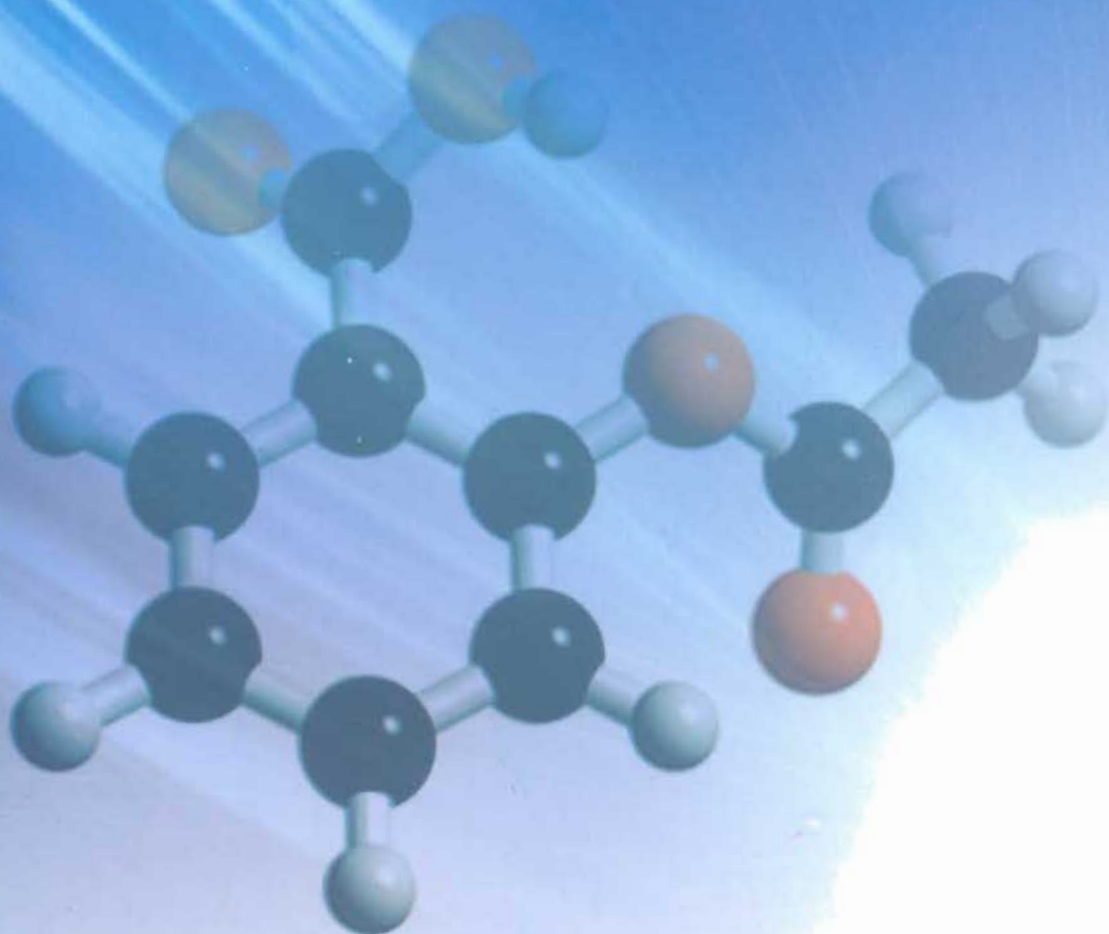


BỘ Y TẾ

# HÓA PHÂN TÍCH

SÁCH ĐÀO TẠO CỬ NHÂN KỸ THUẬT XÉT NGHIỆM Y HỌC

Chủ biên: PGS.TSKH. Phan An



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

**BỘ Y TẾ**

# **HÓA PHÂN TÍCH**

**SÁCH ĐÀO TẠO CỬ NHÂN KỸ THUẬT XÉT NGHIỆM Y HỌC**

**Mã số: Đ.20.Y.14**

**Chủ biên:**

**PHAN AN**

**NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC  
HÀ NỘI - 2011**

**CHỈ ĐẠO BIÊN SOẠN:**

Vụ Khoa học & Đào tạo, Bộ Y tế

**CHỦ BIÊN:**

Phan An

**NHỮNG NGƯỜI BIÊN SOẠN:**

Phan An

Nguyễn Thị Hồng Thúy

**THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO:**

Nguyễn Mạnh Pha

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ Khoa học và Đào tạo)

# LỜI GIỚI THIỆU

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

Sách ***Hóa phân tích*** được biên soạn dựa vào chương trình giáo dục của Trường Đại học Kỹ thuật y tế Hải Dương trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được tập thể các giảng viên giàu kinh nghiệm về giảng dạy và thực tế lâm sàng của Trường Đại học Kỹ thuật y tế Hải Dương biên soạn theo phương châm: kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học; cập nhật các kiến thức y dược học hiện đại và thực tiễn Việt Nam.

Sách ***Hóa phân tích*** đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy học chuyên ngành cử nhân kỹ thuật xét nghiệm y học của Bộ Y tế thẩm định năm 2010. Bộ Y tế quyết định ban hành tài liệu dạy – học đạt chuẩn chuyên môn của ngành Y tế trong giai đoạn hiện nay. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Bộ Y tế chân thành cảm ơn các tác giả đã bỏ nhiều công sức để hoàn thành cuốn sách; cảm ơn PGS. TS. Thái Nguyên Hùng Thu, TS. Nguyễn Thị Kiều Anh đã đọc và phản biện cuốn sách để sớm hoàn thành, kịp thời phục vụ công tác đào tạo nhân lực y tế.

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

**VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO**

**BỘ Y TẾ**

# LỜI NÓI ĐẦU

Sách **HÓA PHÂN TÍCH** dùng cho sinh viên năm thứ nhất hệ đào tạo cử nhân Kỹ thuật Xét nghiệm Y học.

Sách được biên soạn theo khung chương trình đào tạo cử nhân kỹ thuật y tế ban hành theo quyết định số 12/2001/QĐ-BGD & ĐT ngày 26-4-2001 của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

Cuốn sách gồm 14 bài

Bài 1: Đại cương về hóa học phân tích, trong đó có trình bày một số định luật và kiến thức cơ bản của hoá học sử dụng trong Hoá Phân tích

Bài 2: Phân tích định tính các ion trong dung dịch.

Từ bài 4 đến bài 9: Đại cương về phân tích định lượng và các phương pháp phân tích định lượng hoá học gồm phân tích khối lượng và phân tích thể tích.

Khái niệm về phương pháp phân tích hoá lý: phân tích đo màu và chuẩn độ đo thể được trình bày trong bài 12 và 13.

Các bài 3, 10 và 11 là các bài hỗ trợ cho Hóa Phân tích như: Nồng độ, pH- Dung dịch đệm và các dung dịch chuẩn độ.

Bài 14: Mô tả và hướng dẫn sử dụng một số dụng cụ và những thao tác cơ bản trong Hóa học Phân tích.

Trong mỗi bài đều có phần lý thuyết, thực hành, phần câu hỏi ôn tập và câu hỏi tự lượng giá.

Phần phụ lục: Hướng dẫn pha chế những dung dịch cần thiết cho thực tập và một số bảng các đại lượng thường sử dụng trong phân tích.

Với thời lượng 20 tiết lý thuyết và 32 tiết thực hành, trong giáo trình này chúng tôi chỉ trình bày những kiến thức cơ bản nhất về Hoá học Phân tích.

Phần thực hành cũng được chọn lọc và đơn giản hóa, không đòi hỏi quá nhiều thuốc thử, hóa chất khó kiếm hay máy móc phức tạp. Điều này cho phép thực hiện được ở nhiều cơ sở đào tạo hiện nay.

Đây là lần đầu xuất bản cuốn sách nên không tránh khỏi những thiếu sót, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và sinh viên để lần tái bản sẽ hoàn thiện hơn.

Xin chân thành cảm ơn.

Hà Nội, 10-2010

*Thay mặt những người biên soạn*

**PGS. TSKH. PHAN AN**

# MỤC LỤC

<b>LỜI GIỚI THIỆU</b>	3
<b>LỜI NÓI ĐẦU</b>	5
<b>BÀI 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC PHÂN TÍCH</b>	11
<i>Phan An</i>	
1. Sự phân loại và vai trò của hóa học phân tích	11
2. Một số định luật là cơ sở của hóa phân tích	13
3. Một số khái niệm cơ bản	14
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	17
<b>BÀI 2. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC ION TRONG DUNG DỊCH</b>	18
<i>Phan An</i>	
1. Đại cương về phân tích định tính	18
2. Định tính cation	19
3. Định tính anion	23
4. Dụng cụ và hóa chất	26
5. Thực hành	26
6. Kiểm tra	29
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	31
<b>BÀI 3. CÁC CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH</b>	33
<i>Nguyễn Thị Hồng Thúy</i>	
1. Nồng độ phần trăm	33
2. Nồng độ mol hay mol/lít	34
3. Nồng độ đương lượng	34
4. Nồng độ gam	36
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	37
<b>BÀI 4. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG</b>	39
<i>Nguyễn Thị Hồng Thúy</i>	
1. Nguyên tắc của phân tích định lượng	39
2. Các phương pháp phân tích định lượng	40
3. Sai số trong phân tích định lượng	41

4. Cách ghi các số liệu phân tích	43
<i>Câu hỏi lượng giá</i>	44
<b>BÀI 5. PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG</b>	45
	<i>Nguyễn Thị Hồng Thúy</i>
1. Phương pháp kết tủa	45
2. Phương pháp bay hơi	46
3. Các thao tác cơ bản của phương pháp kết tủa	47
4. Dụng cụ và hóa chất	48
5. Thực hành	49
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	50
<b>BÀI 6. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH VÀ CHUẨN ĐỘ ACID – BASE</b>	52
	<i>Phan An</i>
1. Đại cương về phương pháp phân tích thể tích	52
2. Phương pháp trung hòa	54
3. Dụng cụ và hóa chất	61
4. Thực hành	62
5. Báo cáo kết quả	63
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	64
<b>BÀI 7. CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHỬ</b>	66
	<i>Phan An</i>
1. Cơ sở lý thuyết	66
2. Cơ sở và sự phân loại	68
3. Đường cong chuẩn độ oxy hoá khử	68
4. Chất chỉ thị trong phương pháp oxy hoá khử	70
5. Phương pháp permanganat	71
6. Phương pháp Iod	74
7. Phương pháp dichromat	78
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	79
<b>BÀI 8. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC - PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON</b>	81
	<i>Phan An</i>
1. Cơ sở lý thuyết	81
2. Cơ sở của phương pháp	82

3. Chất chỉ thị và cơ chế chuyển màu	83
4. Một số đặc điểm của phương pháp complexon	84
5. Dụng cụ và hoá chất	84
6. Thực hành	84
7. Báo cáo kết quả	85
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	86
<b>BÀI 9. CHUẨN ĐỘ TẠO KẾT TỦA - PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC</b>	87
<i>Phan An</i>	
1. Cơ sở của phương pháp	87
2. Phương pháp Mohr	88
3. Phương pháp Volhard	90
4. Dụng cụ và hoá chất	90
5. Thực hành	90
6. Báo cáo kết quả	91
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	92
<b>BÀI 10. pH • DUNG DỊCH ĐỆM</b>	94
<i>Nguyễn Thị Hồng Thúy</i>	
1. Khái niệm về pH	94
2. Acid - Base	95
3. Dung dịch đệm	98
4. Dụng cụ và hóa chất	101
5. Thực hành	102
6. Báo cáo kết quả	103
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	104
<b>BÀI 11. DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ</b>	106
<i>Nguyễn Thị Hồng Thúy</i>	
1. Dung dịch chuẩn độ, dung dịch gốc, chất gốc	106
2. Các cách pha dung dịch chuẩn độ	107
3. Dụng cụ và hóa chất	109
4. Thực hành	109
<i>Bài tập</i>	111



<b>BÀI 12. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO MÀU</b>	113
<i>Phan An</i>	
1. Cơ sở lý thuyết	113
2. Các phương pháp đo màu	114
3. Dụng cụ và hoá chất	116
4. Thực hành	116
5. Báo cáo kết quả	118
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	119
<b>BÀI 13. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO THỂ</b>	120
<i>Phan An</i>	
1. Một số khái niệm về điện hóa	120
2. Cơ sở của phương pháp đo thể	122
3. Dụng cụ và hoá chất	124
4. Thực hành	125
5. Báo cáo kết quả	126
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	126
<b>BÀI 14. MỘT SỐ DỤNG CỤ VÀ THAO TÁC TRONG THỰC HÀNH HÓA PHÂN TÍCH</b>	128
<i>Phan An</i>	
1. Một số dụng cụ thông thường	128
2. Một số thao tác trong thực hành ở phòng thí nghiệm	132
<b>ĐÁP SỐ BÀI TẬP VÀ ĐÁP ÁN CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ</b>	135
<b>PHỤ LỤC</b>	
<b>PHA CHẾ MỘT SỐ DUNG DỊCH CHO PHÂN TÍCH</b>	
1. Dung dịch trong phương pháp phân tích trung hoà	139
2. Dung dịch trong phương pháp phân tích oxy hoá khử	141
3. Dung dịch trong phương pháp phân tích complexon	144
4. Dung dịch trong phương pháp phân tích kết tủa	145
5. Dung dịch trong phương pháp phân tích đo màu	146
<b>MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG</b>	147
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	150

# ĐẠI CƯƠNG VỀ HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Phân biệt được chức năng cơ bản của phân tích định tính và phân tích định lượng hóa học.
2. Chỉ ra được 2 nhóm phương pháp sử dụng trong hóa học phân tích.
3. Giải thích được nội dung và ý nghĩa của 4 định luật: Bảo toàn khối lượng, thành phần không đổi, đương lượng và Avogadro.
4. Trình bày được các khái niệm: Chất điện li, hằng số điện li, tích số tan và điều kiện kết tủa.

## 1. SỰ PHÂN LOẠI VÀ VAI TRÒ CỦA HÓA HỌC PHÂN TÍCH

Hóa học phân tích là môn học nghiên cứu về các phương pháp xác định thành phần hóa học và hàm lượng của các thành phần đó trong mẫu nghiên cứu.

Hóa học phân tích được chia thành hai loại chính tùy thuộc vào mục tiêu. Đó là phân tích định tính và phân tích định lượng.

Các phương pháp phân tích định tính xác định thành phần định tính của một chất hay hỗn hợp. Nó trả lời cho câu hỏi: mẫu nghiên cứu gồm có nguyên tố, ion hay chất nào. Còn các phương pháp phân tích định lượng thì cho biết hàm lượng của các thành phần đó.

Ngày nay hóa học phân tích, đặc biệt là phân tích định lượng đóng vai trò rất quan trọng trong các ngành khoa học, kỹ thuật nói chung và trong ngành y tế nói riêng.

Tiến hành phân tích định lượng là công việc thường xuyên của các phòng xét nghiệm vệ sinh dịch tễ, hoá sinh, lâm sàng và dược học.

Các nhà môi trường học sử dụng những số liệu phân tích hoá học của nước, không khí, thực phẩm để nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường sống đến sức khoẻ của con người.

Các bác sĩ dựa vào những kết quả xét nghiệm máu, nước tiểu, dịch vị và những dịch sinh vật khác để chẩn đoán và điều trị bệnh.

Các phương pháp định lượng cũng được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu các quá trình trao đổi chất của cơ thể, trong nghiên cứu các chế phẩm thuốc ...

Về khía cạnh phương pháp thì hóa học phân tích lại được chia thành hai nhóm phương pháp lớn. Đó là các phương pháp hoá học và các phương pháp hoá lý.

Các phương pháp hoá học sử dụng trong định lượng bao gồm:

+ Phương pháp khối lượng - Phương pháp phân tích dựa vào khối lượng của sản phẩm mà chất cần xác định có thể tạo ra với một thuốc thử nhất định.

+ Phương pháp phân tích thể tích - Phương pháp phân tích dựa vào thể tích thuốc thử đã phản ứng với chất cần xác định.

Các phương pháp hoá - lý dựa trên những tính chất vật lý hay hoá lý của chất cần xác định như tính chất quang học, các tính chất điện học... Nó bao gồm một loạt các phương pháp như:

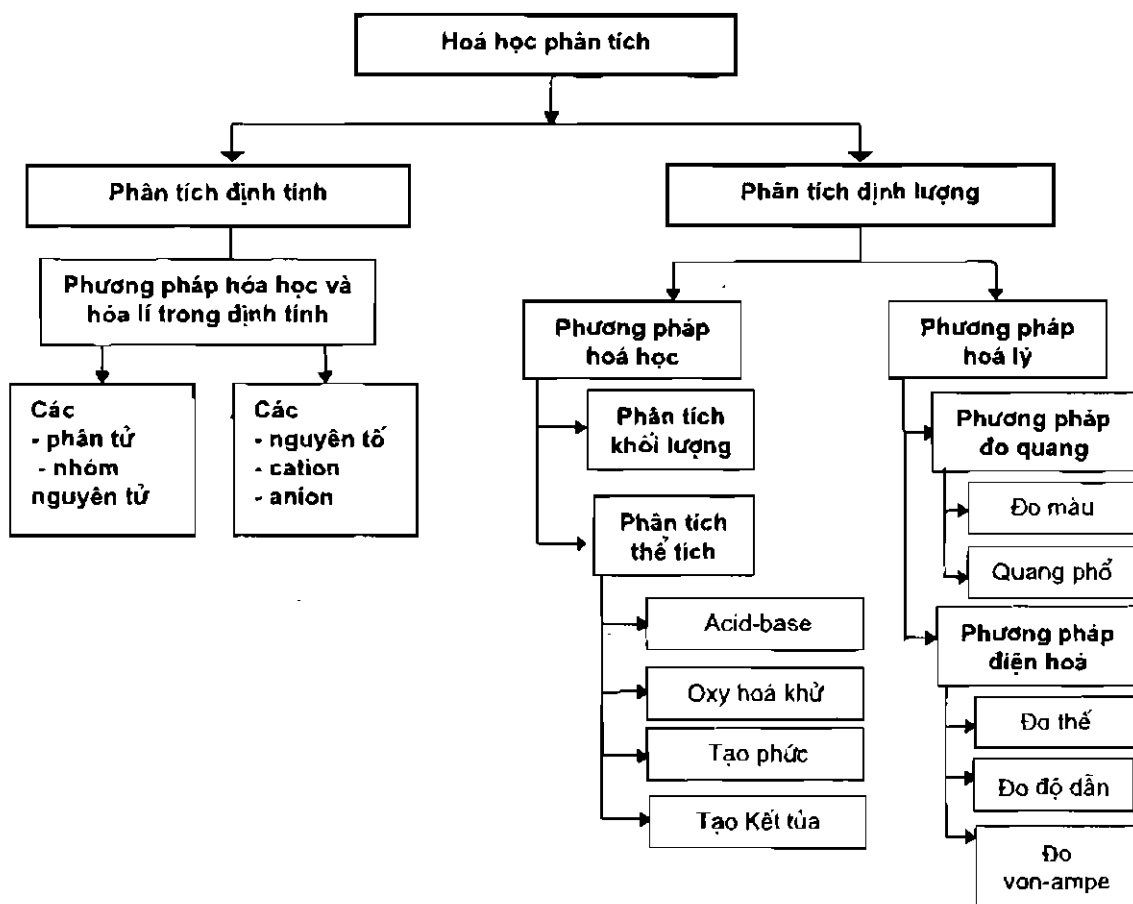
+ Phương pháp phân tích đo quang: đo màu, quang phổ, đo độ đục...

+ Phương pháp phân tích điện hoá: đo độ dẫn, đo thế, đo von-ampe...

+ Phương pháp điện di, sắc ký

+ Phương pháp nguyên tử đánh dấu

Những lĩnh vực chính của hoá học phân tích có thể tóm tắt trong sơ đồ sau đây:



## 2. MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT LÀ CƠ SỞ CỦA HOÁ PHÂN TÍCH

### 2.1. Định luật bảo toàn khối lượng (Lomonosov - Nga, Lavoisier - Pháp)

*Trong một phản ứng hoá học, tổng khối lượng các chất tạo thành bằng tổng khối lượng các chất tham gia phản ứng.*

Theo vật lý hiện đại thì định luật này hoàn toàn chính xác khi phản ứng không hấp thụ hay giải phóng năng lượng.

Định luật bảo toàn khối lượng cho phép ta có thể cân bằng các phương trình hóa học hay tính được khối lượng của các chất tham gia hay các chất tạo thành dựa vào phương trình phản ứng đã cân bằng.

### 2.2. Định luật thành phần không đổi (Proust - Pháp)

*Đối với một hợp chất xác định, tỉ số khối lượng của các nguyên tố tạo thành hợp chất là xác định, không thay đổi.* Điều này cũng được hiểu là:

Một hợp chất dù được điều chế bằng cách nào đi nữa cũng có thành phần xác định, không đổi. Ví dụ: Nước có thể điều chế bằng nhiều cách khác nhau nhưng tỉ số khối lượng hydro: oxy luôn luôn là 1:8.

Như vậy, nhờ định luật thành phần không đổi mà mỗi hợp chất xác định được biểu thị bằng một công thức hóa học nhất định.

Định luật này hoàn toàn đúng đối với những hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ ở trạng thái khí và lỏng.

### 2.3. Định luật đương lượng (Dalton - Anh)

#### 2.3.1. Đương lượng và đương lượng gam

Đương lượng của một chất (hay một nguyên tố) là phần khối lượng chất (hay nguyên tố) đó tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng của hydro hay 8 phần khối lượng oxy.

Đương lượng gam (ký hiệu là E) của một chất (hay một nguyên tố) là lượng chất (hay nguyên tố) đó tính bằng gam có trị số bằng đương lượng của nó.

Các quy tắc tính E trình bày ở bài 3.

#### 2.3.2. Định luật đương lượng

*Các chất tác dụng với nhau theo các khối lượng tỉ lệ thuận với đương lượng của chúng.*

Điều này cũng có nghĩa: Các chất tác dụng vừa đủ với nhau theo cùng một số đương lượng hay cùng một số đương lượng gam.

## 2.4. Định luật Avogadro (Avogadro - Ý)

*Ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của mọi chất khí đều chứa cùng một số phân tử.*

Hệ quả là: ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất một mol khí bất kì chiếm một thể tích bằng nhau. Thực nghiệm cho thấy ở điều kiện tiêu chuẩn ( $0^{\circ}\text{C}$ , 1atm) một mol khí bất kì có thể tích  $V_0 = 22,4$  lít.

## 3. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

### 3.1. Chất điện li

*Những chất ở trạng thái hoà tan hay nóng chảy có khả năng phân li thành các ion dương và âm được gọi là các chất điện li.*

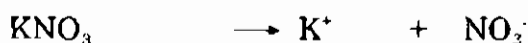
Tùy thuộc vào khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch, người ta phân chia chúng thành các chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

#### 3.1.1. Chất điện li mạnh

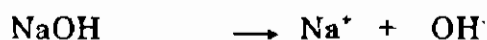
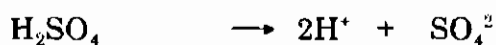
Những chất có khả năng phân li hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng phân cực mạnh.

Ví dụ :

- Tất cả các muối vô cơ và hầu hết các muối hữu cơ tan như:



- Một số acid, base vô cơ mạnh như:

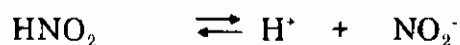


#### 3.1.2. Chất điện li yếu

Những chất phân li không hoàn toàn trong dung dịch, thường là những chất có liên kết cộng phân cực yếu hay liên kết cho nhận.

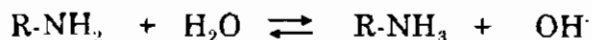
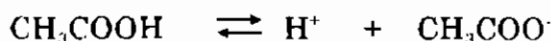
Ví dụ:

- Một số acid và base vô cơ yếu như:





- Hầu hết các acid và base hữu cơ như:



- Ion phức:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$

### 3.2. Hằng số điện li

Đối với chất điện li yếu, quá trình điện li của chúng trong dung dịch thực chất là một quá trình thuận nghịch, nghĩa là trong dung dịch có cân bằng động giữa các phân tử và các ion phân li ra:



Hằng số cân bằng của quá trình phân li một chất điện li yếu:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

được gọi là hằng số điện li, ký hiệu là K

K là đại lượng đặc trưng cho các chất điện li yếu, nó phụ thuộc vào bản chất chất điện li. K càng lớn thì khả năng phân li càng nhiều.

Nếu AB là một acid yếu thì K được gọi là hằng số điện li của acid, ký hiệu là  $K_a$ .

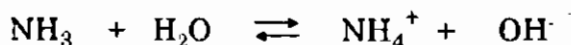
Ví dụ:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Nếu AB là một base yếu thì K được gọi là hằng số điện li của base, ký hiệu là  $K_b$ .

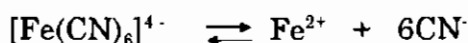
Ví dụ:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Nếu AB là một ion phức thì K được gọi là hằng số không bền của phức, ký hiệu là  $K_{kb}$ .  $K_{kb}$  Càng lớn thì phức càng không bền

Ví dụ:



$$K_{kb} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Trong tính toán người ta còn sử dụng đại lượng pK với quy ước  $pK = -\lg K$ . Như vậy tương ứng ta sẽ có  $pK_a$ ,  $pK_b$ ,  $pK_{kb}$  ... Một chất điện li có pK càng nhỏ thì có khả năng điện li càng mạnh.

### 3.3. Chất điện li mạnh ít tan. Tích số tan

#### 3.3.1. Chất điện li mạnh ít tan

Một số chất là những hợp chất ion nhưng rất ít tan trong nước. Ví dụ:  $AgCl$ ,  $BaSO_4$ ,  $BaCO_3$  ... Tuy nhiên những phân tử đã tan thì chúng lại phân li hoàn toàn thành các ion. Những chất đó được gọi là các chất điện li mạnh ít tan.

Trong dung dịch bão hoà của các chất này luôn luôn tồn tại một cân bằng giữa trạng thái rắn và các ion hoà tan.

Ví dụ : Đối với  $AgCl$ :



#### 3.3.2. Tích số tan

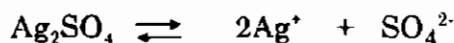
Tích số tan của một chất điện li mạnh ít tan là tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch bão hoà chất đó với số mũ bằng hệ số trong phân tử.

Tích số tan được ký hiệu T

Đối với ví dụ trên ta có

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

Lưu ý: Đối với  $Ag_2SO_4$



$$T_{AgCl} = [Ag^+]^2. [SO_4^{2-}]$$

Như vậy tích số tan cho biết khả năng tan của một chất điện li ít tan. Chất có T càng lớn càng dễ tan.

- Biết tích số tan có thể tính được độ tan S (số mol chất/lít dung dịch bão hoà) của một chất:

Ví dụ: T của  $BaSO_4$  là  $1,1.10^{-10}$ .

Vậy độ tan của nó  $S = \sqrt{T} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/lít}$

- Biết tích số tan có thể xác định được điều kiện để hoà tan hay kết tủa một chất:

*Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó (với các số mũ tương ứng) trong dung dịch lớn hơn tích số tan.*

*Mặt khác nếu trong dung dịch chứa nhiều chất có thể tạo kết tủa với chất cần xác định thì dạng tủa có tích số tan nhỏ sẽ dễ kết tủa hơn.*

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.1. Hãy cho biết nội dung và ý nghĩa của định luật thành phần không đổi

1.2. Tích số tan là gì? Hãy cho biết mối liên quan giữa tích số tan và độ tan (mol/lít) của chất ít tan.

1.3. Tính độ tan của  $\text{BaCO}_3$  biết T của nó ở  $25^\circ\text{C}$  là  $5,1 \cdot 10^{-9}$ .

1.4. Độ tan của  $\text{AgCl}$  trong nước bằng  $1,0 \cdot 10^{-5}$ . Hãy cho biết tích số tan của  $\text{AgCl}$

1.5. Kết tủa  $\text{PbI}_2$  có tạo thành không khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{KI}$  trong hai trường hợp các dung dịch này

- a. đều có nồng độ  $0,01\text{M}$       b. đều có nồng độ  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$

Biết tích số tan của  $\text{PbI}_2$  (phần phụ lục)

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
1.6	Các phương trình phản ứng hóa học được cân bằng dựa trên định luật thành phần không đổi		
1.7	Khối lượng chất tham gia phản ứng hay sản phẩm phản ứng có thể tính toán được dựa vào phương trình phản ứng đã cân bằng		
1.8	Khái niệm hằng số điện li chỉ dùng đối với những chất điện li yếu		
1.9	$pK_a$ của một acid càng lớn acid đó càng mạnh		
1.10	Chất có hằng số điện li càng nhỏ thì càng khó tan		
1.11	$\text{AgCl}$ ( $T = 10^{-10}$ ) có độ tan lớn hơn độ tan của $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ( $T = 2 \cdot 10^{-12}$ )		
1.12	Ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ( $K_{\text{kb}} = 10^{-13}$ ) bền hơn $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ( $K_{\text{kb}} = 10^{-10}$ )		



# ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC ION TRONG DUNG DỊCH

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Kể ra được tên thuốc thử của các cation nhóm I ( $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ), nhóm II ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ), các anion nhóm I ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ), nhóm II ( $Cl^-$ ,  $I^-$ ).
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của mỗi cation hay anion trong các nhóm.
3. Lập được sơ đồ và giải thích được các bước phân tích hệ thống cation và anion.

## 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Phân tích định tính nhằm xác định xem có những nguyên tố hóa học nào, những ion, những nhóm nguyên tử hay chất nào trong thành phần của mẫu phân tích.

Trong phân tích định tính người ta có thể sử dụng hai nhóm phương pháp:

**Phương pháp hóa học:** là phương pháp định tính dựa trên các phản ứng hóa học. Phương pháp này không cần thiết bị phức tạp nên dễ thực hiện. Tuy nhiên đòi hỏi thời gian và lượng tương đối lớn mẫu phân tích.

**Phương pháp vật lý - hóa lý:** là phương pháp phân tích định tính dựa trên những tính chất vật lý và hóa lý của mẫu phân tích như: màu sắc và hình dạng tinh thể (phương pháp soi tinh thể), màu sắc ngọn lửa khi đốt mẫu (phương pháp so màu ngọn lửa), dựa vào quang phổ (phát xạ, hấp thụ, huỳnh quang...) thu được khi tiến hành các phương pháp quang phổ và một số phương pháp khác.

Các phương pháp vật lý - hóa lý có độ nhạy và độ chính xác cao song đòi hỏi trang thiết bị phức tạp.

Trong bài này chỉ giới thiệu phần phân tích định tính một số ion trong dung dịch bằng phương pháp hóa học.

## 1.1. Nguyên tắc chung

Nguyên tắc chung để xác định một ion hoặc một chất chưa biết là chuyển chất chưa biết thành chất mới đã biết thành phần hoá học và tính chất đặc trưng, từ đó suy ra chất chưa biết.

Ví dụ :    Chất X   +    $\text{Pb}^{2+}$     $\rightarrow$    Kết tủa đen ( $\text{PbS}$ )

                  Chất X   +    $\text{H}^+$     $\rightarrow$    Khí có mùi trứng thối ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Từ đó xác định được chất X có  $\text{S}^{2-}$ .

## 1.2. Điều kiện của các phản ứng hoá học trong phân tích định tính

Các phản ứng hoá học dùng trong phân tích định tính có thể là phản ứng trao đổi: trung hòa, tạo kết tủa, tạo phức, tạo chất dễ bay hơi... hay những phản ứng oxy hoá - khử nhưng chúng phải thỏa mãn 3 điều kiện sau:

### 1.2.1. Phản ứng phải đặc hiệu

Phản ứng phải tạo ra chất kết tủa hoặc màu sắc thay đổi rõ rệt, khí bay ra phải quan sát được hoặc có mùi đặc trưng.

### 1.2.2. Phản ứng phải nhạy

Phản ứng dễ dàng xảy ra được và có thể phát hiện rõ ràng khi dùng một lượng nhỏ chất cần xác định với một lượng nhỏ thuốc thử.

### 1.2.3. Phản ứng phải riêng biệt

Phản ứng chỉ xảy ra với ion này mà không xảy ra với ion khác (khi dùng cùng một thuốc thử) hoặc cho kết tủa có màu sắc, tính tan khác nhau.

Đa số các phản ứng hoá học thoả mãn hai điều kiện ban đầu nhưng khó thoả mãn điều kiện thứ ba.

Ví dụ: Ion  $\text{Ba}^{2+}$  và ion  $\text{Pb}^{2+}$  cùng phản ứng với acid sulfuric cho kết tủa trắng, cùng tác dụng với kali cromat cho kết tủa vàng, không tan trong acid acetic. Đó là nguyên nhân dễ gây ra nhầm lẫn khi tiến hành xác định một chất.

## 2. ĐỊNH TÍNH CATION

### 2.1. Phân loại các cation theo định tính hoá học

Trong khuôn khổ giáo trình này chúng ta chỉ tiến hành nhận biết một số cation thường gặp với điều kiện đơn giản là dung dịch đã cho chỉ có một trong số các cation sau:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Trên cơ sở đặc điểm phản ứng người ta chia các cation này thành 3 nhóm theo bảng sau:

Thuốc thử	cation		
	Nhóm I	Nhóm II	Nhóm III
	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl} \downarrow; \text{PbCl}_2 \downarrow$	Không phản ứng	Không phản ứng
$\text{CO}_3^{2-}$		$\text{CaCO}_3 \downarrow; \text{BaCO}_3 \downarrow$	Không phản ứng

Như vậy, nhóm I gồm các cation khi phản ứng với HCl cho kết tủa.

Để phân biệt  $\text{AgCl}$  với  $\text{PbCl}_2$  người ta lắc các kết tủa này với dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc. Khi đó chỉ có  $\text{AgCl}$  tan do tạo phức.

Nhóm II gồm các cation không phản ứng với  $\text{Cl}^-$  nhưng cho kết tủa với  $\text{CO}_3^{2-}$ . Có thể phân biệt  $\text{Ca}^{2+}$  với  $\text{Ba}^{2+}$  bằng phản ứng của chúng với  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Chỉ riêng  $\text{Ba}^{2+}$  cho kết tủa màu vàng.

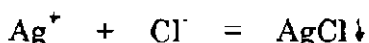
Nhóm III gồm các cation không phản ứng với cả  $\text{Cl}^-$  và  $\text{CO}_3^{2-}$ , chúng có các thuốc thử đặc trưng riêng biệt.

## 2.2. Phản ứng đặc trưng của cation nhóm I

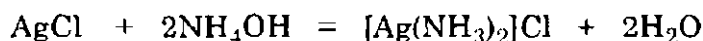
### 2.2.1. Phản ứng phát hiện ion $\text{Ag}^+$

+ **Phản ứng tạo thành  $\text{AgCl}$ :**

Với acid clohydric loãng ion  $\text{Ag}^+$  tạo kết tủa ít tan bạc clorid màu trắng:



$\text{AgCl}$  không bị hoà tan trong acid loãng  $\text{HNO}_3$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nhưng dễ dàng chuyển vào dung dịch dưới tác dụng của amoniac, khi đó tạo ra phức tan.



### 2.2.2. Phản ứng phát hiện ion $\text{Pb}^{2+}$

+ **Phản ứng tạo thành  $\text{PbCl}_2$ :**

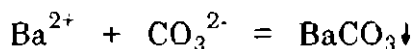
HCl làm kết tủa  $\text{Pb}^{2+}$  dưới dạng  $\text{PbCl}_2$  màu trắng. Khác với  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  không tan trong amoniac. Điều này cho phép phân biệt kết tủa  $\text{AgCl}$  với  $\text{PbCl}_2$  khi sử dụng thuốc thử của nhóm I là HCl loãng.

## 2.3. Phản ứng đặc trưng của cation nhóm II

### 2.3.1. Phản ứng của cation $Ba^{2+}$

#### + Phản ứng với $(NH_4)_2CO_3$

Với thuốc thử của nhóm II là  $CO_3^{2-}$ , ion bari tạo ra kết tủa ít tan  $BaCO_3$ :

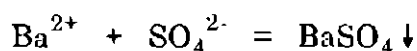


Người ta không sử dụng  $Na_2CO_3$  hay  $K_2CO_3$  vì như vậy vô hình chung đã đưa thêm các ion  $Na^+$  hay  $K^+$  (các cation nhóm III) vào hỗn hợp phân tích khi chưa biết liệu trong đó có mặt các ion này hay không. Sự có mặt của  $NH_4^+$  có thể phát hiện bằng phương pháp riêng biệt.

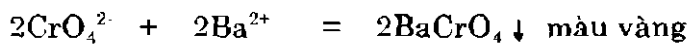
Kết tủa  $BaCO_3$  dễ dàng hoà tan trong acid.

#### + Phản ứng với $H_2SO_4$

Phản ứng tạo ra kết tủa ít tan  $BaSO_4$  không tan trong acid



#### + Phản ứng với $K_2CrO_4$



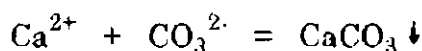
Từ dung dịch muối  $Ba^{2+}$  kết tủa bari cromat  $BaCrO_4$  màu vàng được tạo ra.

Phản ứng của  $Ba^{2+}$  với  $K_2CrO_4$  được dùng để phân biệt  $Ba^{2+}$  với  $Ca^{2+}$ .

### 2.3.2. Phản ứng của cation $Ca^{2+}$

#### + Phản ứng với $(NH_4)_2CO_3$

Với thuốc thử chung của nhóm II là  $CO_3^{2-}$ , ion calci tạo ra kết tủa ít tan  $CaCO_3$ :



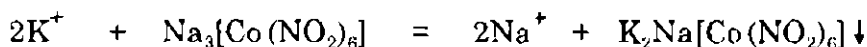
Khác với  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  không có phản ứng với  $K_2CrO_4$

## 2.4. Phản ứng đặc trưng của cation nhóm III

### 2.4.1. Phản ứng của cation $K^+$

#### + Phản ứng với natri cobanti nitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Phản ứng của  $K^+$  với natri cobanti nitrit tạo thành kết tủa màu vàng:



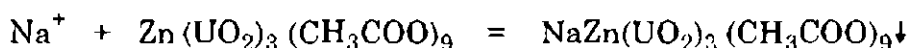
+ **Màu ngọn lửa**

Khi đốt cháy ion kali trên ngọn lửa không màu của đèn khí thấy xuất hiện màu tím đặc trưng.

#### **2.4.2. Phản ứng của cation $Na^+$**

+ **Phản ứng với kẽm uranyl acetat  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$**

Phản ứng đặc trưng của  $Na^+$  là phản ứng với kẽm uranyl acetat tạo kết tủa màu vàng:



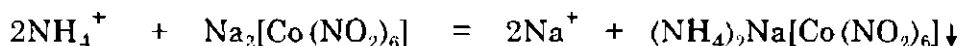
+ **Màu ngọn lửa**

Khi đốt cháy ion Na trên ngọn lửa không màu của đèn khí thấy xuất hiện màu vàng đặc trưng.

#### **2.4.3. Phản ứng của cation $NH_4^+$**

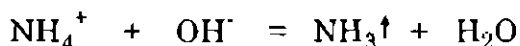
+ **Phản ứng với natri cobanti nitrit  $Na_3[Co(NO_2)_6]$**

Giống như  $K^+$ ,  $NH_4^+$  cũng có phản ứng với natri cobanti nitrit tạo thành kết tủa màu vàng. Như vậy có thể coi natri cobanti nitrit là thuốc thử chung của  $K^+$  và  $NH_4^+$ .



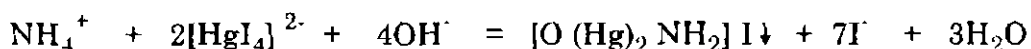
+ **Phản ứng với kiềm**

Khác với  $K^+$ , cation  $NH_4^+$  có thể phản ứng với kiềm để giải phóng khí  $NH_3$ , khí  $NH_3$  bay ra có mùi đặc trưng và làm giấy quỳ đỏ chuyển màu xanh.



+ **Phản ứng với thuốc thử Nessler (hỗn hợp  $[K_2HgI_4]$  và  $KOH$ )**

Với thuốc thử Nessler,  $NH_4^+$  tạo ra kết tủa màu nâu đỏ iodid oxomercuramoni:



## 2.5. Quy trình xác định cation

Giả sử dung dịch đã cho có thể chứa các cation nói trên. Để xác định đó là những cation nào ta có thể tiến hành theo trình tự như sau:

**Bước 1.** Thử phản ứng với  $\text{Cl}^-$ , nếu có kết tủa thì đó là  $\text{Ag}^+$  hoặc  $\text{Pb}^{2+}$ . Dùng phản ứng với  $\text{NH}_4\text{OH}$  để nhận biết  $\text{AgCl}$  hay  $\text{PbCl}_2$ .

**Bước 2.** Nếu không có kết tủa với  $\text{Cl}^-$ , thử phản ứng với  $\text{CO}_3^{2-}$  nếu có kết tủa thì đó là  $\text{Ba}^{2+}$  hoặc  $\text{Ca}^{2+}$ . Dùng phản ứng với  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  để nhận biết đó là  $\text{Ba}^{2+}$  hay  $\text{Ca}^{2+}$ ..

**Bước 3.** Nếu không có kết tủa với  $\text{CO}_3^{2-}$  thì đó là một trong những cation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Thử phản ứng với  $\text{NaOH}$  để tìm  $\text{NH}_4^+$ . (cũng có thể dùng thuốc thử Nessler).

Nếu không có  $\text{NH}_4^+$ , cho phản ứng với natri cobanti nitrit hoặc thử màu ngọn lửa để tìm  $\text{K}^+$ .

Nếu không có  $\text{K}^+$ , cho phản ứng với kẽm uranyl acetat (lấy một phần khác dung dịch xác định) hay thử màu ngọn lửa để tìm  $\text{Na}^+$ .

## 3. ĐỊNH TÍNH ANION

### 3.1. Phân loại các anion theo định tính hoá học

Trong khuôn khổ giáo trình này chúng ta chỉ tiến hành nhận biết một số anion thường gặp với điều kiện đơn giản là dung dịch đã cho chỉ có một số các anion sau:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  và các cation có phản ứng với thuốc thử đã bị loại khỏi dung dịch

Trên cơ sở đặc điểm phản ứng người ta chia các anion này thành 3 nhóm theo bảng sau:

Thuốc thử	anion		
	Nhóm I	Nhóm II	Nhóm III
	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaSO}_4\downarrow$ ; $\text{BaCO}_3\downarrow$	Không phản ứng	Không phản ứng
$\text{Ag}^+/\text{H}^+$		$\text{AgCl}\downarrow$ ; $\text{AgI}\downarrow$	Không phản ứng

Như vậy, các anion nhóm I khi phản ứng với  $\text{Ba}^{2+}$  cho kết tủa trắng là  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{BaCO}_3$ . Trong đó  $\text{BaSO}_4$  không tan trong acid còn  $\text{BaCO}_3$  thì tan. Vì vậy có thể phân biệt được  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{CO}_3^{2-}$ .

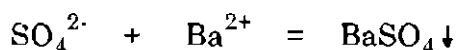
Nhóm II gồm các anion không phản ứng với cả  $\text{Ba}^{2+}$  nhưng cho kết tủa với  $\text{Ag}^+$  tạo ra  $\text{AgCl}$  và  $\text{AgI}$  không tan trong môi trường acid, nhưng  $\text{AgCl}$  tan được trong  $\text{NH}_3$  còn  $\text{AgI}$  không tan.

Các anion của nhóm III không phản ứng với cả  $\text{Ba}^{2+}$  lẫn  $\text{Ag}^+$ , chúng có những phản ứng đặc trưng riêng biệt.

### 3.2. Phản ứng đặc trưng của anion nhóm I

#### 3.2.1. Phản ứng của anion $\text{SO}_4^{2-}$

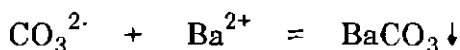
+ Phản ứng với  $\text{BaCl}_2$



$\text{BaSO}_4$  không bị hoà tan trong acid.

#### 3.2.2. Phản ứng phát hiện anion $\text{CO}_3^{2-}$

+ Phản ứng với  $\text{BaCl}_2$



$\text{BaCO}_3$  bị hoà tan trong acid:

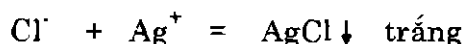


Vì vậy nhờ phản ứng này có thể phân biệt được  $\text{CO}_3^{2-}$  với  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 3.3. Phản ứng đặc trưng của anion nhóm II

#### 3.3.1. Phản ứng của anion $\text{Cl}^-$

+ Phản ứng với  $\text{AgNO}_3$

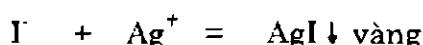


$\text{AgCl}$  tan được trong amoniac tạo phức chất:



### 3.3.2. Phản ứng của anion I<sup>-</sup>

#### + Phản ứng với AgNO<sub>3</sub>



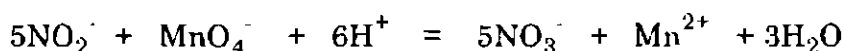
AgI không tan trong amoniac. Vì vậy có thể dùng phản ứng với NH<sub>3</sub> để phân biệt AgCl và AgI.

### 3.4. Phản ứng đặc trưng của anion nhóm III

#### 3.4.1. Phản ứng của anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

##### + Phản ứng với KMnO<sub>4</sub>

Anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> có tính khử, nó có thể làm mất màu dung dịch KMnO<sub>4</sub>:



#### 3.4.2. Phản ứng của anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

##### + Phản ứng khử NO<sub>3</sub><sup>-</sup> thành NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> không có tính khử, chỉ có tính oxy hoá. Vì vậy có thể dùng chất khử như Zn để chuyển nó thành NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



Do đó, tuy NO<sub>3</sub><sup>-</sup> không làm mất màu kali permanganat nhưng sau khi cho phản ứng với Zn để chuyển thành NO<sub>2</sub><sup>-</sup> thì lại có thể nhận ra bằng phản ứng làm mất màu KMnO<sub>4</sub>.

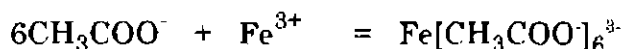
#### 3.4.3. Phản ứng của anion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

##### + Phản ứng tạo thành ester

Anion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> không có tính oxy hoá cũng không có tính khử. Phản ứng đặc trưng của nó là phản ứng tạo thành ester có mùi thơm, phản ứng được thực hiện trong môi trường acid:



##### + Phản ứng tạo phức với ion Fe<sup>3+</sup>





### 3.5. Quy trình xác định anion

Giả sử dung dịch đã cho có thể chứa các anion nói trên. Để xác định đó là các anion nào ta có thể tiến hành theo trình tự như sau:

**Bước 1.** Thử phản ứng với  $\text{Ba}^{2+}$ , nếu có kết tủa thì dung dịch đã cho có chứa  $\text{SO}_4^{2-}$  hoặc  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dùng phản ứng với HCl để nhận biết  $\text{BaSO}_4$  hay  $\text{BaCO}_3$ .

**Bước 2.** Nếu không có kết tủa với  $\text{Ba}^{2+}$ , thử phản ứng với  $\text{Ag}^+$  nếu có kết tủa thì đó là  $\text{Cl}^-$  hoặc  $\text{I}^-$ . Ta nhận ra  $\text{AgCl}$  hoặc  $\text{AgI}$  dựa vào màu của kết tủa hoặc cho phản ứng với dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc.

**Bước 3.** Nếu không có kết tủa với  $\text{Ba}^{2+}$  lẫn  $\text{Ag}^+$  thì dung dịch đã cho sẽ có một trong những anion  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Lấy từng phần dung dịch, lần lượt thực hiện các phản ứng tìm  $\text{NO}_2^-$  (với  $\text{KMnO}_4$ ), tìm  $\text{NO}_3^-$  (với Zn và  $\text{KMnO}_4$ ) và tìm  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (với  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## 4. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Máy li tâm, đèn cồn, ống nghiệm.
- Các dung dịch (nồng độ 0,1N) của các chất sau:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{KMnO}_4$ .
- Các dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc,  $\text{HNO}_3$  đặc; các dung dịch (nồng độ 2N) của các chất sau:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
- Các dung dịch thuốc thử Nessler,  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

## 5. THỰC HÀNH

### 5.1. Thử phản ứng của các cation nhóm I

#### 5.1.1. Kết tủa cation nhóm I

- Lấy 4 ống nghiệm, mỗi ống cho khoảng 0,5 ml dung dịch của một trong những chất sau:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ .
- Thêm vào mỗi ống 1giọt dung dịch HCl. Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

#### 5.1.2. Phân biệt $\text{AgCl}$ và $\text{PbCl}_2$

- Lấy hai ống nghiệm có kết tủa  $\text{AgCl}$  và  $\text{PbCl}_2$  ở thí nghiệm 1, gạn bớt nước trong, cho thêm vào mỗi ống khoảng 0,5 ml dung dịch  $\text{NH}_3$  đặc, lắc kỹ. Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

## 5.2. Thử phản ứng của các cation nhóm II

### 5.2.1. Kết tủa cation nhóm II

- Lấy 4 ống nghiệm, mỗi ống cho khoảng 0,5 ml dung dịch của một trong những chất sau:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- Thêm vào mỗi ống 1 giọt dung dịch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

### 5.2.2. Phân biệt $\text{Ca}^{2+}$ với $\text{Ba}^{2+}$

- Lấy vào hai ống nghiệm, ống 1 cho khoảng 0,5ml dung dịch  $\text{CaCl}_2$ , ống 2 khoảng 0,5ml dung dịch  $\text{BaCl}_2$ .

- Thêm vào mỗi ống 1 giọt dung dịch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,1N. Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

## 5.3. Thử phản ứng của các cation nhóm III

### 5.3.1. Phản ứng đặc trưng của $\text{NH}_4^+$

- Lấy vào ống nghiệm 1ml dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , thêm 0,5ml  $\text{KOH}$  10%. Đun trên đèn cồn, để một mẩu giấy quì tím đã thấm nước trên miệng ống. Giấy quì có đổi màu không? Giải thích và viết phương trình phản ứng.

- Lấy vài giọt dung dịch  $\text{NH}_4^+$  vào ống nghiệm, thêm dần từng giọt thuốc thử Nessler quan sát sự xuất hiện màu vàng hay da cam.

### 5.3.2. Phản ứng đặc trưng của $\text{Na}^+$

- Lấy vào ống nghiệm khoảng 0,5ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Thêm vài giọt dung dịch kẽm uranyl acetat. Quan sát phản ứng xảy ra và tạo thành kết tủa.

Phản ứng này cũng có thể thực hiện như sau: Nhỏ một giọt muối  $\text{Na}^+$  (đã được acid hoá bằng acid acetic) trên lam kính, làm khô trên lưới của đèn cồn. Nhỏ một giọt thuốc thử kẽm uranyl acetat bên cạnh. Dùng dũa thủy tinh kéo chất lỏng nhập vào vết cận khô. Sau 2-3 phút quan sát các tinh thể natri-kẽm uranyl acetat trên kính hiển vi.

### 5.3.3. Quan sát màu ngọn lửa đặc trưng của $\text{Na}^+$ và $\text{K}^+$

Dùng que thử màu ngọn lửa đã đốt kỹ trên ngọn lửa đèn khí nhúng vào dung dịch (tốt nhất là dạng muối khô) có  $\text{Na}^+$  hoặc  $\text{K}^+$  rồi đốt trên ngọn đèn khí. Quan sát màu ngọn lửa.

## 5.4. Thử phản ứng của các anion nhóm I

### 5.4.1. Kết tủa anion nhóm I

- Lấy 6 ống nghiệm, mỗi ống cho khoảng 0,5 ml dung dịch của một trong những chất sau:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- Thêm vào mỗi ống 1 giọt dung dịch  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

### 5.4.2. Phân biệt $\text{BaSO}_4$ và $\text{BaCO}_3$

- Lấy hai ống nghiệm có kết tủa  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{BaCO}_3$  ở thí nghiệm trên, cho thêm vào mỗi ống vài giọt  $\text{HCl}$  2N, lắc ống nghiệm. Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

## 5.5. Thử phản ứng của các anion nhóm II

### 5.5.1. Kết tủa anion nhóm II

- Lấy 5 ống nghiệm, mỗi ống cho khoảng 0,5 ml dung dịch của một trong những chất sau:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .

- Thêm vào mỗi ống 2 giọt  $\text{HNO}_3$  đặc, 2 giọt  $\text{AgNO}_3$ . Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

### 5.5.2. Phân biệt $\text{AgCl}$ và $\text{AgI}$

- Lấy hai ống nghiệm có kết tủa  $\text{AgCl}$  và  $\text{AgI}$  ở thí nghiệm (5.5.1), gạn bớt nước trong, cho thêm vào mỗi ống khoảng 0,5ml  $\text{NH}_3$  đặc, lắc ống nghiệm. Quan sát hiện tượng, viết phương trình phản ứng.

## 5.6. Thử phản ứng của các anion nhóm III

### 5.6.1. Phân biệt $\text{NO}_2^-$ và $\text{NO}_3^-$

- Lấy 2 ống nghiệm, cho vào mỗi ống khoảng 1ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, 1 giọt  $\text{KMnO}_4$  0,5N.

- Ống 1 thêm 5 giọt  $\text{NaNO}_2$ , lắc, ống 2 thêm 5 giọt  $\text{KNO}_3$ , lắc. Ống nào mất màu? Viết phương trình phản ứng. Ống còn lại cho thêm một mẫu kẽm, đợi ít phút. Nhận xét, giải thích và viết phương trình phản ứng.

### 5.6.2. Phản ứng đặc trưng của $\text{CH}_3\text{COO}^-$

- Lấy một ống nghiệm, cho 1ml  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , thêm 0,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc + 0,5 ml ancol etylic. Đun sôi sẽ thấy mùi thơm dễ chịu. Giải thích và viết phương trình phản ứng.

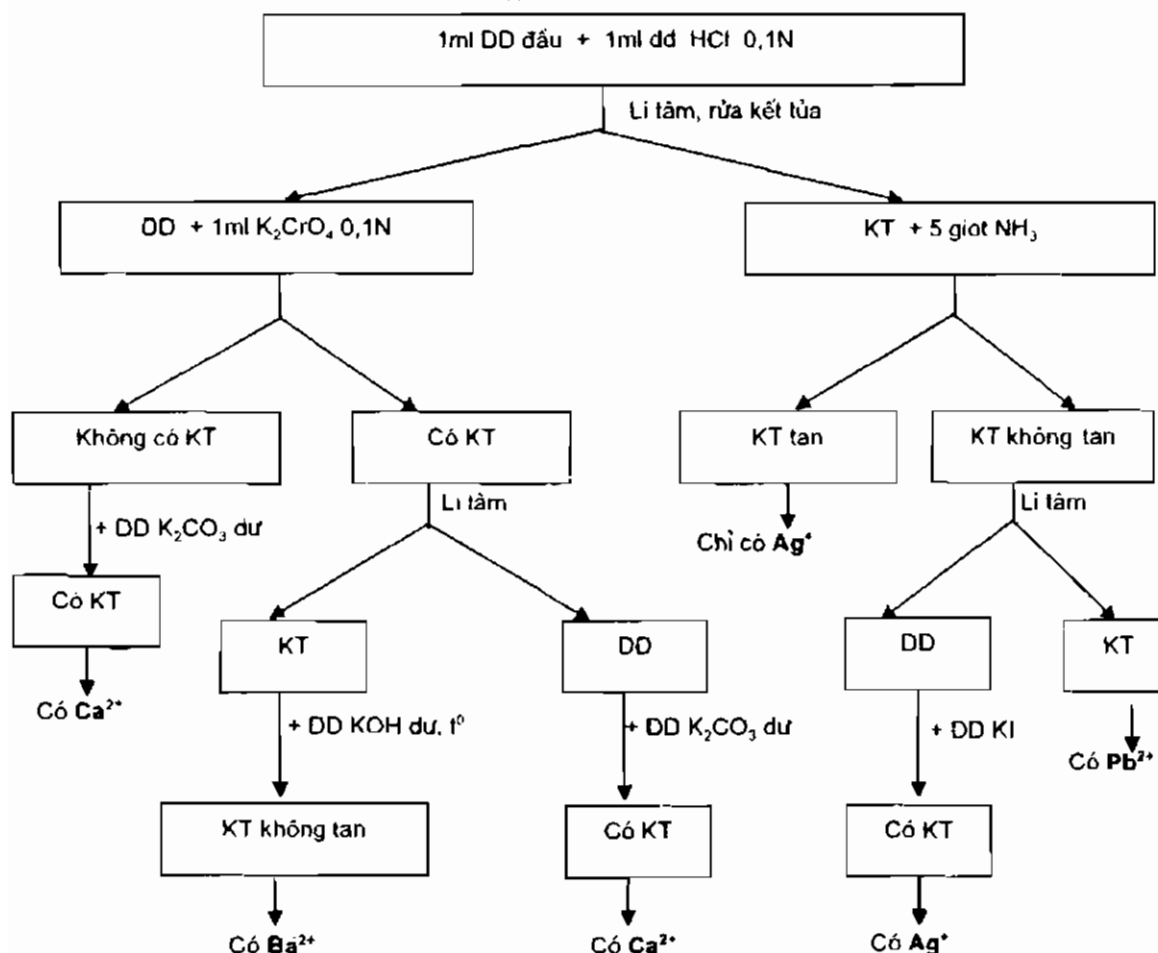
- Lấy hai ống nghiệm, một ống cho 0,5 ml  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , một ống cho 0,5 ml nước cất. Thêm vào mỗi ống 1 giọt  $\text{FeCl}_3$  2%, lắc đều. Quan sát và giải thích.

## 6. KIỂM TRA

### 6.1. Xác định cation

Cho một dung dịch có thể chứa các cation sau đây:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Hãy cho biết dung dịch đã cho có chứa những cation nào?

Sơ đồ tìm hỗn hợp cation  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$



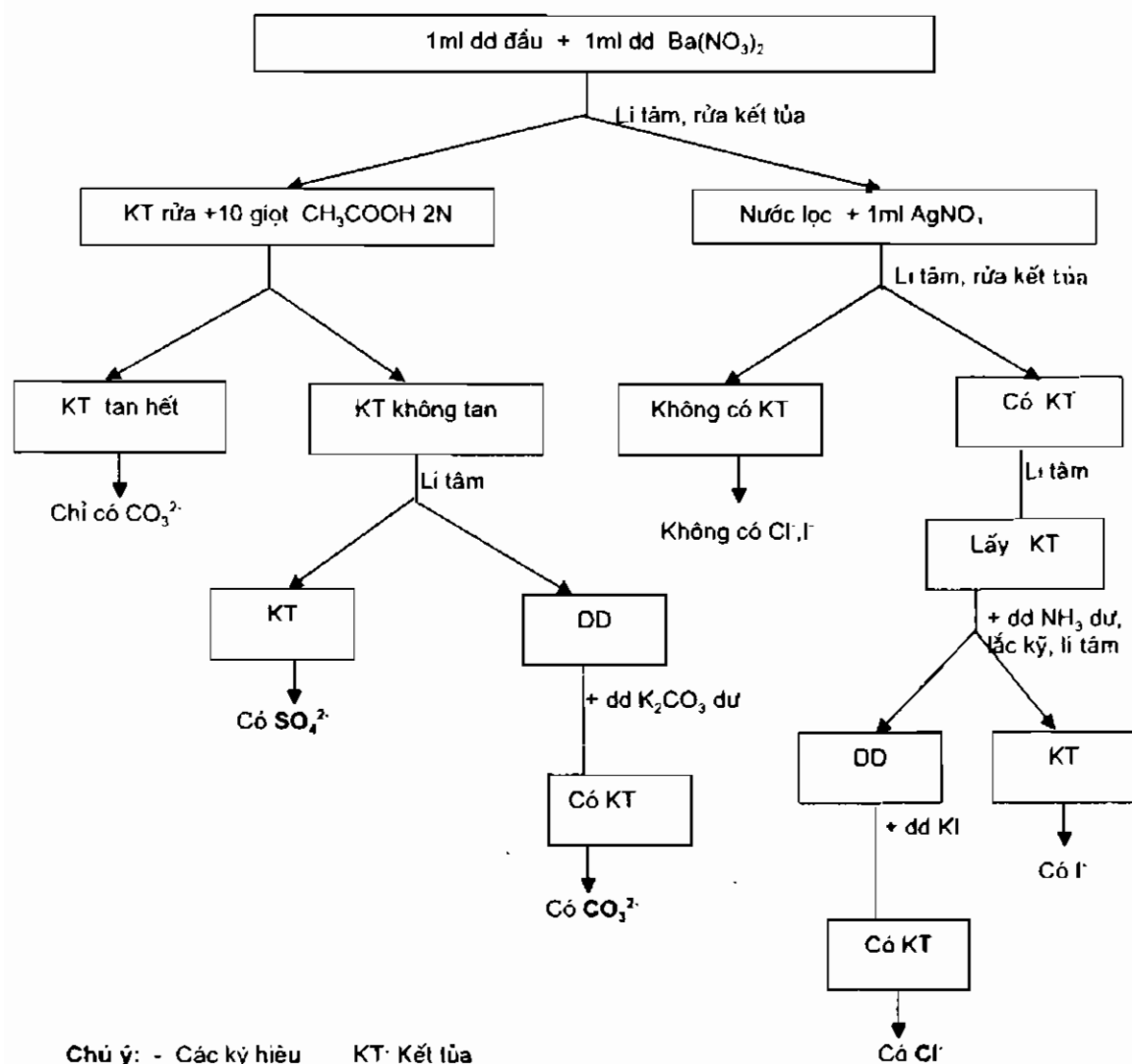
Chú ý: - Các ký hiệu KT: Kết tủa DD: Dung dịch

- Chỉ thực hiện thao tác li tâm khi hỗn hợp đem li tâm có kết tủa

### 6.2. Xác định anion

Cho một dung dịch có thể chứa các anion sau đây:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Hãy cho biết dung dịch đã cho có chứa những anion nào?

**Sơ đồ tìm hỗn hợp anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$**



**Chú ý:** - Các ký hiệu

KT: Kết tủa

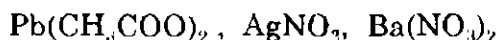
DD: Dung dịch

- Chỉ thực hiện thao tác li tâm khi hỗn hợp đem li tâm có kết tủa

## CÂU HỎI ÔN TẬP

2.1. Viết phản ứng nhận biết các cation trong hỗn hợp:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$

2.2. Chỉ dùng một thuốc thử, hãy nhận biết các dung dịch sau:

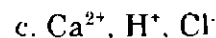
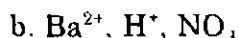
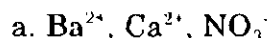


Giải thích và viết các phương trình phản ứng.

2.3. Viết phương trình phản ứng hoà tan  $\text{AgCl}$  trong  $\text{NH}_3$  2M, sau đó acid hoá dung dịch thu được bằng  $\text{HNO}_3$ .

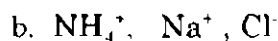
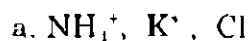
2.4. Tại sao  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  tan trong  $\text{HCl}$  nhưng không tan trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

2.5. Nêu cách nhận biết các cation trong các hỗn hợp sau:



2.6. Viết phản ứng giữa  $\text{Na}^+$  và kẽm uranyl acetat, nêu điều kiện phản ứng.

2.7. Nêu cách nhận biết các cation trong các hỗn hợp sau:

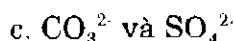
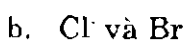
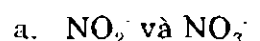


2.8. Nêu cách nhận biết các dung dịch sau:



Cho phép dùng chất chỉ thị pH và thử màu ngọn lửa.

2.9. Nêu cách nhận biết các anion sau đây trong hỗn hợp của chúng



Giải thích và viết các phương trình phản ứng.

2.10. Giải thích và viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ tìm hỗn hợp các anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{CO}_3^{2-}$

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
2.11	Thuốc thử nhóm của $\text{Ag}^+$ và $\text{Pb}^{2+}$ là $\text{HCl}$ loãng		
2.12	Phản ứng của $\text{NH}_4^+$ với thuốc thử Nessler cho màu xanh		
2.13	Có thể nhận biết ion $\text{NH}_4^+$ với chỉ thị pH		

<b>2.14</b>	Màu ngọn lửa khi đốt ion $K^+$ , $Na^+$ trên đèn khí tương ứng là vàng và tím		
<b>2.15</b>	Thuốc thử chung của $Ba^{2+}$ và $Ca^{2+}$ là $K_2CrO_4$		
<b>2.16</b>	Các ion sau: $Pb^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Ag^+$ được chia thành 2 nhóm		
<b>2.17</b>	Các ion $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ thuộc anion nhóm I		
<b>2.18</b>	Các ion $Cl^-$ , $NO_3^-$ và $NO_2^-$ thuộc anion nhóm II		
<b>2.19</b>	Các ion $SO_4^{2-}$ và $NO_3^-$ không tạo tủa với $Ba^{2+}$		

# CÁC CÁCH BIỂU THỊ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày đúng định nghĩa các loại nồng độ phần trăm ( $C\%$ ), nồng độ mol ( $C_M$ ), nồng độ đương lượng ( $C_N$ ), nồng độ gam ( $P_{g/l}$ ), độ chuẩn ( $T_{mg/l}$ ).
2. Tính được đương lượng gam của acid, base, muối và chất oxy hoá - khử.
3. Trình bày được tác dụng giữa các dung dịch đương lượng.

Nồng độ dung dịch là đại lượng biểu thị lượng chất tan trong dung dịch.

Trong thực tế có một số cách biểu thị nồng độ như sau:

## 1. NỒNG ĐỘ PHẦN TRĂM

### 1.1. Nồng độ phần trăm khối lượng/khối lượng.

**Định nghĩa:** Nồng độ phần trăm khối lượng/khối lượng biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

Công thức: 
$$C\% (kl/kl) = \frac{m_{ct} \times 100}{m_{dd}} = \frac{m_{ct} \times 100}{d \times V_{dd}}$$

Trong đó:  $m_{ct}$  : khối lượng chất tan (g)

$V_{dd}$  : thể tích dung dịch (ml)

$d$  : khối lượng riêng của dung dịch (g/ml)

Ví dụ : Dung dịch HCl 37% với  $d = 1,19$  g/ml (có 37g HCl trong 100 ml dung dịch HCl có  $d = 1,19$  g/ml).

### 1.2. Nồng độ phần trăm khối lượng/thể tích

**Định nghĩa:** Nồng độ phần trăm khối lượng/thể tích biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 ml dung dịch.



Công thức: 
$$C\% (\text{kl/tt}) = \frac{m_{\text{cl}} \times 100}{V_{\text{dd}}}$$

Ví dụ: Dung dịch nước muối sinh lý NaCl 9% (có 9 g NaCl trong 100 ml nước muối sinh lý).

### 1.3. Nồng độ phần trăm thể tích/thể tích

**Định nghĩa:** Nồng độ phần trăm thể tích/thể tích biểu thị bằng số mililit chất tan trong 100 ml dung dịch.

Ví dụ: Dung dịch cồn 90<sup>o</sup> (có 90 ml etanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trong 100 ml cồn 90<sup>o</sup>)

## 2. NỒNG ĐỘ MOL HAY MOL/LÍT. KÍ HIỆU C<sub>M</sub>

**Định nghĩa:** Nồng độ mol được biểu thị bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

Công thức: 
$$C_M = \frac{m_{\text{cl}} \times 1000}{M \times V_{\text{dd}}}$$

Ví dụ: Dung dịch NaOH 0,1M là dung dịch có 4 gam NaOH trong 1 lít dung dịch.

## 3. NỒNG ĐỘ ĐƯƠNG LƯỢNG. KÍ HIỆU C<sub>N</sub>

### 3.1. Định nghĩa

Nồng độ đương lượng được biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.

$$C_N = \frac{m_{\text{cl}} \times 1000}{E \times V_{\text{dd}}}$$

Trong đó: E là đương lượng gam của chất tan trong dung dịch (g)

### 3.2. Đương lượng gam

**Định nghĩa:** Đương lượng gam của một chất là khối lượng chất đó tính ra gam, phản ứng vừa đủ với một đương lượng gam hydro hay một đương lượng gam của một chất bất kỳ.

Đương lượng gam của một chất có thể khác nhau tùy thuộc vào phản ứng mà chất đó tham gia và được tính bằng công thức:

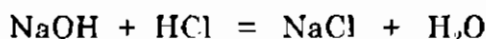
$$E = \frac{M}{n}$$

Trong đó  $M$ : là khối lượng mol phân tử của chất

$n$  có thể bằng:

- Số ion  $H^+$  của một phân tử acid đã cho trong phản ứng.
- Số ion  $H^+$  của một phân tử base đã nhận trong phản ứng.
- Tổng số điện tích của ion kim loại hoặc nhóm nguyên tử đóng vai trò cation của một phân tử muối tham gia phản ứng.
- Số electron mà một phân tử chất oxy hoá hoặc chất khử trao đổi trong phản ứng.

Ví dụ 1: Trong phản ứng:



$$E_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1} = 36,5g \quad \text{và} \quad E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1} = 40g$$

Ví dụ 2: Trong phản ứng:



$$E_{Na_2SO_4} = \frac{M_{Na_2SO_4}}{2} \quad \text{và} \quad E_{BaCl_2} = \frac{M_{BaCl_2}}{2}$$

Ví dụ 3: Trong phản ứng:



$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 g$$

$$E_{FeSO_4} = \frac{M_{FeSO_4}}{1} = 152 g$$

### 3.3. Ý nghĩa của nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng được sử dụng rộng rãi trong hoá học, đặc biệt trong hoá học phân tích.

Xét phản ứng:  $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$

Áp dụng định luật đương lượng: Các chất hoá học (đơn chất hay hợp chất) phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam có thể suy ra:

+ Khi hai dung dịch A và B có nồng độ đương lượng bằng nhau thì chúng tác dụng với nhau theo những thể tích bằng nhau.

+ Khi hai dung dịch A và B có nồng độ đương lượng khác nhau, tác dụng vừa đủ với nhau thì thể tích của chúng tỷ lệ nghịch với nồng độ đó.

Ví dụ : Nếu  $V_A$  lít dung dịch chất A nồng độ  $N_A$  phản ứng vừa đủ với  $V_B$  lít dung dịch chất B có nồng độ  $N_B$ . Khi đó ta có :

Số đương lượng gam chất A đã phản ứng là:  $V_A \cdot N_A$

Số đương lượng gam chất B đã phản ứng là:  $V_B \cdot N_B$

Theo định luật đương lượng ta có:  $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$

Trong hoá học phân tích, khi biết  $V_A \cdot N_A$  và xác định được  $V_B$  (bằng cách chuẩn độ) ta có thể tính được  $N_B$ .

## 4. NỒNG ĐỘ GAM

### 4.1. Nồng độ P (gam/lít):

*Định nghĩa:* Nồng độ gam/lít biểu thị bằng số gam chất tan trong 1000 ml dung dịch.

Nồng độ P được tính bằng công thức:

$$P_{g/l} = \frac{m_{ct}}{V_{dd}} \times 1000$$

Trong đó:  $V_{dd}$  : thể tích dung dịch (ml)

$m_{ct}$  : khối lượng chất tan trong dung dịch (g)

### 4.2. Độ chuẩn T (g/ml):

*Định nghĩa:* Độ chuẩn T (g/ml) biểu thị bằng số gam chất tan trong 1 ml dung dịch.

Độ chuẩn T được tính bằng công thức:

$$T_{g/l} = \frac{m_{ct}}{V_{dd}}$$

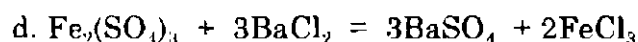
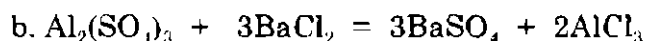
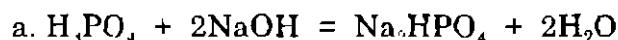
### 4.3. Độ chuẩn theo chất cần xác định $T_{A/B}$

*Định nghĩa:* Độ chuẩn  $T_{A/B}$  (g/ml) biểu thị bằng số gam chất cần xác định B tác dụng vừa đủ với 1 ml dung dịch chất chuẩn A.

$$T_{A/B} = \frac{N_A \times E_B}{1000}$$

## BÀI TẬP

3.1. Tính đương lượng gam của  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  trong các phản ứng sau:



3.2. Tính  $C_M$ ,  $C_N$ , P (g/l) của dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% ( $d = 1,84\text{g/ml}$ )?

3.3. Cần bao nhiêu minilit dung dịch HCl 38,32% ( $d = 1,19\text{g/ml}$ ) để pha 1500ml HCl 0,2N?

3.4. Trong 400ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có chứa 4,9g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tính nồng độ mol và nồng độ đương lượng của dung dịch.

3.5. Tính độ chuẩn  $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$ ? Biết rằng khi định lượng Cl dùng dung dịch chuẩn  $\text{AgNO}_3$  0,110 N

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
3.6	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \dots$ E $\text{H}_3\text{PO}_4 = M/2$		
3.7	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \dots$ E $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = M/3$		
3.8	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow$ E $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = M/2$		
3.9	$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ E $\text{H}_2\text{O}_2 = M/2$		
3.10	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$ E $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = M/2$		
3.11	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \dots$ E $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = M/1$		

3.12. Dung dịch  $\text{NH}_3$  15% (kl/tt) nghĩa là:

- A. 15g  $\text{NH}_3$  trong 1 lít dung dịch.      B. Có 15 ml  $\text{NH}_3$  và 100 ml nước  
C. 15g  $\text{NH}_3$  trong 100 ml dung dịch      D. Có 15 ml  $\text{NH}_3$  và 95 ml nước

**3.13.** Dung dịch NaCl 10 g/l nghĩa là:

- A. Có 10 gam NaCl nguyên chất trong 100 ml dung dịch.
- B. Có 10 gam NaCl nguyên chất có trong 1 ml dung dịch.
- C. Có 10 gam NaCl nguyên chất trong 1 lít nước.
- D. Có 10 gam NaCl nguyên chất có trong 1 lít dung dịch.

**3.14.** Nồng độ đương lượng là.....chất tan có trong 1000ml dung dịch.

- A. Số đương lượng
- B. Số mol
- C. Số gam
- D. số đương lượng gam

**3.15.** Đương lượng gam của  $\text{KNaHPO}_4$  và  $\text{NaAlO}_2$  là:

- A. 158 và 82
- B. 79 và 82
- C. 79 và 20,5
- D. 52,67 và 41

# ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

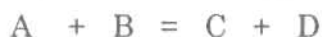
**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc chung của phân tích định lượng.
2. Phân biệt được độ đúng và độ chính xác của kết quả thực nghiệm.
3. Kể ra được những nguyên nhân gây ra sai số: hệ thống, ngẫu nhiên, thô của các dữ liệu thực nghiệm và cách khắc phục chúng.
4. Vận dụng được quy tắc làm tròn số.

## 1. NGUYÊN TẮC CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Các phương pháp hoá học phân tích định lượng đều dựa vào bản chất của các phản ứng hóa học, vào các định luật hóa học như: Định luật thành phần không đổi, định luật bảo toàn khối lượng... để xác định hàm lượng của nguyên tố hoặc nhóm nguyên tố, chất trong mẫu phân tích.

Một phản ứng hóa học được biểu diễn bằng phương trình:



A, B là các chất tham gia phản ứng.

C, D là các chất tạo thành sau phản ứng.

Nếu C hoặc D là chất kết tủa, có thể định lượng A thông qua việc định lượng C hoặc D, ví dụ bằng cách lấy riêng tủa C hoặc D đem cân, căn cứ vào thành phần không đổi C hoặc D để tính ra A.

Cũng có thể định lượng A thông qua B vì phản ứng giữa A và B tuân theo một phương trình hợp thức, ví dụ dùng chỉ thị màu hay một tính chất vật lý - hóa lý nào đó của hệ phản ứng để biết phản ứng khi kết thúc với A đã dùng hết bao nhiêu B, từ lượng chất B suy ra lượng chất A.

Dựa vào nguyên tắc trên, người ta dùng các phương pháp khác nhau, tùy theo phương tiện, mức độ chính xác và yêu cầu của từng phản ứng hóa học.

## 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Các phương pháp phân tích định lượng được chia thành hai nhóm phương pháp chính dựa vào đặc trưng kỹ thuật thực nghiệm:

- Phương pháp hoá học.
- Phương pháp vật lý - hoá lý.

### 2.1. Phương pháp hóa học

Phương pháp hóa học dựa trên mối liên quan giữa tính chất hóa học và thành phần hóa học của chất phân tích.

Phương pháp hóa học có ưu điểm cơ bản là tương đối đơn giản và dễ làm, nhưng mức độ chính xác không cao và tốn thời gian hơn so với phương pháp vật lý và hóa lý. Phương pháp hóa học gồm có:

#### 2.1.1. Phương pháp phân tích khối lượng

Phương pháp phân tích khối lượng dựa vào sự đo chính xác khối lượng chất cần xác định dưới dạng kết tủa có thành phần không đổi bằng cân phân tích, từ đó tính được khối lượng chất cần định lượng.

#### 2.1.2. Phương pháp phân tích thể tích

Phương pháp phân tích thể tích bao gồm hai phương pháp:

- **Phương pháp chuẩn độ:** dựa vào sự đo thể tích thuốc thử có nồng độ chính xác (gọi là dung dịch chuẩn độ) đã dùng để tác dụng vừa đủ với dung dịch cần xác định, từ đó tính ra lượng chất cần định lượng.

Các phương pháp chuẩn độ thường được phân loại theo phản ứng hóa học được dùng trong quá trình tiến hành như phản ứng trung hòa, oxy hóa khử, tạo phức, kết tủa...

- **Phương pháp thể tích khí:** dựa vào việc đo thể tích của chất khí được sinh ra từ chất thử (như  $\text{CO}_2$  giải phóng từ muối carbonat) hoặc đo sự giảm thể tích của hỗn hợp khí do một phần đã bị hấp thụ (như  $\text{CO}_2$  bị hấp thụ vào dung dịch  $\text{KOH}$ ).

### 2.2. Phương pháp vật lý - hóa lý

Cơ sở của phương pháp này dựa vào sự phụ thuộc của một tính chất vật lý nào đó của dung dịch như: độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện, độ đục, độ nhớt, năng suất quay cực... vào lượng chất cần xác định có trong dung dịch. Những tính chất đặc trưng của dung dịch nghiên cứu được đo trên máy, rồi suy ra thành phần định lượng của chúng.

Phương pháp vật lý và hóa lý được chia thành từng nhóm như nhóm các phương pháp phân tích quang học, nhóm các phương pháp phân tích điện hóa...

Trong đó có những phương pháp quan trọng như: phương pháp đo quang, phương pháp cực phổ, phương pháp điện hóa, phương pháp sắc ký...

### 3. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

#### 3.1. Giá trị kết quả trung bình

Để có được kết quả tin cậy khi phân tích một mẫu thử, người ta thường thực hiện một số  $n$  lần và thu được các số liệu tương ứng  $X_1, X_2, \dots, X_n$ .

Kết quả phân tích được coi là trung bình cộng của các số liệu thu được:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

Giá trị trung bình thường khác với giá trị thực  $\beta$  của đại lượng cần xác định. Hiệu  $\bar{X} - \beta$  gọi là sai số của phép xác định.

Người ta phân biệt hai dạng sai số tuyệt đối và sai số tương đối

- Sai số tuyệt đối  $\alpha = \bar{X} - \beta$  (giá trị dương là sai số thừa, âm là sai số thiếu)

$$\text{- Sai số tương đối} = \frac{\bar{X} - \beta}{n} \times 100 (\%)$$

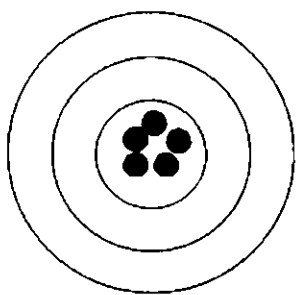
#### 3.2. Độ đúng và độ chính xác

Kết quả phân tích được đánh giá ở độ đúng và độ chính xác.

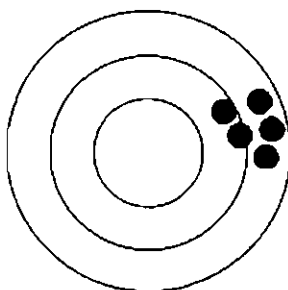
Độ đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thí nghiệm  $X$  với giá trị thực  $\beta$ .

Độ chính xác phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả của các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm.

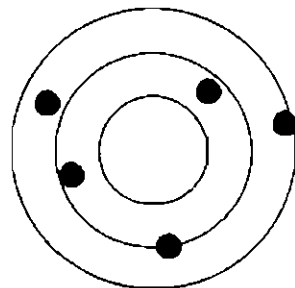
Kết quả phân tích có thể có độ lặp lại cao (chính xác) nhưng không đúng (xem minh họa).



Đúng và chính xác



Chính xác nhưng không đúng



Không chính xác và không đúng



### **3.3. Các loại sai số của dữ liệu thực nghiệm**

#### **3.3.1. Sai số hệ thống**

Sai số hệ thống là sai số gây ra bởi các nguyên nhân có thể xác định được như do dụng cụ, phương pháp hoặc do người làm thực nghiệm.

Sai số hệ thống làm cho giá trị trung bình lệch khỏi giá trị thực ảnh hưởng đến độ đúng của kết quả. Sai số hệ thống làm cho các kết quả phân tích có xu hướng hoặc cao hoặc thấp.

##### **3.3.1.1. Sai số do dụng cụ**

Các dụng cụ thủy tinh như pipet, buret, bình định mức, ... có thể tích sai so với thể tích quy định (do chế tạo, do biến dạng, do nhiệt độ thí nghiệm khác với nhiệt độ lúc chuẩn hoá hay định cỡ dụng cụ), các máy móc dùng điện có thể bị ảnh hưởng của điện áp nguồn, do linh kiện ...

Sai số dụng cụ có thể phát hiện và hiệu chỉnh bằng cách định kỳ chuẩn hoá các dụng cụ.

##### **3.3.1.2. Sai số do cá nhân**

Nhiều phép đo đòi hỏi sự quan sát xét đoán của kỹ thuật viên như đọc vị trí của kim, của mực nước giữa hai vạch, quan sát sự chuyển màu... Vì vậy sai số do cá nhân gây nên là điều không tránh khỏi.

Sai số cá nhân có thể hạn chế bằng cách thao tác cẩn thận.

##### **3.3.1.3. Sai số do phương pháp**

Nguyên nhân có thể là do các đặc điểm của phản ứng, ví dụ phản ứng chậm hoặc không hoàn toàn, có phản ứng phụ, do thuốc thử không đặc hiệu, hoá chất không ổn định...

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

#### **3.3.2. Sai số ngẫu nhiên**

Sai số ngẫu nhiên là những sai số làm cho các dữ liệu phân tích dao động ngẫu nhiên quanh giá trị trung bình, sai số ngẫu nhiên ảnh hưởng đến độ chính xác và có thể ảnh hưởng đến tính đúng của thực nghiệm.

Sai số ngẫu nhiên luôn luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và điều kiện thực nghiệm được giữ cố định, nghiêm ngặt. Việc xử lý và đánh giá sai số ngẫu nhiên của mọi phép phân tích là rất quan trọng, nó cho phép đánh giá chất lượng làm việc của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm khác nhau... Do bản chất của nó mà sai số ngẫu nhiên phải được xử lý bằng toán học thống kê.

### 3.3.3. Sai số thô

Thường là những sai số lớn, hầu hết do sự cẩu thả, ví dụ nhầm lẫn do tính toán, đọc và ghi chép sai số liệu... Sai số thô có thể do những trục trặc bất ngờ như mất điện, mất nước...

Sai số thô thường làm hỏng một dữ liệu, hoặc cũng có thể làm sai một tập hợp dữ liệu. Khi xử lý thống kê người ta thường loại bỏ sai số thô.

Có thể tránh sai số này bằng cách thận trọng.

## 4. CÁCH GHI CÁC SỐ LIỆU PHÂN TÍCH

### 4.1. Chữ số có nghĩa

Một dữ liệu thu được trực tiếp hay gián tiếp từ một phép đo thì phải được ghi theo quy tắc về chữ số có nghĩa: một con số phải được ghi sao cho chỉ một chữ cuối cùng là nghi ngờ, mọi chữ số còn lại là chắc chắn.

Theo định nghĩa, mọi chữ số trong con số được ghi theo quy tắc đó đều là chữ số có nghĩa, trừ những số 0 đầu tiên bên trái.

Ví dụ: Có 90 mg được cân trên cân phân tích (sai số  $\pm 0,1\text{mg}$ ) thì được ghi là 90,0mg hay 0,0900g và gồm 3 chữ số có nghĩa (hai chữ số 0 đầu tiên không kể). Vẫn lượng cân đó nếu được cân trên cân kỹ thuật có sai số  $\pm 0,01\text{g}$  thì phải ghi là 0.09g hoặc 0,00009 kg hoặc  $9 \cdot 10^{-5}\text{kg}$ . Ba cách ghi này đều đúng và chỉ có một chữ số có nghĩa: chữ số 9.

### 4.2. Quy tắc Làm tròn số

Nếu chữ số cuối cùng là:

- Chữ số 1 – 4: bỏ đi. Ví dụ: 16,54 làm tròn thành 16,5.
- Chữ số 6 – 9: bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước. Ví dụ: 45,67 làm tròn thành 45,7.
- Chữ số 5: làm tròn thành số chẵn gần nhất (nếu số trước số 5 là số chẵn thì bỏ số 5 đi, nếu trước số 5 là số lẻ thì bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước). Ví dụ: 45,55 làm tròn thành 45,6; 55,65 làm tròn thành 55,6.

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

TT	Nội dung	Đ	S
4.1	Khái niệm độ đúng và độ chính xác là như nhau.		
4.2	Phương pháp hoá học có ưu điểm là tương đối đơn giản, dễ làm và ít tốn thời gian hơn so với phương pháp vật lý và hoá lý.		
4.3	Trên nguyên tắc có thể xác định được sai số hệ thống.		
4.4	Sai số ngẫu nhiên luôn luôn xuất hiện trong phép phân tích.		
4.5	Khi chuẩn độ trên buret 25ml có chia vạch đến 0,1ml một sv ghi kết quả trung bình của 2 lần chuẩn $V = 14,253$ ml		
4.6	Sai số hệ thống có thể hiệu chỉnh được		

Chọn một câu trả lời đúng nhất cho các câu sau:

4.7. Phương pháp nào trong những phương pháp phân tích sau không phải là phương pháp hoá học:

A: Phương pháp acid – base

B: Phương pháp oxy hóa – khử

C: Phương pháp tạo phức

D: Phương pháp đo quang.

4.8. Khi cân 105 mg hoá chất trên cân có sai số  $\pm 1$ mg thì kết quả được ghi là:

A: 105.0 mg

B: 105,00 mg

C:  $105,0 \cdot 10^{-3}$  g

D: 0,1050 g

# PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc, phân loại các phương pháp phân tích khối lượng và cách tính kết quả cho từng phương pháp.
2. Trình bày được các thao tác cơ bản của phương pháp cân.
3. Chuẩn bị đầy đủ dụng cụ, thao tác đúng kỹ thuật khi thực hành.

## 1. PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

### 1.1. Nguyên tắc của phương pháp

Lượng cân xác định của chất cần phân tích được hòa tan trong nước. Bằng một thuốc thử thích hợp người ta kết tủa một ion xác định có mặt trong dung dịch ở dạng hợp chất ít tan. Kết tủa được lọc, rửa, sấy khô rồi nung đến khối lượng không đổi để được dạng cân.

Cân chính xác lượng kết tủa thu được sau khi sấy, nung. Từ khối lượng mẫu ban đầu và khối lượng dạng cân, tính hàm lượng của nguyên tố (hay của chất) trong mẫu đem phân tích.

Dạng tủa và dạng cân:

+ có thể giống nhau, ví dụ: Khi xác định  $Ba^{2+}$  thì dạng tủa và dạng cân đều là  $BaSO_4$

+ có thể khác nhau, ví dụ: Khi xác định  $Ca^{2+}$  theo phản ứng:



### 1.2. Công thức tính:

$$P(\%) = \frac{F \times b}{a} \times 100$$

Trong đó P: Hàm lượng % chất cần xác định

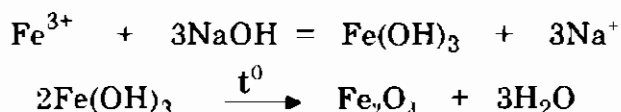
b: Khối lượng tủa sau nung (g)

a: Khối lượng mẫu ban đầu (g)

F: Hệ số chuyển

$$F = \frac{\text{Khối lượng mol của chất cần xác định}}{\text{Khối lượng mol của dạng cân}} \times \text{hệ số tương ứng}$$

Ví dụ: Trong định lượng sắt có trong dung dịch  $\text{Fe}^{3+}$  bằng cách cho kết tủa với NaOH, dạng cân là  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Theo phương trình phản ứng ta có

$$\text{Hệ số chuyển là: } F_{\text{Fe}} = \frac{2 \times M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

Như vậy, về ý nghĩa thì hệ số chuyển đổi cho biết cứ 1 gam dạng cân có F gam chất cần xác định.

Vì vậy để hạn chế những sai số khi xác định những chất có nhiều dạng cân người ta thường chọn dạng cân nào có F nhỏ hơn.

## 2. PHƯƠNG PHÁP BAY HƠI

### 2.1. Phương pháp bay hơi bằng nhiệt

*Nguyên tắc:* Dùng nhiệt làm bay hơi hoàn toàn chất cần xác định. Từ khối lượng của mẫu trước và sau khi sấy ta tính được lượng chất bay hơi

*Chú ý:* + Chỉ áp dụng cho những chất dễ bay hơi (nhiệt độ sôi  $\leq 100^\circ\text{C}$ )

+ Nếu chất cần xác định là nước thì ngoài nước kết tinh, không làm bay hơi thành phần nào khác. Trong quá trình bay hơi nước không kèm theo quá trình oxy hoá khử hay thuỷ phân.

$$\text{Công thức: } C\% = \frac{a-b}{a} \times 100$$

Trong đó: C: Hàm lượng phần trăm chất bay hơi

a: Khối lượng mẫu trước khi sấy (g)

b: Khối lượng mẫu sau khi sấy (g)

### 2.2. Phương pháp bay hơi bằng thuốc thử

*Nguyên tắc:* Dùng thuốc thử dư để bay hơi hoàn toàn chất cần phân tích. Chất bay hơi được giữ trong bình hấp thụ. Từ khối lượng tăng thêm của bình hấp thụ ta tính được lượng chất cần xác định.

$$\text{Công thức: } C\% = \frac{m_2 - m_1}{a} \times 100$$

Trong đó: C: Hàm lượng phần trăm chất bay hơi

a: Khối lượng mẫu (g)

$m_1$ : Khối lượng bình trước khi hấp thụ (g)

$m_2$ : Khối lượng bình sau khi hấp thụ (g)

### 3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN CỦA PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

#### 3.1. Kết tủa

Kết tủa là một bước quan trọng nhất của phân tích khối lượng. Để thực hiện, trước hết phải lựa chọn đúng chất tạo tủa, tính toán lượng hoá chất cần dùng để có thể kết tủa hoàn toàn ion trong dung dịch.

Chất tạo tủa phải đạt được một số yêu cầu sau:

+ Kết tủa thu được (còn gọi là *dạng kết tủa*) phải có độ tan trong nước nhỏ nhất.

Ví dụ: Ion  $Ba^{2+}$  cũng tạo được một số muối ít tan như: carbonat, oxalat, sulfat, cromat có tích số tan là:  $BaCO_3$  -  $8.10^{-9}$ ;  $BaC_2O_4$  -  $1.6.10^{-7}$ ;  $BaSO_4$  -  $1.1.10^{-10}$ ;  $BaCrO_4$  -  $2.4.10^{-10}$ . Rõ ràng là trong phân tích khối lượng, ion  $Ba^{2+}$  cần phải được kết tủa ở dạng  $BaSO_4$  vì nó có tích số tan (hay độ tan) nhỏ nhất.

+ Kết tủa phải dễ lọc và dễ rửa trôi các tạp chất. Điều này là thuận lợi nếu như kết tủa được dưới dạng các tinh thể lớn.

+ Dạng kết tủa, khi sấy, nung phải chuyển hoàn toàn thành *dạng cân* và thành phần của dạng cân phải tương ứng nghiêm ngặt với công thức hoá học của nó. Ví dụ kết tủa sắt (III) hydroxyd  $Fe(OH)_3$  sau khi nung phải chuyển hoàn toàn thành sắt III oxyd  $Fe_2O_3$  là *dạng cân* và người ta sẽ cân nó ở giai đoạn cuối cùng.

Kinh nghiệm cho thấy để kết tủa hoàn toàn ion xác định cần phải lấy một lượng chất tạo tủa nhiều gấp rưỡi.

#### 3.2. Lọc kết tủa

Lọc là bước tách kết tủa ra khỏi dung dịch có chứa tạp chất. Trong phân tích khối lượng người ta không sử dụng giấy lọc thường mà là loại giấy lọc *không có tro*. Khối lượng của tro còn lại sau khi cháy rất nhỏ, không đáng kể.

### 3.3. Rửa kết tủa

Trong bước rửa kết tủa cần phải hết sức tránh sự mất mát. Việc lựa chọn dịch rửa phải dựa vào tính chất của kết tủa.

Nhiều loại kết tủa bị hoà tan một phần trong nước cất, vì vậy người ta thường sử dụng dung dịch loãng của chất tạo tủa làm dịch rửa. Ví dụ: để rửa kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  phải dùng dung dịch loãng của chất tạo tủa là  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  mà không dùng nước cất. Chỉ trong những trường hợp kết tủa thực tế không bị hoà tan trong nước hoặc không bị thủy phân, ví dụ như kết tủa  $\text{BaSO}_4$  thì có thể dùng nước cất để rửa trên phễu lọc.

Thông thường kết tủa trước tiên được rửa theo phương pháp gạn khoảng 3-4 lần, sau đó mới chuyển lên giấy lọc phễu và rửa tiếp.

### 3.4. Sấy khô và nung kết tủa

Sấy khô hay nung kết tủa nhằm mục đích chuyển hoàn toàn *dạng kết tủa* thành *dạng cân* (dạng không còn nước hấp phụ hay kết tinh hoặc dạng có thành phần xác định).

Một số kết tủa có thể dễ dàng chuyển thành dạng cân bằng cách sấy khô ở nhiệt độ thường khoảng  $100^\circ\text{C}$ . Tuy nhiên để loại nước kết tinh, phương pháp phổ biến là nung ở nhiệt độ cao hơn.

Phải sấy từ từ cho khô rồi mới chuyển tủa vào chén nung và nung trong lò nung ở nhiệt độ cao.

Đối với những kết tủa có thay đổi thành phần hoá học khi chuyển sang dạng cân thì phải nung ở nhiệt độ khá cao. Ví dụ kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  chuyển hoàn toàn thành dạng cân  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ở nhiệt độ khoảng  $1000-1100^\circ\text{C}$ .

### 3.5. Cân và tính kết quả

Tủa sau khi nung phải để trong bình hút ẩm 20 phút đưa về nhiệt độ phòng.

## 4. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Tủ sấy, lò nung, phễu thuỷ tinh, đĩa thuỷ tinh; giấy lọc không tro băng xanh; chén sứ có nắp.

- Cốc mở cỡ 100 ml (2); pipet chia độ cỡ 10 ml

- Các dung dịch:  $\text{HCl}$  1/3;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N và 0,02 N;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1%;  $\text{AgNO}_3$  0,1 N.

- Mẫu phân tích dạng dung dịch có chứa ion  $\text{Ba}^{2+}$ , chừng 20 - 25 ml.

## 5. THỰC HÀNH

### 5.1. Tiến hành

- Lấy chính xác 20ml dung dịch mẫu phân tích cho vào cốc có mỏ.
  - Thêm chừng 30ml nước cất nữa, dùng thìa thủy tinh khuấy đều dung dịch trong cốc rồi đem đun trên bếp điện (có lưới amian).
  - Khi dung dịch trong cốc gần sôi (khoảng  $90^{\circ}\text{C}$ ) thì nhỏ từ từ từng giọt dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N vào cốc (vừa nhỏ vừa khuấy bằng thìa thủy tinh) cho đến hết 10ml.
  - Đặt cốc vào nồi đun cách thủy 30 phút rồi để tiếp 60 phút để làm muối kết tủa.
  - Gấp giấy lọc sát phễu thấp hơn mép 1- 2 mm và được thấm ướt bằng nước cất trước khi lọc.
  - Để lọc và rửa kết tủa, trước hết gạn phần dung dịch trong vào phễu lọc. Cho thêm 5 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N vào phần kết tủa còn lại trong cốc, khuấy đều rồi lại gạn như trên 3 lần.
  - Chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc trên phễu, tráng cốc 3 lần bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1% để rửa sạch ion  $\text{Cl}^-$ . Trong lần rửa cuối cùng, lấy 1 ml dịch từ cuống phễu và thử với 1 giọt  $\text{AgNO}_3$ . Nếu không thấy kết tủa chứng tỏ đã sạch  $\text{Cl}^-$ .
  - Sấy phễu (gồm cả giấy lọc và kết tủa) ở nhiệt độ  $80 - 100^{\circ}\text{C}$  đến khô rồi chuyển cả giấy lọc và kết tủa sang chén nung đã biết chính xác khối lượng ( $m_1$ ). Nung chén ở nhiệt độ  $800 - 900^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi.
- Chú ý khi nung: nâng dần nhiệt độ  $300 - 600 - 900^{\circ}\text{C}$ . Khi đã đạt nhiệt độ  $800 - 900^{\circ}\text{C}$  thì tắt điện (không mở cửa lò nung). Chờ cho đến khi lò nguội về nhiệt độ phòng mới lấy chén nung ra và đặt tiếp vào bình hút ẩm.
- Sau 30 phút, cân lại và xác định chính xác khối lượng  $m_2$ .

### 5.2. Báo cáo kết quả

- Khối lượng mẫu (khối lượng chất có trong thể tích đem phân tích)  $m =$
- Khối lượng chén nung  $m_1 =$
- Khối lượng chén nung +  $\text{BaSO}_4$   $m_2 =$
- Khối lượng bari có trong mẫu  $m_3 =$
- Hàm lượng phần trăm của bari trong mẫu:  $\frac{m_3}{m} \times 100$



## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

**5.1.** Những kết tủa sử dụng trong phân tích khối lượng phải đạt được những yêu cầu gì?

**5.2.** Cần bao nhiêu ml  $\text{BaCl}_2$  1N để kết tủa hết ion  $\text{SO}_4^{2-}$  nếu dung dịch chứa 2g đồng sulfat có 5% tạp chất.

**5.3.** Cần phải lấy bao nhiêu ml dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,5N để kết tủa hết ion  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch thu được khi hoà tan 0,7 gam  $\text{CaCO}_3$ .

**5.4.** Để xác định  $\text{SO}_4^{2-}$  có trong 100ml dung dịch phân tích người ta cho vào đó một lượng  $\text{BaCl}_2$  dư. Lọc, rửa sạch, nung kết tủa đến khối lượng không đổi cân được 0,3029g. Tính nồng độ g/l của  $\text{SO}_4^{2-}$  trong dung dịch.

**5.5.** Để đánh giá độ tinh khiết của các tinh thể  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  người ta cân 0,2012g tinh thể này, rồi tiến hành phương pháp phân tích khối lượng. Kết tủa  $\text{BaSO}_4$  sau khi nung có khối lượng 0,1439g. Tính thành phần % của  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

**5.6.** Cân chính xác 2,1054g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sấy khô đến trọng lượng không đổi, cân lại được 1,3122 g. Tính % hàm lượng nước kết tinh trong  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . So sánh với lý thuyết?

**5.7.** Cân chính xác 1,9726g  $\text{CaCO}_3$ , thêm dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dư, đun nóng để đuổi hết  $\text{CO}_2$  tạo thành trong bình. Khí thu được dẫn qua bình 1 đựng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, sau đó qua bình 2 đựng  $\text{NaOH}$  dư, thấy khối lượng bình 2 tăng 0,7155 g. Tính hàm lượng %  $\text{CO}_2$  trong  $\text{CaCO}_3$ . So sánh với lý thuyết?

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

TT	Nội dung	Đ	S
5.8	Hệ số F khi định lượng Fe trong quặng sắt bằng cách kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rồi nung đến khối lượng không đổi, được tính bằng:		
	A. $F = M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$		
	B. $F = 2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$		
5.9	Xác định độ ẩm của NaCl bằng cách cân chính xác 1,345g natri clorid, sấy đến khối lượng không đổi, cân lại được 1,234g		
	A. Độ ẩm của mẫu là 8,546%		
	B. Độ ẩm của mẫu là 8,253%		

<b>5.10</b>	Trong phân tích khối lượng dạng cân luôn luôn khác dạng tủa		
<b>5.11</b>	Hệ số chuyển đổi $\text{SiO}_2$ thành Si là $M_{\text{SiO}_2}/M_{\text{Si}}$		
<b>5.12</b>	Hệ số F khi định lượng $\text{Na}_2\text{SO}_4$ bằng cách kết tủa $\text{BaSO}_4$ là $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/M_{\text{BaSO}_4}$		

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH VÀ CHUẨN ĐỘ ACID-BASE

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích nói chung và phương pháp trung hòa nói riêng.
2. Kể ra 3 chất chỉ thị pH thường được dùng trong phân tích trung hòa. Giải thích được cơ chế chuyển màu của chúng.
3. Mô tả được dạng đường cong chuẩn độ và lựa chọn được chất chỉ thị trong phép định lượng acid base khác nhau.
4. Thực hiện được các thao tác chuẩn độ dung dịch acid, base và tính được kết quả.

## 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

### 1.1. Bản chất của phương pháp

Để xác định nồng độ của một dung dịch chất A (gọi là dung dịch cần chuẩn độ), người ta thêm dần một dung dịch chất B (gọi là dung dịch chuẩn độ) đã biết nồng độ, vào một thể tích chính xác dung dịch A cho đến khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau. Từ thể tích dung dịch chất B đã sử dụng tính được nồng độ dung dịch chất A.

### 1.2. Sự chuẩn độ, điểm tương đương, chất chỉ thị

- Quá trình thêm dần dung dịch chất B vào dung dịch chất A gọi là *sự chuẩn độ*.

- Thời điểm dung dịch chất A phản ứng vừa đủ với dung dịch B gọi là *điểm tương đương*.

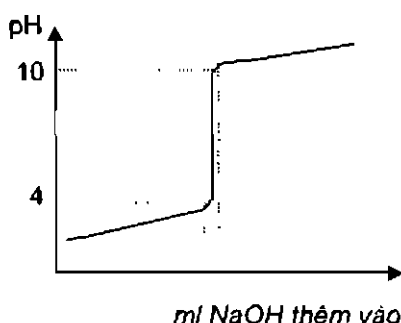
- Để phát hiện điểm tương đương, trong nhiều trường hợp là *điểm dừng chuẩn độ* trong phương pháp phân tích thể tích người ta thường dùng những *chất chỉ thị* thích hợp. Đó là những chất có màu sắc thay đổi khi đạt đến điểm tương đương (hay rất gần điểm tương đương).

### 1.3. Đường cong chuẩn độ trong phương pháp phân tích thể tích

Đường cong chuẩn độ trong phương pháp phân tích thể tích là đường biến đổi một tính chất nào đó của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, ví dụ thay đổi pH, điện thế...

Nhìn chung đường cong chuẩn độ có dạng chữ S. Ví dụ trong chuẩn độ acid-base thì đường cong chuẩn độ trong hầu hết các trường hợp có dạng như ở hình 6.1.

Trên đường cong này ta nhận thấy ở giai đoạn đầu của sự chuẩn độ, pH của dung dịch trong bình biến đổi một cách từ từ. Nhưng đến một thời điểm (gần và quá điểm tương đương một chút) thì pH bị biến đổi đột ngột và tạo ra một bước nhảy về pH.



Hình 6.1. Đường cong chuẩn độ acid bằng một base

Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong mỗi phương pháp phân tích thể tích giúp cho sự lựa chọn chất chỉ thị của phép chuẩn độ.

Nói chung, *một chất chỉ thị thích hợp là chất có sự đổi màu tương ứng ở điểm tương đương.*

### 1.4. Định luật đương lượng và công thức tính nồng độ

*Các chất hoá học (đơn chất hay hợp chất) phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam.*

Vì vậy trong phương pháp phân tích thể tích, để thuận tiện người ta sử dụng nồng độ đương lượng gam.

Nếu để phản ứng với  $V_A$  lít dung dịch A có nồng độ  $N_A$  chưa biết, đã phải dùng  $V_B$  lít dung dịch B có nồng độ  $N_B$  đã biết, thì theo định luật đương lượng ta có:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

$V_A \cdot N_A$  và  $V_B \cdot N_B$  là số đương lượng gam của chất A và chất B tương ứng đã tham gia phản ứng.

Từ đó, nếu trong phép chuẩn độ ta lấy một thể tích xác định ( $V_A$ ) chất A và tìm được  $V_B$  thì có thể tính được  $N_A$ .

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

### 1.5. Một số yêu cầu trong phương pháp phân tích thể tích

- + Dung dịch chất chuẩn chỉ phản ứng với chất cần chuẩn trong quá trình chuẩn độ.
- + Phản ứng chuẩn (phản ứng giữa chất A và chất B) phải xảy ra theo đúng hệ số tỉ lượng của phương trình phản ứng và với một tốc độ đủ lớn.
- + Các dung dịch chuẩn phải có nồng độ chính xác và không thay đổi.
- + Phải có chất chỉ thị thích hợp để phát hiện được điểm tương đương (hay điểm dừng chuẩn độ).

### 1.6. Sự phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Tuỳ theo bản chất của phản ứng giữa A và B người ta phân thành:

- + Chuẩn độ acid - base hay phương pháp trung hoà.
- + Chuẩn độ oxy hoá khử.
- + Chuẩn độ tạo phức.
- + Chuẩn độ tạo kết tủa.

## 2. PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

### 2.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa vào phản ứng trung hoà:



để xác định nồng độ của một dung dịch acid nếu biết chính xác nồng độ của một base hoặc ngược lại. Bằng phương pháp này cũng có thể xác định được nồng độ một số dung dịch muối - các acid, base Bronsted như:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ...

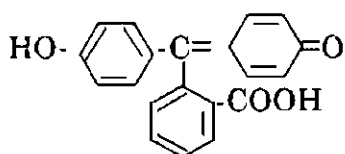
Để thực hiện phép chuẩn độ, ví dụ một dung dịch acid, người ta thêm dần một dung dịch base đã biết nồng độ ( $N_B$ ) vào một thể tích xác định của dung dịch acid ( $V_A$ ) có nồng độ  $N_A$  chưa biết cho đến khi các acid và base trong hai dung dịch phản ứng vừa đủ với nhau. Biết thể tích  $V_B$  đã thêm vào có thể tính được  $N_A$ :

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

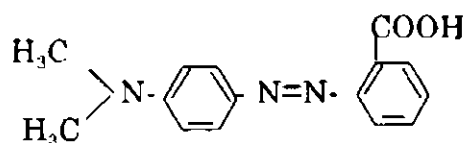
Để phát hiện điểm tương đương người ta phải dùng những chất chỉ thị acid-base hay chỉ thị pH.

### 2.2. Chất chỉ thị trong phương pháp trung hoà

Về bản chất, các chất chỉ thị trong phương pháp trung hoà là các acid hoặc base hữu cơ yếu mà dạng phân tử có màu khác với màu của dạng ion phân li ra. Ví dụ phenolphthalein và methyl đỏ có các công thức sau:

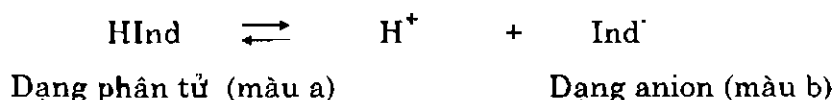


phenolphthalein



methyl đỏ

Một chất chỉ thị nếu là acid, được ký hiệu là HInd và có hằng số điện li  $K_{HInd}$ . Trong dung dịch có cân bằng:



Tương quan nồng độ dạng HInd (dạng acid) và  $Ind^-$  (dạng base liên hợp) phụ thuộc vào pH của dung dịch theo biểu thức:

$$pH = pK_{HInd} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Thông thường khi  $[Ind^-]$  gấp 10 lần  $[HInd]$  tức là khi  $pH = pK_{HInd} + 1$  thì chỉ thị có màu của dạng  $Ind^-$ . Ngược lại khi  $[HInd]$  gấp 10 lần  $[Ind^-]$  tức là khi  $pH = pK_{HInd} - 1$  thì chỉ thị có màu của dạng HInd.

Như vậy, trong khoảng  $pH = pK_{HInd} \pm 1$  chất chỉ thị chuyển từ một màu này sang hẳn một màu khác. Khoảng pH đó được gọi là **khoảng pH chuyển màu** của một chất chỉ thị. Ở  $pH = pK_{HInd}$  chỉ thị có màu trung gian giữa màu của dạng HInd và dạng  $Ind^-$ .

Một số chất chỉ thị pH thường dùng trong phương pháp trung hoà

Chất chỉ thị	Màu dạng HInd	Màu dạng $Ind^-$	Khoảng pH chuyển màu
Methyl da cam	Da cam	Vàng	3,1- 4,4
Methyl đỏ	Đỏ	Vàng	4.2-6.2
Phenolphthalein	Không màu	Hồng	8,2-10

### 2.3. Đường cong chuẩn độ acid - base và nguyên tắc lựa chọn chất chỉ thị

Đường cong chuẩn độ trong phương pháp trung hoà là đường biểu diễn sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ, tức là quá trình thêm dần dung dịch chuẩn vào dung dịch cần chuẩn.

Tùy thuộc vào bản chất của acid và base trong phép chuẩn độ mà thu được những đường cong khác nhau và do đó phải lựa chọn những chất chỉ thị khác nhau để đảm bảo độ chính xác của phép chuẩn độ.

Một chất chỉ thị thích hợp phải có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy pH.

### 2.3.1. Chuẩn một acid mạnh bằng một base mạnh

Ví dụ: chuẩn 100ml dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N.

Dưới đây là bảng ghi lại biến đổi pH trong quá trình chuẩn. (không tính đến sự thay đổi thể tích)

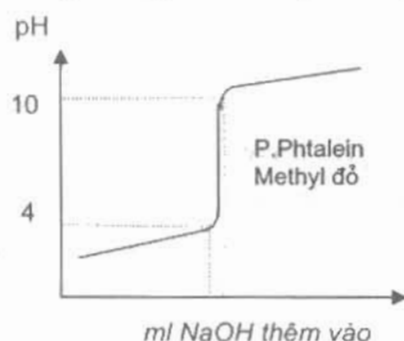
NaOH thêm vào (ml)	HCl còn lại (ml)	$C_A$	$C_B$	Công thức tính pH	pH
0	100	$10^{-1}$		$pH = -\lg C_A$	1
90	10	$10^{-2}$		(nt)	2
99	1	$10^{-3}$		(nt)	3
99,9	0,1	$10^{-4}$		(nt)	4
100	0			$pH = -\lg 10^{-7}$	7
100,1			$10^{-4}$	$pH = 14 + \lg C_B$	10
101			$10^{-3}$	(nt)	11
110			$10^{-2}$	(nt)	10

Lưu ý: - Trước điểm tương đương pH tính theo công thức pH của acid mạnh.

- Tại điểm tương đương pH là pH của nước.

- Sau điểm tương đương pH tính theo công thức pH của base mạnh.

Từ các số liệu của bảng mang lên đồ thị ta được đường cong trên hình 6.2



Hình 6.2. Đường cong chuẩn độ acid mạnh (HCl) bằng base mạnh (NaOH)

Đường cong chuẩn độ có bước nhảy pH từ 4 đến 10. Vì vậy có thể dùng cả methyl đỏ (4,2-6,2) và phenolphthalein (8,2-10,0) làm chất chỉ thị.

### 2.3.2. Chuẩn một acid yếu bằng một base mạnh

Ví dụ: chuẩn 100ml acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N bằng  $\text{NaOH}$  0,1N

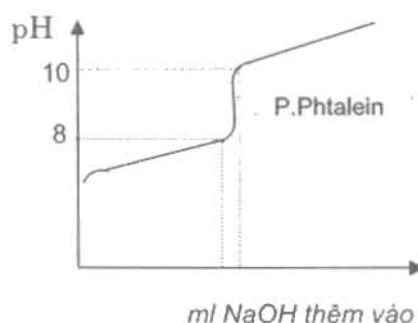
Dưới đây là bảng ghi lại biến đổi pH trong quá trình chuẩn. (không tính đến sự thay đổi thể tích).

NaOH thêm vào (ml)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ còn lại (ml)	$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	Công thức tính pH	pH
0	100		$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \lg C_A)$	2,88
50	50	50/50	$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg[A^-] / [HA]$	4,76
90	10	90/10	(nt)	5,68
99	1	99/1	(nt)	6,73
99,9	0,1	99,9/0,1	(nt)	7,73
100	0		$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{pK}_b - \lg[A^-])$	8,87
100,1	0		$\text{pH} = 14 + \lg C_B$	10
101	0		(nt)	11
110	0		(nt)	12

Lưu ý:

- Tại điểm bắt đầu pH tính theo công thức pH của acid yếu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- Trước điểm tương đương pH tính theo pH của dung dịch đệm (đệm acetat).
- Tại điểm tương đương pH tính theo pH của base yếu ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).
- Sau điểm tương đương pH tính theo công thức pH của base mạnh.

Từ các số liệu của bảng trên mang lên đồ thị ta được đường cong trên hình 6.3



Hình 6.3. Đường cong chuẩn độ acid yếu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bằng base mạnh ( $\text{NaOH}$ )



Đường cong chuẩn độ có bước nhảy pH từ 7,73 đến 10. Vì vậy chỉ có thể dùng phenolphthalein (8,2-10,0) làm chất chỉ thị.

### 2.3.3. Chuẩn một base yếu bằng một acid mạnh

Ví dụ: chuẩn 100ml dung dịch  $\text{NH}_3$  0,1N bằng HCl 0,1N

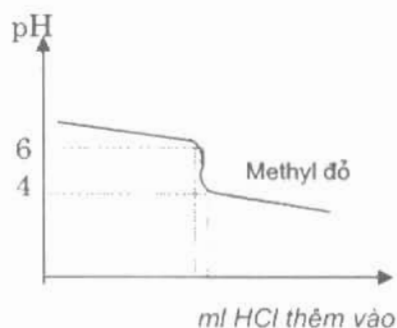
Dưới đây là bảng ghi lại biến đổi pH trong quá trình chuẩn. (không tính đến sự thay đổi thể tích)

HCl thêm vào (ml)	$\text{NH}_3$ còn lại (ml)	$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$	Công thức tính pH	pH
0	100		$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{pK}_b - \lg C_B)$	11,13
50	50	50/50	$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$	4,74
90	10	90/10	(nt)	8,30
99	1	99/1	(nt)	7,25
99,9	0,1	99,9/0,1	(nt)	6,24
100	0		$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \lg [\text{NH}_4^+])$	5,12
100,1	0		$\text{pH} = - \lg C_A$	4
101	0		(nt)	3
110	0		(nt)	2

Lưu ý:

- Tại điểm bắt đầu pH tính theo công thức pH của base yếu ( $\text{NH}_3$ ).
- Trước điểm tương đương pH tính theo pH của dung dịch đệm (đệm amoni).
- Tại điểm tương đương pH tính theo pH của acid yếu ( $\text{NH}_4^+$ ).
- Sau điểm tương đương pH tính theo công thức pH của acid mạnh.

Từ các số liệu của bảng trên mang lên đồ thị ta được đường cong trên hình 6.4.



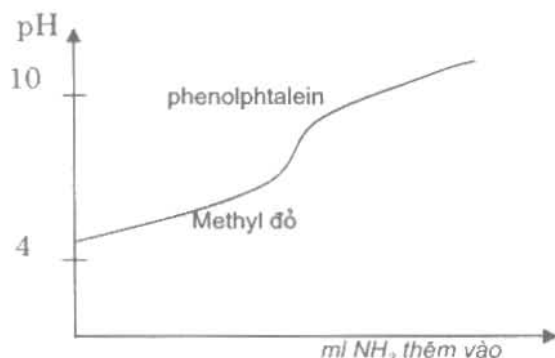
Hình 6.4. Đường cong chuẩn độ base yếu ( $\text{NH}_3$ ) bằng acid mạnh (HCl)

Đường cong chuẩn độ có bước nhảy pH từ 6.24 đến 4. Vì vậy chỉ có thể dùng methyl đỏ (4,2-6,2) làm chất chỉ thị.

#### 2.3.4. Chuẩn một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại

Ví dụ: chuẩn 100ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N bằng  $\text{NH}_3$  0,1N

Trong các trường hợp này đường cong chuẩn độ không có bước nhảy pH rõ ràng (hình 6.5). Vì vậy không thể tìm được chất chỉ thị thích hợp và trong thực tế người ta không dùng phép chuẩn độ này.

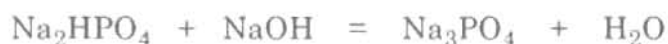


Hình 6.5. Đường cong chuẩn độ acid yếu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bằng base yếu ( $\text{NH}_3$ )

#### 2.3.5. Chuẩn một acid nhiều nấc bằng một base mạnh

Ví dụ: chuẩn 100ml dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1M bằng  $\text{NaOH}$  0,1M

Đường cong chuẩn độ có 3 bước nhảy pH tương ứng với 3 nấc trung hoà:



pH tại điểm tương đương trong mỗi nấc gần bằng pH của muối tạo ra trong nấc đó.

Tại điểm tương đương thứ nhất:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2} (2,13 + 7,21) = 4,67$$

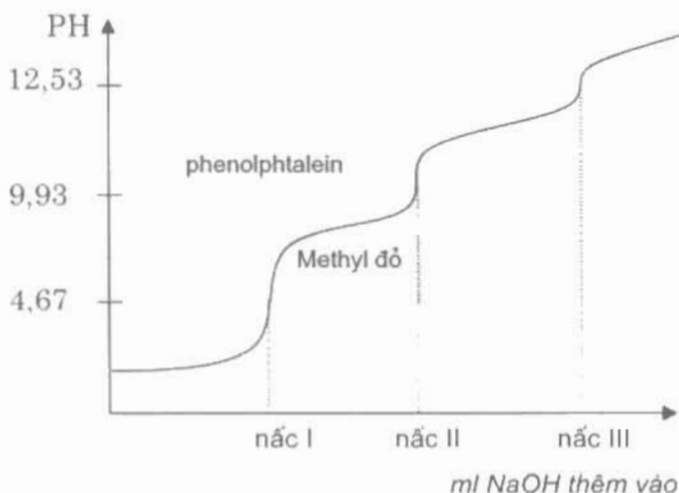
Tại điểm tương đương thứ hai:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) = \frac{1}{2} (7,21 + 12,66) = 9,93$$

Tại điểm tương đương thứ ba:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_3 + \lg \frac{0,1}{4}) = 7 + \frac{1}{2} (12,66 + \lg \frac{0,1}{4}) = 12,53$$

trong đó  $\text{pK}_1$ ,  $\text{pK}_2$  và  $\text{pK}_3$  là  $\text{pK}$  của các mức phân li tương ứng của acid đa chức. Ở trường hợp này là acid phosphoric.



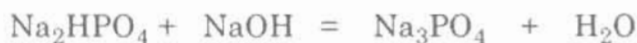
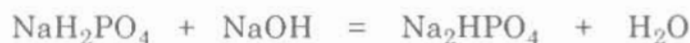
**Hình 6.6.** Đường cong chuẩn độ acid nhiều nấc (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) bằng base mạnh (NaOH)

Vì vậy để chuẩn acid này ta phải dùng methyl đỏ (4,2-6,2) làm chỉ thị cho nấc trung hoà thứ nhất và phenolphthalein (8,2-10) cho nấc trung hoà thứ hai. Nấc trung hoà thứ ba không có chỉ thị thích hợp.

### 2.3.6. Chuẩn một muối của acid nhiều nấc bằng một base mạnh

Ví dụ: chuẩn 100ml dung dịch NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M bằng NaOH 0,1M

Đường cong chuẩn độ có 2 bước nhảy pH tương ứng với 2 nấc trung hoà:



pH tại điểm tương đương trong mỗi nấc gần bằng pH của muối tạo ra trong nấc đó.

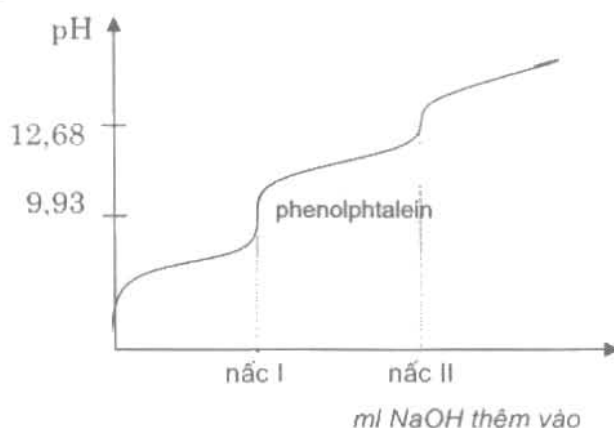
Tại điểm tương đương thứ nhất:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) = \frac{1}{2} (7,21 + 12,66) = 9,93$$

Tại điểm tương đương thứ hai:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_3 + \lg \frac{0,1}{3}) = 7 + \frac{1}{2} (12,66 + \lg \frac{0,1}{3}) = 12,68$$

trong đó  $pK_2$  và  $pK_3$  là  $pK$  của các mức phân li tương ứng của acid phosphoric.



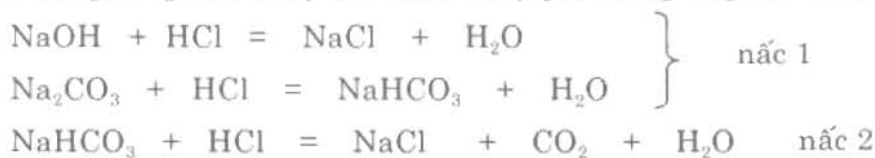
**Hình 6.7.** Đường cong chuẩn độ muối của acid nhiều nấc ( $NaH_2PO_4$ ) bằng base mạnh NaOH

Vì vậy để chuẩn acid này ta phải dùng phenolphthalein làm chỉ thị cho nấc trung hoà thứ nhất. Nấc trung hoà thứ hai không có chỉ thị thích hợp.

### 2.3.7. Chuẩn độ hỗn hợp NaOH và $Na_2CO_3$ bằng acid mạnh

Chuẩn 100ml hỗn hợp NaOH và  $Na_2CO_3$  0,1M bằng HCl 0,1N

Đường cong chuẩn độ có 2 bước nhảy pH tương ứng với 2 nấc trung hoà:



pH tại điểm tương đương nấc 1 gần bằng pH của muối  $NaHCO_3$ .

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} (6,37 + 10,26) = 8,31$$

pH tại điểm tương đương nấc 2 gần bằng pH của  $H_2CO_3$ .

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 - \lg \frac{0,1}{2}) = \frac{1}{2} (6,37 - \lg \frac{0,1}{2}) = 3,84$$

trong đó  $pK_1$  và  $pK_2$  là  $pK$  của các mức phân li tương ứng của acid carbonic.

Vì vậy để chuẩn hỗn hợp này ta phải dùng phenolphthalein làm chỉ thị cho nấc trung hoà thứ nhất và methyl da cam (khoảng pH chuyển màu 3,1- 4,5) cho nấc trung hoà thứ hai.

## 3. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Buret 25ml, bình nón 100ml (2), pipet định mức 5 ml (4), cốc mỏ 100 ml.

- Chỉ thị phenolphthalein 1%, methyl đỏ, methyl da cam, chỉ thị vạn năng.
- Dung dịch chuẩn  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N, các dung dịch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  chưa biết nồng độ.

## 4. THỰC HÀNH

### 4.1. Chuẩn độ NaOH bằng dung dịch chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N

- Dùng cốc mò chuyển dung dịch NaOH vào buret cho đến trên vạch số 0, mở khoá để đuổi hết không khí ở cuống buret. Để yên một vài phút rồi điều chỉnh mức chất lỏng về vạch số 0.

- Dùng pipet định mức lấy vào 2 bình nón mỗi bình 5ml dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Thêm vào mỗi bình 2 giọt chỉ thị phenolphthalein 1%.

- Chuẩn độ từng bình (cho NaOH tác dụng từ từ với dung dịch chuẩn  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) cho tới khi bình phản ứng vừa xuất hiện màu hồng, bền khoảng 30 giây thì ngừng chuẩn. Đọc chính xác và ghi thể tích NaOH đã dùng ( $V_1$ ).

- Bổ sung dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh về vạch 0 rồi chuẩn tiếp bình còn lại. Ghi thể tích NaOH đã dùng ( $V_2$ ). Nếu  $V_1$  và  $V_2$  khác nhau quá 0,2 ml thì phải chuẩn thêm lần thứ 3 để lấy kết quả trung bình của 2 lần khác nhau không quá 0,2 ml.

### 4.2. Chuẩn độ dung dịch $\text{H}_2\text{SO}_4$ bằng dung dịch NaOH đã biết nồng độ

- Trên buret chứa dung dịch NaOH.

- Lấy 2 bình nón sạch, cho vào mỗi bình chính xác 5 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và 2 giọt phenolphthalein, lần lượt chuẩn từng bình.

- Lấy 2 bình nón sạch, cho vào mỗi bình chính xác 5 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và 2 giọt methyl đỏ, lần lượt chuẩn từng bình cho đến khi bình phản ứng vừa biến mất màu hồng.

So sánh kết quả nhận được khi dùng 2 chất chỉ thị phenolphthalein và methyl đỏ.

### 4.3. Chuẩn độ dung dịch $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ bằng dung dịch NaOH đã biết nồng độ

- Buret chứa dung dịch NaOH.

- Lấy vào 2 bình nón mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  và 2 giọt chỉ thị phenolphthalein 1%. Sau đó chuẩn từng bình (tương tự thí nghiệm 5.1).

### 4.4. Chuẩn độ dung dịch $\text{H}_3\text{PO}_4$ bằng dung dịch NaOH đã biết nồng độ

- Buret chứa dung dịch NaOH.

- Lấy vào 2 bình nón, mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $H_3PO_4$ , thêm vào mỗi bình 2 giọt chỉ thị methyl đỏ.

- Chuẩn độ từng bình bằng dung dịch NaOH chuẩn tới khi dung dịch từ màu đỏ chuyển sang màu vàng thì dừng lại (trung hoà hết nấc 1 của  $H_3PO_4$ ). Ghi số ml NaOH tiêu tốn ( $V_1$ ).

- Thêm vào bình nón 2 giọt phenolphthalein rồi tiếp tục chuẩn độ tới khi dung dịch có màu hồng bền khoảng 30 giây thì dừng lại (trung hoà hết nấc 2 của  $H_3PO_4$ ). Ghi số ml dung dịch NaOH ( $V_2$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại để được các giá trị  $V_1'$  và  $V_2'$ . Tính  $\bar{V}_I$  và  $\bar{V}_{II}$

#### 4.5. Chuẩn độ hỗn hợp NaOH và $Na_2CO_3$ bằng dung dịch HCl đã biết nồng độ

- Trên buret chứa dung dịch HCl.

- Lấy 2 bình nón sạch, dùng pipet lấy chính xác vào mỗi bình 10ml dung dịch cần xác định, thêm vào mỗi bình 2 giọt chỉ thị phenolphthalein.

- Chuẩn độ từng bình bằng chuẩn HCl tới khi dung dịch hết màu hồng thì dừng lại. (trung hoà hết nấc 1). Ghi số ml HCl tiêu tốn ( $V_1$ ).

- Thêm vào bình nón 2 giọt methyl da cam rồi tiếp tục chuẩn độ tới khi dung dịch chuyển từ màu da cam sang màu hồng thì dừng lại (trung hoà hết nấc 2). Ghi số ml dung dịch HCl tiêu tốn ( $V_2$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại để được các giá trị  $V_1'$  và  $V_2'$ . Tính  $\bar{V}_I$  và  $\bar{V}_{II}$

### 5. BÁO CÁO KẾT QUẢ

#### 5.1. Nồng độ dung dịch NaOH

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml  $H_2C_2O_4$ ,

$V_2 = \dots\dots\dots$  ml  $H_2C_2O_4$ ,

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{NaOH} = \frac{\bar{V}_{H_2C_2O_4} \cdot N_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

#### 5.2. Nồng độ dung dịch $H_2SO_4$

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$V_2 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{H_2SO_4} = \frac{\bar{V}_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}}$$

#### 5.3. Nồng độ dung dịch $NaH_2PO_4$

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$V_2 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{NaH_2PO_4} = \frac{\bar{V}_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{NaH_2PO_4}}$$

## 5.4. Nồng độ dung dịch $H_3PO_4$

a. Theo chỉ thị methyl đỏ (nấc thứ nhất)

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$$V_1' = \dots\dots\dots \text{ml NaOH} \quad \bar{V}_I = \frac{V_1 + V_1'}{2} \quad N_{H_3PO_4} = \frac{\bar{V}_I \cdot N_{NaOH}}{V_{H_3PO_4}}$$

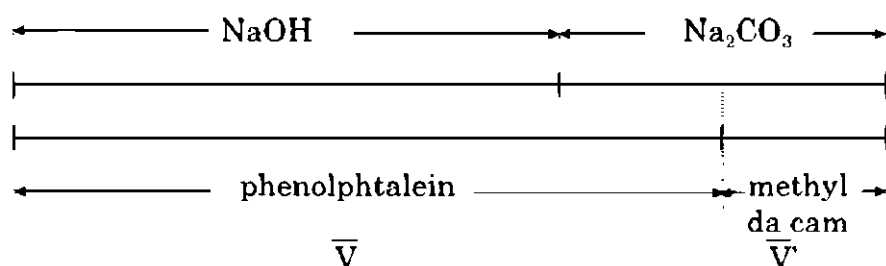
b. Theo chỉ thị phenolphthalein (nấc thứ hai)

$V_2 = \dots\dots\dots$  ml NaOH

$$V_2' = \dots\dots\dots \text{ml NaOH} \quad \bar{V}_{II} = \frac{V_2 + V_2'}{2} \quad N_{H_3PO_4} = \frac{\bar{V}_{II} \cdot N_{NaOH}}{V_{H_3PO_4}}$$

So sánh kết quả thu được theo hai cách chuẩn độ nấc một và nấc hai.

## 5.5. Nồng độ NaOH và $Na_2CO_3$ hỗn hợp



$V = \dots\dots\dots$  ml HCl

$$\bar{V}' = \dots\dots\dots \text{ml HCl} \quad N_{NaOH} = \frac{(\bar{V} - \bar{V}') N_{HCl}}{V_{NaOH}} \quad N_{Na_2CO_3} = \frac{2 \bar{V}' \cdot N_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}}$$

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

6.1. Thế nào là điểm tương đương, điểm dừng chuẩn độ? Bằng cách nào để phát hiện được nó?

6.2. Đường cong chuẩn độ là gì? Thế nào là bước nhảy trên đường cong chuẩn độ?

6.3. Đặc điểm chung và vai trò của chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích?

6.4. Tại sao trong phân tích thể tích người ta hay sử dụng nồng độ đương lượng?

6.5. Các dung dịch chuẩn được xác định chính xác nồng độ bằng cách nào?

**6.6.** Thế nào là dung dịch chuẩn, dung dịch gốc, chất gốc ?

**6.7.** Nguyên tắc của phương pháp phân tích trung hoà.

**6.8.** Thế nào là khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị pH?

**6.9.** Đặc điểm của đường cong chuẩn độ và nguyên tắc lựa chọn chất chỉ thị trong các phép chuẩn độ:

- Acid mạnh bằng base mạnh.
- Acid yếu bằng base mạnh.
- Base yếu bằng acid mạnh.
- Acid nhiều nấc và muối của acid nhiều nấc.

**6.10.** Chuẩn 10,00 ml dung dịch  $H_2SO_4$  hết 10,56 ml dung dịch NaOH 0,1022N. Tính nồng độ g/lít của dung dịch  $H_2SO_4$  trên.

**6.11.** Chuẩn 25,00 ml dung dịch  $H_3PO_4$  với chỉ thị methyl da cam hết 13,64 ml dung dịch NaOH 0,01 N. Tính nồng độ mol/lít của dung dịch  $H_3PO_4$  nói trên.

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
6.12	Methyl đỏ chuyển màu từ đỏ sang vàng ở pH từ 4,2- 6,2		
6.13	Bước nhảy pH của đường cong chuẩn độ $NH_3$ 0,1N bằng HCl 0,1N trong khoảng: (4 - 10).		
6.14	Có thể dùng $CH_3COOH$ để định lượng $NH_3$		
6.15	Có thể dùng acid mạnh để định lượng base yếu.		
6.16	Dùng methyl da cam khi định lượng acid yếu bằng base mạnh.		
6.17	Dùng phenolphthalein khi định lượng base yếu bằng acid mạnh.		
6.18	Dùng phenolphthalein hoặc methyl đỏ để định lượng base mạnh bằng acid mạnh.		
6.19	Chuẩn hỗn hợp NaOH và $Na_2CO_3$ bằng acid mạnh chỉ cần dùng 1 chỉ thị phenolphthalein.		
6.20	Định lượng $H_3PO_4$ bằng NaOH phải dùng cả chỉ thị phenolphthalein và methyl đỏ.		



# CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHỬ

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử nói chung và các phương pháp định lượng bằng permanganat, dichromat, iot nói riêng.

2. Trình bày được cách phát hiện điểm dừng chuẩn độ và chất chỉ thị trong các phép định lượng nói trên.

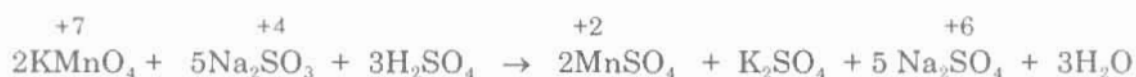
3. Phân biệt được cách chuẩn độ trực tiếp và chuẩn độ gián tiếp và cách tính kết quả.

## 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

### 1.1. Phản ứng oxy hoá khử

#### 1.1.1. Định nghĩa

Phản ứng oxy hoá khử là phản ứng trong đó có sự thu nhường electron và do đó làm thay đổi số oxy hoá của các nguyên tố. Ví dụ:



Trong phản ứng oxy hoá khử ít nhất có hai cặp oxy hoá khử. Ở ví dụ trên ta có các cặp:  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ .

#### 1.1.2. Thế oxy hoá khử và chiều hướng của phản ứng oxy hoá khử

Thế oxy hoá khử là đại lượng đặc trưng cho khả năng tham gia vào phản ứng oxy hoá khử (khả năng cho nhận electron) của một cặp oxy hoá khử nào đó. Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của một cặp oxy hoá khử được ký hiệu là  $\epsilon^0$ . (giá trị  $\epsilon^0$  của một số cặp cho ở phần phụ lục)

Cặp có thế oxy hoá khử càng lớn (càng dương) thì dạng oxy hoá của nó càng mạnh và dạng khử càng yếu.

Các cặp oxy hoá khử phản ứng với nhau theo quy tắc sau:

Dạng oxy hoá mạnh của cặp này phản ứng với dạng khử mạnh của cặp kia hay dạng oxy hoá của cặp có  $\epsilon^0$  cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế thấp.

### 1.1.3. Công thức Nernst (Nec)

Có thể biểu diễn phản ứng tổng quát của một cặp oxy hóa khử bất kì như sau:



Nồng độ dạng oxy hóa [Ox] và dạng khử [Kh] liên hệ với nhau qua công thức Nernst :

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

$\epsilon$  : Thế của cặp oxy hóa khử.

$\epsilon^0$  : Thế oxy hoá khử chuẩn của cặp Ox/Kh

R : Hằng số khí = 8,31 J/mol.K

T : Nhiệt độ tuyệt đối

F : Số Faraday 96500 C

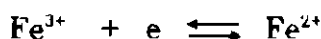
n : Số electron nhận, cho giữa 2 dạng.

[Ox], [Kh] tương ứng là nồng độ dạng oxy hóa và dạng khử.

Nếu thay các giá trị của F, R, lấy nhiệt độ  $T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$  và chuyển ln thành lg thì phương trình Nernst có dạng:

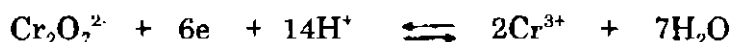
$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Ví dụ: Thế của cặp oxy hóa khử của sắt: (Pt)/ $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$



$$\epsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \epsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ví dụ: Thế của cặp oxy hóa khử chrom: (Pt)/  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ :



$$\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \epsilon^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

## 2. CƠ SỞ VÀ SỰ PHÂN LOẠI

Phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng oxy hoá khử giữa chất A và chất B để xác định nồng độ của chất khử nếu biết nồng độ của chất oxy hoá và ngược lại.

Tùy thuộc vào bản chất của chất oxy hoá trong phản ứng chuẩn độ, người ta phân thành các phương pháp sau:

- + Phương pháp permanganat, chất oxy hoá là  $\text{KMnO}_4$ .
- + Phương pháp iod, trong đó sử dụng chất oxy hoá là iod hay chất khử là KI.
- + Phương pháp dichromat, chất oxy hoá là  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

## 3. ĐƯỜNG CONG CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ KHỬ

Đường biểu diễn thế của dung dịch trong quá trình chuẩn độ (khi thêm dần chất oxy hoá) được gọi là đường cong chuẩn độ oxy hoá khử.

Dưới đây là bảng ghi lại biến đổi thế của dung dịch khi chuẩn 100ml dung dịch  $\text{FeSO}_4$  0,1M bằng dung dịch chuẩn  $\text{KMnO}_4$  0,1M, môi trường acid  $[\text{H}^+] = 1$  mol/lít

$\text{KMnO}_4$ thêm vào (ml)	$\text{Fe}^{2+}$ còn lại (ml)	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	Công thức tính $\varepsilon$	$\varepsilon$ (V)
0,1	99,9	0,1/99,9	$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	0,59
1	99	1/99	(nt)	0,65
10	90	10/90	(nt)	0,71
90	10	99/1	(nt)	0,83
99	1	99/1	(nt)	0,89
99,9	0,1	99,9/0,1	(nt)	0,95
100	0		$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6}$	1,39
100,1	0		$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$	1,48
101	0		(nt)	1,49

Lưu ý: Để thuận tiện trong tính toán

- Từ điểm bắt đầu chuẩn độ đến điểm tương đương, thế của dung dịch được tính theo công thức thế của hệ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

- Sau điểm tương đương, thế của dung dịch được tính theo công thức thế của hệ  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

- Tại điểm tương đương thế được tính theo (3)

Về nguyên tắc thế của hỗn hợp phản ứng có thể tính theo thế của hệ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

hay thế của hệ  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (2)$$

Để tính thế tại điểm tương đương, ta nhân phương trình (2) với 5 rồi cộng 2 phương trình với nhau. Ta có:

$$6\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5 \cdot \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]}$$

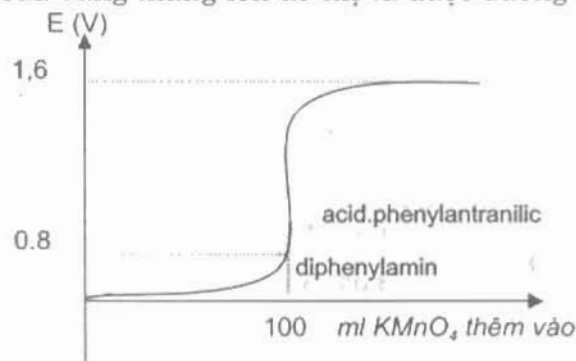
Tại điểm tương đương, cân bằng sau đây được thiết lập:



$$\text{và} \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]} = 1$$

$$\text{Từ đó } \varepsilon = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5 \cdot \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,52}{6} = 1,39\text{V} \quad (3)$$

Từ các số liệu của bảng mang lên đồ thị ta được đường cong trên hình 7.1



Hình 7.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$

#### 4. CHẤT CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ KHỬ

Trong chuẩn độ oxy hoá khử người ta thường dùng những loại chất chỉ thị sau đây:

+ Các chất chỉ thị đặc biệt, chất có thể tạo màu với một dạng nào đó của cặp oxy hoá khử. Ví dụ hồ tinh bột được dùng làm chất chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ iod vì nó tạo được phức màu xanh với iod.

+ Bản thân chất oxy hoá hay chất khử trong phép chuẩn độ cũng có thể đóng vai trò chất chỉ thị nếu như dạng oxy hoá và dạng khử liên hợp của nó có màu khác nhau. Ví dụ trong phép chuẩn độ permanganat chỉ một lượng dư rất nhỏ ion  $\text{MnO}_4^-$  đã làm cho dung dịch có màu hồng tím.

+ Chất chỉ thị là những chất hữu cơ có tính oxy hoá hoặc tính khử mà màu của dạng oxy hoá (ký hiệu  $\text{Ind}_{\text{ox}}$ ) khác với màu của dạng khử (ký hiệu  $\text{Ind}_{\text{kh}}$ ). Giữa 2 dạng này có cân bằng :



Tương quan nồng độ giữa 2 dạng  $\text{Ind}_{\text{ox}}$  và  $\text{Ind}_{\text{kh}}$  có liên hệ với thế bằng công thức Nerst về thế điện cực:

$$\varepsilon_{\text{Ind}} = \varepsilon_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]}$$

Trong quá trình chuẩn độ, tỉ số  $\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]}$  thay đổi theo thế của hệ phản ứng.

Khi  $[\text{Ind}_{\text{ox}}]$  gấp 10 lần  $[\text{Ind}_{\text{kh}}]$  thì chỉ thị có màu của dạng oxy hoá ( $\text{Ind}_{\text{ox}}$ ) và ngược lại thì có màu của dạng khử ( $\text{Ind}_{\text{kh}}$ ).

Khoảng thế  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$  được gọi là khoảng thế chuyển màu của chất chỉ thị oxy hoá khử.

##### Một số chất chỉ thị oxy hoá khử

Chất chỉ thị	Khoảng chuyển màu (V)	Biến đổi màu $\text{Ind}_{\text{kh}} \rightarrow \text{Ind}_{\text{ox}}$
Diphenylamin	0,73 - 0,79	không màu $\rightarrow$ tím
Methylen xanh	0,50 - 0,56	không màu $\rightarrow$ xanh
Eriogucin A	0,97 - 1,03	xanh lá cây $\rightarrow$ đỏ
Acid phenylanthranilic	1,05 - 1,11	không màu $\rightarrow$ đỏ tím
Ferroin	1,11 - 1,17	đỏ $\rightarrow$ xanh

Tương tự như trong phương pháp trung hoà, nguyên tắc chọn chất chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử là *chất chỉ thị phải có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy thế của đường cong chuẩn độ*.

Ví dụ khi chuẩn ion  $\text{Fe}^{2+}$  bằng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trong môi trường acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có thể dùng chất chỉ thị là acid phenylantranilic có thể chuyển màu 1,05 - 1,11V nằm trong bước nhảy thế của hệ phản ứng là 0,94 - 1,3 V.

## 5. PHƯƠNG PHÁP PERMANGANAT

### 5.1. Cơ sở của phương pháp

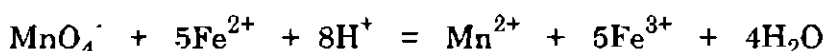
Phương pháp dựa vào tính oxy hoá mạnh của ion  $\text{MnO}_4^-$  trong môi trường acid.



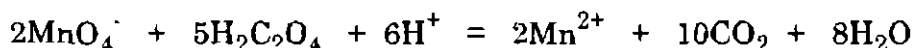
Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  khá lớn (1,51V) vì vậy có thể dùng  $\text{KMnO}_4$  để chuẩn nhiều chất khử khác nhau như:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ... trong môi trường acid.

Phương pháp permanganat có thể thực hiện theo những cách khác nhau:

+ Chuẩn độ trực tiếp các chất khử. Ví dụ chuẩn  $\text{FeSO}_4$  theo phản ứng:

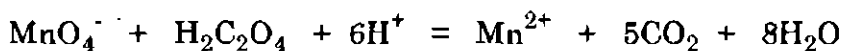
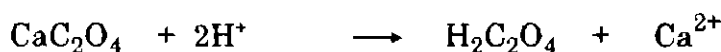
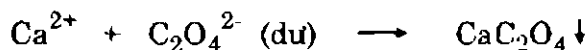


Hoặc dùng chất khử như  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  đã biết nồng độ để chuẩn  $\text{KMnO}_4$ :



+ Chuẩn độ gián tiếp. Ví dụ để có thể xác định nồng độ ion  $\text{Ca}^{2+}$  người ta chuyển nó thành dạng kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , sau đó hoà tan kết tủa bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và cuối cùng chuẩn  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  tạo ra bằng  $\text{KMnO}_4$ .

Có thể tóm tắt quy trình như sau:



### 5.2. Điểm tương đương

Trong phương pháp này ta không phải dùng chất chỉ thị vì bản thân ion  $\text{MnO}_4^-$  có màu hồng tím. Trong quá trình chuẩn độ màu hồng tím biến mất do tạo ra ion  $\text{Mn}^{2+}$  không màu nhưng khi đã đạt đến điểm tương đương chỉ cần dư một giọt cũng làm cho dung dịch trong bình nón có màu hồng nhạt. Đó là điểm kết thúc chuẩn độ.

### 5.3. Dụng cụ và hoá chất

- Buret 25ml, cốc mở 100ml (2), pipet định mức 5ml (3).
- Bình nón 100ml (2), phễu + giá phễu, đĩa thuỷ tinh + giấy lọc.
- Ống đong 10 ml, đèn cồn, pipet chia độ 10ml .
- Dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N;  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,02 N;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N.
- Các dung dịch chưa biết nồng độ:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ .

### 5.4. Thực hành

#### 5.4.1. Xác định nồng độ dung dịch $\text{KMnO}_4$ bằng dung dịch acid oxalic 0,1N

- Dùng cốc mở sạch để chuyển dung dịch  $\text{KMnO}_4$  vào buret. Chỉnh vạch 0.
- Lấy vào 2 bình nón cỡ 100ml mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  . Thêm 2ml (lấy bằng ống đong) dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N.

- Đun bình trên đèn cồn hay bếp điện (có lưới amiang) đến khi thấy “lục đục” (gần sôi) thì mang chuẩn độ ngay bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đến khi dung dịch trong bình nón xuất hiện màu hồng nhạt, lắc không biến mất thì ngừng chuẩn độ. Ghi thể tích ( $V_1$ ).

Chú ý: đun từng bình một, khi mang chuẩn bình này thì đun bình kia.

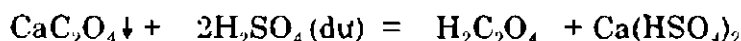
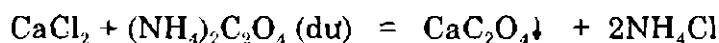
- Bổ sung dung dịch  $\text{KMnO}_4$  lên buret, chỉnh về vạch 0, chuẩn tiếp bình nón 2. Ghi được thể tích  $V_2$ . Xác định  $\overline{V}_{\text{KMnO}_4}$  . Tính nồng độ dung dịch  $\text{KMnO}_4$  .

#### 5.4.2. Xác định nồng độ dung dịch $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ bằng dung dịch $\text{KMnO}_4$ đã biết nồng độ (qua thí nghiệm trên)

- Lấy vào 2 bình nón, mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ . Thêm 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Lắc đều rồi chuẩn độ từng bình như các thí nghiệm đã làm và ghi lấy các kết quả  $V_1$ ,  $V_2$ . Từ  $V$  tính được nồng độ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ .

#### 5.4.3. Xác định nồng độ dung dịch $\text{CaCl}_2$ bằng cách chuẩn độ ngược

Kết tủa hoàn toàn  $\text{Ca}^{2+}$  có trong một thể tích chính xác dung dịch  $\text{CaCl}_2$  bằng  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Lọc tách kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , hoà tan kết tủa bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dư rồi chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$ .



- Lấy cốc mở sạch, dùng pipet chính xác lấy vào cốc 5 ml dung dịch  $\text{CaCl}_2$ .

- Dùng pipet chia độ cỡ 10ml hút lấy 7 ml dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,02N rồi nhỏ từ từ vào cốc (vừa nhỏ vừa lắc cho đến khi hết 7 ml).

- Thêm 2 giọt methyl da cam (đến xuất hiện màu vàng), đun nhẹ ở  $60^\circ - 70^\circ\text{C}$  rồi để yên 30 phút.

- Cắt giấy lọc thấp hơn miệng phễu 1-2mm, thấm ướt giấy bằng nước cất rồi chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Rửa 3 lần bằng dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,02N, rửa lại kết tủa bằng nước cất cho đến khi hết ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (1ml nước sau rửa thử với 1 giọt  $\text{CaCl}_2$  không thấy kết tủa là được).

- Chuyển cả tủa và giấy lọc sang cốc sạch, thêm 3 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, lắc nhẹ cho tủa tan hết, chuyển dung dịch vào bình nón. Thêm 2ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nữa vào cốc, lắc tráng kỹ để chuyển toàn bộ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  thành  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  lại đổ vào bình nón rồi đem đun đến gần sôi.

- Tiến hành chuẩn độ dung dịch trong bình nón bằng  $\text{KMnO}_4$  cho đến khi dung dịch trong bình xuất hiện màu hồng nhạt, lắc không biến mất thì ngừng chuẩn độ, ghi thể tích  $\text{KMnO}_4$  đọc được trên buret.

#### **5.4.4. Xác định độ nhiễm bẩn của nước**

Nước bị nhiễm bẩn do các chất hữu cơ có xuất xứ từ động thực vật hoà tan trong đó. Để xác định hàm lượng của chúng có thể dùng phương pháp oxy hoá chúng bằng permanganat.

Độ nhiễm bẩn của một mẫu nước được đánh giá bằng số miligam  $\text{KMnO}_4$  dùng để oxy hoá các chất hữu cơ có trong một lít nước đó.

- Lấy 2 bình nón 250ml, cho vào mỗi bình 100ml nước kiểm tra (dùng bình định mức), 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Từ buret thêm chính xác từ 10-15ml  $\text{KMnO}_4$  0,01N, lắc đều rồi đun sôi (có vài viên đá bọt) trong 10 phút.

Chú ý: Sau khi thêm  $\text{KMnO}_4$  dung dịch trong bình nón phải có màu hồng tím. Nếu khi đun sôi, cường độ màu giảm thì cần cho thêm một vài ml  $\text{KMnO}_4$  nữa. Lại đun sôi.

- Dùng pipet chính xác lấy vào bình nón 10ml dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N (dư)

- Chuẩn độ dung dịch không màu trong bình nón bằng  $\text{KMnO}_4$  như các thí nghiệm đã làm và ghi lấy các kết quả  $V_1$ ,  $V_2$  của 2 lần chuẩn. Từ  $V$ , tính độ nhiễm bẩn của nước.



## 5.5. Báo cáo kết quả

### 5.5.1. Nồng độ dung dịch $\text{KMnO}_4$

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{\bar{V}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

### 5.5.2. Nồng độ dung dịch $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{KMnO}_4$

$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{KMnO}_4$

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\bar{V}_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Fe}^{2+}}}$$

### 5.5.3. Độ nhiễm bẩn của nước

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{KMnO}_4$

$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{KMnO}_4$

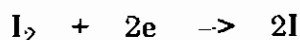
$$(V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) E_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ mg KMnO}_4/\text{lít}$$

Trong đó  $V_{\text{KMnO}_4}$  là thể tích tổng cộng của dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đã dùng và  $E$  là đương lượng gam của nó.

## 6. PHƯƠNG PHÁP IOD

### 6.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa vào tính oxy hoá mạnh của iốt:



Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  là 0,53 V vì vậy  $\text{I}_2$  là chất oxy hoá tương đối mạnh và do đó có thể dùng nó để chuẩn độ nhiều chất khử khác nhau như:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ... trong môi trường acid.

Mặt khác, ion  $\text{I}^-$  lại là một chất khử mạnh, nó phản ứng được với nhiều chất oxy hoá. Vì vậy có thể dùng nó để xác định trực tiếp nhiều chất oxy hoá như  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ... hoặc xác định gián tiếp nhiều chất khử.

### 6.2. Điểm tương đương

Iod có phản ứng với hồ tinh bột tạo ra một hợp chất hấp phụ có màu xanh đặc trưng. Vì vậy nó được dùng làm chất chỉ thị.

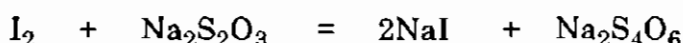
Sự xuất hiện hay biến mất iod tại điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ cũng là sự xuất hiện hay mất màu xanh đặc trưng đó.

Chất chỉ thị được thêm vào ở giai đoạn gần cuối quá trình chuẩn độ, nghĩa là khi lượng iod còn rất ít vì rằng khối đồng tinh bột ngăn cản việc giải phóng tinh bột đã bị hấp phụ và làm chậm sự mất màu.

### 6.3. Các cách tiến hành phương pháp

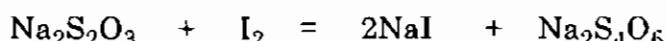
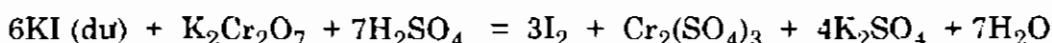
Bằng phương pháp iod có thể tiến hành những phép chuẩn độ sau đây:

+ Chuẩn độ trực tiếp chất khử. Ví dụ: chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  theo phản ứng:



Khi đã đạt đến điểm tương đương, chỉ cần dư một giọt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  cũng làm cho dung dịch trong bình nón mất màu xanh. Đó là thời điểm dừng chuẩn độ.

+ Chuẩn độ gián tiếp chất khử. Ví dụ: chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  đã biết nồng độ. Quá trình được thực hiện theo các phản ứng sau:



Cho một lượng KI dư phản ứng với  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sau đó chuẩn lượng iod tạo ra bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Từ đó tính được nồng độ của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### 6.4. Dụng cụ và hoá chất

- Buret 25ml; pipet định mức 5ml (4); pipet chia độ cỡ 10ml; bình nón 100ml (2).

- Dung dịch  $\text{I}_2$  0,05N; KI 5%;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N;  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  0,05 N. Chỉ thị hồ tinh bột 1%.

- Các dung dịch chưa biết nồng độ:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , glucose.

### 6.5. Thực hành

#### 6.5.1. Xác định trực tiếp nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch iod

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (chưa biết nồng độ).

- Lấy vào 2 bình nón mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{I}_2$  0,05N.

- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch màu vàng trong bình chuyển đến màu vàng rơm thì dừng lại. Nhỏ thêm một giọt chỉ thị tinh bột rồi chuẩn tiếp đến hết màu xanh (hết iod) thì dừng lại. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

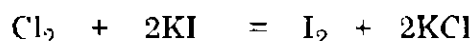
- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  để tính nồng độ của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### **6.5.2. Xác định gián tiếp nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- Lấy vào 2 bình nón, mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05N, 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N và 2,5ml KI 5%. Lắc nhẹ, đậy nút bình và để yên 10 phút.
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch trong bình chuyển đến màu vàng rơm thì dừng lại. Nhỏ thêm một giọt chỉ thị tinh bột rồi chuẩn tiếp đến hết màu xanh (hết iod) thì dừng lại. Ghi kết quả ( $V_1$ ).
- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  để tính nồng độ của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### **6.5.3. Xác định hàm lượng clo trong nước máy**

Cách xác định này dựa vào tính chất là clo có thể đẩy được iod ra khỏi KI:



Lượng iod tạo ra được chuẩn bằng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  và từ đó tính được lượng clo

- Lấy vào 2 bình nón, mỗi bình chính xác 10ml nước cần xác định, tùy theo mẫu nước, cho thêm vào bình từ 3-5 ml dung dịch KI 5% (dư). Lắc nhẹ, đậy nút bình và để yên 10 phút.
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch trong bình chuyển đến màu vàng rơm thì dừng lại. Nhỏ thêm một giọt chỉ thị tinh bột rồi chuẩn tiếp đến hết màu xanh (hết iod) thì dừng lại. Ghi kết quả ( $V_1$ ).
- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  để tính nồng độ của clo.

### **6.5.4. Xác định nồng độ dung dịch glucose**

Phép chuẩn độ này dựa vào tính khử của glucose trong môi trường kiềm. Dùng một lượng iod dư để oxy hoá glucose. Sau đó chuẩn iod còn lại bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (đã biết nồng độ).
- Lấy 2 bình nón cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch glucose, chính xác 10ml  $\text{I}_2$  0,05N, 2ml NaOH 2N (cho từ từ). Lắc nhẹ, đậy nút bình và để yên 10 phút.
- Thêm vào mỗi bình 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N và tiến hành chuẩn độ từng bình như thí nghiệm trên. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  của  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch glucose.

#### 6.5.5. Xác định nồng độ dung dịch hydro peroxyd $\text{H}_2\text{O}_2$

Phép chuẩn độ này dựa vào tính oxy hoá của  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong môi trường acid. Dùng một lượng KI dư để khử  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sau đó chuẩn iod tạo ra bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đã biết nồng độ.

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (đã biết nồng độ).

- Lấy 2 bình nón cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N và 2ml KI 5% (cho từ từ). Lắc nhẹ.

- Tiến hành chuẩn độ từng bình như thí nghiệm trên. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  của  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.6. Báo cáo kết quả

#### 6.6.1. Nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (trực tiếp)

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad \bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{I}_2} \cdot N_{\text{I}_2}}{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

#### 6.6.2. Nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (gián tiếp)

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad \bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

#### 6.6.3. Hàm lượng clo trong nước

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad \bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{\text{I}_2} = \frac{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2}} = N_{\text{Cl}_2}$$

$$\text{g Cl}_2 / \text{lít} = N_{\text{Cl}_2} \cdot E_{\text{Cl}_2} = N_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{35,5 \cdot 2}{2}$$

#### 6.6.4. Nồng độ dung dịch glucose

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{\text{Glucose}} = \frac{V_{\text{I}_2} \cdot N_{\text{I}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{glucose}}}$$

### 6.6.5. Nồng độ dung dịch hydro peroxyd

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

## 7. PHƯƠNG PHÁP DICHROMAT

### 7.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa vào tính oxy hoá mạnh của ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  trong môi trường acid.



Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  là 1,36V chứng tỏ kali dichromat cũng là một chất oxy hoá mạnh trong môi trường acid. Vì vậy có thể dùng nó để chuẩn nhiều chất khử khác cũng giống như phương pháp permanganat:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...

Tuy nhiên so với phương pháp permanganat thì phương pháp dùng dichromat có một số ưu điểm sau:

+ Kali dichromat dễ dàng tinh chế được ở dạng tinh khiết về mặt hoá học bằng cách kết tinh lại và sau đó sấy ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$ . Do đó có thể pha dung dịch chuẩn  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bằng cách cân chính xác.

+ Dung dịch kali dichromat rất ổn định khi bảo quản trong lọ kín, không bị phân huỷ ngay cả khi đun sôi, không dễ dàng bị khử bởi các chất hữu cơ như thường xảy ra đối với kali permanganat. Do đó nồng độ của nó không bị thay đổi.

### 7.2. Chất chỉ thị, Điểm tương đương

Chất chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ bằng dicromat là diphenylamin (khoảng thế chuyển màu 0,73-0,79V). Sau khi đạt đến điểm tương đương, chỉ cần dư một giọt kali dichromat đã làm dung dịch trong bình phản ứng chuyển thành màu xanh.

Tuy nhiên trong thực tế, ví dụ khi chuẩn  $\text{Fe}^{2+}$  bằng kali dichromat, nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  tăng dần sẽ làm tăng thế oxy hoá của hệ phản ứng. Do đó diphenylamin có thể xuất hiện màu xanh khi còn chưa đến điểm tương đương.

Để tránh được sai số đó người ta thêm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vào hỗn hợp chuẩn độ. Acid này có tác dụng tạo phức bền với ion  $\text{Fe}^{3+}$  ở dạng  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ .

### 7.3. Dụng cụ hoá chất

- Buret 25ml, pipet định mức 5ml, Bình nón 100ml (2).
- Pipet chia độ 10ml, ống đong 10 ml.
- Dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05N,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M;  $\text{HCl}$  1/2. Dung dịch  $\text{FeSO}_4$  xác định.

### 7.4. Thực hành

**Xác định nồng độ dung dịch  $\text{FeSO}_4$  bằng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .**

- Lấy 2 bình nón cỡ 100ml cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{FeSO}_4$ , 1ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5ml  $\text{HCl}$ , 2giọt chỉ thị diphenylamin.

- Tiến hành chuẩn độ từng bình bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05 N cho đến khi xuất hiện màu xanh. Ghi lấy các kết quả  $V_1$ ,  $V_2$ . Từ  $\bar{V}$  tính nồng độ dung dịch  $\text{FeSO}_4$ .

### 7.5. Báo cáo kết quả

**Nồng độ dung dịch  $\text{FeSO}_4$**

$V_1 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

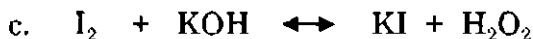
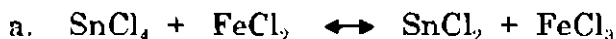
$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{\text{FeSO}_4} = \frac{\bar{V}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{FeSO}_4}}$$

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

**7.1.** Hãy cho biết chiều của một phản ứng oxy hoá khử. Các phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện chuẩn:

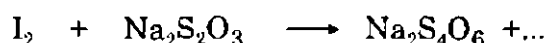


**7.2.** Cơ sở và đặc điểm của phương pháp pemanganat?

**7.3.** Thế nào là khoảng thế chuyển màu của chất chỉ thị oxy hoá khử. Tại sao trong phương pháp permanganat lại không cần dùng chất chỉ thị?

**7.4.** Người ta có thể dùng phương pháp này để chuẩn độ dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$ , hãy nêu nguyên tắc của sự chuẩn độ này.

**7.5.** Tính đương lượng gam của các chất oxy hoá và chất khử trong các phản ứng sau:



**7.6.** Những chất nào được sử dụng làm chất gốc trong phương pháp permanganat và phương pháp iod.

**7.7.** Trong phương pháp iod, để xác định nồng độ một chất oxy hoá người ta sử dụng dung dịch chuẩn nào? Giải thích cách tiến hành.

**7.8.** Tại sao trong chuẩn độ iod người ta không cho chỉ thị hồ tinh bột ngay từ đầu quá trình chuẩn độ.

**7.9.** Cơ sở của phương pháp dichromat? Hãy cho biết những ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp permanganat.

**7.10.** Tại sao trong chuẩn độ ion  $\text{Fe}^{2+}$  bằng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ngoài môi trường acid là  $\text{HCl}$  người ta còn phải cho thêm  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
7.11	Đương lượng gam của $\text{KMnO}_4$ trong pp permanganat $E = M/5$		
7.12	Có thể tiến hành chuẩn độ permanganat trong môi trường kiềm		
7.13	Trong pp chuẩn độ bằng permanganat không phải dùng chỉ thị		
7.14	Có thể dùng pp permanganat để định lượng ion $\text{Ca}^{2+}$ .		
7.15	Dung dịch gốc trong pp permanganat là acid oxalic		
7.16	Phương pháp chuẩn độ Iod chỉ định lượng được các chất khử		
7.17	Định lượng glucose bằng pp Iod thực hiện trong môi trường kiềm		
7.18	Trong pp Iod chỉ thị được đưa vào ngay từ đầu quá trình chuẩn độ		
7.19	Có thể pha dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bằng cách cân chính xác.		
7.20	Phương pháp chuẩn độ bằng dichromat không cần chất chỉ thị		

# CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

## PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ bằng complexon.
2. Giải thích được cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị Eriochrom T đen tại điểm dừng chuẩn độ.
3. Kể ra được đặc điểm trong phương pháp chuẩn độ bằng complexon.

### 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

#### 1.1. Phức chất

##### 1.1.1. Khái niệm về phức chất

Trong dung dịch, một số ion kim loại có thể kết hợp với các anion hay phân tử trung hoà tạo ra những tổ hợp mới gọi là phức chất.



Phản ứng tạo phức có ứng dụng rộng rãi trong phân tích hoá học (phương pháp phân tích complexon).

##### 1.1.2. Cấu tạo của phức chất

Phức chất thường gồm hai phần: cầu nội và cầu ngoại.



Cầu nội được viết trong ngoặc vuông và thường là cation hoặc anion, ví dụ:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Ion kim loại nằm trong cầu nội được gọi là ion tạo phức hay ion trung tâm và thường là ion của các kim loại chuyển tiếp như:  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ...

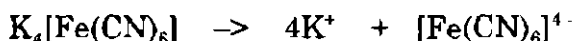


Các phân tử hay anion liên kết với ion trung tâm gọi là các phối tử. Các phối tử có thể có một hoặc nhiều cặp electron chưa chia sẻ, ví dụ:  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ...

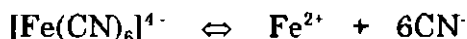
Ion trung tâm và phối tử liên kết với nhau bằng các liên kết phối trí.

### 1.1.3. Hằng số không bền của phức chất

Trong dung dịch, phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức (cầu nội) và ion đơn (cầu ngoại). Ví dụ:



Sau đó các ion phức chỉ điện li một phần thành ion trung tâm và phối tử:



Hằng số cân bằng của quá trình điện li một ion phức gọi là hằng số không bền của phức, ký hiệu là  $K_{kb}$ :

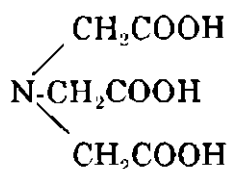
$$K_{kb} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Hằng số  $K_{kb}$  của phức càng lớn thì phức càng không bền.

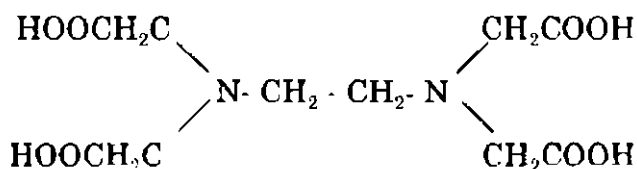
## 2. CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion kim loại với những chất tạo phức để xác định nồng độ của ion kim loại.

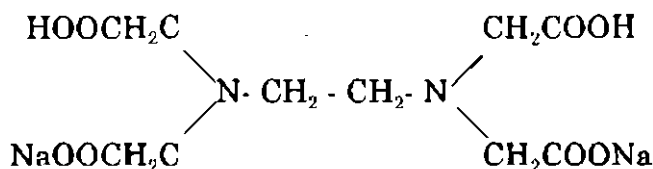
Các chất tạo phức sử dụng trong phương pháp này thường là các acid amin polycarboxylic và được gọi là các chất complexon. Ví dụ:



Acid Nitril Acetic  
(Complexon I)



Acid Ethylen Diamin Tetra Acetic (EDTA)  
(Complexon II)

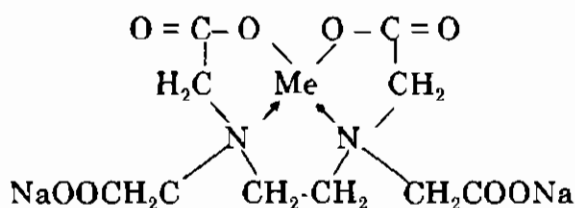


Muối dinatri của acid EDTA  
(Complexon III)

Trong thực tế người ta hay sử dụng complexon III vì đó là muối dễ tan.

Complexon III (thường được ký hiệu là  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) có thể phản ứng với các ion kim loại tạo ra những phức bền, dễ tan.

Ví dụ với ion kim loại hoá trị 2  $\text{Me}^{2+}$  có phản ứng:



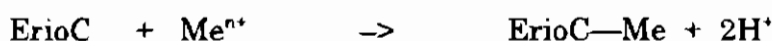
Phức giữa ion kim loại và complexon III

Phản ứng này là cơ sở của phương pháp complexon.

### 3. CHẤT CHỈ THỊ VÀ CƠ CHẾ CHUYỂN MÀU

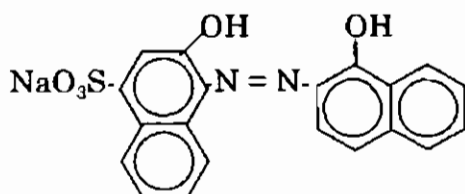
Trong phương pháp complexon người ta sử dụng một số chất màu hữu cơ làm chất chỉ thị. Các chất này cũng tạo được phức với các ion kim loại, hơn nữa dạng phức và dạng tự do của chúng lại có màu khác nhau.

Một trong số những chất chỉ thị thường dùng là Eriochrom T đen (ký hiệu là ErioC)

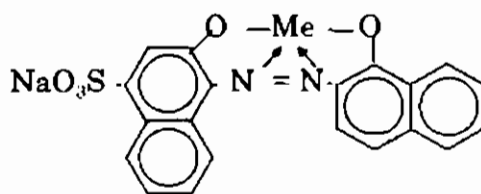


xanh biển

hồng tím



Eriochrom T đen



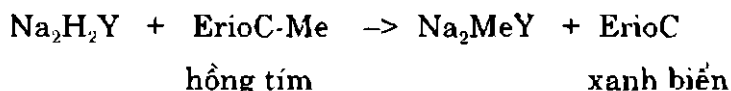
Phức Eriochrom T đen và ion kim loại

Phức  $\text{ErioC—Me}$  không bền bằng phức giữa complexon với kim loại ( $\text{Na}_2\text{MeY}$ ).

- Trước khi chuẩn độ toàn bộ Eriochrom kết hợp với một lượng nhỏ ion kim loại tạo phức  $\text{ErioC—Me}$  do đó dung dịch trong bình nón có màu hồng tím.

- Trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng giữa complexon III với ion kim loại tự do trong dung dịch để tạo phức  $\text{Na}_2\text{MeY}$ .

- Đến điểm tương đương, khi toàn bộ  $Me^{n+}$  đã tạo phức hết, chỉ còn dư một giọt dung dịch complexon III, khi đó sẽ xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức:



Vì phức  $\text{Na}_2\text{MeY}$  bền hơn phức ErioC-Me nên giọt complexon III dư sẽ chiếm được ion Me trong phức ErioC-Me. Khi đó giải phóng ErioC tự do có màu xanh biển.

Như vậy khi trong bình nón thấy màu hồng tím chuyển thành màu xanh biếc là điểm kết thúc chuẩn độ.

#### 4. MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

- Complexon luôn luôn phản ứng với ion kim loại bất kì theo tỉ lệ số mol là 1:1. Vì vậy đương lượng gam của nó luôn luôn bằng  $M/2$ .

- Chất chỉ thị ErioC có một màu xác định ở một pH xác định. Ví dụ chỉ ở pH=7-11 nó mới có màu xanh biển, còn phức với ion kim loại mới có màu hồng tím.

Trong khi đó phản ứng giữa complexon III với ion kim loại lại làm thay đổi pH của hỗn hợp phản ứng (tạo ra  $H^+$ ). Vì vậy người ta phải thêm vào bình chuẩn độ một dung dịch đệm, thường là đệm amoni có pH  $\approx 10$ .

## 5. DUNG CU VÀ HOÁ CHẤT

- Buret 25ml, cốc mỏ 100ml (2), pipet định mức 5ml (3).
- Bình định mức 50 ml, pipet chia độ 5ml, bình nón 100ml (2); bình nón 250ml.
- Các dung dịch:  $\text{ZnSO}_4$  0,02 N, đệm amoni có pH 8 ÷ 10
- Chỉ thị Eriom T đen (dạng rắn) trộn với NaCl tỉ lệ 1:200
- Dung dịch Complexon III,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  đều chưa biết nồng độ.

## 6. THỰC HÀNH

### 6.1. Xác định nồng độ complexon III bằng dung dịch $ZnSO_4$ chuẩn

- Buret đựng dung dịch Complexon III. (chưa biết nồng độ)
- Lấy 2 bình nón cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $ZnSO_4$ , 2ml dung dịch đệm amoni và một ít chỉ thị Eriocrom T đen (chừng 1 hạt đậu xanh). Lắc đều cho chỉ thị tan và phản ứng với  $Zn^{2+}$ .
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch trong bình chuyển từ màu tím hồng sang xanh nước biển thì dừng lại. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  complexon III đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch complexon III.

## 6.2. Xác định nồng độ dung dịch $MgSO_4$

- Buret đựng dung dịch Complexon III (đã biết nồng độ).

- Lấy vào 2 bình nón sạch mỗi bình 5ml dung dịch  $MgSO_4$ ; 2ml dung dịch đệm và chỉ thị Eriocrom T đen. Lắc đều rồi chuẩn độ từng bình như thí nghiệm trên. Xác định được  $\bar{V}$  complexon III đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch  $MgSO_4$ .

## 6.3. Xác định độ cứng toàn phần của nước

- Buret vẫn đựng dung dịch Complexon III.

- Lấy bình nón sạch cỡ 250ml, dùng bình định mức để đong 50ml nước cứng (chú ý tráng bình định mức bằng nước cứng) cho vào bình nón.

- Thêm 2ml dung dịch đệm và chỉ thị Eriocrom T đen, lắc cho tan hết rồi chuẩn độ bằng dung dịch Complexon III cho đến khi dung dịch trong bình chuyển từ màu tím hồng sang màu xanh nước biển thì dừng lại. Đọc được  $V_1$

- Lập lại thí nghiệm một lần nữa hoàn toàn như trên để được  $V_2$  và xác định  $\bar{V}$  của complexon III đã sử dụng. Tính độ cứng toàn phần của nước.

## 7. BÁO CÁO KẾT QUẢ

### 7.1. Nồng độ dung dịch $ZnSO_4$

$V_1 = \dots\dots ml$  Comp

$V_2 = \dots\dots ml$  Comp

$$\bar{V}_{Comp} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{Comp} = \frac{V_{ZnSO_4} \cdot N_{ZnSO_4}}{\bar{V}_{Comp}}$$

### 7.2. Nồng độ dung dịch $MgSO_4$

$V_1 = \dots\dots ml$  Comp

$V_2 = \dots\dots ml$  Comp

$$\bar{V}_{Comp} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$N_{MgSO_4} = \frac{\bar{V}_{Comp} \cdot N_{Comp}}{V_{MgSO_4}}$$

### 7.3. Độ cứng toàn phần của nước

Độ cứng toàn phần của nước được biểu thị bằng số mili đương lượng gam(mE) calci và magnesi có trong 1 lít nước cứng. Do đó độ cứng, được tính như sau:

$$\text{Độ cứng} = \frac{V_{Comp} \cdot N_{Comp}}{50} \cdot 1000 \text{ mE/l} = 20 \cdot V_{comp} \cdot N_{comp} \text{ mE/l}$$

Lưu ý: 1 đương lượng gam (E) bằng 1000 mili đương lượng gam (mE).

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

8.1 Cho các phức :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ;  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Viết phương trình phân li và biểu thức tính  $K_{\text{kh}}$  của các phức trên

8.2. Complexon là gì ? Chúng có đặc điểm gì?

8.3. Cơ sở của phương pháp complexon.

8.4. Trong phương pháp complexon người ta thường dùng chất chỉ thị gì (trong giáo trình này)? Hãy nêu cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị đó.

8.5. Cần phải cân bao nhiêu gam complexon III để pha được 250ml dung dịch 0,01N

8.6. Tại sao trong phương pháp complexon người ta phải dùng một dung dịch đệm? Muốn pha một dung dịch đệm amoni có pH = 10,26 từ các dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  và  $\text{NH}_3$  có cùng nồng độ thì phải làm thế nào?

8.7. Tại sao có thể dùng phương pháp chuẩn độ bằng complexon III để xác định độ cứng của nước. Độ cứng của nước được tính như thế nào?

8.8. Khi lấy 50 ml nước tự nhiên đem xác định độ cứng người ta đã chuẩn hết 3,60 ml complexon III 0,02 N. Tính độ cứng của mẫu nước đó.

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
8.9	Hằng số không bền của phức càng lớn thì phức càng bền		
8.10	Complexon III là acid ethylen diamin tetra acetic		
8.11	Phức ErioC-Me bền hơn phức $\text{Na}_2\text{MeY}$		
8.12	Dạng phức ErioC-Me và dạng ErioC có màu khác nhau		
8.13	Độ cứng của nước được tính bằng số mE $\text{Ca}^{2+}$ và $\text{Mg}^{2+}$ /1 lít nước		
8.14	Mỗi phân tử complexon chỉ tạo phức với một ion kim loại bất kỳ		
8.15	Tại điểm dùng chuẩn độ bằng complexon III với chỉ thị ErioC dung dịch trong bình nón chuyển từ xanh biển sang hồng tím		
8.16	Dung dịch gốc trong chuẩn độ bằng complexon III là $\text{ZnSO}_4$		

# CHUẨN ĐỘ TẠO KẾT TỦA - PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được cơ sở của phương pháp chuẩn độ kết tủa nói chung và 2 phương pháp chuẩn độ đo bạc: phương pháp Mohr và phương pháp Volhard.
2. Kể ra những điều kiện để có thể tiến hành được phương pháp chuẩn độ kết tủa.
3. Giải thích tại sao có thể dùng  $K_2CrO_4$  làm chỉ thị trong phương pháp Mohr và  $Fe^{3+}$  trong phương pháp Volhard.

## 1. CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp kết tủa là một phương pháp phân tích thể tích dựa trên các phản ứng tạo ra những chất kết tủa ít tan.

Ví dụ để định lượng các ion halogenid (ký hiệu là  $X^-$ ) hay ion thiocyanat  $SCN^-$  người ta có thể dùng phản ứng của chúng với bạc nitrat tạo ra các kết tủa ít tan bạc halogenid hay thiocyanat:



Khi biết chính xác nồng độ của  $AgNO_3$  có thể xác định được nồng độ các anion trên.

Mặc dầu có rất nhiều phản ứng tạo kết tủa ít tan nhưng trong thực tế chỉ một số rất ít phản ứng thoả mãn điều kiện để xác định theo phương pháp này, đó là:

- + Phản ứng phải xảy ra theo đúng phương trình và không có các quá trình phụ.
- + Kết tủa phải được tạo ra với một tốc độ đủ lớn và thực tế coi như chất không tan.
- + Hiện tượng hấp phụ hay cộng kết trong quá trình chuẩn độ phải ở mức độ rất yếu để giảm sai lệch của kết quả.
- + Phải xác định được điểm tương đương khi dùng những chất chỉ thị thích hợp.

Tùy thuộc vào tên của dung dịch chuẩn người ta phân phương pháp kết tủa thành những nhóm phương pháp sau:

+ Phương pháp đo bạc: dung dịch chuẩn là  $\text{AgNO}_3$ .

+ Phương pháp đo thiocyanat: dung dịch chuẩn là  $\text{NH}_4\text{SCN}$  hay  $\text{KSCN}$ .

+ Phương pháp đo thủy ngân: dung dịch chuẩn là thủy ngân (I) nitrat  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Phương pháp đo bạc được sử dụng phổ biến hơn cả và nó được tiến hành theo hai cách theo Mohr và Volhard.

## 2. PHƯƠNG PHÁP MOHR

### 2.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp Mohr dựa vào phản ứng giữa dung dịch bạc nitrat với các anion  $\text{Cl}^-$  hay  $\text{Br}^-$  tạo ra các halogenid ít tan:



để xác định nồng độ của các anion này nếu biết chính xác nồng độ của  $\text{AgNO}_3$  hoặc ngược lại, nếu biết chính xác nồng độ halogenid ví dụ  $\text{NaCl}$ :  $\text{KCl}$ ... lại có thể xác định được nồng độ ion bạc.

### 2.2. Đường cong chuẩn độ

Ví dụ chuẩn 10ml  $\text{NaCl}$  0,1N bằng  $\text{AgNO}_3$  0,1N (bỏ qua sự thay đổi thể tích).

Trước chuẩn độ, nồng độ ion  $\text{Cl}^-$  bằng nồng độ  $\text{NaCl}$  và bằng  $10^{-1}$  mol ion.

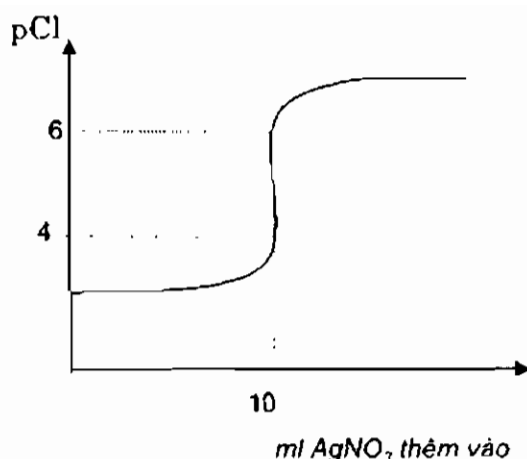
Tại điểm tương đương nồng độ  $[\text{Cl}^-] = \sqrt{T}$

Sau điểm tương đương nồng độ  $[\text{Cl}^-] = \sqrt{T} / [\text{Ag}^+]$

Để thuận tiện ta ký hiệu  $\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$  và xây dựng đường chuẩn  $\text{pCl}$  - số ml  $\text{AgNO}_3$  thêm vào trong quá trình chuẩn độ.

Kết quả ghi lại trong bảng sau:

$\text{AgNO}_3$ thêm vào (ml)	$[\text{Cl}^-]$	$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$
0	$10^{-1}$	1
9,00	$10^{-2}$	2
9,90	$10^{-3}$	3
9,99	$10^{-4}$	4
10,00	$10^{-5}$	5
10,01	$10^{-6}$	6
10,10	$10^{-7}$	7
11,00	$10^{-8}$	8
20,00	$10^{-9}$	9

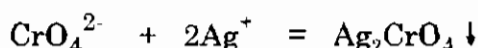


**Hình 9.1.** Đường cong chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1N bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1N

Đường cong chuẩn độ có bước nhảy pCl từ 4 đến 6. Nhờ đó ta có thể xác định được điểm tương đương khi dùng những chất chỉ thị.

### 2.3. Chất chỉ thị

Chất chỉ thị trong phương pháp Mohr là dung dịch kali cromat K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5-10%. Ion cromat tạo kết tủa màu đỏ với Ag<sup>+</sup>:



Do độ tan của kết tủa Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> lớn hơn độ tan của AgCl nhiều lần nên trong quá trình chuẩn Cl<sup>-</sup> bằng bạc nitrat (có mặt kali cromat) thì kết tủa màu đỏ Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> chỉ xuất hiện sau khi tất cả ion Cl<sup>-</sup> đã bị kết tủa hết dưới dạng AgCl. Kết tủa đỏ báo hiệu điểm dừng chuẩn độ.

### 2.4. Đặc điểm

+ Phương pháp Mohr chỉ tiến hành được trong môi trường trung tính hay kiềm yếu (pH từ 7-10). Trong môi trường acid Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bị hoà tan, còn trong môi trường kiềm mạnh lại tạo ra kết tủa bạc oxyd màu nâu sẫm.

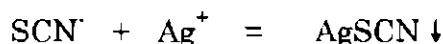
+ Phương pháp Mohr cũng không dùng được khi dung dịch phân tích có chứa ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> vì khi đó ion Ag<sup>+</sup> tạo thành phức Ag[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> hay một số ion kim loại như Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>... vì chúng tạo với ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kết tủa cromat.

Trong vệ sinh phòng bệnh phương pháp Mohr được sử dụng để xác định hàm lượng ion Cl<sup>-</sup> trong nước.



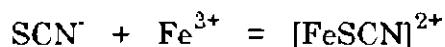
### 3. PHƯƠNG PHÁP VOLHARD

Cơ sở của phương pháp là phản ứng tạo kết tủa bạc thiocyanat:

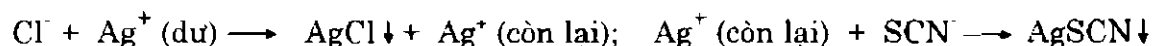


Trong phương pháp này dung dịch chuẩn là bạc nitrat và kali hay amoni thiocyanat.

Chất chỉ thị của phương pháp là dung dịch phen sắ amoni  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  40% vì sau điểm tương đương, lượng  $\text{SCN}^-$  dư sẽ phản ứng với ion  $\text{Fe}^{3+}$  tạo phức màu đỏ máu.



Phương pháp Volhard có thể dùng để chuẩn độ trực tiếp thiocyanat bằng  $\text{AgNO}_3$  hoặc chuẩn độ các halogenid theo cách chuẩn độ ngược. Có thể tóm tắt bằng sơ đồ:



Người ta thêm một lượng dư dung dịch chuẩn độ ( $\text{AgNO}_3$ ) vào dung dịch chứa ion  $\text{Cl}^-$  cần xác định. Sau đó lượng  $\text{AgNO}_3$  còn lại được chuẩn bằng dung dịch kali thiocyanat và tính toán kết quả.

Phương pháp Volhard cho phép xác định các ion halogen trong môi trường acid. Điều này đặc biệt thuận lợi trong phân tích đối tượng sinh học. Trong xét nghiệm lâm sàng hay vệ sinh phòng bệnh, phương pháp này được dùng để xác định clorid trong nước tiểu hay dịch vị, trong thực phẩm ... là những đối tượng có môi trường acid.

### 4. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Buret 25ml (2), cốc mở 100ml (2), pipet định mức 5ml (2), 10ml
- Pipet chia độ 5ml, bình nón 100ml (4)
- Các dung dịch:  $\text{AgNO}_3$  0,1N
- Các dung dịch chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%;  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  40%
- Dung dịch:  $\text{KSCN}$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{KBr}$  đều chưa biết nồng độ.

### 5. THỰC HÀNH

#### 5.1. Xác định nồng độ dung dịch $\text{NaCl}$ bằng dung dịch $\text{AgNO}_3$ theo phương pháp Mohr

- Buret đựng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ .

- Lấy 2 bình nón, cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch NaCl và 2 giọt chỉ thị  $K_2CrO_4$ .

- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi thấy kết tủa trắng chuyển thành màu đỏ gạch (kết tủa trắng lẫn với kết tủa đỏ gạch) thì dừng lại. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$ , từ đó xác định được  $\bar{V}$  của  $AgNO_3$  đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch NaCl.

## 5.2. Xác định trực tiếp nồng độ dung dịch KSCN bằng $AgNO_3$ theo Volhard

- Buret đựng dung dịch KSCN.

- Lấy 2 bình nón, lấy vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $AgNO_3$  0,1N và 2 giọt chỉ thị phen sắt (III) amoni sulfat. Lắc đều rồi tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi thấy kết tủa xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$ , từ đó xác định được  $\bar{V}$  của KSCN đã sử dụng. Tính nồng độ của dung dịch KSCN.

## 5.3. Xác định nồng độ dung dịch NaCl (chuẩn độ ngược theo Volhard)

- Buret vẫn đựng dung dịch KSCN.

- Lấy 2 bình nón, lấy vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch NaCl; chính xác 10ml dung dịch  $AgNO_3$  0,1N và 2-3 giọt chỉ thị phen sắt (III) amoni sulfat. Lắc đều rồi tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi thấy kết tủa xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn. Ghi kết quả ( $V_1$ ).

- Chuẩn tiếp bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$ , từ đó xác định được  $\bar{V}$  của KSCN đã sử dụng. Tính nồng độ NaCl.

# 6. BÁO CÁO KẾT QUẢ

## 6.1. Nồng độ dung dịch NaCl (theo Mohr)

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml  $AgNO_3$

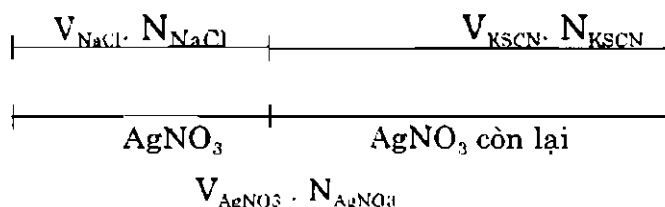
$$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml } AgNO_3 \quad \bar{V}_{AgNO_3} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{NaCl} = \frac{\bar{V}_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3}}{V_{NaCl}}$$

## 6.2. Nồng độ dung dịch KSCN (theo Volhard)

$V_1 = \dots\dots\dots$  ml KSCN

$$V_2 = \dots\dots\dots \text{ml KSCN} \quad \bar{V}_{KSCN} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad N_{KSCN} = \frac{\bar{V}_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3}}{V_{KSCN}}$$

### 6.3. Nồng độ dung dịch NaCl (theo Volhard)



$$V_1 = \dots \text{ml KSCN}$$

$$V_2 = \dots \text{ml KSCN} \quad \overline{V_{\text{KSCN}}} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$V_{\text{NaCl}} \cdot N_{\text{NaCl}} + V_{\text{KSCN}} \cdot N_{\text{KSCN}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} - \overline{V_{\text{KSCN}}} \cdot N_{\text{KSCN}}}{V_{\text{NaCl}}}$$

### CÂU HỎI ÔN TẬP

- 9.1. Những phản ứng kết tủa nào được sử dụng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa.
- 9.2. Nêu những điều kiện của phản ứng tạo thành kết tủa dùng trong phương pháp định lượng kết tủa.
- 9.3. Nêu bản chất của phương pháp Mohr và phương pháp Volhard.
- 9.4. Giải thích tại sao có thể dùng  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  làm chỉ thị trong phương pháp Mohr và  $\text{Fe}^{3+}$  trong phương pháp Volhard.
- 9.5. Dung dịch nào là dung dịch chuẩn trong phương pháp Volhard và nồng độ chuẩn của nó được xác định như thế nào?
- 9.6. Phương pháp Volhard có ưu điểm gì so với phương pháp Mohr?

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
9.7	Trong phương pháp Mohr, tại điểm tương đương xuất hiện màu hồng		
9.8	Có thể dùng phương pháp Volhard để chuẩn độ trong môi trường trung tính		
9.9	Phương pháp Mohr phải tiến hành trong môi trường acid		
9.10	Chỉ thị thường dùng trong phương pháp Mohr là $K_2CrO_4$		
9.11	Không thể dùng phương pháp Mohr khi trong dung dịch xác định có $NH_4^+$		
9.12	Người ta dùng phương pháp Volhard để xác định $Cl^-$ trong dịch vị		

# pH - DUNG DỊCH ĐỆM

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được những khái niệm về pH (tích số ion của nước, pH của các dung dịch), quan điểm về acid - base theo Bronstet và pH của các loại dung dịch.
2. Trình bày được tính chất, thành phần và tác dụng của dung dịch đệm.
3. Vận dụng những kiến thức về pH và dung dịch đệm pha các dung dịch đệm:  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  có pH = 5,  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  có pH = 7, 8 và  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  có pH = 10.

## 1. KHÁI NIỆM VỀ pH

### 1.1. Tích số ion của nước

\* Nước là một dung môi vừa có thể cho, vừa có thể nhận  $\text{H}^+$



$$\text{Hằng số phân ly } K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Coi  $[\text{H}_2\text{O}]$  không đổi nên  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$  gọi là tích số ion của nước.

Trong nước nguyên chất  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/lít}$  (ở  $22^\circ\text{C}$ ).

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ vậy } \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$$

Trong một dung dịch nước bất kì, nồng độ ion  $\text{H}^+$  hay  $\text{OH}^-$  có thể khác nhau nhưng tích số của chúng luôn luôn bằng  $10^{-14} \text{ mol/l}$  (ở  $22^\circ\text{C}$ ).

### 1.2. pH của các dung dịch

Tính chất acid hay kiềm của các chất điện ly được đặc trưng bằng nồng độ của ion  $\text{H}^+$  hoặc  $\text{OH}^-$ . Vì tích số ion của nước  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$  không đổi tại nhiệt độ cho trước, còn  $[\text{H}^+]$  và  $[\text{OH}^-]$  là những đại lượng biến đổi, nên bằng giá trị  $[\text{H}^+]$  hoặc  $[\text{OH}^-]$  có thể xét đoán độ acid hay độ kiềm của dung dịch.

Để đặc trưng cho độ acid, base hay trung tính của một dung dịch người ta sử dụng một đại lượng gọi là pH với quy ước:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ .

Nước nguyên chất hoặc dung dịch trung hoà có:

$$[H^+] = 10^{-7} \quad \text{vì vậy có} \quad pH = 7$$

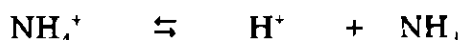
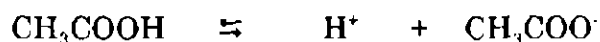
$$\text{Dung dịch acid có: } [H^+] > 10^{-7} \quad pH < 7$$

$$\text{Dung dịch base có: } [OH^-] > 10^{-7} \quad \text{hay } [H^+] < 10^{-7} \quad pH > 7$$

## 2. ACID - BASE

### 2.1. Acid và base theo quan điểm của Bronsted

Theo Bronsted acid là chất có khả năng nhường proton, base là chất có khả năng nhận proton:



hay tổng quát ta có:



Một acid HA khi phân ly cho một proton và base liên hợp với acid đó là  $A^-$ .  
 $HA/A^-$  được gọi là một cặp acid - base liên hợp.

### 2.2. pH của dung dịch acid mạnh, base mạnh

- Acid mạnh phân ly hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_a \quad [H^+] = C_a$$

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

- Base mạnh phân ly hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_b \quad [OH^-] = C_b$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C_b} \Rightarrow pH = 14 + \lg C_b$$

### 2.3. pH của dung dịch acid yếu

Trong dung dịch, acid yếu phân ly theo phương trình:



$$C_a \quad [H^+] = ?$$

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

Vì  $[H^+] = [A^-]$ ,  $[HA] = C_a - [H^+] \approx C_a$ . Thay vào biểu thức  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \quad \text{từ đó } [H^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

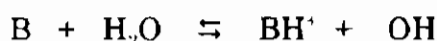
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg C_a)$$

Ví dụ : Tính pH của dung dịch acid acetic 0,01 M biết  $pK_a = 4,76$

$$pH = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,38$$

## 2.4. pH của dung dịch base yếu

Trong dung dịch, base B có nồng độ  $C_b$  yếu phân li theo phương trình:



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

Vì  $[BH^+] = [OH^-]$ ,  $[B] = C_b - [OH^-] \approx C_b$ . Thay vào biểu thức  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad \text{Từ đó: } [OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_b \times C_b}}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_b)$$

Ví dụ : Tính pH của dung dịch amoniac nồng độ 0,01M biết  $pK_b = 4,74$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (4,74 - \lg 10^{-2}) = 11,82$$

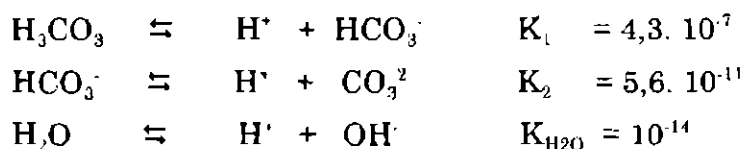
## 2.5. Sự điện ly của các acid nhiều nấc

Đối với những chất điện ly này ví dụ:  $H_3PO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ,... thì sự điện li trong dung dịch gồm nhiều nấc và mỗi nấc có một giá trị K điện li tương ứng.

Hằng số điện ly  $K_1$  thường có giá trị lớn gấp hàng chục ngàn lần so với  $K_2$ , vì vậy trong những tính toán thông thường người ta chỉ chú ý đến nấc phân ly thứ nhất.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0,1M.

Trong dung dịch có cân bằng điện li sau đây:



Vì  $K_1 \gg K_2$ ;  $K_1 \gg K_{\text{H}_2\text{O}}$  nên có thể bỏ qua sự phân của ion  $\text{HCO}_3^-$  và của  $\text{H}_2\text{O}$ , khi đó acid  $\text{H}_2\text{CO}_3$  được coi như acid yếu một nấc.

Từ cân bằng phân ly nấc thứ nhất ta có:



Do đó có thể tính pH theo công thức tính pH của dung dịch acid yếu một nấc.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,37 - \lg 10^{-1}) = 3,68$$

## 2.6. pH của dung dịch muối

Trừ các muối tạo bởi acid mạnh và base mạnh ví dụ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,... khi tan trong nước cho  $\text{pH} = 7$ , các muối còn lại có thể cho những pH khác nhau tùy thuộc vào bản chất của muối. Người ta thường nói các muối đó bị thủy phân.

Ví dụ 1: Muối  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (muối tạo bởi base yếu và acid mạnh)

Trong dung dịch muối này phân li hoàn toàn thành các ion:



Ion  $\text{NH}_4^+$  là một acid theo Bronstet, nó điện li trong nước theo phản ứng:



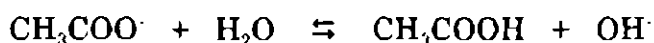
Kết quả là tạo ra một lượng  $\text{H}^+$  (hay  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) làm cho dung dịch muối này có môi trường acid  $\text{pH} < 7$ . pH của dung dịch muối loại này được tính theo công thức tính pH của acid yếu.

Ví dụ 2: Muối  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (muối tạo bởi base mạnh và acid yếu)

Trong dung dịch muối này phân li hoàn toàn thành các ion:



Ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  là một base theo Bronstet, nó điện li trong nước theo phản ứng:

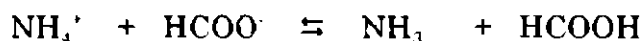




Kết quả là tạo ra một lượng  $\text{OH}^-$  làm cho dung dịch muối này có môi trường base  $\text{pH} > 7$ .  $\text{pH}$  của dung dịch muối loại này được tính theo công thức tính  $\text{pH}$  của base yếu.

Ví dụ 3: Muối  $\text{NH}_4\text{HCOO}$  (muối tạo bởi base yếu và acid yếu)

Trong dung dịch muối này tồn tại cân bằng:



Tương ứng với 2 cặp acid - base liên hợp  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  và  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$

$\text{pH}$  của dung dịch muối loại này được tính theo công thức:

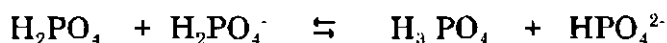
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

trong đó  $\text{pK}_{a1}$  và  $\text{pK}_{a2}$  là  $\text{pK}$  của 2 acid tương ứng trong 2 cặp acid - base. Ở ví dụ này là  $\text{pK}_a$  của acid  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{HCOOH}$ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,24 + 3,76) = 6,5$$

Ví dụ 4: Muối  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Trong dung dịch muối này tồn tại cân bằng:



Tương ứng với 2 cặp acid-base liên hợp  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  và  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

$\text{pH}$  của dung dịch muối loại này được tính theo công thức:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

trong đó  $\text{pK}_{a1}$  và  $\text{pK}_{a2}$  là  $\text{pK}$  của 2 mức phân li của acid tạo ra muối đó. Ở ví dụ này là  $\text{pK}_1$  và  $\text{pK}_2$  của acid phosphoric.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (2,13 + 7,21) = 4,67$$

### 3. DUNG DỊCH ĐỆM

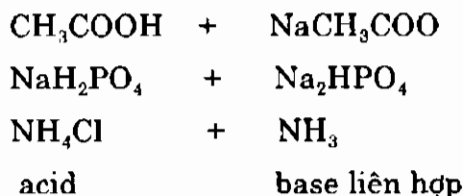
#### 3.1. Định nghĩa

Dung dịch đệm là dung dịch có  $\text{pH}$  thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít acid, hoặc một ít base hay khi pha loãng chúng.

#### 3.2. Thành phần dung dịch đệm

Dung dịch đệm thường bao gồm tiểu phân có khả năng nhận  $\text{H}^+$  để trung hoà acid thêm vào và những tiểu phân có khả năng cho  $\text{H}^+$  để trung hoà base thêm vào.

Một dung dịch đệm thường gồm acid và base liên hợp của nó. Ví dụ:



Trong dung dịch đệm tồn tại cân bằng:



Cân bằng trên sẽ bị chuyển dịch khi thêm vào dung dịch đệm  $\text{H}^+$ ;  $\text{OH}^-$  hay pha loãng trong một giới hạn nhất định, làm cho nồng độ  $\text{H}^+$  không bị thay đổi mấy và do đó pH cũng thay đổi không đáng kể.

### 3.3. pH của dung dịch đệm

\* Giả sử dung dịch đệm gồm acid HA có nồng độ  $C_a$  và dạng base liên hợp  $\text{A}^-$  (ví dụ NaA) có nồng độ  $C_b$ . Hằng số điện li của acid là  $K_a$ . Từ cân bằng điện li:



$$\text{Ta có} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Vì HA là một acid yếu, số mol phân ly không đáng kể nên có thể coi nồng độ lúc cân bằng  $[\text{HA}] \approx C_a$  và  $[\text{A}^-] \approx C_b$

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

\* Giả sử dung dịch đệm gồm base BOH có nồng độ  $C_b$  và dạng acid liên hợp  $\text{B}^+$  có nồng độ  $C_a$ . Hằng số điện li của base là  $K_b$ .

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

Trong đó  $K_a$  là hằng số điện li của acid liên hợp  $\text{B}^+$ .

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson - Haxenban (Henderson- Hasselbalch)

Lưu ý: tỉ số nồng độ  $\frac{C_b}{C_a}$  cũng là tỉ số giữa số mol của base liên hợp và acid liên hợp trong dung dịch đệm.

Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch đệm gồm: 100 ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1 M và 50 ml dung dịch  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,4 M.

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \left( \frac{0,05 \times 0,4}{0,1 \times 0,1} \right) = 5,06$$

Ví dụ 2: Từ các dung dịch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  và  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  có nồng độ mol bằng nhau phải lấy chúng theo tỉ lệ như thế nào để có dung dịch đệm  $\text{pH} = 7,5$ .

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{pH} - \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 7,5 - 7,21 = 0,29$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx 2 \quad \text{Tỉ lệ độ cũng là tỉ lệ thể tích hai dung dịch}$$

Như vậy phải lấy hai thể tích  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  và một thể tích  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Kinh nghiệm cho thấy để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (acid hay base liên hợp) không được gấp quá 10 lần nồng độ của dạng kia. Điều đó cũng có nghĩa là một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt trong khoảng  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$ .

### 3.4. Năng suất đệm (hay dung lượng) của dung dịch đệm

Mỗi dung dịch đệm chỉ có một khả năng đệm hạn chế tùy thuộc vào nồng độ của các thành phần. Khả năng đệm được biểu thị bởi một đại lượng được gọi là *năng suất đệm*. Đó là số đương lượng gam acid hoặc base làm cho 1 lít dung dịch đệm bị thay đổi một đơn vị pH.

Công thức tính năng suất đệm:

$$a = \frac{V_b N_b}{\Delta \text{pH}} \quad \text{hoặc} \quad \frac{V_a N_a}{\Delta \text{pH}}$$

a: Năng suất đệm

$V_b, V_b$ : Số lít dung dịch base hoặc acid cần thêm vào 1 lít dung dịch đệm

$N_b, N_a$ : Nồng độ đương lượng của dung dịch base hoặc acid đó.

$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$  biến thiên pH của dung dịch đệm khi thêm base hoặc acid.

### 3.5. Chỉ thị vạn năng (chỉ thị tổng hợp) và phương pháp đo pH bằng thang màu dung dịch đậm

**3.5.1. Dung dịch chỉ thị vạn năng.** Đó là một dung dịch chứa nhiều chất chỉ thị pH có các khoảng pH chuyển màu khác nhau và do đó nó sẽ có một màu xác định ở một pH xác định.

Một trong những công thức pha dung dịch chỉ thị vạn năng như sau:

Phenolphthalein 1 phần, methyl đỏ 2 phần, bromotymol xanh 4 phần

Dung dịch này có màu tương ứng ở những pH khác nhau:

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
Màu	Đỏ	Đỏ da cam	Da cam	Vàng	Vàng lục	Xanh lục	Xanh	Tím

Với thang pH chi tiết hơn (đến 0,5 hoặc 0,2 đơn vị) thì màu tương ứng cũng chi tiết hơn người ta có thể xác định được pH với độ chính xác đến 0,1 pH.

Tương tự, người ta cũng dùng giấy chỉ thị vạn năng. Đó là giấy đã được tẩm chỉ thị vạn năng.

### 3.5.2. Đo pH bằng dung dịch đậm và chỉ thị vạn năng

Có nhiều phương pháp xác định pH của một dung dịch đã cho, trong đó phương pháp dùng dung dịch đậm là tương đối đơn giản, dễ làm.

Để đo pH người ta nhỏ một vài giọt chỉ thị tổng hợp hay nhúng một mẫu giấy đo pH vào dung dịch cần đo rồi đối chiếu với một thang màu mẫu tương ứng với những pH khác nhau.

Phương pháp này được tiến hành như sau:

- Trước hết cần phải pha một dãy dung dịch đậm có pH khác nhau. Cho thêm một lượng xác định chỉ thị vạn năng. Khi đó sẽ thu được một thang màu mẫu tương ứng với những pH đó.

- Dung dịch cần đo pH cũng được thêm một lượng chỉ thị vạn năng như trên. Sau đó so màu của ống này với thang màu mẫu. Từ đó xác định được pH theo nguyên tắc là hai dung dịch có màu giống nhau thì phải có pH như nhau.

## 4. DỤNG CỤ VÀ HÓA CHẤT

- Cân phân tích, bình định mức 100 ml, que khuấy, giấy thử pH.
- Ống nghiệm to (20), cốc mỏ (2), bình nón 250ml (2), pipet chia độ 10ml (4), pipet định mức (4), buret.

- Các dung dịch:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1N;  $\text{HCl}$  0,1N;  $\text{NaOH}$  0,1N; chỉ thị vạn năng,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $\frac{1}{15}$  M;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $\frac{1}{15}$  M; methyl đỏ.

## 5. THỰC HÀNH

### 5.1. Pha các dung dịch đệm có pH khác nhau

#### 5.1.1. Pha dãy dung dịch đệm acetat (có các $\text{pH} < 5,6$ ) theo bảng sau:

STT	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1N	$\text{NaCH}_3\text{COO}$ 0,1N	pH
1	8,0ml	2,0ml	4,1
2	6,6-	3,4-	4,4
3	5,2-	4,8-	4,7
4	3,4-	6,6-	5,0
5	2,0-	8,0-	5,3-
6	1,2-	8,8-	5,6

Thêm vào mỗi ống 2 giọt chỉ thị vạn năng, lắc đều. Nhận xét và giải thích sự khác biệt về màu sắc trong dãy ống.

#### 5.1.2. Pha dãy dung dịch đệm phosphat (có các $\text{pH} > 5,6$ ) theo bảng sau:

STT	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\frac{1}{15}$ M	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\frac{1}{15}$ M	pH
1	9,5ml	0,5ml	5,6
2	9,0-	1,0-	5,9
3	8,0-	2,0-	6,3
4	7,0-	3,0-	6,46
5	6,0-	4,0-	6,64
6	5,0-	5,0-	6,81
7	4,0-	6,0-	6,97
8	3,0-	7,0-	7,16
9	2,0-	8,0-	7,38
10	1,0-	9,0-	7,73

Thêm vào mỗi ống 2 giọt chỉ thị vạn năng, lắc đều. Nhận xét và giải thích sự khác biệt về màu sắc trong dãy ống.

### 5.2. Thử tác dụng đệm

Lấy ống số 3 ở dãy 1 trên đây, chia đều vào 3 ống nghiệm khác, ống thứ nhất cho thêm 1 giọt  $\text{NaOH}$  0,1N, ống thứ 2 thêm 1 giọt  $\text{HCl}$  0,1N, lắc đều. So màu với ống thứ 3. Nhận xét, giải thích.

Làm lại thí nghiệm này, nhưng với ống dung dịch đệm số 1. Nhận xét, giải thích.

Làm lại thí nghiệm với ống số 5. Nhận xét, giải thích.

Kết luận về khả năng đệm của các dung dịch trong các ống 1, 3 và 5 trên đây.

### 5.3. Xác định năng suất đệm của dung dịch đệm

Lấy vào cốc nhỏ 20ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1N

10 ml dung dịch  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,1N

Trộn đều, ta được dung dịch đệm có  $\text{pH}_1 =$

Dùng pipet định mức lấy 10ml dung dịch thu được vào bình nón, thêm 3 giọt methyl đỏ, chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1N cho đến khi dung dịch có màu vàng ( $\text{pH} = 6,2$ ). Tính năng suất đệm của dung dịch đệm theo công thức đã cho ở phần 2.

### 5.4. Xác định pH bằng phương pháp so màu.

- Thấm một giọt dung dịch cần xác định pH lên một mẫu giấy chỉ thị vạn năng để xác định sơ bộ pH. Sau đó dùng một trong hai dãy dung dịch đệm trên để xác định chính xác pH cần đo.

- Lấy 10ml dung dịch cần đo pH vào một ống nghiệm (ống số 7), thêm 2 giọt chỉ thị vạn năng, lắc đều rồi so màu ống số 7 với 6 ống dung dịch đệm (dãy 1): ống số 7 có màu giống với ống màu nào thì nó có cùng pH với ống đó.

Chú ý khi làm thí nghiệm so màu: cần chọn các ống nghiệm có kích thước giống nhau, khi so màu thì đặt các ống sát với nền trắng, người làm thí nghiệm quay lưng về phía ánh sáng. Giả sử ống 7 có màu giống ống số 3 thì nó phải đậm hơn so với ống số 2 và nhạt hơn ống số 4, nên tốt nhất là so ống 7 đồng thời với 3 ống liên tiếp.

- Lấy 10ml dung dịch cần đo pH vào một ống nghiệm (ống số 11), thêm 2 giọt dung dịch chỉ thị vạn năng, lắc đều, so màu của ống số 11 với 10 ống dung dịch đệm (dãy 2), từ đó suy ra pH của dung dịch cần xác định.

## 6. BÁO CÁO KẾT QUẢ

6.1. Nhận xét và giải thích sự khác biệt về màu sắc trong hai dãy ống.

6.2. Với mỗi trường hợp: ống số 3, ống số 1, ống số 5, nhận xét màu của ống thêm acid, ống thêm base so với ống để nguyên, trường hợp nào màu giống nhau, trường hợp nào có nhận thấy sự thay đổi màu. Giải thích.

6.3. Dung dịch x số..... xác định sơ bộ có  $\text{pH} =$

Sau khi so màu với các dung dịch đệm dãy..... xác định chính xác  $\text{pH} =$

**6.4. Kết quả chuẩn độ 10 ml dung dịch hết  $n =$  ml NaOH 0.1N**

Vậy chuẩn độ 1000ml dung dịch cần  $100 \times n$  (ml) = 0,1n lít NaOH

pH của dung dịch trước khi chuẩn độ  $pH_1 =$

pH của dung dịch sau khi chuẩn độ  $pH_2 = 6,2$

Năng suất đệm của dung dịch : 
$$a = \frac{0,1n \cdot 0,1}{6,2 - pH_1} = E/pH.lít$$

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

**10.1. Tính pH của các dung dịch có  $[H^+]$  bằng  $10^{-2}$ ;  $10^{-7}$ ;  $10^{-9}$ ;  $3,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $9 \cdot 10^{-8}$  mol/l.**

**10.2. Tính pH của các dung dịch sau:**

$H_2SO_4$  0,05 M ;  $HCl$  0,001 M ;  $NaOH$  0,01 M ;  $Ca(OH)_2$  0,02 M.

**10.3. Tính pH của các dung dịch sau đây (nồng độ 0,01M):**

$CH_3COOH$  ;  $HCOOH$  ;  $HNO_2$ ;  $HCN$  ;  $H_3PO_4$ ;  $NaH_2PO_4$  ;  $NaHCO_3$ .

**10.4. Tính pH của các dung dịch sau đây: (nồng độ 0,01M):**

$NH_3$  ;  $C_2H_5NH_2$  ;  $C_6H_5NH_2$

**10.5. pH của dung dịch muối phụ thuộc vào những yếu tố nào? Tính pH của các muối sau đây tất cả đều có nồng độ 0,01M:**

$C_2H_5NH_3Cl$  ;  $C_6H_5COONa$  ;  $KNO_2$  ;  $Na_2SO_4$  ;  $(NH_4)_2SO_4$

**10.6. Tính pH của dung dịch gồm:**

a. 100 ml  $NaHCO_3$  0,1M và 25 ml  $Na_2CO_3$  0,2 M.

b. Hai thể tích bằng nhau của các dung dịch  $NaH_2PO_4$  0,1M và  $Na_2HPO_4$  0,1M

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
10.7	pH của dung dịch đệm được tính bằng công thức: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_a}{C_b}$		
10.8	Dung dịch đệm chỉ có khả năng đệm ở vùng $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 2$		
10.9	Năng suất đệm cho biết khả năng đệm của một dung dịch đệm		
10.10	Chỉ thị vạn năng có màu sắc khác nhau phụ thuộc vào pH		
10.11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ là các base theo Bronsted		
10.12	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; $\text{NaHCO}_3$ là các acid theo Bronsted		



# DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày định nghĩa dung dịch chuẩn độ và các cách pha dung dịch chuẩn độ.
2. Trình bày được cách xác định hệ số hiệu chỉnh  $K$  và cách điều chỉnh để dung dịch chuẩn độ có nồng độ chính xác.
3. Chuẩn bị đầy đủ dụng cụ, hoá chất và pha được dung dịch  $H_2C_2O_4$  0,1N và dung dịch  $KMnO_4$  0,1N.

## 1. DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ, DUNG DỊCH GỐC, CHẤT GỐC

*Dung dịch chuẩn độ* (hay *dung dịch chuẩn*) là những dung dịch đã biết nồng độ chính xác, dùng để xác định nồng độ các dung dịch khác.

Ví dụ:

- Để xác định nồng độ dung dịch HCl cần một dung dịch chuẩn NaOH và ngược lại.
- Để xác định nồng độ dung dịch  $FeSO_4$  cần một dung dịch chuẩn  $KMnO_4$ .
- Để xác định nồng độ dung dịch NaCl cần dung dịch chuẩn  $AgNO_3$  và ngược lại.
- Để xác định nồng độ ion  $Ca^{2+}$  hay  $Mg^{2+}$  cần một dung dịch chuẩn complexon.

Các dung dịch chuẩn không phải luôn luôn giữ được nồng độ ổn định trong quá trình bảo quản, cũng không phải luôn luôn có thể pha chính xác bằng cách đơn giản là cân một lượng chất đã tính toán rồi hoà tan nó.

Sở dĩ như vậy là vì nhiều chất dùng để pha dung dịch chuẩn chịu tác động của môi trường. Ví dụ NaOH dễ hút ẩm và phản ứng với  $CO_2$  trong không khí;  $KMnO_4$  bị thay đổi do tính oxy hoá mạnh;  $AgNO_3$  bị phân huỷ dưới tác dụng của ánh sáng...

## 2. CÁC CÁCH PHA DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ

### 2.1. Dùng ống chuẩn

Ống chuẩn thường là ống thủy tinh kín, chứa một lượng chính xác hoá chất tinh khiết. Bên ngoài dán nhãn ghi tên hóa chất, công thức hoá học, nồng độ khi định mức 1000 ml.

Khi pha, người ta chuyển hoá chất vào bình định mức và thêm nước cất cho đến vạch.

### 2.2. Dùng hoá chất gốc tinh khiết

#### 2.2.1. Điều kiện của một chất là hoá chất gốc tinh khiết

- Phải tinh khiết hoá học (lượng tạp chất  $< 0,1\%$ ).
- Thành phần hoá học ứng với một công thức xác định, kể cả hàm lượng nước kết tinh.
- Bền vững (không hay ít bị phân hủy ở trạng thái chưa pha cũng như ở trạng thái dung dịch).
- Khối lượng mol phân tử (M) đủ lớn để giảm sai số khi pha.

#### 2.2.2. Cách pha

- **Bước 1.** Tính lượng hoá chất cần thiết để pha ( $m_{LT}$ )
- **Bước 2.** Cân chính xác (trên cân phân tích) một lượng hoá chất tinh khiết đã tính toán ( $m_{LT}$ ), hoà tan rồi chuyển hết vào bình định mức có dung tích muốn pha. Định mức để được dung dịch có nồng độ chính xác.

Trong trường hợp cân được một lượng chính xác  $m_{TT}$  khác với  $m_{LT}$  thì cần tiến hành bước 3:

- **Bước 3.** Xác định hệ số hiệu chỉnh  $K = \frac{m_{TT}}{m_{LT}}$ . Và

- **Bước 4.** Nồng độ thực tế của dung dịch vừa pha:  $N_{TT} = K.N_{LT}$

(trong đó:  $N_{LT}$  là nồng độ định pha)

- **Bước 5.** Điều chỉnh để dung dịch có nồng độ mong muốn (nồng độ  $N_{LT}$ ):
  - + Nếu  $0,900 \leq K \leq 1,100$ : nồng độ  $N_{TT}$  đạt yêu cầu, không cần điều chỉnh
  - + Nếu  $K > 1,100$ : Phải thêm nước, thể tích nước cần thêm là:

$$V_n = (K-1) \times V_{dc}$$

- + Nếu  $K < 0,900$ : Phải thêm hóa chất, lượng hoá chất cần thêm là:

$$X_{(g)} = \frac{(1 - K) \times N_{LT} \times E \times V_{dc}}{1000}$$

Với  $V_k$  là thể tích dung dịch cần điều chỉnh. E là đương lượng gam của chất cần thêm.

### 2.3. Pha từ hoá chất không tinh khiết

Nếu hoá chất để pha dung dịch chuẩn độ không thoả mãn 4 điều kiện trên thì ta sẽ pha dung dịch có nồng độ gần đúng rồi dùng dung dịch gốc hay dung dịch chuẩn khác xác định lại nồng độ, từ đó điều chỉnh dung dịch cần pha đến nồng độ mong muốn.

- **Bước 1.** Tính lượng hoá chất cần thiết để pha dung dịch ( $m_{LT}$ ) có nồng độ  $N_{LT}$  và thể tích mong muốn.

- **Bước 2.** Cân trên cân kỹ thuật một lượng hoá chất ( $m_{TT}$ ) sao cho lớn hơn lượng hoá chất đã tính toán một chút. Hoà tan, pha loãng (không cần dùng bình định mức) đến thể tích mong muốn.

- **Bước 3.** Chuẩn độ dung dịch vừa pha bằng một dung dịch chuẩn khác có nồng độ đã biết để xác định nồng độ thực của dung dịch  $N_{TT}$

- **Bước 4.** Xác định hệ số hiệu chỉnh  $K = \frac{N_{TT}}{N_{LT}}$

Trong trường hợp dùng dung dịch chuẩn độ có hệ số hiệu chỉnh  $K_0$  để xác định nồng độ của dung dịch cần pha. Hệ số hiệu chỉnh K được xác định như sau:

$$K = \frac{V_0}{V} \times K_0$$

Trong đó  $V_0$ : thể tích dung dịch chuẩn độ

V: thể tích dung dịch vừa pha đem chuẩn độ

$K_0$ : hệ số hiệu chỉnh của dung dịch chuẩn độ

- **Bước 5.** Điều chỉnh để dung dịch có nồng độ mong muốn:

+ Nếu  $0,900 \leq K \leq 1,100$ : nồng độ  $N_{tt}$  đạt yêu cầu

+ Nếu  $K > 1,100$ : Phải thêm nước, thể tích nước là:

$$V_n = (K - 1) \times V_{dr}$$

+ Nếu  $K < 0,900$ : Phải thêm hóa chất, lượng hoá chất cần thêm là:

$$X_{(g)} = \frac{(1 - K) \times N_{LT} \times E \times V_{dc}}{1000}$$

- **Bước 6.** Sau khi điều chỉnh dung dịch bằng cách thêm nước hoặc hoá chất, chuẩn độ lại dung dịch để xác định nồng độ mới của dung dịch. Xác định hệ số hiệu chỉnh mới và điều chỉnh nếu cần.

### 3. DỤNG CỤ VÀ HOÀ CHẤT

- Cân phân tích, bếp điện, quả bóp cao su, pipet pasteur.
- Bình định mức 1000 ml, cốc có mỏ, bình nón 100 ml, buret 25 ml, pipet định mức 10ml, pipet 1ml, 2ml.
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  loại tinh khiết  $\geq 99,9\%$ , nước cất,  $\text{KMnO}_4$  tinh thể,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc

### 4. THỰC HÀNH

#### 4.1. Pha dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nồng độ 0,1N

- Lượng  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  để pha 1000 ml dung dịch chuẩn  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  có nồng độ 0,1000N là:

$$m_{\text{LT}} = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 126,07 \times 1000}{2 \times 1000} = 6,3035 \text{ (g)}$$

- Cân một lượng chính xác  $m_{\text{LT}} = 6,3035 \text{ (g)}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  có độ tinh khiết phân tích cho vào cốc có mỏ, thêm nước cất, hòa tan rồi cho vào bình định mức cỡ 1000 ml. Tráng cốc cân 3 lần vào bình định mức bằng nước cất. Thêm khoảng 200 ml nước cất nữa, lắc cho tan hết các tinh thể  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sau đó thêm nước cất đến vạch định mức. Đậy nút, lắc trộn đều dung dịch ta có 1000 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  có nồng độ chính xác 0,1000 N.

Trong trường hợp cân một lượng  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $m_{\text{TT}}$  khác với  $m_{\text{LT}}$  thì cần phải tính hệ số hiệu chỉnh

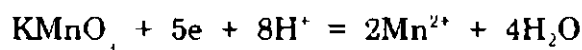
$$K = \frac{m_{\text{TT}}}{m_{\text{LT}}}$$

và tiến hành điều chỉnh để có nồng độ đúng bằng 0,1000N

#### 4.2. Pha dung dịch $\text{KMnO}_4$ 0,1N

##### 4.2.1. Pha dung dịch

Trong môi trường acid,  $\text{KMnO}_4$  thể hiện tính oxy hóa mạnh:



- Lượng  $\text{KMnO}_4$  cần thiết để pha 1000 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$  có nồng độ  $N_{\text{LT}} = 0,1\text{N}$  là:

$$m_{\text{LT}} = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 158 \times 1000}{5 \times 1000} = 3,16 \text{ g}$$

- Cân trên cân kỹ thuật một lượng  $m_{TT}$  (g)  $KMnO_4$  lớn hơn 3,16 (g) một chút và cho vào cốc có mỏ sạch, khô.

- Thêm 50 ml nước cất, vừa đun nóng vừa khuấy 10 phút, không để dung dịch sôi. Để nguội, cho vào bình định mức 1000 ml. Tiếp tục thực hiện thao tác (từ 2 đến 3 lần) cho 50 ml nước cất vào cốc và đun như trên, để nguội rồi cho vào bình định mức, sau đó thêm nước cất đến vạch định mức. Lắc trộn đều dung dịch, cho vào bình sẫm màu, đầy nút, ta có 1000 ml dung dịch  $KMnO_4$  có nồng độ  $\approx 0,1$  N.

- Tráng rửa buret bằng nước cất và bằng chính dung dịch  $KMnO_4$  vừa pha. Đưa dung dịch  $KMnO_4 \approx 0,1$  N lên buret, đuổi khí và chỉnh dung dịch về vạch 0 của buret.

- Hút chính xác 10 ml dung dịch  $H_2C_2O_4$  0,1N và 2 ml  $H_2SO_4$  đặc vào bình nón. Đun nóng bình nón  $70 - 80^\circ C$ , chuẩn độ nóng với dung dịch  $KMnO_4$  trên buret được V ml.

- Thực hiện tương tự với mẫu trắng là nước cất, chuẩn độ được  $V_0$  ml

#### 4.2.2. Tính toán và điều chỉnh nồng độ

- Nồng độ thực tế của dung dịch  $KMnO_4$  vừa pha là:  $N_{TT} = \frac{10 \times 0,1}{(V - V_0)}$

- Hệ số hiệu chỉnh:  $K = \frac{N_{TT}}{N_{LT}}$

+ Nếu  $0,900 \leq K \leq 1,100$ : nồng độ  $N_{TT}$  đạt yêu cầu

+ Nếu  $K > 1,100$ : Phải thêm nước, thể tích nước là:

$$V_n = (K - 1) \times V_{dc}$$

+ Nếu  $K < 0,900$ : Phải thêm hóa chất, lượng  $KMnO_4$  là:

$$X_{(g)} = \frac{(1 - K) \times N_{LT} \times E \times V_{dc}}{1000}$$

Với  $V_{dc} = 1000 - V$  (ml)

- Sau khi thêm nước hoặc thêm hóa chất, thực hiện bước chuẩn độ lại để xác định hệ số hiệu chỉnh mới và tiếp tục điều chỉnh nồng độ nếu cần.

## BÀI TẬP

**11.1.** Dung dịch NaOH có nồng độ chính xác xấp xỉ 0,1N. Lấy 10 ml dung dịch này chuẩn độ hết 12,4 ml dung dịch HCl có nồng độ chính xác 0,1N.

a. Hãy tính  $K_{\text{NaOH}}$

b. Hiệu chỉnh như thế nào để 100 ml dung dịch NaOH trên có nồng độ chính xác 0,1N.

**11.2.** Ta có 2000 ml dung dịch natri clorid 0,1N;  $K = 0,978$ . Tính lượng natri clorid thêm vào để dung dịch có  $K = 1,000$  ( $M_{\text{NaCl}} = 58,44$ ).

**11.3.** Pha 1500 ml dung dịch natri hydroxyd có nồng độ chính xác xấp xỉ 0,2N

a. Tính hệ số hiệu chỉnh  $K_{\text{NaOH}}$  biết rằng nếu đem chuẩn 20ml dung dịch acid clohydric 0,2N có  $K = 0,990$  thì dùng hết 18 ml dung dịch NaOH vừa pha.

b. Hiệu chỉnh như thế nào để được dung dịch NaOH có nồng độ chính xác 0,1N.

**11.4.** Cần thêm bao nhiêu ml nước để điều chỉnh 500 ml dung dịch HCl 1,112N về 1,000N:

**11.5.** Pha dung dịch natri borat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) xấp xỉ 0,1N bằng cách cân chính xác 18,8392g hòa tan trong 1lít nước. Sau đó dùng dung dịch này để định lượng một dung dịch HCl. Kết quả là phải dùng 9.84 ml natri borat để chuẩn hết 10 ml HCl. Cho biết M của borat = 381.42g

Tính hệ số điều chỉnh  $K_{\text{borat}}$  và nồng độ đương lượng gam của dung dịch HCl

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

TT	Nội dung	Đ	S
11.6	Dung dịch chuẩn độ là những dd đã biết chính xác nồng độ.		
11.7	Điều kiện để một chất là hóa chất gốc:		
	A. Phải tinh khiết hoá học (lượng tạp chất < 0,1%)		
	B. Thành phần hoá học ứng với một công thức xác định, kể cả hàm lượng nước kết tinh.		
	C. Bền vững (kể cả dung dịch pha từ nó)		
	D. Khối lượng đủ lớn để giảm sai số khi pha.		

11.8	Để pha dung dịch chuẩn độ từ hoá chất không tinh khiết ta phải pha gần đúng rồi điều chỉnh nồng độ.		
11.9	Hệ số hiệu chỉnh lớn hơn 1,000 nghĩa là nồng độ dung dịch thực nhỏ hơn nồng độ dung dịch lý thuyết.		
11.10	Natri hydroxyd được dùng làm chất chuẩn độ gốc để xác định độ chuẩn của dung dịch chuẩn độ.		
11.11	Dung dịch NaOH có $K = 1,236$ . Muốn điều chỉnh để 200ml dung dịch trên có nồng độ chính xác 0,1N cần:		
	A. thêm 15,2 ml nước.		
	B. thêm 47,2 ml nước.		
	C. thêm 0,1216 g NaCl		
11.12	Có 600ml HCl 0,1N với $K = 1,105$ . Để điều chỉnh về nồng độ chính xác 0,1N thì thể tích nước cần thêm vào là 63ml.		
11.13	Có 800ml dung dịch NaCl 0,1N với $K = 0,978$ . Để điều chỉnh về nồng độ chính xác 0,1N thì khối lượng NaCl cần thêm vào là 0,1003 gam.		

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO MÀU

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp phân tích đo màu.
2. Liệt kê được những điều kiện cơ bản để thực hiện được phương pháp đo màu.
3. Trình bày được 2 cách tiến hành xác định nồng độ bằng phương pháp đo màu trên photocolorimeter.

## 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

### 1.1. Định luật Lambert-Beer

Cơ sở của phương pháp đo quang nói chung và phương pháp đo màu nói riêng là định luật Lambert - Beer.

Định luật được biểu diễn qua hệ thức sau đây:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot C \cdot l}$$

Trong đó:

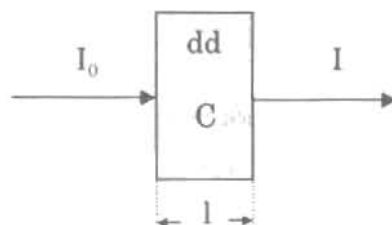
$I_0$  : Cường độ ánh sáng chiếu vào dung dịch (ánh sáng tới)

$I$  : Cường độ ánh sáng sau khi đã đi qua dung dịch (ánh sáng ló)

$C$ : Nồng độ dung dịch

$l$ : Chiều dày lớp dung dịch

$\epsilon$ : hệ số hấp thụ ánh sáng, nó là một đại lượng đặc trưng cho mỗi chất màu





Từ định luật này có thể rút ra rằng: Nếu hai dung dịch của cùng một chất màu, có nồng độ và chiều dày như nhau thì chúng sẽ hấp thụ ánh sáng như nhau hay có cường độ ánh sáng ló bằng nhau.

## 1.2. Mật độ quang của dung dịch

Từ biểu thức của định luật Lambert- Beer, nếu lấy logarit của tỉ số  $I_0/I$  ta có:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

D được gọi là mật độ quang của dung dịch. Nó đặc trưng cho độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch hay cường độ màu của nó. Mật độ quang tỉ lệ thuận với nồng độ C và chiều dày của dung dịch. Giá trị của D càng lớn thì I càng nhỏ, màu của dung dịch càng sẫm.

Khi nồng độ  $C = 1M$ , chiều dày của dung dịch  $l = 1cm$  thì  $\epsilon = D$  gọi là hệ số hấp thụ phân tử.

Hệ số hấp thụ phân tử là một đặc trưng quan trọng đối với một chất màu và cũng là đặc trưng cho độ nhạy của phương pháp xác định.

## 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐO MÀU

### 2.1. Bản chất của phương pháp

Phương pháp dựa vào việc đo mật độ quang học (hay độ hấp thụ ánh sáng) trong vùng khả kiến của các dung dịch màu để xác định nồng độ của chúng.

### 2.2. Những điều kiện để thực hiện phương pháp đo màu

- Màu của dung dịch phải đặc trưng, không phụ thuộc vào sự có mặt của những chất khác, đồng thời phải bền, không bị thay đổi theo nhiệt độ.
- Đối với dung dịch những chất không có màu hoặc có màu nhạt (độ hấp thụ nhỏ) cần phải chuyển chúng thành những hợp chất có màu hoặc làm tăng cường độ của màu.

Để làm điều đó, thường người ta dùng những chất tạo phức hay chất chỉ thị. Ví dụ:

$NH_3$  (tạo phức với  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ...)

$NH_4SCN$  (tạo phức với các cation nhóm V-VIII như:  $Mo^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ...)

Phenol, acid salicylic (tạo phức nội với  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ...)

Chất chỉ thị acid-base đối với ion  $H^+$ .

- Dung dịch cần xác định phải tuân theo định luật Lambert - Beer, nghĩa là mật độ quang của nó phải tỉ lệ thuận với nồng độ.

- Lượng thuốc thử thêm vào dung dịch chuẩn và dung dịch xác định để tạo màu phải bằng nhau và kể cả những thành phần khác cũng phải giống nhau.

- Các dung dịch chuẩn và dung dịch cần xác định phải được chuẩn bị đồng thời để tránh sự thay đổi màu.

## 2.3. Phân loại các phương pháp đo màu

### 2.3.1. Đo màu bằng mắt (visual colorimeter)

Để tiến hành theo phương pháp này người ta phải pha một thang màu mẫu, tức là thang màu đã biết chính xác nồng độ. Sau đó dùng mắt để so sánh cường độ màu của dung dịch cần xác định (có cùng thể tích và cùng lượng thuốc thử) với thang màu, từ đó suy ra nồng độ.

### 2.3.2. Đo màu bằng máy (photocolorimeter)

Bằng máy đo màu có thể xác định trực tiếp mật độ quang của dung dịch. Để xác định nồng độ khi dùng máy, có thể tiến hành theo hai cách: phương pháp dung dịch chuẩn và phương pháp đường chuẩn.

#### + Phương pháp dung dịch chuẩn:

Đo mật độ quang  $D_X$  của dung dịch có nồng độ chưa biết  $C_X$  và mật độ quang  $D_C$  của một dung dịch có nồng độ  $C_C$  đã biết.

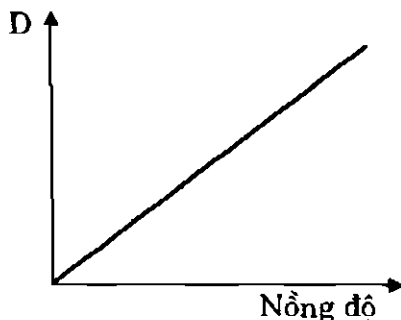
Theo định luật Lambert- Beer ta có :

$$D_C = \epsilon C_C l$$

$$D_X = \epsilon C_X l \quad \text{Từ đó tính được} \quad C_X = \frac{D_X \cdot C_C}{D_C}$$

#### + Phương pháp đường chuẩn:

Người ta pha một dãy dung dịch màu chuẩn có nồng độ khác nhau. Đo mật độ quang của các dung dịch đó tại một bước sóng  $\lambda$  (hay kính lọc) xác định. Xây dựng đường chuẩn tương quan giữa mật độ quang  $D$  và nồng độ  $C$ .



Dựa vào đường chuẩn có thể suy ra nồng độ của dung dịch cần xác định sau khi đo mật độ quang của nó.

Phương pháp phân tích đo màu có ưu điểm rõ rệt là cho phép xác định được những lượng chất rất nhỏ, dễ thực hiện và nhanh chóng.

Tuy nhiên nó cũng dễ gặp những sai số chủ quan do thị giác của người làm phân tích. Với phương pháp so màu bằng mắt sai số trung bình là 2%. Việc sử dụng các máy đo (thay mắt người bằng tế bào quang điện) cho phép đánh giá khách quan hơn.

### 3. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Máy đo màu với các kính lọc màu
- Pipet chia độ cỡ 10ml (3), ống nghiệm có kích thước và độ dày giống nhau
- Các dung dịch:  $\text{CuSO}_4$  6mg/ml,  $\text{NH}_3$  2N; dung dịch albumin huyết thanh bò 10mg/ml
- Thuốc thử Biure (Xem cách chuẩn bị ở phần phụ lục mục 5)

### 4. THỰC HÀNH

#### 4.1. Xác định nồng độ ion $\text{Cu}^{2+}$ bằng phương pháp đo màu

##### 4.1.1. Pha dãy dung dịch có nồng độ ion $\text{Cu}^{2+}$ khác nhau

Để xác định nồng độ ion  $\text{Cu}^{2+}$  người ta pha một dãy dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  có nồng độ khác nhau, làm tăng cường độ màu của chúng bằng cách chuyển sang dạng phức với amoniac  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  có màu đậm hơn.



**Bảng 12.1**

Hoá chất	ống 1	ống 2	ống 3	ống 4	ống 5	ống 6
$\text{CuSO}_4$ 6 mg/ml (ml)	1	2	3	4	5	6
$\text{NH}_3$ 2N (ml)	3	3	3	3	3	3
$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	6	5	4	3	2	1
D ( $\lambda_{\text{max}} = \dots \text{nm}$ )						

Lưu ý: Lấy dung dịch  $\text{NH}_3$  từ buret

##### 4.1.2. Xác định $\lambda_{\text{max}}$ và mật độ quang của dãy màu chuẩn

Tùy thuộc vào bản chất, mỗi chất màu có độ hấp thụ cực đại ở một bước sóng nhất định. Vì vậy để tăng độ chính xác và độ nhạy của phương pháp đo

màu, phải tiến hành đo mật độ quang ở bước sóng  $\lambda_{\max}$  là bước sóng cho mật độ quang lớn nhất.

Để xác định  $\lambda_{\max}$  người ta đo mật độ quang D của dung dịch màu ở những  $\lambda$  khác nhau hoặc với những kính lọc khác nhau.

**Bảng 12.2**

Màu của dung dịch	Màu kính lọc	$\lambda$ (nm)
Vàng	Xanh	420-450
Đỏ	Xanh lá cây	460-500
Xanh	Da cam	590
Xanh lá cây	Đỏ	600-650

- Lấy dung dịch từ một ống bất kì của bảng 12.1 vào cốc của máy đo màu. Lần lượt đo mật độ quang của dung dịch với những kính lọc khác nhau tương ứng với những bước sóng khác nhau (bảng 12.2). Từ đó xác định được kính lọc (hay bước sóng) nào cho giá trị mật độ quang cực đại.

Bảng 12.2 cũng cho thấy tương quan giữa màu của dung dịch và màu của kính lọc cần sử dụng để cho giá trị D là lớn nhất

- Sau khi đã xác định  $\lambda_{\max}$ , tiến hành đo mật độ quang của tất cả các ống của bảng. Ghi kết quả thu được.

- Xây dựng đường chuẩn D - C

#### **4.1.3. Xác định nồng độ dung dịch $\text{Cu}^{2+}$**

- Lấy vào ống nghiệm một thể tích xác định dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  chưa biết nồng độ. Thêm 3ml  $\text{NH}_3$  và nước cất đến thể tích 10ml.

- Tiến hành đo mật độ quang sau đó chiếu lên đường chuẩn để suy ra nồng độ.

#### **4.2. Định lượng protein bằng phương pháp đo màu với thuốc thử biure**

Định lượng protein bằng phương pháp đo màu với thuốc thử Biure ngày nay vẫn còn được sử dụng một cách rộng rãi trong những thí nghiệm cần nhanh chóng mà không đòi hỏi độ chính xác cao. Bản chất của phức màu tạo thành là phức của ion đồng trong môi trường kiềm với liên kết peptid của các protein cũng như với các gốc tyrosine.

Các bước thí nghiệm cũng được tiến hành như ở thí nghiệm 4.1.

**4.2.1. Chuẩn bị dãy dung dịch protein có nồng độ khác nhau theo bảng sau:**

**Bảng 12.2**

Hoá chất	ống 1	ống 2	ống 3	ống 4	ống 5	ống 6	ống 7	ống 8	ống 9	ống 10
Albumin 10 mg/ml (ml)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
H <sub>2</sub> O (ml)	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,0
Tt Biure (ml)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
D $\lambda_{max} = \dots$										

Lắc kỹ các ống, sau đó ủ ở 37°C trong 20 phút.

**4.2.2. Xác định  $\lambda_{max}$  và mật độ quang của dãy màu chuẩn: tiến hành như ở mục 4.1.2**

**4.2.3. Xác định hàm lượng protein**

- Lấy vào ống nghiệm một thể tích xác định dung dịch protein chưa biết nồng độ. Thêm nước cất đến thể tích 1ml. Thêm 4ml thuốc thử Biure, lắc kỹ. Ủ 20 phút ở 37°C

- Tiến hành đo mật độ quang sau đó chiếu lên đường chuẩn để suy ra nồng độ.

**5. BÁO CÁO KẾT QUẢ**

**5.1. Xác định nồng độ ion Cu<sup>2+</sup> bằng phương pháp đo màu**

**5.1.1. Xác định  $\lambda_{max}$**

Mật độ quang của một trong những dung dịch Cu<sup>2+</sup>M chuẩn: ghi các số liệu vào bảng sau:

$\lambda$					
D					

**5.1.2. Mật độ quang của dãy màu chuẩn. Xây dựng đường chuẩn D - C**

**5.1.3. Mật độ quang của dung dịch Cu<sup>2+</sup> cần xác định: D = ....**

**5.1.4. Nồng độ của dung dịch Cu<sup>2+</sup> cần xác định là: ....**

## 5.2. Định lượng protein bằng phương pháp đo màu với thuốc thử biure

### 5.2.1. Xác định $\lambda_{max}$

Mật độ quang của một trong những dung dịch protein chuẩn: ghi các số liệu vào bảng sau:

$\lambda$					
D					

### 5.2.2. Mật độ quang của dãy màu chuẩn. Xây dựng đường chuẩn D - C

### 5.2.3. Mật độ quang của dung dịch protein cần xác định: D = ....

### 5.2.4. Nồng độ của dung dịch protein là: ....

## CÂU HỎI ÔN TẬP

12.1. Hãy cho biết mật độ quang là gì và ý nghĩa vật lý của nó? Bản chất của phương pháp phân tích đo màu và sự phân loại chúng.

12.2. Phương pháp đo màu bằng mắt (visual colorimeter) được thực hiện như thế nào?

12.3. Để xác định nồng độ một chất bằng phương pháp đo màu thì chất đó phải có những điều kiện gì?

12.5. Hãy cho biết có thể thực hiện phương pháp so màu bằng photocolorimeter theo những cách như thế nào?

12.6. Chỉ ra những ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phân tích đo màu.

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
12.7	Có thể thực hiện phương pháp đo màu theo 2 cách bằng mắt (visual) và bằng máy (photocolorimeter)		
12.8	Bằng cách thay đổi kính lọc màu có thể chọn những khoảng bước sóng $\lambda$ khác nhau		
12.9	Mật độ quang đo được sẽ có giá trị lớn nhất tại $\lambda_{max}$		

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO THỂ

**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được nguyên tắc của phương pháp đo thể.
2. Kể ra được một vài điện cực so sánh và điện cực chỉ thị dùng trong phương pháp đo thể và đặc điểm của chúng.
3. Trình bày được hai phương pháp ứng dụng của phương pháp thể: đo thể trực tiếp và chuẩn độ đo thể.

## 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ ĐIỆN HÓA

### 1.1. Điện cực calomel: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$

Điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thể hay xác định pH của dung dịch.

Điện cực calomel gồm thủy ngân nằm cân bằng với ion  $\text{Cl}^-$  gián tiếp qua muối khó tan  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomel)

Thế của điện cực calomel được tính theo công thức:

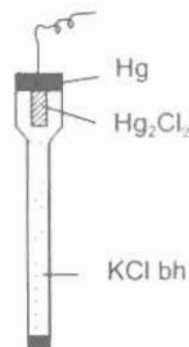
$$\epsilon_{\text{cal}} = \epsilon_{\text{cal}}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

Vì vậy nếu giữ cho nồng độ  $\text{Cl}^-$  trong điện cực cố định thì  $\epsilon_{\text{cal}}$  không đổi. Khi  $[\text{KCl}]$  bão hòa  $\epsilon_{\text{cal}} = 0,24\text{V}$ .

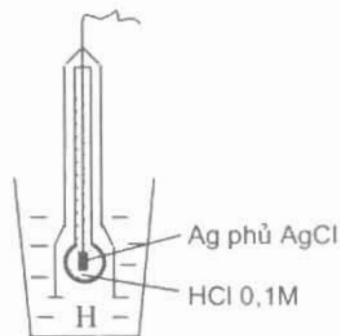
### 1.2. Điện cực thủy tinh

Trong điện hóa học, điện cực thủy tinh được dùng như một điện cực chỉ thị.

Điện cực thủy tinh là một ống thủy tinh đầu được thổi thành một bầu hình cầu rất mỏng bên



Điện cực calomel



Điện cực thủy tinh

trong chứa dung dịch có nồng độ  $H^+$  xác định và một điện cực bạc phủ  $AgCl$ . Khi nhúng điện cực vào một dung dịch thì ở mặt phân cách thuỷ tinh - dung dịch phát sinh một điện thế mà trị số của nó phụ thuộc vào nồng độ ion  $H^+$  theo phương trình:

$$\epsilon_{tt} = \epsilon_{tt}^0 + 0,059 \lg[H^+] = \epsilon_{tt}^0 - 0,059pH$$

Trong đó  $\epsilon_{tt}^0$  là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng cần chuẩn định lại bằng những dung dịch đệm đã biết pH.

### 1.3. Điện cực kim loại

Điện cực kim loại gồm một bản hoặc một dây kim loại nhúng trong dung dịch muối tan của kim loại đó và thường được ký hiệu:  $Me/Me^{n+}$ . Ví dụ  $Ag/AgNO_3$ ,  $Cd/Cd(NO_3)_2$ ...

Phản ứng trên điện cực:  $Me^{n+} + ne \rightleftharpoons Me$

Thế của điện cực kim loại được tính theo công thức Nernst:

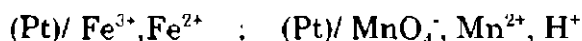
$$\epsilon_{Me^{n+}/Me} = \epsilon_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Điện cực kim loại được dùng như một điện cực chỉ thị trong chuẩn độ đo thế để xác định nồng độ của ion kim loại.

### 1.4. Điện cực oxy hóa khử

Gồm thanh kim loại trơ như Pt, Au nhúng trong dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxy hoá và dạng khử của một cặp oxy hoá khử.

Ví dụ:

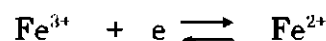


Kim loại trơ đóng vai trò tiếp nhận và chuyển electron giữa hai dạng oxy hoá và dạng khử.

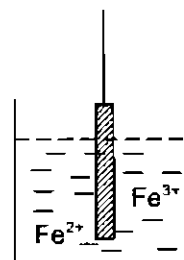
Phản ứng trên điện cực:

$$\epsilon_{Ox/kh} = \epsilon_{Ox/kh}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

**Điện cực oxy - hoá khử của sắt:**



$$\epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \epsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

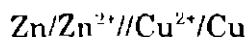


Sơ đồ cấu tạo điện cực oxy hoá khử của sắt



## 1.5. Nguyên tố galvanic và suất điện động

Một nguyên tố Galvanic được tạo thành bằng cách ghép hai điện cực với nhau qua một cầu nối KCl hay KNO<sub>3</sub>. Ví dụ nguyên tố gồm hai điện cực đồng và kẽm được ký hiệu như sau:



Suất điện động của nguyên tố (ký hiệu E) bằng hiệu điện thế của điện cực dương (có thể lớn hơn) và điện cực âm.

Ví dụ: Suất điện động của nguyên tố nói trên được tính bằng công thức:

$$E = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \epsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \epsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

## 2. CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP DO THỂ

Phương pháp đo thể là một trong những phương pháp phân tích điện hoá.

Phương pháp dựa vào việc đo các thế điện cực để tìm sự phụ thuộc giữa thế và nồng độ của chất cần xác định có mặt trong dung dịch.

Thế của điện cực liên quan với nồng độ qua công thức Nernst:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Để xác định thế điện cực người ta phải dùng những điện cực so sánh. Đó là những điện cực có thế bằng 0 hay có thể không thay đổi như điện cực hydro chuẩn hay điện cực calomel ( $\epsilon_{\text{cal}} = 0,24\text{v}$ ).

Ghép điện cực so sánh với điện cực cần đo thể, thành một nguyên tố galvanic rồi đo suất điện động của nguyên tố. Từ đó tính được thế của điện cực.

Các phương pháp phân tích đo thể được phân thành 2 loại: Phương pháp đo thể trực tiếp và phương pháp chuẩn độ đo thể.

### 2.1. Phương pháp đo thể trực tiếp

Nội dung của phương pháp là đo trực tiếp thế của điện cực có ion cần xác định nồng độ rồi từ phương trình Nernst tính ra nồng độ.

Ví dụ : Để xác định nồng độ ion H<sup>+</sup> (hay pH) của một dung dịch cần phải dùng một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion H<sup>+</sup> (ví dụ điện cực thủy tinh) và một điện cực so sánh (ví dụ điện cực calomel).

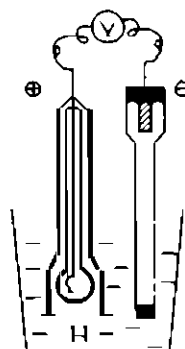
Hai điện cực được ghép thành một nguyên tố galvanic.

Đo suất điện động của nó và tính ra nồng độ H<sup>+</sup> hay pH.

Suất điện động của nguyên tố:

$$E = \varepsilon_{\text{Cal}} - \varepsilon_{\text{tt}} \\ = \varepsilon_{\text{Cal}} - \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \text{ pH}$$

Từ đó 
$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{Cal}} + \varepsilon_{\text{tt}}^0}{0,059}$$



Lưu ý: Ngày nay điện cực thủy tinh được chế tạo ở dạng tổ hợp (điện cực kép) nghĩa là đã gồm cả điện cực đo, điện cực so sánh và đầu cảm ứng nhiệt để biết nhiệt độ của dung dịch đo.

Các pH meter hiện tại cũng cho trực tiếp giá trị pH hay điện thế tính bằng milivolt (hiển thị trên màn hình)

## 2.2. Phương pháp chuẩn độ đo thế

Trong phương pháp chuẩn độ đo thế, về nguyên tắc, phải thiết lập một nguyên tố galvanic gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion cần xác định gọi là điện cực chỉ thị và một điện cực so sánh.

Theo dõi sự thay đổi suất điện động của nguyên tố trong suốt quá trình chuẩn độ. Về đường cong chuẩn độ và từ bước nhảy thế trên đường cong xác định điểm tương đương.

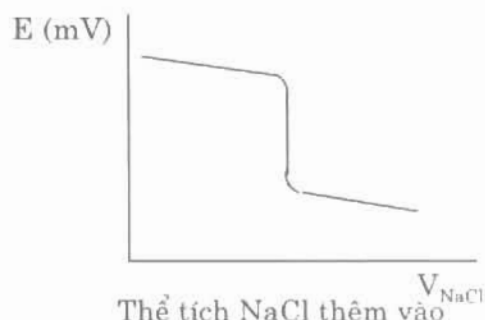
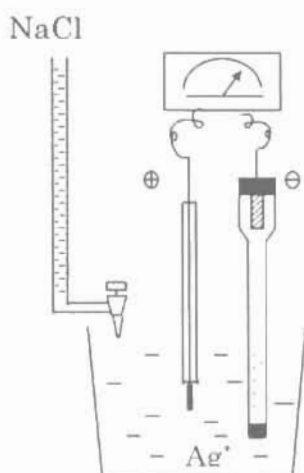
Ví dụ: Xác định nồng độ dung dịch NaCl bằng phương pháp chuẩn độ đo thế. Ở đây dung dịch chuẩn là  $\text{AgNO}_3$ .

Thiết lập một nguyên tố galvanic gồm điện cực  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (điện cực chỉ thị, có thế phụ thuộc vào nồng độ  $\text{Ag}^+$ ) nhúng trong một thể tích chính xác dung dịch  $\text{AgNO}_3$  và một điện cực so sánh (điện cực calomel).

Từ buret chứa dung dịch NaCl thêm dần vào cốc chứa hai điện cực. Cứ sau mỗi lần thêm, lại đo suất điện động của nguyên tố:

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{Cal}} \\ = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] - \varepsilon_{\text{Cal}}$$

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ  $\text{Ag}^+$  giảm dần do đó E đo được giảm dần. Gần và sau điểm tương đương E thay đổi một cách đột ngột tạo ra bước nhảy thế.



### Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ đo thế

Từ đường cong chuẩn độ xác định được điểm tương đương.

Phương pháp chuẩn độ đo thế có những ưu việt so với phương pháp chuẩn độ dùng chỉ thị màu ở những điểm sau đây:

- + Có độ nhạy và độ chính xác cao.
- + Có thể chuẩn độ cả những dung dịch đục hoặc có màu mà phương pháp dùng chỉ thị không thực hiện được.
- + Thực hiện được sự chuẩn độ phân biệt nghĩa là chuẩn độ được hỗn hợp chất trong dung dịch nghiên cứu. Ví dụ có thể chuẩn đồng thời hỗn hợp ion  $\text{Cl}^-$  và  $\text{I}^-$ .
- + Cho phép tự động hoá quá trình chuẩn độ.

Tương tự như phương pháp chuẩn độ dùng chỉ thị màu, phương pháp chuẩn độ đo thế cũng có thể sử dụng các phản ứng chuẩn độ acid - base, oxy hoá khử, tạo phức và kết tủa.

### 3. DỤNG CỤ VÀ HOÁ CHẤT

- Máy đo thế hay máy đo pH (pH-meter)
- Điện cực thuỷ tinh (có kèm theo các dung dịch đệm để chuẩn định máy)
- Điện cực bạc ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )
- Điện cực platin
- Điện cực calomel bão hoà
- Máy khuấy từ
- Buret 50ml ; 25ml, cốc mõ 100ml (2), pipet định mức 10ml (2)
- Các dung dịch:  $\text{AgNO}_3$  0,1N. Dung dịch:  $\text{NaCl}$ ;  $\text{H}^+$  đều chưa biết nồng độ

## 4. THỰC HÀNH

### 4.1. Xác định nồng độ ion $H^+$ (pH)

- Nối cáp của điện cực thủy tinh vào ổ cắm của máy đo pH.
- Chuẩn định pH meter bằng các dung dịch đệm (kỹ thuật viên phòng thí nghiệm).
- Rót vào cốc mở khoảng 20-30ml dung dịch cần đo pH. Sau đó nhúng điện cực thủy tinh vào cốc (chú ý để bầu thủy tinh ngập trong dung dịch nhưng không chạm đáy cốc).
- Nhấn nút đo pH và đọc kết quả hiển thị trên màn hình.

### 4.2. Xác định tỉ số nồng độ ion $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ trong dung dịch

Thiết lập nguyên tố ganvanic gồm điện cực calomel có thể không đổi và điện cực oxy hóa khử của sắt có thể phụ thuộc vào tỉ số nồng độ  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Đo suất điện động của nguyên tố. Từ đó tính kết quả.

- Rót vào cốc mở khoảng 20-30ml dung dịch chứa  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  cần xác định. Sau đó nhúng điện cực platin và một điện cực calomen vào cốc.

Nối điện cực platin (điện cực oxy hóa khử của sắt) vào nút dương, điện cực calomel vào nút âm của máy đo thế.

- Nhấn nút đo thế và đọc kết quả suất điện động của nguyên tố hiển thị trên màn hình.

### 4.3. Xác định nồng độ dung dịch acid bằng chuẩn độ đo thế

- Dùng pipet định mức lấy 20ml dung dịch HCl vào cốc cỡ 100ml. Thêm 20ml nước cất. Cho vào cốc một que khuấy và đặt cốc lên máy khuấy từ.
- Đưa vào cốc điện cực thủy tinh rồi nối vào máy đo thế.
- Từ buret thêm dần dung dịch NaOH 0,1N vào cốc. Lúc đầu từng 1ml, sau đó từng 0,5ml, 0,1ml. Khi đến gần điểm tương đương thì thêm từng giọt. Sau mỗi lần thêm bật máy khuấy từ 5-20 giây. Ngừng khuấy và đo điện thế. Ghi kết quả.
- Mang các số liệu lên đồ thị E -V. Từ bước nhảy thế xác định điểm tương đương và tính nồng độ dung dịch HCl.

Lưu ý: Ngoài đồ thị sự phụ thuộc E -V người ta còn xây dựng đồ thị:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} - V. \text{ Khi đó điểm tương đương ứng với cực đại của đồ thị.}$$

#### 4.4. Xác định nồng độ dung dịch NaCl bằng chuẩn độ đo thế

- Dùng pipet định mức lấy 25ml dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N vào cốc cỡ 100ml. Cho vào cốc một que khuấy và đặt cốc lên máy khuấy từ.

- Đưa vào cốc một điện cực bạc và điện cực calomel rồi nối 2 điện cực vào máy đo thế.

- Từ buret thêm dần dung dịch  $\text{AgNO}_3$  vào cốc. Lúc đầu từng 2ml, sau đó từng 1ml, 0,1ml. Khi đến gần điểm tương đương thì thêm từng giọt. Sau mỗi lần thêm bật máy khuấy từ 5-20 giây. Ngừng khuấy và đo điện thế. Ghi kết quả.

- Mang các số liệu lên đồ thị E -V hoặc  $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$

Từ bước nhảy thế xác định điểm tương đương và tính nồng độ dung dịch NaCl.

### 5. BÁO CÁO KẾT QUẢ

5.1. pH của dung dịch đo:

5.2. Tỷ số nồng độ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  trong dung dịch:

5.3. Nồng độ dung dịch HCl đã cho:

5.4. Nồng độ dung dịch NaCl đã cho:

### CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

13.1. Nguyên tố ganvanic gồm điện cực bạc ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) và điện cực calomel bão hoà có suất điện động đo được ở  $25^\circ\text{C}$  là 0,36 V. Tính nồng độ của ion  $\text{Ag}^+$ .

13.2. Nguyên tố ganvanic gồm điện cực oxy hoá khử của sắt: (Pt)  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  và điện cực calomel bão hoà có suất điện động đo được ở  $25^\circ\text{C}$  là 0,22V. Tính tỉ số nồng độ  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ .

13.3. Những phản ứng nào có thể sử dụng trong chuẩn độ đo thế?

13.4. Hãy nêu những ưu điểm của phương pháp chuẩn độ đo thế so với phương pháp phân tích dùng chất chỉ thị.

## CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Chọn đúng (Đ), sai (S)

Câu	Nội dung	Đ	S
13.5	Điện cực calomel được dùng làm điện cực so sánh vì có thế không đổi		
13.6	Điện cực thủy tinh có thể phụ thuộc vào pH của dung dịch		
13.7	Có thể đo pH bằng một điện cực calomel và một điện cực kim loại		
13.8	Thế của điện cực oxy hóa khử chỉ phụ thuộc vào nồng độ dạng oxy hóa		
13.9	Trong chuẩn độ đo thế phải có điện cực so sánh và điện cực chỉ thị		
13.10	Có thể xác định nồng độ ion $\text{Ag}^+$ bằng cặp điện cực calomel và điện cực bạc $\text{Ag}/\text{Ag}^+$		

# MỘT SỐ DỤNG CỤ VÀ THAO TÁC TRONG THỰC HÀNH HOÁ PHÂN TÍCH

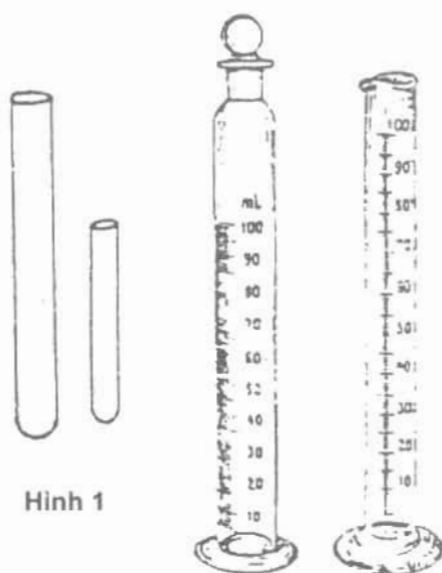
**MỤC TIÊU HỌC TẬP:** Sau khi học xong bài này, sinh viên có khả năng:

1. Gọi được đúng tên và nói được tính năng và cách sử dụng được một số dụng cụ thông thường của hóa học phân tích.
2. Làm được một số thao tác cơ bản (giáo trình) trong hóa học phân tích.

## MỘT SỐ DỤNG CỤ THƯỜNG DÙNG

### 1.1. Ống nghiệm (hình 1)

Là ống thủy tinh hình trụ, đáy tròn dùng để đựng các chất phản ứng với lượng nhỏ. Ống nghiệm được rửa sạch, úp trên giá gỗ. Có thể dùng ống nghiệm để thực hiện các phản ứng tạo mẫu, tạo kết tủa, tạo chất khí, hoà tan chất rắn... ở nhiệt độ thường hay đun nóng. Khi thực hiện phản ứng xong phải đổ đi và rửa ngay.

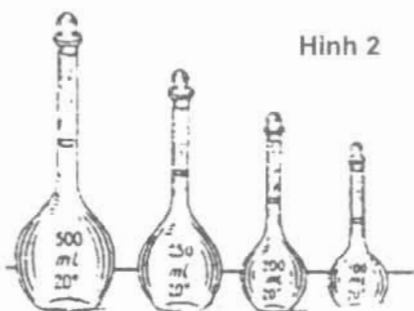


Hình 1

### 1.2. Ống dong (hình 2)

Là ống thủy tinh hình trụ ở thành có nhiều vạch và ghi số chỉ thể tích. Khi dùng, để ống dong đứng thẳng, rót chất lỏng vào từ từ cho đến khi đạt thể tích cần lấy. Sau đó rót chất lỏng ra khỏi ống dong qua mỏ ở miệng ống. Ống dong có đường kính càng lớn thì sai số khi đo càng cao. Nói chung ống dong được dùng khi không cần thật chính xác.

Hình 2



Hình 3

### 1.3. Bình định mức (hình 3)

Là loại bình cầu đáy bằng, cổ dài và nhỏ, trên cổ bình có một vạch ngăn chỉ mức chất lỏng cần lấy để đạt được thể tích ghi trên bình. Mỗi bình định mức chỉ lấy được một thể tích nhưng có độ chính xác cao do cổ bình nhỏ. Bình định mức có nhiều cỡ khác nhau thường từ 50- 1000ml.

### 1.4. Pipet chia độ (hình 4)

Là ống thủy tinh hình trụ, đường kính nhỏ, trên thành có nhiều vạch và ghi số chỉ thể tích. Hai đầu pipet đều thủng, đầu dưới lỗ rất nhỏ. Người ta hút dung dịch từ dưới lên bằng quả bóp, dùng ngón tay trở bịt chặt đầu trên để giữ dung dịch trong pipet. Khi muốn lấy chất lỏng ra khỏi pipet thì nới nhẹ ngón tay trở.

Dùng pipet để lấy chất lỏng thì thể tích chính xác hơn so với ống đong nhưng chỉ lấy được thể tích nhỏ (không quá 25ml). Không được dùng pipet để hút các dung dịch acid đặc, kiềm hoặc các hoá chất độc, các chất dễ bay hơi (đối với các chất này phải dùng pipet có quả bóp bằng cao su). Khi cần lấy chất lỏng với độ chính xác cao hơn ta phải dùng 1 loại pipet khác: pipet định mức.

### 1.5. Pipét định mức (hình 5)

Là ống thủy tinh hình trụ có phần giữa phình to, đầu dưới có lỗ nhỏ, phần trên bầu có một vạch ngăn chỉ mức chất lỏng cần lấy để đạt được thể tích ghi trên pipet. Cách dùng tương tự như đối với pipet chia độ nhưng yêu cầu cao hơn.

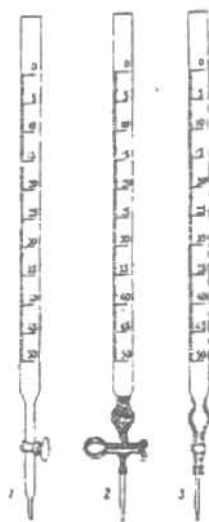
Mỗi pipét định mức chỉ lấy chính xác được một thể tích ấn định mà thôi. Trước khi dùng, pipet sạch phải được tráng bằng dung dịch định hút.



Hình 4



Hình 5

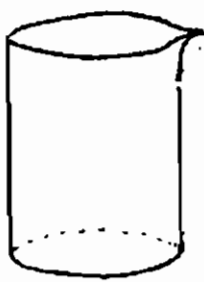


Hình 6



## 1.6. Buret (hình 6)

Có dạng tương tự như pipet chia độ nhưng ở đầu dưới có khoá. Dùng khoá buret để giữ dung dịch trên buret hoặc cho chảy ra với tốc độ mong muốn. Miệng buret rộng để có thể rót được chất lỏng vào buret. Buret có công dụng đặc biệt trong phân tích dùng để đo thể tích dung dịch chất B (trên buret) phản ứng vừa đủ với dung dịch chất A (trong bình nón). Cách sử dụng buret xem ở phần sau.



Hình 7



Hình 8



Hình 9

## 1.7. Cốc mỏ (hình 7)

Là bình hình trụ đáy bằng, thành mỏng, miệng có mỏ. Cốc mỏ được dùng để đựng các chất hoặc để rót chất lỏng vào các dụng cụ có miệng nhỏ như bình định mức, buret. Cốc mỏ cũng dùng để đựng các chất phản ứng với lượng tương đối lớn, ở nhiệt độ thường hoặc đun nóng. Trước khi dùng cốc phải rửa sạch, tráng bằng nước cất rồi tráng bằng hoá chất cần đựng.

## 1.8. Bình nón (hình 8)

Là bình thủy tinh có hình dạng đặc biệt, đáy rộng, miệng nhỏ, thành dày dùng để đựng các chất phản ứng (ở nhiệt độ thường hoặc đun nóng). Đặc biệt bình nón dùng để thực hiện phản ứng trong phương pháp phân tích thể tích. Trước khi dùng, bình nón phải được rửa sạch, tráng bằng nước cất. Chú ý không được tráng bình nón bằng hoá chất.

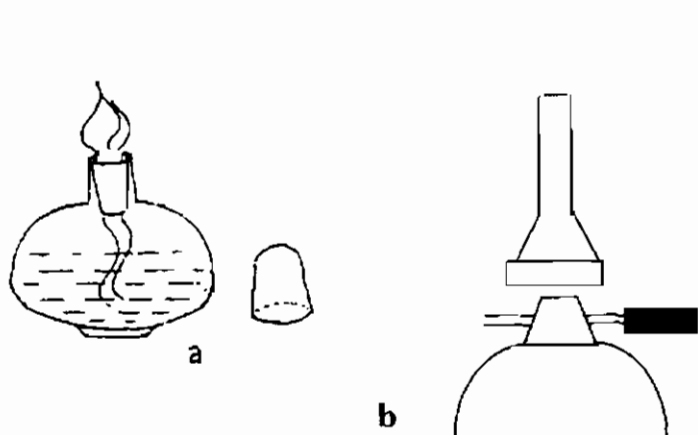
## 1.9. Phễu thủy tinh (hình 9)

Có dạng hình nón, phần dưới là cuống hẹp và dài, phễu thủy tinh có 2 công dụng:

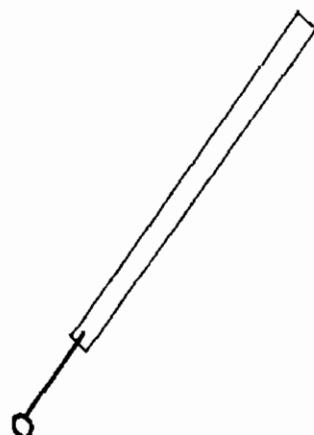
- Dùng để rót chất lỏng vào các dụng cụ có miệng hẹp như chai lọ, bình định mức.
- Dùng để lọc: tách phần không tan ra khỏi chất lỏng. Khi đó phải đặt lên phễu bông, gạc hay giấy lọc. Khi dùng để lọc phễu thủy tinh chỉ có tác dụng như một giá đỡ.

### 1.10. Đèn cồn đèn khí (Hình 10 a,b)

Đèn cồn được dùng để đun chất lỏng trong ống nghiệm, bình nón hoặc cốc mỏ. Khi dùng đèn cồn phải hết sức chú ý phòng cháy: cồn trong đèn phải chiếm ít nhất  $1/3$  thể tích bình, khi châm lửa phải dùng diêm hoặc đóm không được nghiêng đèn cồn vào lửa để châm, lúc tắt đèn thì dùng chụp thủy tinh (nắp đèn cồn).



Hình 10 a,b



Hình 11

### 1.11. Que thử màu ngọn lửa (hình 11)

Đó là một đĩa thủy tinh đầu có gắn một mẫu dây platin được uốn thành vành khuyên nhỏ. Que thử được dùng để thử màu của ngọn lửa của  $\text{Na}^+$  và  $\text{K}^+$ . Trước khi thử cần phải làm sạch đầu dây platin bằng cách nhúng vào dung dịch HCl đặc rồi đốt trên ngọn lửa của đèn khí đến khi ngọn lửa trở nên không màu.

### 1.12. Cân phân kỹ thuật và cân phân tích (hình 12)

Trong phòng thí nghiệm hoá phân tích, tùy theo mức độ chính xác người ta thường hay sử dụng hai loại cân là cân kỹ thuật và cân phân tích.

Cân kỹ thuật khác nhau có độ nhạy từ 1 - 10 mg.

Cân phân tích có độ nhạy đạt từ  $\pm 0,1 - 0,2\text{mg}$  và thường cho phép cân tối đa 200g.

Các loại cân truyền thống thường được chế tạo theo nguyên tắc cánh tay đòn bằng nhau (cân 2 đĩa) hay không bằng nhau (cân một đĩa)

Ngày nay, ngoài cân truyền thống người ta còn sử dụng cân điện tử. Trong cân điện tử không có đòn cân. Thay cho các đối trọng trong cân truyền thống, ở đây dùng lực điện từ để cân bằng với trọng lực của vật cân.

Đối với những phép cân thông thường có thể dùng cân điện tử có độ nhạy  $\pm 0,01\text{g}$ . Khi cần cân thật chính xác phải dùng cân có độ nhạy  $0,1 - 0,01\text{mg}$ .

Các cân điện tử có ưu điểm là cân nhanh và chính xác.

## 2. MỘT SỐ THAO TÁC TRONG THỰC HÀNH Ở PHÒNG THÍ NGHIỆM

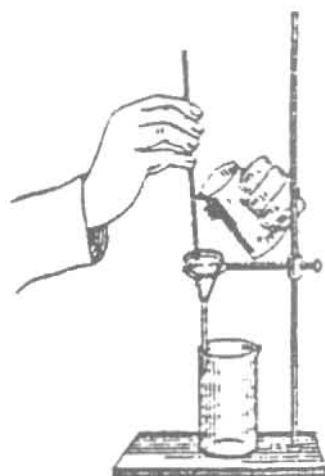
### 2.1. Rửa và tráng

Để đảm bảo kết quả thí nghiệm các dụng cụ thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm đều phải được rửa sạch. Dụng cụ thủy tinh coi là sạch khi thành ống trong suốt, nước cất không đọng thành giọt và không có vết mầu. Muốn vậy mỗi lần thí nghiệm xong phải rửa dụng cụ ngay, dùng chổi lông và nước xà phòng cọ thành ống, thành bình cả bên ngoài lẫn bên trong, cần chú ý những chỗ khó cọ như vai bình, đáy bình, đáy ống...

Sau đó rửa sạch nước xà phòng bằng nước máy và tráng bằng nước cất ít nhất 2 lần. Khi tráng chú ý dùng ít nước nhưng đủ ướt đều thành bên trong ống.

### 2.2. Lọc

Có thể dùng phễu thủy tinh để lọc qua bông hoặc giấy lọc. Giấy lọc có lỗ nhỏ nên dung dịch thu được trong suốt. Để lọc nhanh dùng giấy lọc gấp nếp (lọc để lấy dung dịch). Trường hợp lọc để lấy kết tủa thì dùng giấy lọc phẳng, phải cắt giấy sao cho không chòem ra ngoài. Để giấy lọc sát thành phễu, thấm nước cất trước khi lọc. Cuống phễu hướng vào trong bình hứng



Hình. 11

### 2.3. Đun nóng

Có thể đun nóng chất lỏng đựng trong ống nghiệm, cốc mỏ, bình nón... Có thể dùng đèn cồn, bếp điện, đèn khí, khi đó phải đặt bình trên lưới đồng hoặc lưới amiăng.

Khi cần làm nóng dung dịch ở những nhiệt độ không cao, có thể dùng nồi đun cách thủy.

Khi đun chất lỏng trong ống nghiệm phải kẹp ống nghiệm bằng cặp gỗ ở vị trí khoảng  $1/3$  ống kể từ miệng ống. Chỉ cầm tay dài của cặp để tránh làm rơi ống nghiệm. Tay đưa đi đưa lại cho nóng đều, miệng ống phải hướng về phía tường, không được hướng vào mình hoặc người khác.

### 2.4. Chuyển dung dịch từ lọ ra cốc

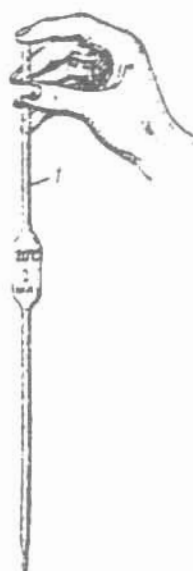
Cốc trước khi dùng để đựng hoá chất phải được tráng ít nhất 2 lần bằng hoá chất. Khi rót dung dịch từ lọ ra cốc chú ý cầm lọ sao cho nhãn quay về phía lòng bàn tay để bảo vệ nhãn không bị dung dịch rót ra làm nhòe chữ hoặc long nhãn.

## 2.5. Hút dung dịch từ cốc vào bình nón

Tay phải cầm pipet bằng ngón cái và ngón giữa. Tay trái cầm quả bóp cao su. Đầu pipet được cắm ngập sâu vào dung dịch trong cốc. Dùng quả bóp hút dung dịch lên từ từ (chú ý không để dung dịch sục vào quả bóp) cho đến quá vạch ngăn 2 cm thì ngừng và bịt chặt đầu trên của pipet bằng ngón trỏ. (hình 12)

Nhấc pipet lên khỏi dung dịch. Tay trái cầm nghiêng cốc, từ nhẹ đầu pipet lên thành cốc và giữ cho pipet ở vị trí thẳng đứng, vạch ngang tầm mắt.

Nới nhẹ ngón tay trỏ cho dung dịch chảy xuống từ từ đến khi đáy khum vừa tiếp xúc với vạch thì bịt chặt. Tay trái cầm bình nón, chạm đầu pipet vào thành bình nón, nới nhẹ ngón trỏ để dung dịch chảy xuống từ từ cho đến hết. Chú ý không thổi giọt cuối cùng xuống.



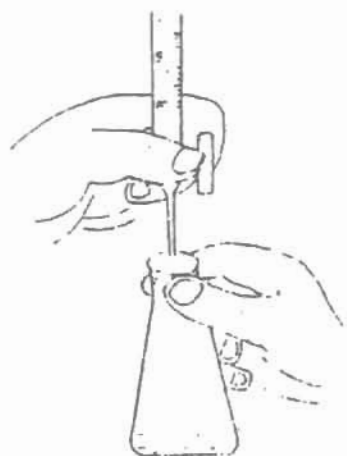
Hình 12

## 2.6. Chuyển dung dịch vào buret

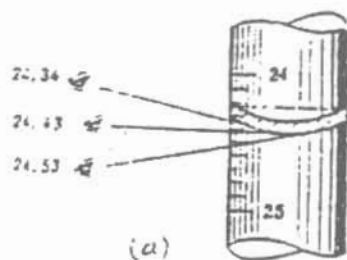
Dung dịch được chuyển vào buret nhờ cốc mở. Rót dung dịch vào buret (nhớ khoá buret) cho tới quá vạch 0 chừng 3-4 cm. Mở khoá (nhạy và hết cỡ) cho dung dịch lấp đầy phần cuống buret. Dung dịch trong buret (cả trên và dưới khoá) phải liên tục không còn những bọt khí. Nếu dung dịch xuống quá vạch 0 lại rót thêm rồi mở khoá điều chỉnh đến đúng vạch 0.

## 2.7. Lắc bình nón

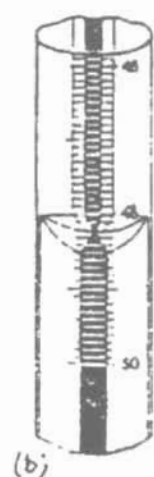
Tay phải cầm cổ bình nón (bằng ngón cái, trỏ, giữa) quay tròn đáy bình nón cho dung dịch chạy một chiều vòng quanh đáy bình trong khi đó vẫn giữ yên cổ bình. Muốn vậy cần lắc bình bằng khớp cổ tay, giữ cánh tay ở vị trí không đổi.



Hình 13



Hình 14



## **2.8. Nhỏ dung dịch từ buret vào bình nón (động tác chuẩn độ)**

Tay trái cầm khoá buret, tay phải cầm bình nón hứng dưới buret. Mở khoá cho từng giọt dung dịch từ buret chảy vào bình nón đồng thời lắc đều bình nón. Mắt nhìn vào bình nón để theo dõi sự chuyển màu. Khoá buret khi dung dịch chuyển màu (hình 13).

## **2.9. Đọc buret và ghi kết quả**

Khi đọc, buret phải ở vị trí đứng thẳng, mắt để ngang vạch cần đọc. Nếu nhìn chệch lên hoặc chệch xuống kết quả đọc đều sai.

Chú ý đáy khum của chất lỏng trong buret tiếp xúc với gạch chia (hình 14a). Nếu buret có dải xanh trên nền vạch chia thì đọc kết quả tại điểm 2 mũi nhọn tiếp xúc nhau (hình 14b).

Do đặc điểm của buret ta chỉ có thể phân biệt được các vạch khác nhau tới 0,1ml nên thể tích dung dịch không ghi tới số thập phân thứ ba. Trường hợp gần dung dịch ở giữa 2 vạch thì ta ghi số trung bình của 2 vạch đó.

## **2.10. So màu**

Trong thực tế ta thường phải so màu các chất ở 2 hay nhiều ống nghiệm khác nhau. Vì vậy phải chú ý đến một số điểm sau đây:

Các ống nghiệm đem so màu phải có kích thước như nhau, tất cả đều để trên 1 nền phẳng, màu trắng, đủ ánh sáng, người quan sát quay lưng về phía nguồn sáng.

Khi so màu 1 ống với một dãy ống có màu khác nhau không nên lấy từng ống đem so mà so với cả dãy cùng một lúc.

# ĐÁP SỐ BÀI TẬP VÀ ĐÁP ÁN CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

## Bài 1

1.3.  $7,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/lít}$

1.4.  $10^{-10}$

1.5. a.  $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > T$  có тұа; b.  $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 10^{-9} > T$  không тұа

	Đ	S
1.1		
1.2		
1.3		

	Đ	S
1.4		
1.5		
1.6		x

	Đ	S
1.7	x	
1.8	X	
1.9		X

	Đ	S
1.10		x
1.11	x	
1.12		x

## Bài 2

	Đ	S
2.11	x	
2.12		x

	Đ	S
2.13	x	
2.14		x

	Đ	S
2.15		x
2.16		x

	Đ	S
2.17	x	
2.18		x

	Đ	S
2.19		x

## Bài 3

3.1. a. 49g

b. 57g

c. 152

d. 66,6g

3.2.  $C_M = 18,4M$

$C_N = 36,8N$

$P = 1840g/lít$

3.3. 24,01ml

3.4.  $C_M = 0,125M$

$C_N = 0,25N$

3.5.  $T = 0,0039 \text{ g Cl/ml}$

	Đ	S
3.6	x	
3.7		x

	Đ	S
3.8	x	
3.9	x	

	Đ	S
3.10		x
3.11	x	

	Đ	S
3.12	C	
3.13	D	

	Đ	S
3.14	D	
3.15	B	

**Bài 4**

	Đ	S
4.1		x
4.2		x

	Đ	S
4.3	x	
4.4	x	

	Đ	S
4.5		x
4.6		x

	Đ	S
4.7	D	
4.8	A	

**Bài 5**

5.2. 11,88ml

5.3. 28ml

5.4. 1.248 g/lít

5.5. 87,1%

5.6. LT 36% TT 37,67%

5.7. LT 44% TT 36,27%

	Đ	S
5.8A		x
5.8B	x	

	Đ	S
5.9A.	x	
5.9B		x

	Đ	S
5.10		x
5.11	x	

	Đ	S
5.12	x	

**Bài 6**

6.10. 5,288g/lít

6.11.  $C_M = 0,054M$

	Đ	S
6.12	x	
6.13		x

	Đ	S
6.14		x
6.15	x	

	Đ	S
6.16		x
6.17		x

	Đ	S
6.18	x	
6.19		x

	Đ	S
6.20	x	

**Bài 7**

	Đ	S
7.11	x	
7.12		x

	Đ	S
7.13	x	
7.14	x	

	Đ	S
7.15	x	
7.16		x

	Đ	S
7.17	x	
7.18		x

	Đ	S
7.19	x	
7.20		x

**Bài 8****8.5.** 46,53g**8.6.** 10 thể tích dung dịch  $\text{NH}_3$  + 1 thể tích dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ **8.8.** 1,44mE  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$ /lít

	Đ	S
8.9		x
8.10	x	

	Đ	S
8.11		x
8.12	x	

	Đ	S
8.13	x	
8.14		x

	Đ	S
8.15		x
8.16	x	

**Bài 9**

	Đ	S
9.7	x	
9.8		x

	Đ	S
9.9		x
9.10	x	

	Đ	S
9.11	x	
9.12	x	

**Bài 10****10.1.** pH = 2,0 ; 7,0 ; 9,0 ; 1,51 và 7,05**10.2.** pH = 1,0 ; 3,0 ; 12,0 ; 12,6**10.3.** pH = 3,38 ; 2,88 ; 2,68 ; 5,66 ; 2,06 ; 4,67 ; 8,31.**10.4.** pH = 10,62 ; 11,38 ; 8,29.**10.5.** pH = 6,38 ; 8,31 ; 7,68 ; 7,0 ; 5,48.**10.6.** a. 9,96                      b. 7,21

	Đ	S
10.7		x
10.8		x

	Đ	S
10.9	x	
10.10	x	

	Đ	S
10.11		x
10.12	x	

**Bài 11****11.1.** a. 1,24                      b. 24ml**11.2.** 0,2571g**11.3.** a. 1,1                      b. 150ml



11.4. 56ml

11.5.  $K = 0,9878$       $N_{HCl} = 0,09712 \text{ N}$

	Đ	S
11.6	x	
11.7 A	x	
11.7 B	x	

	Đ	S
11.7 C	x	
11.7 D		x
11.8	x	

	Đ	S
11.9		x
11.10		x
11.11 A		x

	Đ	S
11.11 B	x	
11.11 C		x
11.12	x	

	Đ	S
11.13	x	

## Bài 12

	Đ	S
12.7	x	

	Đ	S
12.8	x	

	Đ	S
12.9	x	

## Bài 13

13.1. 0,63 mol/lít

13.2.  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 2$

	Đ	S
13.5	x	

	Đ	S
13.6	x	

	Đ	S
13.7		x

	Đ	S
13.8		x

	Đ	S
11.9	x	

## PHA CHẾ MỘT SỐ DUNG DỊCH CHO PHÂN TÍCH

### 1. DUNG DỊCH TRONG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRUNG HÒA

#### 1.1. Dung dịch chuẩn (dung dịch chuẩn độ, dung dịch làm việc) HCl

Trước hết phải pha dung dịch HCl có nồng độ sấp xỉ 0,1N từ dung dịch HCl đậm đặc đã biết nồng độ phần trăm. Sau đó dùng dung dịch gốc natri tetraborat hay natri carbonat để xác định chính xác nồng độ của dung dịch vừa pha được.

Ví dụ: Cần pha 500ml dung dịch HCl  $\approx$  0,1N từ dung dịch HCl có tỉ trọng  $d = 1,020$  và tương ứng với hàm lượng % của HCl là 4,39.

Khối lượng HCl nguyên chất cần có là:

$$P_1 = V \cdot N \cdot \frac{E}{1000} = 500 \cdot 0,1 \cdot \frac{36,46}{1000} = 1,823 \text{ g}$$

Khối lượng dung dịch HCl 4,39% cần lấy là:

$$P_2 = \frac{1,823 \cdot 100}{4,39} = 41,4 \text{ g}$$

Thể tích dung dịch HCl ( $d = 1,020$ ) cần lấy là:

$$V = \frac{41,4}{1,020} = 40,6 \text{ ml}$$

Như vậy để pha dung dịch này phải lấy 40,6 ml dung dịch HCl 4,39% vào bình định mức 500ml và thêm nước cất đến vạch ngăn.

Nồng độ chuẩn của dung dịch được xác định dựa vào dung dịch gốc bura.

#### 1.2. Dung dịch chuẩn NaOH

Trước hết phải pha dung dịch NaOH có nồng độ sấp xỉ 0,1N từ dung dịch NaOH đã biết nồng độ phần trăm. Sau đó dùng dung dịch gốc natri tetraborat hay natri carbonat để xác định chính xác nồng độ của dung dịch vừa pha được.

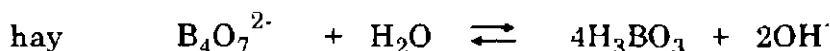
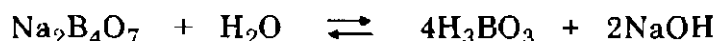
Ví dụ: Cần pha 500ml dung dịch NaOH  $\approx$  0,1N từ dung dịch NaOH có tỉ trọng  $d$  và hàm lượng % của dung dịch NaOH là  $C\%$  thì việc tính toán và cách

pha được tiến hành tương tự như với trường hợp pha dung dịch chuẩn HCl đã nói ở trên.

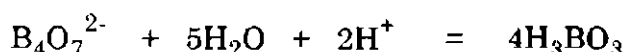
Nồng độ chuẩn của dung dịch được xác định dựa vào dung dịch gốc acid oxalic hay dung dịch HCl chuẩn vừa pha được ở trên.

### 1.3. Dung dịch gốc bura (natri tetra borat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

Bura là một trong những chất gốc để xác định nồng độ chuẩn của dung dịch acid. Trong dung dịch, bura bị thủy phân theo phương trình:



Khi chuẩn bura bằng acid, các ion  $\text{H}^+$  tác dụng với  $\text{OH}^-$  tạo nước do đó phản ứng thủy phân của bura xảy ra đến cùng



Theo phương trình này, đương lượng gam của bura:

$$E = \frac{M}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,69 \text{ g}$$

Ví dụ: Cân pha 500ml dung dịch bura 0.1N thì khối lượng bura phải cân là:

$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,1 \frac{190,69}{1000} = 9,536 \text{ g}$$

Như vậy để pha dung dịch này phải cân chính xác 9,536 g bura (trên kính đồng hồ) rồi cân thận chuyển nó vào một cốc thủy tinh cỡ 200-300ml. Chú ý tráng hết lượng chất còn bám trên kính đồng hồ bằng những lượng nhỏ nước nóng.

Thêm nước nóng đến khoảng 1/3 thể tích của cốc rồi đun nhẹ trên bếp điện đến tan hoàn toàn.

Dung dịch trong cốc, sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng được chuyển vào bình định mức 500ml (dùng phễu thủy tinh). Thành cốc và phễu được tráng vài lần bằng nước cất nguội và cũng được gom vào bình định mức. Thêm nước cất đến vạch ngấn.

### 1.4. Xác định nồng độ chuẩn của dung dịch acid bằng dung dịch gốc $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Tiến hành chuẩn dung dịch gốc bura bằng dung dịch acid HCl. Tại điểm tương đương tạo ra acid boric có  $\text{pH} \approx 5$  vì vậy chất chỉ thị thích hợp là methyl đỏ.

Để dễ dàng nhận biết điểm tương đương, buret chứa dung dịch acid còn trong bình nón lấy một thể tích xác định dung dịch bura và 1-3 giọt chỉ thị.

Khi dung dịch trong bình nón chuyển từ màu vàng sang màu hồng thì kết thúc động tác chuẩn độ. Đọc thể tích HCl đã tiêu tốn. Từ nồng độ dung dịch gốc đã biết tính nồng độ chuẩn của dung dịch HCl.

### 1.5. Xác định nồng độ chuẩn của dung dịch kiềm bằng dung dịch HCl chuẩn

Tiến hành chuẩn dung dịch HCl (đã biết nồng độ) bằng dung dịch NaOH. Tại điểm tương đương dung dịch trong bình nón có pH = 7. Vì vậy có thể chọn chất chỉ thị là phenolphthalein hoặc methyl đỏ.

Để dễ dàng nhận biết điểm tương đương, buret chứa dung dịch NaOH còn trong bình nón lấy một thể tích xác định dung dịch HCl và 1-3 giọt phenolphthalein.

Khi dung dịch trong bình nón chuyển từ không màu sang màu hồng thì kết thúc động tác chuẩn độ. Đọc thể tích NaOH đã tiêu tốn. Từ nồng độ dung dịch HCl đã biết tính nồng độ chuẩn của dung dịch NaOH.

## 2. DUNG DỊCH TRONG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH OXY HOÁ KHỬ

### 2.1. Dung dịch chuẩn Kali permanganat

Tinh thể  $\text{KMnO}_4$  thường chứa tạp chất và không dễ tinh chế để có dạng tinh khiết hóa học. Mặt khác nó lại là chất oxy hoá mạnh, dễ phản ứng với nhiều chất tạo kết tủa  $\text{MnO}_2$ . Vì vậy người ta thường pha dung dịch này có nồng độ gần với nồng độ mong muốn rồi chuẩn nó bằng dung dịch gốc là acid oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch  $\text{KMnO}_4 \approx 0,05\text{N}$  người ta cân trên cân kỹ thuật một lượng  $\text{KMnO}_4$  là:

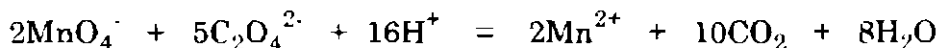
$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,05 \frac{31,6}{1000} = 0,79 \text{ g}$$

Sau đó hoà tan trong 500ml nước cất đã được đun sôi và để nguội. Rót dung dịch vào lọ thủy tinh màu nâu có nút mài. Lắc bình rồi để vào chỗ tối khoảng 7-10 ngày, thời gian đủ để oxy hoá hoàn toàn vết chất hữu cơ, vì sinh trong nước cất và lắng đọng hết  $\text{MnO}_2$ .

Nồng độ chuẩn của dung dịch được xác định dựa vào dung dịch gốc acid oxalic.

## 2.2. Dung dịch gốc acid oxalic

Phản ứng của ion  $\text{MnO}_4^-$  với ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  được biểu diễn bằng phương trình:



Từ đó cho thấy đương lượng gam của  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  là:

$$E = \frac{M}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,03 \text{ g}$$

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch gốc  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1N người ta cân chính xác một lượng  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ :

$$P = V \cdot N \cdot \frac{E}{1000} = 500 \cdot 0,1 \cdot \frac{63,03}{1000} = 3,1515 \text{ g}$$

Chuyển vào bình định mức 500ml hòa tan và pha loãng bằng nước cất đến vạch ngăn.

## 2.3. Xác định nồng độ chuẩn của $\text{KMnO}_4$ bằng dung dịch gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

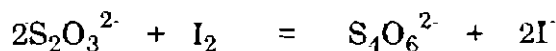
- Buret đựng dung dịch  $\text{KMnO}_4$ .

- Lấy 2 bình nón cỡ 100ml cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  rồi thêm 2ml (lấy bằng ống đong) dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Đun bình đến gần sôi.

- Tiến hành chuẩn độ nóng từng bình bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đến khi dung dịch trong bình nón xuất hiện màu hồng lác không biến mất thì ngừng chuẩn độ. Ghi kết quả của hai lần chuẩn. Xác định  $\bar{V}$  và tính nồng độ chuẩn của dung dịch  $\text{KMnO}_4$ .

## 2.4. Dung dịch chuẩn Natri thiosulfat

Phản ứng của ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  với ion  $\text{I}_2$  được biểu diễn bằng phương trình:



Từ đó cho thấy đương lượng gam của  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  là:

$$E = M = 248,18 \text{ g}$$

Vì dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  có nồng độ không ổn định vì vậy người ta thường pha dung dịch này có nồng độ gần với nồng độ mong muốn rồi chuẩn nó bằng dung dịch gốc là  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch gốc  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0,1\text{N}$  người ta phải cân một lượng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

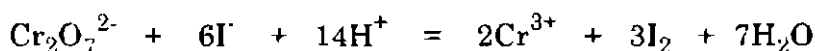
$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,1 \frac{248,18}{1000} = 12,409 \text{ g}$$

Lượng cân được hoà tan và hoàn thành đến thể tích 500ml bằng nước cất đun sôi để nguội có cho thêm một ít soda (0,1g/1 lít dung dịch).

Nồng độ chuẩn của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  được xác định sau 8-10 ngày bằng dung dịch gốc  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Bảo quản dung dịch trong lọ nâu.

## 2.5. Dung dịch Kali dichromat.

Phản ứng của ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  với ion  $\text{I}^-$  được biểu diễn bằng phương trình:



Từ đó cho thấy đương lượng gam của  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  là:

$$E = \frac{M}{6} = \frac{294,19}{6} = 49,03 \text{ g}$$

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch gốc  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05N người ta cân chính xác một lượng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,05 \frac{49,03}{1000} \approx 1,2258 \text{ g}$$

Chuyển vào bình định mức 500ml hoà tan và pha loãng bằng nước cất đến vạch ngăn.

## 2.6. Dung dịch hồ tinh bột

Cân khoảng 2 gam tinh bột vào một cốc thuỷ tinh, khuấy kỹ với một ít nước có cho thêm một chút  $\text{ZnCl}_2$  hay acid salicylic để diệt vi khuẩn. Sau đó rót thêm vào cốc 500ml nước cất vừa đun sôi. Tiếp tục đun sôi khoảng 2-3 phút. Để nguội

Dung dịch thu được phải hoàn toàn trong suốt và nếu được bảo quản trong lọ kín có thể dùng trong một thời gian dài. Thuốc thử còn tốt nếu khi thử với một giọt dung dịch  $\text{I}_2$  0,1N cho màu xanh tươi, còn nếu cho màu tím đỏ thì cần phải pha lại.

## 2.7. Xác định nồng độ chuẩn của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- Lấy 2 bình nón, cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05N, 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N và 2,5ml KI 5%. Lắc nhẹ, đậy nút bình và để yên 10 phút.
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch trong bình chuyển đến màu vàng rơm thì dừng lại. Nhỏ thêm một giọt chỉ thị tinh bột rồi chuẩn tiếp đến hết màu xanh (hết iod) thì dừng. Ghi kết quả ( $V_1$ ).
- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  để tính nồng độ của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

## 2.8. Xác định nồng độ chuẩn của $\text{I}_2$ bằng dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

- Buret đựng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đã biết nồng độ.
- Lấy 2 bình nón cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $\text{I}_2$ .
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch màu vàng trong bình chuyển đến màu vàng rơm thì dừng lại. Nhỏ thêm một giọt chỉ thị tinh bột rồi chuẩn tiếp đến hết màu xanh (hết iod) thì dừng. Ghi kết quả ( $V_1$ ).
- Chuẩn bình còn lại theo cách tương tự. Ghi thể tích  $V_2$  và xác định được  $\bar{V}$  để tính nồng độ của dung dịch  $\text{I}_2$ .

## 3. DUNG DỊCH TRONG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH COMPLEXON

### 3.1. Dung dịch complexon III chuẩn

Trong các phản ứng tạo phức, complexon III có đương lượng gam:

$$E = \frac{M}{2} = \frac{372,25}{2} = 186,125 \text{ g}$$

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch complexon III ~ 0,02N cần phải có:

$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,02 \frac{186,125}{1000} = 1,8613 \text{ g}$$

Cân trên cân kỹ thuật khoảng 1,87g complexon III. Lượng cân được chuyển vào bình định mức 500ml. Hoà tan và thêm nước cất cho đến vạch ngắn. Lắc kỹ, nếu thấy đục thì phải lọc dung dịch.

Nồng độ chính xác của dung dịch được xác định theo dung dịch gốc  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hay  $\text{ZnSO}_4$ .

### 3.2. Xác định nồng độ chuẩn của complexon III bằng dung dịch gốc $\text{ZnSO}_4$ .

- Buret đựng dung dịch Complexon III.

- Lấy 2 bình nón cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch gốc  $\text{ZnSO}_4$ , 2ml dung dịch đệm amoni (pH 8-10) và một ít chỉ thị Eriocrom T đen (chừng 1 hạt đậu xanh). Lắc mạnh cho chỉ thị tan và phản ứng với  $\text{Zn}^{2+}$ .

- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi dung dịch trong bình chuyển từ màu tím hồng sang xanh nước biển thì dừng lại. Ghi kết quả của hai lần chuẩn. Xác định  $\bar{V}$  và tính nồng độ chuẩn của dung dịch complexon III.

## 4. DUNG DỊCH TRONG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KẾT TỦA.

### 4.1. Dung dịch chuẩn bạc nitrat

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch  $\text{AgNO}_3 \approx 0,1\text{N}$  cần phải có:

$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,1 \frac{169,88}{1000} = 8,494 \text{ g}$$

Cân trên cân kỹ thuật 8,5 g  $\text{AgNO}_3$ . Lượng cân được chuyển vào bình định mức 500ml. Hoà tan và thêm nước cất cho đến vạch ngắn.

Nồng độ chính xác của dung dịch bạc nitrat được xác định theo phương pháp Mohr với dung dịch gốc chuẩn  $\text{NaCl}$ .

### 4.2. Dung dịch chuẩn Kali thiocyanat

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch  $\text{KSCN} \approx 0,1\text{N}$  cần phải có:

$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,1 \frac{97,184}{1000} = 4,8592 \text{ g}$$

Cân trên cân kỹ thuật khoảng 4,86 khoảng  $\text{KSCN}$ . Lượng cân được chuyển vào bình định mức 500ml. Hoà tan và thêm nước cất cho đến vạch ngắn.

Nồng độ chính xác của dung dịch Kali thiocyanat được xác định theo phương pháp Folhard với dung dịch chuẩn  $\text{AgNO}_3$  pha được ở trên.

### 4.3. Dung dịch gốc Natri clorid

Ví dụ: Để pha 500ml dung dịch  $\text{NaCl} 0,1\text{N}$  cần phải có:



$$P = V.N \frac{E}{1000} = 500. 0,1 \frac{58,45}{1000} = 2,925g$$

Cân chính xác 2,925g NaCl. Lượng cân được chuyển vào bình định mức 500ml. Hoà tan và thêm nước cất cho đến vạch ngấn.

#### 4.4. Xác định nồng độ chuẩn của $AgNO_3$ bằng dung dịch gốc NaCl

- Buret đựng dung dịch  $AgNO_3$ .
- Lấy 2 bình nón, cho vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch gốc NaCl và 2 giọt chỉ thị  $K_2CrO_4$ .
- Tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi thấy kết tủa trắng chuyển thành màu đỏ gạch (kết tủa trắng lẫn với kết tủa mà đỏ gạch) thì dừng lại . Ghi kết quả của hai lần chuẩn. Xác định  $\bar{V}$  và tính nồng độ chuẩn của dung dịch  $AgNO_3$ .

#### 4.5. Xác định nồng độ chuẩn của KSCN bằng dung dịch $AgNO_3$ chuẩn

- Buret đựng dung dịch KSCN.
- Lấy 2 bình nón, lấy vào mỗi bình chính xác 5ml dung dịch  $AgNO_3$  đã biết nồng độ chuẩn và 2 giọt chỉ thị phen sất (III) amoni sulfat.
- Lắc đều rồi tiến hành chuẩn độ từng bình cho đến khi thấy kết tủa xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn. Ghi kết quả của hai lần chuẩn. Xác định  $\bar{V}$  và tính nồng độ chuẩn của dung dịch KSCN.

### 5. DUNG DỊCH TRONG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO MÀU

#### Thuốc thử Biure

- Cân 0,75 g  $CuSO_4.5H_2O$ , 3,00 g Kali Natri tartate. Cho vào một ống dung có thể tích 500ml.
  - Thêm 250ml nước cất và hòa tan các chất trên.
  - Thêm 150ml NaOH 10% (w/v)
  - Hoàn thành dung dịch trên thành 500ml
- Dung dịch Biure vừa pha xong có màu xanh thẫm

# MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG THƯỜNG DÙNG

**Bảng 1.** Hằng số điện li ( $K_a$ ) và  $pK_a$  của một số acid yếu

Tên acid	Công thức phân tử	$K_a$	$pK_a$
A. Phosphoric	$H_3PO_4$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,2 \cdot 10^{-12}$	12,66
A. Nitơ	$HNO_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
A. formic	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,76
A. Acetic	$CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
A. Carbonic	$H_2CO_3$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,26
A. Cyanhydric	$HCN$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31

**Bảng 2.** Hằng số điện li ( $K_b$ ) và  $pK_b$  của một số base yếu

Tên Bazơ	Công thức hoá học	$K_b$	$pK_b$
Ethylamin	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Methylamin	$CH_3NH_2$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Amoniac	$NH_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42

**Bảng 3.** Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn ( $298^{\circ}K$ ,  $pH=0$ ) của một số cặp

cặp oxi hoá-khử	phản ứng	$\epsilon^0$ (V)
$K^+/K$	$K^+ + e = K$	-2,92
$Ca^{2+}/Ca$	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87
$Na^+/Na$	$Na^+ + e = Na$	-2,71
$Mg^{2+}/Mg$	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,36
$Al^{3+}/Al$	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,85
$SO_4^{2-}/SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + \text{e} = \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{O}_2/2\text{O}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+0,80
$2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{O}_2/2\text{O}^{2-}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	+2,86

**Bảng 4.** Tích số tan của một số chất điện li ở 25 °C

Chất điện li	Tích số tan (T)	Chất điện li	Tích số tan (T)
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7,7 \cdot 10^{-5}$
PbI <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^{-9}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^{-33}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,6 \cdot 10^{-20}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
MgCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-16}$

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tinh Dung. *Hoá học phân tích*. Phần II (1998). Các phản ứng ion trong dung dịch nước. Phần III (2001). Các phương pháp định lượng hoá học. Nhà xuất bản Giáo dục.
2. Trần Tử An, Trần Tích. (2007). *Hóa phân tích (Tập 1)*. Nhà xuất bản Y học.
3. Lê Thành Phước, Trần Tích (2007). *Hóa Phân tích - Lý thuyết và thực hành*. Nhà xuất bản Y học.
4. Phan An, Nguyễn Sĩ Đắc, Lê Hữu Trí (2009). *Hóa học đại cương*. Nhà xuất bản Giáo dục.
5. Alexeyev .V (1979). *Quantitative Analysis* - Moscow. "Mir".
6. Ushacova N, Nikolajevna E, Morosanova S. *Posbje po Analyticheskoi Khimii* (1978) - Iz. Moskovskovo Yniversiteta
7. Tsitovich. I.K (1977). *Kurs analiticheskoi khimii*- Maxcova. Viskaiya Skola.
8. Akhmetov.N. S (1975). *Neorganicheskaya Khimiya*. Maxcova. Viskaiya Skola.
9. Gilbert TR; Kirss RV; Davies G (2004). *Chemistry: The Science in Context*. Norton.
10. Steven. S Zumdahl (2002). *Chemistry*. Houghton Mifflin
11. Chang R. (2002). *Chemistry*. 7<sup>th</sup> Ed . McGraw-Hill
12. Williams.R, Williams.B (1973, 1977). *Basic Physical Chemistry for the life sciences*. Macmillan Publishing Co., Inc.

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

## HÓA PHÂN TÍCH

(Sách đào tạo cử nhân kỹ thuật xét nghiệm y học)

*Chịu trách nhiệm xuất bản*

HOÀNG TRỌNG QUANG

*Biên tập:*

NGUYỄN NGỌC HÀ

*Sửa bản in:*

NGUYỄN NGỌC HÀ

*Trình bày bìa:*

CHU HÙNG

*Kt vi tính:*

NGUYỄN NGỌC HÀ

---

In 1000 cuốn, khổ 19x27 tại Xưởng in Công ty TNHH một thành viên Nhà xuất bản Y học.  
Giấy phép xuất bản số: 38 - 2011/CXB/250 - 191/YH  
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2011.

**NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC**

Địa chỉ: 352 Đội Cấn - Ba Đình - Hà Nội

Tel: 04.7.625922 - 7.625934 - Fax: 04.7625923

Website: [nxb.yhac.vn](http://nxb.yhac.vn)



Chi nhánh: 699

Điện th

P. Hồ Chí Minh

230562

**GIÁ: 41.000Đ**

