

- Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp acid cần xác định nồng độ vào bình tam giác 250 ml, thêm 2 giọt chỉ thị có  $pT = 10,2$ . Từ buret cho xuống luôn  $V_I$  ml dung dịch NaOH, sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH đến khi dung dịch chuyển màu từ vàng sang tím. Ghi thể tích  $V_{II}$  (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

**6. Phân tích mẫu : Xác định hàm lượng phần trăm của  $Na_2CO_3$  trong mẫu phòng thí nghiệm ( theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm )**

## II. Câu hỏi:

1. Trình bày cách pha 1lít dung dịch  $Na_2B_4O_7$  0,1N từ tinh thể borat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ).
2. Giải thích cơ sở chọn các chất chỉ thị trong các bài thí nghiệm.
3. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch trong các bài thí nghiệm.
4. Xác định hàm lượng phần trăm của  $Na_2CO_3$  trong mẫu phòng thí nghiệm

## Bài 4. PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ PHÉP ĐO PERMANGANAT

### I. Tóm tắt lý thuyết:

Phương pháp chuẩn độ oxy hóa - khử là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng trao đổi electron để xác định các chất ở dạng oxy hóa hoặc dạng khử. Để xác định một chất oxy hóa người ta dùng dung dịch chuẩn là dung dịch chất khử có nồng độ chính xác và ngược lại để xác định một chất khử người ta dùng dung dịch chuẩn là dung dịch chất oxy hóa.

- Dung dịch chuẩn oxy hóa:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ...

- Dung dịch chuẩn khử:  $\text{TiCl}_3$ , Muối Mohr...

Để xác định một chất nào đó, người ta thường đưa chúng về dạng oxy hóa hay khử thích hợp.

#### 1. Chất chỉ thị oxy hóa - khử:

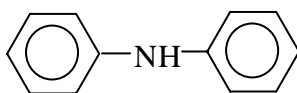
Trong phương pháp oxy hóa - khử có trường hợp không cần sử dụng chất chỉ thị mà vẫn nhận ra điểm cuối. Ví dụ khi chuẩn các chất khử bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$ , một giọt dung dịch  $\text{KMnO}_4$  dư sẽ làm cho dung dịch có màu hồng đỏ là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ.

Còn trong đa số trường hợp phải dùng chất chỉ thị.

Chất chỉ thị oxy hóa - khử là những chất mà dạng oxy hóa và dạng khử có màu khác nhau. Màu sắc của chất chỉ thị biến đổi phụ thuộc vào thế oxy hóa của dung dịch.

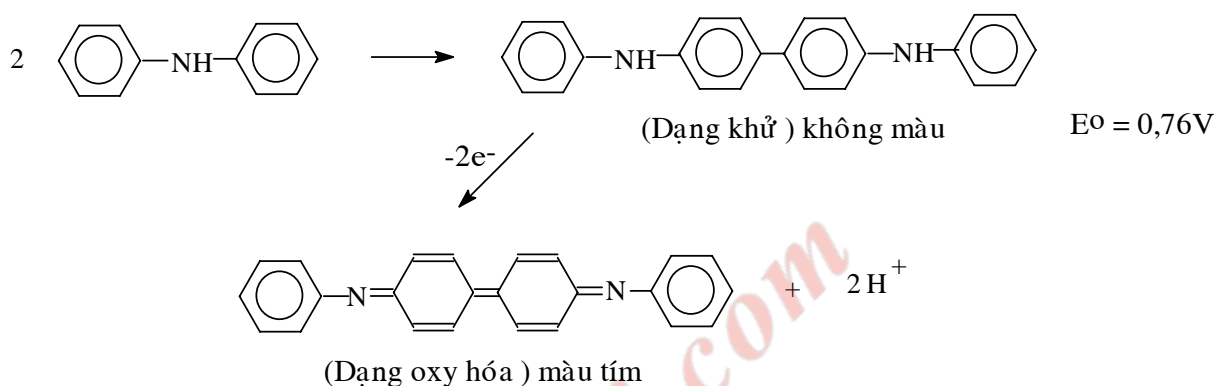
Một số chất chỉ thị quan trọng :

##### a. Diphenylamin:



Là một baz hữu cơ không tan trong nước, tan trong acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc.

Trong dung dịch, dưới tác dụng của chất oxy hóa mạnh (như  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) Diphenylamin bị oxy hóa bất thuận nghịch thành Diphenylbenzidin.

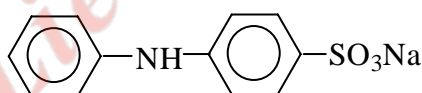


Khoảng thế chuyển màu :  $0,76 \pm 0,059/2$

Khi  $E < 0,73$  thì dung dịch không màu

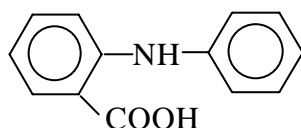
Khi  $E > 0,79$  thì dung dịch có màu tím .

b. Diphenylamin Sulfonat:



Dễ hòa tan trong nước .Cơ chế đổi màu như Diphenylamin  $E^{\circ} = 0,85 V$ . Dạng khử không màu, dạng oxy hóa có màu tím hồng có thể dùng làm chỉ thị để chuẩn độ các chất oxy hóa bằng  $FeSO_4$

c. Acid N-PhenylAnthranilic:



$E^{\circ} = 1,08 V$  ở pH = 0

Cơ chế đổi màu giống các chỉ thị trên, dạng khử không màu, dạng oxy hóa có màu hồng tím.

## 2. Một số phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử hay sử dụng:

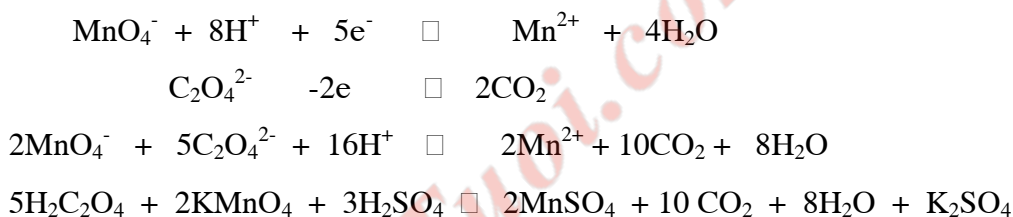
a. Phương pháp Permanganat:

Dựa trên phản ứng oxy hóa bằng dung dịch  $KMnO_4$ . Phản ứng này có thể thực hiện trong môi trường acid, kiềm hoặc trung tính. Nhưng trong thực tế khi tiến hành chuẩn độ bằng phương pháp permanganat người ta thường tiến hành trong môi trường acid vì :

\* Trong môi trường acid, ion  $Mn^{2+}$  không có màu nên dễ nhận ra điểm tương đương.

\* Khả năng oxy hóa của  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường acid mạnh hơn nhiều so với trong môi trường kiềm

Muốn xác định các chất khử bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thì phải biết chính xác nồng độ của  $\text{KMnO}_4$ , nhưng  $\text{KMnO}_4$  không phải là chất gốc (vì nó chứa nhiều tạp chất, dung dịch lại dễ bị phân hủy...) nên không thể chuẩn bị dung dịch  $\text{KMnO}_4$  chuẩn theo lượng cân. Mà sau khi pha xong phải dùng một dung dịch chuẩn khác để chuẩn lại. Người ta hay dùng dung dịch acid Oxalic ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) có nồng độ xác định để chuẩn lại dung dịch  $\text{KMnO}_4$  (trong môi trường acid)



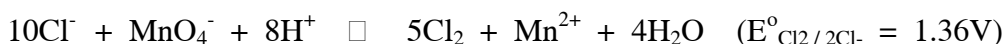
$$\text{Lúc này } D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/2 M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} ; D_{\text{KMnO}_4} = 1/5 M_{\text{KMnO}_4}$$

Vì  $\text{KMnO}_4$  thường có lẫn  $\text{MnO}_2$  vì vậy để dung dịch  $\text{KMnO}_4$  được bền, sau khi pha xong cần phải loại bỏ  $\text{MnO}_2$  bằng cách lọc, phải lọc bằng phễu lọc thủy tinh không dùng giấy lọc vì  $\text{KMnO}_4$  có thể oxy hóa được giấy. Sau đó bảo quản dung dịch  $\text{KMnO}_4$  trong những lọ thủy tinh màu tối và cất giữ ở những chỗ tối vì ánh sáng sẽ làm quá trình phân hủy  $\text{KMnO}_4$  xảy ra mau:



Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong thực tế vì  $\text{KMnO}_4$  là chất oxy hóa mạnh nên có thể giúp xác định được nhiều chất khử, và lại quá trình chuẩn độ không cần chỉ thị để xác định điểm cuối vì bản thân  $\text{KMnO}_4$  có màu chỉ cần 1 giọt dư là đủ làm cho dung dịch có màu hồng giúp nhận điểm tương đương.

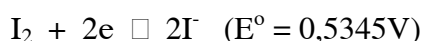
Môi trường acid được tạo ra bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , không dùng  $\text{HCl}$  vì ion  $\text{Cl}^-$  sẽ gây ra phản ứng cảm ứng



Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng, nếu thêm vào dung dịch chuẩn độ một lượng  $\text{Mn}^{2+}$  thì phản ứng cảm ứng sẽ không xảy ra nên người ta hay dùng hỗn hợp bảo vệ Zymmerman (hỗn hợp gồm:  $\text{MnSO}_4$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

#### b. Phương pháp Iod:

Cơ sở của phương pháp phân tích thể tích bằng phương pháp Iốt là quá trình oxy hóa - khử, biến  $\text{I}_2$  thành  $\text{I}^-$  và ngược lại biến  $\text{I}^-$  thành  $\text{I}_2$ :



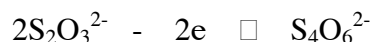
\* Một số chất khử có  $E^\circ < 0,5345 \text{ V}$  thì có thể bị oxy hóa bởi  $\text{I}_2$

\* Một số chất oxy hóa có  $E^\circ > 0,5345 \text{ V}$  thì có thể bị khử bởi  $\text{I}^-$

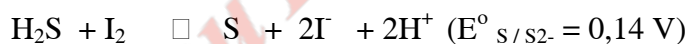
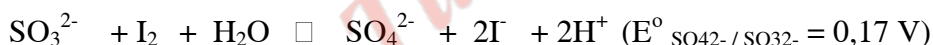
Người ta dùng cả hai tính chất oxy hóa và khử của cặp  $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$  trong phân tích thể tích

**i- Định lượng chất khử :**

Ví dụ :  $I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_2O_6 + 2NaI$  ( $E^0 = 0,08 \text{ V}$ )



Khi chuẩn dung dịch  $Na_2S_2O_3$  bằng  $I_2$  màu nâu sẫm của dung dịch  $I_2$  sẽ biến mất ngay khi toàn bộ  $Na_2S_2O_3$  đã được oxy hóa hết và một giọt dư  $I_2$  làm dung dịch có màu vàng, cho nên có thể chuẩn độ mà không cần dùng chỉ thị. Nhưng vì màu vàng nhạt của  $I_2$  rất khó nhận biết điểm cuối nên người ta hay dùng hồ tinh bột làm chỉ thị. Hồ tinh bột có thể tạo với  $I_2$  một chất hấp phụ  $I_2$  thành màu xanh đậm khi dư  $I_2$  hoặc biến mất màu khi hết lượng  $I_2$  tự do, điều này giúp nhận ra điểm tương đương dễ và chính xác hơn. Chỉ lưu ý là không nên cho chỉ thị hồ tinh bột khi trong dung dịch còn nhiều  $I_2$ . Ngoài ra còn có thể dùng phương pháp iod để xác định một số chất khử khác như :



**ii- Định lượng chất oxy hóa :**

Người ta phải dùng phương pháp gián tiếp như sau :

Cho một thể tích chính xác dung dịch chất oxy hóa cần xác định như  $K_2Cr_2O_7$  vào hỗn hợp dung dịch KI dư trong môi trường acid. Để yên 5 phút cho phản ứng trên xảy ra hoàn toàn, rồi dùng dung dịch  $Na_2S_2O_3$  đã biết nồng độ chính xác để chuẩn lượng  $I_2$  được giải phóng ra



Phải dùng KI dư để phản ứng xảy ra hoàn toàn và  $I_2$  sinh ra sẽ tạo với  $I^-$  dư một phức tan  $I_3^-$ .

Tương tự người ta có thể xác định :



**Lưu ý :**

-  $E^0_{I_2/2I^-}$  không đủ lớn nên những phản ứng trong phép chuẩn độ khó có thể xảy ra hoàn toàn, muốn nó xảy ra hoàn toàn ta phải tạo những điều kiện thích hợp

-  $I_2$  là chất dễ bay hơi nên phải chuẩn độ nguội và khi nhiệt độ tăng thì độ nhay của hồ tinh bột sẽ giảm đi.

- Không tiến hành trong môi trường kiềm vì  $I_2$  kết hợp với kiềm

-  $I_2$  ít tan trong nước nên phải dùng KI dư để tạo  $I_3^-$ , nên thực chất chuẩn  $I_2$  bằng  $Na_2S_2O_3$  chính là chuẩn  $I_3^-$  bằng  $Na_2S_2O_3$