì nước là chất điện ly rất yếu, do đó: $[H_2O] \approx C(H_2O) = \text{const.}$

Đặt $K_{H_2O} = K[H_2O]$: tích số ion của nước

$$\rightarrow \boxed{K_{H_2O} = [H^+][OH^-]}$$

Ở 25°C, $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, nước nguyên chất, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ (iong/l)

*** Hằng số acid**

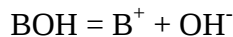


$$\boxed{K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}}$$

K_a : hằng số acid, K_a càng lớn thì acid càng mạnh

Dựa vào K_a để phân loại acid

*** Hằng số base**



$$\boxed{K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}}$$

K_b , hằng số base, K_b càng lớn thì base càng mạnh

Dựa vào K_b để phân loại base

*** Quan hệ giữa hằng số acid, hằng số base và tích số ion của nước**

Nếu K_a , K_b là hằng số acid và hằng số base của một cặp acid, base liên hợp thì:

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_{H_2O}}$$

2. Định nghĩa pH

pH là đại lượng đặc trưng cho tính chất của môi trường. Để biểu thị tính chất của một dung dịch là acid hay kiềm người ta biểu thị bằng giá trị pH.

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

Tương tự: $pOH = -\lg [OH^-]$

Và

$$\boxed{pH + pOH = 14}$$

- Đối với nước nguyên chất: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$$\rightarrow pH = pOH = 7$$

$pH = 7$: môi trường trung tính

- Môi trường acid: $[H^+] > 10^{-7}$

$$-\lg [H^+] < -\lg 10^{-7}$$

$$\rightarrow \text{pH} < 7$$

- Môi trường base: $[\text{H}^+] < 10^{-7}$
 $-\lg [\text{H}^+] > -\lg 10^{-7}$

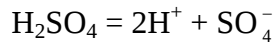
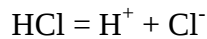
$$\rightarrow \text{pH} > 7$$

1. Tính pH của dung dịch acid

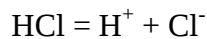
a. pH của dung dịch acid mạnh

Acid mạnh phân ly hoàn toàn

VD: $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$



VD: Tính pH của dung dịch HCl 0,1 M



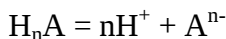
0,1 0,1

$$[\text{H}^+] = 0,1 \text{ (iong /l)}$$

$$\Rightarrow -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,1 = -\lg 10^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1$$

Tổng quát:



C_A $n\text{C}_A$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = n\text{C}_A$$

$$\Rightarrow -\lg [\text{H}^+] = -\lg (n\text{C}_A)$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\lg (n\text{C}_A)}$$

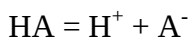
$\rightarrow \text{C}_A$: nồng độ của axit HA (mol/l)

n : số ion H^+ của phân tử acid mạnh

b. pH của dung dịch đơn acid yếu: phân ly không hoàn toàn (thuận nghịch và trong 1 phân tử acid chỉ chứa 1 ion H^+)

VD: $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{HCOOH}, \text{HNO}_2, \text{HCN} \dots$

* Tổng quát:



Bđ C_A

CB $\text{C}_A - x$ x 2

tại thời điểm CB:

$$[\text{HA}] = \text{C}_A - [\text{H}^+]$$

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_a [\text{C}_A - [\text{H}^+]]}{[\text{H}^+]}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+]^2 = K_a (\text{C}_A - [\text{H}^+]) \Rightarrow [\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a \text{C}_A = 0$$

* Có 2 trường hợp xảy ra.

+ $K_a > 10^{-4}$: giải PT bậc 2

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_A = 0$$

→ Tìm $n_0 [H^+] (> 0) \Rightarrow pH$

+ $K_a \leq 10^{-4}$: $[H^+] \ll C_A \Rightarrow C_A - [H^+] \approx C_A$

$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a C_A}$$

VD: Tính pH của dung dịch CH_3COOH biết có 0,6 g CH_3COOH chứa trong 1000ml dung dịch: Biết CH_3COOH có $K_a = 10^{-4,7}$

$$\text{Giải: Ta có: } (Đ CH_3COOH = \frac{M}{n} = \frac{60}{1} = 6(g))$$

$$(N_{CH_3COOH} = \frac{a}{M} = \frac{0,6}{60} \cdot \frac{1000}{1000} = 0,01(M))$$

$$= 10^{-2}$$

Mặc khác ta có: $k_a = 10^{-4,7} < 10^{-4}$

$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{10^{-4,7} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{10^{-6,7}}$$

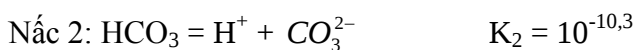
$$= 10^{-6,7/2} = 10^{-3,35}$$

$$\Rightarrow -\lg [H^+] = -\lg 10^{-3,35}$$

$$\Rightarrow pH = 3,35$$

c. pH của đa acid yếu: Phân ly theo từng nấc

VD: H_2CO_3, H_3PO_4



Thông thường : $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg K_4$

Nên $[H^+]$ chủ yếu là do nấc 1, phân ly ra cho nên pH của dung dịch được quyết định bởi nấc 1.

Nếu : $\frac{K_1}{K_2} \geq 10^3$ thì pH được tính theo nấc 1

Có 2 trường hợp:

$$+ K_1 > 10^{-4} : [H^+]^2 + K_1 [H^+] - K_1 C_A = 0$$

$$+ K_1 \leq 10^{-4} : [H^+] = \sqrt{K_1 \cdot C_A} = 0$$

d. pH của hỗn hợp acid:

Giả sử : acid 1 có K_1

acid 2 có K_2

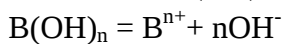
Nếu : $K_1 \gg K_2$: pH được tính theo acid 1

+ $K_1 \approx K_2$: pH được tính theo 1 acid nào đó, nồng độ được tính là nồng độ chung của 2 acid.

2. Tính pH của dung dịch base

a. pH của base mạnh: là base phân ly hoàn toàn

VD: KOH, Ca(OH)₂, NaOH



$$\Rightarrow pOH = -\lg [OH^-] = -\lg (nC_B)$$

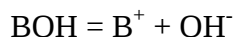
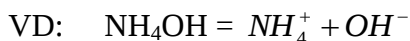
$$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg (nC_B)$$

$$\rightarrow pH = 14 + \lg (nC_B)$$

b. pH của đơn base yếu.

Đơn Base: base có một ion OH⁻ trong phân tử.

Đơn Base yếu: phân ly thuận nghịch



* Có 2 trường hợp:

$$+ K_b > 10^{-4} = [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_B = 0$$

$$\text{Giải pt bậc 2} \Rightarrow [OH^-]^2 (> 0) \Rightarrow pOH \Rightarrow pH$$

$$+ K_b \leq 10^{-4} : [OH^-] = \sqrt{K_b C_B}$$

$$C_B - [OH^-] = C_B$$

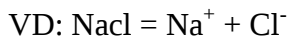
c. pH của đa base yếu: tương tự trường hợp đa acid yếu

d. pH của hỗn hợp base : tương tự trường hợp hỗn hợp acid

3. pH của dung dịch muối

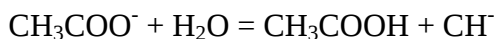
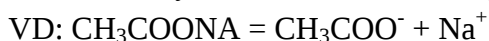
a. Sự thủy phân của muối

+ Muối tạo bởi acid mạnh và base mạnh : không bị thủy phân



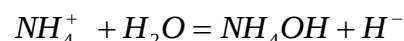
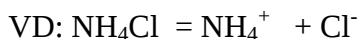
→ Muối này không bị thủy phân.

+ Muối tạo bởi acid yếu & base mạnh; bị thủy phân → mtr base



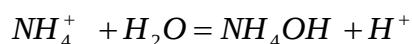
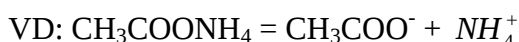
⇒ Muối này bị thủy phân và tạo ra các ion OH⁻ ⇒ mtr base.

+ Muối tạo acid mạnh và base yếu: → bị thủy phân → mtr acid



⇒ Muối này bị thủy phân và tạo ra H⁺ ⇒ mtr acid

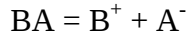
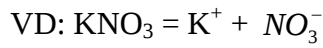
+ Muối tạo bởi acid yếu và base yếu → bị thủy phân



⇒ Muối này bị thủy phân và pH mtr phụ thuộc vào bản chất của muối.

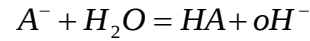
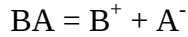
b. pH của dung dịch muối:

*Muối tạo bởi acid mạnh và base mạnh:



$$\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = 7 \Rightarrow \text{muối trung tính}$$

* Muối tạo bởi acid yếu và base mạnh:



$$\begin{aligned} K_{\text{Cb}} &= \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_{\text{cb}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \\ &\Rightarrow K_{\text{tp}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (*) \end{aligned}$$

Nhân tử và mẫu với $[\text{H}^+]$

$$\begin{aligned} \rightarrow K_{\text{tp}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{[\text{HA}]} \\ &\Rightarrow K_{\text{tp}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mặt khác: } [\text{A}^-] &= \text{Cm} - [\text{OH}^-] \\ [\text{HA}] &= [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_{\text{tp}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{Cm} - [\text{OH}^-]} \quad (2)$$

$$(1) (2) \Rightarrow \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{Cm} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

$$\text{Vì đây là 1 acid: } \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{Cm}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{Cm}}{K_a} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7} \left(\frac{\text{Cm}}{K_a} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-7} = -\lg \left(\frac{\text{Cm}}{K_a} \right)^{1/2}$$

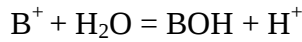
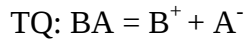
$$\Rightarrow \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \lg \frac{\text{Cm}}{K_a}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} (\lg \text{Cm} - \lg K_a)$$

Đặt $pK_a = -\lg K_a$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2}(-\lg k_a + \lg Cm)$$

* Muối tạo bởi acid mạnh và base yếu

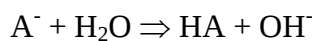
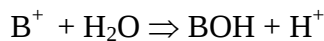
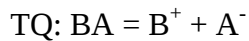


$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg Cm)$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

K_b : Hằng số base

* Muối của acid yếu và base yếu:



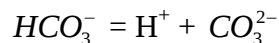
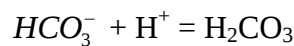
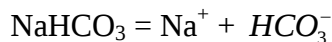
pK_a

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$$

$= -\lg k_a$

$pK_b = -\lg k_b$

* Muối lưỡng tính:



$$pH =$$

$$\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

Trong đó: $pK_1 = -\lg k_1$

$$pK_2 = -\lg k_2$$

k_1, k_2 hằng số axit của các nấc tương ứng.

VD1: Tính pH của dung dịch thu được khi cho 0,6g CH_3COOH vào 100ml $NaOH$ 0,1M, biết CH_3COOH có $k_a = 10^{-4,7}$
VD2: Tính pH của dung dịch thu được cho 100ml $NaOH$, 0,2M vào 100ml H_3PO_4 0,1M. Biết H_3PO_4 có: $K_1 = 10^{-2,1}$, $k_2 = 10^{-7,2}$, $k_3 = 10^{-12,6}$

VD3: Tính pH của dung dịch thu được khi cho 100ml $NaOH$ 0,1M vào 50 ml H_2CO_3 0,1M. Biết H_2CO_3 có $k_1 = 10^{-6,4}$, $k_2 = 10^{-10,3}$

VD4: Tính pH của dung dịch chứa 0,365g HCl và 0,27 g HCN trong 100ml. Biết HCl có $k_a = 10^{-7}$, HCN có $k_a = 10^{-9,2}$

VD5: Tính pH của dung dịch chứa 0,535g NH_4Cl trong 1000ml dung dịch

VD6: Tính pH của dung dịch khi cho 0,4 g $NaOH$ vào 100ml dung dịch H_3PO_4

VII. DUNG DỊCH ĐỆM

1. Khái niệm

Dung dịch đệm là dung dịch có khả năng giữ được pH gần như không đổi khi thêm một lượng nhỏ acid mạnh hoặc base mạnh hay khi pha loãng.

Để tạo ra dung dịch đệm, người ta lấy:

Acid yếu và muối của nó, VD: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

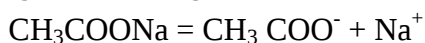
Base yếu và muối của nó, VD: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$

* Cơ chế của dung dịch đệm

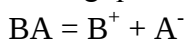
a. pH của dung dịch đệm

* Dung dịch đệm tạo bởi acid yếu và muối của nó

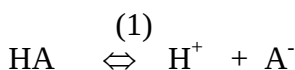
VD: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$



* Tổng quát: HA/BA



C_m C_m C_m



$C_a - x$ x x (2)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{Ta có: } [\text{A}^-] = [\text{H}^+] + C_m$$

$$[(\text{HA})] = C_a = [\text{H}^+]$$

Mặc khác: $[\text{H}^+] \ll C_m$

$$\Rightarrow C_a - [\text{H}^+] \approx C_a$$

$$C_m + [\text{H}^+] \approx C_m$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_m}$$

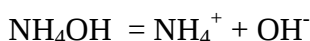
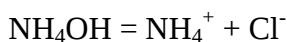
$$\Rightarrow -\lg [\text{H}^+] = -\lg \left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_m} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_m}{C_a}$$

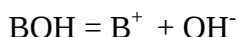
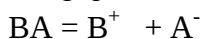
 pH thay đổi theo tỉ số $\frac{C_m}{C_a}$

* Dung dịch đệm tạo bởi base yếu và muối của nó

VD: $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$



Tổng quát: BOH - BA



$$DpOH = pk_b + \lg \frac{C_m}{C_b}$$

Trong

đó : $pk_b = -\lg k_b$

b. Cơ chế của dung dịch đệm:

* Đệm tạo bởi acid yếu và muối của nó.

- Khi pha loãng: $C_m \downarrow$, $C_b \downarrow$ nhưng tỉ số $\frac{C_m}{C_b}$ không đổi $\Rightarrow$ pH không thay đổi

- Khi thêm 1 lượng nhỏ acid mạnh: $[H^+] \uparrow$, lúc đó CB sẽ dịch chuyển theo chiều (2) (chiều giảm $[H^+]$) $\rightarrow [H^+] \downarrow \rightarrow$ pH ổn định.

- Khi thêm 1 lượng nhỏ base mạnh: $[OH^-] \uparrow$, xảy ra phản ứng



$\rightarrow [H^+] \downarrow \rightarrow$ CB chuyển dịch theo chiều (1) $\rightarrow [H^+] \uparrow \rightarrow$ pH ổn định

VD:

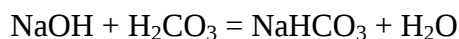
1. Tính pH của dung dịch thu được khi cho 100ml NaOH 0,1 M vào 150ml H_2CO_3 0,1M. Biết H_2CO_3 có $k_1 = 10^{-6,4}$; $k_2 = 10^{-10,3}$

2. Tính pH của dung dịch thu được khi cho 0,4 g NaOH vào 100ml H_3PO_4 0,1 M. Biết H_3PO_4 có $k_1 = 10^{-2,1}$, $k_2 = 10^{-7,6}$, $k_3 = 10^{-12,6}$

Giải

$$1. \text{Ta có: } n_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 100}{1000} = 0,01 (mol)$$

$$n_{H_2CO_3} = \frac{0,1 \cdot 150}{1000} = 0,015 (mol)$$



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

$$\Rightarrow n_{H_2CO_3} \text{ dư} = 0,015 - 0,01 = 0,005 (mol)$$

Sau phản ứng ta thu được : H_2CO_3 và $NaHCO_3$: đây là dung dịch đệm

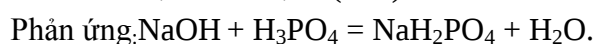
$$[H_2CO_3] = 0,015 / 0,25 = 0,02 (M)$$

$$[NaHCO_3] = 0,01 / 0,25 = 0,04 (M)$$

$$\Rightarrow pH = -\lg 10^{-6,4} + \lg \frac{0,04}{0,02} = 6,4 + \lg 2 = 6,7$$

$$2. n_{H_3PO_4} = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 (mol)$$

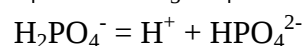
$$n_{NaOH} = 0,4 / 40 = 0,01 (mol)$$



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

$\Rightarrow$ Dung dịch thu được là NaH_2PO_4

Mà NaH_2PO_4 là muối lưỡng tính: $H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$



$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pk_1 + pk_2)$$

$$= \frac{1}{2}(-\lg k_1 - \lg k_2)$$

$$= \frac{1}{2}(-10^{-2,1} - 10^{-7,2})$$

$$= \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = 4,65$$

2. Các hệ đệm dùng trong hoá phân tích

- Đệm Acetat: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

- Đệm Amoni: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$

- Đệm Formiat: $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$

- Đệm Fotfat: $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP:

1. Tính nồng độ đương lượng, nồng độ mol, nồng độ phần trăm khi hòa tan 4,9g axit sunfuaric trong 500g nước (giả sử thể tích không thay đổi).
2. Để trung hòa 50ml dung dịch H_2CO_4 0,02N cần bao nhiêu ml NaOH 0,01N?
3. Tính pH của 2 dung dịch ở câu trên.

CHƯƠNG II: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Chương II cung cấp những định nghĩa trong phân tích thể tích cũng như cho biết nguyên tắc để thực hiện các phương pháp đó.

Mục tiêu:

- Trình bày được các nguyên tắc của những phương pháp phân tích thể tích.
- Phân biệt được đâu là chất định phân, thuốc thử, chất chỉ thị, điểm tương đương.
- Lựa chọn phương pháp phân tích thể tích phù hợp với từng trường hợp cụ thể.

I. Giới thiệu chung về phương pháp phân tích thể tích

1. Khái niệm

Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp phân tích dựa trên thể tích của chất chuẩn cần dùng để tác dụng hết với một thể tích của chất cần xác định (chất định phân). Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong dung dịch phân tích.

2. Bản chất

Để hiểu rõ bản chất của phương pháp phân tích thể tích, chúng ta minh họa bằng ví dụ sau:

- Muốn xác định nồng độ của dung dịch NaOH, ta cho NaOH vào trong bình nón với thể tích xác định
- Dùng HCl có nồng độ đã biết (để xác định nồng độ của NaOH) cho vào buret
- Cho vào bình nón 3-5 giọt phenolphthalein, trong môi trường kiềm phenolphthalein có màu hồng

Tiến hành xác định thể tích HCl tác dụng vừa đủ với lượng NaOH đã lấy vào bình nón như sau:

- Từ từ mở khoá buret, cho dung dịch HCl tác dụng với dung dịch NaOH

Nhận xét:

- Quá trình thực hiện xác định thể tích của dung dịch HCl như trên gọi là *quá trình chuẩn độ hay quá trình định phân*.
- Dung dịch HCl đã biết trước nồng độ dùng để xác định nồng độ của NaOH gọi là *dung dịch chất chuẩn độ hay thuốc thử*
- Dung dịch NaOH là dung dịch cần xác định nồng độ gọi là *dung dịch định phân hay dung dịch nghiên cứu*.
- Phenolphthalein là chất dùng để nhận biết thời điểm kết thúc định phân gọi là *chất chỉ thị*
- Thời điểm kết thúc định phân gọi là *điểm tương đương*.

3. Yêu cầu của phản ứng trong phân tích thể tích

- Lượng thuốc thử dùng phải tương ứng vừa đủ
- Có chất chỉ thị thích hợp
- Chỉ có thuốc thử tác dụng với chất cần xác định trong dung dịch.
- Tốc độ phản ứng phải nhanh, nếu cần có thể tăng nhiệt độ hay thêm chất xúc tác để tăng tốc độ phản ứng.

4. Ưu, nhược điểm của phương pháp phân tích thể tích

a. Ưu điểm

- Độ chính xác cao
- Thời gian xác định nhanh

- Thao tác đơn giản

b. Nhược điểm

- Cần phải có chất chỉ thị thích hợp
- Không định phân được với dung dịch đục và xầm màu

II. Phương pháp trung hoà

Phương pháp trung hoà là phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng trung hoà $H^+ + OH^- = H_2O$ để xác định nồng độ, hàm lượng của acid hoặc base

Để xác định nồng độ acid thì dùng chất chuẩn là base

Để xác định nồng độ base thì dùng chất chuẩn là acid

Ngoài ra, phương pháp trung hoà còn dùng để xác định các muối bị thủy phân (là muối tạo bởi gốc acid yếu hoặc gốc base yếu)

Chất chuẩn trong phương pháp trung hoà

- **Chất chuẩn là base**

Thường dùng KOH, NaOH; KOH và NaOH không phải là chất khởi đầu nên phải định lại nồng độ của chúng sau khi pha bằng chất khởi đầu $H_2C_2O_4$.

- **Chất chuẩn là acid**

Thường dùng HCl, H_2SO_4 ; HCl, H_2SO_4 không phải là chất khởi đầu nên phải định lại nồng độ của chúng sau khi pha bằng chất khởi đầu $Na_2B_4O_7 \cdot 0,1N$.

Trong quá trình chuẩn độ, pH của dung dịch sẽ thay đổi, người ta sử dụng những chất có màu thay đổi theo pH để xác định điểm tương đương. Những chất đó gọi là chất chỉ thị.

1. Chất chỉ thị trong phương pháp trung hoà

a. Khái niệm

Chất chỉ thị trong phương pháp trung hoà là những chất màu của nó thay đổi cùng với sự thay đổi pH của dung dịch. Màu của chất chỉ thị thay đổi trong một khoảng giá trị pH hẹp, khoảng pH này phụ thuộc vào tính chất của chỉ thị chứ không phụ thuộc vào các phản ứng với nhau.

Yêu cầu đối với chất chỉ thị:

- Màu của chất chỉ thị khác nhau ở những giá trị pH gần nhau.
- Màu của chất chỉ thị phải rõ
- Lượng acid hay base thêm và để màu của chỉ thị thay đổi càng ít càng tốt.
- Sự thay đổi màu của chỉ thị phải thuận nghịch.

b. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị acid - base:

Màu của chỉ thị thay đổi khi pH môi trường thay đổi nhưng nó chỉ thay đổi trong 1 khoảng pH xác định nào đó. Khoảng pH này gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị.

VD: phenolphthalein : pH = 8 - 10

$pH \leq 8$: Không màu

$pH \geq 10$: đỏ

Trong khoảng đổi màu có một điểm mà tại đó màu của chất chỉ thị chuyển rõ nhất, giá trị pH tại đó gọi là chỉ số định phân (ký hiệu là pT) và thông thường pT gần trùng với pK.

Chú ý: Khoảng đổi màu cũng như pT có giá trị không hoàn toàn chính xác, thường sai lệch 0,3 đơn vị tùy theo khả năng nhận màu của mắt đối với mỗi người và tùy theo điều kiện pha chế. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị càng hẹp càng tốt.

c. Chỉ thị hỗn hợp

Để có được các chất chỉ thị thay đổi màu rõ ràng và chính xác khi pH thay đổi trong khoảng hẹp (0,2 -0,5 đơn vị), người ta dùng hỗn hợp của các chất chỉ thị. Các chỉ thị hỗn hợp rất tốt cho các trường hợp chuẩn độ các acid, base yếu có nồng độ nhỏ.

Để thu được chỉ thị hỗn hợp ta trộn lẫn 2 chất chỉ thị có khoảng pH đổi màu gần nhau và có màu phụ nhau theo một tỷ lệ nhất định.

2. Đường định phân trong phương pháp trung hòa

- Khái niệm: là đường biểu diễn sự thay đổi pH trong quá trình định phân.

Để khảo sát quá trình định phân, chúng ta tiến hành các bước sau:

- Tính giá trị pH trong quá trình định phân
- Vẽ đường định phân và nhận xét
- Chọn chất chỉ thị.

Xét các trường hợp sau

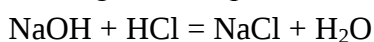
a. Định phân acid mạnh bằng base mạnh (hay ngược lại)

Bài toán: Định phân 100ml HCl 0,1 M bằng NaOH 0,1M

Tính giá trị pH:

* Trước lúc định phân: dung dịch chỉ có HCl 0,1 M: acid mạnh nên $pH = -\lg C_{HCl} = -\lg 0,1 = -\lg 10^{-1} = 1$

* Trong lúc định phân: cho NaOH 0,1 M vào xảy ra phản ứng:



- Trước điểm tương đương.

Dung dịch thừa HCl 0,1 M : acid mạnh.

$$pH = -\lg C_{HCl}$$

+ Khi cho 99 ml 0,1M vào : dung dịch thừa 1ml HCl 0,1M .

$$C_{HCl} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{190} = 5 \cdot 10^{-4} (M)$$

$$\Rightarrow pH = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$$

+ Khi cho cho 99,9 ml 0,1M vào : dung dịch thừa 0,1ml HCl 0,1M

$$C_{HCl} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} (M)$$

$$\Rightarrow pH = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

- Tại điểm tương đương:

Khi cho 100ml NaOH 0,1 M lúc đó dung dịch chỉ có NaCl là muối trung tính nên pH

= 7

- Sau điểm tương đương:

Dung dịch thừa NaOH: là 1 base mạnh.

+ Khi cho 100,1ml NaOH 0,1 M dung dịch thừa 0,1ml NaOH 0,1M

$$C_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} (M)$$

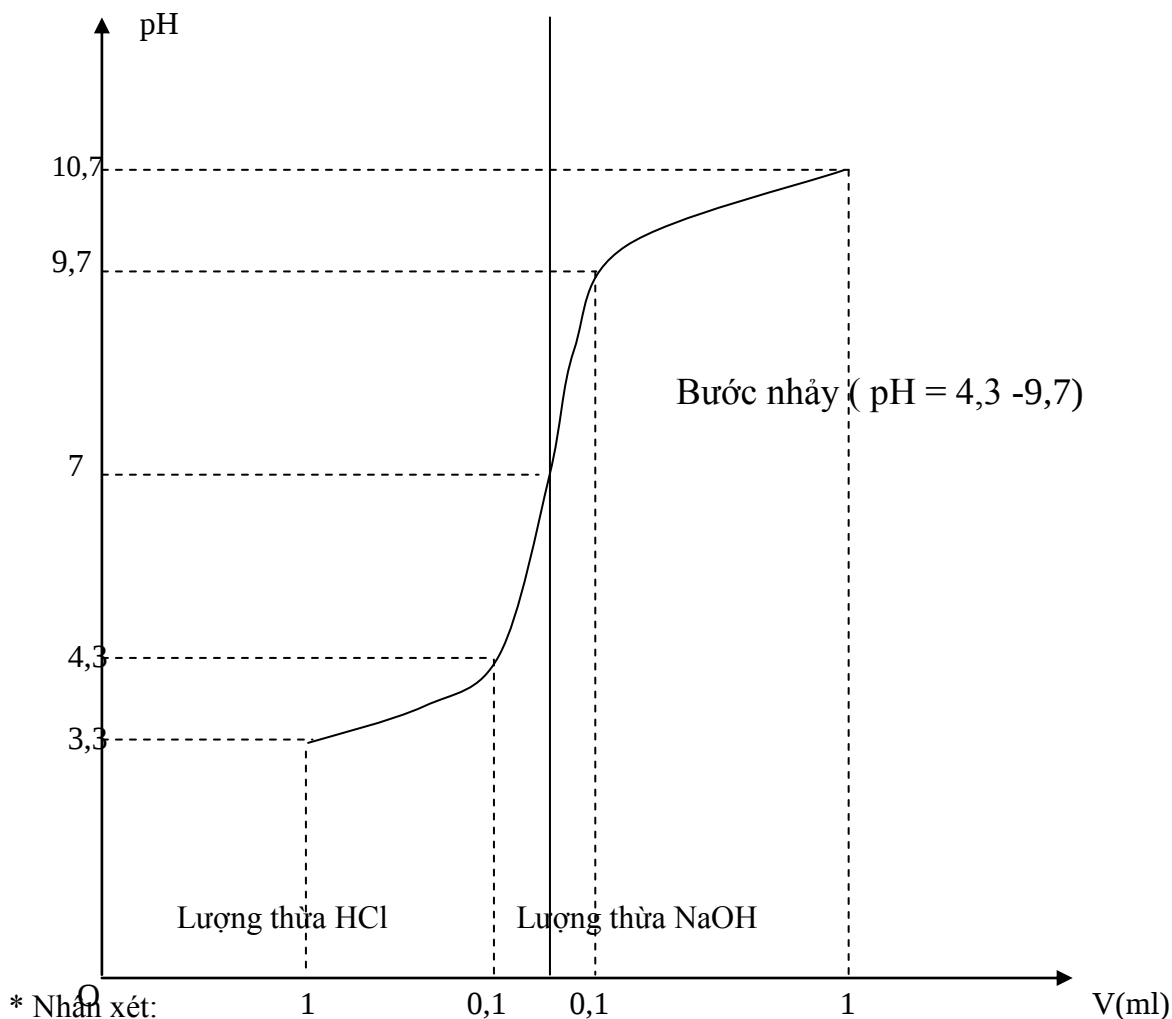
$$\Rightarrow pH = 14 + \lg 5 \cdot 10^{-5} = 9,7$$

- Khi cho 101ml NaOH 0,1 M dung dịch thừa 1ml NaOH 0,1 M

$$\Rightarrow C_{NaOH} = \frac{1 \cdot 0,1}{201} = 5 \cdot 10^{-4} (M)$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \lg 5 \cdot 10^{-4} = 10,7$$

Vẽ đường định phân và nhận xét



- Trước khi cho 99,9ml NaOH và sau khi cho 100,1ml NaOH 0,1M thì pH thay đổi rất ít, đồ thị gần như nằm ngang.

- Từ khi cho 99,9 đến 100,1ml NaOH 0,1M thì pH thay đổi đột ngột đồ thị gần như thẳng đứng, khoảng pH này gọi là bước nhảy trên đường định phân (cụ thể pH = 4,3 - 9,7).

- Nếu kết thúc định phân trong bước nhảy thì người ta chấp nhận sai số 0,1ml/100ml = 0,1% điều này chấp nhận trong phân tích.

- Trong trường hợp này điểm trung hòa trùng với điểm tương đương.

- Bước nhảy trải từ vùng acid đến vùng kiềm.

- Nồng độ các chất càng nhỏ $\rightarrow$ bước nhảy càng hẹp, khi nồng độ các chất $< 10^{-4}$ M thì bước nhảy biến mất, nghĩa là chúng ta chỉ định phân được với các chất có nồng độ $\geq 10^{-4}$ M.

Chọn chất chỉ thị:

- Nếu kết thúc định phân trong bước nhảy thì phải chọn chất chỉ thị sao cho có khoảng đổi màu trong bước nhảy, cụ thể trong trường hợp này, bước nhảy pH từ 4,3 $\rightarrow$ 9,7, do đó có thể chọn các chất chỉ thị sau:

- Phenolphthalein (có khoảng đổi màu pH = 8 - 10)
- Metyla đỏ (có KĐM pH = 4,4 - 6,2)
- Bromothymol xanh (có KĐM pH = 6 - 7,6).

- Quì (có KĐM pH = 5-8)

Ví dụ: Định phân HCl 0,01M bằng NaOH 0,01M

b. Định phân acid yếu bằng base mạnh (hay ngược lại)

Bài toán: Định phân 100ml CH₃COOH 0,1M bằng NaOH 0,1M.

Biết CH₃COOH có $K_a = 10^{-4,75}$

Tính giá trị pH:

* Trước lúc định phân: dung dịch chỉ có CH₃COOH là đơn acid yếu, có $K_a = 10^{-4,75} < 10^{-4}$.

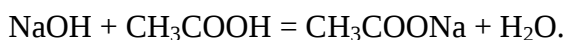
$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{10^{-4,75} \cdot 0,1} = \sqrt{10^{-5,75}} = 10^{-2,88}$$

$$\Rightarrow pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-2,88}$$

$$\Rightarrow pH = 2,88$$

* Trong lúc định phân:

Cho NaOH 0,1M vào xảy ra phản ứng:



- Trước điểm tương đương: dung dịch thừa CH₃COOH, tạo ra CH₃COONa → đây là dung dịch đệm: CH₃COOH / CH₃COONa .

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

$$\text{Với } pK_a = -\lg K_a = -\lg 10^{-4,75} = 4,75$$

+ Khi cho 90ml NaOH vào dung dịch thừa 10ml CH₃COOH 0,1M. Tạo ra 90ml CH₃COONa 0,1M.

$$\frac{C_m}{C_a} = \frac{90 \cdot 0,1 / 190}{10 \cdot 0,1 / 190} = 9$$

$$\Rightarrow pH = 4,75 + \lg 9 \approx 5,75.$$

+ Khi cho 99ml NaOH 0,1M dung dịch thừa 1ml CH₃COOH 0,1M tạo ra 99ml CH₃COONa 0,1M.

$$\Rightarrow \frac{C_m}{C_a} = \frac{99 \cdot 0,1 / 199}{1 \cdot 0,1 / 199} = 99$$

$$\Rightarrow pH = 4,75 + \lg 99 \approx 6,75.$$

+ Khi cho 99,9ml NaOH 0,1M.

Dung dịch thừa 0,1ml CH₃COOH 0,1M tạo ra 99,9ml CH₃COONa 0,1M.

$$\Rightarrow \frac{C_m}{C_a} = \frac{99,9 \cdot 0,1 / 199,9}{0,1 \cdot 0,1 / 199,9} = 999$$

$$\Rightarrow pH = 4,75 + \lg 999 \approx 7,75$$

- Tại điểm tương đương:

Khi cho 100ml NaOH 0,1M vào:

Dung dịch có CH₃COONa là muối tạo bởi base và acid yếu:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \lg C_m)$$

$$C_M = \frac{100 \cdot 0,1}{200} = 0,05M$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,7 + \lg 0,05) = 8,73$$

- Sau điểm tương đương:

Dung dịch thừa NaOH: base mạnh có NaCH_3COO : muối có tính base.

$\Rightarrow$ Hỗn hợp base: tính pH theo NaOH.

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}$$

+ Khi cho 100,1ml NaOH 0,1M vào thừa 0,1 ml NaOH 0,1M.

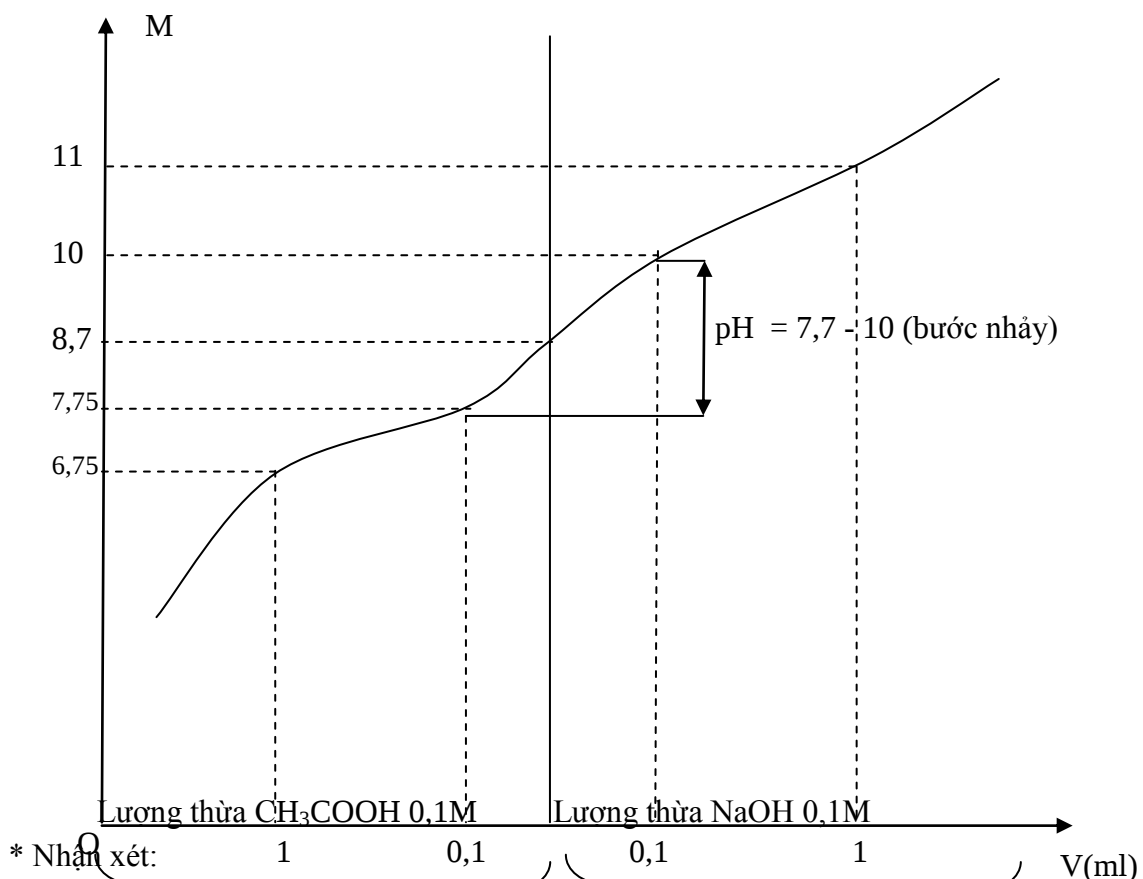
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ (M)}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + 5 \cdot \lg 10^{-5} = 9,7$$

+ Khi cho 101ml NaOH 0,1M $\Rightarrow \text{pH} = 10,7$

+ Khi cho 110 ml NaOH 0,1M $\Rightarrow \text{pH} = 11,68$

Vẽ đường định phân và nhận xét



* Nhận xét:

- Bước nhảy trong trường hợp này ngắn hơn trường hợp trên ($\text{pH} = 7,7 - 10$) điều đó chứng tỏ rằng bước nhảy phụ thuộc vào K_a , K_a càng nhỏ bước nhảy càng ngắn, khi $K_a < 10^{-7}$ bước nhảy biến mất nghĩa là chúng ta chỉ định phân được trước những acid có $K_a \geq 10^{-7}$.

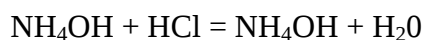
- Trong trường hợp này bước nhảy nằm trong vùng kiềm và điểm tương đương không trùng với điểm trung hòa.

Chọn chất chỉ thị:

- Trong trường hợp này bước nhảy $\text{pH} = 7,7 - 10$, do đó chọn chất chỉ thị là phenol phtabin có KĐM từ 8 - 10.

c. Định phân base yếu bằng acid mạnh (hay ngược lại)

Bài toán: Định phân 100ml NH_4OH 0,1M (biết NH_4OH có $k_b = 10^{-4,8}$) bằng HCl 0,1M. Giả sử bỏ qua sự thay đổi:



+ Trước điểm tương đương: dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$

$$\text{pOH} = \text{p}k_b + \lg \frac{C_m}{C_b}$$

+ Tại điểm tương đương: NH_4Cl : muối tạo bởi bazơ yếu và axit mạnh

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} (\text{p}k_b + \lg C_m)$$

+ Sau điểm tương đương: thừa HCl , có NH_4Cl : hỗn hợp pH tính theo $\text{HCl} \Rightarrow \text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$

* Kết luận: Bước nhảy: $\text{pH} = 4 \div 6,25$ (vùng axit)

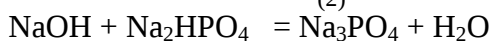
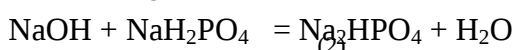
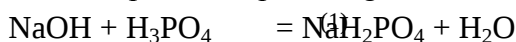
$\Rightarrow$ Chọn chất chỉ thị là + Metyla đỏ (có KĐM : 4,2 - 6,2)

+ Metyla da cam (có KĐM : 3,1 - 4,4)

d. Định phân đa acid yếu:

Bài toán: Định phân 100ml H_3PO_4 0,1M bằng NaOH 0,1M H_3PO_4 có $k_1 = 10^{-2,1}$, $k_2 = 10^{-7,2}$, $k_3 = 10^{-12,6}$

Khi định phân: các phản ứng lần lượt xảy ra.



* Tính pH tại điểm tương đương.

Nấc 1: Dung dịch thu được $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ là muối lưỡng tính

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}k_1 + \text{p}k_2) = \frac{1}{2} (-\lg k_1 - \lg k_2) = \frac{1}{2} (-\lg 10^{-2,1} - \lg 10^{-7,2}) = 4,67$$

$\Rightarrow$ Chọn metyl da cam làm chất chỉ thị

Nấc 2: Dung dịch thu được $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ là muối lưỡng tính

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}k_2 + \text{p}k_3) = \frac{1}{2} (-\lg k_2 - \lg k_3) = \frac{1}{2} (-\lg 10^{-7,2} - \lg 10^{-12,6}) = 9,9$$

$\Rightarrow$ Chọn phenolphthalein là chất chỉ thị

Nấc 3: Dung dịch thu được $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ muối tạo bởi bazơ mạnh và axit yếu:

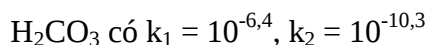
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}k_3 + \lg C_m)$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (-\lg 10^{-12,6} - \lg 0,1) = 12,8$$

$\Rightarrow$ Không chọn được chất chỉ thị (không kết thúc định phân)

e. Định phân hỗn hợp base:

Bài toán: Định phân 100ml dung dịch chứa NaOH 0,1M, Na_2CO_3 0,05M bằng HCl 0,1M.



Khi định phân: các phản ứng lần lượt xảy ra.





* Tính pH tại điểm tương đương.

Nấc 1: Dung dịch có Na_2CO_3

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

$$= 7 + \frac{1}{2} (\text{pk}_2 + \lg 0,05) = 11,5$$

Nấc 2: Dung dịch chỉ có NaHCO_3 : muối lưỡng tính

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pk}_1 + \text{pk}_2) = \frac{1}{2} (6,4 + 10,3) = 8,35$$

Nấc 3: Dung dịch có H_2CO_3

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_1 \cdot C_A} = \sqrt{10^{-6,4} \cdot 0,05} = 2,24 \cdot 10^{-4,2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(2,24) - \lg 10^{-4,2} = 4,2 - 0,35 = 3,9$$

* Chọn chất chỉ thị:

- Chọn P.P kết thúc phản ứng 1,2

- Chọn metyl da cam (M.O) kết thúc phản ứng 3.

BÀI TẬP ỨNG DỤNG

Cân 0,1353g NaOH có lẫn Na_2CO_3 . Tính % của NaOH, biết rằng hòa tan mẫu trên vào nước cất và chuẩn độ bằng HCl 0,12N.

- Với chỉ thị PP tiêu tốn hết 28,5ml HCl 0,12N

- Với chỉ thị MO tiêu tốn hết 30,7ml HCl 0,12N

(Không đồ đầy buret)

Giải: Thể tích HCl 0,12N dùng để chuẩn cho phản ứng (3) là:

$$V_{\text{HCl}(3)} = 30,7 - 28,5 = 2,2 \text{ (ml)}$$

Thể tích HCl 0,12N dùng để chuẩn cho phản ứng (2) là:

$$V_{\text{HCl}(2)} = 2,2 \text{ ml} = V_{\text{HCl}(3)}$$

Thể tích HCl 0,12N dùng để chuẩn cho phản ứng (1) là:

$$V_{\text{HCl}(1)} = 28,5 - 2,2 = 26,3 \text{ ml}$$

III. Phương pháp oxi hoá - khử

Phương pháp oxi hoá - khử là phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng oxi hoá - khử để xác định nồng độ hay hàm lượng của các chất oxi hoá hay chất khử với chất chuẩn là chất khử hay chất oxi hoá

Các phương pháp oxi hoá - khử

- Phương pháp pemanganat

- Phương pháp dicromat

- Phương pháp iod

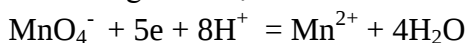
1. Phương pháp pemanganat

a. Cơ chế của phương pháp:

Phương pháp pemanganat là phương pháp phân tích thể tích dựa trên phản ứng oxi hóa khử giữa chất chuẩn là chất oxi hoá KMnO_4 và chất khử cần xác định nồng độ hay hàm lượng trong môi trường acid mạnh. Phương pháp này tự chỉ thị

MnO_4^- có thể thể hiện tính oxi hóa trong các môi trường: acid mạnh, acid yếu, trung tính và base.

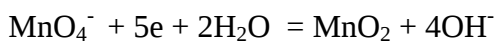
Trong môi trường acid mạnh:



(tím) (Không màu)

$$E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{V}$$

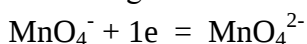
Trong môi trường acid yếu và trung tính:



(tím) (nâu)

$$E^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = 0,59\text{V}$$

Trong môi trường base:



(tím) (xanh lá cây)

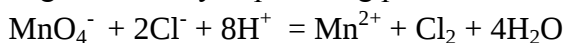
$$E^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-} = 0,564\text{V}$$

Ta thấy, trong 3 môi trường, môi trường acid mạnh là ưu điểm hơn cả vì:

Điện thế của cặp oxi – kh lúc này là lớn nhất. Với một chất khử cụ thể thì chênh lệch điện thế là lớn nhất, do đó phản ứng xảy ra mãnh liệt nhất và điện thế lớn nên phản ứng với nhiều chất hơn. Ngoài ra, nó tạo ra sản phẩm không màu làm dễ dàng kết thúc định phân mà không cần dùng chỉ thị (tự chỉ thị từ không màu sang tím hay ngược lại)

*Chú ý, phương pháp này chỉ dùng môi trường acid mạnh là H_2SO_4 , không dùng HCl hoặc HNO_3 .

- Nếu dùng HCl thì xảy ra phản ứng phụ:



$$\text{Do } E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{V} > E^0_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)} = 1,36\text{V}$$

Do vậy phải tiêu tốn thêm một lượng chất chuẩn cho phản ứng phụ và gây sai số kết quả.

- Nếu dùng HNO_3 : HNO_3 là chất oxi hóa nên có thể oxi chất khử cần xác định và gây sai số kết quả.

b. Cách bảo quản và pha chế dung dịch KMnO_4

- Xem xét KMnO_4 có phải là chất khởi đầu hay không?

Nhận thấy KMnO_4 bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng nên không phải là chất khởi đầu

- Cách pha chế:

- + Tính lượng cân cần dùng
- + Cân lượng hóa chất đã tính và hòa tan bằng nước cất.
- + Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức có thể tích cần thiết.
- + Để yên dung dịch đã pha 7 -10 ngày ở trong tối, sau đó lọc qua bông.
- + Xác định lại nồng độ bằng chất khởi đầu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Bảo quản dung dịch trong các lọ tối màu.

c. Ưu, nhược điểm của phương pháp

*** Ưu điểm**

- Điện thế oxi hoá của KMnO_4 khá lớn nên xác định được nhiều chất khử và phản ứng xảy ra khá mãnh liệt

- Không cần dùng chất chỉ thị

*** Nhược điểm**

KMnO₄ là chất chuẩn, nhưng không phải là chất khởi đầu nên việc pha chế và bảo quản rất phức tạp.

Trước khi đem dùng phải xác định lại nồng độ bằng chất khởi đầu khác là H₂C₂O₄ hoặc Na₂C₂O₄

d. Ứng dụng

Phương pháp pemanganat được dùng để xác định các chất khử có điện thế nhỏ hơn 1,51V trong môi trường acid H₂SO₄.

- Xác định Fe²⁺ (FeSO₄)
- Xác định NO₂⁻ (NaNO₂)

2. Phương pháp dicromat

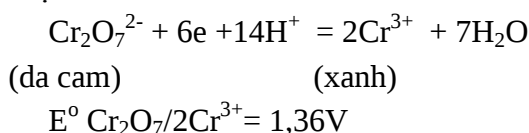
a. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp Dicromat là phương pháp phân tích thể tích dựa trên phản ứng oxi hóa – khử giữa chất oxi hóa K₂Cr₂O₇ và chất khử trong môi trường acid mạnh với sự có mặt của chỉ thị để xác định nồng độ hay hàm lượng của chất khử đó.

Như vậy trong phương pháp Dicmat:

- Chất chuẩn là chất oxi hóa K₂Cr₂O₇
- Chất cần xác định là chất khử.
- Môi trường phản ứng là môi trường acid mạnh.
- Chất chỉ thị: diphenylamin, phenylantranilic.

Trong phép định phân này người ta lợi dụng khả năng oxi hóa của Cr₂O₇²⁻ trong môi trường acid mạnh:



- Môi trường acid sử dụng: H₂SO₄, HCl, hỗn hợp H₂SO₄ và H₃PO₄, không dùng HNO₃.

Có thể sử dụng HCl làm môi trường trong trường hợp này vì điện thế của cặp Cl₂/2Cl⁻ = 1,36V nên Cr₂O₇²⁻ không oxi được Cl⁻. Tuy nhiên khi nồng độ dung dịch HCl >2N và dung dịch định phân đun sôi thì Cr₂O₇²⁻ vẫn oxi được Cl⁻ (do lúc này nồng độ của Cl⁻ rất lớn nên làm giảm điện thế của cặp Cl₂/2Cl⁻).

- Nếu dùng chỉ thị diphenylamin thì dùng chuẩn độ khi dung dịch chuyển sang màu nâu, còn dùng chỉ thị phenylantranilic thì dùng chuẩn độ khi dung dịch chuyển sang màu xanh tím.

b. Cách pha chế và bảo quản dung dịch K₂Cr₂O₇

- Xem xét K₂Cr₂O₇ có phải là chất khởi đầu hay không?

Nhận thấy K₂Cr₂O₇ bền với các điều kiện của môi trường nên là chất khởi đầu.

- Cách pha chế:

- + Tính lượng cần cân dùng
- + Cân lượng hóa chất đã tính và hòa tan bằng nước cất.
- + Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức có thể tích cần thiết, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều.

- Bảo quản: trong lọ thủy tinh kín.

c. Ưu, nhược điểm của phương pháp

* Ưu điểm:

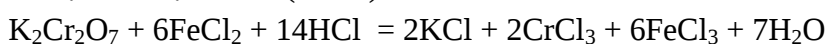
- $K_2Cr_2O_7$ là chất khởi đầu nên việc pha chế và bảo quản đơn giản.
- Dùng được HCl làm môi trường.

* Nhược điểm:

- Điện thế của cặp $Cr_2O_7^{2-}$ nhỏ hơn so với cặp MnO_4^-/Mn^{2+} nên xác định được ít chất khử hơn và phản ứng chậm hơn.
- Phải dùng chất chỉ thị
- Sản phẩm Cr^{3+} tạo ra có màu xanh nên khó xác định điểm tương đương.

d. Ứng dụng

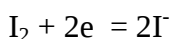
Phương pháp Dicromat dùng chất chuẩn $K_2Cr_2O_7$ để xác định các chất có điện thế của cặp oxi –kh nhỏ hơn 1,36V trong môi trường acid.
Ví dụ: Xác định Fe^{2+} ($FeCl_2$)



3. Phương pháp iot

a. Cơ sở của phương pháp

Dựa vào khả năng oxi –kh của iot



$$E^0_{(I_2/2I^-)} = 0,54V$$

Với điện thế không lớn:

I_2 là chất oxi đối với các chất khử có điện thế oxi –khử $< 0,54V$

I_2 là chất khử đối với các chất oxi có điện thế oxi –khử $> 0,54V$

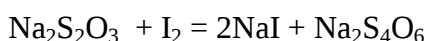
Do đó, phương pháp Iot có thể dùng để xác định các chất oxi cũng như các chất khử.

Chất chỉ thị trong phương pháp này là hồ tinh bột: hồ tinh bột hấp phụ iot tạo thành hợp chất có màu xanh.

b. Ứng dụng:

* Dùng xác định các chất khử có có điện thế oxi –khử $< 0,54V$

- Xác định NatriThiosunfat:



- Xác định các chất khử khác: Cu_2O , SO_3^{2-} , $SnCl_2$, AsO_3^{2-} , S^{2-} ...

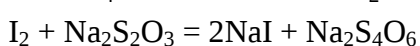
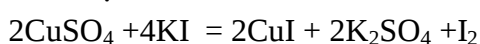
Có 2 phương pháp:

+ Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

+ Phương pháp chuẩn độ ngược: Dùng lượng I_2 dư đã biết thể tích và nồng độ tác dụng với chất cần xác định, sau đó chuẩn lượng I_2 dư bằng chất chuẩn $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

* Dùng xác định các chất oxi có điện thế oxi –khử $> 0,54V$

- Xác định Cu^{2+} :



c. Điều kiện định phân trong phương pháp Iot:

- Iot là chất dễ bay hơi và khả năng hấp phụ của hồ tinh bột giảm khi nhiệt độ tăng, nên cần định phân ở điều kiện nhiệt độ thường.

- Vì Iod ít tan trong nước và tan nhiều trong KI, nên khi xác định chất oxi hóa hoặc pha chế dung dịch chuẩn I_2 phải dùng dư KI.
- Phải tiến hành trong môi trường trung tính, acid yếu hay kiềm yếu.
- Phản ứng giữa KI và chất oxi hóa xảy ra chậm nên phải chờ 5-7 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn và khi để yên phải đậy kín và đặt vào chỗ tối.

IV. Phương pháp kết tủa

Phương pháp kết tủa là phương pháp phân tích dựa vào phản ứng kết tủa để xác định nồng độ hay hàm lượng của các ion tạo kết tủa với thuốc thử thích hợp.

Yêu cầu đối với phản ứng của phương pháp kết tủa

- Kết tủa tạo thành phải có độ tan bé
- Phải có chất chỉ thị thích hợp
- Kết tủa tạo thành nếu có tính hấp phụ thì không được làm sai kết quả định phân
- Phản ứng phải có tốc độ nhanh và triệt để.

Các phương pháp phân tích

- Phương pháp Mohr
- Phương pháp Volhard
- Phương pháp chỉ thị hấp phụ

1. Phương pháp Mohr

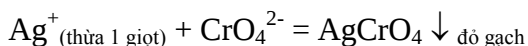
a. Nguyên tắc:

- Dùng chất chuẩn: $AgNO_3$
 - Chất cần xác định, ion halogen (Cl^- , Br^- , I^-)
 - Chất chỉ thị K_2CrO_4
- * Dựa vào sự ↓ phân đoạn: khi chuẩn độ thì chất

chuẩn $AgNO_3$ ↓ trước với Cl^- (chất cần xác định):



Đến khi thừa một giọt $AgNO_3$ sẽ ↓ với CrO_4^{2-} (chất chỉ thị).



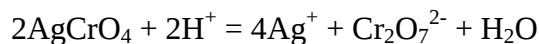
Kết thúc định phân khi dung dịch xuất hiện ↓ màu đỏ gạch ghi $V_{AgNO_3_{TT}}$

$$\text{Kết quả: } N_{Cl^-} = \frac{N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{Cl^-}}$$

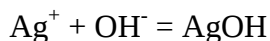
b. Điều kiện định phân trong phương pháp Mohr:

- Thí nghiệm nguội (không thí nghiệm cao vì ở thí nghiệm cao Ag_2CrO_4 ↓ bị tan).
- $AgNO_3$ luôn luôn trên buret (vì để dưới sẽ xuất hiện ↓ đỏ gạch trước).
- Phương pháp Mohr chỉ được thực hiện ở môi trường: acid yếu, trung tính, base yếu ($pH = 6,5 - 7,5$)

+ Không thực hiện trong môi trường acid mạnh vì Ag_2CrO_4 bị tan trong môi trường acid mạnh.



+ Không thực hiện trong môi trường base mạnh, vì:





⇒ Kết quả định phân sai số.

- Dung dịch định phân không được chứa các ion tạo kết tủa với Ag^+ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} ...), với CrO_4^{2-} (Ba^{2+} , Pb^{2+} ...).

- Để kết tủa đỏ gạch xuất hiện đúng điểm tương đương thì $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq 5 \cdot 10^{-2}$

- Phương pháp Mohr thường dùng để xác định ion Cl^- và Br^- , ít dùng I^- , SCN^- vì chúng có tính hấp phụ cao.

2. Phương pháp vol - hard :

a. Nguyên tắc :

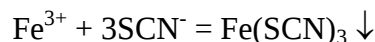
- Chất chuẩn : NH_4SCN (thì oxyanat amon)

- Chất cần xác định Ag^+

- Chất chỉ thị Fe^{3+} (phèn sắt amonium) $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$

* Dựa vào sự kết tủa phân đoạn, khi định phân chất chuẩn NH_4SCN kết tủa trước với Ag^+ .

- Đến khi thừa 1 giọt SCN^- tác dụng với Fe^{3+} tạo kết tủa màu đỏ :



- Kết thúc định phân khi dung dịch xuất hiện màu đỏ hồng

- Ghi $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

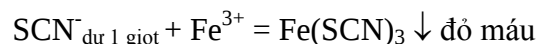
- Kết quả : $N_{\text{Ag}^+} = \frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{V_{\text{Ag}^+}}$

b. Ứng dụng :

Phương pháp vol hard ứng dụng để xác định các ion halogen (Cl^- , Br^- , I^-) với phương pháp chuẩn độ.

- Cho lượng Ag^+ dư đã (biết V & N) tác dụng với chất cần xác định trong bình nón : $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$

- Chuẩn lượng Ag^+ dư bằng chất chuẩn NH_4SCN với chỉ thị Fe^{3+} :



- Kết thúc định phân khi dung dịch xuất hiện ↓ màu đỏ hồng.

- Ghi $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

- Kết quả : $V_{\text{Ag}^+_{\text{dư}}} = \frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}} + V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{N_{\text{Ag}^+}}$

$$\Rightarrow V_{\text{Ag}^+} = V_{\text{Ag}^+} - V_{\text{Ag}^+_{\text{dư}}}$$

c. Điều kiện định phân trong phương pháp vol hard :

- Thực hiện tốt trong môi trường acid ($\text{pH} < 7,5$)

- Dung dịch không được chứa các ion tạo ↓ với SCN^-

Ví dụ : Cu^{2+} , Hg^{2+} ...

và cũng không được chứa các chất có tính oxi hóa mạnh làm phá hủy ion SCN^- . Ví dụ : MnO_4^-

- Phương pháp Vol hard thường dùng để xác định Be^+ , I^- , ít dùng để xác định Cl^- .

3. Phương pháp chỉ thị hấp phụ :

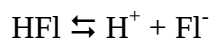
a. Chỉ thị hấp phụ :

* Đặc điểm :

Ở dạng tự do có một màu nhưng khi bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa thì nó chuyển sang màu khác.

* Các chỉ thị hấp phụ thường dùng :

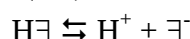
- * Fluorotxin : HFl : acid hữu cơ yếu



Fl^- ở dạng tự do có màu vàng, khi bị hấp phụ lên bề mặt $\downarrow$ thì nó có màu tím đỏ.

- Định phân trong môi trường $\text{pH} = 7 - 10$

- * Eozin : $(\text{H}\Xi)$ acid hữu cơ yếu (mạnh hơn HFl)



Ξ^- — tự do : hồng

\ bị hấp phụ lên bề mặt $\downarrow \rightarrow$ tím hoa cà. Định phân trong môi trường $\text{pH} = 2 - 10$.

b. Nguyên tắc :

- Chất chuẩn AgNO_3
- Cần xác định : ion halogen (Cl^- , Br^- , I^-)
- Chỉ thị : chỉ thị hấp phụ
- Khi định phân : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$
- Trước đặc điểm tương đương : trong dung dịch thừa Cl^- , Fl^- , kết tủa AgCl ưu tiên hấp phụ ion cùng tên Cl^- làm cho bề mặt $\downarrow$ tích điện âm ($\text{AgCl} \cdot \text{Cl}^-$).
- Lúc đó bề mặt $\downarrow$ nó đẩy Fl^- (ở dạng tự do màu vàng).
- Đến khi thừa 1 giọt Ag^+ , dung dịch thừa Ag^+ , Fl^- . AgCl ưu tiên hấp phụ ion cùng tên Ag^+ làm bề mặt $\downarrow$ tích điện dương ($\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+$), lúc đó nó hấp phụ Fl^- lên bề mặt $\downarrow$ làm cho dung dịch chuyển sang màu tím đỏ.

$$N_{\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{Cl}^-}}$$

* Chú ý :

- Để xác định ion Cl^- thì thường dùng chỉ thị HFl
- Để xác định Br^- , I^- thì thường dùng chỉ thị $\text{H}\Xi$

V. Phương pháp complexon

1. Chỉ thị dùng trong phương pháp complexon :

Chỉ thị kim loại

a. Đặc điểm :

- Khi ở dạng tự do nó có một màu, khi kết hợp với cation kim loại thì nó chuyển sang màu khác.
- Phức của chỉ thị kim loại với cation kim loại kém bền hơn so với phức của trilon B với cation kim loại đó.

b. Các chỉ thị kim loại thường dùng :

*** *Eliocromogen - Black - T :***

Viết tắt : ETOO hay EBT

Trong đó ETOO ở dạng tự do có màu xanh, kết hợp với cation kim loại nó có màu đỏ nho.

- Định phân trong môi trường pH = 9 - 10 dùng đệm amoni (NH₄OH)/NH₄ để không chế pH môi trường.

*** *Muret xit :***

- Khi ở dạng tự do : màu xanh tím

- Khi kết hợp với cation kim loại : màu hồng

- Định phân trong môi trường pH = 12.

Dùng NaOH để không chế pH môi trường.

Chú ý : Muretxít dùng dưới dạng bột 1%, nó được trộn với NaCl theo tỉ lệ Muret xit : NaCl = 1g : 100g.

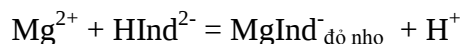
2. Định phân trong phương pháp complexon :

a. Phép chuẩn độ thuận (trực tiếp)

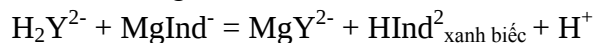
- Dùng chất chuẩn trilon B để xác định nồng độ hay hàm lượng cation kim loại với chỉ thị kim loại, có môi trường thích hợp.

Ví dụ : Xác định Mg²⁺, dùng ETOO và đệm Amoni.

- Khi chưa định phân, trong bình nón : ETOO kết hợp Mg²⁺ có màu đỏ nho :



Khi định phân và đến điểm tương đồng thì chỉ thị ETOO được giải phóng ra hoàn toàn dạng tự do → dung dịch có màu xanh biếc :



- Kết thúc định phân khi dung dịch chuyển từ đỏ nho sang xanh biếc.

- $V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}$

- Kết quả :

$$N_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} + V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}}{V_{\text{Mg}^{2+}}}$$

* Chú ý :

- Để xác định nồng độ của Mg²⁺ (hoặc Mg²⁺ và Ca²⁺) thì dùng chỉ thị ETOO và đệm amoni.

- Để xác định nồng độ của Ca²⁺ dùng chỉ thị Muret xit & NaOH làm môi trường.

b. Phép chuẩn độ ngược:

Cho một lượng dư Trilon B (biết V, N) tác dụng với cation kim loại cần xác định nồng độ. Sau đó, chuẩn lượng thừa Trilon B bằng dung dịch chuẩn MgSO₄.7H₂O hay ZnSO₄ trong dung dịch đệm amoni bằng chỉ thị ETOO.

c. Chuẩn độ bằng phép đo kiềm:

Cho một lượng dư Trilon B tác dụng với cation kim loại cần xác định nồng độ, sẽ giải phóng ra một lượng H⁺ xác định. Chuẩn lượng H⁺ tạo thành bằng chất chuẩn NaOH với chỉ thị phenolphthalein. Từ thể tích NaOH tiêu tốn, sẽ tính được lượng H⁺ và tính được nồng độ của cation kim loại cần xác định.

d. Chuẩn độ bằng phép thay thế:

Cho Complexonat Magie dư tác dụng với Hg^{2+} . Chuẩn lượng Mg^{2+} giải phóng ra bằng Trilon B với chỉ thị ETOO trong dung dịch đệm amoni, từ thể tích Trilon B tiêu tốn sẽ tính được nồng độ của Hg^{2+} .

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày nguyên tắc phương pháp chuẩn độ trung hòa, oxi hóa khử.
2. So sánh 2 chỉ thị dùng trong phương pháp complexon.

CHƯƠNG 3: MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

Phương pháp phân tích công cụ tập trung vào giới thiệu 2 phương pháp cơ bản nhất: chuẩn độ điện thế và phương pháp trắc quang. Căn cứ vào nguyên tắc của 2 phương pháp này, người học sẽ ứng dụng thực hành trên các thiết bị đo đặc nồng độ một cách dễ dàng.

Mục tiêu:

- Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ điện thế và phân tích trắc quang.
- Nêu được ưu, nhược điểm của từng phương pháp
- Tính toán được các bài tập liên quan

I. Phương pháp chuẩn độ điện thế

1. Nguyên tắc

Chuẩn độ điện thế là một phương pháp trong phòng thí nghiệm để xác định nồng độ của một chất phân tích nhất định. Nó được sử dụng để xác định đặc tính của axit. Trong phương pháp này, không sử dụng chất chỉ thị hóa học. Thay vào đó, chúng ta sẽ đo hiệu điện thế của dung dịch đó.

Chuẩn độ điện thế được thực hiện thông qua việc sử dụng hai điện cực – một điện cực chỉ thị và một điện cực so sánh (thường là điện cực hydro hoặc điện cực bạc clorua). Một nửa tế bào được hình thành với điện cực chỉ thị và các ion của chất phân tích, thường là dung dịch điện phân. Nửa ô còn lại được tạo thành bởi điện cực so sánh.

- Điện thế tổng được tính toán trong mọi khoảng thời gian mà chất chuẩn độ được đo và thêm vào.
- Điện thế phụ thuộc vào nồng độ của các ion tiếp xúc với điện cực chỉ thị.

Các phương pháp chuẩn độ điện thế

Có bốn cách chuẩn độ điện thế, đó là chuẩn độ axit-bazơ, chuẩn độ oxy hóa khử, chuẩn độ phức và chuẩn độ kết tủa. Dưới đây là mô tả ngắn gọn về từng loại chuẩn độ này.

- **Chuẩn độ axit-bazơ:** Loại chuẩn độ điện thế này được sử dụng để xác định nồng độ của một axit / bazơ nhất định bằng cách trung hòa nó một cách chính xác bằng cách sử dụng dung dịch tiêu chuẩn của bazơ / axit đã biết nồng độ.

- **Chuẩn độ oxy hóa khử:** Loại chuẩn độ điện thế này liên quan đến chất phân tích và chất chuẩn độ trải qua phản ứng oxi hóa khử. Một ví dụ của kiểu chuẩn độ này là xử lý dung dịch iot với chất khử tạo ra ion iodua (chất chỉ thị tinh bột được sử dụng để lấy điểm cuối).

- **Chuẩn độ phức hợp:** Loại chuẩn độ này cũng có thể được gọi là đo chelat. Trong phương pháp này, một phức chất có màu được tạo thành, cho biết điểm cuối của quá trình chuẩn độ. Phương pháp này được sử dụng để xác định hỗn hợp các ion kim loại trong một dung dịch nhất định.

- **Chuẩn độ kết tủa:** Loại chuẩn độ này bao gồm phản ứng giữa chất phân tích đã cho và chất chuẩn độ, trong đó kết tủa không hòa tan được tạo thành. Điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ này được ghi nhận khi việc thêm chất chuẩn độ không còn tạo thành kết tủa nữa.

Việc chuẩn độ điện thế thường xuyên sẽ giúp máy đo độ dẫn điện kiểm tra và đo mang lại kết quả chính xác nhất.

2. Đường cong chuẩn độ điện thế

a. Yêu cầu của phương pháp chuẩn độ điện thế

- Phản ứng phải xảy ra đủ nhanh, khi tốc độ phản ứng chậm cần đun nóng hoặc cho thêm chất xúc tác.

- Các phản ứng phải xảy ra hợp thức. Nếu kết tủa tạo thành có thành phần phức tạp thì phải tránh dùng hoặc thay đổi điều kiện để kết tủa có thành phần xác định.

- Phản ứng xảy ra theo 1 chiều xác định. Trong quá trình oxi hóa khử thường có các sản phẩm phụ nên ta phải tiến hành chuẩn độ trong những điều kiện không có các phản ứng phụ ấy.

- Phản ứng xảy ra hoàn toàn, nếu là kết tủa phải có tích số tan bé, là phản ứng oxy hóa – khử phải có ΔE° lớn.

- Đối với phản ứng định dùng phải tinh được điện cực chỉ thị đặc trưng.

b. Ưu điểm của phương pháp chuẩn độ điện thế:

- Nhạy hơn các phương pháp chuẩn độ thường, tránh được chủ quan do mắt gây ra.

- Có thể xác định được nồng độ các ion trong các dung dịch đục, sẫm màu và có độ nhớt cao, đối với dung dịch không thể sử dụng chất chỉ thị.

- Xác định các chất trong hỗn hợp không cần tách.

- Xác định nhanh, thiết bị đơn giản, độ chính xác cao.

II. Phương pháp phân tích trắc quang

Muốn xác định nồng độ 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 nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định C_X .

Ưu điểm của phương pháp này nhanh, có độ nhạy cao, có thể xác định được nồng độ các chất 10^{-6} g.

1. Định luật cơ bản về sự hấp thụ ánh sáng (Định luật Lambe – Bie)

Khi chiếu một dòng sáng qua dung dịch chất hấp thụ ánh sáng thì chất đó chỉ hấp thụ chọn lọc một số tia tùy theo màu sắc của chất. Nếu chiếu một chùm ánh sáng đơn sắc có cường độ I_0 qua một dung dịch màu có bề dày là b cm và nồng độ C mol/l, sau khi ra khỏi dung dịch, nó bị hấp thụ mất một phần nên cường độ còn lại là I_t ($I_t < I_0$) thì:

$$I_t / I_0 = 10^{-\epsilon b C}$$

Tỉ số I_t / I_0 đặc trưng cho độ truyền qua của ánh sáng khi đi qua dung dịch và được gọi là độ truyền quang, kí hiệu là T .

Các nguyên nhân gây sai lệch định luật Lambe – Bie

- Ảnh hưởng của nồng độ
- Ảnh hưởng pH của môi trường
- Ảnh hưởng của ion lạ trong dung dịch
- Ảnh hưởng của nhiệt độ
- Ảnh hưởng của thời gian
- Ảnh hưởng tính đơn sắc của ánh sáng

2. Các phương pháp phân tích trắc quang

- Phương pháp dãy tiêu chuẩn

- Phương pháp cặp đôi
- Phương pháp cân bằng
- Phương pháp đường chuẩn
- Phương pháp thêm

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ điện thế và phương pháp trắc quang.
2. Nêu ưu, nhược điểm của mỗi phương pháp.

HƯỚNG DẪN GIẢNG DẠY MÔN HỌC

I. Vị trí, tính chất, ý nghĩa và vai trò của môn học

- Vị trí: Hóa Phân tích được học vào năm thứ nhất trong chương trình đào tạo ngành Quản lý chất lượng Lương thực – Thực phẩm, trình độ Cao đẳng.
- Tính chất: Đây là môn học tiên quyết, là môn cơ sở bắt buộc, làm nền tảng kiến thức cho các môn học chuyên ngành.
- Ý nghĩa và vai trò: Cung cấp các kiến thức cơ bản về dung dịch, các loại nồng độ dung dịch, pH, các phương pháp phân tích thể tích và phân tích công cụ.

II. Mục tiêu của môn học:

- Về kiến thức:
 - + Trình bày được định nghĩa dung dịch, đương lượng gam, axit, bazơ theo các học thuyết.
 - + Nêu được nguyên tắc của các phương pháp phân tích thể tích.
 - + Nêu được nguyên tắc của các phương pháp phân tích công cụ.
- Về kỹ năng:
 - + Tính toán được các loại nồng độ dung dịch, pH.
 - + Áp dụng hệ quả định luật đương lượng để giải quyết vấn đề.
 - + So sánh được ưu, nhược điểm của các phương pháp phân tích phân tích và phân tích công cụ.
 - + Ứng dụng một số phương pháp vào thực hành.
- Về năng lực tự chủ và trách nhiệm:
 - + Nhận thức được tầm quan trọng của hóa phân tích trong quản lý chất lượng lương thực thực phẩm.
 - + Ý thức tự học, tự rèn luyện.
 - + Chia sẻ kiến thức, kỹ năng với người xung quanh.

III. Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Tinh Dung (2005), Hóa học phân tích 1, NXB Đại học sư phạm, Hà Nội.
2. Nguyễn Tinh Dung (2005), Hóa học phân tích 2, NXB Đại học sư phạm, Hà Nội.
3. Nguyễn Tinh Dung (2005), Hóa học phân tích 3, NXB Đại học sư phạm, Hà Nội.
4. Trần Tứ Hiếu (2004), Hóa học phân tích, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.