

BỘ Y TẾ

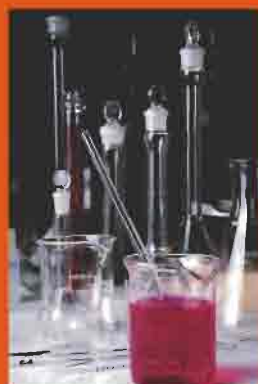
HÓA PHÂN TÍCH

LÝ THUYẾT VÀ THỰC HÀNH

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ TRUNG HỌC

Chủ biên:

PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC - CN. TRẦN TÍCH



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ

HÓA PHÂN TÍCH

LÝ THUYẾT VÀ THỰC HÀNH

SÁCH ĐÀO TẠO TRUNG HỌC DƯỢC

Chủ biên:

PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC - CN. TRẦN TÍCH

Mã số: T.60.Y.3

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC
HÀ NỘI - 2007

CHỈ ĐẠO BIÊN SOẠN:

Vụ Khoa học và Đào tạo, Bộ Y tế

CHỦ BIÊN:

PGS. TSKH. Lê Thành Phước

CN. Trần Tích

BIÊN SOẠN:

PGS. TSKH Lê Thành Phước

CN. Trần Tích

ThS. Nguyễn Nhị Hà

TS. Nguyễn Thị Kiều Anh

THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO:

TS. Nguyễn Mạnh Pha

ThS. Phí Văn Thâm

© 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 Y tế đã ban hành chương trình khung và chương trình giáo dục nghề nghiệp cho việc đào tạo trung cấp ngành Y tế. 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 chuẩn trong công tác đào tạo nhân lực y tế.

Sách *Hóa phân tích (Lý thuyết và thực hành)* được biên soạn dựa trên chương trình giáo dục nghề nghiệp của Bộ Y tế biên soạn trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được các nhà giáo lâu năm và tâm huyết với công tác đào tạo biên soạn theo phương châm: Kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học; cập nhật các tiến bộ khoa học, kỹ thuật hiện đại và thực tiễn Việt Nam. Sách được cấu trúc gồm 4 phần bám sát chương trình giáo dục với những nội dung cơ bản nhất về phân tích định tính và định lượng giúp học sinh sau khi học có được những kiến thức cơ bản, kỹ năng thực hành phân tích định tính và định lượng để áp dụng trong thực tế pha chế các dung dịch chuẩn, thực hiện các phép chuẩn độ thể tích, định lượng theo phương pháp khối lượng thường gặp và tính được kết quả của phép phân tích. Đồng thời qua đó rèn luyện được tác phong làm việc khoa học, thận trọng, chính xác, trung thực trong hoạt động nghề nghiệp khi ra trường. Sách là tiền đề để các giáo viên và học sinh các trường có thể áp dụng phương pháp dạy học tích cực.

Sách *Hóa phân tích (Lý thuyết và thực hành)* đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy - học của Bộ Y tế thẩm định vào năm 2006. Bộ Y tế ban hành làm tài liệu dạy - học chính thức của ngành Y tế. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn PGS.TSKH. Lê Thành Phước, CN. Trần Tích, ThS. Nguyễn Nhị Hà và TS. Nguyễn Thị Kiều Anh của Trường Đại học Dược Hà Nội đã dành nhiều công sức hoàn thành cuốn sách này, cảm ơn PGS.TS. Trần Tử An và ông Nguyễn Văn Thơ đã đọc, phản biện để cuốn sách được hoàn chỉnh kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực Y tế.

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

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ Y TẾ

MỤC LỤC

<i>Lời giới thiệu</i>	3
PHẦN I. LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH	15
Bài 1: Một số định luật và khái niệm cơ bản trong Hóa phân tích	17
1. Các định luật	17
1.1. Định luật bảo toàn khối lượng	17
1.2. Định luật thành phần không đổi	18
1.3. Định luật đương lượng	18
2. Những khái niệm cơ bản	22
2.1. Nồng độ dung dịch. Các cách biểu thị nồng độ	22
2.2. Sự điện ly của nước. Thang pH	25
2.3. Điều kiện kết tủa và hòa tan. Tích số tan	28
2.4. Phản ứng oxy hóa khử	30
2.5. Phức chất	33
Bài tập (Bài 1)	35
Bài 2: Đại cương về Phân tích định tính các ion trong dung dịch	40
1. Các phương pháp phân tích định tính	40
1.1. Phương pháp hóa học	40
1.2. Phương pháp vật lý - hóa lý	40
1.3. Phân tích ướt và phân tích khô	41
1.4. Phân tích riêng biệt và phân tích hệ thống	41
2. Các phản ứng dùng trong phân tích định tính	42
2.1. Các loại phản ứng	42
2.2. Độ nhạy và tính đặc hiệu của phản ứng	43
2.3. Thuốc thử trong các phản ứng định tính	44
3. Phân tích định tính cation theo phương pháp acid-base	44
4. Phân tích định tính anion	47

5. Những kỹ thuật cơ bản trong thực hành hóa phân tích định tính	48
5.1. Rửa dụng cụ	48
5.2. Cách đun nóng	49
5.3. Lọc	50
5.4. Ly tâm	51
5.5. Rửa kết tủa	51
5.6. Thực hiện phản ứng	52
Bài tập (Bài 2)	54
Bài 3: Cation nhóm I: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	56
1. Tính chất chung	56
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của các cation nhóm I	56
3. Sơ đồ phân tích	61
Bài tập (Bài 3)	61
Bài 4: Cation nhóm II: Ca^{2+}, Ba^{2+}	63
1. Tính chất chung	63
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của cation nhóm II	63
3. Sơ đồ phân tích	65
Bài tập (Bài 4)	65(69)
Bài 5: Cation nhóm III: Al^{3+}, Zn^{2+}	66
1. Tính chất chung	66
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của cation nhóm III	66
3. Sơ đồ phân tích	69
Bài tập (Bài 5)	70
Bài 6: Cation nhóm IV: Fe^{3+}, Fe^{2+}, Bi^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}	71
1. Tính chất chung	71
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của cation nhóm IV	71
3. Sơ đồ phân tích	75
Bài tập (Bài 6)	75

Bài 7: Cation nhóm V: Cu^{2+}, Hg^{2+}	77
1. Tính chất chung	77
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của cation nhóm V	77
3. Sơ đồ phân tích	79 (82)
Bài tập (Bài 7)	79
Bài 8: Cation nhóm VI: Cu^{2+}, Hg^{2+}	80
1. Tính chất chung	80
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của cation nhóm VI	80
3. Sơ đồ phân tích	82
Bài tập (Bài 8)	82
Bài 9: Anion nhóm I: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	83
1. Tính chất chung	83
2. Các phản ứng phân tích đặc trưng của anion nhóm I	83
3. Sơ đồ phân tích	86
Bài tập (Bài 9)	87
Bài 10: Anion nhóm II: CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	88
1. Đường lối phân tích nhóm II	88
2. Các phản ứng đặc trưng của anion nhóm II	88
3. Sơ đồ phân tích	92
Bài tập (Bài 10)	93
Bài 11: Phân tích hỗn hợp cation và anion trong dung dịch	94
1. Nhận xét và thử sơ bộ	94
1.1. Nhận xét nhờ giác quan	94
1.2. Thử pH của dung dịch	95
1.3. Thử tính bay hơi của chất tan	96
1.4. Thử màu ngọn lửa	96
1.5. Thử một số phản ứng	96
2. Phân tích anion	97
3. Phân tích cation	97
4. Nhận xét kết quả	98

PHẦN II. THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH	99
Nội quy phòng thí nghiệm hóa phân tích định tính	101
Quy tắc an toàn phòng thí nghiệm	102
Vài quy định về sử dụng hóa chất	104
Bài 1: Dụng cụ và kỹ thuật thực nghiệm cơ bản trong Hóa phân tích định tính	105
Bài 2: Định tính cation nhóm I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	108
Bài 3: Định tính cation nhóm II: Ba^{2+} , Ca^{2+} và nhóm III: Al^{3+} , Zn^{2+}	110
Bài 4: Định tính cation nhóm IV: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}	113
Bài 5: Định tính cation nhóm V: Cu^{2+} , Hg^{2+} và nhóm VI: Na^+ , K^+ , NH_4^+	115
Bài 6: Phân tích tổng hợp các nhóm cation theo phương pháp acid - base	118
Bài 7: Định tính anion nhóm I: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	120
Bài 8: Định tính anion nhóm II: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	123
Bài 9: Phân tích hỗn hợp cation và anion trong dung dịch	127
PHẦN III. LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG	129
Bài 1. Đại cương về hóa phân tích định lượng	131
1. Đối tượng của phân tích định lượng	131
2. Phân loại các phương pháp phân tích định lượng	131
2.1. Các phương pháp hóa học	131
2.2. Các phương pháp vật lý và hóa lý	132
3. Nguyên tắc chung của các phương pháp hóa học dùng trong định lượng	133
4. Sai số trong phân tích định lượng hóa học	134
4.1. Một số khái niệm	134
4.2. Các loại sai số	134
4.3. Cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc về chữ số có nghĩa	136
Bài tập (Bài 1)	136

Bài 2. Phương pháp phân tích khối lượng	137
1. Nội dung và phân loại	137
1.1. Phương pháp kết tủa	137
1.2 Phương pháp bay hơi	138
2. Những động tác cơ bản của phương pháp phân tích khối lượng	139
2.1. Hòa tan	139
2.2. Kết tủa	139
2.3. Lọc tủa	140
2.4. Rửa tủa	140
2.5. Sấy và nung	141
2.6. Cân	141
3. Cách tính kết quả trong phân tích khối lượng	141
3.1. Trong phương pháp kết tủa	141
3.2. Trong phương pháp bay hơi	143
4. Cân phân tích	143
4.1. Cân cơ học	143
4.2. Cân điện tử	143
5. Một vài thí dụ áp dụng định lượng bằng phương pháp khối lượng	144
5.1. Định lượng Clorid	144
5.2. Định lượng Na_2SO_4	145
Bài tập (Bài 2)	146
Bài 3. Phương pháp định lượng thể tích	147
1. Nội dung của phương pháp phân tích thể tích	147
2. Yêu cầu đối với một phản ứng dùng trong phân tích thể tích	148
3. Phân loại các phương pháp thể tích	148
3.1. Phương pháp acid-base	148
3.2. Phương pháp oxy hóa khử	148
3.3. Phương pháp kết tủa	149
3.4. Phương pháp tạo phức	149
4. Các kỹ thuật chuẩn độ	149

4.1. Định lượng trực tiếp	149
4.2. Định lượng ngược	149
4.3. Định lượng thế	149
5. Cách sử dụng một số dụng cụ dùng trong phương pháp thể tích	150
5.1. Sử dụng buret	150
5.2. Sử dụng pipet	151
5.3. Sử dụng bình định mức	152
6. Hiệu chỉnh dung tích các dụng cụ đo thể tích chính xác	153
6.1. Nguyên tắc	153
6.2. Hiệu chỉnh dung tích bình định mức	153
6.3. Hiệu chỉnh dung tích của pipet	155
6.4. Hiệu chỉnh dung tích của buret	155
7. Cách tính kết quả trong phương pháp thể tích	156
7.1. Quy tắc chung	156
7.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử	156
7.3. Tính kết quả theo độ chuẩn của thuốc thử	157
7.4. Một số thí dụ	158
Bài tập (Bài 3)	159
Bài 4. Pha các dung dịch chuẩn độ	161
1. Khái niệm về dung dịch chuẩn	161
2. Các cách pha dung dịch chuẩn	161
2.1. Pha chế từ chất chuẩn gốc	161
2.2. Pha chế từ chất không phải là chất gốc	163
2.3. Pha từ ống chuẩn	164
2.4. Cách điều chỉnh nồng độ dung dịch	164
3. Pha một số dung dịch chuẩn	165
3.1. Pha dung dịch chuẩn HCl 0,1N từ HCl đặc	165
3.2. Pha dung dịch chuẩn KMnO_4 0,1N	166
3.3. Pha dung dịch chuẩn I_2 0,1N từ I_2 tinh khiết thăng hoa	167
3.4. Pha dung dịch complexon III 0,1M từ complexon II tinh khiết	167

3.5. Pha dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N từ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	168
Bài tập (Bài 4)	169
Bài 5. Định lượng bằng phương pháp acid - base	170
1. Một số khái niệm cơ bản	170
1.1. Định nghĩa acid, base theo Bronsted	170
1.2. Nước và pH	171
1.3. Cường độ của acid và base	171
1.4. Đa acid, đa base	171
1.5. Công thức tính $[\text{H}^+]$ và pH của một số dung dịch	172
2. Định lượng bằng phương pháp acid-base	174
2.1. Nguyên tắc	174
2.2. Chất chỉ thị trong phương pháp acid-base	175
2.3. Một số trường hợp định lượng acid-base	178
2.4. Một số ứng dụng định lượng bằng phương pháp acid-base	182
Bài tập (Bài 5)	186
Bài 6. Định lượng bằng phương pháp kết tủa - Định lượng bằng phương pháp tạo phức	188
1. Chuẩn độ kết tủa	188
1.1. Một số khái niệm cơ bản	188
1.2. Phương pháp chuẩn độ kết tủa	190
2. Chuẩn độ tạo phức	196
2.1. Một số khái niệm cơ bản	196
2.2. Định lượng bằng phương pháp tạo phức	198
Bài tập (Bài 6)	208
Bài 7. Định lượng bằng phương pháp oxy hóa khử	210
1. Một số khái niệm cơ bản	210
1.1. Định nghĩa	210
1.2. Cường độ của chất oxy hóa và chất khử	210
1.3. Cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử	211

2. Định lượng bằng phương pháp oxy hóa khử	212
2.1. Nguyên tắc	212
2.2. Chất chỉ thị trong phương pháp định lượng oxy hóa khử	213
2.3. Phân loại các phương pháp oxy hóa khử	214
2.4. Một số ứng dụng định lượng	217
Bài tập (Bài 7)	221
PHẦN IV. THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG	223
Bài 1. Cân phân tích	225
Bài tập (Bài 1)	228
Bài 2. Xác định độ ẩm của natri clorid và định lượng natri sulfat	229
Bài tập (Bài 2)	233
Bài 3. Thực hành sử dụng các dụng cụ phân tích định lượng - định lượng acid acetic	234
Bài tập (Bài 3)	239
Bài 4. Pha và xác định nồng độ dung dịch acid hydrochloric 0,1 N	240
Bài tập (Bài 4)	244
Bài 5. Pha và xác định nồng độ dung dịch natri hydroxyd 0,1 N	245
Bài tập (Bài 5)	248
Bài 6. Định lượng natri hydrocarbonat	250
Bài tập (Bài 6)	252
Bài 7. Định lượng natri clorid bằng phương pháp Mohr	253
Bài tập (Bài 7)	256
Bài 8. Định lượng natri clorid bằng phương pháp Fonhard	257
Bài tập (Bài 8)	260
Bài 9. Pha và xác định nồng độ dung dịch kali permanganat 0,1 N	261
Bài tập (Bài 9)	264
Bài 10. Định lượng dung dịch nước oxy già 3%	265
Bài tập (Bài 10)	268
Bài 11. Pha và xác định nồng độ dung dịch natri thiosulfat 0,1 N	269
Bài tập (Bài 11)	272

Bài 12. Định lượng dung dịch glucose 5 %	273
Bài tập (Bài 12)	276
Bài 13. Pha và xác định nồng độ dung dịch EDTA 0,05 M	277
Bài tập (Bài 13)	280
PHẦN PHỤ LỤC	281
Phụ lục 1. Dụng cụ thông thường bằng sứ, thủy tinh và một số máy thông dụng dùng trong Hóa phân tích	281
Phụ lục 2. Danh pháp chất vô cơ theo Dược điển Việt Nam	289
Phụ lục 3. Bảng nguyên tử lượng các nguyên tố	298
Phụ lục 4. Hằng số điện ly của các acid và base	301
Phụ lục 5. Thế oxy hóa khử chuẩn (E°)	302
Phụ lục 6. Tích số tan của một số chất ít tan	305
Phụ lục 7. Hằng số tạo phức	307
Giải đáp bài tập	309
Phần I. Lý thuyết phân tích định tính	309
Phần III. Lý thuyết phân tích định lượng	312
Phần IV. Thực hành phân tích định lượng	313
Tài liệu tham khảo	314

PHẦN 1

LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Bài 1

MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT VÀ KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HÓA PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

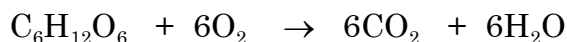
1. Giải thích được nội dung và ý nghĩa của ba định luật: Định luật bảo toàn khối lượng, Định luật thành phần không đổi và Định luật đương lượng.
2. Trình bày được các định nghĩa về ba loại nồng độ dung dịch: nồng độ phần trăm, nồng độ mol/L, nồng độ đương lượng và cách vận dụng để giải các bài toán chuyển đổi giữa các loại nồng độ ấy.
3. Trình bày được khái niệm pH và sự hình thành thang pH; khái niệm chỉ thị màu và cách xác định pH bằng chỉ thị màu.
4. Nêu được điều kiện kết tủa-hòa tan một chất dựa trên khái niệm tích số tan.
5. Chỉ ra và đọc tên được các thành phần của phức chất. Giải thích được ý nghĩa của hằng số không bền hoặc hằng số tạo phức nấc và tổng cộng.

1. CÁC ĐỊNH LUẬT

1.1. Định luật bảo toàn khối lượng

“Khối lượng tổng cộng của các chất không đổi trong một phản ứng hóa học”.

Số lượng các chất và tính chất của chúng có thể thay đổi, nhưng khối lượng của các chất thì giữ nguyên không đổi trước và sau phản ứng. Ngay cả những biến đổi sinh học phức tạp trong cơ thể có liên quan đến nhiều phản ứng thì khối lượng vẫn được bảo toàn:



180g glucose + 192g khí oxy $\rightarrow$ 264g carbon dioxyd + 108g nước

(372g nguyên liệu trước phản ứng $\rightarrow$ 372g chất sau biến đổi)

* Nhờ định luật bảo toàn khối lượng mà chúng ta có thể cân bằng các phương trình hóa học và tính được khối lượng của các chất tham gia phản ứng và các chất sản phẩm theo tương quan tỷ lệ thuận khi dựa vào phương trình phản ứng đã cân bằng.

1.2. Định luật thành phần không đổi

“Một hợp chất dù được điều chế bằng cách nào thì vẫn bao gồm cùng một loại các nguyên tố và cùng tỷ số khối lượng của các nguyên tố trong hợp chất”.

ác kết quả sau đây thu được về thành phần khối lượng của các nguyên tố trong 20,0 g calci carbonat:

Phân tích theo khối lượng	Số phần khối lượng	Phần trăm khối lượng
8,0g calci	0,40 calci	40%
2,4g carbon	0,12 carbon	12%
9,6g oxy	0,48 oxy	48%
20,0 g	1,00 phần khối lượng	100% khối lượng

Định luật thành phần không đổi cho ta biết rằng, calci carbonat tinh khiết thu được từ đá hoa cương ở một ngọn núi, từ san hô ngầm dưới biển, hoặc từ bất kỳ một nguồn nào khác, thì vẫn tìm thấy cùng các loại nguyên tố tạo thành (calci, carbon, oxy) và cùng một số phần trăm như đã cho biết ở bảng trên.

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.

Có thể suy ra khối lượng nguyên tố từ tỷ lệ khối lượng của nó trong hợp chất:

$$\text{Khối lượng nguyên tố} = \text{Khối lượng hợp chất} \times \frac{\text{Số phần khối lượng nguyên tố}}{\text{1 phần khối lượng hợp chất}}$$

Chúng ta có thể biểu diễn phần khối lượng theo bất kỳ đơn vị đo khối lượng nào nếu tiện dùng cho tính toán.

Cũng cần chú ý là thành phần không đổi chỉ hoàn toàn đúng cho những hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ ở trạng thái khí và lỏng. Đối với chất rắn hoặc polymer, do những khuyết tật trong mạng tinh thể hoặc trong chuỗi dài phân tử, thành phần của hợp chất thường không ứng đúng với một công thức hóa học xác định. Ví dụ, tỷ lệ oxy/titan trong titan oxyd điều chế bằng các phương pháp khác nhau dao động từ 0,58 đến 1,33; công thức của sắt sulfid có thể viết Fe_{1-x}S với x dao động từ 0 đến 0,005; phân tử glycogen trong các tế bào gan và cơ có thể gồm 1000 đến 500000 đơn vị glucose; v.v...

1.3. Định luật đương lượng

Từ định luật thành phần không đổi ta thấy rằng các nguyên tố kết hợp với nhau theo các tỷ lệ về lượng xác định nghiêm ngặt. Do đó, người ta đưa vào hóa học khái niệm đương lượng, tương tự như khái niệm khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử.

1.3.1. Định nghĩa

Thực nghiệm hóa học xác định rằng: 1,008 khối lượng hydro tác dụng vừa đủ với:

8,0	khối lượng	oxy	để tạo thành	nước (H_2O)
35,5	-	clor	-	hydro clorid (HCl)
23,0	-	natri	-	natri hydrid (NaH)
16,0	-	lưu huỳnh	-	hydro sulfid (H_2S)
3,0	-	carbon	-	metHan (CH_4)
v.v...				

Số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro lại tác dụng vừa đủ với nhau để tạo thành các hợp chất khác. Ví dụ:

8,0 khối lượng oxy + 3,0 khối lượng carbon $\rightarrow$ carbon dioxyd (CO_2)

35,5 khối lượng clor + 23,0 khối lượng natri $\rightarrow$ natri clorid (NaCl)

16,0 khối lượng lưu huỳnh + 3,0 khối lượng carbon $\rightarrow$ carbon disulfid (CS_2)

v.v...

Người ta gọi số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro (và lại tác dụng vừa đủ với nhau) là đương lượng của các nguyên tố, ký hiệu là E (equivalence), và viết: $E_{\text{H}} = 1,008$; $E_{\text{O}} = 8$; $E_{\text{Cl}} = 35,5$; $E_{\text{S}} = 16$; v.v.. chú ý rằng, đương lượng là số phần khối lượng tương đương giữa các chất trong phản ứng nên có thể sử dụng bất kỳ đơn vị khối lượng nào để biểu thị nó (mg, g, kg...).

Do chính từ khái niệm đương lượng nêu trên mà việc xác định đương lượng của một nguyên tố hay của một hợp chất không nhất thiết phải xuất phát từ hợp chất của chúng với hydro. Ví dụ, để tìm đương lượng của kẽm (Zn) không thể xuất phát từ phản ứng của kẽm với hydro, vì ở điều kiện thường phản ứng này không xảy ra. Tuy nhiên, thực nghiệm dễ dàng cho thấy: 32,5 khối lượng kẽm tác dụng vừa đủ với 8 khối lượng oxy ($1E_{\text{O}}$) để tạo thành kẽm oxyd (ZnO), vậy, $E_{\text{Zn}} = 32,5$. Hoặc để tìm đương lượng H_2SO_4 không thể bằng cách cho acid này tác dụng với hydro hoặc oxy, nhưng thực nghiệm cho biết: 49 khối lượng H_2SO_4 tác dụng vừa đủ với 32,5 khối lượng kẽm ($1E_{\text{Zn}}$), vậy $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49$. Từ đây, có thể đưa ra định nghĩa chung cho đương lượng:

Đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là số phần khối lượng của nguyên tố hay hợp chất đó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro hoặc 8 phần khối lượng oxy hoặc với một đương lượng của bất kỳ chất nào khác đã biết.

Trong thực tế người ta thường dùng *đương lượng gam*, với quy ước:

Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó được tính bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.

Như vậy, $E_H = 1,008 \text{ g}$; $E_O = 8 \text{ g}$; $E_{Na} = 23 \text{ g}$
 $E_{Zn} = 32,5 \text{ g}$; $E_{H_2SO_4} = 49 \text{ g}$

1.3.2. Định luật đương lượng của Dalton

Các chất tác dụng với nhau theo các khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng.

Nói cách khác: *Số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau.*

Định luật được thể hiện qua hệ thức đơn giản:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B} \quad \text{hoặc} \quad \frac{m_A}{E_A} = \frac{m_B}{E_B}$$

Ở đây: m_A, m_B là khối lượng tính bằng gam của chất A và chất B trong phản ứng

E_A, E_B là đương lượng gam của chất A và B

- Định luật đương lượng cho phép tính khối lượng một chất trong phản ứng nếu biết đương lượng của các chất và khối lượng tác dụng của chất kia. Ví dụ, tính khối lượng khí clor tác dụng hết với 3,45g natri, biết $E_{Na} = 23$; $E_{Cl} = 35,5$. Áp dụng hệ thức nêu trên dễ dàng tìm thấy:

$$\frac{3,45\text{g}}{23} = \frac{m_{Cl}}{35,5} \quad \rightarrow \quad m_{Cl} = \frac{3,45\text{g} \times 35,5}{23} = 5,33\text{g}$$

- Với khái niệm *nồng độ đương lượng* là *số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít dung dịch* (ký hiệu N viết sau trị số đương lượng), định luật đương lượng được sử dụng rộng rãi trong phép phân tích chuẩn độ. Chẳng hạn, cần bao nhiêu mL dung dịch kiềm B (đặt là V_B) để trung hòa hết V_A mL dung dịch acid A có nồng độ đương lượng là N_A . Biết nồng độ đương lượng của dung dịch kiềm B là N_B .

Áp dụng định luật đương lượng: số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau, ta có:

$$\frac{V_A}{1000} \cdot N_A = \frac{V_B}{1000} \cdot N_B \quad \rightarrow \quad V_B = \frac{V_A \cdot N_A}{N_B}$$

Phương trình trên được áp dụng cho tất cả các phương pháp phân tích thể tích (phương pháp acid - base; phương pháp kết tủa; phương pháp phức chất; phương pháp oxy hóa - khử).

1.3.3. Ý nghĩa hóa học của khái niệm đương lượng liên quan trực tiếp đến khái niệm hóa trị của các nguyên tố. Trước đây, người ta coi hóa trị là khả năng của một nguyên tử của nguyên tố có thể kết hợp hoặc thay thế bao nhiêu nguyên tử hydro hoặc bao nhiêu nguyên tử khác tương đương. Như vậy, đương lượng của một nguyên tố là số đơn vị khối lượng (số phần khối lượng) của nguyên tố ấy tương ứng với một đơn vị hóa trị. Giữa đương lượng (E), hóa trị (n) và khối lượng nguyên tử (A) của nguyên tố có mối tương quan sau:

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

Ví dụ, oxy có hóa trị 2, khối lượng nguyên tử 16, nên:

$$E_o = \frac{16}{2} = 8$$

Nếu nguyên tố có nhiều hóa trị thì đương lượng của nó cũng thay đổi tùy thuộc vào hóa trị mà nó thể hiện trong sản phẩm tạo thành sau phản ứng. Ví dụ, carbon có hóa trị 2 và 4. Ở phản ứng: $2C + O_2 = 2CO$, carbon thể hiện hóa trị 2, nên $E_C = \frac{12}{2} = 6$. Còn ở phản ứng: $C + O_2 = CO_2$, carbon thể hiện hóa trị 4, nên $E_C = \frac{12}{4} = 3$.

Mở rộng khái niệm đương lượng cho các hợp chất, ta vẫn nhận ra ý nghĩa hóa học của nó là phần khối lượng tương ứng với một đơn vị hóa trị mà hợp chất đem trao đổi hoặc kết hợp với các hợp chất khác trong phản ứng. Chẳng hạn, $H_3PO_4 = 98$. Nếu trong phản ứng, phân tử H_3PO_4 chỉ trao đổi 1 proton, hợp chất được xem như thể hiện hóa trị 1, thì $E_{H_3PO_4} = 98/1 = 98$; nếu trao đổi 2 proton, hợp chất được xem như thể hiện hóa trị 2, thì $E_{H_3PO_4} = 98/2 = 49$; còn nếu trao đổi cả 3 proton thì hợp chất H_3PO_4 được coi là có hóa trị 3 và phần khối lượng tương ứng với 1 đơn vị hóa trị (tức đương lượng của nó) trong trường hợp này là: $E_{H_3PO_4} = 98/3 = 32,7$.

Các nhà hóa học hiện tại quan niệm: hóa trị của một nguyên tố là số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó có thể tạo ra để kết hợp với các nguyên tử khác trong phân tử.

Cùng với khái niệm hóa trị, người ta cũng dùng khái niệm số oxy hóa cho các ion hoặc cho các nguyên tố trong hợp chất. Tuy không có ý nghĩa vật lý rõ ràng, nhất là trong các phân tử phức tạp, nhưng số oxy hóa khá tiện dụng cho nhiều mặt thực hành hóa học.

Chính vì khái niệm hóa trị phát triển và mở rộng để gần với bản chất nhiều loại liên kết, nên theo đó, khái niệm đương lượng cũng cần được cụ thể cho các trường hợp (cách tính đương lượng của các hợp chất được trình bày ở mục biểu thị nồng độ đương lượng dưới đây).

2. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

2.1. Nồng độ dung dịch. Các cách biểu thị nồng độ

Nồng độ là cách biểu thị thành phần định lượng của một dung dịch. Nó có thể biểu thị lượng chất tan trong một thể tích xác định của dung dịch, hoặc lượng chất tan trong một khối lượng xác định của dung dịch hoặc của dung môi. Lượng chất tan trong dung dịch càng lớn thì nồng độ càng lớn và ngược lại. Bảng 1 tóm tắt các loại nồng độ thường được dùng trong hóa học và Y- Dược.

Bảng1. Các loại nồng độ

Loại nồng độ	Ký hiệu	Định nghĩa
Phần trăm theo khối lượng (KL)	% (KL/KL)	Số g chất tan trong 100 g dung dịch
Phần nghìn theo khối lượng	‰ (KL/KL)	Số g chất tan trong 1000 g dung dịch
Phần trăm theo thể tích (V)	% (V/V)	Số mL chất tan trong 100 mL dung dịch
Phần trăm theo khối lượng-thể tích	% (KL/V)	Số g (hoặc số mg) chất tan trong 100 mL dung dịch
Phần nghìn theo khối lượng-thể tích	‰ (KL/V) hoặc g/L	Số g chất tan trong 1000 mL (= 1 L) dung dịch
Mol	M, mol/L	Số mol chất tan trong 1 L dung dịch
Đương lượng	N	Số đương lượng gam chất tan trong 1 L dung dịch

Dưới đây là một số ví dụ cụ thể về các loại nồng độ hay gặp.

2.1.1. Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/khối lượng

Ví dụ: Dung dịch KNO_3 10% có nghĩa là có 10 g KNO_3 trong 100 g dung dịch. Dung dịch các acid đặc H_2SO_4 , HNO_3 và HCl bán trên thị trường có nồng độ tương ứng bằng 96%, 65% và 36%.

Bởi vì đo thể tích dung dịch dễ dàng hơn đo khối lượng, nên người ta thường ghi khối lượng riêng kèm theo cho loại dung dịch này, để chuyển đổi từ khối lượng chất cần lấy sang thể tích dung dịch cần dùng. Ví dụ, HCl 36% có $D = 1,179 \text{ g/mL}$ (ở 20°C).

Dung dịch NaCl 9‰ có nghĩa là có 9 g NaCl trong 1000 g dung dịch.

2.1.2. Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/thể tích (thường được viết g/100 mL; g/L...):

Ví dụ, dung dịch glycerin 10 g/100 mL, glucose 50 g/L có nghĩa là có 10 g glycerin trong 100 mL dung dịch, có 50 g glucose trong 1 lít dung dịch cho 2 dung dịch tương ứng đã kể.

2.1.3. Nồng độ mol/L (M)

Mol là một lượng chất chứa số hạt cùng kiểu cấu trúc (phân tử, nguyên tử, ion, electron, proton...) bằng số Avogadro $6,022 \cdot 10^{23}$. Thường sử dụng là mol/L, số phân tử gam/L.

Các dung dịch có nồng độ mol bằng nhau thì chứa cùng số lượng hạt chất tan trong những thể tích dung dịch bằng nhau (chú ý: hạt chất tan phải cùng kiểu cấu trúc).

Ví dụ, dung dịch NaOH 2M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch này có 2 mol hay $2 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 80 \text{ g NaOH}$.

Dung dịch chứa phenobarbital 0,001M và NaCl 0,1M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch như thế có $0,001 \text{ mol} \times 232,32 \text{ g/mol} = 0,2323 \text{ g}$ phenobarbital ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = 232,32$) và $0,1 \text{ mol} \times 58,45 \text{ g/mol} = 5,8450 \text{ g NaCl}$ ($M = 58,45$).

Trong 1 lít dung dịch NaCl 1M có $1 \text{ mol} \times 58,45 \text{ g/mol} = 58,45 \text{ g NaCl}$. Xem NaCl điện ly hoàn toàn thành các ion, thì trong 1 lít dung dịch như thế cũng có 1 mol ion Na^+ (23 g Na^+) và 1 mol Cl^- (35,45 g Cl^-).

Ngược lại, dung dịch Na_2CO_3 1M có trong 1 lít dung dịch của nó 1 mol CO_3^{2-} (60 g CO_3^{2-}) và 2 mol Na^+ ($2 \text{ mol} \times 23 \text{ g/mol} = 46 \text{ g Na}^+$), với điều kiện gần đúng rằng trong dung dịch, cứ 1 phân tử natri carbonat thì điện ly ra 1 ion CO_3^{2-} và 2 ion Na^+ .

2.1.4. Nồng độ đương lượng (N)

Ví dụ, H_2SO_4 0,5N là dung dịch chứa 0,5 đương lượng gam H_2SO_4 trong 1 lít dung dịch.

Khái niệm đương lượng của một chất xuất phát từ định luật đương lượng của Dalton nêu ra năm 1792. Gọi đương lượng của một chất là E, ta có thể nêu các công thức tính E trong các phản ứng trao đổi và oxy hóa khử như sau:

$$E_{\text{nguyên tố}} = \frac{\text{Khối lượng nguyên tử}}{\text{Hóa trị}}$$

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{oxy}} = \frac{16}{2} = 8$$

$$E_{\text{ion}} = \frac{\text{Khối lượng ion}}{|\text{Điện tích ion}|}$$

$$\text{Ví dụ, } E_{\text{Al}^{3+}} = \frac{27}{3} = 9$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{96}{2} = 48$$

$$E_{\text{acid}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử acid}}{\text{Số ion H}^+ \text{ điện ly từ một phân tử acid}}$$

$$\text{Ví dụ, } E_{\text{HCl}} = \frac{36,45}{1} = 36,45$$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49$$

$$E_{\text{base}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử base}}{\text{Số ion OH điện ly từ một phân tử base}}$$

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$$

$$E_{\text{muối}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử muối}}{|\text{Điện tích ion (dương hoặc âm)}| \times \text{Số ion (dương hoặc âm)}}$$

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{3 \times 2} = 57$$

$$E_{\text{OX(Kh)}} = \frac{\text{Khối lượng tiểu phân (phân tử, nguyên tử, ion)}}{\text{Số electron nhận (hoặc cho) của một tiểu phân dạng oxy hóa (hoặc dạng khử)}}$$

Ở đây, $E_{\text{OX(Kh)}}$ là đương lượng của dạng oxy hóa, hoặc của dạng khử.

Ví dụ, tìm đương lượng của chất oxy hóa và chất khử trong phản ứng:



Căn cứ theo số electron mà một phân tử KMnO_4 nhận bằng 5 và số electron mà một phân tử FeSO_4 cho bằng 1, ta xác định được đương lượng của chất oxy hóa là:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5} = 31,6$$

và đương lượng của chất khử là:

$$E_{\text{FeSO}_4} = \frac{151,8}{1} = 151,8$$

Vì hóa trị của nguyên tố, số H^+ hay OH^- điện ly của acid hay base, số electron nhận hoặc cho của chất oxy hóa hoặc chất khử có thể thay đổi tùy theo điều kiện của phản ứng, nên đương lượng của một chất cũng có những giá trị biến đổi.

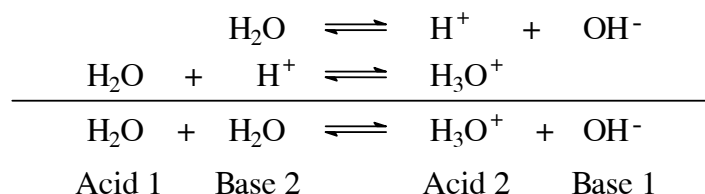
Đương lượng là một đại lượng không có thứ nguyên. Trong hóa học người ta thường dùng:

- Đương lượng gam của một chất là khối lượng của chất đó biểu diễn bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.
- Mili đương lượng gam, ký hiệu mE, bằng 1/1000 đương lượng gam và lấy đơn vị khối lượng là miligam.

2.2. Sự điện ly của nước. Thang pH

2.2.1. Sự điện ly của nước

Nước là dung môi lưỡng tính, vừa cho và vừa nhận proton:



và tương ứng với 2 cặp acid - base liên hợp theo thuyết Brønsted - Lowry: $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ và $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

Mặc dù sự điện ly của nước rất bé, người ta vẫn đo được độ dẫn điện của nó và xác định được giá trị của hằng số cân bằng theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1000}{18}\right)^2 = K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Hằng số K_n gọi là tích số ion của nước. Tích số này thay đổi theo nhiệt độ.

Vì một ion H_3O^+ và một ion OH^- được phân ly từ một phân tử H_2O , do đó trong nước nguyên chất:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(Nồng độ nước nguyên chất = $\frac{1000}{18,02} \approx 55,5\text{M}$, vậy cứ mỗi 555 triệu

phân tử nước chỉ có 1 phân tử điện ly ra các ion). Dựa vào cân bằng điện ly của nước, người ta định nghĩa dung dịch acid, base và trung tính tùy theo độ lớn tương đối giữa $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và $[\text{OH}^-]$:

Dung dịch	Giới hạn chung	Ở 25°C	
Acid	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
Trung tính	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$
Base	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Vì K_n là hằng số ở nhiệt độ nhất định, nên khi biết nồng độ của một trong hai ion, ta có thể tính được nồng độ ion kia.

Ví dụ: Biết $[\text{H}_3\text{O}^+]$ của một dung dịch bằng $3,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Tính $[\text{OH}^-]$ và cho biết dung dịch là acid, trung tính hay base?

Giải:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_n}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,0 \times 10^{-4}} = 3,3 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Đây là dung dịch acid vì $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$.

2.2.2. Thang pH

Nồng độ H_3O^+ trong dung dịch nước có thể biến đổi trên một phạm vi rộng từ 10M đến 10^{-15}M , gây khó khăn và dài dòng trong tính toán, do đó Sörensen đề nghị dùng đại lượng pH để biểu thị tiềm năng ion hydro (hydrogen ion potential) với định nghĩa:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ hoặc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{và pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \text{ hoặc } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Vì $K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ nên người ta cũng hay dùng đại lượng:

$$\text{p}K_n = -\lg K_n = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg[\text{OH}^-] = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

(ở 25°C)

Thông thường người ta chỉ sử dụng thang pH, các đại lượng khác được suy ra theo phương trình quan hệ (Bảng 2).

Bảng 2. Quan hệ giữa $[H_3O^+]$, pH, pOH và $[OH^-]$.

$[H_3O^+]$	pH	pOH	$[OH^-]$
10^{-15}	15	-1	10^1
10^{-14}	14	0	1
10^{-13}	13	1	10^{-1}
10^{-12}	12	2	10^{-2}
10^{-11}	11	3	10^{-3}
10^{-10}	10	4	10^{-4}
10^{-9}	9	5	10^{-5}
10^{-8}	8	6	10^{-6}
10^{-7}	7	7	10^{-7}
10^{-6}	6	8	10^{-8}
10^{-5}	5	9	10^{-9}
10^{-4}	4	10	10^{-10}
10^{-3}	3	11	10^{-11}
10^{-2}	2	12	10^{-12}
10^{-1}	1	13	10^{-13}
1	0	14	10^{-14}
10^1	-1	15	10^{-15}

Chú ý: Vì K_n phụ thuộc nhiệt độ nên pK_n , pH, pOH của nước nguyên chất cũng thay đổi theo nhiệt độ (Bảng 3).

Bảng 3. Tích số ion (K_n) của nước nguyên chất ở một số nhiệt độ.

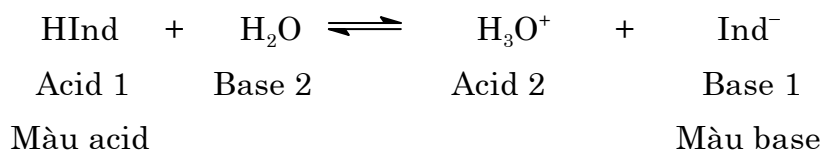
Nhiệt độ (°C)	$K_n \times 10^{-14}$	pK_n	pH = pOH
0	0,11	14,96	7,48
10	0,29	14,54	7,27
25	1,00	14,00	7,00
50	5,66	13,25	6,62
100	51,30	12,29	6,15
300	400,00	11,40	5,70

2.2.3. Chất chỉ thị acid - base

Có hai cách thông dụng để đo pH trong phòng thí nghiệm là đo bằng máy (pH-meter) và đo bằng chất chỉ thị acid-base (còn gọi là chất chỉ thị màu). Nguyên lý đo pH bằng máy sẽ đề cập ở chuyên mục riêng.

Chất chỉ thị acid-base là những thuốc thử đặc biệt có màu sắc thay đổi tùy theo nồng độ ion H_3O^+ trong dung dịch, tức là tùy theo pH môi trường. Nói chung, có thể xem chất chỉ thị màu là một acid hữu cơ yếu mà dạng acid (ký hiệu HInd) có màu, gọi tắt là màu acid, khác với màu của dạng base liên hợp với nó (Ind⁻), gọi tắt là màu base. Như vậy, sự thay đổi màu của chỉ thị là do sự biến đổi cấu trúc phân tử giữa hai dạng acid và base.

Trong dung dịch, sự biến đổi giữa hai dạng đó thể hiện qua cân bằng điện ly phụ thuộc vào pH:



Trong vùng pH chuyển màu, màu của dạng acid và dạng base đang trong quá trình chuyển đổi nhau: màu của dạng này dần dần sang màu của dạng kia, hoặc ngược lại.

Bảng 4 cho biết khoảng pH chuyển màu của một số chỉ thị acid - base thường gặp.

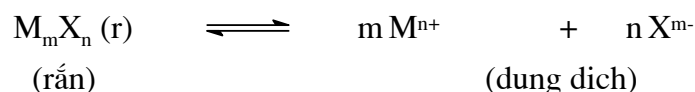
Bảng 4. Màu, khoảng pH chuyển màu của một số chỉ thị acid - base hay gặp

Chất chỉ thị	Màu	Khoảng pH chuyển màu
	Acid Base	
Da cam Methyl (Heliantin)	Hồng – Vàng	3,1 – 4,4
Quỳ	Đỏ – Xanh	5,0 – 8,0
Phenolphthalein	Không màu – Đỏ	8,2 – 10,0
Vàng Alizarin	Vàng – Tím	10,0 – 12,0

2.3. Điều kiện kết tủa và hòa tan. Tích số tan

– Khái niệm về Tích số tan

Khi hòa tan một chất điện ly ít tan M_mX_n vào nước sẽ tạo ra một dung dịch bão hòa, trong đó tồn tại cân bằng dị thể giữa lượng chất rắn còn dư và các ion của nó trong dung dịch:



Lượng M_mX_n đã tan vào dung dịch rất ít, gọi là độ tan S, được coi là điện ly hoàn toàn thành các ion M^{n+} và X^{m-} . Giống như các hệ cân bằng khác, đối với dung dịch bão hòa của chất đang xét ta có biểu thức tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n}{[M_mX_n]_{(r)}}$$

Nồng độ pha rắn là hằng số, nên:

$$[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = K [M_mX_n]_{(r)} = T_{M_mX_n}$$

Ký hiệu sau cùng gọi là tích số tan của M_mX_n . Như vậy:

Tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch bão hòa, mỗi nồng độ được lũy thừa tương ứng với hệ số trong phương trình điện ly, là một hằng số ở nhiệt độ nhất định gọi là tích số tan, ký hiệu T.

Các giá trị của T cho biết độ tan tương đối của các hợp chất ion. Khi các chất điện ly ra cùng số ion, nghĩa là $m+n$ như nhau, thì *T của chất nào càng lớn, độ tan của nó càng lớn, và ngược lại.* Điều này được thể hiện qua Bảng 5.

Bảng 5. Quan hệ giữa T và độ tan ở 25°C của một số hợp chất.

Số ion	Công thức	cation/anion	T	Độ tan (M)
2	MgCO ₃	1/1	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-4}$
2	PbSO ₄	1/1	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-4}$
2	BaCrO ₄	1/1	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-5}$
3	Ca(OH) ₂	1/2	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$
3	BaF ₂	1/2	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$
3	CaF ₂	1/2	$3,2 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-4}$
3	Ag ₂ CrO ₄	2/1	$1,1 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-5}$

– Điều kiện để kết tủa hay hòa tan một chất điện ly ít tan:

Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan. Ngược lại, khi tích số nồng độ các ion còn bé hơn tích số tan thì chất đó chưa kết tủa, hoặc nếu đã có tủa thì tủa sẽ tan ra.

Ví dụ:

Cho biết kết tủa có hình thành hay không trong các trường hợp sau:

a) Trộn lẫn 0,100 L Ca(NO₃)₂ 0,30 M với 0,200 L NaF 0,060 M.

b) Trong nước một dòng sông tìm thấy $[Ca^{2+}] = [PO_4^{3-}] = 1,0 \times 10^{-9}$ M.

Cho biết $T_{CaF_2} = 3,2 \times 10^{-11}$; $TT_{Ca_3(PO_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}$.

Giải:

a) Các ion có mặt trong hỗn hợp là Ca²⁺, Na⁺, NO₃⁻ và F⁻. Chỉ có CaF₂ là có thể kết tủa theo cân bằng:



Tính nồng độ mol/L cho các ion:

Số mol Ca²⁺ đưa vào hỗn hợp = 0,30M Ca²⁺ × 0,100L = 0,030 mol Ca²⁺

$$\text{và} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,030 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,10 \text{ M Ca}^{2+}$$

$$\text{Số mol F}^- \text{ đưa vào hỗn hợp} = 0,060 \text{ M} \times 0,200 \text{ L} = 0,012 \text{ mol F}^-$$

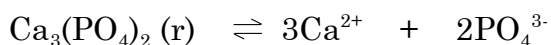
$$\text{và} \quad [\text{F}^-] = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,040 \text{ M F}^-$$

Trong hỗn hợp, ta có tích số nồng độ các ion, ký hiệu Q_m , là:

$$Q_m = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 0,10 \times 0,040^2 = 1,6 \times 10^{-4} > T_{\text{CaF}_2} = 3,2 \times 10^{-11}$$

Vậy, kết tủa CaF_2 phải được tạo thành.

b) Tìm Q_m của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ theo cân bằng:



và sử dụng các dữ liệu đã cho, ta được:

$$\begin{aligned} Q_m &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (1,0 \times 10^{-9})^3 (1,0 \times 10^{-9})^2 \\ &= 1,0 \times 10^{-45} \cdot TT_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}. \end{aligned}$$

Vậy, chưa thể hình thành kết tủa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ở dòng sông đang xét.

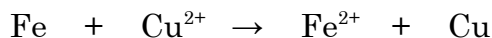
2.4. Phản ứng oxy hóa - khử

2.4.1. Các định nghĩa

- Phản ứng oxy hóa - khử là phản ứng có sự chuyển dịch electron giữa các chất phản ứng, do đó làm biến đổi số oxy hóa của các nguyên tố.
- Chất oxy hóa (phân tử, nguyên tử, ion) là chất nhận electron và giảm số oxy hóa, nó là chất bị khử.
- Chất khử (phân tử, nguyên tử, ion) là chất cho electron và tăng số oxy hoá, nó là chất bị oxy hóa.
- Theo đó suy ra: sự khử là sự nhận electron, sự oxy hóa là sự cho đi electron.

Rất cần lưu ý để không nhầm lẫn các thuật ngữ: chất oxy hoá, sự oxy hóa, chất khử, sự khử.

Ví dụ: trong dung dịch nước xảy ra phản ứng:



Ion Cu^{2+} nhận electron (từ Fe) là chất oxy hóa, số oxy hóa của nó giảm từ +2 đến 0, nó bị khử và gọi là sự khử ion Cu^{2+} (bởi Fe).

Sắt cho electron nên là chất khử, số oxy hóa của nó tăng từ 0 đến +2, nó bị oxy hóa và gọi là sự oxy hóa sắt (bởi Cu^{2+}).

2.4.2. Số oxy hóa (S.O)

- Số oxy hóa (còn gọi là mức oxy hóa, trạng thái oxy hóa) là điện tích hình thức của nguyên tố trong đơn chất, ion hay hợp chất khi qui ước các cặp electron dùng chung lệch hoàn toàn về nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

Chú ý rằng, S.O của nguyên tố có giá trị đại số khác hóa trị. S.O có thể là số âm, số dương hoặc bằng không. Trái lại, hóa trị tính theo số electron tham gia liên kết nên chỉ có giá trị dương.

- Số S.O của một nguyên tố được xác định theo những quy tắc sau:

- + Quy tắc chung:

1. Nguyên tố trong đơn chất (Na, Cu, O₂, N₂, S): S.O = 0.
2. Nguyên tố trong ion đơn nguyên tử: S.O = điện tích ion.
3. Tổng đại số S.O của các nguyên tố trong phân tử = 0, còn trong ion nhiều nguyên tử = điện tích ion.

- + Quy tắc cụ thể cho các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tố trong Bảng tuần hoàn:

1. Nhóm IA: S.O = +1 trong tất cả các hợp chất.
2. Nhóm IIA: S.O = +2 trong tất cả các hợp chất.
3. Hydro: S.O = +1 trong các hợp chất với phi kim

S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại và Bor

4. Fluor: S.O = -1 trong mọi hợp chất
5. Oxy: S.O = -1 trong các hợp chất peroxyd

S.O = -2 trong tất cả các hợp chất khác (trừ với fluor)

6. Nhóm VIIA: S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại, với phi kim (trừ với oxy) và với các halogen khác phía dưới nhóm.

- + Lưu ý:

1. S.O dương cao nhất của các nguyên tố trong các nhóm chính A bằng số thứ tự của nhóm (trừ O và F).

2. S.O âm thấp nhất của các phi kim và một số á kim bằng số thứ tự của nhóm trừ 8.

Ví dụ: Lưu huỳnh có S.O dương cao nhất là +6 (vì nguyên tố S ở nhóm VI A) như trong hợp chất SF₆; và có S.O âm thấp nhất = 6 - 8 = -2 như trong FeS.

3. Về nguyên tắc, để xác định số oxy hóa cần phải biết cấu tạo phân tử và độ âm điện của các nguyên tố. Độ âm điện có thể suy ra gần đúng từ vị

trí của nguyên tố trong Bảng tuần hoàn. Còn nếu không biết rõ cấu tạo phân tử thì S.O xác định được từ các nguyên tắc đã nêu có thể là S.O giả. Chẳng hạn, đặt S.O của Lưu huỳnh là x, tìm được S.O của nó trong $S_2O_8^{2-}$ qua phương trình: $(x.2) + (-2.8) = -2 \rightarrow x = +7$. Đây là số oxy hóa giả, vì Lưu huỳnh ở nhóm VIA, S.O cao nhất của nó chỉ là +6 phù hợp với công thức cấu tạo:

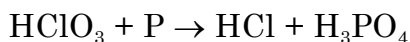


Hơn nữa, còn gặp số oxy hóa giả và lẻ, như S trong $Na_2S_4O_6$ có S.O = +2,5.

Tuy nhiên, S.O thật hay giả đều có giá trị như nhau trong cân bằng phương trình của phản ứng Ox-Kh.

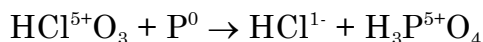
2.4.3. Cân bằng phản ứng oxy hóa khử theo phương pháp S.O được thực hiện theo các bước sau:

1. Viết các chất đầu (chất phản ứng) và các sản phẩm. Ví dụ:

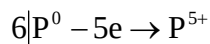


(Dĩ nhiên chất đầu đã biết, nhưng sản phẩm là gì thì phải dựa vào các phép phân tích hóa học hoặc căn cứ vào quy luật biến đổi của các nguyên tố và hợp chất ở các điều kiện).

2. Xác định S.O của các nguyên tố trước và sau phản ứng. Ở ví dụ trên, tìm thấy:

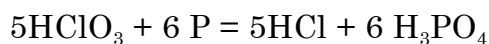


3. Tìm số electron mà một phân tử chất khử cho và số electron mà một phân tử chất oxy hóa nhận, từ đó lập phương trình trao đổi electron để tìm hệ số chính của chất khử và chất oxy hóa. Tiếp ví dụ trên, thành lập:

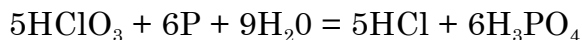


Chú ý: các hệ số chính phải có một bội số chung nhỏ nhất biểu thị tổng số electron mà chất khử cho bằng tổng số electron mà chất oxy hóa nhận.

4. Đặt hệ số chính phù hợp vào các chất khử và chất oxy hóa ban đầu, kiểm tra số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở 2 vế phương trình để cân bằng chúng nhưng chưa cần chú ý đến số nguyên tử H và O (nếu 2 nguyên tố này không trực tiếp là chất khử hay chất oxy hóa). Tiếp theo ví dụ trên, thu được:



5. Kiểm tra số nguyên tử H ở 2 vế để tìm số phân tử nước tham gia hoặc tạo thành. Với ví dụ đang xét, cần 9 phân tử H_2O tham gia phản ứng. Vậy:



6. Kiểm tra lại số nguyên tử O ở 2 vế và tin rằng thực chất phương trình đã được cân bằng.

Với 6 bước tiến hành như trên, mọi phương trình phản ứng oxy hóa - khử viết dưới dạng phân tử đều có thể được cân bằng. Tuy nhiên, nhiều trường hợp không cần thực hiện đủ các bước và khi đã quen thì chỉ cần nhắm tính trên một phương trình phản ứng.

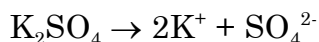
Lưu ý: Khi viết phương trình phản ứng đã cân bằng dưới dạng phương trình ion thì điện tích 2 vế phải bằng nhau

2.5. Phức chất

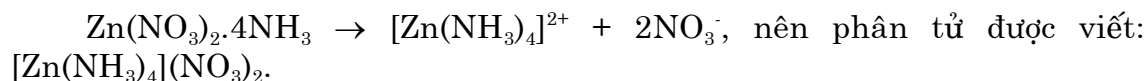
2.5.1. Định nghĩa

Bên cạnh các *muối đơn giản* như K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, KI , HgI_2 , KCN , $Fe(CN)_2$... còn có các *muối kép* (gọi là *phèn*) như: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (phèn chua), $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (phèn sắt amoni hay muối Mohr)...

Muối đơn giản và muối kép giống nhau ở chỗ, khi hòa tan trong nước, chúng điện ly hoàn toàn ra các ion đơn giản. Ví dụ:



Từ lâu, người ta cũng biết nhiều hợp chất phức tạp khác có thành phần giống muối kép, như $2KI \cdot HgI_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$, nhưng trong nước chúng điện ly cho những ion phức tạp, ví dụ:

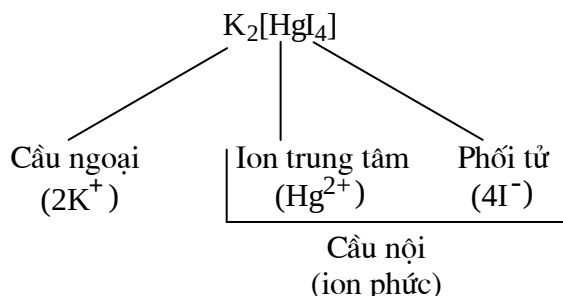


Các hợp chất kiểu này được đặt tên là phức chất với định nghĩa:

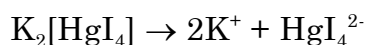
Phức chất là những hợp chất phân tử mà trong sự tổ hợp các cấu tử của chúng tạo nên những ion phức tích điện dương hay âm, những ion này có khả năng tồn tại trong dung dịch cũng như trong tinh thể.

2.5.2. Cấu tạo, danh pháp và các hằng số của phức chất

- Các thành phần của phức chất được thể hiện qua sơ đồ, ví dụ với $K_2[HgI_4]$, như sau:



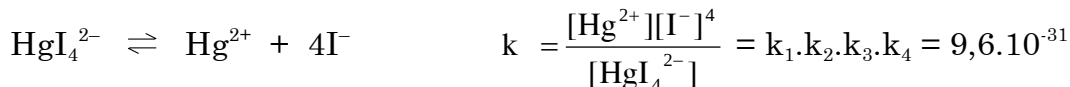
- Cách đọc tên phức chất phải tuân theo quy định chặt chẽ, được trình bày ở phần phụ lục (cuối giáo trình này).
- Trong dung dịch nước, phức chất điện ly hoàn toàn thành các ion cầu ngoại và cầu nội. Ví dụ:



Sau đó, cầu nội có thể điện ly yếu từng nấc ra các phối tử ứng với các hằng số cân bằng điện ly, thường gọi là *hằng số không bền k* của phức. Ví dụ:



Phương trình điện ly tổng cộng :



k_1, k_2, k_3, k_4 là *hằng số không bền nấc*, còn k là *hằng số không bền tổng cộng*. k càng lớn, phức càng không bền, và ngược lại.

Nếu xét quá trình hình thành, sự tạo thành phức cũng theo từng nấc và tồn tại các cân bằng. Ví dụ:





Phương trình tạo phức tổng cộng:



K_1 , K_2 , K_3 , K_4 là *hằng số bền* hay *hằng số tạo phức bậc*, còn K là *hằng số tạo phức tổng cộng*. K càng lớn, phức chất càng bền, và ngược lại.

Giữa hằng số bền và hằng số không bền có mối quan hệ nghịch đảo, do đó:

$$k_1 \cdot K_4 = k_2 \cdot K_3 = k_3 \cdot K_2 = k_4 \cdot K_1 = k \cdot K = 1$$

Chú ý: Dấu ngoặc vuông [] trong phức chất để chỉ cấu nội, còn trong các biểu thức của k hoặc K để chỉ nồng độ mol/L của các cấu tử.

BÀI TẬP (BÀI 1)

1.1. Carbon monooxyd chứa 43% carbon theo khối lượng. Hãy viết công thức hóa học của oxyd ấy và biểu thị tỷ lệ carbon/oxyd theo các đơn vị kg, g và khối lượng nguyên tử.

1.2. Lưu huỳnh (VI) oxyd chứa 25% mol lưu huỳnh. Cách biểu thị tỷ lệ nào sau đây là đúng, vì sao?

$$\frac{25\text{molS}}{100\text{molSO}_3}; \quad \frac{25\text{kgS}}{100\text{kgSO}_3}; \quad \frac{25\text{LitS}}{100\text{LitSO}_3};$$

a)

b)

c)

1.3. Xác định tỷ lệ % của mỗi nguyên tố trong Trimagnesi phosphat.

1.4. Tính tỷ lệ % của H và C trong:

a. Benzen C_6H_6

b. Acetylen C_2H_2

c. So sánh kết quả tính a) với b) và giải thích

d. Đại lượng nào để phân biệt benzen và acetylen.

1.5. Tính số nguyên tử oxy trong 300 gam CaCO_3 ?

1.6. Tìm công thức thực nghiệm của các chất có tỷ lệ % của các nguyên tố như sau:

- a) Fe = 63,53%; S = 36,4%
- b) Fe = 46,55%; S = 53,45%
- c) Fe = 53,73%; S = 46,27%

1.7. Định nghĩa đương lượng trong phản ứng trung hòa và trong phản ứng oxy hóa-khử khác nhau như thế nào?

1.8. Tính thể tích của dung dịch 0,232 N chứa:

- a. 3,17 E chất tan
- b. 6,5 E chất tan.

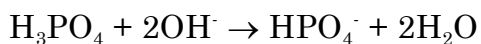
1.9. Tính nồng độ đương lượng của mỗi dung dịch sau:

- a. 7,88 g HNO₃ trong mỗi lít dung dịch.
- b. 26,5 g Na₂CO₃ trong mỗi lít dung dịch.

1.10. Có bao nhiêu đương lượng chất tan trong:

- a. 1L dung dịch 2 N
- b. 1L dung dịch 0,5 N
- c. 0,5 L dung dịch 0,2 N

1.11. Cho biết nồng độ đương lượng của dung dịch H₃PO₄ 0,300M trong phản ứng sau:



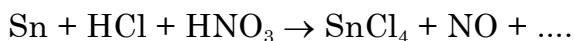
1.12. Tính thể tích nước cần thêm vào 250mL dung dịch 1,25 N để thu được dung dịch có nồng độ 0,500 N.

1.13. Cần mấy mL dung dịch NaOH 6,0 N để trung hòa hết 30mL dung dịch HCl 4,0 N?

1.14. Xác định nồng độ đương lượng của dung dịch H₃PO₄ nếu 40,0mL dung dịch này trung hòa vừa đủ 120mL dung dịch NaOH 0,531 N.

1.15. Một dung dịch KMnO₄ 1,752 N bị khử thành MnO₂. Tính nồng độ mol/L của dung dịch đó.

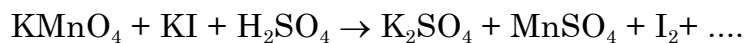
1.16. Cân bằng phương trình phản ứng sau:



Và cho biết:

- a. 1mol Sn chứa mấy đương lượng?
- b. 1mol HNO₃ chứa mấy đương lượng?

1.17. Cân bằng phương trình phản ứng sau:



Và cho biết:

- Cần bao nhiêu gam KMnO_4 để pha 500mL dung dịch KMnO_4 0,250 N?
- Cần bao nhiêu gam KI để pha 25,0mL dung dịch KI 0,360 N?

1.18. Tìm số oxy hóa của mỗi nguyên tố (trừ oxy) trong mỗi hợp chất sau:

- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$;
- C_3O_2 ;
- MnO_4^- ;
- MnO_4^{2-} ;
- VO_2^+ ;
- UO_2^{2+} ;
- ClO_3^- ;
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- CS_2 ;
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$;
- S_2Cl_2

1.19. Cân bằng các phương trình phản ứng sau:

- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \dots$
- $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \dots$
- $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{HgCl}_4 + \text{NO} + \text{S} + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{CrI}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \dots$

Hãy đọc và viết tên tất cả các chất có trong các phản ứng trên theo Danh pháp của Dược điển Việt Nam.

1.20. a) Điền những giá trị thích hợp vào tất cả các ô còn trống của bảng sau:

Dung dịch	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH
1	$5 \cdot 10^{-4}$			
2		$3 \cdot 10^{-5}$		
3			6	
4				12

b) Cho 3,31 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vào 1 lít dung dịch thì ở những dung dịch nào trong bảng trên có kết tủa $\text{Pb}(\text{OH})_2$?

Cho biết: $\text{TT}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 10^{-12}$

- 1.21.** Tính pH của dung dịch $1,0 \cdot 10^{-3}$ M của mỗi chất sau, giả thiết các chất tan là điện ly hoàn toàn.
- a) HCl b) NaOH c) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ d) NaCl
- 1.22.** Tính pH và pOH của mỗi dung dịch sau, giả thiết các chất là điện ly hoàn toàn.
- a. HNO_3 0,00345 M
b. HCl 0,000775 M
c. NaOH 0,00886 M
- 1.23.** Tính pH của 500mL dung dịch chứa 0,050 mol NaOH.
- 1.24.** Tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ở các dung dịch có pH bằng:
- a) 4 b) 7 c) 2,50 d) 8,26
- 1.25.** Cho biết giá trị T_{AgCl} , nếu độ tan của AgCl trong nước bằng $1,0 \cdot 10^{-5}$ M.
- 1.26.** Tìm độ tan S của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trong nước. Biết $T_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$.
- 1.27.** Dung dịch bão hòa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trong nước có pH bằng mấy?
Biết $T_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$.
- 1.28.** Hãy tính độ tan của AgCl trong dung dịch AgNO_3 0,20M.
- 1.29.** Độ tan của PbSO_4 trong nước là 0,038 g/L. Tính T_{PbSO_4} .
- 1.30.** Độ tan của Ag_2CrO_4 trong nước bằng 0,044g/L. Tính $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$.
- 1.31.** Tính độ tan của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong dung dịch nước có pH = 8,0.
Biết $T_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,0 \cdot 10^{-36}$.
- 1.32.** Xác định độ tan của AgCl trong dung dịch BaCl_2 0,10M.
Biết $T_{\text{AgCl}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$.
- 1.33.** Độ tan của $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong nước là $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Tính giá trị của $T_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$.
- 1.34.** Tính khối lượng (theo gam) của PbI_2 hòa tan trong:
- a. 500mL nước
b. 500mL dung dịch KI 0,10 M
c. 500mL dung dịch chứa 1,33 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Cho biết $T_{\text{PbI}_2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

1.35. Biết các hợp chất phân tử dưới đây đều là phức chất:

- a. $\text{CaF}_2 \cdot \text{ZnF}_2$ với Ca^{2+} ở cầu ngoại.
- b. $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ với 3Cl^- ở cầu ngoại
- c. $4\text{NaCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ với tất cả CN^- ở cầu nội
- d. $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ với cả 6CN^- ở cầu nội

Hãy viết công thức phân tử của các hợp chất trên dưới dạng phức chất (cầu nội được đặt trong dấu ngoặc vuông []). Xác định điện tích của ion trung tâm và điện tích của cầu nội.

1.36. Đọc tên các phức chất ở bài 35.

1.37. Viết phương trình điện ly và biểu thức của các hằng số không bền nấc và tổng cộng của các phức sau:

- a) $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
- b) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$

1.38. So sánh các hằng số để biết phức nào bền hơn trong mỗi cặp sau đây:

- a. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ và $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ có hằng số không bền lần lượt là 10^{-10} và 10^{-13} .
- b. $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ và $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ có hằng số tạo phức K lần lượt bằng $10^{21,1}$ và $10^{11,3}$.
- c. HgBr^+ và HgI^+ có hằng số tạo phức nấc K_1 lần lượt bằng 10^9 và $10^{12,9}$.

Bài 2

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

MỤC TIÊU

1. *Giải thích được sự khác nhau giữa các phương pháp trong phân tích định tính:*
 - Phương pháp hóa học và phương pháp vật lý - hóa lý
 - Phân tích ướt và phân tích khô
 - Phân tích riêng biệt và phân tích hệ thống
2. *Trình bày được sự khác nhau giữa:*
 - Phản ứng tách và phản ứng xác định
 - Độ nhạy tuyệt đối và độ nhạy tương đối của một phản ứng
 - Thuốc thử nhóm, thuốc thử chọn lọc và thuốc thử đặc hiệu
3. *Lập được sơ đồ phân tích tổng quát 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base*
4. *Kể được tên các thuốc thử nhóm anion và viết phản ứng minh họa.*

Theo định nghĩa rộng, nhiệm vụ của phân tích định tính là sử dụng các phương pháp phân tích (hóa học hay vật lý-hóa lý) để cho biết: có những nguyên tố, phân tử, nhóm nguyên tử trong phân tử, hay ion nào trong một mẫu vật cần nghiên cứu.

Giáo trình này chủ yếu chỉ giới thiệu phần phân tích định tính các ion vô cơ trong dung dịch.

1. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

1.1. Phương pháp hóa học: Là phương pháp định tính dựa trên các phản ứng hóa học. Phương pháp này không cần trang thiết bị phức tạp nên tiết kiệm và dễ thực hiện. Tuy nhiên, nó đòi hỏi thời gian tương đối dài và lượng chất phân tích tương đối lớn.

1.2. Phương pháp vật lý - hóa lý: Là phương pháp phân tích định tính dựa trên các tính chất vật lý và hóa lý của mẫu vật cần kiểm nghiệm. Ví dụ, các phương pháp thường dùng là:

a. Phương pháp soi tinh thể: Dùng kính hiển vi để phát hiện các tinh thể có màu sắc và hình dạng đặc trưng của một hợp chất. Chẳng hạn, ion Na^+ tạo tinh thể hình mặt nhẵn màu vàng lục nhạt với thuốc thử Streng.

b. Phương pháp so màu ngọn lửa: Đốt các hợp chất dễ bay hơi của các nguyên tố trên ngọn lửa đèn gas không màu rồi quan sát. Chẳng hạn, ngọn lửa stronti cho màu đỏ son, kali màu tím, natri màu vàng, bari màu lục nhạt.

c. Các phương pháp dụng cụ: Là những phương pháp dùng các máy, thiết bị hoạt động theo những nguyên lý xác định để phân tích định tính. Ví dụ, sắc ký, quang phổ phát xạ, quang phổ hấp thụ, huỳnh quang, cực phổ.

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

1.3. Phân tích ướt và phân tích khô

a. Phân tích ướt: Là phương pháp định tính được tiến hành với các dung dịch. Mẫu vật rắn cần kiểm nghiệm phải được hòa tan trong nước, trong acid, trong dung dịch cường thủy hay trong các dung môi hữu cơ.

b. Phân tích khô: Tiến hành phân tích với các chất rắn hoặc với dung dịch bằng đường lối khô. Chẳng hạn:

- Thử màu ngọn lửa: Khi đốt muối Sr^{2+} hoặc dung dịch chứa ion Sr^{2+} , xuất hiện ngọn lửa màu đỏ son.
- Điều chế ngọc màu với natri borat: ngọc màu lam là có muối cobalt, ngọc màu lục là có muối crom.

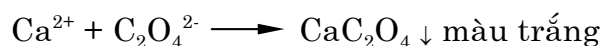
1.4. Phân tích riêng biệt và phân tích hệ thống

a. Phân tích riêng biệt: Là xác định trực tiếp một ion trong hỗn hợp nhiều ion bằng một phản ứng đặc hiệu – phản ứng chỉ xảy ra với riêng ion đó. Ta có thể lấy từng phần dung dịch phân tích để thử riêng từng ion mà không cần theo một thứ tự nhất định nào. Chẳng hạn, xác định Iod (cũng ở dạng ion I_3^-) trong dung dịch bằng hồ tinh bột, phản ứng đặc hiệu cho màu xanh.

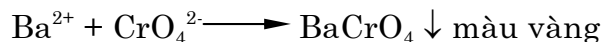
Thực tế, không nhiều ion có phản ứng thật đặc hiệu. Do đó, phân tích riêng biệt chỉ được sử dụng trong sự kết hợp với phân tích hệ thống

b. Phân tích hệ thống: Là tiến hành xác định ion theo một thứ tự nhất định. Trước khi xác định một ion phải loại bỏ hoặc khóa lại các ion cản trở – là các ion có phản ứng với thuốc thử giống như ion cần tìm.

Chẳng hạn, người ta thường dùng thuốc thử amoni oxalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ để xác định ion Ca^{2+} qua phản ứng:



Tuy nhiên, Ba^{2+} cũng cho phản ứng tương tự, do đó trước hết cần phải loại ion này (nếu có) khỏi dung dịch nhờ phản ứng với cromat trong môi trường acid acetic:



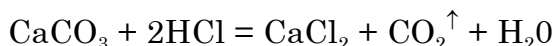
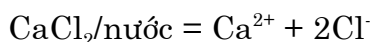
Để phân tích hệ thống một hỗn hợp nhiều ion, người ta thường dùng *các thuốc thử nhóm* để chia các ion thành nhiều nhóm, mỗi nhóm có thể lại chia thành các phân nhóm, và cuối cùng được tách thành từng ion riêng biệt để xác định. Trình tự tiến hành như vậy tạo nên những *sơ đồ phân tích tổng quát* và *sơ đồ phân tích nhóm*.

2. CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

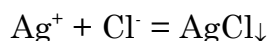
2.1. Các loại phản ứng

a. Phản ứng theo bản chất hóa học:

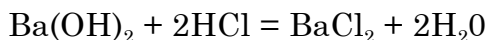
- Phản ứng hòa tan. Ví dụ:



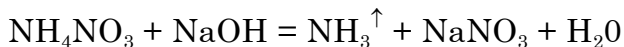
- Phản ứng kết tủa. Ví dụ:



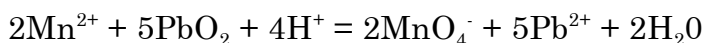
- Phản ứng trung hòa. Ví dụ:



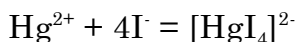
- Phản ứng tạo chất bay hơi. Ví dụ:



- Phản ứng oxy-hóa khử. Ví dụ:



- Phản ứng tạo phức. Ví dụ:



b. Phản ứng theo mục đích phân tích:

- Phản ứng tách: Nhằm chia các chất, các ion thành những nhóm nhỏ, hay để tách riêng một ion, một chất dùng cho phản ứng xác định.
- Phản ứng đặc trưng hay xác định: Nhằm tìm một ion khi nó đã được cô lập hay khi còn trong hỗn hợp.
- Phản ứng tạo điều kiện cho tách và xác định, như:
 - + Phản ứng “khóa” hay loại ion cản trở.

- + Phản ứng “mở khóa” hoặc phá phức để giải phóng ion cần tìm.
- + Phản ứng điều chỉnh pH môi trường để hòa tan, kết tủa hoặc trung hòa chất cần phân tích.

2.2 Độ nhạy và tính đặc hiệu của phản ứng

Các phản ứng dùng trong phân tích định tính cần phải nhanh, nhạy, đặc hiệu, có dấu hiệu dễ nhận biết (như kết tủa, tạo màu, màu thay đổi trong các dung môi hay điều kiện phản ứng, sinh khí có đặc điểm riêng ...), xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, tùy theo mục đích phân tích mà phản ứng được lựa chọn chỉ cần đạt một vài yêu cầu cụ thể, không nhất thiết phải có đủ các đặc tính đã nêu. Chẳng hạn, khi tách riêng một ion bằng cách kết tủa thì phản ứng phải hoàn toàn. Nhưng chỉ để định tính ion đó thì không cần phải như vậy.

Hai yêu cầu quan trọng đối với một phản ứng định tính là độ nhạy và tính đặc hiệu.

2.2.1. Độ nhạy của phản ứng: Là lượng chất tối thiểu có thể phát hiện được bằng phản ứng đó trong những điều kiện xác định. Có 2 cách biểu thị độ nhạy:

a. **Độ nhạy tuyệt đối hay giới hạn phát hiện:** Là lượng chất nhỏ nhất, thường tính bằng microgam ($1 \text{ mcg} = 10^{-6} \text{ g}$) trong một mẫu đem thử, còn được phát hiện bằng một phản ứng nào đó.

b. **Độ nhạy tương đối:** Là nồng độ giới hạn (hay độ pha loãng giới hạn), thường tính theo g/mL, còn được phát hiện bằng một phản ứng trong điều kiện xác định.

Ví dụ: Phản ứng kết tủa xác định Na^+ bằng thuốc thử Streng trong ống nghiệm có độ nhạy tuyệt đối là 10 mcg, nghĩa là tối thiểu phải có 10 mcg Na^+ trong một mẫu đem thử. Mặt khác, để quan sát được rõ ràng trong ống nghiệm thì thể tích dung dịch mẫu đem thử ít nhất là 0,5 mL. Vì vậy, độ nhạy tương đối bằng $2 \cdot 10^{-5} \text{ g (Na}^+ \text{)/mL}$.

Cũng phản ứng đó nhưng thực hiện bằng cách soi tinh thể dưới kính hiển vi, thì thể tích dung dịch mẫu thử chỉ cần 0,001 mL, theo đó độ nhạy tương đối vẫn là $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/mL}$ (hay độ pha loãng là 1/50.000 so với đơn vị nồng độ g/mL), nhưng độ nhạy tuyệt đối sẽ là 0,02 mcg (nhạy hơn 500 lần so với phản ứng trong ống nghiệm).

Ví dụ trên đây cho thấy, độ nhạy phụ thuộc cách thực hiện phản ứng. Ngoài ra, độ nhạy còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, nồng độ thuốc thử, sự có mặt của các ion lạ...

Có một số cách để làm tăng độ nhạy của phản ứng. Chẳng hạn, dung dịch iod rất loãng trong nước có màu vàng khó nhận biết, nhưng khi chiết iod vào cloroform màu tím xuất hiện rất rõ ràng.

2.2.2. Tính đặc hiệu của phản ứng: Là trong những điều kiện xác định, có thể dùng phản ứng (hay thuốc thử) đó để xác định một chất khi có mặt các chất khác. Tính đặc hiệu của một phản ứng có thể biểu thị bằng giá trị:

$$F = \frac{\text{Lượng ion cần phát hiện}}{\text{Lượng ion lạ cùng có mặt}}$$

Tất nhiên, F càng nhỏ, phản ứng càng đặc hiệu.

Ví dụ: KI là thuốc thử đặc hiệu của ion Hg^{2+} vì nó cho tủa màu đỏ son HgI_2 rất dễ nhận ra, dù nồng độ Hg^{2+} rất nhỏ nằm lẫn trong nhiều ion khác. Hơn nữa màu đỏ dễ dàng biến mất nếu cho dư KI do tạo thành phức $[\text{HgI}_4]^{2-}$ tan và không màu.

2.3. Thuốc thử trong các phản ứng định tính

a. Yêu cầu của thuốc thử trong phân tích: Phải tinh khiết, nhạy và đặc hiệu.

Độ tinh khiết là yêu cầu quan trọng nhất. Các thuốc thử hóa học xếp theo độ tinh khiết tăng dần như sau:

- Loại kỹ thuật thường để làm nguyên liệu ban đầu.
- Loại tinh khiết để thử nghiệm hóa học nói chung.
- Loại tinh khiết để phân tích.
- Loại tinh khiết hóa học để làm chất chuẩn.
- Loại tinh khiết quang học để dùng trong phân tích quang phổ.

b. Thuốc thử theo tác dụng phân tích: gồm các loại

- *Thuốc thử nhóm:* Là thuốc thử có tác dụng giống nhau lên một nhóm các ion. Ví dụ, HCl là thuốc thử của nhóm Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .
- *Thuốc thử chọn lọc:* Là thuốc thử có tác dụng giống nhau trên một số ion mà các ion này có thể thuộc các nhóm phân tích khác nhau. Chẳng hạn, NH_3 có thể tạo phức tan và không màu với một số ion ở nhiều nhóm phân tích.
- *Thuốc thử đặc hiệu hay thuốc thử riêng:* Là thuốc thử chỉ cho phản ứng đặc hiệu với một ion hoặc với một chất. Ví dụ, hồ tinh bột cho màu xanh chỉ với iod, dimethylglyoxim trong môi trường amoniac tạo thành chỉ với ion Ni^{2+} một kết tủa màu đỏ hồng.

3. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION THEO PHƯƠNG PHÁP ACID-BASE

Để phân tích định tính các cation, người ta có thể dùng đường lối phân tích riêng biệt hay phân tích hệ thống, thông thường là kết hợp cả hai cách này.

Trong hóa học, đường lối phân tích hệ thống các cation trong dung dịch đã được xây dựng khá chặt chẽ: từ một phần *dung dịch cần phân tích*

(còn gọi là *dung dịch ban đầu*, *dung dịch gốc*) người ta lần lượt tách từng nhóm, từng phân nhóm, rồi tách riêng từng cation để xác định các cation có mặt trong dung dịch.

Có hai đường lối chủ yếu để phân tích hệ thống các cation là đường lối theo phương pháp dùng H_2S và đường lối theo phương pháp acid-base.

Đường lối theo phương pháp dùng H_2S dựa trên sự khác nhau về độ tan của nhiều sulfid kim loại để tách các cation thành 5 nhóm. Đường lối này khá chặt chẽ, cho kết quả chính xác, phát hiện triệt để các cation kể cả khi chúng nằm trong phức chất. Tuy nhiên, đường lối này có nhược điểm chủ yếu là H_2S rất độc hại, mùi khó chịu và trong quá trình phân tích thường gặp các dung dịch keo của S rất khó xử lý. Vì thế, ngày nay, phương pháp dùng H_2S hầu như không còn được sử dụng.

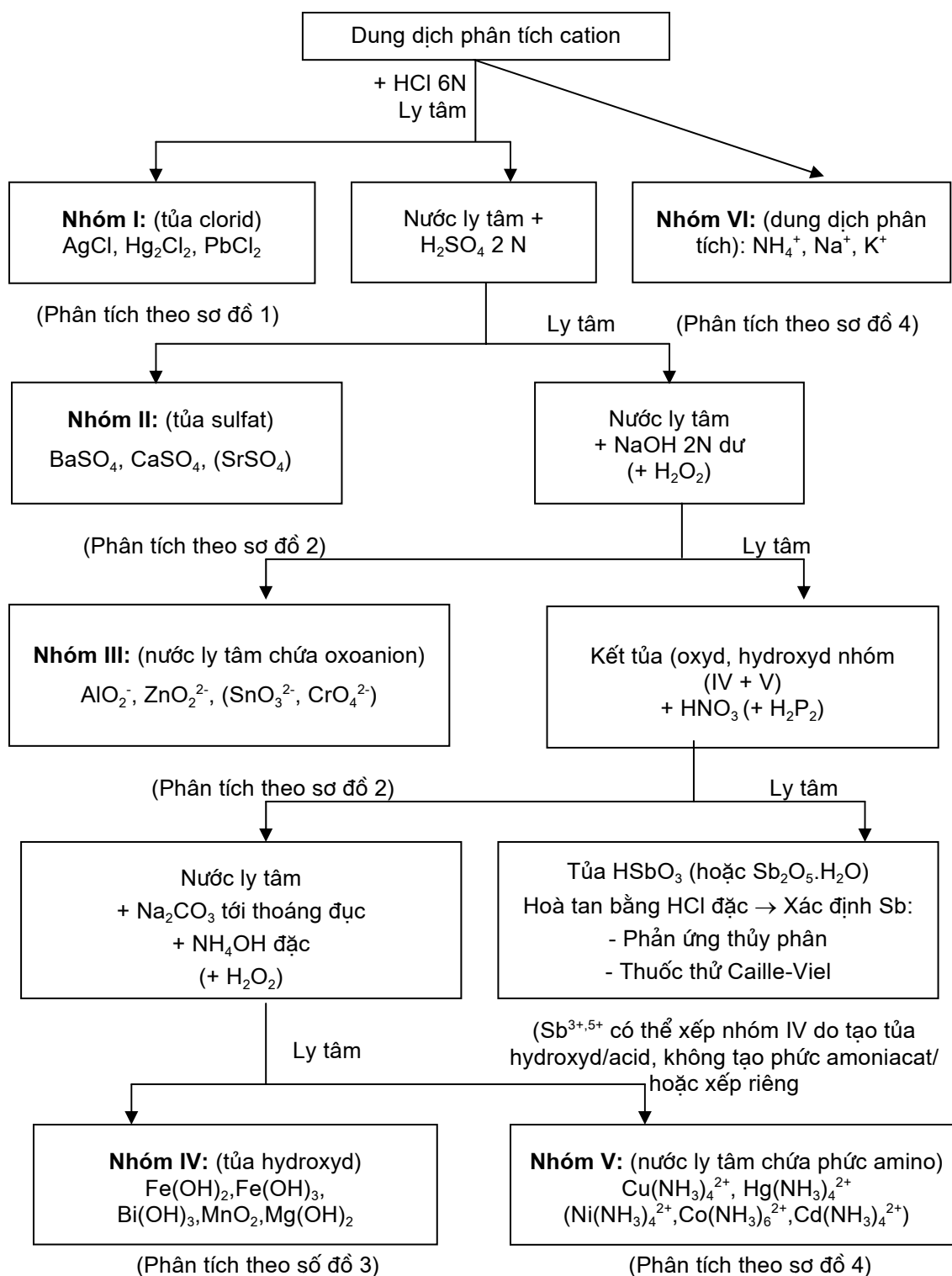
Đường lối phân tích hệ thống cation theo phương pháp acid-base chủ yếu dựa trên khả năng tạo kết tủa, tạo phức với các acid-base là HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, NH_4OH .

Bảng 6 và Sơ đồ 5 chỉ ra sự hình thành 6 nhóm cation cơ bản và đường lối phân tích tổng quát. Nhóm cation cơ bản đã tách lại được phân tích thành từng phân nhóm, rồi từng cation để nhận biết nhờ các phản ứng xác định hoặc phản ứng với thuốc thử đặc hiệu (xem các sơ đồ ở các bài tiếp sau).

Bảng 6. Sự hình thành 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base

	Nhóm	Thuốc thử nhóm	Các Cation thuộc nhóm	Sản phẩm tạo thành với thuốc thử nhóm
Nhóm acid	I	HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	$AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$
	II	H_2SO_4 loãng	Ba^{2+} , Sr^{2+} Ca^{2+} , (Pb^{2+})	$BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, ($PbSO_4$)
Nhóm base	III	$NaOH$ dư + H_2O_2	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} Sn^{2+} , Sn^{4+} As^{3+} , As^{5+}	AlO_2^- , CrO_4^{2-} , ZnO_2^{2-} SnO_3^{2-} , AsO_4^{3-}
	IV	($NaOH$)	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} Mg^{2+}	$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sb(OH)_3$ $Sb(OH)_5$, $Bi(OH)_3$, $Mn(OH)_2$ $Mg(OH)_2$
	V	NH_4OH đặc, dư	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} Co^{2+} , Ni^{2+}	Các phức amino $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ $n = 4, 6$
	VI	Không có	Na^+ , K^+ , NH_4^+	

Sơ đồ 5*: Sơ đồ phân tích tổng quát 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base



* Số thứ tự (5) được ghi tương ứng với sơ đồ 5 trong Phần 2. Thực hành phân tích định tính

4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH ANION

Do không có thuốc thử nhóm thật rõ ràng, nên cũng không thể phân chia một cách chặt chẽ toàn bộ các anion thành những nhóm riêng để phân tích hệ thống giống như các cation.

Dựa theo tác dụng, các thuốc thử nhóm anion có thể được phân loại theo Bảng 7.

Nhờ những phản ứng của thuốc thử trên nhóm anion- chủ yếu là phản ứng kết tủa và oxy hóa khử, chúng ta có thể nhận biết chính xác sự có mặt hay vắng mặt nhiều ion.

Ví dụ, một phản ứng kết tủa không xảy ra với thuốc thử nhóm $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ 2N, có nghĩa là các anion tương ứng Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- không có mặt trong dung dịch cần phân tích.

Còn nếu, một phản ứng oxy hóa khử xảy ra làm mất màu dung dịch I_2 thì chắc chắn là dung dịch phân tích có một hay nhiều anion của nhóm S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

Nhờ chỉ dẫn của thuốc thử nhóm, các anion trong một nhóm được xác định bằng thuốc thử đặc hiệu, hoặc sau phản ứng tách, được xác định bằng một vài phản ứng đặc trưng.

Lưu ý: Vì có nhiều cation gây rối phản ứng nhóm và phản ứng xác định, nên các cation đó cần được loại bỏ trước khi tiến hành phân tích anion. Điều này có thể thực hiện được bằng cách chuyển dung dịch phân tích thành nước soda (dung dịch chứa Na_2CO_3). Trong nước soda, hầu hết các cation gây rối (thường là kim loại kiềm thổ, kim loại nặng) bị kết tủa dạng carbonat hoặc hydroxyd. Cách tạo nước soda thông thường là: 1 thể tích dung dịch phân tích (vài mL) + 1 thể tích dung dịch Na_2CO_3 (vài mL) + vài giọt NaOH đặc. Lọc hoặc ly tâm. Dung dịch trong suốt chứa các anion dùng cho phân tích gọi là *nước soda*; và cách pha chế như vậy gọi tắt là *làm nước soda*.

Tuy nhiên nếu dung dịch gốc để phân tích, hoặc dung dịch ở điều kiện tiến hành phản ứng đặc trưng, đã có đủ tính chất của nước soda thì có thể thực hiện ngay các bước phân tích mà không cần làm nước soda nữa.

Ở mức độ giáo trình này, số anion được quan tâm chỉ chia thành 2 nhóm:

Nhóm I: gồm Cl^- ; Br^- ; I^- ; SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ được tách riêng bằng thuốc thử nhóm $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ 2N

Nhóm II: gồm CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; AsO_3^{3-} ; AsO_4^{3-} ; PO_4^{3-} ; CH_3COO^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} được xác định theo phương pháp phân tích nửa hệ thống và phân tích trực tiếp.

Sơ đồ phân tích anion nhóm I và nhóm II được trình bày ở Bài 9 và Bài 10 phía sau.

Bảng 7. Phân loại thuốc thử theo nhóm anion

STT	Thuốc thử nhóm	Nhóm anion	Sản phẩm hoặc dấu hiệu phản ứng
1	HCl 2N hay H ₂ SO ₄ 2N	CO ₃ ²⁻ ; CN ⁻ ; S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ; NO ₂ ⁻ ; ClO ⁻	<i>Tạo các khí tương ứng:</i> CO ₂ (không màu, làm đục nước vôi trong); HCN (mùi hạnh nhân); H ₂ S (mùi thối); SO ₂ (mùi sốc mạnh); SO ₂ và S; NO và NO ₂ (màu nâu đỏ, khó thở); Cl ₂ (màu vàng lục, khó thở)
2	BaCl ₂ + CaCl ₂ trong môi trường trung tính	AsO ₃ ³⁻ ; AsO ₄ ³⁻ ; CrO ₄ ²⁻ ; ClO ⁻ ; MnO ₄ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; PO ₄ ³⁻ ; BrO ₃ ⁻ ; IO ₃ ⁻ ; F ⁻ ...	<i>Tạo kết tủa tương ứng:</i> Ca ₃ (AsO ₃) ₂ trắng; Ca ₃ (AsO ₄) ₂ trắng; BaCrO ₄ vàng; Ba(MnO ₄) ₂ đỏ; BaSO ₄ trắng; Ca ₃ (PO ₄) ₂ trắng; Ba(BrO ₃) ₂ trắng; Ba(IO ₃) ₂ trắng; CaF ₂ trắng;...
3	AgNO ₃ + HNO ₃ 2N	SCN ⁻ ; Cl ⁻ ; Br ⁻ ; I ⁻	<i>Tạo kết tủa tương ứng:</i> AgSCN trắng; AgCl trắng; AgBr vàng nhạt; AgI vàng rõ
4	Hỗn hợp Mg (NH ₄ OH + NH ₄ Cl + MgCl ₂)	AsO ₄ ³⁻ ; PO ₄ ³⁻	<i>Tạo kết tủa tương ứng:</i> MgNH ₄ AsO ₄ trắng; MgNH ₄ PO ₄ trắng
5	KI + H ₂ SO ₄ 2N	CrO ₄ ²⁻ ; AsO ₃ ³⁻ ; MnO ₄ ⁻ ; ClO ⁻ ; ClO ₃ ⁻ ; BrO ₃ ⁻ ; IO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻	<i>Giải phóng I₂</i> (Nhận biết iod bằng màu trong dung dịch nước hoặc trong cloroform, hoặc thử bằng hồ tinh bột)
6	Dung dịch I ₂	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ; AsO ₃ ³⁻	<i>Làm mất màu I₂</i>
7	Dung dịch KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ 2N	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; S ₂ O ₃ ²⁻ ; NO ₂ ⁻ ; AsO ₃ ³⁻ ; Cl ⁻ ; Br ⁻ ; I ⁻ ; CN ⁻ ; SCN ⁻	<i>Làm mất màu KMnO₄</i>
8	Không có thuốc thử nhóm	NO ₃ ⁻ ; ClO ₄ ⁻	

5. NHỮNG KỸ THUẬT CƠ BẢN TRONG THỰC HÀNH HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

5.1. Rửa dụng cụ

Khi tiến hành thí nghiệm, dụng cụ thí nghiệm phải hoàn toàn sạch. Để kiểm tra xem dụng cụ đã sạch hay chưa, ta có thể tráng bằng một ít nước cất. Nếu trên thành thủy tinh chỉ để lại một lớp nước mỏng và đều thì coi như dụng cụ đã sạch. Nếu nước dính trên thành dụng cụ thành từng giọt thì dụng cụ chưa sạch cần phải rửa lại.

Có nhiều phương pháp rửa dụng cụ: rửa bằng phương pháp cơ học và rửa bằng phương pháp hóa học.

Thông thường rửa bằng cách dùng chổi lông cọ sát vào thành dụng cụ đã ngâm nước hoặc dung môi thích hợp, sau đó tráng rửa nhiều lần. Đối với các dụng cụ thủy tinh chỉ nên xoay chổi lông nhẹ nhàng vào thành dụng cụ, không chọc mạnh sẽ làm vỡ hoặc thủng đáy dụng cụ.

Đối với các dụng cụ không rửa sạch được bằng chổi lông và nước thì phải dùng các dung dịch rửa có tác dụng với chất bẩn. Việc chọn dung dịch rửa dựa vào các đặc điểm sau:

- Bản chất dụng cụ cần rửa (là thủy tinh, gỗ, sắt, nhựa ...)
- Dụng cụ bị bẩn bởi chất gì, tính chất của nó như thế nào (có thể tan trong dung môi gì, có tính acid hay base, tính oxy hóa hay khử ...)

Với các chất bẩn là muối vô cơ hoặc hữu cơ dễ tan trong nước thì rửa bằng nước xà phòng. Với các chất bẩn là dầu mỡ, nhựa hoặc các chất hữu cơ không tan trong nước thì có thể dùng một số dung môi hữu cơ như rượu, bezen, ether ...

Trong trường hợp chất bẩn bám chắc vào thành dụng cụ thì có thể bỏ vào bình một ít giấy lọc vụn, cho dung dịch rửa vào và lắc mạnh. Giấy vụn sẽ kéo theo các chất bẩn đi mà không làm xước thành dụng cụ thủy tinh.

Ngoài ra còn có thể dùng các dung dịch rửa có tính oxy hóa khử như:

- Hỗn hợp rửa KMnO_4 5%: rửa sơ bộ dụng cụ bằng nước, sau đó ngâm dụng cụ vào dung dịch KMnO_4 5% đã acid hóa bởi H_2SO_4 và đun nóng nhẹ. Rửa sạch các vết màu nâu đỏ (sản phẩm phân hủy của KMnO_4 và chất bẩn) bằng dung dịch acid oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, hoặc các dung dịch khác như NaHSO_3 , FeSO_4 , Tráng lại dụng cụ bằng nước cất rồi sấy khô.
- Hỗn hợp rửa sulfocromic (gồm 20 - 30 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hoặc $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong 1 lít acid H_2SO_4 đặc) có màu nâu đỏ: dùng để rửa các dụng cụ bằng thủy tinh, gốm sứ. Sau khi rửa bằng dung dịch này, tráng lại dụng cụ bằng nước cất rồi sấy khô. Hỗn hợp rửa sulfocromic có thể tái sử dụng nhiều lần cho đến khi màu nâu đỏ chuyển thành màu xanh thẫm mới hết tác dụng rửa.

Chú ý:

Không để hỗn hợp rửa rơi trên da hoặc quần áo.

Khi cần rửa các loại ống nhỏ, không được dùng miệng hút mà phải dùng quả bóp cao su để hút dung dịch rửa hoặc có thể ngâm cả dụng cụ vào dung dịch rửa.

5.2. Cách đun nóng

Để đun nóng hóa chất, tùy theo nhiệt độ ta có thể sử dụng các thiết bị đun nóng thích hợp. Trong quá trình đun không nên để dụng cụ bị thay đổi nhiệt độ đột ngột vì dễ gây nứt vỡ.

- Đun chất lỏng:
 - + Khi đun chất lỏng đựng trong bình cầu, cốc thủy tinh phải lót một tấm lưới amian để tránh vỡ. Không được đặt cốc nóng nhấc từ bếp xuống mặt bàn đá mà phải lót bằng các vật có tính chất cách nhiệt như gỗ, amian....
 - + Khi đun chất lỏng trong ống nghiệm phải dùng cặp gỗ cặp ống nghiệm. Trước hết đun nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó mới tập trung đun, vừa đun vừa lắc đều, hướng miệng ống nghiệm về phía không có người.
- Đun chất rắn: Dùng ống nghiệm khô, khi đun để ống nghiệm nằm nghiêng, đầu cao hơn đáy một chút. Lúc đầu đun đều khắp ống nghiệm, sau đó mới tập trung đun chỗ có chất rắn, hướng miệng ống nghiệm về phía không có người.

5.3. Lọc

Lọc là phương pháp để tách chất rắn ra khỏi chất lỏng bằng cách cho hỗn hợp đi qua một màng lọc.

Có nhiều loại màng lọc: giấy lọc, bông thường, bông thủy tinh, bông amian, phễu đáy thủy tinh xóp.... Việc lựa chọn màng lọc tùy thuộc vào bản chất dung dịch và chất rắn cần tách. Nếu chất rắn hay dung dịch lọc phá huỷ màng lọc loại nào thì không dùng loại ấy.

Ví dụ: acid hoặc kiềm đặc sẽ phá huỷ giấy lọc cellulose nên khi lọc phải dùng màng lọc amian; CrO_3 có tính oxy hóa mạnh, đốt cháy các chất hữu cơ thì không dùng bông, giấy lọc thông thường mà phải dùng bông thủy tinh hoặc phễu lọc có màng thủy tinh xóp.

Tùy thuộc vào kích thước của kết tủa định lọc mà chọn loại màng lọc có kích thước lỗ rỗng cho phù hợp. Các loại giấy lọc, phễu thủy tinh xóp có các số hiệu khác nhau để chỉ kích thước lỗ rỗng.

Ví dụ: với giấy lọc, thường phân biệt chúng dựa vào màu sắc của băng giấy dán ngoài hộp:

- Giấy lọc băng đỏ hay băng đen: là loại có kích thước lỗ rỗng lớn ($\phi \# 10 \mu\text{m}$).
- Giấy lọc băng trắng có lỗ rỗng trung bình ($\phi \# 3 \mu\text{m}$).
- Giấy lọc băng xanh có kích thước lỗ rỗng nhỏ ($\phi \# 1 - 2,5 \mu\text{m}$).

Những kết tủa thông thường và dung dịch có pH từ 0 đến 14 thường được lọc qua bông hoặc giấy lọc cellulose. Tùy theo mục đích lọc mà ta có các cách gấp giấy lọc như sau:

- Gấp giấy lọc phẳng để lấy phần kết tủa, dùng cho phễu thủy tinh thường.

- Gấp giấy lọc có nhiều nếp gấp để lấy phần dung dịch, dùng cho phễu thủy tinh thường.
- Cắt giấy lọc tròn và phẳng để lấy cả phần kết tủa và dịch lọc, dùng cho phễu đáy phẳng có lỗ.

Chú ý: Khi gấp giấy lọc không nên miết tay quá mạnh vào giấy lọc để gây thủng giấy khi lọc.

Lọc dưới áp suất thường bằng phễu thủy tinh hình nón:

Giấy lọc sau khi gấp, đặt vào phễu phải thấp hơn miệng phễu từ 3-5 mm. Giấy lọc phải đặt sát vào thành phễu và gần tâm phễu nhất, tránh hiện tượng có khoảng cách không khí làm cho việc lọc chậm. Phải thấm ướt giấy lọc bằng nước cất trước khi lọc.

Khi lọc, cuống phễu cần chạm vào thành cốc để dòng chảy liên tục và lọc nhanh hơn. Rót cẩn thận dung dịch phía trên kết tủa xuống hết theo đầu thủy tinh xuống phễu. Sau khi dung dịch đã chảy hết thì mới đưa kết tủa lên phễu.

Chú ý: không được để kết tủa và dịch lọc cao quá 3/4 mép giấy lọc; kết tủa không cao quá 1/2 chiều cao giấy lọc.

5.4. Ly tâm

Khi cần tách kết tủa ra khỏi dung dịch, ta dùng máy ly tâm quay tay hay máy ly tâm điện.

Khi dùng máy ly tâm cần theo đúng những quy tắc sau đây:

- a) Dùng các ống có kích thước, hình dạng như nhau
- b) Không đổ dung dịch quá 2/3 ống
- c) Mỗi ống đựng dung dịch cần ly tâm phải có một ống đối trọng (đựng nước) nặng tương ứng và đặt 2 ống đối xứng qua trục quay.
- d) Đậy nắp máy (nếu là ly tâm điện), cho quay chậm rồi nhanh dần.
- e) Khi tắt máy phải giảm tốc độ dần.

Sau khi ly tâm, kết tủa nằm ở dưới đáy ống nghiệm, phần dung dịch ở trên quy ước gọi là *nước ly tâm*. Trường hợp còn tủa nổi trên mặt nước ly tâm thì cần lọc qua một giấy lọc nhỏ.

5.5. Rửa kết tủa

Thường dùng ba cách rửa kết tủa là rửa gạn, rửa ly tâm và rửa trên phễu lọc.

5.5.1. Rửa gạn

Rót nước rửa vào kết tủa trong cốc, dùng đũa thủy tinh khuấy đều và để lắng. Gạn bỏ phần dung dịch trong, rồi lại thêm một lượng nước rửa nữa và lặp lại động tác trên nhiều lần.

5.5.2. Rửa ly tâm

Trộn tủa trong ống nghiệm với vài mL nước cất rồi đem quay ly tâm, gạn bỏ nước ly tâm. Lặp lại vài lần cho đến khi tủa sạch.

5.5.3. Rửa trên phễu lọc

Chuyển toàn bộ kết tủa lên phễu lọc, rót nước rửa vừa đủ ngập tủa. Chờ cho dung dịch rửa chảy hết qua phễu lọc rồi mới rót tiếp lần khác. Lặp lại động tác này nhiều lần cho đến khi kết tủa sạch.

Chú ý: Để việc rửa tủa nhanh và sạch, mỗi lần rót nước rửa chỉ cần rót một lượng nhỏ và phải chờ cho dung dịch trên phễu chảy xuống hết mới cho lần tiếp theo.

Để kiểm tra việc rửa đã hoàn thành chưa, ta lấy vào một ống nghiệm nhỏ vài giọt nước rửa sau khi đã rửa được vài lần và thử xem có còn chất cần rửa hay không.

Việc chọn nước rửa tùy thuộc vào độ tan của kết tủa trong các dung môi. Thông thường trong phòng thí nghiệm hay dùng nước cất để rửa. Các kết tủa có độ tan ít thay đổi theo nhiệt độ có thể dùng nước rửa nóng. Kết tủa dễ tan trong nước thì rửa bằng nước ngâm trong đá hoặc các dung môi hữu cơ.

5.6. Thực hiện phản ứng

5.6.1. Kết tủa

Thường dùng phản ứng kết tủa để tách riêng hoặc để định tính các ion.

- Kết tủa là tinh thể, nếu đem soi kính hiển vi thì tủa phải có hình dạng xác định.
- Kết tủa là vô định hình hoặc keo, nếu ngay sau phản ứng tủa khó lắng, đục mờ cả dung dịch.

5.6.2. Soi tinh thể

Bằng hai cách:

a) Làm phản ứng trong ống nghiệm, dùng pipet nhỏ 1 giọt dung dịch có lẫn tinh thể lên phiến kính và đem soi trên kính hiển vi.

b) Làm phản ứng trên phiến kính: nhỏ 1 giọt dung dịch, thêm 1 giọt thuốc thử bên cạnh, dùng đũa thủy tinh nổi liền 2 giọt để phản ứng.

Chú ý: Dung dịch loãng, tinh thể xuất hiện chậm nhưng rõ hình dạng. Nếu loãng quá thì hơi nóng phản kính để tăng nồng độ chất phản ứng.

Dung dịch đặc quá, tinh thể xuất hiện nhanh và nhiều, nhưng ít có tinh thể đẹp và hình dáng đặc trưng.

5.6.3. Thử xem kết tủa đã hoàn toàn

- Sau khi quay ly tâm, nhỏ từ từ theo thành ống nghiệm 1-2 giọt thuốc thử và quan sát. Nếu ở phần nước ly tâm không còn xuất hiện tủa thì phản ứng kết tủa đã hoàn toàn, nếu ngược lại là chưa hoàn toàn.
- Cũng thử bằng cách xem môi trường: nếu nước ly tâm có pH kiềm thì phản ứng tủa kim loại nặng bằng kiềm đã hoàn toàn.

5.6.4. Hòa tan kết tủa

Thêm thuốc thử hay dung môi vào, nếu tủa không tan hết thì dùng đũa thủy tinh trộn kỹ hoặc đun nóng một chút.

Nếu muốn hòa tan hết kết tủa, có thể phải thêm tiếp thuốc thử và dung môi.

Nếu muốn hòa tan chỉ một phần tủa thì đem quay ly tâm rồi gạn hay dùng pipet để tách riêng tủa và dung dịch.

5.6.5. Thử chất khí

Chất khí thoát ra có thể nhận biết bằng màu, mùi hoặc dùng thuốc thử. Thuốc thử có thể tẩm vào giấy lọc rồi dính vào đầu pipet, đầu dây hoặc đựng ở đáy một ống nghiệm khác và nghiêng hay dốc ngược để hứng khí vào.

5.6.6. Thử màu ngọn lửa

Một số chất khi đốt trong ngọn lửa không màu của đèn gas thì bay hơi và cho ngọn lửa có màu đặc trưng.

Cách thử: dùng dây Nickel-Crom hoặc dây Platin đã rửa sạch (bằng cách nhúng vào dung dịch HCl đặc và đốt đỏ vài lần) nhúng vào bột thử hay dung dịch chất thử rồi đưa vào ngọn lửa không màu của đèn gas.

5.6.7. Thử pH của môi trường

Ở các phản ứng định tính trong ống nghiệm, thường dùng các chỉ thị màu là những chất có màu sắc biến đổi theo pH của dung dịch.

Cách thử:

- Nhỏ 1-2 giọt phenolphthalein vào dung dịch thử. Nếu dung dịch không màu thì pH < 8; dung dịch có màu đỏ thì pH > 10; dung dịch có màu hồng cánh sen thì pH = 8-10.

- Nhúng giấy quỳ tím vào dung dịch thử hoặc tẩm ướt giấy quỳ rồi hơ vào khí bay ra. Nếu giấy quỳ có màu đỏ thì dung dịch thử hoặc khí bay ra tạo dung dịch có $\text{pH} < 6$; nếu giấy quỳ có màu xanh thì $\text{pH} > 8$.
- Nhỏ 1 giọt dung dịch thử lên giấy chỉ thị vạn năng rồi so sánh màu với thang đo màu mẫu (in sẵn trên hộp hoặc bì) để xác định giá trị pH (đã cho ở mỗi màu mẫu).

5.6.8. Điều chỉnh pH của môi trường

- Khi môi trường đang acid mà cần điều chỉnh về môi trường kiềm hay trung tính thì thêm từng giọt dung dịch KOH , NaOH , NH_4OH , NaCH_3COO , Na_2CO_3 hay muối của acid yếu và kiềm mạnh khác hoặc là dung dịch đệm vùng kiềm. Tất nhiên, nếu đang xác định Na^+ thì không dùng những chất chứa Na^+ để điều chỉnh môi trường.
- Khi môi trường đang kiềm mà muốn điều chỉnh về môi trường acid hoặc trung tính thì thêm dần từng giọt dung dịch HCl , HNO_3 , CH_3COOH , NH_4Cl , NH_4NO_3 hay các muối của acid mạnh và base yếu khác hoặc là dung dịch đệm vùng acid.

BÀI TẬP (BÀI 2)

2.1. Chọn một trả lời đúng nhất:

(đánh dấu $\checkmark$ vào trả lời đúng nhất)

- Phương pháp hóa học trong phân tích định tính là phương pháp dựa trên:
 - A. Các tính chất vật lý của mẫu kiểm nghiệm
 - B. Đo phổ hấp thụ nguyên tử, phân tử
 - C. Các phản ứng hóa học
 - D. Soi tinh thể dưới kính hiển vi
- Phân tích ướt là phương pháp phân tích định tính tiến hành với:
 - A. Dung dịch
 - B. Chất rắn
 - C. Dung dịch bằng đường lối khô
 - D. Cả dung dịch và chất rắn
- Phân tích riêng biệt là phân tích:
 - A. Xác định một ion bằng phản ứng đặc trưng
 - B. Xác định một ion bằng thuốc thử đặc hiệu

- C. Xác định ion bằng thuốc thử nhóm
- D. Xác định một nhóm ion bằng thuốc thử đặc hiệu
- d. Phân tích hệ thống là phương pháp:
 - A. Xác định ion trong hỗn hợp nhiều ion bằng thuốc thử đặc hiệu
 - B. Xác định các ion theo thứ tự nhất định
 - C. Xác định ion bằng thuốc thử nhóm
 - D. Xác định ion bằng phản ứng xác định

2.2. Phân biệt đúng (Đ), sai (S)

(Đánh dấu $\checkmark$ vào ô thích hợp)	Đ	S
a. Phản ứng tách là phản ứng khóa 1 ion cản trở	☐	☐
b. Phản ứng để chia các ion thành từng nhóm nhỏ hoặc để tách riêng 1 ion gọi là phản ứng tách	☐	☐
c. Phản ứng xác định là phản ứng để tìm 1 ion đã cô lập hoặc còn trong hỗn hợp với các ion khác	☐	☐
d. Độ nhạy tuyệt đối là giới hạn nồng độ còn được phát hiện bằng một phản ứng	☐	☐
e. Lượng chất nhỏ nhất tính bằng mcg trong một mẫu kiểm nghiệm còn được phát hiện bằng một phản ứng gọi là độ nhạy tuyệt đối	☐	☐
f. Độ nhạy tương đối là nồng độ nhỏ nhất tính theo g/mL còn được phát hiện bởi một phản ứng	☐	☐
g. Độ nhạy của một phản ứng xác định phụ thuộc điều kiện tiến hành	☐	☐

- 2.3.** Đường lối phân tích hệ thống các cation theo phương pháp acid-base dựa trên nguyên tắc nào?
- 2.4.** Kể ra các thuốc thử nhóm và tên các cation trong nhóm phân tích theo phương pháp acid-base
- 2.5.** Vẽ sơ đồ phân tích tổng quát 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base
- 2.6.** Kể tên các thuốc thử nhóm anion và đọc tên các anion theo mỗi thuốc thử tương ứng
- 2.7.** Phản ứng giữa thuốc thử nhóm anion và anion trong nhóm thuộc những loại phản ứng nào và cho những sản phẩm gì ? Nhận biết các sản phẩm ấy như thế nào?
- 2.8.** Phân chia các anion thành 2 nhóm (theo giáo trình này) là dựa trên đường lối phân tích hệ thống? Nửa hệ thống? Hay phân tích trực tiếp? Giải thích.

Bài 3

CATION NHÓM I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

MỤC TIÊU

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm I.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm I.
3. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 1.

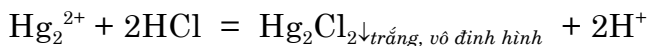
1. TÍNH CHẤT CHUNG

Các cation nhóm này có khả năng tạo kết tủa với hầu hết các acid (trừ HNO_3), nhưng chỉ có HCl 6N thì tạo tủa với nhóm này mà không tạo tủa với các cation nhóm khác. Vì thế, HCl chính là thuốc thử để tách nhóm cation Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ra khỏi các cation khác.

Từ các muối kết tủa này, người ta lại tách chúng ra và nhận biết từng cation nhóm I dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC CATION NHÓM I

2.1. Với HCl loãng



(Hg_2Cl_2 còn gọi là calomel)



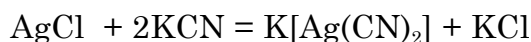
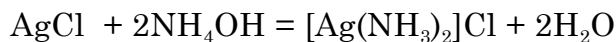
AgCl và Hg_2Cl_2 có độ tan ít phụ thuộc vào nhiệt độ, trong khi độ tan của muối PbCl_2 phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ (ở 20°C là 11,0g/L và ở 100°C là 32,0g/L), nên người ta có thể tách PbCl_2 ra khỏi AgCl và Hg_2Cl_2 bằng nước nóng.

AgCl và đặc biệt là PbCl_2 tan được trong HCl đặc và các dung dịch muối clorid đậm đặc, nhất là khi đun nóng:

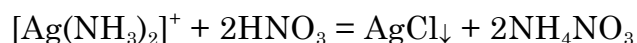


Khi pha loãng các dung dịch này thì thu được kết tủa AgCl và PbCl_2 trở lại.

AgCl có khả năng tạo thành các phức chất tan:

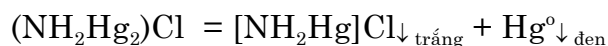


Khi acid hóa dung dịch $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ thì kết tủa AgCl xuất hiện trở lại:

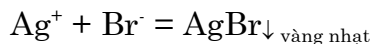
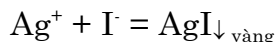


Hg_2Cl_2 chỉ tan trong HNO_3 đặc hoặc dung dịch cường thủy do Hg_2^{2+} bị oxy hóa thành Hg^{2+} .

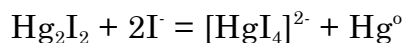
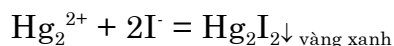
Hg_2Cl_2 tác dụng với NH_4OH thì tạo kết tủa đen, do:



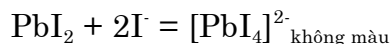
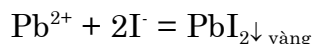
2.2. Với KI hay KBr



AgI chỉ tan trong KCN và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, không tan trong acid và NH_4OH đặc. AgBr không tan trong các acid, nhưng tan trong NH_4OH đặc, KCN và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

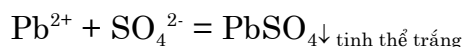


Có thể nhận biết được sự có mặt của Hg_2^{2+} nhờ kết tủa màu vàng xanh của Hg_2I_2 trên nền vàng của các tủa AgI và PbI_2 , nhưng nồng độ của Hg_2^{2+} phải đủ lớn.

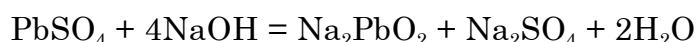
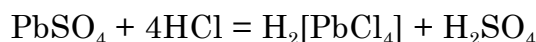


Tinh thể PbI_2 khi đun nóng sẽ tan và làm lạnh sẽ tạo thành các tinh thể óng ánh màu vàng rất đẹp. Nhưng phản ứng này cũng cần nồng độ của Pb^{2+} tương đối lớn. Khi nồng độ nhỏ thì dùng các thuốc thử khác như KI hay K_2CrO_4 trong môi trường acid yếu hoặc trung tính, hoặc Na_2S trong môi trường kiềm.

2.3. Với H_2SO_4 loãng

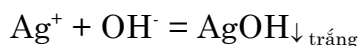


PbSO_4 không tan trong các acid loãng, nhưng tan trong H_2SO_4 đặc, HCl đặc, NaOH đặc, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

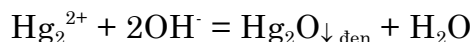


Cation Ag^+ và Hg_2^{2+} chỉ tạo được kết tủa với SO_4^{2-} khi nồng độ của chúng tương đối lớn, do tích số tan của các muối tương ứng không nhỏ.

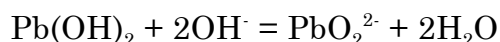
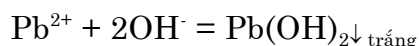
2.4. Với NaOH hay KOH



Ag_2O không tan trong kiềm dư, dễ tan trong HNO_3 , NH_4OH và dễ bị ánh sáng phân huỷ tạo thành Ag .

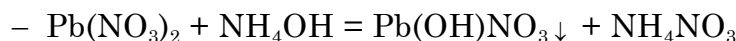
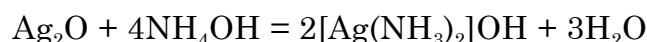
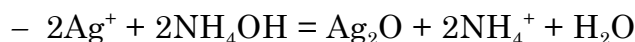


Hg_2O tan được trong HNO_3 và CH_3COOH đặc.

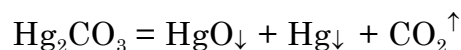
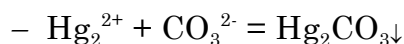
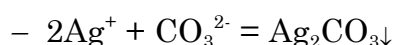


Do dễ tạo thành plumbit nên các muối chì PbSO_4 , PbCrO_4 ... đều dễ tan trong kiềm dư.

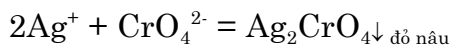
2.5. Với NH_4OH



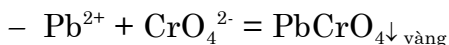
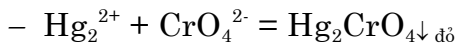
2.6. Với Na_2CO_3 hay K_2CO_3



2.7. Với K_2CrO_4

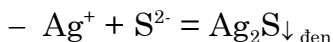


Tuỳ theo môi trường mà thu được các sản phẩm khác nhau: Môi trường kiềm thì tạo Ag_2O đen; môi trường NH_3 thì tạo $[Ag(NH_3)_2]^+$; môi trường acid yếu sẽ tạo $Ag_2Cr_2O_7$; môi trường acid mạnh sẽ không có kết tủa.

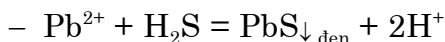
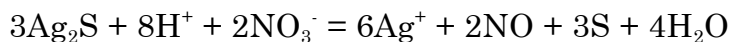


$PbCrO_4$ không tan trong CH_3COOH loãng và NH_4OH , nhưng tan trong HNO_3 loãng và $NaOH$.

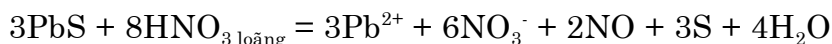
2.8. Với dung dịch H_2S



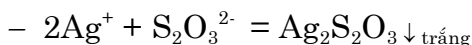
Ag_2S không tan trong NH_4OH , KCN , $Na_2S_2O_3$, nhưng tan trong HNO_3 loãng, nóng:



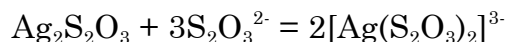
PbS có tích tan rất nhỏ, nên phản ứng này thường được dùng để tìm Pb^{2+} . PbS không tan trong HCl , H_2SO_4 , nhưng tan trong HNO_3 loãng, nóng hoặc trong HNO_3 đặc:



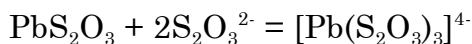
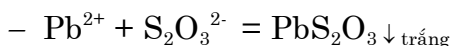
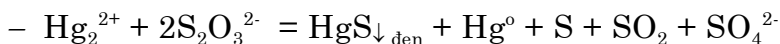
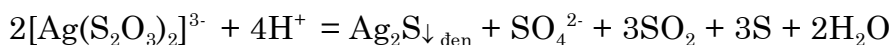
2.9. Với $Na_2S_2O_3$

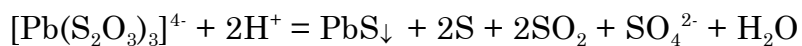


Nếu dư $S_2O_3^{2-}$ thì tạo phức tan:

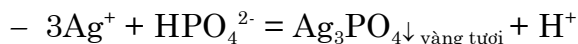


Khi đun nóng hoặc trong môi trường acid thì phức này không bền, bị phân hủy tạo Ag_2S :

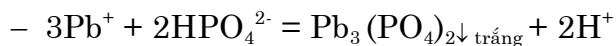




2.10. Với Na_2HPO_4



Ag_3PO_4 tan trong HNO_3 và NH_4OH :



$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ không tan trong CH_3COOH , HCl , nhưng tan trong HNO_3 , NaOH :

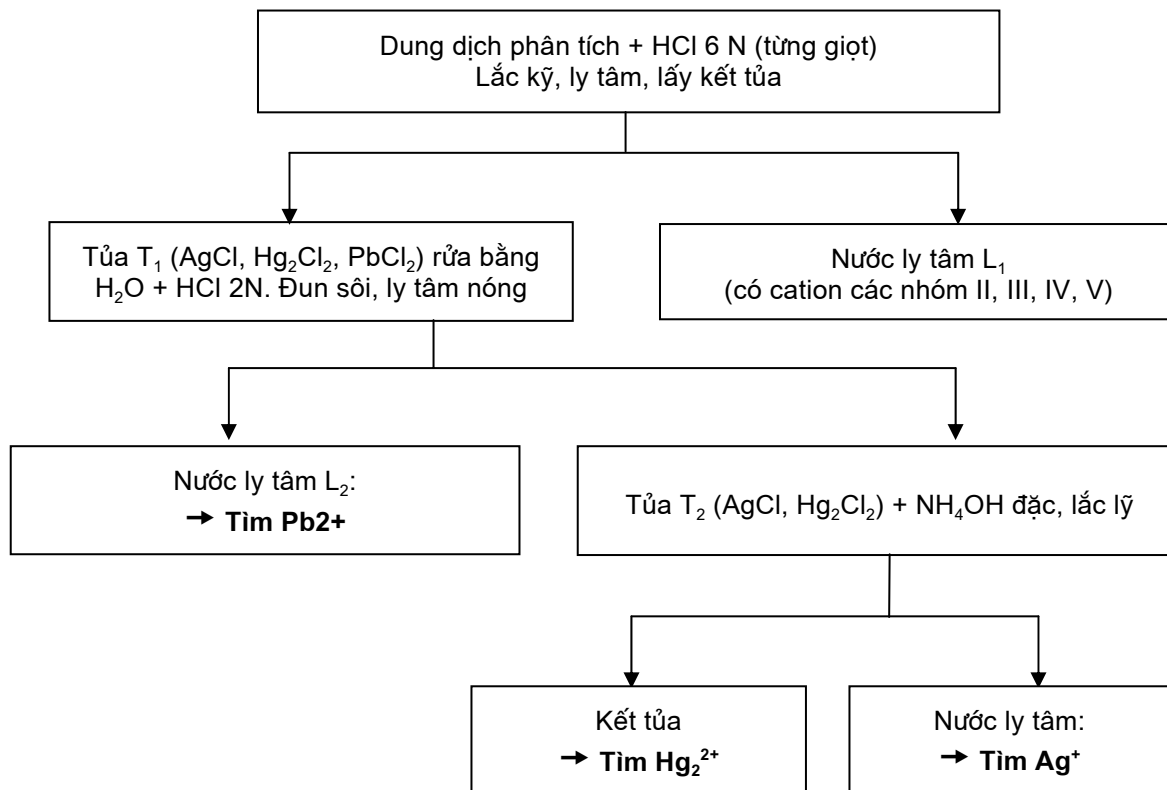


Bảng 8: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm I

Thuốc thử	Cation		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl loãng	$\text{AgCl}\downarrow$ trắng, tan trong NH_4OH dư do tạo phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{PbCl}_2\downarrow$ trắng, tan trong nước nóng	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ trắng, tác dụng với NH_4OH tạo Hg^0 + NH_2HgCl
H_2SO_4 loãng	-	$\text{PbSO}_4\downarrow$ trắng	$\text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow$ trắng
NaOH hay KOH	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ đen	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ trắng, tan trong kiềm dư, tạo PbO_2^{2-}	$\text{Hg}_2\text{O}\downarrow$ đen
NH_4OH dư	tạo phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ trắng	$[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3\downarrow + \text{Hg}^0$
K_2CO_3 hay Na_2CO_3	$\text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$ trắng	$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow$ trắng	$\text{Hg}_2\text{CO}_3 = \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$
K_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ đỏ nâu	$\text{PbCrO}_4\downarrow$ vàng tan trong kiềm dư	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$ đỏ
KI	$\text{AgI}\downarrow$ vàng	$\text{PbI}_2\downarrow$ vàng tan trong nước nóng	$\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$ vàng, xanh, nếu dư thuốc thử sẽ tạo thành: $\text{HgI}_4^{2-} + \text{Hg}^0$
H_2S	$\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ đen	$\text{PbS}\downarrow$ đen	$\text{HgS}\downarrow \text{đen} + \text{Hg}^0\downarrow$

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 1*: Sơ đồ lý thuyết phân tích Cation nhóm I: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}



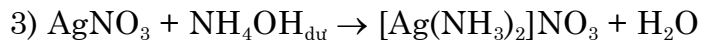
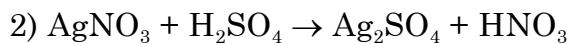
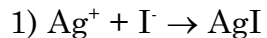
* Sơ đồ thực hành tương ứng: xem sơ đồ 1, Phần 2. Thực hành phân tích định tính

BÀI TẬP (BÀI 3)

3.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{AgNO}_3 + \text{NaBr} \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 5) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \dots + \dots$
- 6) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \dots + \dots$

3.2. Hãy cân bằng và lựa chọn một phản ứng để phát hiện ion Ag^+ trong dung dịch phân tích:



3.3. Hãy giải thích vì sao có thể hòa tan PbCl_2 từ hỗn hợp AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 bằng cách đun nóng?

3.4. Khi dùng NH_4OH đặc để hòa tan hỗn hợp AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 thì chất nào sẽ bị tan, vì sao ?

3.5. Vì sao rửa tủa T_1 (ở sơ đồ 1) bằng nước lại phải thêm HCl 2N ?

Bài 4

CATION NHÓM II: Ca^{2+} , Ba^{2+}

MỤC TIÊU

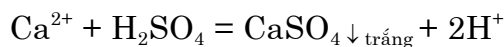
1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm II.
2. Viết một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm II.
3. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 2 (ở Bài 5, phần phân tích cation nhóm II).

1. TÍNH CHẤT CHUNG

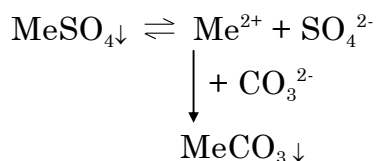
Các cation Ca^{2+} , Ba^{2+} dễ dàng tạo kết tủa bền vững với acid H_2SO_4 loãng, nên acid này là thuốc thử nhóm để tách cation kim loại kiềm thổ ra khỏi các cation khác. Tuy nhiên, các kết tủa sulfat này khó tan hoặc không tan trong acid hoặc kiềm, nên cần chuyển chúng thành tủa carbonat. Sau đó hòa tan tủa carbonat bằng CH_3COOH rồi nhận biết từng cation nhóm II nhờ các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM II

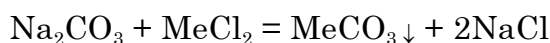
2.1. Với H_2SO_4 loãng



Có thể chuyển các tủa sulfat MeSO_4 ($\text{Me}^{2+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) về dạng tủa carbonat bằng cách đun nóng với dung dịch Na_2CO_3 bão hòa nhiều lần:



2.2. Với Na_2CO_3 hay K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Các muối carbonat này ít tan trong nước, nhưng tan trong các acid HCl, HNO₃, CH₃COOH:

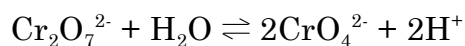


Do CO₃²⁻ kết tủa được nhiều cation nhóm khác, nên không dùng nó để tách các cation kim loại kiềm thổ ra khỏi các nhóm khác.

2.3. Với K₂CrO₄



Kết tủa xuất hiện phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì luôn tồn tại cân bằng:



Đỏ cam

Vàng

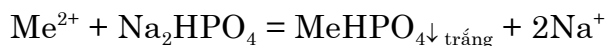
BaCrO₄ không tan trong kiềm, nên đây là cơ sở để tách Ba²⁺ ra khỏi Pb²⁺.

2.4. Với amoni oxalat (NH₄)₂C₂O₄



Các MeC₂O₄ tan trong HCl, HNO₃; riêng BaC₂O₄ và SrC₂O₄ tan cả trong CH₃COOH, còn CaC₂O₄ không tan.

2.5. Với Na₂HPO₄



MeHPO₄ tan trong HCl, HNO₃ và CH₃COOH.

Bảng 9: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm II

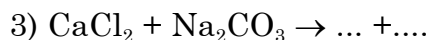
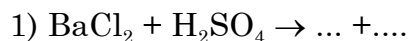
Thuốc thử	Cation		
	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
H ₂ SO ₄ loãng	BaSO ₄ ↓ trắng	SrSO ₄ ↓ trắng	CaSO ₄ ↓ trắng tan nhiều trong nước
Na ₂ CO ₃	BaCO ₃ ↓ trắng	SrCO ₃ ↓ trắng	CaCO ₃ ↓ trắng
K ₂ CrO ₄ - Môi trường trung tính - Môi trường acid	BaCrO ₄ ↓ vàng BaCrO ₄ ↓ vàng	SrCrO ₄ ↓ vàng --	-- --
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	BaC ₂ O ₄ ↓ trắng	SrC ₂ O ₄ ↓ trắng	CaC ₂ O ₄ ↓ trắng
Na ₂ HPO ₄	BaHPO ₄ ↓ trắng	SrHPO ₄ ↓ trắng	CaHPO ₄ ↓ trắng
Thử màu ngọn lửa	Màu vàng lục	Màu đỏ mạnh	Màu đỏ gạch

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 2*: Sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm II: Ca^{2+} , Ba^{2+} và nhóm III: Al^{3+} , Zn^{2+} (Xem ở mục 3, bài 5 tiếp sau)

BÀI TẬP (BÀI 4)

4.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:



4.2. Hãy giải thích vì sao có thể dùng Na_2CO_3 bão hòa để chuyển kết tủa BaSO_4 , CaSO_4 thành kết tủa BaCO_3 , CaCO_3 ?

4.3. Hãy giải thích vì sao có thể dùng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ để nhận biết sự có mặt của ion Ca^{2+} trong dung dịch?

4.4. Hãy giải thích vì sao có thể dùng K_2CrO_4 trong môi trường kiềm để nhận biết sự có mặt của ion Ba^{2+} trong dung dịch?

Bài 5

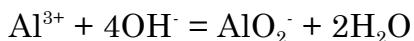
CATION NHÓM III: Al^{3+} , Zn^{2+}

MỤC TIÊU

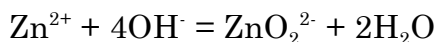
1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm III.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm III.
3. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 2 (phân phân tích cation nhóm III).

1. TÍNH CHẤT CHUNG

Các cation nhóm III đều có khả năng tạo thành các muối tan trong môi trường kiềm dư:



Aluminat

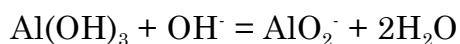


Zincat

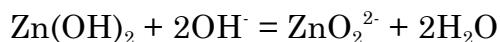
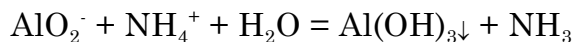
Vì vậy thuốc thử để tách cation nhóm III ra khỏi các nhóm khác là NaOH hoặc KOH dư. Sau đó nhận biết từng cation nhóm III bằng các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM III

2.1. Với NaOH hay KOH

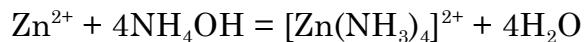
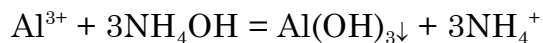


Muốn thu được kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ thì dùng acid yếu:

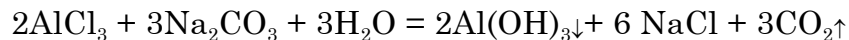


Muốn thu được kết tủa Zn(OH)_2 thì dùng acid yếu, nhưng không dùng NH_4^+ vì tạo thành phức tan $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$.

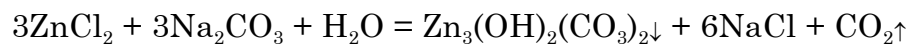
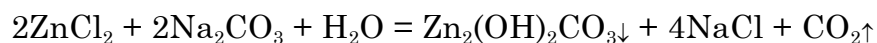
2.2. Với NH_4OH



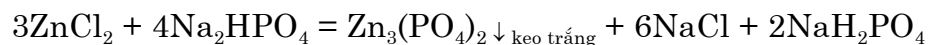
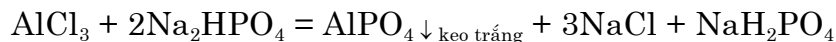
2.3. Với Na_2CO_3 hay K_2CO_3



Riêng Zn^{2+} tạo thành các sản phẩm khác nhau tùy theo nồng độ dung dịch:



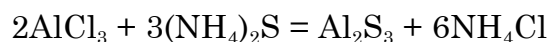
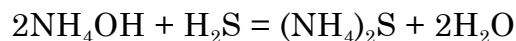
2.4. Với Na_2HPO_4



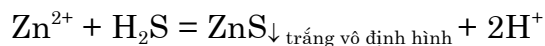
Các muối phosphat trên đều tan được trong kiềm và acid vô cơ.

2.5. Với H_2S :

- Trong môi trường trung tính hoặc amoniac thì Al^{3+} tạo thành $\text{Al(OH)}_3\downarrow$:

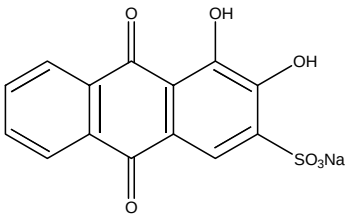
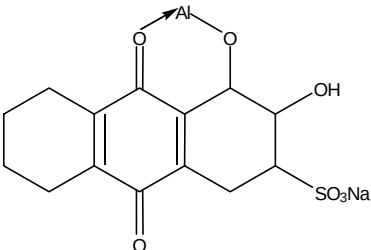


- Trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu thì Zn^{2+} tạo thành $\text{ZnS}\downarrow$:



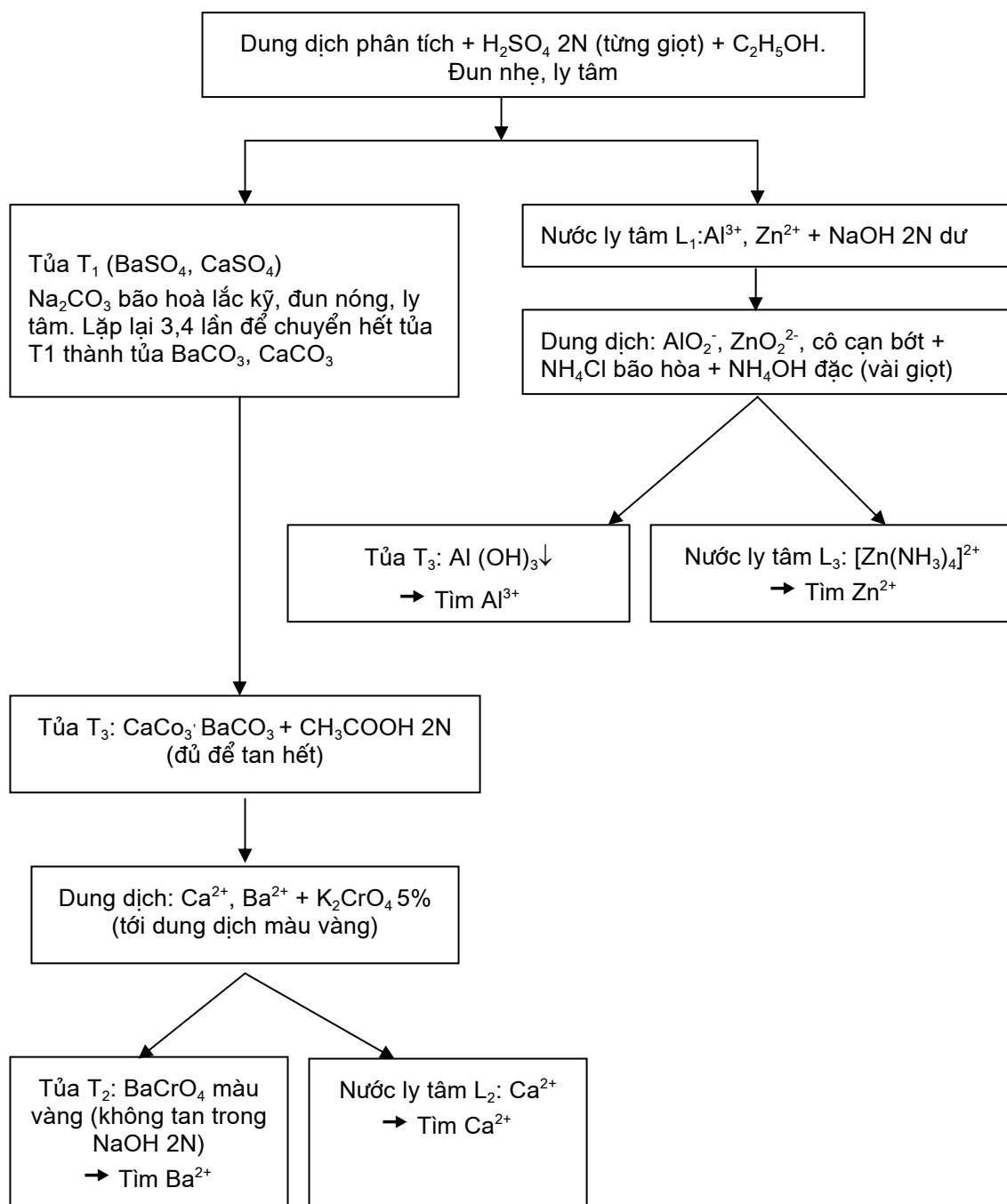
ZnS tan trong các acid vô cơ, nhưng không tan trong CH_3COOH và NaOH .

Bảng 10: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm III

Thuốc thử	Cation	
	Al^{3+}	Zn^{2+}
NaOH dư	AlO_2^-	ZnO_2^{2-}
Na_2CO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ keo trắng	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ trắng
NH_4OH dư	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ keo trắng	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tan
Na_2HPO_4	$\text{AlPO}_4 \downarrow$ trắng	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ trắng
H_2S trong CH_3COOH	—	$\text{ZnS} \downarrow$ trắng
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ trong môi trường trung tính hay kiềm yếu	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ keo trắng	$\text{ZnS} \downarrow$ trắng
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	—	– Có mặt vết Cu^{2+}, tạo kết tủa màu tím – Có mặt vết Co^{2+}, tạo kết tủa màu lục
Alizarin-S 	Kết tủa sơn đỏ  (1/3 công thức phức)	

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ2*: Sơ đồ lý thuyết phân tích Cation nhóm II: Ca^{2+} , Ba^{2+} và nhóm III Al^{3+} , Zn^{3+}



* Sơ đồ thực hành tương ứng: xem sơ đồ 2, Phần 2. Thực hành phân tích định tính.

BÀI TẬP (BÀI 5)

5.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{AlCl}_3 + \text{KOH}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \dots + \dots$

5.2. Hãy giải thích vì sao có thể dùng hỗn hợp NH_4Cl bão hòa và NH_4OH đặc để tách riêng AlO_2^- và ZnO_2^{2-} ?

5.3. Để nhận biết sự có mặt của ion Al^{3+} trong dung dịch, có thể dùng thuốc thử nào trong số các chất sau, vì sao?

- 1) Dung dịch NH_4OH đặc
- 2) Dung dịch Na_2S
- 3) Dung dịch Alizarin-S

Bài 6

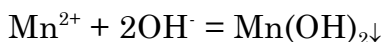
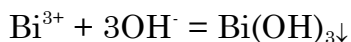
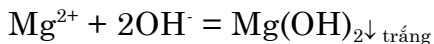
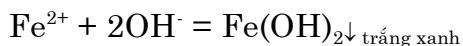
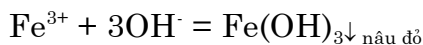
CATION NHÓM IV: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}

MỤC TIÊU

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm IV.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm IV.
3. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 3.

1. TÍNH CHẤT CHUNG

Đặc tính chung của cation nhóm IV là tạo kết tủa hydroxyd không tan trong kiềm dư. Hỗn hợp Na_2CO_3 bão hòa và NH_4OH đặc là thuốc thử nhóm cung cấp OH^- cho phản ứng:

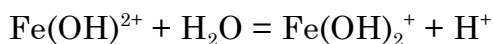
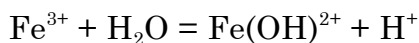


Sau khi tách riêng được các kết tủa hydroxyd của cation nhóm IV thì hòa tan bằng acid rồi nhận biết từng cation bằng các phản ứng đặc trưng của chúng.

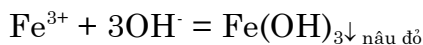
2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM IV

2.1. Với H_2O (phản ứng thủy phân)

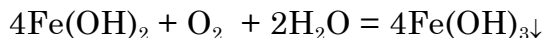
Các cation nhóm IV dễ phản ứng với nước để tạo kết tủa, nên muốn chúng tồn tại trong dung dịch thì cần duy trì pH của dung dịch thấp.



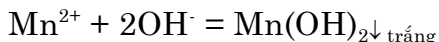
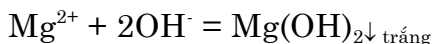
2.2. Với NaOH



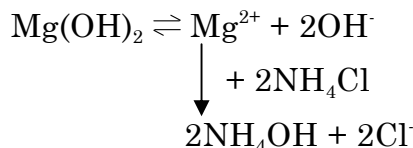
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ rất dễ bị oxy hóa bởi các tác nhân như H_2O_2 hay chính O_2 không khí để chuyển thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



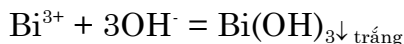
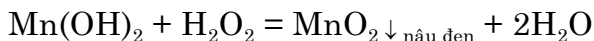
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rất dễ tan trong các acid, nhưng không tan trong NH_4OH .



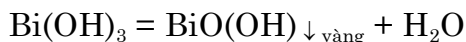
Riêng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do tích số tan lớn nên dễ tan trong môi trường acid nhẹ của muối NH_4Cl :



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ dễ bị oxy hóa để tạo thành MnO_2 :



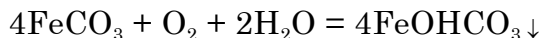
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ tan trong các acid, không tan trong kiềm dư. Nhưng khi đun nóng, dễ chuyển thành màu vàng, do bị mất nước:



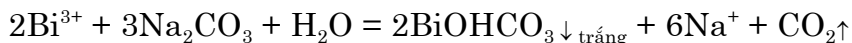
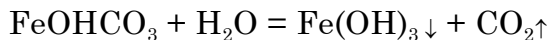
2.3. Với Na_2CO_3



Để lâu trong không khí ẩm FeCO_3 bị oxy hóa dần tạo thành FeOHCO_3 .



FeOHCO_3 dễ bị biến thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ khi đun nóng:

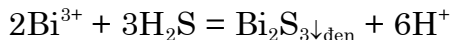


Các muối carbonat và muối carbonat base này đều tan được trong các acid, riêng $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ còn tan được trong muối amoni:

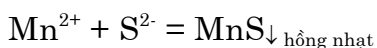
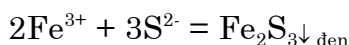
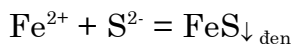


2.4. Với H_2S :

– Trong môi trường acid:



– Trong môi trường NH_3 :



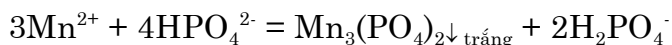
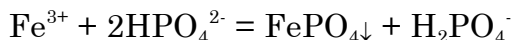
Các kết tủa sulfid này đều tan được trong acid loãng, riêng Bi_2S_3 chỉ tan trong HNO_3 loãng nóng và HCl đặc:



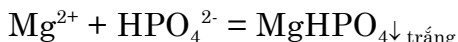
2.5. Với Na_2HPO_4 :



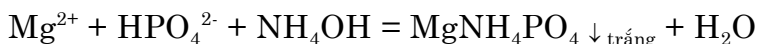
Trong môi trường acid acetic thì chỉ tạo thành $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.



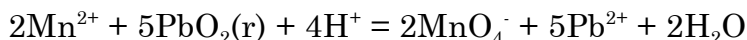
Phản ứng trên muốn xảy ra hoàn toàn, cần thêm dư NH_4OH để tạo kết tủa MnNH_4PO_4 khó tan:



Trong môi trường $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ thì tạo thành kết tủa MgNH_4PO_4 :

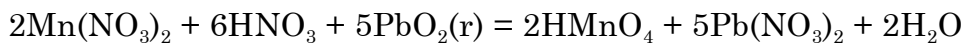


2.6. Với tác nhân oxy hóa mạnh $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$



Không màu

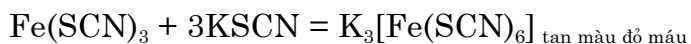
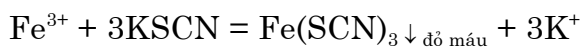
Màu tím



Không màu

Màu tím

2.7. Với KSCN



2.8. Với $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



2.9. Với $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

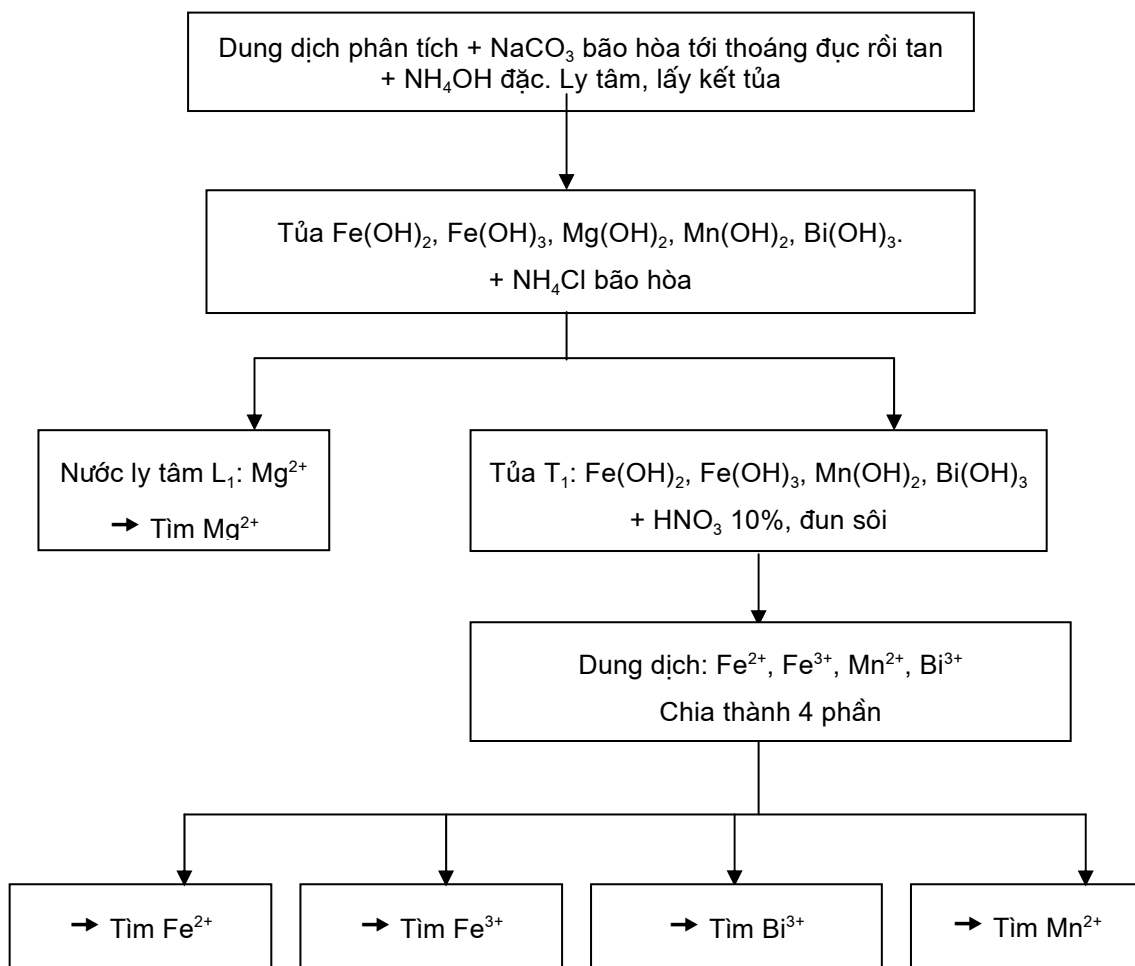


Bảng 11: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm IV

Thuốc thử	Cation				
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Bi^{3+}
NaOH	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ trắng xanh, hóa nâu trong không khí	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ nâu	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ trắng, hóa nâu trong không khí	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ trắng	$\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow$ trắng
H_2O	-	-	-	-	$\text{BiOCl} \downarrow$ hoặc $\text{BiONO}_3 \downarrow$ trắng
Na_2CO_3	$\text{FeCO}_3 \downarrow$ trắng	$\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow$	$\text{MnCO}_3 \downarrow$	$\text{Mg}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow$ trắng	$\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow$ trắng
Na_2HPO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ trắng	$\text{FePO}_4 \downarrow$ vàng nhạt	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ trắng	$\text{MgHPO}_4 \downarrow$ hoặc trong môi trường NH_4OH $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	$\text{BiPO}_4 \downarrow$ trắng
KI	-	-	-	-	$\text{BiI}_3 \downarrow$ đen, nếu dư KI thì tạo BiI_4^- màu cam
KSCN	-	$\text{Fe}(\text{SCN})_3 \downarrow$ đỏ máu, hoặc dư SCN^- tạo phức tan đỏ máu $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	-	-	-
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ xanh tua bìn	-	-	-	-
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ xanh phổ	-	-	-
H_2S trong môi trường acid	-	-	-	-	$\text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow$ đen
PbO_2 trong môi trường acid	-	-	MnO_4^- màu tím	-	-

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

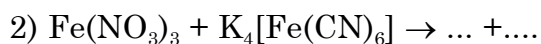
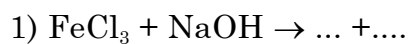
Sơ đồ 3*: Sơ đồ lý thuyết phân tích Cation nhóm IV: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}

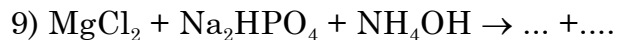
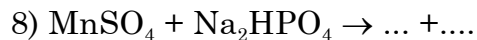
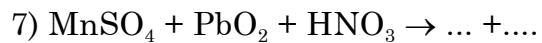
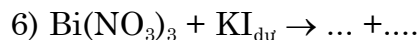
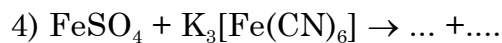


Sơ đồ thực hành tương ứng: xem sơ đồ 3, Phần 2. Thực hành phân tích định tính

BÀI TẬP (BÀI 6)

6.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:





6.2. Hãy giải thích vì sao có thể hòa tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bằng dung dịch NH_4Cl bão hòa? Có thể thay dung dịch NH_4Cl bão hòa bằng chất nào?

6.3. Có thể dùng dung dịch KSCN để nhận biết sự có mặt của ion Fe^{3+} trong dung dịch không? Vì sao?

6.4. Nếu chỉ dùng dung dịch kiềm, có thể phân biệt được hai ion Fe^{2+} và Fe^{3+} hay không?

Bài 7

CATION NHÓM V: Cu^{2+} , Hg^{2+}

MỤC TIÊU

4. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm V.
5. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm V.
6. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 4 (ở Bài 8, phần phân tích cation nhóm V).

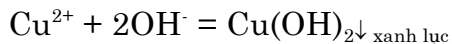
1. TÍNH CHẤT CHUNG

- Các cation nhóm này có khả năng tạo thành các phức bền vững với NH_3 , CN^- , SCN^- ...
- Các muối sulfid của các cation nhóm này có độ tan khác nhau phụ thuộc vào độ acid của môi trường.

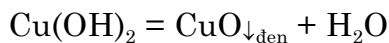
Do đó có thể dùng NH_4OH để tách các cation nhóm V, sau đó dùng Na_2S để tách riêng từng cation trong nhóm.

2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM V

2.1. Với NaOH



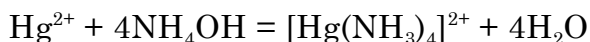
Khi đun nóng thì tạo thành CuO màu đen



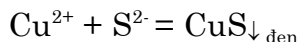
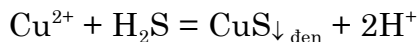
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ dễ tan trong acid loãng và tan trong NH_4OH để tạo phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



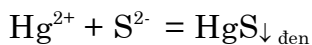
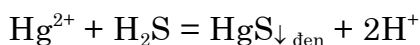
2.2. Với NH_4OH



2.3. Với H_2S hay Na_2S



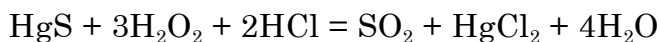
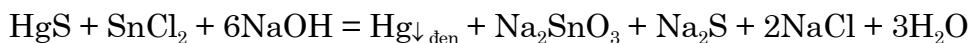
CuS không tan trong HCl , H_2SO_4 đặc nhưng tan trong HNO_3 theo phản ứng:



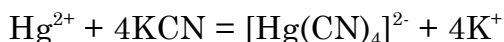
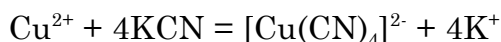
HgS không tan trong HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , nhưng tan trong cường thủy theo phản ứng:



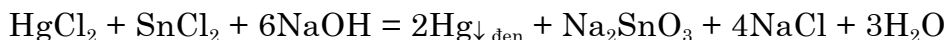
HgS cũng bị khử bởi SnCl_2 trong kiềm hay bị oxy hóa bởi H_2O_2 trong môi trường acid:



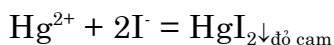
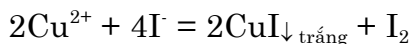
2.4. Với KCN



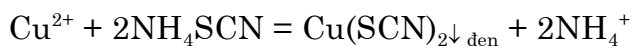
2.5. Với SnCl_2 trong NaOH



2.6. Với KI



2.7. Với NH_4SCN



Nếu dư NH_4SCN :



Bảng 12: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm V

Thuốc thử	Cation	
	Cu^{2+}	Hg^{2+}
NaOH	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ xanh} \rightarrow \text{CuO} \downarrow \text{đen}$	$\text{HgO} \downarrow \text{vàng}$
NH_4OH dư	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{ xanh lam đậm}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
H_2S trong môi trường acid Hoặc Na_2S	$\text{CuS} \downarrow \text{đen}$	$\text{HgS} \downarrow \text{đen}$
KCN	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$
KI	$\text{CuI} \downarrow \text{trắng} + \text{I}_2$	$\text{HgI}_2 \downarrow \text{đỏ cam}$, nếu dư KI tạo phức tan không màu $[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$	-	$\text{Hg} \downarrow \text{đen}$
NH_4SCN	$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \downarrow \text{đen}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \downarrow \text{trắng}$, nếu dư NH_4SCN thì tạo phức $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 4*: Sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm V: Hg^{2+} , Cu^{2+} và nhóm VI: NH_4^+ , Na^+ , K^+ (Xem ở mục 3., Bài 8 tiếp sau)

BÀI TẬP (BÀI 7)

7.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{SCN}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$

7.2. Hãy giải thích vì sao không thể hòa tan kết tủa HgS bằng dung dịch HNO_3 đặc hoặc HCl đặc? Nhưng khi trộn HNO_3 và HCl theo tỷ lệ 1:3 về thể tích thì lại hòa tan được HgS ?

7.3. Viết phản ứng hòa tan HgS bằng H_2O_2 trong môi trường acid.

7.4. Có thể dùng dung dịch KI dư để phân biệt hai ion Cu^{2+} và Hg^{2+} không? Vì sao?

7.5. Có thể dùng dung dịch NH_4OH dư để phân biệt hai ion Cu^{2+} và Hg^{2+} không? Vì sao?

Bài 8

CATION NHÓM VI: Na^+ , K^+ , NH_4^+

MỤC TIÊU

1. Viết được các phản ứng đặc trưng để tìm các cation nhóm VI.
2. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 4 (phần phân tích cation nhóm VI).

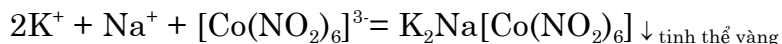
1. TÍNH CHẤT CHUNG

Muối của các cation nhóm này đều là muối tan, nên thuốc thử chung của nhóm không có. Chúng ta tìm lần lượt từng ion trực tiếp từ dung dịch phân tích (dung dịch gốc) nhờ vào các phản ứng đặc trưng của từng cation với từng thuốc thử riêng.

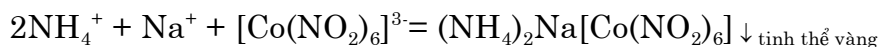
2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM VI

2.1. Tìm K^+

2.1.1. Bằng thuốc thử Garola $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ở môi trường trung tính:



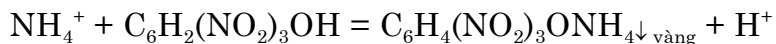
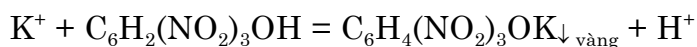
Nhưng NH_4^+ cũng cho phản ứng tương tự:



Do đó phải loại NH_4^+ bằng kiềm và đun nóng, sau đó đưa dung dịch về pH gần trung tính trước khi thêm thuốc thử.

Phản ứng tìm K^+ bị cản trở bởi ion I^- và độ nhạy của phản ứng tăng lên khi có mặt ion Ag^+ . Nếu có I^- phải loại trước bằng HNO_3 đặc hoặc H_2O_2

2.1.2. Bằng acid picric

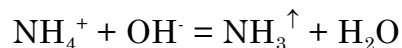


Cần loại NH_4^+ bằng kiềm trước khi tìm K^+ .

2.1.3. Bảng thử màu ngọn lửa: K⁺ cho màu tím.

2.2. Tìm NH₄⁺

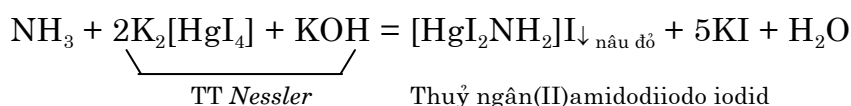
2.2.1. Bảng kiểm mạnh



Nhận biết NH₃ bay lên bằng giấy quỳ đỏ tẩm ướt chuyển thành xanh, hoặc giấy tẩm dung dịch phenolphthalein chuyển thành đỏ, hoặc bằng mùi khai đặc trưng.

2.2.2. Bảng thuốc thử Nessler:

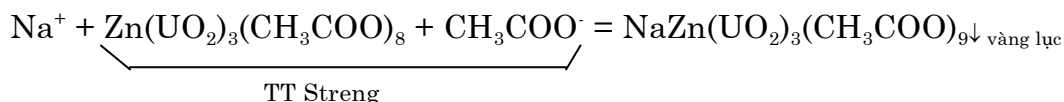
Trong thuốc thử Nessler NH₄⁺ chuyển thành NH₃ và cho phản ứng:



Một số cation kim loại chuyển tiếp gây cản trở phản ứng trên do tạo tủa hydroxyd có màu hoặc phá hủy thuốc thử, nên phải loại chúng bằng kiểm mạnh và carbonat hoặc khóa chúng trong phức với kali natri tartrat (KNaC₄H₄O₆) trước khi dùng thuốc thử Nessler.

2.3. Tìm Na⁺

2.3.1. Bảng thuốc thử Streng (Kẽm Uranyl acetat)



NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ có tinh thể hình mặt nhẵn khi soi trên kính hiển vi.

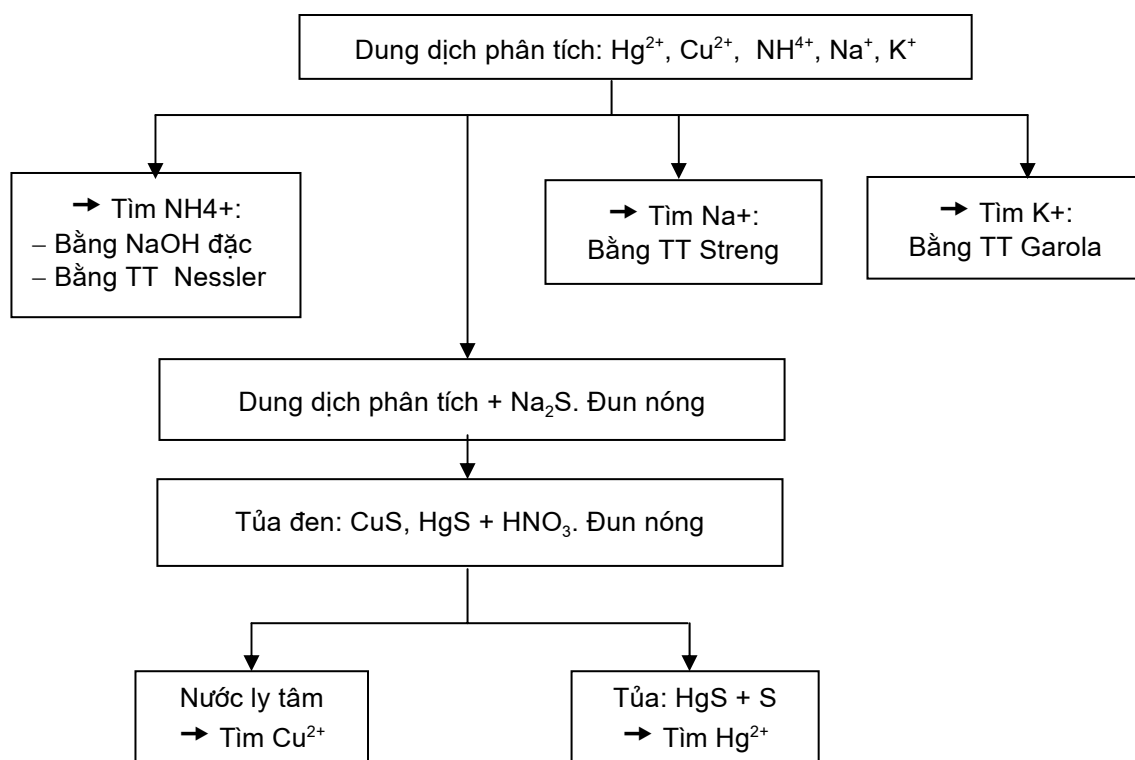
Các ion Ag⁺, Hg₂²⁺, Sb³⁺ cũng tạo kết tủa với thuốc thử, nhưng tinh thể hình kim dài; hoặc loại bỏ các ion này bằng kiểm mạnh trước, rồi mới dùng thuốc thử Streng.

2.3.2. Thử màu ngọn lửa:

Na⁺ cho màu vàng đặc trưng.

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 4*: Sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm V: Hg^{2+} , Cu^{2+} và nhóm VI: NH_4^+ , Na^+ , K^+



* Sơ đồ thực hành tương ứng: xem sơ đồ 4, Phần 2. Thực hành phân tích định tính

BÀI TẬP (BÀI 8)

8.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}_{\text{dư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{KCl} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3\text{OH} \rightarrow \dots + \dots$

8.2. Hãy giải thích vì sao cần cho dung dịch kali natri tartrat đặc trước khi cho thuốc thử Nessler vào dung dịch gốc để nhận biết ion NH_4^+ ?

8.3. Có thể cho dung dịch K_2CO_3 bão hòa và NaOH đặc vào dung dịch gốc trước khi nhận biết ion Na^+ bằng thuốc thử Streng? Vì sao?

8.4. Có thể cho dung dịch Na_2CO_3 bão hòa và KOH đặc vào dung dịch gốc trước khi nhận biết ion K^+ bằng thuốc thử Garola? Vì sao?

Bài 9

ANION NHÓM I: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

MỤC TIÊU

1. *Viết được phản ứng của thuốc thử nhóm với các anion nhóm I*
2. *Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 6 để tách riêng và tìm từng anion*

1. TÍNH CHẤT CHUNG

- Các anion nhóm I tạo kết tủa với Ag^+ trong môi trường acid HNO_3 loãng. Muối bạc của các anion nhóm này không tan trong acid HNO_3 . Vì thế $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ được gọi là thuốc thử nhóm để tách riêng anion nhóm I ra khỏi hỗn hợp phân tích. Sau đó dựa vào các phản ứng đặc trưng của từng anion để tách và phát hiện chúng.
- Để loại các cation gây trở ngại khi xác định các anion, cần chuyển dung dịch phân tích thành nước soda (xem mục 4 Bài 2). Chẳng hạn, trong nước soda thì Hg^{2+} được loại bỏ, nhờ đó các anion Cl^- , I^- được giải phóng khỏi HgCl_2 , HgI^+ , HgI_3^- là những hợp chất tan nhiều nhưng điện ly rất kém

2. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA ANION NHÓM I

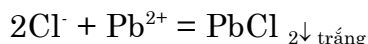
2.1. Phản ứng của Cl^-

- Với Ag^+ :



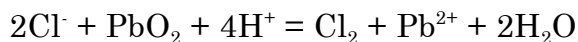
AgCl tan trong NH_4OH , KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$... để tạo thành các phức tan.

- Với Pb^{2+}

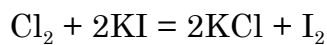


PbCl_2 tan trong nước nóng và kết tủa trở lại khi làm lạnh.

- Phản ứng oxy hóa:



Nhận biết Cl_2 sinh ra bằng giấy tẩm KI và hồ tinh bột do:



I_2 làm xanh hồ tinh bột.

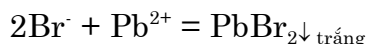
2.2. Phản ứng của Br^-

– Với Ag^+ :



AgBr tan trong NH_4OH , KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$... để tạo thành các phức tan.

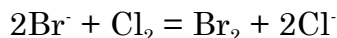
– Với Pb^{2+}



PbBr_2 tan trong kiềm, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ và KBr dư:

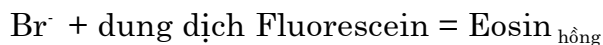


– Br^- tác dụng với nước clor hoặc nước Javel, sinh ra Br_2 :



Br_2 tan trong cloroform cho dung dịch màu vàng rơm.

– Với thuốc thử hữu cơ:



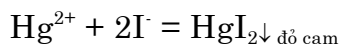
2.3. Phản ứng của I^-

– Với Ag^+ :

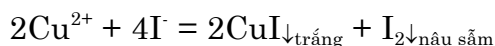


AgI không tan trong NH_4OH , nhưng tan trong KCN để tạo thành phức tan.

– Với Hg^{2+} :

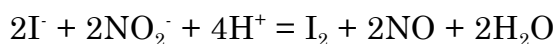


– Với Cu^{2+} :



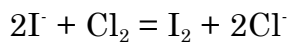
(Nếu có lẫn SO_3^{2-} thì: $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$)

– Với NaNO_2 trong môi trường acid:



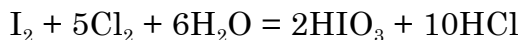
I_2 làm xanh hồ tinh bột.

- Với nước clor hoặc nước Javel, sinh ra I_2 :

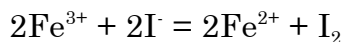


I_2 tan trong cloroform (dung môi không oxy) cho dung dịch màu tím.

Nếu Cl_2 dư sẽ làm mất màu I_2 , vì:

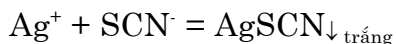


- Với Fe^{3+} :



2.4. Phản ứng của SCN^-

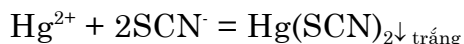
- Với Ag^+ :



Nếu dư SCN^- thì kết tủa tan do tạo phức:



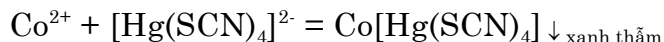
- Với Hg^{2+} :



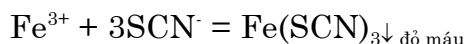
Nếu dư SCN^- thì kết tủa tan do tạo phức:



Nếu có mặt ion Co^{2+} thì sẽ tạo kết tủa xanh thẫm:



- Với Fe^{3+} :

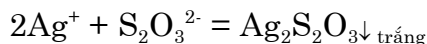


Nếu dư SCN^- thì kết tủa tan do tạo phức tan có màu đỏ máu:

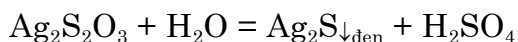


2.5. Phản ứng của $S_2O_3^{2-}$

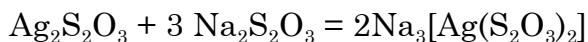
- Với Ag^+ :



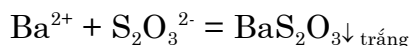
+ $Ag_2S_2O_3$ sinh ra bị phân hủy thành màu vàng nâu rồi chuyển thành đen do:



+ $Ag_2S_2O_3$ tan trong $Na_2S_2O_3$ dư do tạo thành phức:



– Với Ba^{2+} :



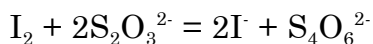
Kết tủa BaS_2O_3 dễ tan trong các acid vô cơ thông thường.

– Với acid vô cơ loãng:



– Với dung dịch iod:

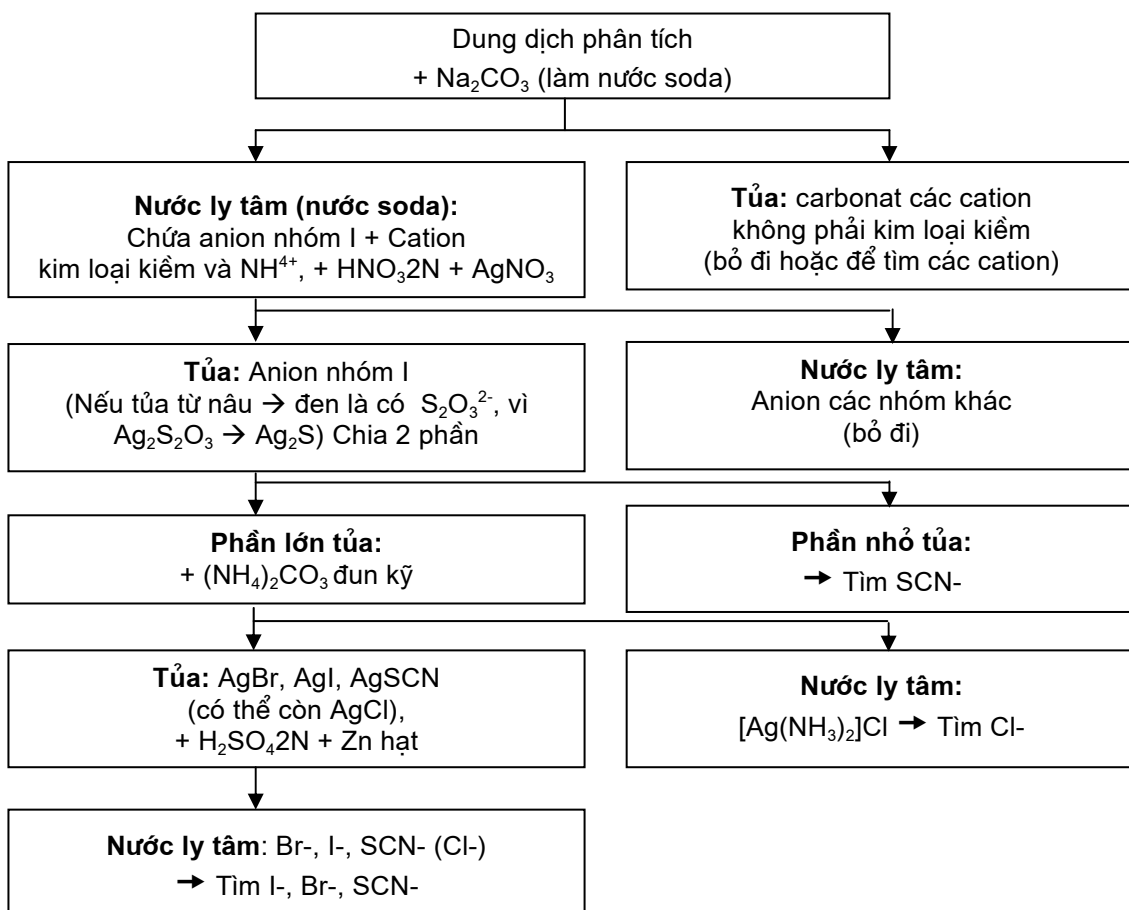
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ làm mất màu dung dịch iod do nó khử I_2 đến I^- . Phản ứng này còn ứng dụng trong phép phân tích định lượng:



Tetrathionat

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 6*: Sơ đồ lý thuyết phân tích anion nhóm I Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



*. Sơ đồ thực hành tương ứng: xem sơ đồ 6, Phần 2. Thực hành phân tích định tính

BÀI TẬP (BÀI 9)

9.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{NaCl} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaI}_{\text{đư}} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{NaI} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \dots + \dots$
- 5) $\text{NaI} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots + \dots$
- 6) $\text{FeCl}_3 + \text{NaSCN}_{\text{đư}} \rightarrow \dots + \dots$

9.2. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion Cl^- trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
- 2) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{HCl}$
- 3) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{NaCl}$

9.3. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion Br^- trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{KBr} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbBr}_2\downarrow + \text{KNO}_3$
- 2) $\text{SrBr}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaBr} + \text{SrSO}_4\downarrow$
- 3) $\text{AlBr}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$

9.4. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion I^- trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{NaI} + \text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{ZnI}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{BaI}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{KI}$

9.5. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion SCN^- trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + \text{KCl}$
- 2) $\text{Ca}(\text{SCN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4\downarrow + \text{NH}_4\text{SCN}$
- 3) $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + \text{NaSCN}$

9.6. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$
- 2) $\text{SrS}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$
- 3) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$

9.7. Vì sao có thể dùng nước Javel hoặc nước clor vừa đủ để phát hiện I^- , sau đó cho dư nước Javel hoặc dư nước clor để phát hiện tiếp Br^- ?

Bài 10

ANION NHÓM II: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

MỤC TIÊU

1. Viết được phản ứng của thuốc thử nhóm và một số phản ứng đặc trưng cho các anion nhóm II.
2. Giải thích được các bước phân tích theo sơ đồ 7 để tìm anion nhóm II.

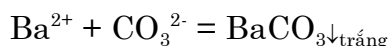
1. ĐƯỜNG LỐI PHÂN TÍCH NHÓM II

- Không có thuốc thử nhóm chung cho tất cả các anion nhóm II. Để định tính anion nhóm này, cần sử dụng nhiều phương pháp phân tích và thuốc thử khác nhau, như:
 - + Phương pháp phân tích riêng biệt để tìm trực tiếp một ion từ dung dịch gốc, ví dụ đối với CO_3^{2-} , CH_3COO^- .
 - + Phương pháp phân tích nửa hệ thống để tìm vài anion, ví dụ đối với cụm SO_3^{2-} , SO_4^{2-} và $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
 - + Dùng thuốc thử nhóm, ví dụ hỗn hợp Mg để xác định AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} .
 - + Dùng thuốc thử đặc hiệu, ví dụ formalin để tìm SO_3^{2-} ; amoni molybdat để tìm PO_4^{3-} .
- Để loại các cation gây rối cho phản ứng đặc trưng hay ảnh hưởng đến phản ứng đặc hiệu, cần chuyển dung dịch phân tích thành nước soda (xem mục 4, Bài 2) trước khi tìm anion.

2. CÁC PHẢN ỨNG ĐẶC TRƯNG CỦA ANION NHÓM II

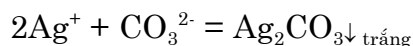
2.1. Phản ứng của CO_3^{2-}

- Với Ba^{2+} :



BaCO_3 tan trong acid vô cơ thông thường.

- Với Ag^+ :



- Với acid loãng:



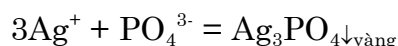
Khí CO_2 sinh ra có thể nhận biết do làm đục nước vôi trong.

2.2. Phản ứng của PO_4^{3-}

- Với thuốc thử amoni molybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$:

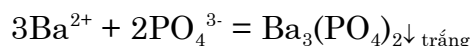


- Với Ag^+ :

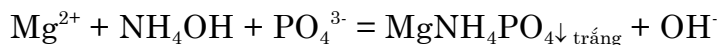


Ag_3PO_4 tan trong acid vô cơ và trong NH_4OH .

- Với Ba^{2+} :

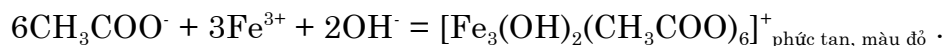


- Với Mg^{2+} (trong hỗn hợp $\text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$):

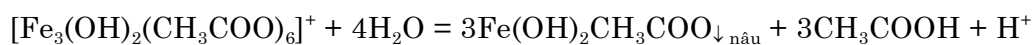


2.3. Phản ứng của CH_3COO^-

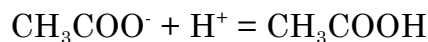
- Với FeCl_3 :



Nếu pha loãng, đun sôi, phức bị thủy phân:



- Với H^+ :



Acid acetic có thể nhận biết bằng mùi.

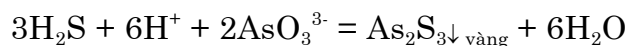
- Với rượu:



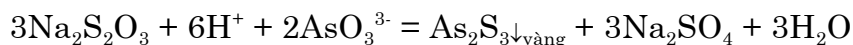
Ester sinh ra có mùi thơm đặc trưng.

2.4. Phản ứng của AsO_3^{3-}

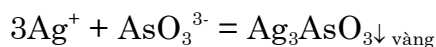
- Với H_2S trong môi trường acid:



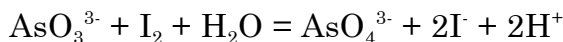
- Với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong môi trường acid:



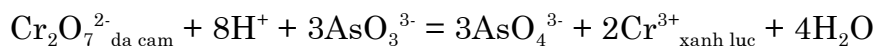
- Với Ag^+ trong môi trường trung tính:



- Với nước I_2 trong môi trường trung tính:

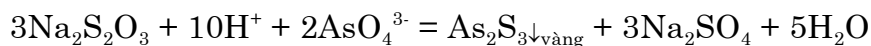


- Với $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trong môi trường acid:

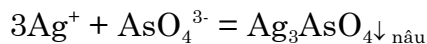


2.5. Phản ứng của AsO_4^{3-}

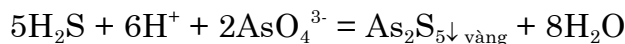
- Với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong môi trường acid:



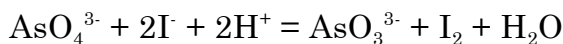
- Với Ag^+ trong môi trường trung tính:



- Với H_2S trong môi trường acid mạnh:



- Với KI trong môi trường acid:



- Với hydro mới sinh trong môi trường acid:

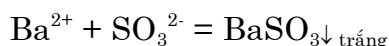


AsH_3 sinh ra sẽ làm đổi màu HgCl_2 tẩm trên giấy lọc:



2.6. Phản ứng của SO_3^{2-}

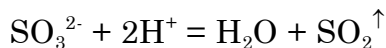
- Với Ba^{2+} :



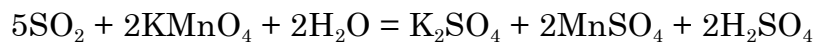
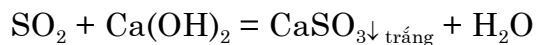
BaSO_3 tan trong các acid loãng:



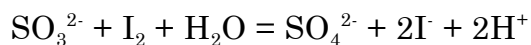
- Với các acid vô cơ loãng:



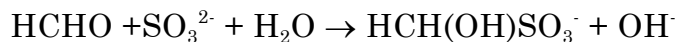
Khí SO_2 sinh ra có thể nhận biết bằng cách làm đục nước vôi trong hoặc làm mất màu thuốc tím:



- Với dung dịch I_2 , làm mất màu nước iod:



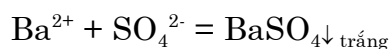
- Với formalin (formaldehyd):



Sự xuất hiện của ion OH^- làm đỏ phenolphthalein

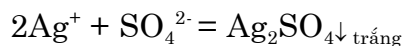
2.7. Phản ứng của SO_4^{2-}

- Với Ba^{2+} :



BaSO_4 không tan trong các acid loãng thông thường.

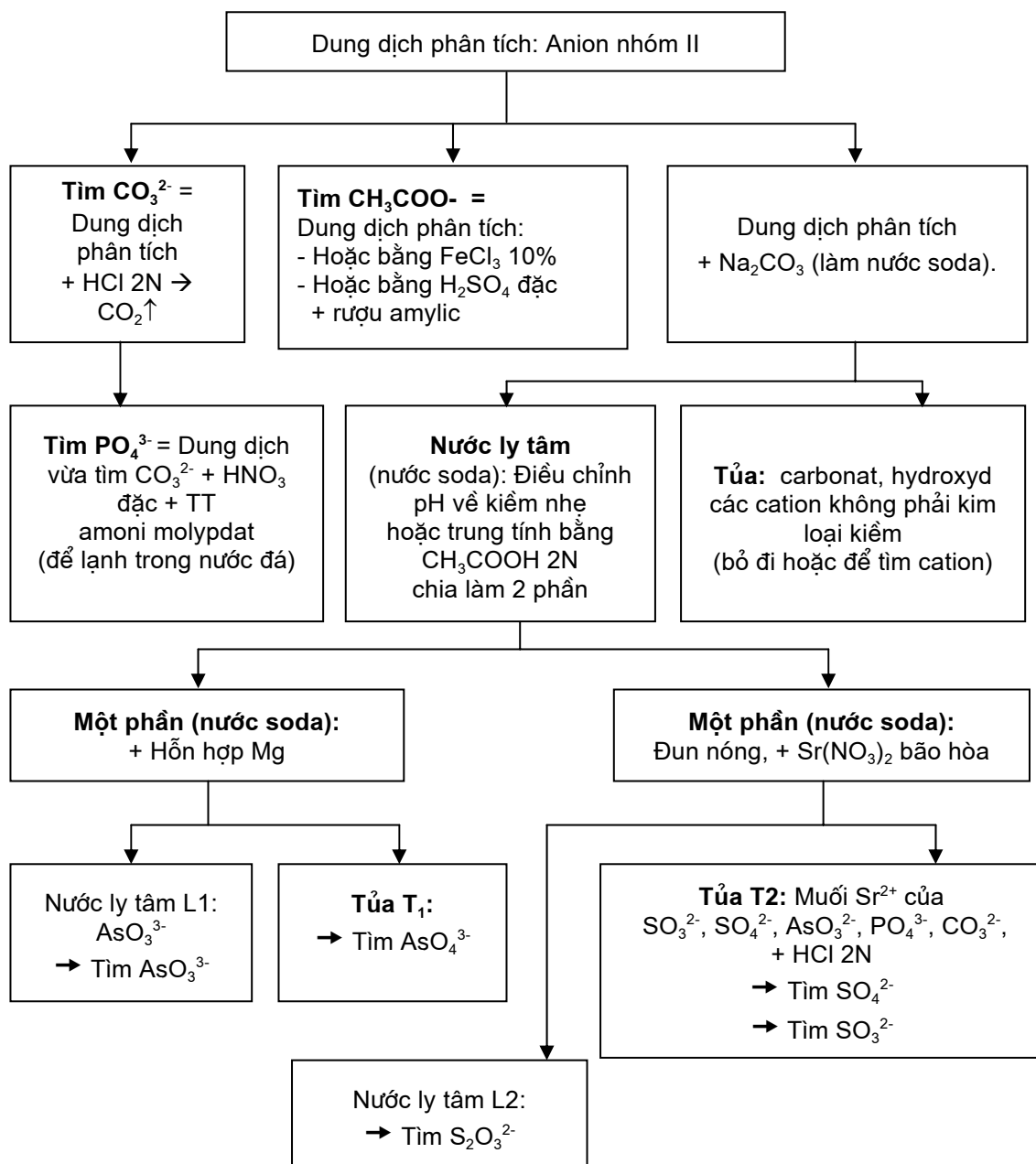
- Với Ag^+ :



Kết tủa Ag_2SO_4 chỉ tạo thành khi nồng độ SO_4^{2-} khá lớn. Khi pha loãng dung dịch thì kết tủa lại bị tan ra do tích số tan của Ag_2SO_4 lớn.

3. SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH

Sơ đồ 7*: Sơ đồ lý thuyết phân tích anion nhóm II CO_3^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)



*. Sơ đồ thực hành phân tích: xem sơ đồ 7, Phần 2. Thực hành phân tích định tính

BÀI TẬP (BÀI 10)

10.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{MgCl}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{FeCl}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \dots$
- 5) $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \dots + \dots$

10.2. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion CO_3^{2-} trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \dots$
- 2) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- 3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$

10.3. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion CH_3COO^- trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$
- 2) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$
- 3) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{FeCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{+} + \text{NaCl}$

10.4. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion SO_3^{2-} trong dung dịch? Vì sao?

- 1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$
- 2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$
- 3) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{KCl}$

PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION VÀ ANION TRONG DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. Trình bày và giải thích được các cách thử sơ bộ đối với dung dịch gốc trước khi tiến hành phân tích hệ thống
2. Nêu được các khía cạnh cần nhận xét và ý nghĩa của chúng đối với kết quả phân tích cuối cùng.

Ở đây chỉ trình bày đại cương các bước phân tích khi đã có dung dịch là hỗn hợp cation và anion cần xác định.

Quá trình phân tích định tính một dung dịch bao gồm 4 phần: Nhận xét và thử sơ bộ; phân tích anion; phân tích cation; và nhận xét về kết quả cuối cùng

1. NHẬN XÉT VÀ THỬ SƠ BỘ

Trước khi tiến hành phân tích một dung dịch bao giờ cũng phải nhận xét và thử sơ bộ. Kết quả nhận xét và thử sơ bộ sẽ giúp dự đoán về thành phần dung dịch, nhờ đó giúp định hướng cho phân tích hệ thống, nửa hệ thống hay phân tích riêng biệt. Tuy nhiên, không được định kiến về sự có mặt hay vắng mặt với một ion cụ thể nào, trừ một vài trường hợp đặc biệt.

1.1. Nhận xét nhờ giác quan

1.1.1. Màu sắc

Dựa vào màu của dung dịch có thể dự kiến về sự có mặt một số cation và anion (Bảng 13).

Bảng 13. Màu của một số cation và anion

Màu dung dịch	Những ion có thể có
Tím	MnO_4^-
Lam	Cu^{2+} (trong nước)
Lam tím đậm	Cu^{2+} (trong amoniac)
Đỏ nâu	I_2
Đỏ da cam	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
Đỏ máu	Các phức của SCN^- và Fe^{3+}
Hồng	Co^{2+} (Trong nước)
Lục	Cr^{3+} ; Fe^{2+} (trong nước); Co^{2+} (trong acid mạnh)
Vàng	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; CrO_4^{2-} ; I_2 loãng; Fe^{3+}

Muốn biết màu là của anion hay của cation, có thể thử sơ bộ như sau: cho Na_2CO_3 bão hòa vào dung dịch, đun sôi, ly tâm. Nếu dung dịch có màu thì đó là màu của anion, nếu tủa có màu thì đó là màu của cation, còn nếu màu mất đi thì có thể là của Cl_2 , Br_2 , I_2 . Nhớ rằng, màu của dung dịch có khi là hỗn hợp màu của nhiều chất.

1.1.2. Mùi

Khi dung dịch chứa một số hợp chất bay hơi, có thể tạo ra mùi của nó. Ví dụ: mùi khai của NH_3 (dung dịch có NH_4^+); mùi hạnh nhân của HCN (dung dịch có CN^-); mùi thối của H_2S (dung dịch có S^{2-}); mùi sốc lưu huỳnh cháy của SO_2 (dung dịch có HSO_3^{2-}); mùi dấm của CH_3COOH (dung dịch có CH_3COO^-)

1.2. Thử pH của dung dịch

Dựa vào pH ta có thể dự đoán sơ bộ thành phần của dung dịch.

- Dung dịch có pH acid (làm đỏ giấy quỳ hoặc cho màu vàng với da cam methyl) thì:
 - + Có thể chứa acid, ví dụ: HCl , H_2SO_4 , NaHSO_3 , NH_4Cl
 - + Không có mặt các anion bị huỷ ở môi trường acid, ví dụ: CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ...
 - + Không thể đồng thời có mặt các ion có phản ứng oxy hóa khử với nhau ở môi trường acid, ví dụ: I^- với NO_2^- , ClO_3^- , AsO_4^{3-} (giải phóng I_2)/ NO_2^- với ClO_3^- / SO_3^{2-} và $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ với AsO_4^{3-} / NO_2^- với AsO_3^{3-} / Sn^{2+} với Hg^{2+} hay Fe^{3+} / $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và MnO_4^- với I^- , Fe^{2+} , NO_2^- , Sn^{2+} / v.v..
- Dung dịch có pH kiềm (làm đỏ phenolphthalein, hoặc làm xanh giấy quỳ tím) thì:

Có thể có kiềm tự do hoặc các muối cho phản ứng kiềm, ví dụ: NaHCO_3 ; K_2CO_3 ; NaCH_3COO ;....

- Dung dịch có pH trung tính thì không chứa acid hay kiềm tự do, không có mặt các muối dễ thủy phân.

1.3. Thử tính bay hơi của chất tan

Chẳng hạn cô cạn 1mL dung dịch rồi nung cạn. Nếu cạn bay hơi hết thì có thể đó là các muối amoni NH_4^+ , các acid và vài muối khác dễ phân huỷ thành khí.

1.4. Thử màu ngọn lửa

Nhúng dây Platin hay dây Nikelcrom sạch vào dung dịch rồi đưa vào ngọn lửa không màu của đèn khí, nhiều cation sẽ cho màu đặc trưng

Bảng 14: Màu ngọn lửa của các cation

Màu ngọn lửa	Cation có mặt
Tím	K^+ , Cs^+ , Rb^+
Vàng mạnh	Na^+
Đỏ mạnh	Sr^{2+} , Li^+
Đỏ gạch	Ca^{2+}
Vàng lục	Ba^{2+}
Lục	Cu^{2+} , Bi^{3+}
Xanh lơ nhạt	As , Sb , Pb

1.5. Thử một số phản ứng

1.5.1. Thủy phân

Pha loãng dần dung dịch, hoặc nhỏ vài giọt dung dịch vào 1mL nước cất. Nếu có tủa trắng xuất hiện và lại tan khi thêm acid thì đó có thể là muối của Bi^{3+} , $\text{Sn}^{2+, 4+}$, đặc biệt là các muối $\text{Sb}^{3+, 5+}$

1.5.2. Thử với kiềm

Dựa vào màu tủa tạo thành và khả năng hoà tan của nó trong kiềm dư hay trong amoniac để dự đoán sự có mặt của một số ion trong dung dịch. Ví dụ:

- Tủa trắng tan trong NaOH dư, nhưng không tan trong amoniac: các ion mặt sẽ là Al^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} .
- Tủa xanh lam, đen khi đun nóng, không tan trong NaOH dư, tan trong amoniac cho màu xanh lam đậm: ion có mặt là Cu^{2+} .
- Tủa nâu đỏ, không tan trong NaOH dư và Amoniacc: ion có mặt là Fe^{3+} . v.v.. (Xem các phản ứng đặc trưng và bảng tóm tắt các phản ứng ở các bài 3, 4, 5, 6 và 7).

1.5.3. Thử với NH_4OH và $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Lấy dung dịch cho tác dụng với HCl để rửa hết với các cation dạng muối clorid. Ly tâm. Lấy nước ly tâm và thêm vào đó NH_4OH dư:

- Nếu không có rửa thì chắc chắn không có một lượng đáng kể của Mg^{2+} , Al^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ...
- Nếu có Cu^{2+} , Ni^{2+} sẽ cho dung dịch màu xanh của phức tan.
- Tiếp sau đó, nhỏ vài giọt $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào dung dịch. Nếu vẫn không có rửa đen thì coi như không có Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ...

1.5.4. Thử với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Lấy 1mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bão hòa thêm vào vài giọt dung dịch thử, nếu không có rửa trắng thì không có Ba^{2+} , Sr^{2+} ; còn nếu có rửa trắng thì có thể có Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .

1.5.5. Thử bằng các thuốc thử nhóm đối với cation và anion để dự đoán nhóm ion hay một vài ion trong nhóm có thể có mặt trong dung dịch thử (xem các thuốc thử nhóm ở các bài phía trước).

Ngoài các phản ứng sơ bộ trên, người ta cũng chọn một vài phản ứng thử sơ bộ khác nữa để việc dự đoán các ion có mặt nhanh và gần đúng hơn.

2. PHÂN TÍCH ANION

- Trong số lượng giới hạn các anion và các cation quan tâm ở giáo trình này thì hầu hết các anion là không gây trở ngại gì cho phân tích hệ thống các cation, trừ PO_4^{3-} . Nếu dung dịch phân tích có PO_4^{3-} sẽ gây khó khăn cho định tính cation nhóm IV, vì khi kiểm hóa dung dịch sẽ kéo theo kết rửa phosphat của Ba^{2+} , Ca^{2+} . Trong trường hợp này cần tìm PO_4^{3-} trước, sau đó loại nó đi bằng FeCl_3 bão hòa, tiếp theo mới phân tích định tính các cation. Cũng còn những lý do tương tự khác nên nói chung người ta thường tiến hành phân tích anion trước khi phân tích hệ thống các cation. Khi gặp các anion gây trở ngại (tương tự PO_4^{3-} vừa nêu), cần loại bỏ chúng bằng một vài kỹ thuật cụ thể mà trong tài liệu này không đề cập đến.
- Lấy 1mL dung dịch phân tích, thêm Na_2CO_3 tới phản ứng kiềm mạnh, nếu có rửa thì nên làm nước soda trước khi phân tích anion. Còn nếu không có rửa thì tiến hành tìm anion ngay từ dung dịch gốc.
- Phân tích định tính các anion theo sơ đồ 6 và 7.

3. PHÂN TÍCH CATION

Tiến hành theo sơ đồ 5 và được chỉ dẫn chi tiết ở các sơ đồ 1, 2, 3 và 4.

4. NHẬN XÉT KẾT QUẢ

Sau khi có kết quả phân tích, cần phải nhận xét lại nó lần cuối cùng, chẳng hạn ở các khía cạnh:

- Các ion tìm thấy có thực sự cùng tồn tại với nhau trong dung dịch gốc hay không. Ví dụ: không thể cùng có Ba^{2+} và SO_4^{2-} / Ag^+ và Cl^- / Fe^{3+} và I^- / Fe^{3+} và CO_3^{2-} / v.v....
- Ion tìm thấy ở dạng nào trong dung dịch. Ví dụ: dung dịch phân tích có $\text{pH} \gg 7$ thì Al, Zn phải ở dạng AlO_2^- , ZnO_2^{2-} (chứ không thể là Al^{3+} , Zn^{2+}).
- Đối chiếu kết quả với các nhận xét và phản ứng thử sơ bộ ban đầu xem có mâu thuẫn gì không. Nếu không hợp lý và còn nghi ngờ thì phải phân tích lại cẩn thận hơn.

PHẦN II

THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

NỘI QUY

PHÒNG THÍ NGHIỆM HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

1. Học sinh chỉ làm thí nghiệm sau khi đã chuẩn bị bài, nắm được mục tiêu và cách tiến hành các thí nghiệm.
2. Mỗi học sinh có một chỗ làm việc riêng trong phòng thí nghiệm suốt các bài thực hành của môn học. Học sinh chỉ làm việc trong khu vực qui định cho mình, tránh đi lại lộn xộn.
3. Chỉ được mang vào phòng thí nghiệm tài liệu và dụng cụ học tập. Các tư trang khác để ở chỗ qui định ngoài phòng.
4. Chỉ sử dụng bộ hóa chất, dụng cụ đã được giáo viên hướng dẫn. Bộ dụng cụ, hóa chất dùng chung cho cả tổ không được mang về chỗ của cá nhân.
5. Học sinh phải tự mình làm lấy thí nghiệm. Trong quá trình làm phải theo dõi, quan sát hiện tượng và ghi lấy các dữ kiện thực nghiệm vào vở.
6. Làm xong thực tập, mỗi học sinh phải sắp xếp lại dụng cụ, hóa chất, rửa sạch ống nghiệm, dụng cụ, làm vệ sinh bàn thí nghiệm. Mỗi tổ cử trực nhật làm sạch phòng thí nghiệm.
7. Sau mỗi bài thực hành, học sinh phải làm báo cáo kết quả cho giáo viên hướng dẫn. Báo cáo thí nghiệm phải mô tả đầy đủ các thao tác tiến hành thí nghiệm, giải thích các hiện tượng xảy ra, viết và cân bằng đầy đủ các phương trình phản ứng xảy ra trong quá trình làm thí nghiệm.
8. Kết quả hoàn thành môn thực hành được đánh giá theo qui chế chung các môn thi.

QUY TẮC AN TOÀN PHÒNG THÍ NGHIỆM

1. Các phản ứng có chất độc bay hơi phải làm trong tủ hút hoặc ngoài trời.
2. Các chất dễ cháy, nổ phải đặt xa ngọn lửa.
3. Khi đun nóng các dung dịch phải nghiêng ống nghiệm và hướng miệng ống nghiệm về phía không có người.
4. Không cúi mặt vào các dung dịch đang sôi hoặc các chất đang nóng chảy để tránh hóa chất bắn nổ vào mắt.
Đối với các chất dễ nổ, dễ bắn tách, nếu muốn quan sát phải đeo kính bảo hiểm.
5. Khi pha loãng acid sulfuric đặc phải rót từ từ acid vào nước mà không làm ngược lại; không được cầm trên tay dung dịch đang pha vì có tỏa nhiệt mạnh.
Không được tự động di chuyển các bình lớn chứa acid và pha loãng acid từ bình lớn.
6. Nếu làm rơi vãi thủy ngân thì phải hút lại bằng máy hút bụi hoặc pipet có quả bóp cao su, đồng thời rắc vào chỗ thủy ngân rơi một ít lưu huỳnh bột hoặc tưới vào dung dịch FeCl_3 20% và báo cáo cho cán bộ hướng dẫn biết để xử lý.
7. Muốn thử mùi các chất không được ngửi trực tiếp mà phải dùng tay vẫy hơi chất đó đến mũi từng lượng nhỏ.
8. Sau khi làm việc với các chất độc như Hg, As, các muối cyanid... và các dung dịch kim loại quý, cần phải thu vào bình chứa nhất định.
9. Khi có hỏa hoạn:
 - Nếu đám cháy nhỏ thì dùng bao tải ướt để dập tắt.
 - Nếu có đám cháy lớn và lan rộng thì báo cứu hỏa (*gọi điện thoại số 114*); dùng cát và bình cứu hỏa sinh CO_2 để làm tắt hoặc hạn chế đám cháy. Trong khi đó phải cách ly ngay các chất dễ cháy và dễ nổ (như ether, các loại cồn, các bình acid đặc...).
9. Nếu bị acid đặc hoặc kiềm đặc rơi trên da phải rửa ngay bằng vòi nước chảy vài phút. Sau đó báo ngay cho cán bộ quản lý xử lý vết bỏng, chống nhiễm khuẩn.

Nếu acid đặc, kiềm đặc bắn vào mắt cũng phải rửa ngay bằng nước nhiều lần và báo cho đi cấp cứu tại bệnh viện (*gọi điện thoại số 115*).

10. Nếu bị bỏng do các vật nóng với vết bỏng không lớn thì cũng để dưới vòi nước lạnh 5-10 phút, sau đó thấm khô và bôi các thuốc mỡ được dụng, dầu cá...
11. Nếu vết thương có chảy máu thì đầu tiên phải sát khuẩn bằng cồn iod, cồn 70 - 90°, dung dịch KMnO_4 5%, sau đó cầm máu bằng dung dịch FeCl_3 5% và bông gạc, băng dính y tế.
12. Nếu cảm thấy khó thở do trong phòng thí nghiệm có nhiều hơi độc thì phải nhanh chóng thoát ra ngoài hành lang.

VÀI QUY ĐỊNH VỀ SỬ DỤNG HÓA CHẤT

1. Trước khi sử dụng các hóa chất đều phải đọc kỹ nhãn. hóa chất được phân ra nhiều loại có độ tinh khiết khác nhau:

- Loại tinh khiết
- Loại tinh khiết phân tích
- Loại tinh khiết hóa học

Dựa vào yêu cầu về độ chính xác của từng thí nghiệm mà lựa chọn hóa chất thích hợp vì hóa chất càng tinh khiết thì giá thành càng cao.

2. Nếu do yêu cầu chính xác của thí nghiệm thì lấy lượng hóa chất đúng hướng dẫn của bài.
3. Nếu thí nghiệm chỉ yêu cầu về mặt định tính thì chỉ lấy lượng hóa chất tối thiểu đủ quan sát được phản ứng (chất rắn chỉ lấy đủ một lớp mỏng dưới đáy ống nghiệm; chất lỏng không lấy quá 1/5 thể tích ống nghiệm).
4. Khi xúc, đong hóa chất phải dùng các dụng cụ chuyên dụng như thìa thủy tinh, thìa sứ, thìa nhựa, không được dùng tay để bốc. Thìa xúc hóa chất này không được dùng để xúc hóa chất khác. Nếu thiếu phải dùng chung thìa, trước khi lấy sang hóa chất khác phải rửa sạch thìa.
5. Chỉ sử dụng các lọ hóa chất có nhãn ghi rõ ràng và có nút, nắp đậy kín. Khi lấy hóa chất, nếu cần để nút lên bàn thì phải để ngửa, tránh để phần có dính hóa chất tiếp xúc với mặt bàn thí nghiệm. Sau khi lấy xong hóa chất phải đậy ngay nút, nắp đúng cho lọ hóa chất ấy.
6. Khi rót các chất lỏng phải quay nhãn vào trong lòng bàn tay để hóa chất không chảy ra nhãn. Nếu rót thừa thì không đổ trở lại lọ mà tập trung vào cốc đang đựng hóa chất bản.
7. Tuyệt đối không dùng pipet (ống thủy tinh nhỏ có đầu nhọn) để hút bằng mồm các dung dịch kiềm đặc, acid đặc, các chất độc dễ bay hơi, thủy ngân, các dung dịch đang đun nóng, chất đang nóng chảy ở nhiệt độ cao, các hỗn hợp rửa.

Bài 1

DỤNG CỤ VÀ KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM CƠ BẢN TRONG HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

MỤC TIÊU

1. Nói được tên, công dụng và sử dụng được một số dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm hóa học.
2. Mô tả và thực hiện được các kỹ thuật đã giới thiệu trong thực hành hóa phân tích định tính.

1. GIỚI THIỆU DỤNG CỤ THÔNG THƯỜNG BẰNG SÚ, THỦY TINH VÀ MỘT SỐ MÁY THÔNG DỤNG

(Hình ảnh: xem phụ lục 1 cuối sách)

1.1. Các dụng cụ thường dùng khi lấy một lượng chất lỏng

Khi lấy một lượng hóa chất lỏng, thường dùng các dụng cụ sau:

- Pipet: Dùng để lấy một lượng nhỏ chất lỏng
 - Pipet điện tử (hình 1)
 - Pipet định mức 10, 25 mL (hình 2)
 - Pipet định mức có vạch chia 1; 5; 10 mL (hình 3)
 - Các loại giá đỡ pipet (hình 4)
 - Quả bóp bằng cao su dùng để nối với pipet (hình 5)
- Các dụng cụ định mức khác: Để lấy một thể tích chất lỏng xác định hoặc dùng để pha dung dịch
 - Các loại ống đong định mức (hình 6)
 - Cốc có chân định mức (hình 7)
 - Các loại bình định mức để pha dung dịch (hình 8)
 - Các loại buret (hình 9)

1.2. Những dụng cụ thường dùng để tiến hành các phản ứng

- Ống nghiệm: Dùng để làm các phản ứng lượng nhỏ
Ống nghiệm thường và ống nghiệm có chia vạch (hình 10)
Giá ống nghiệm (hình 11)
- Cốc có mỏ: Dùng để pha chế, hứng, đựng. Mỏ tạo điều kiện rót dung dịch dễ dàng.
Các loại cốc có mỏ (hình 12)
- Kính cân: Dùng để đựng chất cần cân
Kính cân, máng cân (hình 13)
- Các loại bình cầu đáy tròn: Dùng để đun nóng (bằng thủy tinh chịu nhiệt) hoặc để hứng đựng chất lỏng (hình 14)
- Bình cầu đáy bằng: Dùng để đựng chất lỏng như nước cất (hình 15)
- Bình nón dùng để đựng dung dịch, chuẩn độ định lượng (hình 16)

1.3. Dụng cụ để lọc rửa ở áp suất thường

Các loại phễu lọc (hình 17)
Cách gấp giấy lọc nhiều nếp để lấy dịch lọc (hình 18)
Cách gấp giấy lọc phẳng để lấy chất kết tủa (hình 19)
Phễu thủy tinh ở tư thế lọc (hình 20)

1.4. Các loại kiềng và lưới để đun nóng (hình 21)

1.5. Dụng cụ đun nóng

Đèn cồn, nhiệt độ không quá 400°C (hình 22)
Các loại đèn gas, nhiệt độ từ 500-1500°C (hình 23)
Bếp điện (hình 24)
Các loại nồi đun cách thủy, nhiệt độ từ 90-100°C (hình 25)

1.6. Các loại đồng hồ đo trong phòng thí nghiệm (hình 26)

1.7. Các loại kính bảo hiểm (hình 27)

1.8. Các loại kính lúp thường (hình 28)

1.9. Các loại kính hiển vi (hình 29)

1.10. Các loại tủ hút (hình 30)

1.11. Các loại máy điều nhiệt (hình 31)

1.12. Máy ly tâm (hình 32)

1.13. Các loại máy đo pH (hình 33)

2. MỘT SỐ KỸ THUẬT CƠ BẢN THỰC HÀNH HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

(Xem Phần 1. Lý thuyết phân tích định tính - Bài 2, mục 5 trang 48).

3. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ	Hoá chất
- Đèn cồn	- H_2SO_4 10%
- Đũa thủy tinh	- BaCl_2 0,1M
- Kẹp gỗ	- AgNO_3 5%
- Ống nghiệm các loại	
- Ống nghiệm ly tâm	
- Máy ly tâm	

4. THỰC HÀNH

4.1. Nói đúng tên và công dụng của các dụng cụ được giới thiệu và trưng bày.

4.2. Rửa bằng chổi lông, xà phòng, nước máy và nước cất một số dụng cụ thủy tinh bẩn (ống nghiệm, pipet, chai lọ) đạt độ sạch.

4.3. Lấy 10 mL dung dịch H_2SO_4 10% vào cốc có mỏ, cho từng giọt BaCl_2 0,1M đến khi không còn thấy xuất hiện kết tủa trắng nữa.

- Rửa gạn BaSO_4 trong cốc trước rồi rửa trên phễu lọc sau.
- Rửa kết tủa trên phễu lọc bằng nước cất đến khi không còn ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 5%) và SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2 0,1 M).

Chú ý:

- Mỗi lần rửa chỉ cho nước cất vừa đủ ngập phần kết tủa
- Khi rửa kết tủa cần chờ cho dung dịch chảy hết mới thêm nước cất rửa tiếp.
- Lấy một lượng nhỏ tủa ngay sau phản ứng vào ống nghiệm và rửa ly tâm song song với rửa trên phễu lọc. Thử ion Cl^- , SO_4^{2-} trong nước ly tâm như cách thử ở trên.

Bài 2

ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

MỤC TIÊU

1. Tìm được từng cation nhóm I dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ

- Đèn cồn
- Đũa thủy tinh
- Kẹp gỗ
- Ống nghiệm các loại
- Ống nghiệm ly tâm
- Máy ly tâm

Hoá chất, thuốc thử

- Dung dịch phân tích chứa các cation: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
- HCl 6 N, HCl 2 N
- HNO_3 6 N
- NH_4OH đặc
- KI 0,1 M
- K_2CrO_4 5%

2. THỰC HÀNH

2.1. Lấy 1mL dung dịch phân tích vào ống nghiệm sạch, thêm vào đó từng giọt dung dịch HCl 6N đến môi trường acid mạnh để kết tủa hoàn toàn nhóm I (nhận biết quá trình kết tủa đã xong khi giọt HCl thêm vào thành ống nghiệm thì ở chỗ tiếp xúc giữa giọt HCl và dung dịch phân tích không thấy xuất hiện kết tủa thêm nữa). Đun nóng nhẹ để kết tủa vón cục dễ tách. Để nguội, ly tâm, tách phần kết tủa nhóm I (gọi là T_1) chứa: AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 và phần nước ly tâm (L_1) chứa các cation nhóm khác.

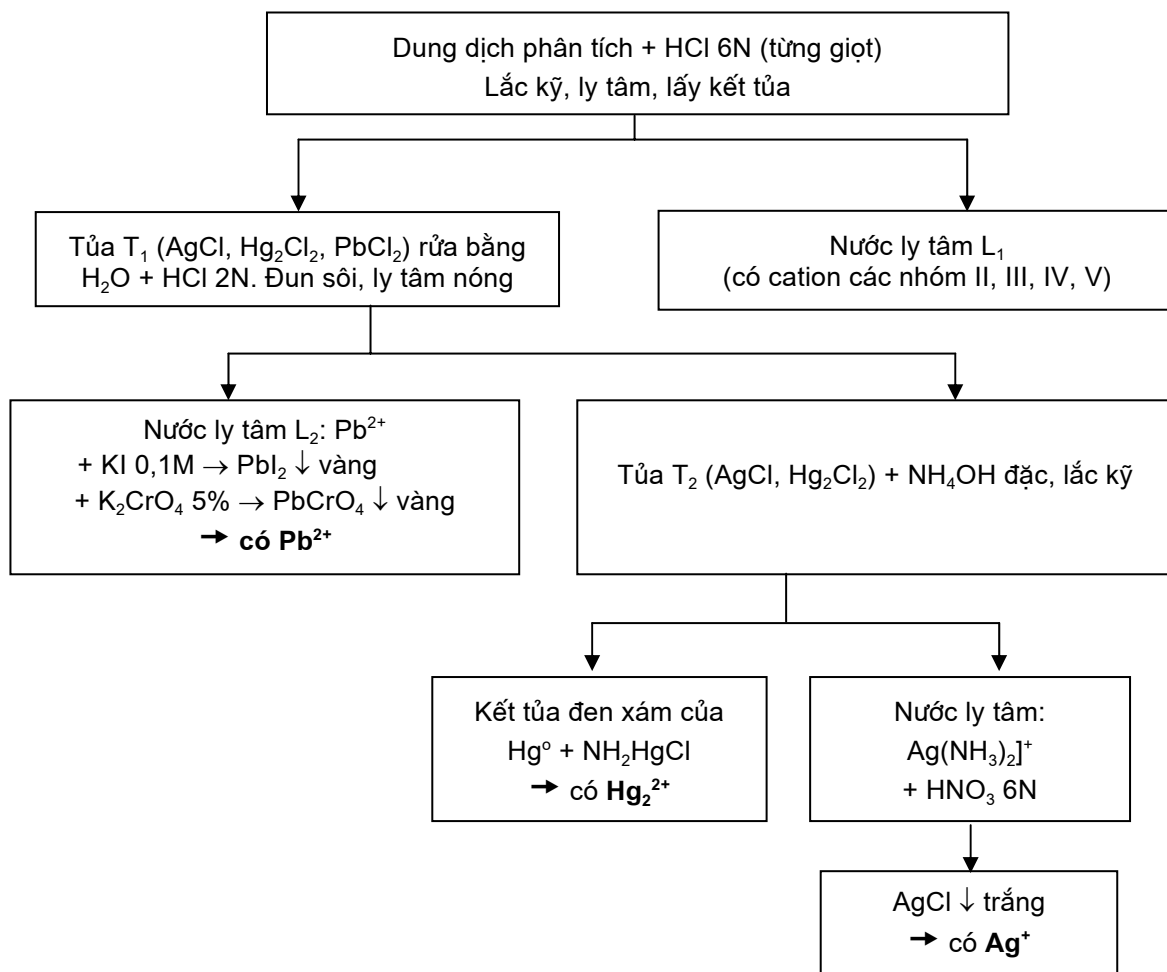
2.2. Rửa gạn 3 lần kết tủa T_1 bằng nước cất có pha thêm vài giọt HCl loãng 2N (thêm nước rửa vào T_1 , lắc kỹ, ly tâm, gạn lấy kết tủa). Thêm vào kết tủa đã rửa ở trên 1 mL nước cất, đun đến sôi, lúc này PbCl_2 sẽ tan ra. Ly tâm gạn lấy kết tủa T_2 (chứa: AgCl và Hg_2Cl_2) và nước ly tâm L_2 (chứa PbCl_2).

2.3. Thêm vào nước ly tâm L_2 vài giọt thuốc thử KI 0,1M, nếu thấy xuất hiện kết tủa PbI_2 màu vàng đậm, chứng tỏ có chứa Pb^{2+} . Đun nóng, kết tủa lại tan ra, làm lạnh dưới vòi nước chảy, hoặc để nguội dần sẽ thu được tinh thể màu vàng lóng lánh rơi xuống (phản ứng mưa vàng).

Hoặc có thể nhận biết Pb^{2+} bằng cách cho nước ly tâm L_2 tác dụng với vài giọt K_2CrO_4 5% thấy xuất hiện kết tủa màu vàng $PbCrO_4$.

2.4. Thêm vào kết tủa T_2 NH_4OH đặc, lắc kỹ, nếu thấy xuất hiện màu tủa xám đen (do tạo thành $Hg + NH_2HgCl$), chứng tỏ có ion Hg_2^{2+} . Ly tâm, lấy nước ly tâm, acid hóa bằng HNO_3 6N, nếu thấy xuất hiện kết tủa trắng trở lại ($AgCl$) chứng tỏ có ion Ag^+ .

Sơ đồ 1. Sơ đồ thực hành phân tích Cation nhóm I: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}



Bài 3

ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM II: Ba^{2+} , Ca^{2+} VÀ NHÓM III: Al^{3+} , Zn^{2+}

MỤC TIÊU

1. Tìm được từng cation nhóm II và nhóm III dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

2. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ

- Đèn cồn
- Đũa thủy tinh
- Kẹp gỗ
- Ống nghiệm các loại
- Ống nghiệm ly tâm
- Máy ly tâm

Hoá chất, thuốc thử

- Dung dịch phân tích chứa các cation: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}
- H_2SO_4 2N
- HCl 2N
- CH_3COOH 2N
- NaOH 2N
- NH_4OH đặc
- NH_4Cl bão hòa
- K_2CrO_4 5%
- Na_2CO_3 bão hòa
- CH_3COONa 6N
- Na_2S 2%
- Thuốc thử Alizarin - S
- Cồn 96°

2. THỰC HÀNH

2.1. Lấy 1mL dung dịch phân tích vào ống nghiệm sạch, thêm vào đó từng giọt dung dịch H_2SO_4 2N đến khi ngừng xuất hiện kết tủa để kết tủa hoàn toàn nhóm II. Đun sôi nhẹ để kết tủa vón cục dễ tách. Để nguội, thêm vào dần dần rượu ethylic 96° đến khi kết tủa không xuất hiện thêm nữa, để kết tủa hoàn toàn Ca^{2+} (chú ý cho lượng rượu vừa đủ, nếu cho quá dư pH của dung dịch tăng lên sẽ làm thủy phân một số cation khác). Khuấy đều, ly tâm, tách phần kết tủa nhóm II là T_1 (chứa: BaSO_4 và CaSO_4) và phần nước ly tâm L_1 (chứa các cation nhóm III: Al^{3+} , Zn^{2+}).

2.2. Rửa gạn kết tủa T_1 bằng hỗn hợp H_2SO_4 2N và C_2H_5OH : thêm nước rửa vào T_1 , lắc kỹ, ly tâm, gạn lấy kết tủa. Chuyển kết tủa $BaSO_4$ và $CaSO_4$ thành $BaCO_3$ và $CaCO_3$: thêm khoảng 1 mL Na_2CO_3 bão hòa vào T_1 , lắc kỹ, đun nóng, ly tâm, gạn lấy kết tủa. Lặp lại động tác này 3-4 lần để chuyển hết $BaSO_4$, $CaSO_4$ thành $BaCO_3$, $CaCO_3$.

2.2.1. Hòa tan kết tủa $BaCO_3$, $CaCO_3$ bằng CH_3COOH 2N: thêm dần từng giọt CH_3COOH đến khi kết tủa vừa tan hết.

Thêm K_2CrO_4 5% vào dung dịch đến khi dung dịch có màu vàng. Ly tâm thu được kết tủa T_2 và nước ly tâm L_2 .

Kết tủa T_2 được rửa sạch bằng nước cất, sau đó thêm khoảng 1mL $NaOH$ 2N, đun nhẹ, ly tâm. Nếu dưới đáy ống nghiệm vẫn còn kết tủa màu vàng, chứng tỏ là có $BaCrO_4$, tức trong dung dịch phân tích có Ba^{2+} .

2.2.2. Phần nước ly tâm L_2 : thêm vài giọt dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 5%, nếu thấy xuất hiện kết tủa màu trắng (CaC_2O_4) và kết tủa này không tan trong acid acetic, chứng tỏ trong dung dịch có chứa ion Ca^{2+} .

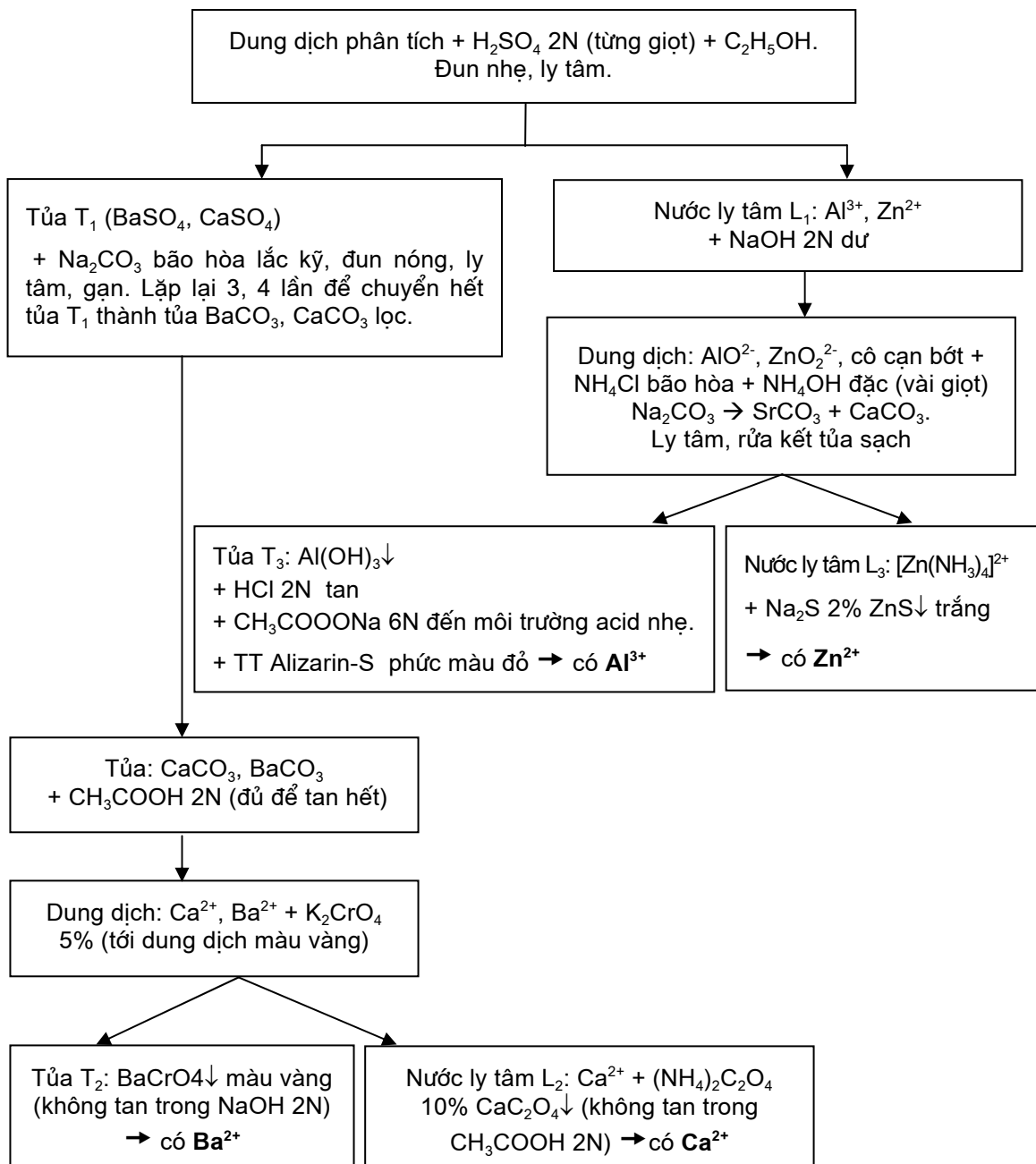
2.3. Nước ly tâm L_1 : thêm vào L_1 $NaOH$ 2N dư đến khi thấy xuất hiện kết tủa và kết tủa lại vừa tan hết.

Đun sôi nhẹ dung dịch để cô cạn bớt. Cho tiếp vào vài giọt NH_4Cl bão hòa và vài giọt NH_4OH đặc. Lắc đều, ly tâm tách riêng kết tủa T_3 ($Al(OH)_3$) và nước ly tâm L_3 ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$).

2.3.1. Hòa tan kết tủa T_3 bằng vài giọt HCl 2N vừa đủ và vài giọt CH_3COONa 6N để tạo môi trường acid nhẹ. Thêm tiếp vài giọt thuốc thử Alizarin-S thấy có phức màu sơn đỏ, chứng tỏ có ion Al^{3+} .

2.3.2. Nước ly tâm L_3 : thêm vào vài giọt dung dịch Na_2S 2% thấy xuất hiện kết tủa trắng (ZnS) chứng tỏ dung dịch có chứa ion Zn^{2+} .

Sơ đồ 2: Sơ đồ thực hành phân tích Cation nhóm II: Ca^{2+} , Ba^{2+} và nhóm III: Al^{3+} , Zn^{2+}



Bài 4

ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM IV: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}

MỤC TIÊU

1. Tìm được từng cation nhóm IV dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

1. DỤNG CỤ – HÓA CHẤT – THUỐC THỬ

Dụng cụ

- Đèn cồn

- Đũa thủy tinh

- Kẹp gố

- Ống nghiệm các loại

- Ống nghiệm ly tâm

- Máy ly tâm

Hoá chất, thuốc thử

- Dung dịch phân tích

chứa các cation: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}

- Na_2CO_3 bão hòa

- NH_4OH đặc

- NH_4Cl bão hòa

- HNO_3 10%

- Na_2HPO_4 12%

- HNO_3 đặc

- KI 0,1M

- Thuốc thử KSCN

- Thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- Thuốc thử $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

2. THỰC HÀNH

2.1. Lấy 1mL dung dịch phân tích vào ống nghiệm sạch, thêm vào vài giọt Na_2CO_3 bão hòa tới thoáng đục rồi lại tan. Thêm tiếp từng giọt dung dịch NH_4OH đặc đến khi kết tủa hoàn toàn. Ly tâm, lấy kết tủa ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ và $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Thêm vào kết tủa 1 - 2mL dung dịch NH_4Cl bão hòa để hòa tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Đun nhẹ, ly tâm, tách phần kết tủa T_1 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$) và phần nước ly tâm L_1 (chứa Mg^{2+}).

3.2. Nước ly tâm L_1 : thêm vào thuốc thử Na_2HPO_4 12%, nếu thu được kết tủa màu vàng hình lục lăng hoặc hình sao, hình lá (MgNH_4PO_4), chứng tỏ trong dung dịch có chứa ion Mg^{2+} .

2.3. Hòa tan kết tủa T_1 bằng HNO_3 10%, đun sôi, dung dịch sau đó chia ra làm 4 phần để tìm Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} bằng các phản ứng đặc trưng:

* Tìm Fe^{2+} : Cho vào thuốc thử $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, nếu có kết tủa màu xanh Tua bin ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$), chứng tỏ dung dịch có chứa ion Fe^{2+} .

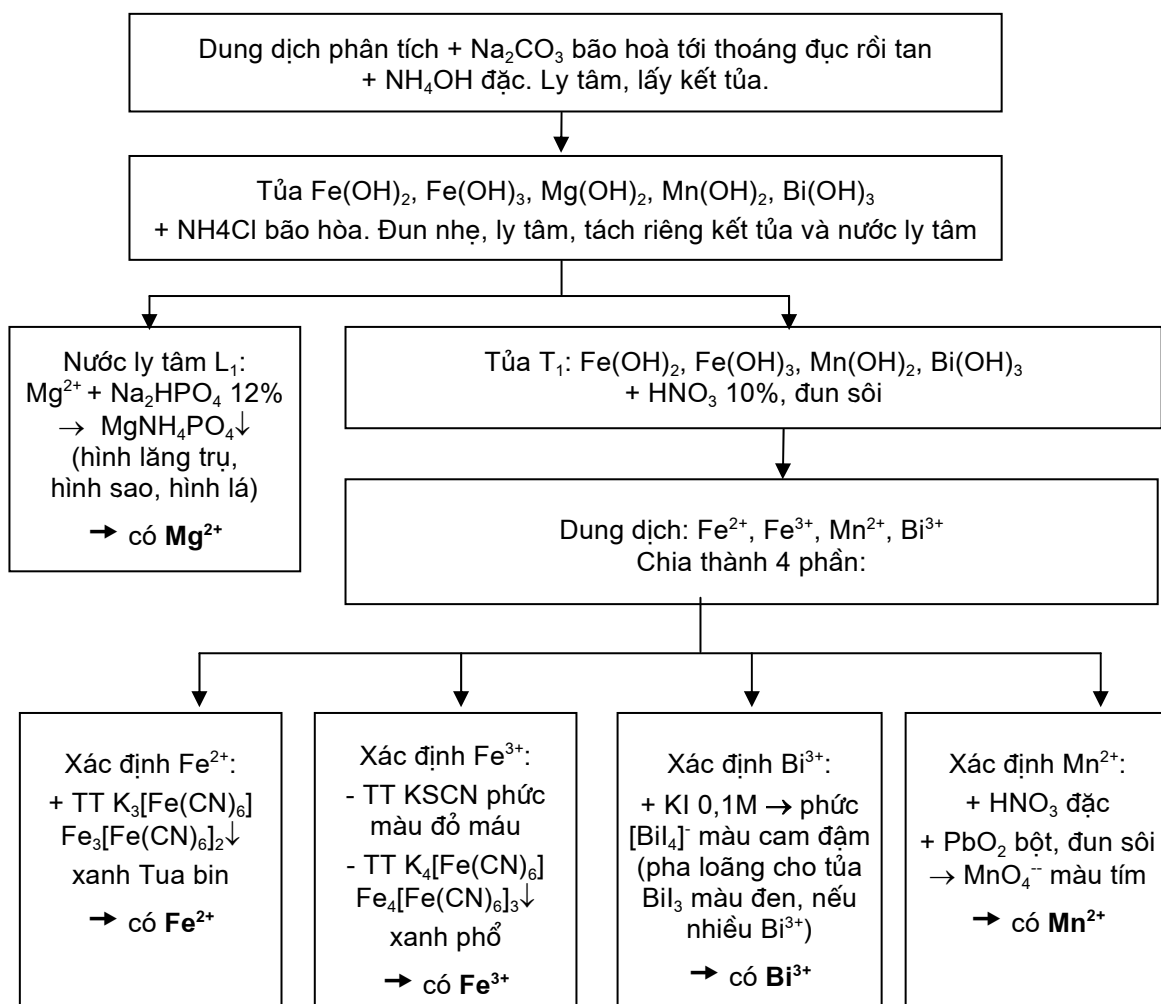
* Tìm Fe^{3+} : Cho tác dụng với thuốc thử KSCN dư sẽ tạo thành phức tan màu đỏ máu ($[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$), chứng tỏ dung dịch có chứa ion Fe^{3+} .

Hoặc có thể cho tác dụng với thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sẽ tạo phức kết tủa màu xanh phổ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

* Tìm Bi^{3+} : Cho tác dụng với dung dịch KI 0,1M dư nếu thấy tạo phức màu da cam ($[\text{BiI}_4]^-$), chứng tỏ dung dịch có chứa ion Bi^{3+} .

* Tìm Mn^{2+} : Lấy vài giọt dịch lọc vào 1 ống nghiệm, thêm vào vài giọt acid HNO_3 đặc và một ít bột PbO_2 . Đun nhẹ hỗn hợp, ly tâm, nếu thấy phần dung dịch có màu tím (MnO_4^-), chứng tỏ dung dịch có chứa ion Mn^{2+} .

Sơ đồ 3: Sơ đồ thực hành phân tích Cation nhóm IV: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}



Bài 5

ĐỊNH TÍNH CATION NHÓM V: Cu^{2+} , Hg^{2+} VÀ NHÓM VI: Na^+ , K^+ , NH_4^+

MỤC TIÊU

1. Tìm được từng cation nhóm V và nhóm VI dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ

- Đèn cồn
- Đũa thủy tinh
- Kẹp gỗ
- Ống nghiệm các loại
- Ống nghiệm ly tâm
- Máy ly tâm

Hoá chất, thuốc thử

- Dung dịch phân tích chứa các cation: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+
- HNO_3 6 N
- HCl 10%
- CH_3COOH 2 N
- HCl đặc
- HNO_3 đặc
- NaOH đặc
- NH_4OH đặc
- KOH đặc
- K_2CO_3 bão hòa
- Na_2CO_3 bão hòa
- Thuốc thử Garola
- Na_2S 2%
- K-Na tartrat 50%
- Thuốc thử Nessler
- Thuốc thử Streng
- H_2O_2 10%
- SnCl_2 0,5 N

2. THỰC HÀNH

2.1. Tìm cation nhóm VI trước bằng các phản ứng đặc trưng

Chia nhỏ dung dịch phân tích vào vài ống nghiệm nhỏ, sau đó nhận biết sự có mặt của từng cation.

2.1.1. Cation NH_4^+

- Nhỏ vài giọt dung dịch NaOH đặc vào ống nghiệm, phía trên miệng ống nghiệm đặt mẫu quỳ tím ẩm ướt. Đun nhẹ ống nghiệm trên đèn cồn, nếu giấy quỳ chuyển sang màu xanh, chứng tỏ trong dung dịch có NH_4^+ .
- Hoặc dùng thuốc thử Nessler: thêm vài giọt dung dịch kali natri tartrat 50% vào ống nghiệm để tạo phức bền với các cation khác, sau đó nhỏ vài giọt thuốc thử Nessler, nếu thấy xuất hiện kết tủa đỏ nâu ($[NH_2HgI_2]I$), chứng tỏ trong dung dịch có NH_4^+ .

2.1.2. Tìm Na^+

Thêm vào vài giọt K_2CO_3 bão hòa và vài giọt KOH đặc đến tận đáy. Đun nhẹ, ly tâm, bỏ kết tủa. Nước ly tâm được acid hóa bằng CH_3COOH 2N (nếu thấy xuất hiện kết tủa thì gạn bỏ kết tủa đi), thêm vào vài giọt thuốc thử Streng $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, nếu thu được các tinh thể màu vàng lục nhạt (soi trên kính hiển vi có hình mặt nhẫn), chứng tỏ trong dung dịch có Na^+ .

2.1.3. Tìm K^+

Thêm vào vài giọt Na_2CO_3 bão hòa và vài giọt NaOH đặc đến tận đáy. Đun nhẹ, ly tâm, bỏ kết tủa. Nước ly tâm được acid hóa bằng CH_3COOH 2N (nếu thấy xuất hiện kết tủa thì gạn bỏ kết tủa đi), thêm vào vài giọt thuốc thử Garola $Na_3[Co(NO_2)_6]$, nếu thấy kết tủa tinh thể màu vàng, chứng tỏ trong dung dịch có K^+ .

2.2. Tìm cation nhóm V (Cu^{2+} , Hg^{2+}):

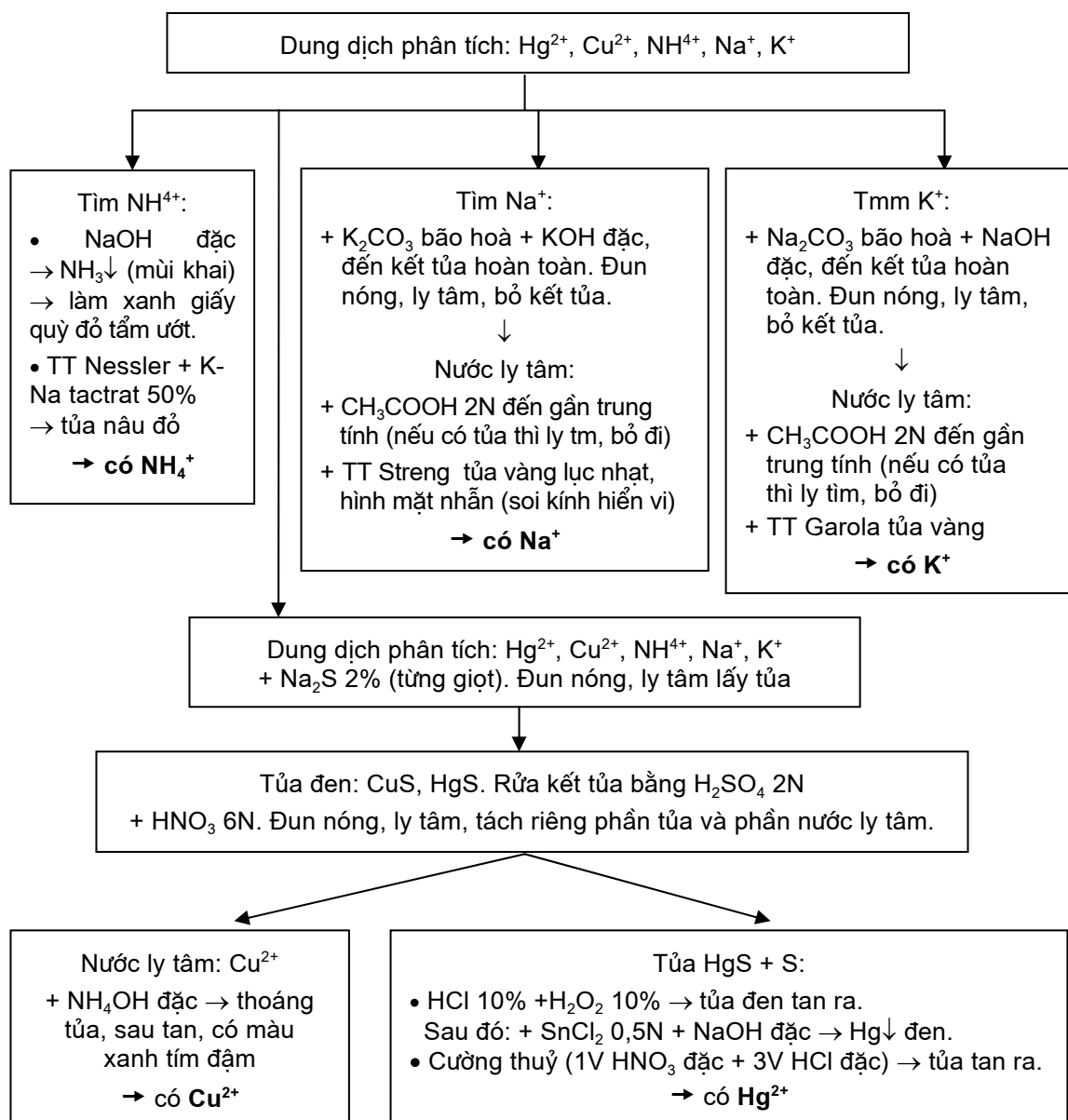
Cho vào dung dịch phân tích từng giọt Na_2S 2% để tạo kết tủa (CuS và HgS). Đun nóng, ly tâm, lấy kết tủa. hòa tan kết tủa trong HNO_3 6N thì chỉ có CuS tan, còn HgS không tan. Ly tâm, tách riêng kết tủa chứa HgS và nước ly tâm chứa Cu^{2+} .

- Nước ly tâm cho tác dụng với dung dịch NH_4OH đặc: Nếu thoáng xuất hiện kết tủa màu xanh lục nhạt, sau đó tan ngay tạo phức màu xanh tím, chứng tỏ trong dung dịch có ion Cu^{2+} .
- Kết tủa HgS có thể thử bằng phản ứng sau
 - Hòa tan tủa trong HCl 10% + H_2O_2 10%. Nếu kết tủa đen tan ra, chứng tỏ trong dung dịch gốc ban đầu có ion Hg^{2+} .

Thêm tiếp thuốc thử $SnCl_2$ 0,5N và NaOH đặc, nếu lại thu được kết tủa Hg màu đen càng chứng tỏ trong dung dịch có ion Hg^{2+} .

- Hoặc cho kết tủa tác dụng với cường thủy (lấy theo tỷ lệ: 3 giọt HCl đặc + 1 giọt HNO_3 đặc), nếu kết tủa tan ra chứng tỏ có Hg^{2+} .

Sơ đồ 4: Sơ đồ phân tích nhóm cation nhóm V: Hg^{2+} , Cu^{2+} và nhóm VI: NH_4^+ , Na^+ , K^+



Bài 6

PHÂN TÍCH TỔNG HỢP CÁC NHÓM CATION THEO PHƯƠNG PHÁP ACID – BASE

MỤC TIÊU

1. Tách riêng được các nhóm cation bằng thuốc thử nhóm
2. Xác định được các cation có mặt trong mỗi nhóm bằng các sơ đồ phân tích 1,2, 3, 4 đã biết.

1. DỤNG CỤ – HÓA CHẤT – THUỐC THỬ

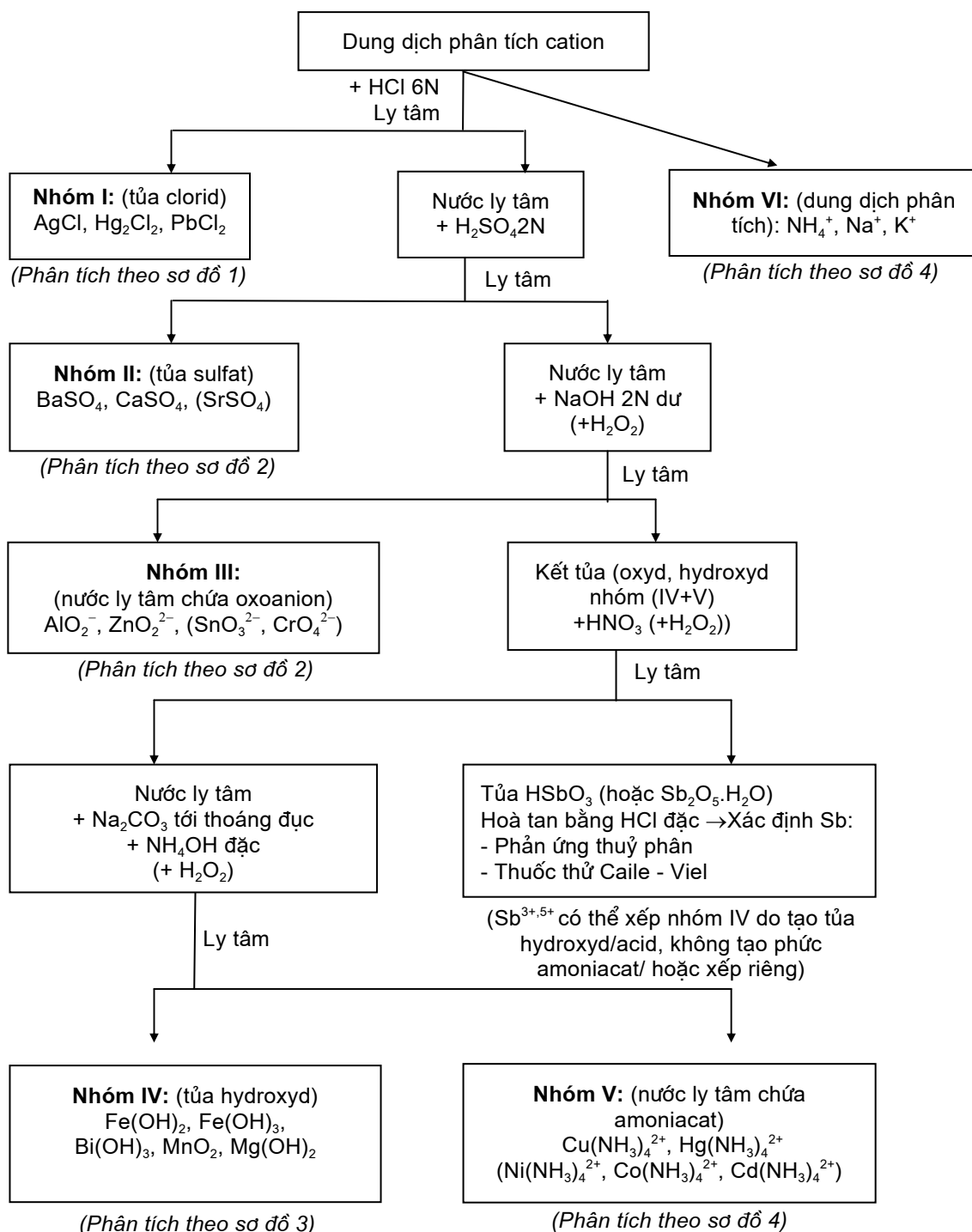
- Như các bài 2, 3, 4, 5
- Dung dịch phân tích chứa cation các nhóm

2. THỰC HÀNH

2.1. Tiến hành phân tích theo sơ đồ 5 để tách nhóm cation

2.2. Nhóm cation đã tách được phân tích theo sơ đồ tương ứng ở các bài 2, 3, 4, 5 phía trước để nhận biết từng ion có mặt.

Sơ đồ 5: Sơ đồ thực hành phân tích tổng hợp các nhóm cation



Bài 7

ĐỊNH TÍNH ANION NHÓM I: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

MỤC TIÊU

1. Xác định được từng anion nhóm I dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ	Hóa chất, thuốc thử
- Đèn cồn	- Dung dịch phân tích
- Đũa thủy tinh	chứa các anion: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- Kẹp gỗ	- HNO_3 2 N
- Ống nghiệm ly tâm	- H_2SO_4 2 N
- Ống nghiệm các loại	- NaOH đặc
- Máy ly tâm	- Na_2CO_3 bão hòa
	- AgNO_3 0,1N
	- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bão hòa
	- FeCl_3 10%
	- NaNO_2 0,1 N
	- Zn hạt
	- Hồ tinh bột
	- Nước Javel
	- Cloroform

2. THỰC HÀNH

2.1. Lấy 2 mL dung dịch phân tích làm nước soda (bằng cách cho thêm 2 mL Na_2CO_3 bão hòa + 2-3 giọt NaOH đặc). Nếu có tủa thì ly tâm, bỏ tủa (nếu không có tủa thì ngay từ đầu không cần làm nước soda).

- Thêm vào nước ly tâm (nước soda) HNO_3 2N và AgNO_3 0,1N đến kết tủa hoàn toàn anion nhóm I.
- Nếu thấy kết tủa từ màu nâu chuyển thành màu đen là có $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ trong dung dịch phân tích ban đầu
- Ly tâm, lấy kết tủa và chia làm 2 phần: phần nhỏ tủa và phần lớn tủa

2.2. Phần nhỏ tủa: Hòa tan tủa bằng H_2SO_4 2N (lắc kỹ, nếu vẫn còn tủa thì bỏ đi) thêm vào dung dịch từng giọt FeCl_3 10%, nếu thu được dung dịch có màu đỏ máu ($[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$), chứng tỏ dung dịch có chứa ion SCN^- .

2.3. Phần lớn tủa: Thêm khoảng 1 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bão hòa, lắc kỹ, đun nhẹ, ly tâm, tách riêng phần kết tủa T_1 (AgBr , AgI , AgSCN) và nước ly tâm L_1 (Cl^-).

2.3.1. Nước ly tâm L_1 : Acid hóa trở lại bằng vài giọt HNO_3 2N, nếu thấy xuất hiện kết tủa trắng AgCl , chứng tỏ dung dịch có ion Cl^- .

2.3.2. Hòa tan kết tủa T_1 bằng hỗn hợp H_2SO_4 2N + Zn hạt để giải phóng Br^- , I^- , SCN^- khỏi tủa AgBr , AgI , AgSCN . Ly tâm, lấy nước ly tâm. Chia nước ly tâm thành 3 phần để tìm lần lượt anion:

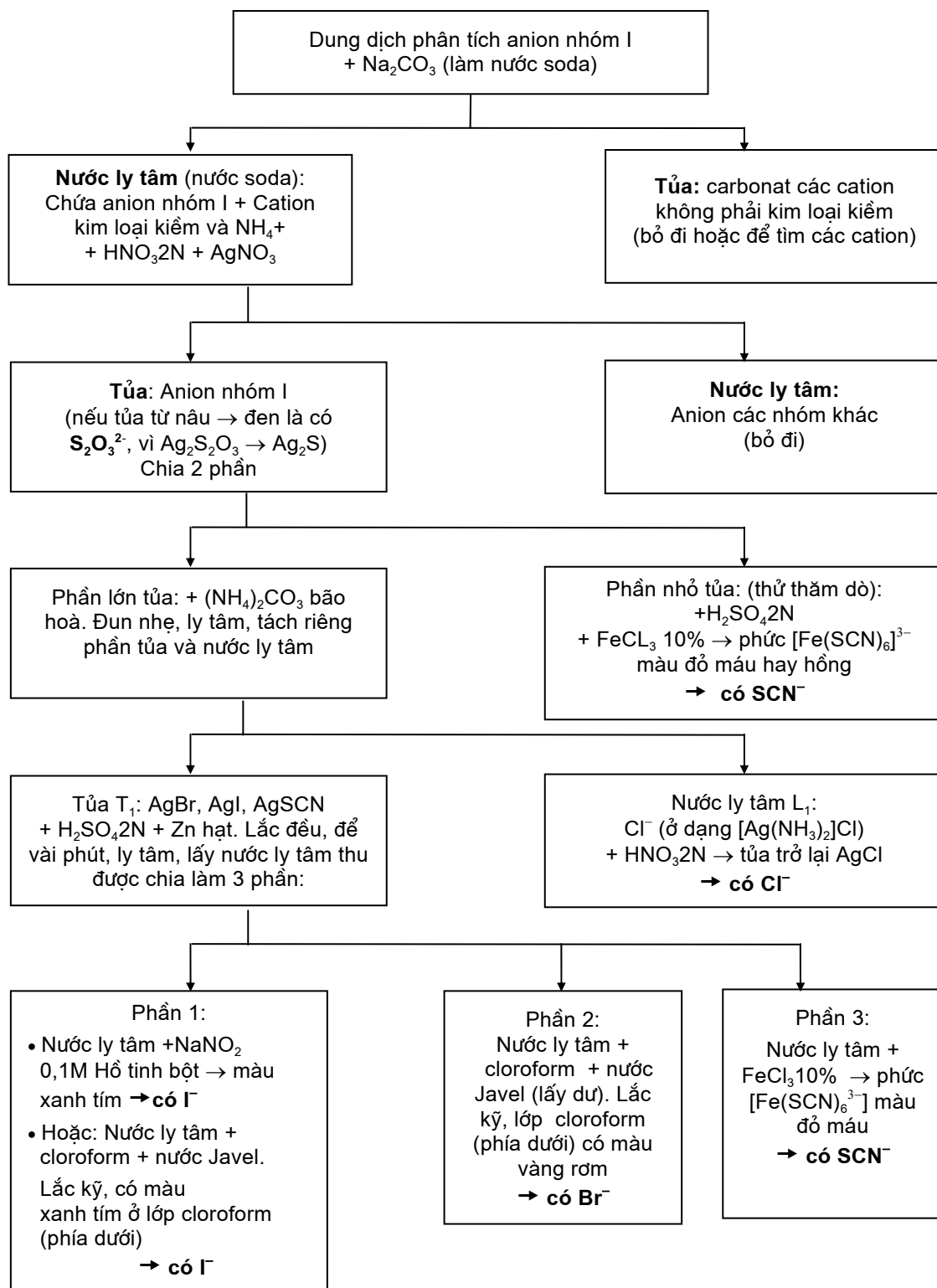
* Tìm I^- : Nước ly tâm tác dụng với NaNO_2 0,1M + 2giọt hồ tinh bột, lắc đều. Nếu dung dịch thu được có màu xanh tím, chứng tỏ có anion I^- .

Hoặc tìm I^- bằng cách cho nước ly tâm tác dụng với nước Javel vừa đủ (không quá nhiều) + cloroform. Lắc kỹ. Nếu lớp cloroform ở phía dưới có màu tím, chứng tỏ có ion I^- .

* Tìm Br^- : Nước ly tâm cho tác dụng với nước Javel dư + cloroform. Lắc kỹ. Nếu lớp cloroform có màu vàng rơm, chứng tỏ có ion Br^- .

* Tìm SCN^- : Nước ly tâm cho tác dụng với FeCl_3 10%, nếu dung dịch thu được có màu đỏ máu hay hồng, chứng tỏ có ion SCN^- .

Sơ đồ 6. Sơ đồ thực hành phân tích các anion nhóm I:
 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



Bài 8

ĐỊNH TÍNH ANION NHÓM II: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

MỤC TIÊU

1. Xác định được từng anion nhóm II dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.
2. Giải thích các hiện tượng xảy ra và viết các phương trình phản ứng trong quá trình thực hiện các bước phân tích.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT - THUỐC THỬ

Dụng cụ	Hoá chất, thuốc thử	
- Đèn cồn	- Dung dịch phân tích chứa các anion: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	
- Đũa thủy tinh		
- Kẹp gố		
- Ống nghiệm các loại	- HCl 2N, 1N, 0,1N	- Hỗn hợp Mg ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$)
- Ống nghiệm ly tâm	- H_2SO_4 đặc	- Dung dịch I_2 5%, 10%
- Máy ly tâm	- H_2SO_4 2N	- Dung dịch KMnO_4 1%, 5%
	- CH_3COOH 2N	- TT Amoni molybdat
	- NaOH đặc	- Na_2S 1M
	- FeCl_3 10%	- Rượu amylic
	- BaCl_2 0,5M	- Formalin 5%
	- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bão hoà	
	- Na_2CO_3 bão hoà	

2. THỰC HÀNH

2.1. Xác định CO_3^{2-} và PO_4^{3-} ngay từ dung dịch phân tích:

2.1.1. Lấy 1mL dung dịch phân tích, thêm vào vài giọt HCl 2N. Nếu thấy khí sủi bọt bay lên (khí này làm đục nước vôi trong, không làm mất màu dung dịch $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), chứng tỏ trong dung dịch có chứa anion CO_3^{2-} .

2.1.2. Đun nhẹ dung dịch để CO_2 bay hết. Cho thêm vài giọt HNO_3 đặc và thuốc thử amoni molybdat, ngâm ống nghiệm trong nước đá, nếu thấy xuất hiện kết tủa màu vàng của $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, chứng tỏ trong dung dịch có ion PO_4^{3-} .

2.2. Tìm CH_3COO^- ngay từ dung dịch phân tích

- Thêm vào dung dịch phân tích vài giọt H_2SO_4 2N, sau đó cho tác dụng với dung dịch FeCl_3 10%. Nếu dung dịch thu được có màu đỏ và sau khi đun nóng thấy kết tủa màu nâu ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$) tách ra, chứng tỏ trong dung dịch có anion CH_3COO^- .
- Hoặc cho vào dung dịch phân tích vài giọt rượu amylic hoặc ethylic, xúc tác bằng acid H_2SO_4 đặc. Đun nóng nhẹ hỗn hợp, nếu có mùi thơm dầu chuối của ester được tạo thành, chứng tỏ trong dung dịch có anion CH_3COO^- .

2.3. Tìm AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^-$

2.3.1. Lấy 2-3 mL dung dịch phân tích làm nước soda (cách làm như bài 7, phía trước). Nếu có tủa thì ly tâm, bỏ tủa. Lấy nước ly tâm (nước soda).

(Nếu làm nước soda mà không có tủa xuất hiện-chứng tỏ không có cation gây rối, thì sử dụng ngay dung dịch gốc để phân tích mà không cần làm nước soda nữa).

Nước ly tâm (nước soda) hoặc dung dịch gốc không cần làm nước soda, điều chỉnh về pH kiềm nhẹ hoặc trung tính bằng CH_3COOH 2N. Chia dung dịch phân tích thành 2 phần: phần 1 và phần 2.

2.3.2. Phần 1: tìm AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}

Lấy phần 1 + Hỗn hợp Mg đến hết kết tủa. Ly tâm.

- Nước ly tâm L_1 : thêm từng giọt I_2 5%, nếu mất màu vàng nâu của I_2 , chứng tỏ có AsO_3^{3-}
- Tủa T_1 : thêm HCl 2N đến vừa tan hết, thêm từng giọt Na_2S 1M, nếu xuất hiện tủa màu vàng của As_2S_5 là có AsO_4^{3-}

2.3.3. Phần 2: tìm SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^-$

Thêm vào phần 2 từng giọt $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bão hòa đến hết kết tủa. Ly tâm.

Nước ly tâm L_2 : Đun nóng và thêm từng giọt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bão hòa đến hết kết tủa. Ly tâm. Lấy kết tủa (BaS_2O_3 , nếu có) thêm KMnO_4 1% và H_2SO_4 10%. Nếu KMnO_4 mất màu và có lưu huỳnh kết tủa là có $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Tủa T_2 : Thêm khoảng 0,5-1mL HCl 2N, lắc nhẹ.

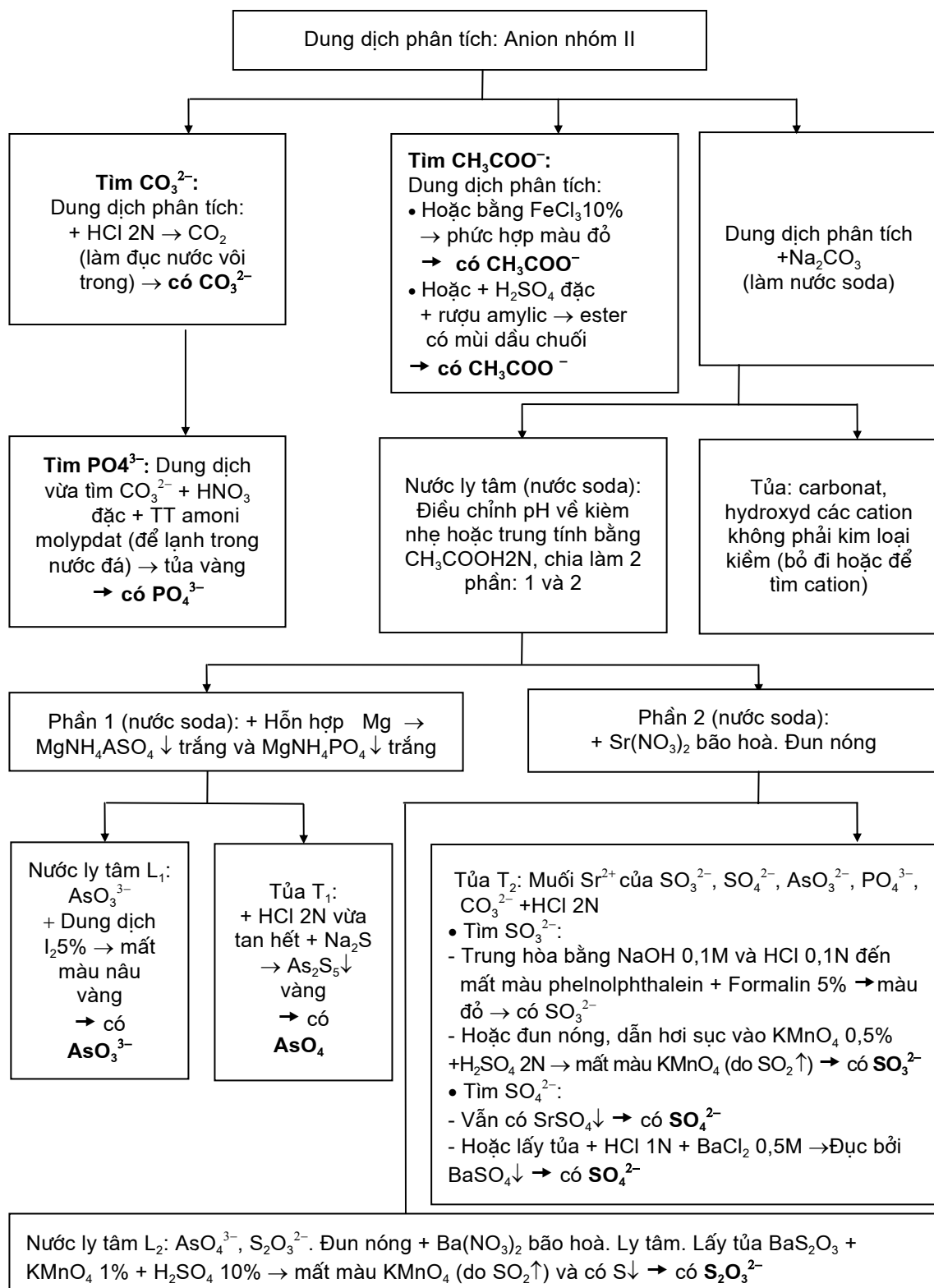
– Tìm SO_3^{2-} :

- + Hoặc bằng cách thêm 1-2 giọt phenolphthalein, trung hòa với NaOH 0,1M đến xuất hiện màu đỏ, lại thêm HCl 0,1N đến vừa đủ mất màu đỏ. Thêm vào từng giọt formalin 5%, màu đỏ xuất hiện trở lại là có SO_3^{2-} .
- + Hoặc bằng cách đun nóng và dẫn hơi sục vào dung dịch KMnO_4 0,5% và H_2SO_4 2N. Nếu KMnO_4 mất màu (do SO_2), chứng tỏ có SO_3^{2-} .

– Tìm SO_4^{2-} :

Nếu sau khi thêm HCl 2N vào tủa T_2 mà vẫn còn tủa không tan, chứng tỏ có SO_4^{2-} (ở dạng SrSO_4). Có thể tách riêng tủa SrSO_4 rồi thêm vào HCl 1N và từng giọt BaCl_2 0,5M. Nếu phần trên của dung dịch xuất hiện tủa đục mờ (của BaSO_4), càng chứng tỏ chắc chắn có SO_4^{2-} .

Sơ đồ 7. Sơ đồ thực hành phân tích các anion nhóm II:
 CO_3^{2-} , CH_3OO^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^-$



Bài 9

PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION VÀ ANION TRONG DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. Đưa ra được các nhận xét và tiến hành được một số cách thử sơ bộ phù hợp đối với dung dịch cần phân tích để dự đoán cation và anion có thể có mặt.
2. Thực hiện được các bước phân tích hệ thống để tìm đúng cation và anion có trong dung dịch.

1. DỤNG CỤ - HOÁ CHẤT - THUỐC THỬ

Có đầy đủ các bộ dụng cụ, hóa chất và thuốc thử của 8 bài đã làm phía trước

2. THỰC HÀNH

Khi nhận được dung dịch hỗn hợp cation và anion cần định tính, phải thực hiện lần lượt các bước phân tích như sau:

1. Dùng giác quan để nhận xét màu sắc, mùi. Đưa ra dự đoán ban đầu về các ion có mặt.
2. Thực hiện các phép thử sơ bộ về
 - pH của dung dịch
 - Màu ngọn lửa

Từ đó, dự đoán tiếp các ion có thể có mặt.

3. Thử một số phản ứng, đặc biệt là phản ứng của các thuốc thử nhóm đối với cation và anion

Theo đó, tiếp tục dự đoán các ion có thể có trong dung dịch phân tích.

4. Tiến hành phân tích hệ thống hoặc nửa hệ thống theo các sơ đồ thực hành phân tích cation (sơ đồ 1, 2, 3, và 4) và sơ đồ phân tích anion (sơ đồ 6 và 7).
5. Sau khi có kết luận về các cation và anion vừa tìm được từ phân tích hệ thống, cần đối chiếu kết luận ấy với các kết quả thử sơ bộ ban đầu xem có gì mâu thuẫn. Nếu còn nghi ngờ thì phải tiến hành phân tích lại.

PHẦN III

LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Bài 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

MỤC TIÊU

1. Trình bày được vị trí, đối tượng của môn học.
2. Nêu được các phương pháp phân tích định lượng, nguyên tắc chung của các phương pháp hóa học dùng trong phân tích định lượng.
3. Trình bày được các loại sai số trong phân tích định lượng và cách khắc phục. Biết cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc về chữ số có nghĩa.

1. ĐỐI TƯỢNG CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định lượng là một mặt của công tác phân tích có nhiệm vụ xác định hàm lượng (khối lượng, thành phần %, số mol...) của một nguyên tố, ion, nhóm nguyên tố, một chất (nguyên chất hay hỗn hợp) ở thể rắn hay hòa tan trong các dung dịch có trong mẫu thử cần phân tích.

Phân tích định lượng được ứng dụng và có vị trí quan trọng trong nhiều ngành khoa học: hóa học, sinh học, địa chất, nông nghiệp, thực phẩm... và đặc biệt trong ngành Dược.

Trong chương trình đào tạo của ngành Dược, phân tích định lượng vừa là môn học cơ sở vừa là môn học nghiệp vụ. Học tốt phân tích định lượng giúp cho việc học và sau này ra làm tốt các lĩnh vực: kiểm nghiệm thuốc và mỹ phẩm, kiểm nghiệm thực phẩm, xác định các hoạt chất trong các nguyên liệu, dược liệu, các dạng bào chế, hóa dược, phân tích nước, xác định chất độc, làm các xét nghiệm sinh hoá, hỗ trợ đắc lực cho việc nghiên cứu, tổng hợp và sản xuất thuốc...

2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Dựa vào bản chất các phương pháp sử dụng trong phân tích định lượng có thể chia thành hai nhóm phương pháp.

2.1. Các phương pháp hóa học

Dựa trên mối liên quan giữa tính chất hóa học và thành phần hóa học của chất cần phân tích. Các phương pháp này chia thành hai nhóm:

2.1.1. Phương pháp phân tích khối lượng

Dựa vào việc xác định khối lượng chất cần xác định đã được tách ra khỏi các chất khác có trong mẫu phân tích dưới dạng tinh khiết.

2.1.2. Phương pháp phân tích thể tích

- *Phương pháp chuẩn độ*: Dựa vào việc xác định thể tích một dung dịch thuốc thử có nồng độ đã biết gọi là dung dịch chuẩn độ cho tác dụng với chất cần xác định theo phản ứng hóa học thích hợp. Tùy theo phản ứng hóa học sử dụng có tên gọi các phương pháp phân tích tương ứng; các phương pháp thông dụng là: Phương pháp định lượng acid-base; phương pháp định lượng oxy hóa - khử; phương pháp tạo tủa; phương pháp tạo phức; phương pháp tạo cặp ion.
- *Phương pháp thể tích khí*: Dựa vào việc đo thể tích của chất khí được sinh ra từ chất thử (như CO_2 giải phóng từ muối carbonat) hoặc do sự giảm thể tích của hỗn hợp khí do một phần đã bị hấp thụ (như CO_2 bị hấp thụ vào dung dịch KOH).

2.2. Các phương pháp vật lý và hóa lý

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa thành phần hóa học và các tính chất vật lý hoặc đặc tính hóa lý của các chất. Các phương pháp vật lý và hóa lý thường chia làm ba nhóm lớn:

2.2.1. Các phương pháp phân chia (phương pháp tách)

Phương pháp chiết, phương pháp sắc ký...

2.2.2. Các phương pháp phân tích quang học

Phương pháp đo độ khúc xạ, phương pháp đo năng suất quay cực, phương pháp đo quang phổ hấp thụ, phương pháp đo quang phổ phát xạ...

2.2.3. Các phương pháp phân tích điện hóa

Phương pháp đo thế, phương pháp cực phổ....

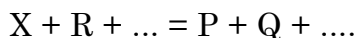
Nhìn chung các phương pháp vật lý và hóa lý có độ nhạy và độ chính xác cao, thời gian phân tích nhanh, nhiều khi có thể xác định trực tiếp chất cần phân tích có trong mẫu phân tích mà không phải chiết tách trước. Tuy nhiên đòi hỏi phải có thiết bị, máy móc đắt tiền.

Trong phạm vi chương trình, học phần phân tích định lượng chủ yếu giới thiệu các phương pháp: Phân tích khối lượng, phương pháp phân tích thể tích với nội dung chủ yếu là phương pháp chuẩn độ: acid-base, oxy hóa - khử, tạo tủa, tạo phức.

3. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC DÙNG TRONG ĐỊNH LƯỢNG

Là dựa trên cơ sở các phản ứng hóa học, các định luật hóa học và các hiện tượng xảy ra trong quá trình phản ứng (như sự tạo kết tủa, tạo màu, đổi màu...) để xác định hàm lượng của chất cần xác định trong mẫu thử.

Để xác định chất X, ta cho chất X phản ứng với thuốc thử R theo phương trình tổng quát:

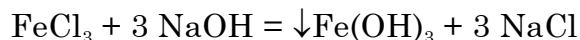


Tùy theo kỹ thuật thực hiện ta có thể xác định X thông qua sản phẩm P (hay Q) của phản ứng hoặc thuốc thử R.

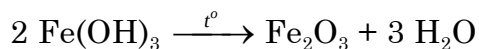
- *Nếu phản ứng tạo ra kết tủa*: Ta có thể tách riêng kết tủa và đem cân, từ khối lượng sản phẩm kết tủa tính được hàm lượng chất X.

Thí dụ:

Để xác định hàm lượng FeCl_3 ta cho phản ứng với NaOH dư:



Sau đó đem lọc lấy kết tủa Fe(OH)_3 , rửa sạch, đem nung khô:

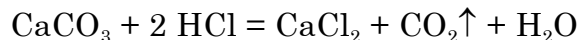


Từ khối lượng Fe_2O_3 tính ra được hàm lượng FeCl_3 có trong mẫu phân tích.

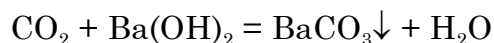
- *Nếu phản ứng tạo ra chất khí*: Ta có thể xác định thể tích của khí dưới một áp suất nhất định (hoặc dùng một chất hấp thụ khí), từ lượng khí ta có thể tính được hàm lượng chất X.

Thí dụ:

Để xác định CaCO_3 , ta cho tác dụng với HCl:



Cho khí CO_2 hấp thụ vào dung dịch Ba(OH)_2 ta xác định được lượng CO_2 :



Từ đó ta sẽ tính được hàm lượng CaCO_3 trong mẫu thử.

- *Dựa vào lượng thuốc thử R tiêu thụ* trong phản ứng, tính được hàm lượng chất X có trong mẫu phân tích. Kỹ thuật này được ứng dụng khá nhiều và được gọi là các phương pháp phân tích thể tích.

4. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC

4.1. Một số khái niệm

- Khi phân tích, người ta thường thực hiện toàn bộ qui trình phân tích (hoặc xác định một đại lượng nào đó) một số lần trên mẫu thử và thu được các kết quả tương ứng $x_1, x_2, \dots, x_n$

Giá trị trung bình $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ là đáng tin cậy hơn cả và được lấy làm kết quả của phép phân tích.

Giá trị trung bình $\bar{x}$ thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định, sự sai khác đó chính là sai số của phép phân tích (hoặc phép xác định).

- Kết quả của phép phân tích được đánh giá ở tính đúng (độ đúng: accuracy) và tính chính xác (precision).

Tính đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được ($\bar{x}$) với giá trị thực (μ) của đại lượng cần xác định.

Tính chính xác (độ lặp lại) phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được ($x_1, x_2, \dots, x_n$) trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm qui định của phép phân tích (các phép phân tích song song).

- Có thể biểu thị sai số dưới dạng sai số tuyệt đối và sai số tương đối.
 - + Sai số tuyệt đối $\varepsilon = \bar{x} - \mu$ (giá trị dương là sai số thừa, giá trị âm là sai số thiếu).
 - + Sai số tương đối $\frac{\bar{x} - \mu}{\bar{x}} \cdot 100 (\%)$

4.2. Các loại sai số

4.2.1. Sai số thô

Thường là những sai lớn, hầu hết do sự cẩu thả, sự nhầm lẫn hoặc sự cố ý gian lận, sự trục trặc bất ngờ (do hỏng thiết bị, mất điện, mất nước...)... Sai số thô có thể chỉ làm hỏng một dữ liệu nhưng cũng có khi làm sai cả một tập hợp dữ liệu. Trong phân tích cần phải tránh và loại bỏ sai này bằng cách thận trọng, tăng số thí nghiệm, xử lý thống kê loại bỏ các dữ liệu ngoại lai...

4.2.2. Sai số hệ thống

- Là sai số do những nguồn gốc mà trên nguyên tắc có thể xác định được, nó làm cho các kết quả phân tích có xu hướng nhất định: cao,

thấp hoặc biến đổi theo qui luật nào đó. Thí dụ: khi cân Na_2CO_3 trong một chén cân không đậy nắp thì kết quả cân sẽ tăng dần theo thời gian vì Na_2CO_3 là chất hút ẩm mạnh, sai số này tăng theo thời gian cân và bề mặt tiếp xúc của hóa chất với khí quyển.

- Sai số hệ thống làm giảm tính đúng của kết quả phân tích.

Nguyên nhân dẫn đến sai số hệ thống có thể là:

- Do sử dụng dụng cụ, thiết bị có sai số, hóa chất và thuốc thử có lẫn tạp chất lạ... (thí dụ dùng cân không đúng, các dụng cụ đo thể tích không chính xác...). Có thể khắc phục sai số này bằng cách hiệu chỉnh lại, thay hóa chất thuốc thử đạt tiêu chuẩn...
- Sai số do cá nhân người làm: Có thể do chủ quan người phân tích gây ra vì thiếu kinh nghiệm, làm việc thiếu suy nghĩ, không cẩn thận dẫn đến các thao tác không chuẩn (có thể khắc phục bằng cách làm việc cẩn thận, nghiêm túc, rèn luyện kỹ năng, chịu khó học tập...); có thể do tâm lý tức là khuynh hướng của người phân tích khi lặp lại thí nghiệm muốn chọn giá trị phù hợp với giá trị đã đo trước, hoặc gần với giá trị của người khác.
- Sai số do phương pháp: Nguyên nhân này khó phát hiện và là nguyên nhân quan trọng dẫn đến sai số hệ thống. Sai số phương pháp có liên quan với tính chất hóa học hoặc hóa lý của hệ đo. Thí dụ: phản ứng phân tích xảy ra không hoàn toàn hoặc có phản ứng phụ xảy ra làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng chính... Sai số phương pháp có liên quan với thao tác của người làm. Trong nhiều trường hợp nếu thao tác tốt có thể làm giảm sai số phương pháp và ngược lại. (Thí dụ trong phân tích khối lượng, nếu rửa kết tủa với thể tích nước rửa thích hợp sẽ làm giảm sự mất tủa do độ tan).

4.2.3. Sai số ngẫu nhiên

- Là những sai số làm cho dữ liệu phân tích dao động ngẫu nhiên quanh giá trị trung bình. Nguồn gốc của nó là do các biến đổi nhỏ không kiểm soát được (không phát hiện và không đo được), nhưng những biến đổi nhỏ này có thể kết hợp với nhau theo nhiều cách tạo ra sai số lớn thấy được, làm ảnh hưởng đến độ lặp lại của kết quả đo và làm giảm độ chính xác của phép phân tích.
- 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. Có thể làm giảm sai số ngẫu nhiên bằng cách tiến hành phân tích cẩn thận, tăng số thí nghiệm và xử lý các số liệu bằng phương pháp thống kê (theo các luật thống kê của các biến thiên ngẫu nhiên).

4.3. Cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc về chữ số có nghĩa

- Một dữ liệu thực nghiệm phân tích thu được từ đo trực tiếp hoặc tính toán gián tiếp từ kết quả các phép đo phải được ghi theo nguyên tắc chỉ một chữ số cuối cùng là còn nghi ngờ, các chữ số còn lại là chắc đúng.

Thí dụ:

- Cân 0,5g trên cân kỹ thuật phải ghi là 0,50g (vì cân kỹ thuật cho phép sai $\pm 0,01$ g). Nếu cân trên cân phân tích phải ghi là 0,5000g (vì cân phân tích cho phép sai $\pm 0,0002$ g).
- Lấy 10mL dung dịch bằng pipet chính xác phải ghi là 10,00mL (vì sai cho phép $\pm 0,02$ mL).
- Theo cách ghi trên: Trừ các chữ số 0 đầu tiên, các chữ số còn lại được gọi là chữ số có nghĩa. Thí dụ:
 - 0,0531g có 3 chữ số có nghĩa,
 - 1,0023g có 5 chữ số có nghĩa,
 - 0,1500g có 4 chữ số có nghĩa.
- Cách làm tròn số:
 - Nếu chữ số cuối cùng là 1-4: bỏ đi
 - Nếu chữ số cuối cùng là 6-9: bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước.
 - Nếu chữ số 5: làm tròn thành số chẵn gần nó nhất.

Thí dụ: 60,55 $\rightarrow$ 60,6; 60,45 $\rightarrow$ 60,4

BÀI TẬP (BÀI 1)

- 1.1. Hãy trình bày vị trí và đối tượng của phân tích định lượng.
- 1.2. Nêu các phương pháp hóa học dùng trong phân tích định lượng.
- 1.3. Trình bày nguyên tắc chung của các phương pháp hóa học dùng trong phân tích định lượng.
- 1.4. Giải thích sự khác nhau giữa:
 - Tính đúng và tính chính xác.
 - Sai số tuyệt đối và sai số tương đối.
 - Sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.
- 1.5. Hãy nêu một số biện pháp để khắc phục các sai số thường gặp trong phân tích.
- 1.6. Cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc chữ số có nghĩa.

Bài 2

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung và phân loại của phương pháp phân tích khối lượng.
2. Mô tả các giai đoạn chính của phân tích khối lượng.
3. Tính được kết quả định lượng bằng phương pháp khối lượng.

1. NỘI DUNG VÀ PHÂN LOẠI

Phương pháp phân tích khối lượng (còn gọi là phương pháp cân) là phương pháp dựa trên cơ sở xác định khối lượng của chất cần phân tích đã được tách ra khỏi các chất khác (có cùng trong mẫu thử) dưới dạng tinh khiết.

Quá trình tách có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau. Việc phân loại phương pháp chủ yếu dựa vào các phương pháp tách, có thể chia thành hai phương pháp chính.

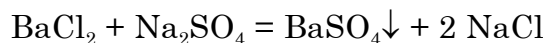
1.1. Phương pháp kết tủa

Cho thuốc thử kết tủa vào dung dịch chứa chất cần xác định để tạo kết tủa thích hợp. Lọc tách lấy tủa ra khỏi dung dịch, rửa, sấy hoặc nung đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng tủa thu được tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong mẫu thử.

Dạng kết tủa hình thành sau phản ứng kết tủa gọi là *dạng tủa*. Dạng kết tủa cuối cùng đem cân là *dạng cân*. Dạng tủa và dạng cân có thể giống nhau nhưng cũng có thể khác nhau.

Thí dụ:

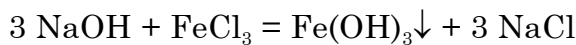
- Định lượng Na_2SO_4 : cho phản ứng kết tủa với BaCl_2



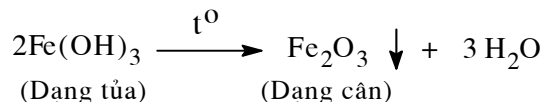
(dạng tủa)

Tách lọc lấy kết tủa, rửa, sấy, nung khô được dạng cân vẫn là BaSO_4 .

- Định lượng FeCl_3 : cho phản ứng với NaOH dư



Tách lọc lấy kết tủa, rửa, sấy, nung khô được dạng cân là Fe_2O_3 (khác với dạng tủa).



1.2. Phương pháp bay hơi

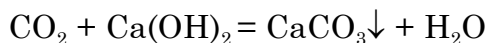
Trong trường hợp này, một hay nhiều hợp phần của mẫu được làm cho bay hơi hay có thể chuyển thành một chất bay hơi.

1.2.1. Phương pháp bay hơi trực tiếp

- Cho chất bay hơi thu được hấp thụ vào một môi trường thích hợp, rồi từ phần tăng khối lượng tính ra kết quả.

Thí dụ:

Để xác định hàm lượng CO_2 trong muối carbonat, ta cho muối đó phản ứng với acid để giải phóng CO_2 . Khí CO_2 bay ra được dẫn qua một bình đựng Ca(OH)_2 có khối lượng biết trước:



Sau khi CO_2 bị hấp thụ, cân lại bình, xác định được hàm lượng CO_2 .

- Chất cần xác định được cân sau khi làm bay hơi mẫu:

Thí dụ:

Xác định cặn khô của mẫu nước được thực hiện bằng cách cho bốc hơi một thể tích nước xác định trong cốc đã biết khối lượng. Cặn còn lại trong cốc được sấy khô. Từ khối lượng tăng lên của cốc ta tính được lượng cặn khô của mẫu nước thử.

1.2.2. Phương pháp bay hơi gián tiếp

Ở đây, ta xác định lượng chất trước khi bay hơi và lượng cặn còn lại sau khi bay hơi để suy ra khối lượng chất đã bay hơi.

Thí dụ xác định hàm ẩm (hàm lượng nước) của mẫu thuốc, Dược điển Việt Nam cũng như một số nước dùng phương pháp bay hơi theo cách này và gọi là "*giảm khối lượng do sấy khô*".

- Với thuốc khó bị nhiệt phân huỷ: thường sấy ở $100-105^\circ\text{C}$.
- Với thuốc dễ bị nhiệt phân huỷ: làm khô ở nhiệt độ thường trong bình hút ẩm có P_2O_5 hay H_2SO_4 đặc, hoặc tủ sấy áp suất giảm ở nhiệt độ thấp.

2. NHỮNG ĐỘNG TÁC CƠ BẢN CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

2.1. Hòa tan

Nếu mẫu phân tích ở dạng dung dịch không cần giai đoạn này. Mẫu phân tích rắn cần phải tìm cách chuyển nó vào dung dịch rồi dùng thuốc thử thích hợp để thực hiện phản ứng kết tủa.

Quá trình hòa tan phụ thuộc vào nhiều điều kiện: dung môi, nhiệt độ, pH, bản chất của chất phân tích... Do vậy có chất dễ hòa tan trong nước, nhưng cũng có chất chỉ tan trong dung dịch acid, dung dịch kiềm, hoặc tan khi tạo thành phức chất, nhiều chất khó tan hơn phải cần đến những chất có tính oxy hoá khử thích hợp hay chuyển chúng thành một dạng dễ hòa tan hơn. Trong khi hòa tan không được cho thêm vào những chất làm ảnh hưởng tới phản ứng kết tủa sau này.

2.2. Kết tủa

2.2.1. Chọn thuốc thử thích hợp để kết tủa

Thuốc thử kết tủa cần đáp ứng các yêu cầu sau:

- Thuốc thử phải kết tủa hoàn toàn chất cần xác định, dễ lọc, dễ rửa (tủa càng là tinh thể lớn càng tốt), chuyển sang dạng cân dễ dàng và hoàn toàn.
- Thuốc thử phải có tính chọn lọc cao (chỉ phản ứng với chất xác định, không hoặc ít phản ứng với các chất phụ khác).
- Thuốc thử phải dễ loại bỏ khi lọc, rửa.

2.2.2. Chọn điều kiện kết tủa

- *Với tủa tinh thể*: Cần duy trì điều kiện để làm chậm quá trình tạo mầm và tăng cường quá trình lớn lên của mầm. Cho nên thường kết tủa trong điều kiện:
 - + Dung dịch loãng, nóng.
 - + Cho thuốc thử chậm, khuấy đều.
 - + Làm muối tủa: Để tủa tiếp xúc lâu với dung dịch thì các tủa bé sẽ tan ra, các tủa lớn sẽ to lên.
- *Với tủa vô định hình*: Cần tạo ra quá trình đông tụ các hạt keo và ngăn cản quá trình cộng kết (là hiện tượng ion này có thể cùng tủa với ion khác mà trong điều kiện riêng rẽ nó không kết tủa được) do hấp phụ, hấp lưu, tủa theo. Do vậy, khi tiến hành kết tủa thường phải:

- + Có mặt của chất điện ly mạnh trong dung dịch
- + Đun nóng dung dịch và khuấy mạnh.
- + Kết tủa từ dung dịch đặc tủa sẽ ít xốp và lắng nhanh hơn, nhưng sự hấp phụ chất bẩn cũng nhiều hơn. Để khắc phục, trước khi lọc cho thêm nước nóng vào và khuấy mạnh để giải hấp phụ các chất bẩn.
- + Lọc ngay, không làm muối để tránh hấp phụ.

2.3. Lọc tủa

Có thể lọc kết tủa qua giấy lọc hay phễu lọc xốp.

2.3.1. Giấy lọc

Thường dùng là giấy lọc không tro, nghĩa là sau khi nung, khối lượng tro còn lại không đáng kể, cân phân tích không phát hiện được ($< 0,0005g$ hay $0,5mg$). Đánh dấu độ mịn của giấy lọc bằng màu in trên hộp đựng hoặc màu băng giấy hay theo ký hiệu tùy nhà sản xuất, ví dụ:

- Giấy băng xanh: Rất mịn, chảy chậm, dùng để lọc tủa tinh thể nhỏ.
- Giấy băng trắng, băng vàng: Độ mịn vừa phải, tốc độ chảy trung bình.
- Giấy băng đỏ: Lỗ to, chảy nhanh, dùng để lọc tủa vô định hình.

Cần lưu ý khi nung kết tủa, giấy lọc cháy thành than, than tạo thành có thể khử một số chất.

2.3.2. Phễu xốp

Được đánh số 1, 2, 3... số càng tăng, phễu càng mịn. Khi dùng lưu ý bảo quản lớp xốp (tránh cạo sát làm hỏng lớp xốp).

2.4. Rửa tủa

2.4.1. Chọn dịch rửa cho thích hợp

Dịch rửa phải làm giảm độ tan của tủa, chống hiện tượng pepti hóa, dễ loại bỏ khi sấy hoặc khi nung.

Dịch rửa có thể là chính bản thân thuốc thử, là dung dịch loãng của một chất điện ly, là dung dịch acid hoặc base và cũng có thể chỉ là nước cất.

2.4.2. Cách rửa

Với cùng một thể tích dịch rửa tối đa cho phép, rửa nhiều lần tốt hơn là rửa ít lần. Người ta đã chứng minh được công thức:

$$A_n = A_o \left(\frac{V_o}{V + V_o} \right)^n$$

Trong đó:

A_0 : Lượng chất bẩn ban đầu

A_n : Lượng chất bẩn còn lại sau n lần rửa

V : Thể tích dịch rửa dùng cho mỗi lần

V_0 : Thể tích dịch rửa còn dính lại sau mỗi lần (V_0 càng nhỏ thì A_n càng bé, do đó khi rửa phải cho dịch rửa chảy kiệt mới chóng sạch)

n : Số lần rửa

2.5. Sấy và nung

Đây là quá trình chuyển dạng tủa thành dạng cân. Dạng cân phải tinh khiết, bền vững và có thành phần xác định khi tiếp xúc với không khí, do vậy cần phải sấy hoặc nung để loại hết nước gây ẩm ra khỏi kết tủa.

Giấy lọc và tủa đã rửa sạch phải để chảy thật hết nước rồi mới cẩn thận lấy ra khỏi phễu, gấp lại và đặt vào trong chén nung đã nung đến khối lượng không đổi. Nếu chén có nắp phải đặt hở một chút để khí có lối thoát. Mỗi lần cần để ở nhiệt độ thấp để sấy cho khô (không được để tủa và nước bắn lung tung ra thành chén). Khi tủa đã khô, không còn giọt nước nào bám ở thành chén thì tăng nhiệt độ để giấy lọc cháy thành than (không để giấy lọc cháy bùng thành ngọn lửa). Sau đó, tăng nhiệt độ đến nhiệt độ thích hợp trong thời gian từ 15-30 phút (hoặc hơn nữa nếu có yêu cầu cụ thể). Sấy hoặc nung đến khối lượng không đổi là được (nghĩa là giá trị hai lần cân kế tiếp nhau sai khác $< 0,0005g$).

2.6. Cân

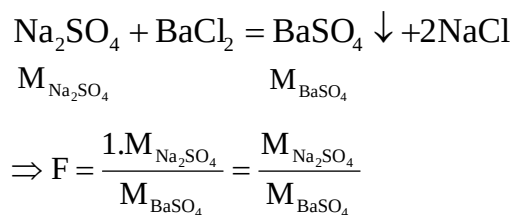
Trước khi cân, cần đưa vật cân vào bình hút ẩm khoảng 20 phút để đưa về nhiệt độ phòng. Đây là giai đoạn cuối cùng nhưng rất quan trọng để xác định khối lượng của kết tủa (ở dạng cân), khi cân cần hết sức thận trọng và tuân thủ đúng hướng dẫn sử dụng.

3. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

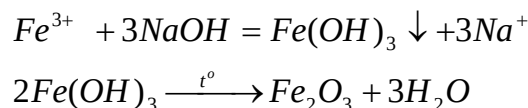
3.1. Trong phương pháp kết tủa

3.1.1. Thừa số chuyển F

- Là tỷ số giữa khối lượng mol của chất cần xác định (nhân với hệ số tương ứng) và khối lượng mol của dạng cân. Về ý nghĩa nó cho biết cứ 1g dạng cân có F gam chất xác định.
- *Thí dụ 1:* Định lượng Na_2SO_4 cho phản ứng kết tủa với $BaCl_2$, dạng cân là $BaSO_4$



Thí dụ 2: Định lượng Fe trong dung dịch Fe^{3+} bằng cách cho kết tủa với NaOH, dạng cân là FeBB_2O_3 .



Theo phương trình phản ứng có:

$$F = \frac{2 \cdot \text{M}_{\text{Fe}}}{\text{M}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

- Nếu một chất có nhiều dạng cân, dạng cân nào có F càng nhỏ, càng tốt vì khi đó giảm tới mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số thực nghiệm đến kết quả cuối.

Thí dụ: Khi định lượng crom dưới dạng cân là Cr_2O_3 thì khi mất 1mg kết tủa sẽ tương ứng mất $\frac{2 \times \text{Cr}}{\text{Cr}_2\text{O}_3} \times 1 = \frac{104}{152} = 0,7 \text{ mg Cr}$; nhưng nếu dạng cân là

BaCrO_4 thì khi mất 1mg kết tủa chỉ tương ứng mất $\frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \times 1 = \frac{52}{253,3} = 0,2 \text{ mg}$

$\text{Cr} \Rightarrow$ dạng cân BaCrO_4 tốt hơn.

3.1.2. Áp dụng tính kết quả

- Giả sử cân a gam mẫu chất cần xác định A, khối lượng dạng cân thu được là P gam.

Khối lượng chất A nguyên chất có trong mẫu là: $m = P \cdot F$ (g). Do đó, hàm lượng % (kl/ kl) của A trong mẫu thử là:

$$\%A_{(\text{kl/kl})} = \frac{P \cdot F}{a} \cdot 100$$

- Giả sử lấy VmL mẫu chất cần xác định A, khối lượng dạng cân thu được là P gam. Khi đó, hàm lượng % (kl/ kl) của A trong mẫu thử là:

$$\%A_{(\text{kl/kl})} = \frac{P \cdot F}{V} \cdot 100$$

Các nồng độ khác được tính hoặc suy luận tương tự.

3.2. Trong phương pháp bay hơi

Việc tính đơn giản hơn.

Thí dụ: Khi xác định hàm ẩm:

$$\% \text{ ẩm} = \frac{a-b}{a} \times 100$$

Trong đó:

- a: khối lượng mẫu trước khi sấy
- b: khối lượng mẫu sau khi sấy khô

4. CÂN PHÂN TÍCH

Trong phân tích khối lượng, cân phân tích được dùng để cân mẫu thử, bì và bì có chứa tủa. Trong thực tế có các loại cân phân tích sau:

4.1. Cân cơ học (Mechanical balance)

Hoạt động của cân dựa trên nguyên tắc đòn bẩy.

Cân cơ học có hai loại:

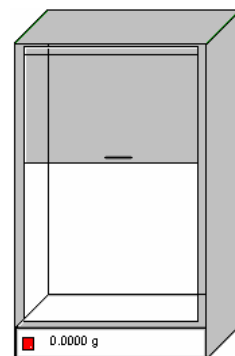
- Cân cơ học hai quang: Có hai cánh tay đòn bằng nhau. Quả cân để ở ngoài cân, khi cân mới đặt quả cân lên đĩa cân. Khi cân ở vị trí cân bằng khối lượng quả cân đặt vào đĩa cân chính là khối lượng của vật cần cân.
- Cân cơ học một quang: Cân có quả cân được đặt trực tiếp lên cánh tay đòn trong cân và được thăng bằng với đối trọng. Khi đặt vật cần cân lên đĩa cân, cân bằng với đối trọng bị phá vỡ, phải nhấc quả cân ra khỏi cánh tay đòn để lập lại cân bằng. Khối lượng của các quả cân lấy ra chính là khối lượng của vật cần đặt trên đĩa cân. Cân cơ học một quang có gắn thêm bộ khuếch đại quang học nên thường được gọi là cân điện.

4.2. Cân điện tử (Electronic balance)

Hoạt động của cân dựa trên lực điện từ để giữ cân ở vị trí cân bằng ban đầu. Dòng điện cần để duy trì lực này tỷ lệ với khối lượng của vật cân khi cân. Quá trình hoạt động của cân như sau:

- Khi không có vật cân trên đĩa cân, lực điện từ của hệ thống giữ cân ở vị trí cân bằng: điểm 0 ban đầu.
- Khi đặt vật cân lên đĩa cân, điểm 0 ban đầu bị dịch chuyển và gửi tín hiệu tới dòng điện kiểm tra để tạo ra dòng điện hiệu chỉnh (dòng điện hiệu chỉnh này chạy trong cuộn dây gắn vào đĩa của đĩa cân, tạo ra một từ trường. Từ trường của cuộn dây chịu tương tác của một nam châm vĩnh cửu đặt dưới đĩa cân) cần thiết để thiết lập lại hệ thống về vị trí ban đầu tỷ lệ với khối lượng của vật cần đặt trên đĩa cân.

Các yếu tố ảnh hưởng đến cân điện tử: các bức xạ điện từ tại nơi đặt cân, từ tính của vật cân, bụi bẩn ở khe giữa cuộn dây và nam châm, ... Do đó, khi sử dụng cân điện tử phải quan tâm tới các thông số của môi trường xung quanh như nhiệt độ, áp suất khí quyển, độ ẩm, luồng khí, ... và các yếu tố khác như sự thay đổi điện thế của nguồn điện, điện trường, từ trường, tĩnh điện và bản chất của mẫu đo về từ tính và khả năng nhiễm từ.



Hình 2.1. Cân phân tích điện tử

4.3. Tiêu chuẩn cơ bản của cân phân tích

- Độ đúng: Là mức độ sát gần của các giá trị đọc được với giá trị thực của quả cân chuẩn.
- Độ tin: Cân cho số đo như nhau khi đặt vật cân ở bất cứ vị trí nào trên đĩa cân.
- Độ nhạy đạt yêu cầu khi cân.
- Tính tuyến tính: Là sự lệch dương hay âm của giá trị đọc được với giá trị thực đặt trên cân.

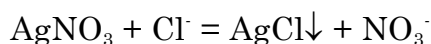
Định kỳ mỗi năm hai lần kiểm tra các tiêu chí trên để đảm bảo kết quả kiểm nghiệm.

5. MỘT VÀI THÍ DỤ ÁP DỤNG ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG

5.1. Định lượng Clorid

Phương trình phản ứng:

Cho thừa dung dịch AgNO_3 vào dung dịch Cl^- cần xác định sẽ có phản ứng:



Lọc lấy kết tủa AgCl , rửa tủa, sấy đến khối lượng không đổi, cân trên cân phân tích. Từ khối lượng tủa thu được tính ra hàm lượng clorid trong mẫu.

Tủa AgCl không bền, dễ ra ánh sáng bị phân huỷ thành Ag (lúc đầu tủa hoá tím sau đen dần) vì vậy không nên để tủa lâu ở ánh sáng khuếch tán hoặc tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng, tốt nhất nên bọc cốc đựng tủa bằng tờ giấy đen. Ở 130°C tủa AgCl bị phân huỷ và mất clor, do đó khi sấy không để nhiệt độ cao vượt quá 130°C .

Kỹ thuật tiến hành:

Dùng pipet lấy một thể tích chính xác dung dịch mẫu sao cho lượng Cl⁻ khoảng 0,15g cho vào cốc 250 mL, thêm nước cất đến khoảng 70 mL, thêm tiếp 15 mL HNO₃ 2N. Đặt cốc vào nồi đun cách thủy. Dùng đũa thủy tinh vừa khuấy mạnh, vừa cho từ từ khoảng 50 mL AgNO₃ 0,1N (thừa khoảng 10% so với lượng Cl⁻). Đun cách thủy tiếp 1giờ. Sau đó để yên ở chỗ tối từ 3-5 giờ. Lấy ra thử xem đã tủa hoàn toàn chưa bằng cách thêm 1mL AgNO₃ 0,1N vào dung dịch trong ở trên tủa, nếu không có tủa thêm là đã tủa hoàn toàn (nếu chưa tủa hoàn toàn phải làm động tác kết tủa thêm).

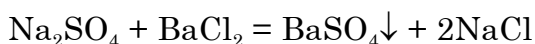
Lấy 1 phễu lọc xốp số 3 hay số 4 rửa bằng dung dịch HNO₃ loãng, nóng (2-3ml HNO₃ 2N), sau đó rửa lại bằng nước nóng và đem sấy ở 130 °C đến khối lượng không đổi.

Lắp phễu lọc xốp vào bình hút chân không và lọc tủa. Đầu tiên rót phần nước trong theo đũa thủy tinh vào phễu, rửa tủa vài lần bằng dung dịch HNO₃ loãng, nóng, sau đó chuyển hết tủa vào phễu, rửa tiếp tủa bằng HNO₃ loãng, nóng cuối cùng bằng nước cất.

Đem sấy tủa cùng phễu xốp ở 120 °C trong 2 giờ, để nguội trong bình hút ẩm, rồi đem cân trên cân phân tích. Sấy, lặp lại đến khi có khối lượng không đổi. Lập công thức và tính kết quả.

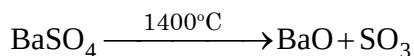
5.2. Định lượng Na₂SO₄

Khi thêm dung dịch BaCl₂ dư vào dung dịch mẫu thử, sẽ có kết tủa BaSO₄:



Lọc lấy kết tủa BaSO₄, rửa, sấy và nung tủa đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng dạng cân BaSO₄ thu được tính ra hàm lượng Na₂SO₄ trong mẫu thử.

Vì BaSO₄ có tan một ít trong dung dịch acid đặc, cho nên chỉ kết tủa ở môi trường acid nhẹ, không nung tủa ở nhiệt độ > 800 °C vì ở 1400 °C tủa BaSO₄ bị phân hủy theo phương trình:



Kỹ thuật tiến hành:

Lấy chính xác một lượng mẫu thử sao cho lượng sulfat khoảng 0,15 - 0,20g cho vào cốc 250 mL, thêm nước cho thành khoảng 80 mL, thêm 0,5 mL HCl đặc. Đặt lên bếp (có lót lưới amiăng). Đun sôi. Vừa khuấy vừa cho từ từ dung dịch BaCl₂ 0,5N đến khi dư khoảng 10% so với lượng sulfat đem định lượng. Đun sôi thêm vài phút. Để lắng, kiểm tra xem tủa hoàn toàn

chưa. Đun cách thủy 1 giờ (thỉnh thoảng khuấy đều). Để lắng. Gạn nước trong ở trên tựa qua một phễu lọc có giấy lọc không tro (giấy băng xanh). Rửa gạn tựa vài lần bằng nước cất, sau đó chuyển hoàn toàn tựa sang phễu. Rửa tiếp 2 lần trên phễu bằng dung dịch NH_4NO_3 1%.

Để giấy lọc có tựa chảy hết nước, đem cả phễu và giấy sấy ở 100°C đến khi giấy còn hơi ẩm (khoảng 15 - 20 phút). Nhấc giấy lọc có tựa ra khỏi phễu, gấp lại theo hình chóp và đặt vào chén nung đã nung đến khối lượng không đổi. Đặt chén nghiêng ở bếp điện và đốt cho giấy lọc cháy thành than (không cho cháy thành ngọn lửa). Đem chén nung có tựa nung ở $600 - 700^\circ\text{C}$ trong khoảng 30 phút. Lấy chén nung ra để nguội trong bình hút ẩm, sau đó cân trên cân phân tích. Nung lặp lại cho đến khi khối lượng không đổi. Lập công thức và tính kết quả.

BÀI TẬP (BÀI 2)

- 2.1.** Hãy nêu nội dung và phân loại của phương pháp phân tích khối lượng.
- 2.2.** Thế nào là dạng tựa ? Dạng cân ? Thí dụ.
- 2.3.** Trình bày các động tác cơ bản trong phân tích khối lượng.
- 2.4.** Thế nào là thừa số chuyển F. Cách tính kết quả trong phương pháp kết tựa.
- 2.5.** Tại sao khi kết tựa phải đun nóng dung dịch ? Cho thừa thuốc thử ? Khuấy đều ?
- 2.6.** Anh (chị) hãy phân tích để chỉ ra ưu nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng.
- 2.7.** Một chất cần xác định theo phương pháp khối lượng có thể có nhiều dạng cân khác nhau, nên chọn dạng nào. Vì sao?
- 2.8.** Hòa tan 1,1245 g mẫu có chứa sắt, sau đó đem kết tựa hoàn toàn bằng dung dịch NaOH dư. Lọc, rửa kết tựa sau đó đem sấy khô rồi nung ở nhiệt độ 800°C đến khối lượng không đổi, thu được 0,3412 gam. Hãy giải thích (viết phương trình phản ứng) và tính %Fe có trong mẫu đem phân tích.
- 2.9.** Hòa tan 1,053 g mẫu phân tích chỉ gồm CaCl_2 và $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sau đó cho kết tựa hoàn toàn bằng acid oxalic dư. Lọc, rửa kết tựa sau đó sấy rồi nung khô thu được 0,3872 g CaO. Hãy giải thích (viết phương trình phản ứng) và tính % mỗi chất trong hỗn hợp trên.

Bài 3

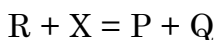
PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG THỂ TÍCH

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung của phương pháp phân tích thể tích. Nêu được cách xác định điểm tương đương.
2. Kể tên được bốn loại phương pháp chuẩn độ chính và ba kỹ thuật chuẩn độ.
3. Trình bày được qui tắc chung và cách tính kết quả định lượng theo nồng độ đương lượng.
4. Trình bày được cách sử dụng và cách hiệu chỉnh dung tích các dụng cụ đo thể tích.

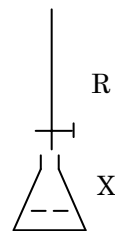
1. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

- Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp xác định hàm lượng các chất dựa vào thể tích dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ chính xác (trong phân tích gọi là dung dịch chuẩn) thêm từ buret vào dung dịch chất cần xác định (để trong bình nón) cho đến khi chúng phản ứng vừa đủ với nhau theo phản ứng hoá học:



Từ thể tích thuốc thử R có nồng độ đã biết và lượng mẫu (có chứa chất X), xác định được hàm lượng của chất X.

- Sự thêm từ từ thuốc thử R (ở trên buret) vào chất X (ở dưới bình nón) gọi là sự chuẩn độ (trong thực tế cũng có khi dung dịch cần định lượng X được rót vào buret, dung dịch R để ở dưới bình nón).
- Thời điểm lượng thuốc thử R cho vào đủ để phản ứng vừa hết với toàn bộ chất xác định X gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương trong chuẩn độ thể tích người ta sử dụng một trong các chất tham gia phản ứng hoặc thêm vào chất phụ có thể gây ra các hiện tượng quan sát được (ví dụ sự đổi màu, sự xuất hiện kết tủa...) xảy ra ở lân cận điểm tương đương gọi là chất chỉ thị.



- Trong thực tế, chúng ta thường dùng chuẩn độ khi chất chỉ thị thay đổi tín hiệu (đổi màu, gây tủa,...) và được gọi là điểm kết thúc chuẩn độ (hay điểm dùng chuẩn độ - điểm cuối). Điểm kết thúc thường không trùng với điểm tương đương và gây ra sai số chuẩn độ. Sai số chuẩn độ thường do hai yếu tố: do sử dụng chất chỉ thị không thích hợp (sai số chỉ thị) và do kỹ thuật chuẩn độ (sử dụng pipet, buret không tốt,...). Vì vậy khi chuẩn độ phải lưu ý để giảm sai số tới mức thấp nhất.

2. YÊU CẦU ĐỐI VỚI MỘT PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Các phản ứng chuẩn độ dùng trong phân tích thể tích phải thoả mãn các yêu cầu sau:

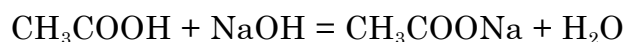
- Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn (thông thường chất cần xác định còn lại có nồng độ $< 10^{-6}$ M) theo đúng hệ số hợp thức của phương trình phản ứng.
- Phản ứng phải có tính chọn lọc cao: chỉ xảy ra giữa thuốc thử và chất cần xác định, không có phản ứng phụ.
- Phản ứng xảy ra phải đủ nhanh, nếu chậm việc xác định điểm tương đương sẽ kém chính xác.
- Phải chọn được chất chỉ thị xác định được chính xác điểm tương đương.

3. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

Thông thường dựa trên cơ sở phản ứng chuẩn độ để phân loại các phương pháp phân tích thể tích. Trong phạm vi chương trình này chúng tôi trình bày bốn phương pháp sau:

3.1. Phương pháp acid-base (phương pháp trung hòa)

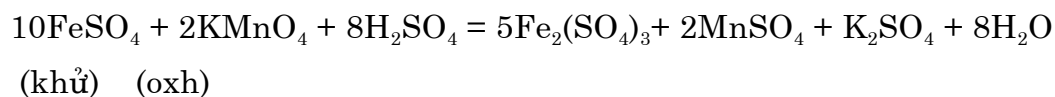
Phản ứng định lượng là phản ứng trao đổi proton hay phản ứng acid base. Thí dụ: Định lượng dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH



3.2. Phương pháp oxy hoá khử

Phản ứng định lượng là phản ứng trao đổi điện tử giữa một chất oxy hoá và một chất khử.

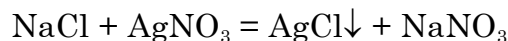
Thí dụ: Định lượng FeSO_4 bằng KMnO_4 :



3.3. Phương pháp kết tủa

Dựa vào phản ứng tạo thành chất kết tủa (chất ít tan) giữa thuốc thử và chất cần xác định.

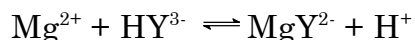
Thí dụ: Định lượng dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO_3



3.4. Phương pháp tạo phức

Dựa vào phản ứng tạo thành phức chất giữa thuốc thử và chất cần xác định.

Thí dụ: Định lượng dung dịch Mg^{2+} bằng complexon (HY^{3-})



4. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ

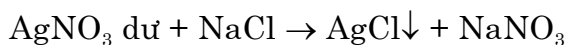
4.1. Định lượng trực tiếp (chuẩn độ thẳng)

Đó là trường hợp cho thuốc thử và chất cần định lượng phản ứng trực tiếp với nhau vừa đủ.

Thí dụ: Để định lượng một dung dịch NaCl người ta nhỏ dung dịch chuẩn độ AgNO_3 vào dung dịch NaCl đến khi chất chỉ thị chuyển màu.

4.2. Định lượng ngược (chuẩn độ thừa trừ)

Thí dụ: Để định lượng clorid, trước hết ta cho AgNO_3 dư để tủa hoàn toàn AgCl



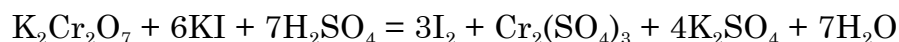
Sau đó chuẩn độ AgNO_3 còn thừa bằng KSCN



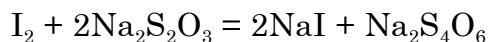
Biết được lượng AgNO_3 thừa, tính được lượng AgNO_3 đã tác dụng với NaCl tức là biết được lượng NaCl.

4.3. Định lượng thế (chuẩn độ thế)

Thí dụ: Định lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bằng cách cho $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tác dụng với KI dư trong môi trường acid để giải phóng 1 lượng tương đương iod.



Định lượng I_2 giải phóng bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Trong thí dụ này, việc định lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ được thay thế bằng định lượng iod.

5. CÁCH SỬ DỤNG MỘT SỐ DỤNG CỤ DÙNG TRONG PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

Trong những phương pháp phân tích thể tích, ngoài những dụng cụ thủy tinh thông thường như ống đong, pipet chia nhiều vạch được sử dụng khi cần lấy một thể tích dung dịch không cần chính xác, ta còn dùng một số dụng cụ thủy tinh chính xác như buret, pipet, bình định mức. Để tránh sai số, ta cần biết các quy tắc sử dụng loại dụng cụ này.

5.1. Sử dụng buret

Buret là những ống thủy tinh chia độ (chia vạch) dùng để đo lượng chính xác dung dịch đã cho chảy từ ống đó ra. Buret chia vạch tới 1/ 10 hay 1/ 20mL, có loại chia tới 1/50 hay 1/100mL, thường dùng trong vi phân tích và bán phân tích (hình 4.1)

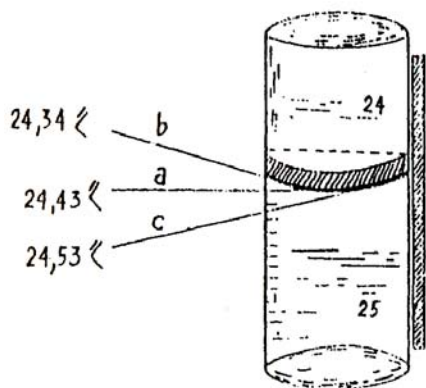
Trước khi dùng cần phải kiểm tra tình trạng của buret:



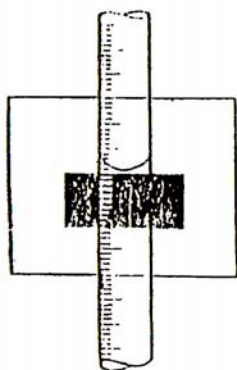
Hình 4.1. Buret

- Khoá buret cần kín và trơn. Nếu khoá hở hay rít thì phải bôi một lớp mỏng vaselin lên khoá (tránh bôi vào lỗ khoá).
- Buret cần phải khô và sạch. Trước khi dùng cần rửa sạch buret, chú ý rửa sao cho trên thành buret không còn vết mỡ. Trong khi rửa không bịt miệng buret bằng ngón tay vì khi đó buret sẽ lại bị mỡ làm bẩn. Buret sạch thì khi đổ đầy chất lỏng chảy qua ống từ từ không dính lại một giọt nào trên thành ống.
- Nếu buret còn ướt mà cần định lượng ngay, người ta tráng buret hai lần bằng 1 lít dung dịch định lượng. Dung dịch này đổ qua phễu đặt ở trên miệng buret, sau đó nhấc phễu ra để tránh dung dịch còn sót ở phễu chảy xuống làm sai kết quả định lượng. Phải đuổi hết bọt khí ở phần dưới buret gần khoá. Muốn vậy mở khoá và cho chất lỏng chảy mạnh qua buret. Nếu bọt vẫn còn thì nhúng đầu nhỏ của buret vào dung dịch, mở khoá rồi hút ngược dung dịch lên.
- Bắt đầu định lượng, ta đổ dung dịch lên quá vạch số 0 của buret: tay trái mở khoá cho dung dịch chảy từ từ tới khi phần dưới (nếu dung dịch không màu), phần trên (nếu dung dịch sẫm màu) của mặt khum tiếp xúc với vạch số 0. Khi đọc phải để mắt cùng chiều cao với mặt khum và để buret thật thẳng để tránh sai số. Khi chuẩn độ xong cũng đọc theo cách đã nói ở trên (hình 4.2).

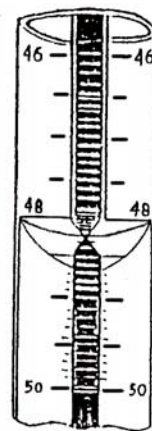
- Muốn nhìn mặt khum rõ hơn thì để sau buret một miếng bìa trắng nửa dưới bôi đen, dải đen để cách dưới mặt khum khoảng 1 mm, do phản chiếu mặt khum sẽ hoá đen (hình 4.3). Có thể dán lên thành phía sau buret một dải nhỏ dài có màu ở trên nền trắng sữa. Ta sẽ thấy mặt khum phân chia dải đó tụ lại thành một điểm nhọn và ta sẽ đọc từ điểm đó (hình 4.4).



Hình 4.2. Đọc thể tích trên buret



Hình 4.3. Dùng bìa trắng đen đọc thể tích trên buret



Hình 4.4. Buret có dải màu

- Dung dịch chảy từ buret không được quá nhanh, vì khi chảy nhanh dung dịch không chảy xuống hết, sẽ dính ở thành ống và kết quả sẽ không chính xác.
- Mỗi lần định lượng nhất thiết phải để mức ngang của dung dịch trong buret bắt đầu từ số 0, tức là luôn luôn chỉ dùng một phần của buret. Khi đó, các sai số do chia vạch trên buret sẽ bù nhau tốt nhất.
- Muốn kết quả được chính xác, thể tích dung dịch dùng để định lượng không vượt quá dung tích của buret và cũng không quá nhỏ.
- Bảo quản: Khi thôi không định lượng nữa cần cho chảy hết dung dịch, rửa sạch buret, đậy đầu buret bằng một nón giấy. Để cho khoá khỏi bị rít, nhấc hẳn khoá ra khỏi ổ, lau sạch vaselin rồi đặt khoá vào ổ nhưng có lót một miếng giấy lọc.

5.2. Sử dụng pipet

Tùy theo cách chia vạch ta phân biệt pipet có 1 vạch, có 2 vạch và những pipet chia thành nhiều vạch 1/ 10; 1/ 20...(hình 4.5). Loại 1 vạch, 2 vạch là loại chính xác.

Trước tiên phải rửa pipet để loại hết các chất bẩn, mỡ... tráng 2 lần bằng dung dịch định lượng, sau đó cầm phần trên của pipet bằng ngón tay cái và ngón tay giữa, cắm sâu đầu dưới của pipet vào trong dung dịch (để nâng quá dung dịch có thể xộc lên miệng) hút từ từ cho đến khi mặt khum của dung dịch dâng lên trên vạch gần 2 cm, bịt nhanh miệng trên của pipet bằng ngón tay trỏ khô và hé mở một tý để dung dịch chảy xuống rất chậm cho đến khi phần dưới của mặt khum đến ngang vạch (vạch thứ 1 nếu là pipet có 2 vạch).

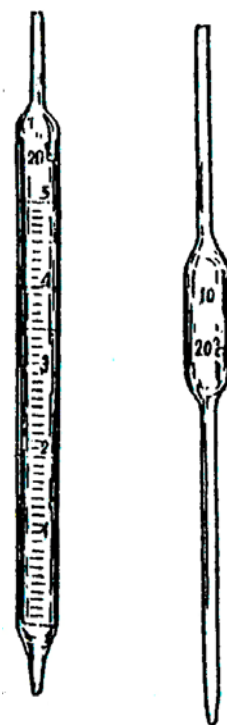
Đưa ngay pipet vào trong bình nón đã chuẩn bị trước, tựa đầu pipet vào thành bình, cầm thẳng đứng pipet rồi để cho chất lỏng chảy ra từ từ cho đến vạch thứ 2 đối với loại pipet 2 vạch hay đến hết đối với loại pipet 1 vạch; nhắc pipet ra, không được thổi giọt cuối cùng còn đọng lại ở đầu pipet vì như thế sẽ mắc sai số thừa. Để tránh làm hỏng thuốc thử không nên nhúng thẳng pipet vào chai mà rút thuốc thử ra cốc có mở rồi mới hút bằng pipet.

Tuyệt đối không dùng pipet để hút những dung dịch acid đặc, kiềm đặc, chất độc, chất bay hơi, trong trường hợp này phải dùng buret để lấy một thể tích chính xác hoặc dùng quả bóp cao su nối với pipet để hút dung dịch lên.

5.3. Sử dụng bình định mức

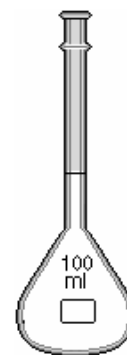
Bình định mức dùng để pha chế các dung dịch. Đó là những bình cầu cổ dài và hẹp, có vạch ngấn có nhiều loại dung tích khác nhau: 2000; 1000; 500; 250; 200; 100; 50; 25 và 20 mL (hình 4.6). Có loại ở cổ có 2 vạch để có thể pha loãng nhanh chóng một thể tích nhất định trong công tác hàng ngày: ví dụ 50 và 55 mL; 100 và 110 mL. Bình định mức phải được rửa sạch bằng nước cất trước khi dùng, không được rửa và tráng bằng dung dịch định lượng hay thuốc thử như trong trường hợp buret và pipet.

Khi gặp một chất dễ tan, ta cho chất này vào bình qua một cái phễu, thêm một ít nước vào (không quá nửa bình) và lắc cẩn thận. Khi đã hoà tan hết, ta cho nước tới dưới vạch ngấn một ít, rồi dùng pipet thêm nước từ từ cho đến khi đáy mặt khum chạm tới vạch ngấn thì thôi. Nếu là chất khó tan thì phải hòa tan trước ở một cốc có mở rồi mới rót sang bình định mức (nhớ tráng sạch cốc và đổ cả sang bình). Cần chú ý những điểm sau đây:



Hình 4.5. Pipet

- Không rót thẳng dung dịch nóng, lạnh vào bình định mức, đối với những chất khi pha tỏa nhiệt (như H_2SO_4) hay thu nhiệt phải pha trước ở một cốc có mỏ và đợi cho nhiệt độ bằng nhiệt độ trong phòng thí nghiệm rồi hãy rót vào bình định mức.
- Khi pha chế xong phải rót dung dịch vào chai lọ mà không dùng bình định mức để đựng dung dịch thử, nhất là dung dịch kiềm.



Hình 4.6. Bình định mức

6. HIỆU CHỈNH DUNG TÍCH CÁC DỤNG CỤ ĐONG ĐO THỂ TÍCH CHÍNH XÁC

6.1. Nguyên tắc

Dụng cụ đong đo thường được sản xuất với dung tích nhất định ở nhiệt độ nhất định, nhưng do kỹ thuật sản xuất, do thời tiết nên không tránh khỏi có sai sót. Vì vậy cần kiểm tra dung tích những dụng cụ đó trước khi tiến hành định lượng.

Muốn kiểm tra ta cân một dung tích nhất định nước cất đã ghi trên bình đựng, thêm vào một số hiệu chỉnh đã tính sẵn ở nhiệt độ tương ứng, ta được dung tích thực của dụng cụ. Số hiệu chỉnh đã tính sẵn đó dựa vào một loạt hiệu chỉnh sau đây:

a/ Để có thể suy ra thể tích của nước theo khối lượng nước, nước phải ở nhiệt độ có khối lượng riêng lớn nhất ($3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nhưng người ta cân nước ở nhiệt độ bất kỳ. Do đó cần tính số hiệu chỉnh (biểu thị bằng A) về sự thay đổi khối lượng riêng theo nhiệt độ.

b/ Thể tích của nước đã cân lớn hơn thể tích của các quả cân nhiều. Theo nguyên lý Acsimet các quả cân mất trọng lượng ít hơn nước. Do đó phải tính số hiệu chỉnh B về sự cân trong không khí.

c/ Người ta còn xét đến độ giãn nở của thủy tinh, các dụng cụ thủy tinh đều khắc ngấn ở nhiệt độ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, nếu dưới $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ thì thể tích nhỏ hơn, trên $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ thì thể tích lớn hơn, bởi vậy cần phải dựa vào số hiệu chỉnh C về thay đổi dung tích của bình theo nhiệt độ.

Tất cả những số hiệu chỉnh này đều đã được tính trước (bảng 4.1).

6.2. Hiệu chỉnh dung tích bình định mức

Thí dụ: Muốn hiệu chỉnh dung tích của bình định mức 250 mL , ta rửa và làm khô bình, đặt lên đĩa cân. Khối lượng của bình (m_1 gam).

Đổ nước đầy bình đến vạch, sau đó dùng khăn lau khô bên ngoài và dùng giấy lọc xoay quanh thành trong cổ bình phía trên vạch cho khô, đặt lên đĩa cân xác định khối lượng của bình đầy nước (m_2 gam).

Do đó khối lượng nước bằng: $m_2 - m_1$ (g)

Giả sử: $m_2 - m_1$ (g) = 249,55 g

Lấy nhiệt độ nước khi đổ đầy bình là 24 °C. Tra bảng ta thấy số 996,39. Số đó chỉ trọng lượng của nước đổ trong bình thủy tinh cân trong không khí ở 24 °C mà dung tích của nó ở 20 °C đúng bằng 1 lít.

Đối với thể tích 250 mL, có trọng lượng tương ứng:

$$996,39 : 4 = 249,10 \text{ g.}$$

Thực tế khối lượng tìm thấy 249,55 g lớn hơn trị số trên 0,45 g. Như vậy thể tích của bình nói trên lớn hơn 250 mL là 0,45 mL tức là bằng 250,45 mL.

Bảng 4.1. Một số hiệu chỉnh dụng cụ đo thể tích theo nhiệt độ

Nhiệt độ °C	Hiệu chỉnh về sự thay đổi khối lượng riêng của nước theo nhiệt độ	Hiệu chỉnh về sự cân trong không khí	Hiệu chỉnh về sự thay đổi dung tích của bình theo nhiệt độ	Tổng số các số hiệu chỉnh	1000 – (A+B+C)
	A	B	C	A + B + C	
15	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	- 0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	- 0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	- 0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	- 0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	- 0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	- 0,15	4,06	995,94
27	3,43	1,03	- 0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	- 0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	- 0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	- 0,25	5,08	994,92

6.3. Hiệu chỉnh dung tích của pipet

Đo nhiệt độ của nước cất, lấy đầy pipet tới vạch ngăn, sau đó lại bỏ nước đó ra chén đã cân trước. Đậy nắp chén cân lại rồi đem cân trên cân phân tích. Làm lại thí nghiệm ít nhất hai lần và lấy trị số trung bình.

Thí dụ: Khối lượng 25 mL nước hút bằng pipet là 24,97 g ở nhiệt độ 17 °C. Do đó dung tích thực của pipet ở 20 °C bằng trị số này cộng thêm 1/40 con số hiệu chỉnh ở 17 °C đã ghi trên bảng, tức là:

$$V_n = 24,97 + \frac{2,35}{40} = 25,03 \text{ mL}$$

Lớn hơn dung tích đã quy định là:

$$25,03 - 25 = + 0,03 \text{ mL}$$

Ta cũng có thể tính sai số của dung tích pipet như đối với bình định mức và cũng đưa đến kết quả + 0,03 mL như trên.

6.4. Hiệu chỉnh dung tích của buret

Ta rót từ buret định hiệu chỉnh xuống các chén cân (đã cân bì trước) những thể tích nước chứa trong khoảng từ 0 - 5 mL, 0 - 10 mL cho đến 0- 50 mL, mỗi lần như vậy ta lại đem cân chính xác.

Tương tự như cách hiệu chỉnh dung tích của pipet, ta dựa vào các kết quả khối lượng nước thu được và nhiệt độ, tìm được các dung tích của nó và lập thành một bảng hiệu chỉnh (Bảng 4.2), bảng này dùng đối chiếu khi sử dụng hiệu chỉnh buret đó.

Bảng 4.2. Bảng hiệu chỉnh một buret ở 21°C

Thể tích (V mL)	Khối lượng nước (g)			Hiệu chỉnh theo bảng	Thể tích thực	Sai số (mL)
	Cân lần 1	Cân lần 2	Cân lần 3			
0- 5,00	4,96	4,96	4,96	$+ \frac{3,00}{200} = 0,02$	4,98	- 0,02
0- 10,00	9,93	9,93	9,93	$+ \frac{300}{100} = 0,03$	9,96	- 0,04
0- 15,00	14,97	14,97	14,97	$+ \frac{3,00.15}{1000} = 0,045$	15,02	+ 0,02
0- 20,00	20,00	20,00	20,00	$+ \frac{3,00}{50} = 0,06$	20,06	+ 0,06
0-25,00	21,98	21,97	24,075	$+ \frac{3,00}{40} = 0,075$	25,05	+ 0,05

Thể tích (V mL)	Khối lượng nước (g)			Hiệu chỉnh theo bảng	Thể tích thực	Sai số (mL)
	Cân lần 1	Cân lần 2	Cân lần 3			
0- 30,00	29,95	29,95	29,95	$+ \frac{3,00.30}{1000} = 0,09$	30,04	+ 0,04
0- 35,00	34,92	34,93	34,925	$+ \frac{3,00.35}{1000} = 0,105$	35,03	+ 0,03
0- 40,00	39,90	39,90	39,90	$+ \frac{3,00}{25} = 0,12$	40,02	+ 0,02
0- 45,00	11,84	11,85	44,845	$+ \frac{3,00.45}{1000} = 0,135$	44,98	- 0,02
0- 50,00	49,82	49,82	49,82	$+ \frac{3,00}{20} = 0,15$	49,97	- 0,03

Thí dụ: Trong một định lượng dùng hết 35 mL. Thể tích thực sẽ là:

$$35 + 0,03 = 35,03 \text{ mL}$$

7. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

7.1. Quy tắc chung

Trong phương pháp thể tích, ta kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương đương, ở đó số đương lượng (hay số mili đương lượng) thuốc thử bằng số đương lượng (hay số mili đương lượng) chất cần xác định.

7.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử

Có 2 trường hợp thường gặp:

a. Lấy V_B mL dung dịch chất B có nồng độ N_B đem chuẩn độ tại điểm kết thúc hết V_A mL dung dịch chất A có nồng độ N_A , ta có:

$$V_A N_A = V_B N_B$$

Trong đó, chất B là chất cần định lượng và chất A là dung dịch chuẩn.

Từ công thức trên, ta tính được nồng độ đương lượng chất cần xác định

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

Từ đó ta tính được $P \text{ g/L} = N_B E_B$ (E_B = đương lượng gam chất B)

$$P \text{ g/L} = \frac{N_A V_A}{V_B} E_B$$

Ta cũng có thể tính các nồng độ C_M , $C\%$ (kl/ tt) bằng các liên hệ đã biết.

b. Cân a gam chất A hòa tan thành dung dịch rồi chuẩn độ hết V_B mL dung dịch chất B có nồng độ N_B , ta có:

$$\frac{a}{E_A} 1000 = N_B V_B$$

Trong đó: E_A = đương lượng gam chất A

Ở đây, chất A là chất gốc tinh khiết và chất B là dung dịch cần định lượng. Từ đó ta rút ra:

$$N_B = \frac{a \cdot 1000}{E_A \cdot V_B}$$

Cũng từ đó, ta tính được các nồng độ C_M , P g/L, $C\%$ (kl/tt)

Trong trường hợp ta cân m gam một mẫu thử cần xác định hợp chất tinh khiết và định lượng hết V_A mL dung dịch chuẩn có nồng độ N_A , ta tính hàm lượng hợp chất tinh khiết B theo $C\%$ (kl/ kl):

$$C\% \text{ (kl/kl)} = \frac{N_A V_A E_B}{1000} \frac{100}{m}$$

Trong đó: E_B = đương lượng gam chất tinh khiết B

Những cách tính trên đây áp dụng khi chuẩn độ trực tiếp hay chuẩn độ thế, còn khi chuẩn độ ngược ta tính như sau:

Giả sử lấy V_B mL chất cần định lượng B thêm V_A mL dung dịch chuẩn A có nồng độ N_A , (dung dịch chuẩn A cho thừa), chuẩn độ chất A còn lại hết V_C mL dung dịch chuẩn C có nồng độ N_C . Như vậy, chất A phản ứng với hai chất B và C số mili đương lượng chất A phải bằng tổng số mili đương lượng hai chất B và C:

$$N_A V_A = N_B V_B + N_C V_C$$

Hay
$$N_B V_B = N_A V_A - N_C V_C$$

$$N_B = \frac{N_A V_A - N_C V_C}{V_B}$$

Khi tính $C\%$ (kl/ kl), cũng lý luận tương tự, ta có

$$C\% \text{ (kl/ kl)} = \frac{(N_A V_A - N_C V_C) E_B}{1000} \frac{100}{m}$$

7.3. Tính kết quả theo độ chuẩn của thuốc thử

Ta đã biết, độ chuẩn T của một dung dịch biểu thị lượng chất đó tính

bằng số gam chứa trong 1 mL dung dịch; có hai trường hợp:

- Nếu có m gam mẫu thử, cần xác định hợp chất tinh khiết và định lượng hết V_A mL thuốc thử có độ chuẩn T_A , lượng chất A tham gia phản ứng là $T_A V_A$. Ta tính được hàm lượng hợp chất tinh khiết B theo C% (kl/ kl):

$$C \% (\text{kl/ kl}) = \frac{E_B T_A V_A}{E_A} \frac{100}{m}$$

Trong đó: - E_A = đương lượng gam chất chuẩn A

- E_B = đương lượng gam chất tinh khiết B

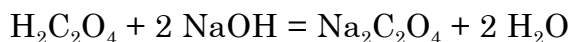
- Nếu lấy V_B mL một dung dịch và định lượng hết V_A mL thuốc thử có độ chuẩn T_A ; kết quả được tính ra P g/ L theo công thức:

$$P \text{ g/ l} = \frac{E_B T_A V_A}{E_A} \frac{1000}{V_B}$$

7.4. Một số thí dụ

7.4.1. Thí dụ 1: Để xác định nồng độ dung dịch NaOH người ta hòa tan 1,2600g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào nước và thêm nước cho đủ 500,0 mL dung dịch. Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch acid oxalic trên hết 12,58 mL NaOH. Tính nồng độ N của dung dịch NaOH.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



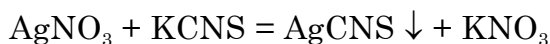
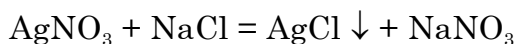
$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = 63,03$$

$$N_{\text{ox}} = \frac{1,2600}{63,03 \times 500} \cdot 1000 = 0,0400\text{N}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{25,00 \times 0,0400}{12,58} = 0,0795\text{N}$$

7.4.2. Thí dụ 2: Thêm 25,00 mL dd AgNO_3 0,1248N vào 20,00 mL dung dịch NaCl. Chuẩn độ AgNO_3 dư hết 11,54 mL dung dịch KCNS 0,0875N. Tính nồng độ $P_{\text{g/L}}$ của dung dịch NaCl.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Áp dụng: $V_{\text{Ag}^+} \cdot N_{\text{Ag}^+} = V_{\text{Cl}^-} \cdot N_{\text{Cl}^-} + V_{\text{CNS}^-} \cdot N_{\text{CNS}^-}$

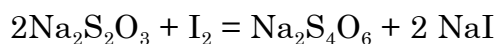
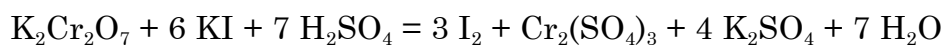
Do đó nồng độ $N_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{Ag}} - V_{\text{CNS}^-} \cdot N_{\text{CNS}^-}}{V_{\text{NaCl}}}$

$$= \frac{25 \times 0,1248 - 11,54 \times 0,0875}{20} = 0,1055\text{N}$$

Nồng độ: $P_{\text{g/l}} = N \cdot E = 0,1055 \times 58,5 = 6,1717 \text{ (g/l)}$

7.4.3. Thí dụ 3: Hòa tan 0,2940g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong nước và pha loãng thành 200,0 mL. Lấy 25,00 mL dung dịch trên, acid hóa bằng dung dịch H_2SO_4 2N, thêm KI dư, chuẩn độ I_2 giải phóng ra hết 10,68 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tính nồng độ N của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Phản ứng chuẩn độ:



$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = 49,03$$

Trong 25,00 mL dung dịch đem định lượng có

$$\frac{0,2940}{200} \times 25 = 0,0367\text{g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m \times 1000}{E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$$= \frac{0,0367 \times 1000}{49,03 \times 10,68} = 0,0700\text{N}$$

BÀI TẬP (BÀI 3)

- 3.1.** Trình bày nội dung của phương pháp phân tích thể tích. Cách xác định điểm tương đương.
- 3.2.** Hãy nêu yêu cầu đối với một phản ứng dùng trong phân tích thể tích.
- 3.3.** Trình bày các kỹ thuật chuẩn độ trong phương pháp phân tích thể tích.
- 3.4.** Công dụng và cách sử dụng: buret, pipet, bình định mức.
- 3.5.** Trình bày cách hiệu chỉnh dung tích: bình định mức, buret, pipet.

- 3.6.** Nguyên tắc chung và cách tính kết quả theo nồng độ đương lượng của thuốc thử.
- 3.7.** Trình bày cách tính kết quả theo độ chuẩn của thể tích.
- 3.8.** Cân chính xác 18,8392g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 190,71$) hoà tan thành 1 lít dung dịch. Sau đó dùng dung dịch này để định lượng dung dịch HCl thấy: 24,90 ml dung dịch Natri borat tương ứng 25,20 mL HCl. Hãy tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch Natri borat và nồng độ đương lượng của dung dịch HCl.
- 3.9.** Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch FeSO_4 trong môi trường acid hết 18,75 mL KMnO_4 0,0606N. Tính nồng độ g/L của dung dịch FeSO_4 trên.
- 3.10.** Hòa tan 2,495g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tinh khiết thành 1 lít dung dịch. Lấy 50,00 mL dung dịch này đem chuẩn độ (bằng cách thêm KI dư trong môi trường acid) hết 21,18 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Giải thích và viết các phương trình phản ứng. Tính N của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 3.11.** Lấy 20,00 mL dung dịch NaCl cần định lượng, thêm vào 25,00 ml dung dịch AgNO_3 0,0503 N. Lọc, rửa kết tủa, đem định lượng toàn bộ nước lọc và nước rửa hết 12,08 mL dung dịch KCNS 0,0214 N với chỉ thị Fe^{3+} . Giải thích và viết các phương trình phản ứng. Tính % kl/tt của dung dịch NaCl đem định lượng.
- 3.12.** Hòa tan 2,650g Na_2CO_3 gốc cho đủ 500,0 mL dung dịch. Lấy 20,00 mL dung dịch Na_2CO_3 vừa pha đem chuẩn độ bằng dung dịch HCl hết 25,50 mL (với chỉ thị da cam methyl). Tính nồng độ N của dung dịch HCl trên.

PHA CÁC DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ

MỤC TIÊU

1. Trình bày được định nghĩa dung dịch chuẩn, ứng dụng và yêu cầu khi pha chế.
2. Nêu và vận dụng được ba cách pha dung dịch chuẩn.
3. Biết sử dụng hệ số hiệu chỉnh K và phương pháp điều chỉnh nồng độ khi pha chế dung dịch chuẩn độ.

1. KHÁI NIỆM VỀ DUNG DỊCH CHUẨN

- Dung dịch chuẩn là những dung dịch đã biết nồng độ chính xác, thường dùng để xác định nồng độ các dung dịch khác.
- Trong phân tích định lượng, nồng độ dung dịch chuẩn hay được biểu thị dưới dạng nồng độ đương lượng (N) hoặc nồng độ mol/L (M).
- Khi pha dung dịch chuẩn, cần lưu ý tính chất hóa học của chất cần pha, để lựa chọn điều kiện (dung môi, nhiệt độ,..) thích hợp. Thí dụ khi pha KMnO_4 hay $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cần dùng nước mới đun sôi để nguội để tránh sự phân hủy.
- Nồng độ dung dịch chuẩn khi pha không được phép chênh lệch vượt quá $\pm 10\%$ so với yêu cầu (thông thường chỉ chênh lệch $\pm 3\%$) và sai số pha không được vượt quá $\pm 0,2\%$.
- Những dung dịch chuẩn khi để lâu có thể bị thay đổi nồng độ, do đó phải định kỳ xác định lại.

2. CÁC CÁCH PHA DUNG DỊCH CHUẨN

Thường có ba cách pha các dung dịch chuẩn.

2.1. Pha chế từ chất chuẩn gốc

Tiêu chuẩn tối thiểu của một chất chuẩn gốc:

Một chất được dùng làm chất gốc trong phương pháp chuẩn độ cần đáp ứng được ba yêu cầu sau:

- Tinh khiết (tạp chất < 0,1%).
- Có thành phần hóa học ứng đúng công thức.
- Bền vững (ít hoặc không bị phân hủy) khi chưa pha cũng như khi đã pha thành dung dịch.

Khi có hóa chất gốc chỉ việc tính toán lượng chất cần pha và cân trên cân phân tích (có độ chính xác $\pm 0,0002\text{g}$) rồi đem hòa tan trong dung môi (thường là nước) vừa đủ thể tích theo yêu cầu (dùng bình định mức). Sau khi pha xong được dung dịch có nồng độ chính xác.

Dung dịch chuẩn pha từ chất gốc, còn được gọi là dung dịch gốc.

Khi lượng cân và thể tích thực khác với lượng cân và thể tích tính theo lý thuyết thì sử dụng hệ số hiệu chỉnh K.

$$K = \frac{a_{\text{th}} \cdot V_{\text{lt}}}{a_{\text{lt}} \cdot V_{\text{th}}} = \frac{N_{\text{th}}}{N_{\text{lt}}}$$

Thí dụ: Pha 100,0 mL dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,100N từ chất gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ như sau:

- Tính toán: $E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{2} = 63,03$

Từ công thức $N = \frac{a}{E \cdot V} \times 1000 \Rightarrow$ lượng cân acid oxalic cần là

$$a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \times 63,03 \times 100}{1000} = 0,6303\text{g}$$

- Pha dung dịch: Cân chính xác trên cân phân tích 0,6303g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sau đó đem hoà tan trong nước cho đủ 100,0 mL (dùng bình định mức). Ta được dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1000N.

Chú ý: Nếu lượng cân khác 0,6303, giả sử là 0,6408 g khi đó tính hệ số hiệu chỉnh $K = \frac{0,6404}{0,6303} = 1,016 \rightarrow$ dung dịch pha được có nồng độ chính xác là $0,1000 \times K = 0,1016$

Nếu thể tích pha thực khác 100,0 mL, giả sử là 99,5 mL lúc đó phải tính hệ số hiệu chỉnh K thêm cả yếu tố thể tích

$$K = \frac{m_{\text{th}}}{m_{\text{lt}}} \times \frac{V_{\text{lt}}}{V_{\text{th}}} = \frac{0,6404}{0,6303} \times \frac{100}{99,5} = 1,021 \rightarrow$$

dung dịch pha được có nồng độ chính xác là $0,1000 \times K = 0,1021\text{N}$.

- Việc áp dụng hệ số hiệu chỉnh K giúp:

Tính nhanh nồng độ dung dịch gốc $N_{th} = N_{lt} \cdot K$

Sử dụng chỉ dẫn trong được diễn: Thường trong được diễn sau mỗi phép định lượng chỉ rõ 1 mL dung dịch chuẩn A 0,1N tương ứng với b (g) chất cần xác định B. Thực chất là $b = \frac{1 \times 0,1}{1000} \times E_B$. Do vậy nếu phép định lượng hết V_A (mL) ta tính ngay số gam chất B có trong mẫu là $V_A \cdot b$ (g) (nếu chất A có nồng độ khác 0,1N, khi đó số gam chất B có trong mẫu sẽ là $V_A \cdot b \cdot K$ gam)

2.2. Pha chế từ chất không phải là chất gốc (Pha gián tiếp)

Ta cũng tính toán như pha từ chất gốc, nhưng khi cân, pha không cần dùng cân phân tích và bình định mức (chỉ cần dùng cân kỹ thuật với sai số $\pm 0,01g$ và bình có thể tích gần đúng). Dung dịch sau khi pha có nồng độ gần đúng so với yêu cầu, ta phải xác định lại nồng độ dung dịch này bằng một dung dịch chuẩn khác đã biết nồng độ. Từ đó biết được nồng độ chính xác của dung dịch đã pha.

Thí dụ:

Pha 1 lít dung dịch NaOH 0,1N

- NaOH là một hóa chất không thỏa mãn chất gốc vì dễ hút ẩm, dễ bị carbonat hóa... do đó phải pha gián tiếp.
- Tính toán: $E_{NaOH} = M = 40$

Từ công thức $N = \frac{a}{E \cdot V} \times 1000 \Rightarrow$ Để pha 100 mL dung dịch NaOH 0,1N, lượng cân NaOH cần là:

$$a = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \times 40 \times 1000}{1000} = 4(g)$$

- *Cách pha:* Cân trên cân kỹ thuật 4,00g NaOH, cho vào cốc và thêm ít nước cất lắc rửa nhanh (để loại cacbonat ở bên ngoài), sau đó hoà tan trong nước và thêm đủ khoảng 1lít, ta được dung dịch NaOH có nồng độ gần đúng 0,1N. Xác định lại nồng độ dung dịch NaOH vừa pha bằng một dung dịch $H_2C_2O_4$ đã biết nồng độ. Từ đó xác định được nồng độ chính xác của dung dịch NaOH.

$$N_{NaOH} = \frac{V_{ox} \cdot N_{ox}}{V_{NaOH}}$$

Trong đó:

- V_{ox} : Thể tích dung dịch acid oxalic đã dùng (lấy bằng pipet chính xác)

- N_{ox} : nồng độ dung dịch acid oxalic đã biết.
- V_{NaOH} : Thể tích dung dịch NaOH đã dùng (đọc trên buret)

$$\text{Dung dịch chuẩn NaOH pha được có } K = \frac{N_{th}}{N_{lt}} = \frac{N_{NaOH}}{0,1}$$

Yêu cầu $K = 1,000 \pm (10\%)$, tốt nhất $K = 1,000 \pm (3\%)$

2.3. Pha từ ống chuẩn (thực chất giống pha từ chất gốc)

Hiện nay, để tạo thuận lợi cho người sử dụng, người ta tính toán, cân sẵn một lượng hoá chất gốc cho vào đồ bao gói thích hợp (gọi là ống chuẩn) và có chỉ dẫn pha cho một thể tích xác định nào đó. Thí dụ nhãn ống chuẩn pha HCl 0,1N của Viện kiểm nghiệm - Bộ y tế.

VIỆN KIỂM NGHIỆM - BỘ Y TẾ
Ống chuẩn độ Acid hydrochloric HCl 0,1N Pha vừa đủ 1000 mL Số SX: Hạn dùng:

Khi pha dùng dụng cụ đục ống, hòa tan hết lượng hóa chất trong nước (hoặc dung môi thích hợp) cho đủ thể tích theo chỉ dẫn (dùng bình định mức) ta sẽ được dung dịch chuẩn có nồng độ như ghi trên nhãn.

2.4. Cách điều chỉnh nồng độ dung dịch

Trong thực tế, khi pha dung dịch chuẩn hay khi định kỳ kiểm tra xác định lại, nếu thấy nồng độ dung dịch đặc quá so với lý thuyết ($K > 1,000 + (10\%)$) thì phải điều chỉnh bằng cách pha loãng với nước, ngược lại nếu dung dịch loãng quá ($K < 1,000 - (10\%)$) thì phải điều chỉnh bằng cách thêm hoá chất cần pha. Cách tính lượng nước cần pha loãng, lượng hóa chất cần thêm như sau:

Thể tích nước cần thêm tính theo công thức:

$$V_{H_2O} = (K - 1,000) \cdot V_{dc}$$

Trong đó:

V_{H_2O} : Thể tích nước cần thêm (mL)

K: Hệ số hiệu chỉnh của dung dịch cần điều chỉnh

V_{dc} : Thể tích dung dịch đã có cần điều chỉnh

Thí dụ: Có 600 mL HCl 0,1N với K = 1,105. Tính thể tích nước cần thêm vào là:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (1,105 - 1,000) \times 600 = 63 \text{ (mL)}$$

Lượng hoá chất cần thêm tính theo công thức:

$$m = \frac{(1,000 - K).a}{1000} \cdot V_{\text{đc}}$$

Trong đó:

- m: số gam hoá chất cần thêm vào
- K: hệ số hiệu chỉnh của dung dịch cần điều chỉnh
- a: số gam hóa chất có trong 1 lít dung dịch theo lý thuyết ($a = N.E$)
- $V_{\text{đc}}$: thể tích dung dịch đã có cần điều chỉnh

Thí dụ: Có 800 mL dung dịch NaCl 0,1N với K = 0,978 thì lượng NaCl cần thêm vào là: $a = N.E = 0,1.58,5 = 5,85$

$$\Rightarrow m = \frac{(1,000 - 0,978) \times 5,85}{1000} \times 800 = 0,1003g$$

Chú ý: Sau khi điều chỉnh như trên, phải tiến hành chuẩn độ lại để xác định chính xác hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch thu được.

3. PHA MỘT SỐ DUNG DỊCH CHUẨN

3.1. Pha dung dịch chuẩn HCl 0,1N từ HCl đặc

Acid clohydric đặc có khối lượng riêng $d = 1,18$; nồng độ 38 % thường không đạt tiêu chuẩn chất gốc. Do đó, phải áp dụng cách pha gián tiếp: pha gần đúng, sau đó xác định lại nồng độ bằng một dung dịch chuẩn khác có tính base đã biết nồng độ.

Để pha gần đúng, cần tính thể tích HCl đặc cần lấy để pha trong một thể tích nào đó.

Thí dụ: Để pha 1lít dung dịch HCl 0,1N ta tính như sau:

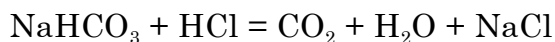
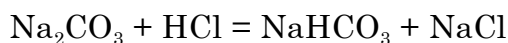
$$\text{Biết } E_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,5$$

$$\text{Lượng HCl cần: } a = \frac{N.E.V}{1000} = \frac{0,1 \times 36,5 \times 1000}{1000} = 3,65g$$

→ Thể tích HCl đặc tương ứng:

$$V_{\text{HCl}_d} = \frac{a}{d.C} \cdot 100 = \frac{3,65}{1,18 \times 38} \times 100 = 8 \text{ mL}$$

Lấy 8 mL HCl đặc (phải dùng quả bóp cao su, không được hút) pha loãng với nước cho đủ khoảng 1 lít, được dung dịch có nồng độ xấp xỉ 0,1N. Xác định lại nồng độ dung dịch HCl pha được bằng dung dịch Na₂CO₃ đã biết nồng độ dựa trên phản ứng:



Từ đó xác định được nồng độ chính xác của dung dịch HCl

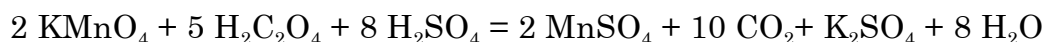
$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

Trong đó:

- $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: Thể tích dung dịch Na₂CO₃ đã dùng (lấy bằng pipet chính xác)
- $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: Nồng độ dung dịch Na₂CO₃ đã biết
- V_{HCl} : Thể tích HCl đã dùng (đọc trên buret)

3.2. Pha dung dịch chuẩn KMnO₄ 0,1N

KMnO₄ không thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc vì thường không đạt tinh khiết do có lẫn MnO₂. Do vậy thường pha xấp xỉ, sau đó để ổn định vài ngày, rồi xác định lại nồng độ của nó bằng dung dịch H₂C₂O₄ đã biết nồng độ theo phản ứng:



$$\text{Từ } E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = 31,61 \Rightarrow \text{tính toán tương tự như các ví dụ trên.}$$

Giả sử pha 1lít dung dịch KMnO₄ 0,1N cần 3,161g KMnO₄.

Cách pha: Cân trên cân kỹ thuật 3,20g KMnO₄ cho vào cốc 250 mL, vì KMnO₄ có màu tím, thường lẫn MnO₂ do đó ta thêm nước và đun nóng nhẹ, khuấy kỹ, gạn (hoặc lọc) vào bình để đảm bảo KMnO₄ đã tan hết hoàn toàn, thêm nước cho đủ khoảng 1lít, được dung dịch có nồng độ gần đúng 0,1N. Để ổn định 5-7 ngày, sau đó đem xác định lại nồng độ bằng dung dịch H₂C₂O₄ đã biết nồng độ. Từ đó tính chính xác nồng độ dung dịch KMnO₄.

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{ox}} \cdot N_{\text{ox}}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

Trong đó:

- V_{ox} : thể tích dung dịch acid oxalic (lấy bằng pipet chính xác)
- N_{ox} : nồng độ acid oxalic
- V_{KMnO_4} : thể tích dung dịch KMnO₄ đã dùng (đọc trên buret)

3.3. Pha dung dịch chuẩn I_2 0,1N từ I_2 tinh khiết thăng hoa

I_2 thương mại thường lẫn clor, brom và nước, vì vậy cần phải tinh chế, loại bỏ các tạp chất đó bằng cách như sau: Nghiền nhỏ I_2 với KI và vôi sống (theo tỷ lệ 10 g I_2 thương mại + 1 g KI + 2 g vôi sống), sau đó cho vào cốc, đặt cốc bằng một bình cầu đựng nước lạnh, đun nóng nhẹ đáy cốc, I_2 thăng hoa sẽ bám vào mặt ngoài của đáy bình cầu đặt cốc. Gạt lấy các tinh thể I_2 này và đem làm khô trong bình hút ẩm có chứa $CaCl_2$. I_2 thu được gọi là I_2 tinh khiết thăng hoa, thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc.

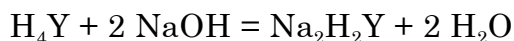
$$\text{Biết } E_{I_2} = \frac{M}{2} = 126,7$$

Tính toán tương tự như các ví dụ trên, giả sử để pha 100 mL dung dịch I_2 0,1N ta cần 1,267g I_2 . Vì I_2 khó tan trong nước, do vậy khi pha lưu ý phải cho dư KI (để tạo phức tan $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$) và lúc đầu cho rất ít nước, sau khi I_2 tan hết mới thêm nước cho đủ theo yêu cầu.

Cách pha: Cho vào một chén cân 3,5g KI và 5 mL nước, cân trên cân phân tích được a_1 gam. Cân trên cân kỹ thuật khoảng 1,2 - 1,3g I_2 tinh khiết thăng hoa vào chén cân trên và đem cân lại trên cân phân tích được a_2 gam (khối lượng thực của I_2 sẽ là: $a_{th} = (a_1 - a_2)$ gam. Lắc hỗn hợp cho tan, chuyển dần hoàn toàn sang bình định mức 100 mL và thêm nước cho đến vạch. Tính hệ số hiệu chỉnh $K = \frac{a_{th}}{a_{lt}} = \frac{a_{th}}{1,267}$. Dung dịch I_2 pha được có nồng độ thực là 0,1.K (N).

3.4. Pha dung dịch complexon III 0,1M từ complexon II tinh khiết

Complexon II (EDTA) là acid etylen diamin tetraacetic viết gọn là H_4Y (có $M = 292,1$). Vì H_4Y khó tan trong nước nên muốn pha được phải thêm NaOH để thành complexon III (Na_2H_2Y) dễ tan.



Complexon II tinh khiết thỏa mãn tiêu chuẩn là chất gốc, do đó pha trực tiếp. Biết $E_{H_4Y} = M = 292,1$.

Giả sử cần pha 1 lít dung dịch complexon III 0,1M, tính tương tự các ví dụ trên ta thấy cần số gam H_4Y là:

$$a = \frac{C_M \cdot M \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \times 292,1 \times 1000}{1000} = 29,21g, \text{ theo phản ứng tính lượng}$$

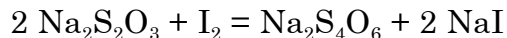
NaOH cần 8g.

Cách pha: Cân trên cân phân tích 29,2100g H_4Y cho vào cốc 250 mL, thêm 8g NaOH, thêm một ít nước, đun nhẹ cho tan hết, để nguội, sau đó chuyển hết vào bình định mức 1 lít, thêm nước cho đến vạch, lắc kỹ. Được

dung dịch complexon III 0,1M. Nếu lượng cân thực khác 29,21 thì tính hệ số hiệu chỉnh K.

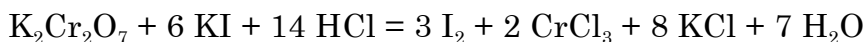
3.5. Pha dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N từ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dùng trong phản ứng chuẩn độ:



do đó $E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M = 248,19$

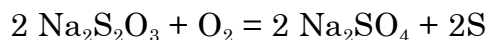
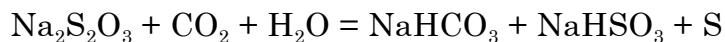
Vì $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dễ mất nước kết tinh, nên không thoả mãn yêu cầu chất gốc, do vậy phải pha theo cách gián tiếp. Xác định lại nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng chất gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dựa trên cơ sở của phương pháp thay thế:



(Chính xác) (Dư)

I_2 giải phóng ra định lượng với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ theo phản ứng chuẩn độ trên.

Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ để theo thời gian dần bị thay đổi nồng độ do ảnh hưởng của CO_2 , của O_2 trong môi trường theo phản ứng:



Vì vậy phải pha trong nước mới đun sôi để nguội và thêm một ít Na_2CO_3 để bảo quản. Định kỳ sau 2-3 tháng kiểm tra lại nồng độ.

Tính toán như các thí dụ trên, giả sử pha 1lít dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nồng độ 0,1N cần:

$$a = \frac{N.E.V}{1000} = 24,82\text{g}$$

Cách pha: Cân trên cân kỹ thuật 24,82g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hoà tan vào nước mới đun sôi để nguội, thêm một ít Na_2CO_3 , thêm nước cho đủ khoảng 1lít trộn đều. Để vài ngày ổn định, sau đó xác định lại nồng độ.

Cách xác định: cho dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lên buret.

Cân chính xác trên cân phân tích khoảng 0,1g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tinh khiết (chất gốc) cho vào bình nón, thêm khoảng 25 mL nước cất, 1g KI, 4 mL HCl đậm đặc rồi đem định lượng bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trên. Nồng độ chính xác dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được tính theo công thức:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{a.1000}{E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Trong đó:

- a: Là số gam $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cân trên cân phân tích

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = 49,03g$$

- $V_{Na_2S_2O_3}$: Là thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã dùng (đọc trên buret)

BÀI TẬP (BÀI 4)

- 4.1. Thế nào là dung dịch chuẩn, ứng dụng. Các yêu cầu khi pha dung dịch chuẩn.
- 4.2. Trình bày các cách pha dung dịch chuẩn.
- 4.3. Thế nào là hệ số hiệu chỉnh. Ý nghĩa.
- 4.4. Trình bày cách điều chỉnh nồng độ dung dịch khi dung dịch pha quá đặc hoặc quá loãng.
- 4.5. Trình bày cách pha dung dịch chuẩn sau: $H_2C_2O_4$ 0,1N; dung dịch NaOH 0,1N; dung dịch HCl 0,1N; dung dịch $KMnO_4$ 0,1N; dung dịch I_2 0,1N; dung dịch complexon III 0,1M.
- 4.6. Tính số gam acid oxalic gốc cần để pha 5 lít dung dịch có nồng độ 0,1N
- 4.7. Tính số mL dung dịch acid hydrocloric đậm đặc 37,23% ($d = 1,19$) để pha 500,0 mL dung dịch acid 10%.
- 4.8. Tính số mL dung dịch amoniac đặc 27,33% ($d = 0,90$) cần để pha 2 lít dung dịch amoniac 2N.
- 4.9. Tính số g Na_2CO_3 gốc để pha 500 mL dung dịch Na_2CO_3 0,1N.
- 4.10. Tính số g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ gốc để pha 250 mL dung dịch $Na_2B_4O_7$ 0,1N.
- 4.11. Trình bày cách pha và tính lượng chất gốc complexon II để pha 250 mL dung dịch complexon III 0,1N.
- 4.12. Để pha 250,0 mL dung dịch acid oxalic 0,1N người ta cân chính xác 1,728 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ hòa tan vào nước cho đủ 250,0 mL. Tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch.

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ACID - BASE

MỤC TIÊU

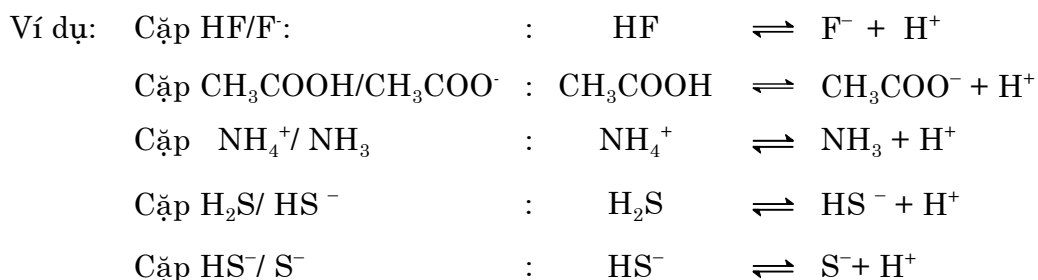
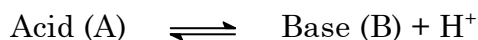
1. Trình bày được khái niệm về acid, base, cặp acid base liên hợp, chất lưỡng tính, đa acid, đa base theo Bronsted và tính được pH của các dung dịch này trong trường hợp riêng lẻ.
2. Trình bày được nguyên tắc chung của phương pháp định lượng acid-base.
3. Chọn được chất chỉ thị, tính được kết quả của sáu trường hợp định lượng thường gặp trong chuẩn độ acid-base.

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Định nghĩa acid, base theo Bronsted

Có nhiều quan niệm về acid, base nhưng ở đây chúng ta dùng theo quan điểm của Bronsted:

- Acid là những chất có khả năng cho proton.
- Base là những chất có khả năng nhận proton.
- Cặp acid-base liên hợp: một acid sau khi cho một proton thì trở thành một base gọi là base liên hợp với acid đó. Ta gọi acid và base này là một cặp acid-base liên hợp (viết là cặp acid/base). Một cặp acid-base liên hợp có thể được biểu diễn bằng hệ thức sau:



Như vậy acid, base có thể là những phân tử trung hòa điện (CH_3COOH , HF ...), ion (NH_4^+ , HS^- ...). Chất lưỡng tính là chất vừa có cả khả năng cho và vừa có khả năng nhận proton (HS^- ...).

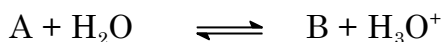
- Acid đa hóa trị (đa acid) là những chất có khả năng cho nhiều proton (ví dụ H_2S).
- Base đa hóa trị (đa base) là những chất có khả năng nhận nhiều proton (ví dụ CO_3^{2-} , S^{2-}).

1.2. Nước và pH

Xem mục 2.2., Bài 1, Phần 1. Lý thuyết phân tích định tính.

1.3. Cường độ của acid và base

- Dung dịch trong nước của acid A có:



$$\text{Hằng số } K = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}][\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_A = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

được gọi là hằng số acid của acid A, nó biểu thị cho cường độ của acid A vì K_A càng lớn, acid phân ly càng nhiều, acid đó càng mạnh.

- Dung dịch trong nước của base B ta có:



$$\text{Hằng số } K = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_B = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

được gọi là hằng số base của base B, nó biểu thị cho cường độ của base B vì K_B càng lớn, base phân ly càng nhiều, base đó càng mạnh.

- Nếu A và B là cặp acid-base liên hợp thì ta có:

$$K_A \cdot K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_n = 10^{-14}.$$

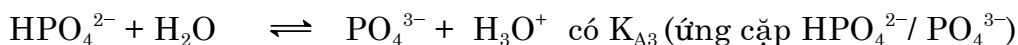
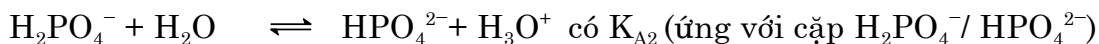
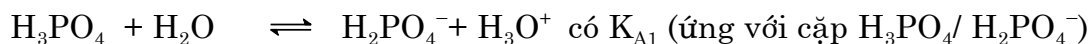
Do đó, nếu K_A lớn thì K_B bé. Vì vậy trong một cặp acid-base liên hợp nếu dạng acid là mạnh thì dạng base sẽ yếu và ngược lại.

- Để thuận tiện cho việc tính toán, người ta thường dùng cách biểu thị: $\text{p}K_A = -\lg K_A$, $\text{p}K_B = -\lg K_B$. Khi đó: $\text{p}K_A + \text{p}K_B = 14$.

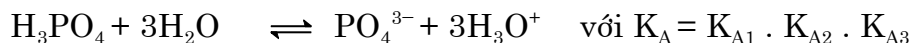
1.4. Đa acid, đa base

Đa acid là những acid có thể cho nhiều proton. Trong nước, phân tử của các đa acid phân ly lần lượt theo nhiều nấc và trong mỗi nấc cho một proton, ứng với một cặp acid-base liên hợp.

Ví dụ: H_3PO_4 là một đa acid.

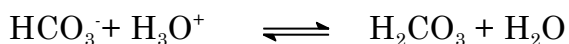
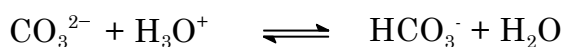


Tổng cộng:



Tương tự như vậy, đa base là những base có thể nhận nhiều proton.

Thí dụ: CO_3^{2-} là một đa base.

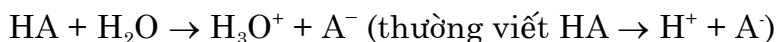


1.5. Công thức tính $[\text{H}^+]$ và pH của một số dung dịch

Thiết lập phương trình đầy đủ tính chính xác nồng độ H_3O^+ (hay H^+) và pH trong các dung dịch sẽ được nghiên cứu ở các chương trình nâng cao, ở đây chúng ta chỉ đưa ra cách tính gần đúng áp dụng cho những trường hợp dung dịch có nồng độ không quá nhỏ, với sai số thực tế đa phần chấp nhận được.

1.5.1. Dung dịch acid mạnh đơn chức HA nồng độ ban đầu C_A

Acid mạnh phân ly hoàn toàn:

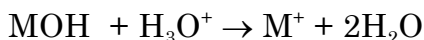
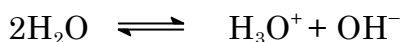


Do đó $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = C_A$

$$\text{pH} = -\lg C_A$$

1.5.2. Dung dịch base mạnh đơn chức MOH có nồng độ C_B

Base mạnh phân ly hoàn toàn:

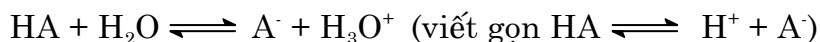


$$\text{Do đó: } [\text{OH}^-] = C_B \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_n}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_B}$$

Vì vậy: $\text{pH} = 14 + \lg C_B$

1.5.3. Dung dịch đơn acid yếu HA có nồng độ C_A

Acid yếu HA phân ly không hoàn toàn

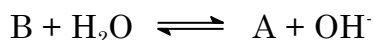


$$\text{Từ } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \text{ coi HA ít phân ly nên } [\text{HA}] \approx C_A$$

$$\text{Do đó có } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A \cdot C_A} \text{ và } \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\lg C_A$$

1.5.4. Dung dịch đơn base yếu B có nồng độ C_B

Base yếu B phân ly không hoàn toàn

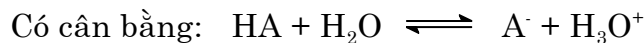


$$\text{Từ } K_B = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}, \text{ coi gần đúng } [\text{B}] \approx C_B$$

$$\text{Do đó } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B}, [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_A \cdot K_n}{C_B}} \text{ và } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_A + \frac{1}{2}\lg C_B$$

1.5.5. Dung dịch cặp acid base liên hợp HA/A⁻

Giả sử acid HA có nồng độ C_A , base A⁻ liên hợp có nồng độ C_B



$$\text{Từ } K_B = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{C_A}{C_B} \text{ và } \text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{C_B}{C_A}$$

pH dung dịch này thay đổi không đáng kể khi thêm vào một ít acid mạnh hoặc base mạnh vì nếu tăng nồng độ H⁺, thì A⁻ sẽ kết hợp với H⁺ tạo thành HA; ngược lại nếu giảm nồng độ H⁺, thì HA sẽ phân ly thêm để sinh thêm H⁺. Kết quả là sau khi cân bằng thiết lập thì nồng độ của H⁺ trong dung dịch sẽ thay đổi không đáng kể. Trong hóa học gọi những dung dịch này là dung dịch đệm, có tác dụng giữ ổn định pH của dung dịch.

1.5.6. Dung dịch các chất lưỡng tính

Đây là những chất vừa có khả năng cho và vừa có khả năng nhận proton, ví dụ như NaHS, NaHCO₃... trong dung dịch phân ly thành các ion HS⁻, HCO₃⁻... tương ứng với các cặp acid-base liên hợp H₂S/HS⁻, HS⁻/S²⁻ và H₂CO₃/HCO₃⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻...

Có thể chứng minh được công thức gần đúng: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{A_1} \cdot K_{A_2}}$ (trong đó K_{A_1} và K_{A_2} là hai giá trị K_A liên quan đến cân bằng cho và nhận proton của anion muối acid) và $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{A_1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{A_2}$

1.5.7. Dung dịch đa acid hoặc đa base

- Dung dịch đa acid có nồng độ C_A : Đối với nhiều acid thường nấc 1 mạnh hơn các nấc sau nhiều. Do đó có thể tính gần đúng coi như đơn acid (tính theo nấc 1 mạnh nhất) có nồng độ C_A .
- Dung dịch đa base có nồng độ C_B : Sự phân ly của các đa base xảy ra ngược với sự phân ly của các đa acid.

Thí dụ: đa base Na_2CO_3 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Đa base CO_3^{2-} tham gia cân bằng:



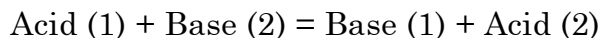
Do vậy, một cách gần đúng ta chỉ tính như đơn base (theo base 1 mạnh nhất) có nồng độ C_B . Trong thí dụ trên tính theo K_{A2} của H_2CO_3 .

2. ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ACID-BASE

(Chuẩn độ acid-base)

2.1. Nguyên tắc

- Phương pháp chuẩn độ acid-base là phương pháp định lượng dựa trên những phản ứng trao đổi (cho nhận) proton giữa acid và base (phản ứng trung hòa):



Các phản ứng dùng trong phương pháp này phải thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích.

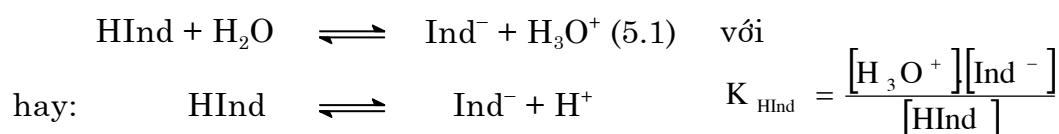
- Trong quá trình chuẩn độ, pH của dung dịch luôn biến đổi một cách từ từ nhưng gần đến điểm tương đương (thường khi định lượng thiếu hoặc thừa $\pm 1\%$ hay $\pm 0,1\%$) có sự biến đổi đột ngột của pH (gọi là bước nhảy pH của quá trình định lượng) và ta thu được một dung dịch có pH nhất định ở vùng acid, trung tính hay kiềm. pH ở điểm tương đương sẽ nằm trong bước nhảy pH này.
- Thường khi đạt đến điểm tương đương không có những biến đổi có thể nhận biết được cho nên người ta phải cho thêm vào dung dịch định lượng những chất gọi là chất chỉ thị acid-base có màu sắc thay đổi ở lân cận điểm tương đương (nằm trong bước nhảy pH của quá trình định lượng) để nhận ra điểm tương đương và ta kết thúc quá trình chuẩn độ.

2.2. Chất chỉ thị trong phương pháp acid-base

2.2.1. Khái niệm

Chất chỉ thị trong phương pháp acid-base là những chất có màu sắc thay đổi theo sự biến đổi pH của dung dịch, nó được gọi là chất chỉ thị acid - base hay chất chỉ thị pH. Nó thường là những chất hữu cơ có tính acid yếu hoặc base yếu, trong đó dạng dạng acid và dạng base liên hợp có màu khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của chúng. Bởi vậy, các chất này ở trong dung dịch, khi có sự biến đổi pH, làm cấu trúc phân tử biến đổi, dẫn đến màu thay đổi.

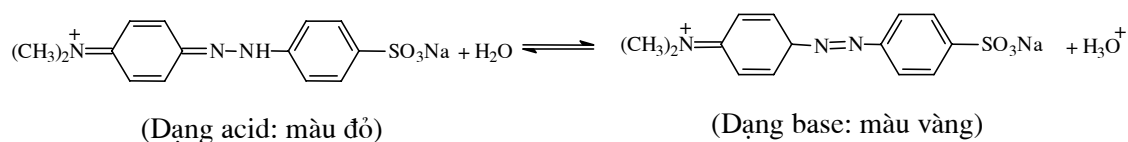
Gọi dạng acid của chất chỉ thị là HInd, dạng base liên hợp với nó là Ind⁻, trong dung dịch có cân bằng sau:



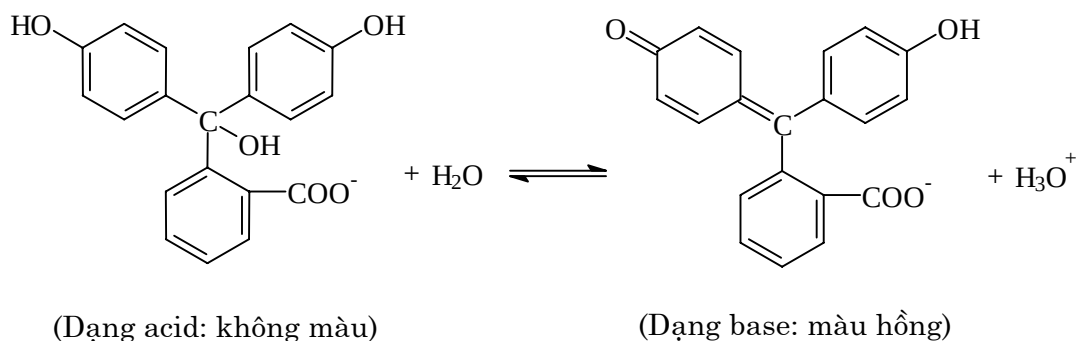
Khi pH thay đổi thì cân bằng (5.1) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng liên hợp nên dung dịch sẽ có màu của dạng acid (HInd) hay của dạng base (Ind⁻).

Thí dụ: sự đổi màu của 2 chất chỉ thị sau đây:

– Da cam methyl (Heliantin):



– Phenolphthalein



2.2.2. Khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị acid - base:

Mỗi chất chỉ thị acid - base thường có một khoảng pH đổi màu, ta có thể tính được khoảng pH đó. Từ cân bằng (5.1) ta có: Hằng số cân bằng của HInd là:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HInd}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

hay: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ (5.2)

Biểu thức cho thấy tỷ số $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ quyết định màu sắc của chỉ thị (vì hai dạng HInd và Ind⁻ có màu sắc khác nhau) và nó phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Thực tế thấy rằng với đa số các chất chỉ thị, bằng mắt thường người ta chỉ có thể phân biệt được sự đổi màu khi nồng độ của dạng này chênh lệch với nồng độ ở dạng kia khoảng 10 lần thì ta chỉ thấy được màu của dạng có nồng độ lớn:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1}{10}: \text{ chất chỉ thị có màu dạng Ind}^-.$$

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 10: \text{ chất chỉ thị có màu dạng HInd.}$$

Thay các tỷ lệ này vào (5.2) ta có:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$$

hay $\text{p}K_{\text{HInd}} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HInd}} + 1$ chính là khoảng pH của dung dịch mà ta có thể thấy được màu của chất chỉ thị thay đổi từ màu của dạng này sang màu của dạng kia và được gọi là khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị acid-base. Người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị acid-base để chỉ pH tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất và ta kết thúc chuẩn độ. Ta thường thấy giá trị pT trùng với giá trị $\text{p}K_{\text{HInd}}$ của chất chỉ thị.

Tuy nhiên, do mắt ta có thể nhạy với màu này mà không nhạy với màu kia, nên ta có thể nhận biết sự đổi màu của chất chỉ thị trong khoảng pH hẹp hơn tức là khi tỷ số nồng độ của các dạng màu nhỏ hơn 10 lần và khi đó giá trị $\text{p}K_{\text{HInd}}$ cũng không nằm chính giữa khoảng pH đổi màu.

2.2.3. Yêu cầu chung đối với chất chỉ thị acid-base

- Tan được trong nước hoặc trong cồn,
- Bền vững trong điều kiện thông thường (không bị oxy, khí carbonic, nhiệt độ, ... của môi trường làm ảnh hưởng).
- Ở nồng độ nhỏ ($10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$ M) màu đã phải xuất hiện khá rõ,
- Màu phải chuyển nhanh, rõ trong một khoảng pH khá hẹp,

- Khoảng pH chuyển màu của chất chỉ thị phải gần hoặc chứa giá trị pH ở điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, ít nhất nó phải nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ.

Bảng 5.1 trình bày khoảng pH đổi màu của một số chất chỉ thị acid-base hay gặp.

Bảng 5.1. Một số chỉ thị acid-base và khoảng pH chuyển màu của nó

Chỉ thị	Nồng độ (%)	Dung môi	Đặc tính chất chỉ thị	Màu		Khoảng pH chuyển màu
				Dạng Acid	Dạng base	
Vàng alizarin	0,1	Nước	Acid	Vàng	Tím	10,1 - 12,0
Thymolphthalein	0,1	Cồn 90%	Acid	Không	Xanh	9,3 - 10,5
Phenolphthalein	0,1 và 1	Cồn 90%	Acid	Không	Hồng	8,0 - 10,0
Phenolphthalein	0,05	Cồn 20%	Acid	Không	Hồng	7,4 - 9,0
Đỏ trung tính	0,1	Cồn 60%	Base	Đỏ	Vàng Gạch	6,8 - 8,0
Đỏ phenol	0,1	Cồn 20%	Acid	Vàng	Đỏ	6,4 - 8,0
Xanh bromothymol	0,05	Cồn 20%	Acid	Vàng	Xanh	6,0 - 7,6
Quỳ	1,0	Nước	Acid	Đỏ	Xanh	5,0 - 8,0
Đỏ methyl	0,1 và 0,2	Cồn 60%	Base	Đỏ	Vàng	4,2 - 6,2
Lục bromocrezol	0,02	Cồn 20%	Acid	Vàng	Xanh	4,0 - 5,4
Da cam methyl	0,1	Nước	Base	Hồng	Vàng	3,1 - 4,4
Xanh bromophenol	0,1	Nước	Acid	Vàng	Nâu	3,0 - 4,6
Tropeolin 00	0,1 và 0,01	Nước	Base	Đỏ	Vàng	1,4 - 3,2

Ghi chú:

- Trong nhiều trường hợp người ta dùng hỗn hợp các chất chỉ thị để quan sát sự đổi màu của chất chỉ thị rõ hơn. Có thể cùng thêm vào với chất chỉ thị một chất màu khác không nhạy với sự thay đổi pH nhưng chất này hợp với màu của chất chỉ thị thành một màu dễ nhận. Cũng có thể kết hợp hai chất chỉ thị có pK_{HInd} gần nhau thành một màu dễ nhận và chúng đổi màu ở khoảng pH trung gian của hai chỉ thị đó.
- Chỉ thị vạn năng là hỗn hợp gồm nhiều chỉ thị mà màu sắc của nó thay đổi theo các giá trị pH khác nhau. Có nhiều công thức để pha chỉ thị vạn năng, dưới đây là một ví dụ:

Phenolphthalein	1 phần
Đỏ methyl	2 phần
Vàng methyl	3 phần
Xanh bromothymol	4 phần
Xanh thymol	5 phần

Hỗn hợp này cho màu đỏ ở pH = 2, da cam ở pH = 4, vàng ở pH = 6, lục ở pH = 8, xanh lam ở pH = 10. Người ta thường dùng giấy tẩm chất chỉ thị vạn năng. Khi thử ta chỉ cần nhỏ 1 giọt dung dịch cần thử lên giấy và đối chiếu màu trên giấy với thang màu mẫu (đã ghi chú pH) để biết được pH của dung dịch. Bảng 5.2 trình bày một số chỉ thị hỗn hợp.

Bảng 5.2. Một số chỉ thị hỗn hợp

Chỉ thị hỗn hợp 2 thành phần (Tỷ lệ 1 : 1)	Trị số pT	Màu	
		Môi trường acid	Môi trường kiềm
Da cam methyl 0,1% trong nước và Indigocacmin 0,25% trong nước	4,1	Tím	Lục
Đỏ methyl 0,1% trong cồn và Xanh methyl 0,1% trong cồn	5,4	Đỏ tím	Lục
Đỏ trung tính 0,1% trong cồn và Xanh methyl 0,1% trong cồn	7,0	Tím xanh	Lục
Naphthobenzein 0,1% trong cồn và Phenolphthalein 0,1% trong cồn	8,9	Hồng nhạt	Tím
Xanh thymol 1% trong cồn 50% và Phenolphthalein 0,1% trong cồn 50%	9,0	Vàng	Tím

2.3. Một số trường hợp định lượng acid-base

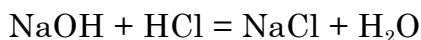
2.3.1. Chuẩn độ một acid mạnh bằng một base mạnh

Thí dụ: Định lượng HCl 0,1N bằng NaOH 0,1 N.

- Trước khi định lượng: Dung dịch (ở bình nón) là dung dịch acid mạnh, nên có:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

- Khi định lượng (trước tương đương): cho NaOH từ buret xuống, có phản ứng định lượng:



Trong bình phản ứng có mặt NaCl, H₂O và HCl còn chưa định lượng. pH của dung dịch chủ yếu do phần còn lại của HCl chưa được định lượng.

Giả sử ở thời điểm định lượng được 99,9% thì HCl còn 0,1% →

$$[H^+] = \frac{0,1}{100} \times 10^{-1} = 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 4.$$

- Tại điểm tương đương: Dung dịch có mặt NaCl, H₂O là các chất trung tính do đó pH = 7.

- Sau điểm tương đương: Nếu cho tiếp NaOH, dung dịch tồn tại NaCl, H₂O, NaOH dư. pH của dung dịch tính theo nồng độ base mạnh NaOH dư.

Giả sử dư 0,1% thì $[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH dư}} = (0,1 \cdot 10^{-1}) / 100 = 10^{-4} \rightarrow$ do đó:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH dư}} = 10.$$

- Trong chuẩn độ này, lúc đầu pH biến đổi rất chậm (từ chưa định lượng đến khi định lượng được 99,9% pH chỉ thay đổi từ 1 $\rightarrow$ 4). Nhưng ở lân cận điểm tương đương pH biến đổi đột ngột (khi định lượng tiếp từ 99,9% đến 100,1% pH thay đổi 6 đơn vị từ 4 $\rightarrow$ 10) và được gọi là bước nhảy pH của phép chuẩn độ.
- Chọn chỉ thị: Với sai số $\leq \pm 0,1\%$ ta thấy trường hợp định lượng trên có thể dùng một trong 3 chỉ thị sau:
 - + Phenolphthalein: Màu chuyển từ không màu sang hồng nhạt
 - + Đỏ methyl: Màu chuyển từ đỏ sang vàng rõ
 - + Da cam methyl: Màu chuyển từ hồng đỏ sang vàng rõ để nhận ra điểm tương đương và kết thúc chuẩn độ.

2.3.2. Chuẩn độ một base mạnh bằng một acid mạnh

Quá trình diễn ra sẽ ngược lại với trường hợp chuẩn độ acid mạnh và base mạnh.

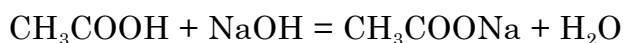
Bước nhảy pH của phép chuẩn độ sẽ từ 10 $\rightarrow$ 4. Do vậy với sai số $\leq \pm 0,1\%$ nếu dùng chỉ thị:

- phenolphthalein: màu chuyển từ hồng đỏ sang không màu,
- đỏ methyl: màu chuyển từ vàng sang chớm đỏ,
- da cam methyl: màu chuyển từ vàng sang chớm hồng, để nhận ra điểm tương đương và kết thúc chuẩn độ.

2.3.3. Chuẩn độ đơn acid yếu bằng base mạnh

Thí dụ: Định lượng CH₃COOH 0,1N (có K_A = 1,75. 10⁻⁵) bằng NaOH 0,1N.

Phương trình của phản ứng chuẩn độ:



- Tại điểm tương đương: Dung dịch có CH₃COO⁻, H₂O. Tính pH là của base yếu CH₃COO⁻ với nồng độ bằng nồng độ CH₃COOH ban đầu:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_B = 8,87$$

Như vậy pH tương đương nằm trong vùng base.

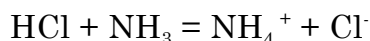
(Bằng tính toán với sai số $\pm 0,1\%$, bước nhảy pH của phép định lượng từ 7,73 $\rightarrow$ 10, so với trường hợp định lượng acid mạnh bằng base mạnh ta thấy bị ngắn hơn và chủ yếu nằm trong vùng base).

Do vậy trong trường hợp này, chỉ có thể dùng chỉ thị phenolphthalein màu sẽ chuyển từ không màu sang hồng để nhận ra điểm tương đương và kết thúc chuẩn độ.

2.3.4. Chuẩn độ đơn base yếu bằng acid mạnh

Thí dụ: Định lượng NH_3 0,1N (có $K_A = 5,5 \cdot 10^{-10}$) bằng HCl 0,1N.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



- Tại điểm tương đương: Dung dịch có acid yếu NH_4^+ , Cl^- , H_2O . Tính pH là của dung dịch acid yếu NH_4^+ với nồng độ bằng nồng độ NH_3 ban đầu

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \lg C_A = 5,1$$

Như vậy, pH tương đương nằm trong vùng acid.

(Bằng tính toán với sai số $\pm 0,1\%$, bước nhảy pH của phép định lượng từ 6,25 $\rightarrow$ 4, so với trường hợp định lượng base mạnh bằng acid mạnh, ta thấy bước nhảy ngắn hơn và chủ yếu nằm trong vùng acid.

Do vậy trong trường hợp định lượng này ta dùng chỉ thị là đỏ methyl màu sẽ chuyển từ vàng sang đỏ để nhận ra điểm tương đương và kết thúc sự chuẩn độ.

(Cũng có thể dùng chỉ thị da cam methyl nhưng cần lưu ý màu chuyển từ vàng sang chớm đỏ phải dừng ngay chuẩn độ).

Ghi chú: Trong thực tế phân tích người ta không áp dụng định lượng:

- Các acid quá yếu bằng base mạnh.
- Các base quá yếu bằng acid mạnh.
- Các acid yếu bằng base yếu hoặc ngược lại.

Sở dĩ không áp dụng vì trong các trường hợp này tại lân cận điểm tương đương pH biến đổi quá ít (coi như không có bước nhảy) nên không chọn được chỉ thị để xác định chính xác điểm tương đương. Nếu thực hiện sẽ mắc sai số rất lớn. Khi đó, muốn định lượng phải tìm cách khác hoặc chuyển sang định lượng trong môi trường khan (dung môi không phải là H_2O).

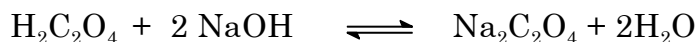
2.3.5. Chuẩn độ các đa acid bằng base mạnh

Các đa acid phân ly từng nấc, do đó nếu hằng số phân ly của các nấc cách xa nhau ($> 10^4$ lần) thì có thể chuẩn độ riêng từng nấc, nếu không

phải định lượng toàn bộ. Nếu nấc phân ly nào quá nhỏ thì không định lượng được.

Thí dụ 1: Định lượng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N (có $K_{A1} = 5,36 \cdot 10^{-2}$ và $K_{A2} = 5,42 \cdot 10^{-5}$) bằng NaOH 0,1N:

Định lượng toàn bộ theo phản ứng:



Tại tương đương, tính pH của dung dịch đa base $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Ta có $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{A2} + \frac{1}{2}\lg C_B = 8,4$ (nằm ở vùng base) do đó dùng chỉ thị là phenolphthalein màu chuyển từ không màu sang hồng.

Thí dụ 2: Định lượng H_3PO_4 0,1N (có $K_{A1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-6}$, $K_{A3} = 4,4 \cdot 10^{-12}$) bằng NaOH 0,1N

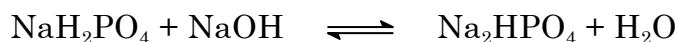
Có thể định lượng riêng được nấc 1 và nấc 2. Nấc 3 quá yếu không định lượng được.

Phản ứng chuẩn độ acid 1:



Có pH_{TD1} (là dung dịch NaH_2PO_4): $\text{pH}_{\text{TD1}} = \frac{1}{2}\text{pK}_{A1} + \frac{1}{2}\text{pK}_{A2} = 4,6$ nằm ở vùng acid cho nên có thể dùng chỉ thị da cam methyl hoặc đỏ methyl.

Phản ứng chuẩn độ acid 2:



Có pH_{TD2} (là dung dịch Na_2HPO_4): $\text{pH}_{\text{TD2}} = \frac{1}{2}\text{pK}_{A2} + \frac{1}{2}\text{pK}_{A3} = 9,6$ nằm ở vùng base cho nên có thể dùng chỉ thị phenolphthalein.

2.3.6. Chuẩn độ các đa base bằng acid mạnh

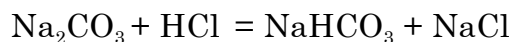
Quá trình chuẩn độ các đa base ngược lại với quá trình chuẩn độ các đa acid.

Thí dụ: Chuẩn độ Na_2CO_3 0,1N bằng HCl 0,1N.

Trong nước: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ vì thế CO_3^{2-} là một đa base tương ứng với đa acid H_2CO_3 (có $K_{A1} = 3 \cdot 10^{-7}$ và $K_{A2} = 6 \cdot 10^{-11}$).

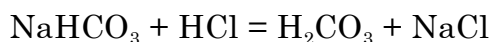
Có thể định lượng riêng từng base với sai số $\pm 1\%$.

Phản ứng chuẩn độ base 1 :



Có pH_{TD1} (của $NaHCO_3$) là: $pH_{TD1} = \frac{1}{2}pK_{A1} + \frac{1}{2}pK_{A2} = 8,4$ nằm ở vùng base do đó có thể dùng chỉ thị là phenolphthalein màu chuyển từ đỏ hồng sang hồng nhạt (để tránh sai số nhận màu nên dùng một bình mẫu có chứa $NaHCO_3$ và chỉ thị phenolphthalein để so sánh, nếu không dùng bình mẫu có thể sai $\pm 10\%$).

Phản ứng chuẩn độ base 2:



Có pH_{TD2} (của H_2CO_3) là: $pH_{TD2} = \frac{1}{2}pK_{A1} - \frac{1}{2}\lg C_A = 3,8$ nằm ở vùng acid do đó chọn chỉ thị là da cam methyl màu chuyển từ vàng sang hồng đỏ.

Đương nhiên thể tích HCl 0,1N tiêu thụ ở nấc 1 bằng lượng HCl 0,1N đã dùng ở nấc 2.

2.4. Một số ứng dụng định lượng bằng phương pháp acid-base

2.4.1. Pha chế các dung dịch chuẩn

Những dung dịch chuẩn thường dùng trong phương pháp acid-base:

- Dung dịch HCl và H_2SO_4 để định lượng các base.
- Dung dịch $NaOH$ và KOH để định lượng các acid.

Ta không thể pha những dung dịch này bằng cách cân chính xác vì chúng không được tinh khiết hoặc thành phần không thật ổn định.

Thí dụ: H_2SO_4 đặc rất dễ hút nước, $NaOH$ dễ hút nước và thường chứa Na_2CO_3 do hấp thụ CO_2 của khí trời. Do đó phải xác định nồng độ đương lượng của chúng bằng những dung dịch gốc được pha từ các chất gốc. Những chất gốc có ưu điểm là khá bền ở ngoài không khí và trong dung dịch, sau khi tinh chế nó đạt yêu cầu về độ tinh khiết và có thành phần đúng công thức hóa học. Các chất gốc thường dùng là:

- HCl đẳng phí, acid oxalic để xác định nồng độ đương lượng dung dịch kiềm.
- Natri borat, natri carbonat để xác định nồng độ đương lượng dung dịch acid.

a. Pha dung dịch Na_2CO_3 gốc

- Điều chế natri carbonat khan tinh khiết

Natri carbonat thường có lẫn Cl^- , SO_4^{2-} , $NaHCO_3$,... cho nên muốn điều chế natri carbonat tinh khiết người ta thường làm như sau:

- + Nếu có Na_2CO_3 khan tinh khiết phân tích thì ta đem nung từ 30 phút đến 1 giờ ở $270^\circ C - 300^\circ C$. Sau đó để nguội trong bình hút ẩm.

- + Trường hợp Na_2CO_3 không tinh khiết: lấy khoảng 30- 35 g NaHCO_3 hoà tan trong 300- 350 mL nước, lọc. Cô nước lọc tới khi xuất hiện tinh thể. Để nguội, lọc lấy tinh thể và rửa vài lần bằng nước cất nguội, sấy khô ta được NaHCO_3 tinh khiết. Lấy 10 g NaHCO_3 này cho vào chén sứ hay chén bạch kim đem nung cách cát giữ ở nhiệt độ $270 - 300^\circ\text{C}$ trong 1 giờ, ta có phản ứng.



Sau đó để nguội trong bình hút ẩm (chú ý không để nhiệt độ $> 300^\circ\text{C}$ vì Na_2CO_3 sẽ bị phân hủy: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{CO}_2$).

- Na_2CO_3 khan được dùng làm gốc, trước khi sử dụng cần sấy $180- 200^\circ\text{C}$ trong 2 giờ để đuổi hết nước vì Na_2CO_3 dễ hút ẩm trong không khí tạo thành $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Từ } E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = 52,997$$

Ta có thể tính toán pha được dung dịch gốc có nồng độ theo yêu cầu.

Thí dụ: Pha 1 lít dung dịch Na_2CO_3 0,1N ta cân 5,2997 gam Na_2CO_3 gốc pha trong nước cho đủ 1 lít.

b. Pha dung dịch natri borat

- Tinh chế natri borat:

Lấy 23 gam natri borat hòa tan trong 50 mL nước nóng 60°C (ở nhiệt độ cao hơn sẽ tạo thành tinh thể có $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Lọc dung dịch còn nóng. Nước lọc để nguội và khuấy liên tục sẽ có $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lắng xuống. Lọc, ép tinh thể giữa hai tờ giấy lọc, sau đó để khô trong không khí. Bảo quản trong lọ thủy tinh có nút nhám.

- Từ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dùng làm chất gốc.

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = 190,71$$

Ta tính lượng cân cần thiết để pha các dung dịch gốc có nồng độ theo yêu cầu.

Thí dụ: Để pha 1 lít dung dịch natri borat 0,1N ta cân 19,071 gam $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ rồi hoà tan (lắc kỹ) trong nước cho đủ 1 lít.

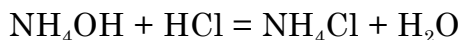
Lưu ý: Vì natri borat ít tan trong nước nên khi pha phải lắc kỹ và những dung dịch chuẩn không nên có nồng độ cao hơn 0,25N.

2.4.2. Một số ứng dụng định lượng trong thực tế

a. Định lượng dung dịch NH_4OH (hay NH_3)

- NH_4OH (hay NH_3) là một base yếu nên dùng một acid mạnh như HCl để định lượng.

Phương trình phản ứng:



Chỉ thị màu là đỏ methyl chuyển màu từ vàng sang đỏ. Cũng có thể dùng chỉ thị hỗn hợp Tashiri (hỗn hợp của đỏ methyl và xanh methylen) màu sẽ chuyển từ lục (vàng + xanh) sang màu tím (đỏ + xanh).

- Kỹ thuật tiến hành:
 - + Buret: Dung dịch HCl
 - + Bình nón: 10,00 mL dung dịch NH_4OH + 3 giọt đỏ methyl + 1giọt xanh methylen.
 - + Nhỏ HCl xuống cho tới khi chỉ thị chuyển từ màu lục sang màu tím. Ghi thể tích HCl đã dùng.

- Tính kết quả:

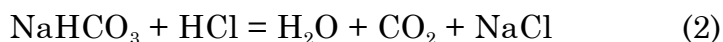
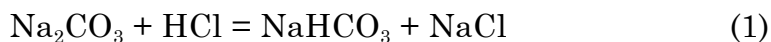
Giả sử tính nồng độ g/L của dung dịch NH_3 theo công thức:

$$P_{g/l} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_3}} \cdot E_{\text{NH}_3}$$

$$\text{Biết } E_{\text{NH}_3} = M_{\text{NH}_3} = 17,03$$

b. Xác định nồng độ dung dịch HCl

Có thể xác định dựa vào dung dịch Na_2CO_3 đã biết nồng độ theo phương trình phản ứng:



Nếu dùng chỉ thị phenolphthalein thì mới định lượng được 1/2 lượng Na_2CO_3 . Nếu dùng chỉ thị da cam methyl thì định lượng được toàn bộ Na_2CO_3 .

Ghi chú: Có thể xác định nồng độ dung dịch HCl dựa vào dung dịch natri borat theo phương trình phản ứng:

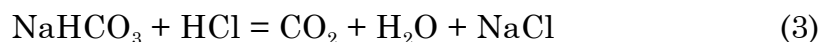
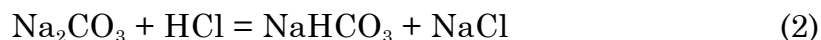
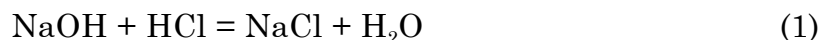


Chỉ thị màu là da cam methyl hay đỏ methyl.

c. Định lượng hỗn hợp (NaOH + Na₂CO₃)

- Dung dịch NaOH thường bị carbonat hóa do CO₂ của khí trời, cho nên thường phải giải quyết trường hợp định lượng dung dịch NaOH có lẫn Na₂CO₃.

Để định lượng, ta dùng một dung dịch acid mạnh như HCl đã biết nồng độ, phản ứng định lượng như sau:



Khi dùng chỉ thị phenolphthalein thì lúc chuyển màu tương ứng toàn bộ NaOH (phản ứng 1) và 1/2 Na₂CO₃ (phản ứng 2) đã được định lượng. Sau đó thêm chỉ thị da cam methyl vào và tiếp tục định lượng đến chuyển màu thì sẽ định lượng hết 1/2 Na₂CO₃ còn lại (phản ứng 3).

- Kỹ thuật tiến hành:
 - + Buret: Dung dịch HCl đã biết nồng độ.
 - + Dung dịch mẫu: Lấy một bình nón cho vào đó 0,15-0,20 g NaCl và 0,20 g NaHCO₃ tinh khiết, thêm khoảng 25 mL nước cất, 2 giọt phenolphthalein (bình 1).
 - + Dung dịch thử: V mL dung dịch hỗn hợp NaOH và Na₂CO₃ cần định lượng, 2 giọt phenolphthalein (bình 2).
 - + Nhỏ dung dịch HCl đã biết nồng độ vào bình 2 chứa dung dịch cần định lượng cho tới khi xuất hiện màu hồng giống như ở bình dung dịch mẫu (bình 1) ghi V₁ mL HCl đã dùng (chú ý thêm nước vào bình 1 để có thể tích dung dịch tương đương ở bình 2). Thêm 2 giọt dung dịch da cam methyl vào bình 2 và tiếp tục định lượng đến khi màu chuyển từ vàng sang đỏ cam. Ghi V₂ mL HCl đã dùng (gồm cả lượng V₁ mL trong đó.)
 - Tính kết quả:
 - + Thể tích HCl phản ứng với 1/2 Na₂CO₃ là V₂ - V₁
 - + Thể tích HCl phản ứng toàn bộ Na₂CO₃ là 2(V₂ - V₁)
 - + Thể tích HCl phản ứng với NaOH là V₂ - 2(V₂ - V₁) = 2V₁ - V₂
- Do đó, giả sử tính % (KL/TT) các chất sẽ là:

$$\% \text{NaOH} = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000 \cdot V} \cdot 100 \quad (E_{\text{NaOH}} = M = 40)$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{2(V_2 - V_1).N_{HCl}.E_{Na_2CO_3}}{1000.V} .100$$

$$(E_{Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = 53)$$

d. Định lượng acid octophosphoric (H_3PO_4)

- Như đã nêu ở phần 2.3.5 ta thấy rằng H_3PO_4 có thể định lượng như một mono acid với chỉ thị chuyển màu ở pH 4,6 và như một di acid với chỉ thị chuyển màu ở pH 9,6; còn acid 3 yếu quá không định lượng được.

Khi định lượng như một mono acid thì $E = M$. Khi định lượng như một diacid thì $E = M/2$.

- Trong thực tế hay dùng chỉ thị là lục bromocresol và phenolphthalein. Khi ấy ở điểm tương đương 1 màu sẽ chuyển từ màu vàng sang màu lục sáng. Ở điểm tương đương 2 màu sẽ chuyển từ lục sáng sang xanh rồi sang tím (không dễ chuyển sang màu tím sẫm). Để dễ nhận xét sự chuyển màu, có thể lấy 2 dung dịch đệm ở pH 4,6 và pH 9,6 để so sánh.
- Kỹ thuật tiến hành:
 - + Buret: Dung dịch NaOH đã biết nồng độ.
 - + Bình nón: VmL H_3PO_4 cần định lượng, 1 giọt chỉ thị lục bromocresol, 1giọt chỉ thị phenolphthalein.
 - + Nhỏ NaOH xuống cho đến khi màu chuyển từ vàng → lục → lục sáng. Ghi V_1 mL NaOH đã dùng. Tiếp tục nhỏ NaOH xuống cho đến khi màu chuyển từ lục sáng → xanh → tím. Ghi V_2 mL NaOH đã dùng (thường $V_2 \approx 2V_1$).

BÀI TẬP (BÀI 5)

5.1. Định nghĩa acid, base, cặp acid-base liên hợp, chất lưỡng tính, đa acid, đa base theo Bronsted.

5.2. Công thức tính $[H^+]$ và pH của các dung dịch:

- Đơn acid mạnh và acid yếu
- Đơn base mạnh và base yếu
- Chất lưỡng tính
- Cặp acid-base liên hợp

5.3. Trình bày nguyên tắc của phương pháp định lượng acid-base.

- 5.4.** Thế nào là chất chỉ thị acid-base. Cho biết khoảng pH chuyển màu của 3 chỉ thị thông dụng: phenolphthalein, đỏ methyl, da cam methyl.
- 5.5.** Hãy chọn chỉ thị cho các trường hợp định lượng sau:
- Định lượng acid mạnh bằng base mạnh
 - Định lượng base mạnh bằng acid mạnh
 - Định lượng acid yếu bằng base mạnh
 - Định lượng base yếu bằng acid mạnh
 - Định lượng Na_2CO_3 bằng HCl
- 5.6.** Hòa tan 0,1265 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết và đem định lượng toàn bộ hết 25,18 mL NaOH với chỉ thị phenolphthalein. Tính nồng độ N của dung dịch NaOH .
- 5.7.** Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,1N (cho $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$)
- 5.8.** Tính pH của dung dịch CH_3COONa 0,1N.
- 5.9.** Định lượng 25,00 mL dung dịch H_2SO_4 hết 21,72 mL NaOH 0,1012 N. Tính nồng độ g/L của dung dịch H_2SO_4 trên.
- 5.10.** Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch H_3PO_4 với chỉ thị da cam methyl hết 13,64 mL NaOH 0,01 N. Tính nồng độ mol/L của dung dịch H_3PO_4 trên.
- 5.11.** Chuẩn độ 25,00 mL hỗn hợp ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) bằng dung dịch HCl 0,1 N hết 7,50 mL khi dùng phenolphthalein làm chỉ thị và hết 12,50 mL khi dùng da cam methyl làm chỉ thị. Tính nồng độ mol/l của từng chất trong hỗn hợp trên.
- 5.12.** Lấy 20,00 mL dung dịch amoniac đem định lượng bằng dung dịch HCl hết 25,20 mL. Tính nồng độ $P_{\text{g/L}}$ của dung dịch amoniac trên. Biết rằng khi định lượng 10,00 mL dung dịch Na_2CO_3 0,1 N với chỉ thị da cam methyl hết 12,50 mL HCl trên.
- 5.13.** Biết rằng 10,00 mL dung dịch CH_3COOH đem định lượng bằng dung dịch NaOH hết 12,60 mL với chỉ thị phenolphthalein. Mặt khác để định lượng 10,00 mL acid oxalic 0,1 N với chỉ thị phenolphthalein thấy hết 11,50 mL dung dịch NaOH trên. Tính nồng độ g/L của dung dịch CH_3COOH .

Bài 6

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA - ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP TẠO PHỨC

MỤC TIÊU

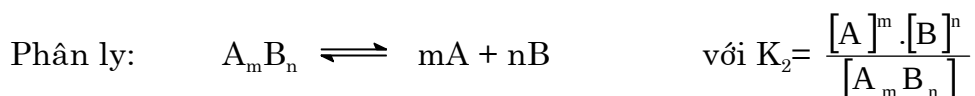
1. Trình bày được khái niệm về tích số tan, độ tan và ứng dụng trong phân tích.
2. Mô tả được kỹ thuật định lượng bằng bạc trong phương pháp Mohr, Fajana, Faian. Tính được kết quả của phép chuẩn độ.
3. Trình bày được định nghĩa phức chất, hằng số bền vững của phức và ý nghĩa.
4. Hiểu và chọn được chất chỉ thị để định lượng bằng phương pháp tạo phức với complexon. Tính được kết quả định lượng.

1. CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

1.1. Một số khái niệm cơ bản

1.1.1. Tích số tan (T):

- Xét hệ gồm tủa A_mB_n tan trong nước đến bão hòa, có các cân bằng sau:



Tổng: $A_mB_n \downarrow \rightleftharpoons mA + nB$ với $K = K_1 \cdot K_2 = [A]^m \cdot [B]^n = T$ là một hằng số ở một nhiệt độ nhất định và được gọi là tích số tan.

- Biết tích số tan, ta có thể biết được trạng thái cân bằng của một hệ ở một điều kiện nào đó dựa trên cơ sở sau:
 - + Khi $[A]^m \cdot [B]^n = T$ ta nói hệ đạt trạng thái cân bằng giữa kết tủa và hòa tan.
 - + Khi $[A]^m \cdot [B]^n > T$ hệ chưa cân bằng (sẽ có kết tủa hoặc kết tủa thêm gọi là dung dịch quá bão hòa).

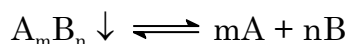
- + Khi $[A]^m \cdot [B]^n < T$ hệ chưa cân bằng (sẽ không có kết tủa hoặc nếu đã có kết tủa sẵn thì kết tủa sẽ tiếp tục tan ra), gọi là dung dịch chưa bão hòa.

Như vậy khi biết tích số tan có thể suy ra điều kiện để hòa tan kết tủa hoặc làm tủa hoàn toàn (để kết tủa hoàn toàn thường cho dư thuốc thử).

1.1.2. Độ tan (S)

- Độ tan của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hòa.
- Như vậy độ tan và tích số tan là những đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hòa, cho nên chúng có mối quan hệ tương hỗ nhau, có thể tính được độ tan từ tích số tan và ngược lại.
- Độ tan của các chất trong dung dịch nước nguyên chất:

Gọi độ tan của tủa A_mB_n trong nước nguyên chất là S (mol/l). Theo phương trình phân ly:



Ta có: $[A] = mS$, $[B] = nS$. Khi đó:

$$T_{A_mB_n} = [A]^m \cdot [B]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$\text{Do vậy: } S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

- Từ công thức tính độ tan S, ta thấy nếu các kết tủa có cùng dạng phân ly, tủa nào có tích số tan lớn sẽ có độ tan lớn và ngược lại. Đồng thời, nếu trong dung dịch có mặt nhiều chất cùng có khả năng tạo ra các dạng kết tủa khác nhau với chất cần phân tích thì dạng tủa nào có tích số tan nhỏ hơn sẽ dễ kết tủa hơn.

1.1.3. Ứng dụng trong phân tích

Dựa trên cơ sở tích số tan hoặc độ tan ta có thể suy ra điều kiện để có thể kết tủa hay hòa tan tủa. Từ đó có thể áp dụng trong phân tích để:

- Kết tủa hoàn toàn một chất từ dung dịch ta cần phải tạo các điều kiện để càng làm giảm độ tan của tủa càng tốt: thường dùng dư thuốc thử (trừ với tủa lưỡng tính sẽ làm tan tủa xét riêng), lựa chọn pH thích hợp, tránh các chất lạ...
- Muốn hòa tan hoàn toàn một tủa khó tan trong nước, ta phải tìm mọi cách để làm tăng độ tan của nó: Thường có thể tăng nhiệt độ, thêm chất điện ly, dùng acid, dùng base, dùng chất tạo phức, dùng chất oxy hóa thích hợp hoặc chuyển tủa khó hòa tan thành tủa dễ hòa tan.

- Ứng dụng các phản ứng kết tủa để định lượng các chất.

1.2. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

1.2.1. Nguyên tắc chung

Là phương pháp định lượng dựa trên các phản ứng tạo thành các chất kết tủa (chất ít tan).

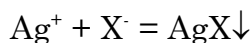
Yêu cầu của phản ứng muốn dùng để định lượng phải:

- Có khả năng kết tủa hoàn toàn chất cần xác định (tủa có tích số tan càng nhỏ càng tốt).
- Phản ứng phải xảy ra đủ nhanh
- Có tính chọn lọc cao (chỉ cho kết tủa với chất cần xác định, không kết tủa với các chất lạ khác).
- Chọn được chỉ thị xác định điểm tương đương.

Nhiều phản ứng tạo chất kết tủa rất nhiều, song chỉ có rất ít phản ứng được ứng dụng trong phép chuẩn độ bởi vì:

- Nhiều phản ứng kết tủa xảy ra rất chậm, không thích hợp cho phép phân tích, nhất là với các dung dịch loãng.
- Các kết tủa không có thành phần xác định do hiện tượng hấp phụ, cộng kết.
- Không chọn được chỉ thị thích hợp.

Vì vậy trong thực tế, định lượng bằng phương pháp kết tủa được sử dụng nhiều nhất là phương pháp bạc, trong đó sử dụng Ag^+ (dung dịch AgNO_3) để xác định các halogenid và CNS $^-$ (hoặc ngược lại) dựa trên phản ứng:



Trong đó X $^-$ là halogenid hoặc CNS $^-$.

Ngoài phương pháp định lượng bằng Ag, còn có phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I).

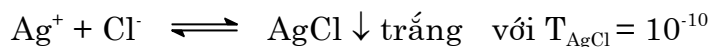
1.2.2. Các phương pháp (kỹ thuật) định lượng bằng bạc

Được gọi tên tùy theo cách chọn chất chỉ thị để nhận ra điểm tương đương. Thường có 3 phương pháp:

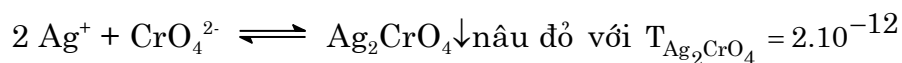
a. Phương pháp Mohr

Là phương pháp định lượng trực tiếp Cl $^-$ bằng Ag^+ với chỉ thị là kali cromat cho tủa nâu đỏ Ag_2CrO_4 ở lân cận điểm tương đương.

Phản ứng chuẩn độ:

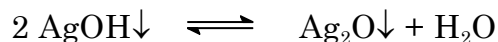
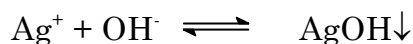


Nhận ra điểm tương đương:



Điều kiện áp dụng:

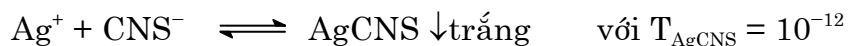
- Nồng độ chỉ thị K_2CrO_4 cần $2 \cdot 10^{-4} \rightarrow 2\text{M}$. Tốt nhất nên dùng với nồng độ $10^{-2} \text{M} \rightarrow 10^{-3} \text{M}$ khi đó tránh được màu vàng đậm của K_2CrO_4 làm khó khăn cho việc nhận ra $\downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$.
- pH môi trường tốt nhất 7 - 10,5 vì nếu acid quá sẽ không có $\downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (do $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ chuyển dịch về phía $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Nếu kiềm quá sẽ có tủa của Ag^+ với OH^-



b. Phương pháp Fonha (Volhard)

Là phương pháp chuẩn độ Ag^+ bằng SCN^- với chỉ thị là Fe^{3+} cho sự tạo phức $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ màu đỏ ở lân cận điểm tương đương.

Phản ứng chuẩn độ:



Nhận ra tương đương:

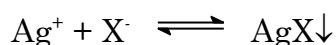


Điều kiện áp dụng:

- Nồng độ chỉ thị thường dùng sao cho $[\text{Fe}^{3+}] \approx 10^{-2} \text{M}$
- Môi trường nên dùng môi trường acid mạnh (thường dùng HNO_3) để tránh $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ và làm giảm hiện tượng hấp phụ.

Ứng dụng:

- Định lượng trực tiếp Ag^+ với CNS^-
- Định lượng gián tiếp (theo phương pháp thừa trừ) Cl^- , Br^- , I^- bằng cách cho dư chính xác Ag^+ phản ứng với X^- (Cl^- , Br^- , I^-) cần xác định

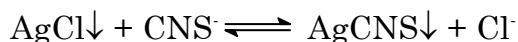


(dư chính xác)

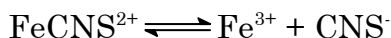
Sau đó định lượng Ag^+ bằng CNS^- đã biết nồng độ theo kỹ thuật trực tiếp nêu trên.

Chú ý:

- Khi định lượng Cl^- có hiện tượng màu chuyển không rõ ràng, màu không bền, khi màu bền vững thì quá điểm tương đương nhiều gây sai số lớn. Lý do vì $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10} > T_{\text{AgCNS}} = 10^{-12}$ nghĩa là $\downarrow \text{AgCNS}$ bền vững hơn nên có phản ứng:



xảy ra do đó làm chuyển dịch cân bằng phân ly của phức về phía phải:



làm mất màu đỏ.

Để khắc phục sai số này ta phải loại bỏ kết tủa AgCl , rồi sau đó mới định lượng Ag^+ dư ở phần nước lọc. Hoặc cho thêm vào hệ một dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước (như benzen, ether, cloroform,...) để làm vón kết tủa AgCl trên bề mặt phân cách giữa 2 lớp nước - dung môi hữu cơ và do đó ngăn không cho kết tủa AgCl tác dụng với CNS^- .

- Khi định lượng I^- không được cho chỉ thị Fe^{3+} vào dung dịch định lượng trước khi cho Ag^+ dư (để tránh phản ứng $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ xảy ra).

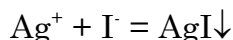
c. Phương pháp Faian (*Fajans*):

Là phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ.

Dựa trên cơ sở một số kết tủa có khả năng hấp thụ trên bề mặt của một số chất hữu cơ, làm cho chất hữu cơ thay đổi cấu tạo và có sự đổi màu rõ rệt (thường có màu thẫm hơn).

Thí dụ: Dùng eozin là một acid hữu cơ ($\text{HE} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{E}^-$) làm chất chỉ thị khi định lượng I^- bằng Ag^+ . Đặc tính của eozin là khi E^- ở trong dung dịch có màu hồng, nhưng khi bị hấp thụ có màu tím.

Phản ứng chuẩn độ:



Nhận ra điểm tương đương khi trên bề mặt của xuất hiện màu tím.

Sở dĩ như vậy vì trước điểm tương đương, dung dịch dư I^- do đó $\text{AgI}\downarrow$ hấp phụ I^- (không hấp thụ E^- nên vẫn có màu hồng). Sau tương đương dư Ag^+ thì $\text{AgI}\downarrow$ hấp phụ Ag^+ (là ion + nên có khả năng hấp thụ thêm E^- làm cho bề mặt của có màu tím)

Điều kiện dùng:

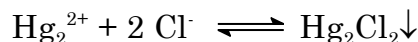
- Cố gắng giữ tủa ở trạng thái keo (cho nên có trường hợp cho thêm chất bảo vệ keo như tinh bột, dextrin...)

- Chọn chất làm chỉ thị phải không bị hấp phụ quá sớm.
- Phải chọn pH thích hợp vì chỉ thị thường là acid hoặc base hữu cơ.

1.2.3. Phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I)

a. Phương pháp định lượng một số chất dựa vào dung dịch chuẩn của muối Hg_2^{2+} (thường dùng $Hg_2(NO_3)_2$)

Khi cho dung dịch Hg_2^{2+} tác dụng với Cl^- , Br^- , I^- ... sẽ tạo thành những tủa ít tan Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 ... tương tự như kết tủa AgX :



So với phương pháp định lượng bằng bạc, phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I) có một số ưu điểm sau:

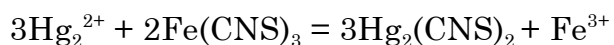
- Không cần phải dùng đến những hóa chất có bạc là một kim loại quý đắt hơn so với thủy ngân.
- Muối thủy ngân (I) ít tan hơn so với muối bạc tương ứng do đó khi định lượng Cl^- bằng Hg_2^{2+} ta có bước nhảy của đường biểu diễn định lượng dài hơn.
- Có thể định lượng trực tiếp bằng thủy ngân (I) ở môi trường acid, trong khi định lượng bằng bạc phải ở môi trường trung tính.

Tuy vậy, phương pháp định lượng bằng thủy ngân (I) có nhược điểm là muối thủy ngân độc. Do đó khi làm việc phải hết sức thận trọng.

b. Chỉ thị dùng trong phương pháp định lượng bằng Hg_2^{2+}

- *Sắt sulfocyanid* $Fe(CNS)_3$:

Trong quá trình định lượng, khi đến điểm tương đương dung dịch sẽ mất màu do Hg_2^{2+} dư sẽ phản ứng:



- *Diphenylcacbazon*:

Nhận ra điểm tương đương do tạo với Hg_2^{2+} tủa có màu xanh.

1.2.4. Một số ứng dụng thực tế

a. Các dung dịch chuẩn

Các dung dịch chuẩn hay dùng là $NaCl$ 0,05 N, $AgNO_3$ 0,05 N và $KCNS$ 0,05 N. Những dung dịch này được tính toán pha từ $NaCl$, $AgNO_3$, $KCNS$. Cả 3 chất này có thể được tinh chế để đạt tiêu chuẩn chất gốc như sau ($E_{NaCl} = M = 58,5$; $E_{AgNO_3} = M = 169,87$; $E_{KCNS} = M = 97,18$):

- *Tinh chế $NaCl$* : Pha dung dịch $NaCl$ bão hòa khoảng (36g/100 mL). Lọc, lấy nước lọc, sau đó thêm HCl đặc vào để kết tủa hết $NaCl$. Lọc

lấy NaCl. Dem rửa bằng nước cất, sau đó sấy khô ở 270 °C, tán thành bột và nung tiếp ở 500 - 600 °C trong lò nung đến khối lượng không đổi, thu được NaCl tinh khiết.

- *Tinh chế AgNO₃*: Hòa tan AgNO₃ trong nước (tỉ lệ 100g AgNO₃ cho 45 mL nước). Lọc qua phễu lọc thuỷ tinh (không dùng giấy lọc). Lấy tinh thể AgNO₃ sấy khô ở 100 °C, sau đó sấy thêm ở 220 - 250 °C khoảng 15 phút (không được sấy quá 250 °C để tránh AgNO₃ bị phân huỷ một phần thành AgNO₂). AgNO₃ thu được không hút ẩm, nhưng phải để trong lọ màu, tránh ánh sáng.
- *Tinh chế KCNS*: Hòa tan KCNS trong nước (tỉ lệ 68,5 g/100 mL nước). Thực hiện kết tinh lại 2 lần, làm khô trong bình hút ẩm ở nhiệt độ thường, sau đó sấy ở 100-150 °C. Cuối cùng sấy thêm ở 190 – 200 °C trong 2 phút. Khi đó KSCN thu được sẽ tinh khiết và khô, bảo quản cần tránh ánh sáng và các khí acid (KCNS coi như không hút ẩm trong khí quyển có độ ẩm dưới 45%).

b. Định lượng NaCl theo phương pháp Mohr

Phản ứng chuẩn độ:



Chỉ thị là K₂CrO₄: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \text{nâu đỏ}$

Kỹ thuật tiến hành:

- Buret: Dung dịch Ag⁺ đã biết nồng độ
- Bình nón: V mL NaCl cần định lượng

50 mL nước cất

1 mL chỉ thị K₂CrO₄ 5%

Chuẩn độ đến khi xuất hiện kết tủa màu nâu đỏ. Ghi thể tích dung dịch AgNO₃ đã dùng. Tính kết quả.

Ghi chú:

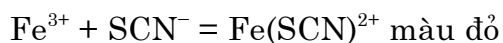
- Vì môi trường phải trung tính nên nếu dung dịch acid phải trung hòa bằng NaHCO₃ hay CaCO₃ (đun đuổi CO₂, để nguội).
- Khi pha AgNO₃ không được cho thêm HNO₃
- Nếu dung dịch kiềm phải trung hòa bằng HNO₃.

c. Định lượng KCNS bằng AgNO₃

Phản ứng chuẩn độ:



Chỉ thị là Fe^{3+} :



Kỹ thuật tiến hành:

- Buret: Dung dịch KCNS cần định lượng
- Bình nón: V mL AgNO_3 đã biết nồng độ
2 mL HNO_3 đặc
2 mL phen sắt amoni 10%
- Chuẩn độ tới khi xuất hiện màu đỏ. Ghi thể tích KCNS đã dùng. Tính kết quả.

d. Định lượng NaCl bằng AgNO_3 theo phương pháp Fomha

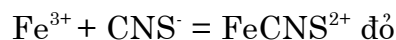
Dùng AgNO_3 thừa chính xác đã biết nồng độ để kết tủa hết NaCl, sau đó định lượng AgNO_3 thừa bằng dung dịch KCNS đã biết nồng độ với chỉ thị là Fe^{3+} . Các phản ứng xảy ra:



(dư chính xác)



Nhận ra tương đương khi có màu đỏ:



Kỹ thuật tiến hành:

- Trong bình định mức 100,0 ml: 10,00 mL dung dịch NaCl cần định lượng + 20,00 mL AgNO_3 0,05N + 1 mL HNO_3 đặc
Thêm nước cất cho đến vạch, lắc đều. Để lắng, lọc qua 2 lần giấy lọc, nước lọc phải trong. Sau đó:
- Buret: Dung dịch KCNS 0,05N
- Bình nón: 50,00 mL nước lọc ở trên
5 mL HNO_3 đặc
5 mL chỉ thị phen sắt amoni 10%
- Chuẩn độ cho tới khi xuất hiện màu hồng. Ghi thể tích KCNS 0,05N đã dùng. Tính kết quả theo phương pháp thừa trừ.

Ghi chú:

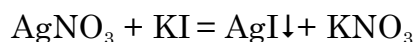
Phương pháp này chỉ chính xác khi nồng độ của KCNS, AgNO_3 , NaCl xấp xỉ bằng nhau. Vì thế phải định lượng sơ bộ dung dịch NaCl như sau:

- Buret: Dung dịch KCNS
- Bình nón: 1 mL NaCl + 2 mL AgNO₃ + 5 giọt HNO₃ đặc + 5 giọt chỉ thị phenyl sắt amoni 10%.

Nếu vừa nhỏ KCNS xuống mà có màu đỏ ngay thì chứng tỏ thiếu AgNO₃, ta phải pha loãng NaCl cho có nồng độ thích hợp. Nếu cho xuống khoảng 1 mL KCNS có màu đỏ là được.

e. Định lượng KI bằng AgNO₃ theo phương pháp Faian

Phản ứng chuẩn độ:



Chỉ thị là natri eozinat: nhận ra điểm tương đương khi trên bề mặt tua xuất hiện màu hồng tím.

Kỹ thuật tiến hành:

- Buret: Dung dịch AgNO₃ đã biết nồng độ
- Bình nón:
 - V mL KI cần định lượng
 - 1 mL chỉ thị eozinat 0,5%
 - 1 mL acid acetic đặc
- Chuẩn độ tới khi tua màu hồng tím. Ghi thể tích dung dịch AgNO₃ đã dùng. Tính kết quả. Cho E_{KI} = M = 166.

2. CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

2.1. Một số khái niệm cơ bản

Trong phần Phân tích định tính đã giới thiệu về phức chất, ở phần này chỉ nhắc lại một số khái niệm dùng trong định lượng.

2.1.1. Định nghĩa

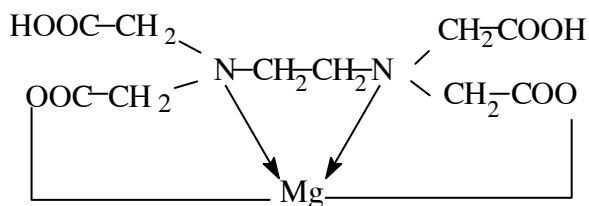
Cấu tạo của phức: gồm một nguyên tử trung tâm (còn gọi là nguyên tử tạo phức) thường là các kim loại và phối tử tạo thành cầu nội phức và được viết trong dấu [], các ion trái dấu với cầu nội phức gọi là cầu ngoại phức viết ở ngoài dấu [].

Thí dụ: [Ag(NH₃)₂]Cl

[Ag(NH₃)₂]⁺ là cầu nội phức; Cl⁻ là cầu ngoại phức.

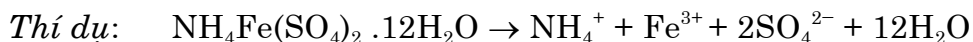
Nếu phối tử là những phân tử hữu cơ liên kết với nguyên tử trung tâm vừa bằng liên kết cộng hóa trị và vừa bằng liên kết phối trí (như một số nguyên tử O, N, S... còn có những cặp điện tử tự do chưa liên kết bỏ ra dùng chung) thì gọi là hợp chất nội phức.

Thí dụ: Complexonat magnesi

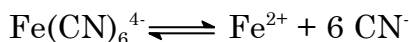


2.1.2. Phân biệt phức chất với muối thường, muối kép, ion phức tạp

- *Muối thường, muối kép* khi hòa tan trong nước phân ly hoàn toàn thành các ion (hoặc phân tử) đơn giản.

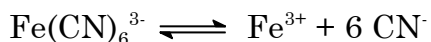
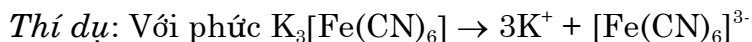


- *Phức chất* khi hòa tan vào nước chỉ có cầu nội và cầu ngoại phân ly hoàn toàn, cầu nội phức phân ly không hoàn toàn (ít phân ly).



2.1.3. Độ bền của phức và ý nghĩa

Độ bền của phức chất được đánh giá qua hằng số bền (hằng số tạo phức) hoặc hằng số không bền của phản ứng tạo cầu nội phức.



Ta có: Hằng số tạo phức:
$$K_b = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

Hằng số không bền:
$$K_{kb} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}$$

Như vậy: $K_b \cdot K_{kb} = 1$

Do đó với phức chất nếu hằng số bền (hằng số tạo phức) K_b càng lớn thì phức càng bền (ít phân ly) càng nhỏ và ngược lại.

Phức chất cũng phân ly theo từng nấc, ứng với mỗi nấc là có các hằng số tương ứng riêng. Thí dụ với HgCl_2 có:





- Ý nghĩa của hằng số bền K_b (hoặc hằng số không bền K_{kb}):
 - + Dựa vào K_b và các yếu tố khác, có thể tính toán được tỷ lệ hoặc nồng độ các cấu tử trong dung dịch, biết được chiều hướng của phản ứng.
 - + Xét được sự cạnh tranh tạo phức: Nếu trong dung dịch có mặt hai hoặc nhiều chất có khả năng tạo thành các phức chất khác nhau thì sẽ có sự cạnh tranh tạo phức và phức nào bền vững hơn (K_b lớn) sẽ chiếm ưu thế.

2.2. Định lượng bằng phương pháp tạo phức

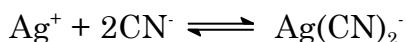
(Chuẩn độ phức chất)

2.2.1. Nguyên tắc chung

- Phương pháp định lượng tạo phức là phương pháp định lượng dựa trên các phản ứng tạo phức.
- Phản ứng tạo phức muốn dùng để định lượng được phải xảy ra nhanh, hoàn toàn, hợp thức, chọn lọc cao, nhạy và chọn được chất chỉ thị để nhận ra điểm tương đương.

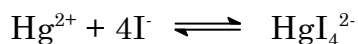
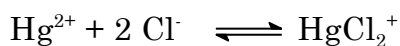
Trong nhiều phản ứng tạo phức, chỉ một số ít phản ứng đáp ứng được các yêu cầu trên. Vì vậy, thời gian đầu phương pháp này ít được ứng dụng rộng rãi. Trong số rất nhiều thuốc thử vô cơ, trong phân tích thể tích thường dùng hai phương pháp chuẩn độ tạo phức sau:

- Phương pháp bạc: Dựa trên phản ứng tạo phức giữa Ag^+ và CN^-



- Phương pháp thủy ngân (II): Dựa trên phản ứng tạo phức giữa Hg^{2+} với các ion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Thí dụ:

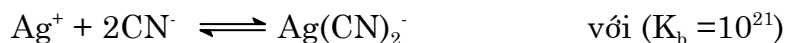


Nhưng từ những năm 40 của thế kỷ 20 trở lại đây, sau khi nhà hóa học G.Schwarzenbach phát hiện ra các chất gọi là complexon có khả năng tạo phức bền vững với nhiều ion kim loại thì phương pháp này đã được phát triển nhanh và rộng với một tên gọi riêng là phương pháp chuẩn độ bằng complexon.

2.2.2. Chuẩn độ tạo phức bằng thuốc thử vô cơ

a. Phương pháp bạc

Trong phương pháp này người ta chuẩn độ dung dịch cyanid (CN⁻) bằng dung dịch chuẩn bạc nitrat dựa trên cơ sở phản ứng tạo phức:



Lưu ý: $E_{\text{Ag}^+} = M_{\text{Ag}^+}$, $E_{\text{CN}^-} = 2M_{\text{CN}^-}$

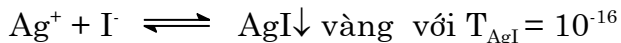
Chọn chỉ thị: Có thể dùng một trong hai phương pháp sau:

- *Phương pháp Liebig* (dùng chỉ thị là chính thuốc thử): Nhận ra điểm tương đương khi có dư một giọt dung dịch AgNO₃ sẽ cho kết tủa Ag[Ag(CN)₂] xuất hiện.



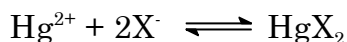
Lưu ý: Khi chuẩn độ đến gần điểm tương đương nên định lượng rất từ từ vì nếu làm nhanh có thể làm cho tủa xuất hiện sớm gây sai số do tốc độ hòa tan của tủa này rất chậm.

- *Phương pháp Deniges*: Thêm vào dung dịch định lượng amoniac và KI làm chỉ thị, khi đó đến điểm tương đương không có tủa Ag[Ag(CN)₂], mà có tủa AgI màu vàng xuất hiện.



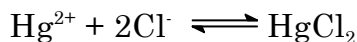
b. Phương pháp thủy ngân (II)

Một số muối hòa tan của Hg(II) (như CN⁻, SCN⁻, Cl⁻...) là những phức chất, do đó có thể dùng Hg²⁺ để định lượng các anion này, theo phương trình tổng quát:



Dung dịch chuẩn thường dùng là Hg(NO₃)₂, Hg(ClO₄)₂, HgSO₄.

Thí dụ 1: Có thể định lượng Cl⁻ bằng Hg²⁺ theo phản ứng:

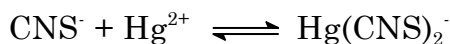


Nhận ra điểm tương đương bằng một trong hai chỉ thị sau:

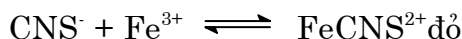
- Với chỉ thị là natri nitroprusiat: cho tủa trắng với Hg²⁺
- Với chỉ thị là diphenylcarbazon: cho kết tủa màu xanh với Hg²⁺

Chú ý: Nếu hàm lượng Cl⁻ nhỏ, phải thêm vào dung dịch định lượng một ít cồn để giảm độ phân ly của HgCl₂.

Thí dụ 2: Có thể định lượng những muối Hg²⁺ bằng dung dịch chuẩn KSCN với chỉ thị là Fe³⁺.



Nhận ra điểm tương đương khi dư CNS^- sẽ có màu đỏ xuất hiện.



Ưu điểm của phương pháp định lượng bằng Hg^{2+} :

- Có thể định lượng thẳng trong môi trường acid.
- Nhiều ion gây trở ngại cho phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp kết tủa (phương pháp Mohr và Fehner) không có ảnh hưởng gì khi định lượng bằng Hg^{2+} .
- Hợp chất thủy ngân rẻ hơn hợp chất bạc tương ứng.

Tuy nhiên phải luôn nhớ rằng muối thủy ngân rất độc, do đó khi định lượng phải hết sức cẩn thận.

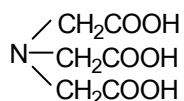
2.2.3. Chuẩn độ bằng complexon

Phương pháp định lượng bằng complexon là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng tạo hợp chất nội phức của nhiều ion kim loại với một số thuốc thử hữu cơ gọi chung là complexon.

a. Sơ lược về các complexon

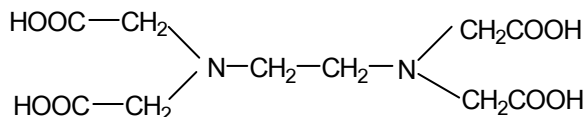
Các complexon là các acid amin polycarboxylic và các dẫn chất của chúng được Schwarzenbach nghiên cứu kỹ (1940-1945).

- **Complexon I** (chelaton I, Trilon A) đó là acid nitril triacetic (NTA):



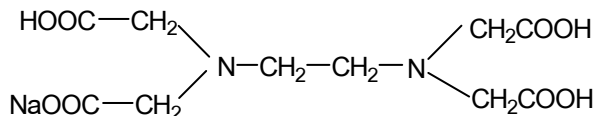
Viết tắt là H_3Y

- **Complexon II** (chelaton II, trilon B) là acid ethylen diamin tetra acetic (EDTA):



Viết tắt là H_4Y

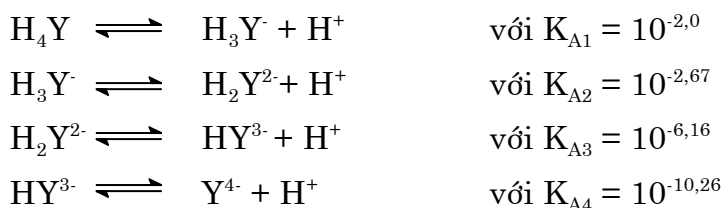
- **Complexon III** (chelaton, trilon B) là muối dinatri của EDTA



Viết tắt là $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

b. Sự tạo phức của EDTA với các ion kim loại

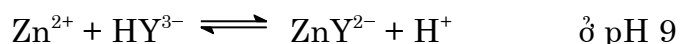
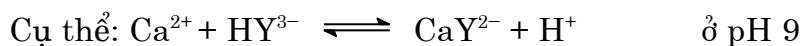
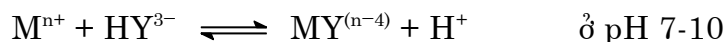
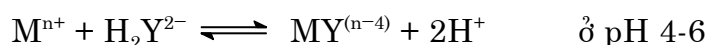
EDTA là một acid đa chức (4 nấc):



EDTA ít tan trong nước, vì vậy thường dùng dưới dạng muối $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Trong phân tích, EDTA và $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ngoài sự khác nhau về độ tan và khối lượng mol, còn lại các tính chất hóa học nhất là tính tạo phức không có sự phân biệt nào cả, cho nên thường vẫn quen gọi chung là EDTA.

EDTA có khả năng tạo phức với hầu hết các ion kim loại (trừ các kim loại kiềm) và tùy theo pH của dung dịch có thể biểu diễn bằng các phương trình khác nhau (do EDTA tồn tại trong dung dịch dưới dạng H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} phụ thuộc vào pH). Nhưng dù phương trình phản ứng khác nhau xong có điểm chung là tỷ lệ về mol giữa EDTA và ion kim loại luôn là 1:1 và giải phóng ra toàn bộ H^+ có trong thành phần tồn tại của EDTA.

Thí dụ phản ứng tổng quát của ion kim loại M^{n+} với EDTA như sau:



Do đó, ta có: $E_{\text{EDTA}} = M_{\text{EDTA}}$

$$E_{\text{M}^{n+}} = M_{\text{M}^{n+}}$$

Nói chung phản ứng tạo phức càng thuận lợi trong môi trường càng kiềm, nhưng cũng có khi phải duy trì ở môi trường acid (như Fe^{3+} , Bi^{3+} ...) để tránh hiện tượng thủy phân, các ion trở ngại. Tùy theo độ bền của phức mà mỗi ion kim loại tạo phức với EDTA ở một vùng pH tối ưu.

Mặt khác, để ngăn sự kết tủa hydroxyd kim loại ta phải điều chỉnh pH hoặc thêm các chất tạo phức phụ, trong sự có mặt của dung dịch đệm...

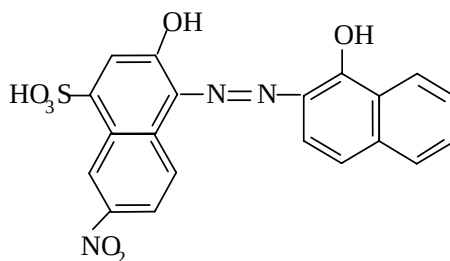
c. Chất chỉ thị dùng trong chuẩn độ complexon (các chỉ thị kim loại)

Để xác định điểm tương đương trong phương pháp chuẩn độ complexon người ta dùng một số loại chất chỉ thị khác nhau, trong đó phổ biến hơn cả là chất chỉ thị kim loại. Đó là những chất hữu cơ (có tính acid

hoặc base yếu), có khả năng tạo với ion kim loại phức có màu và trong những điều kiện xác định, màu của phức đó khác với màu của chỉ thị khi chưa tạo phức.

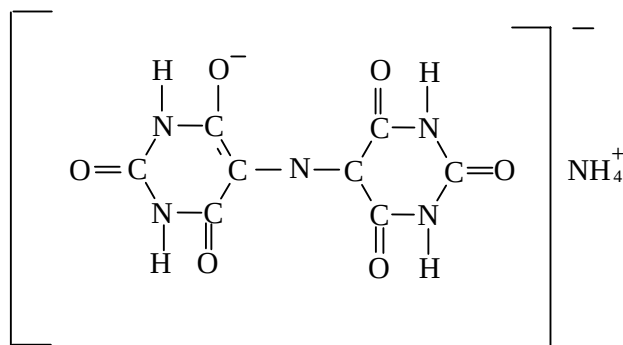
Các chất chỉ thị thường dùng:

- *Đen eriocrom T*: $C_{20}H_{13}O_7N_3S$.

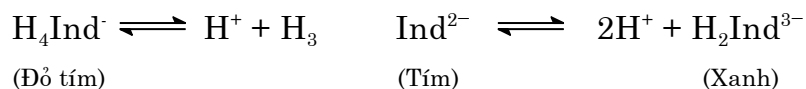


Là một acid ba nấc; nấc 1 khá mạnh (nhóm SO_3H), nấc 2 và 3 có hằng số phân ly tương ứng là $pK_2 = 6,3$ và $pK_3 = 11,5$. Ở pH 7-10 chỉ thị có màu xanh, phức chất với Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ... có màu đỏ.

- *Murexid*: $C_8H_8O_6N_6 \cdot H_2O$ (amoni purpurat)



Thường ký hiệu là H_4Ind^- . Sự phân ly như sau:



Ở pH = 11 murexid có màu tím (H_3Ind^{2-}), tạo phức với Ca^{2+} cho phức màu đỏ (CaH_2Ind^-).

Cả murexid và đen eriocrom T đều kém bền trong dung dịch nên thường không pha sẵn mà dùng ở dạng rắn (trộn lẫn với NaCl).

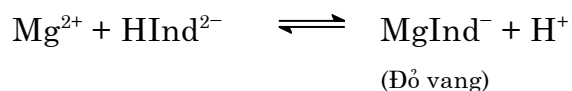
- Ngoài ra còn nhiều chất chỉ thị khác như : acid salicylic, tím pyrocatechin, da cam xylenol , calmagite...

d. Các kỹ thuật chuẩn độ bằng EDTA

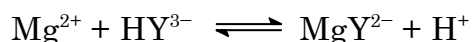
- Chuẩn độ các cation kim loại

- Phương pháp định lượng thẳng.

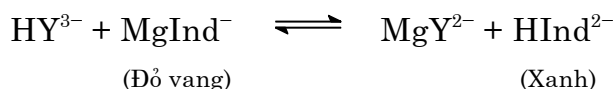
Thí dụ: Chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA với chỉ thị đen eriocrom T ở pH 10. Lúc đầu trong dung dịch có màu đỏ vang do phản ứng của Mg^{2+} với chỉ thị:



Khi nhỏ EDTA xuống, Mg^{2+} tự do sẽ phản ứng trước:



Lúc ấy màu của dung dịch vẫn không bị biến đổi. Gần điểm tương đương, ta có sự cạnh tranh tạo phức:

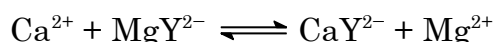


Kết thúc chuẩn độ khi màu chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn.

Ghi chú: Nếu tiến hành ngược lại, để Mg^{2+} ở trên buret, bình nón là EDTA và chỉ thị, khi đó sẽ kết thúc định lượng ở thời điểm màu chuyển từ xanh sang chớm đỏ vang. Thực tế có rất nhiều ion kim loại có thể định lượng thẳng bằng EDTA.

- Phương pháp thế.

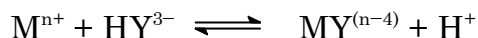
Thí dụ: Để định lượng Ca^{2+} , ta thêm MgY^{2-} vào dung dịch, vì phức Ca^{2+} với EDTA bền vững hơn của Mg^{2+} , cho nên sẽ có cạnh tranh tạo phức:



Định lượng Mg^{2+} bị đẩy ra bằng EDTA theo phương pháp trực tiếp ở trên. Từ đó tính ra lượng Ca^{2+} .

- Phương pháp thừa trừ

Người ta định lượng bằng cách cho EDTA dư chính xác vào dung dịch chứa ion cần xác định, khi đó có phản ứng:



Sau khi phản ứng xong, định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+} hay Zn^{2+} đã biết nồng độ. Từ đó tính ra lượng M^{n+} .

Phương pháp này có lợi trong các trường hợp:

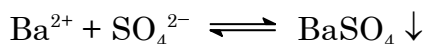
- Không chọn được chỉ thị kim loại thích hợp cho ion cần xác định. Chẳng hạn không thể chuẩn độ trực tiếp Co^{2+} , Al^{3+} bằng EDTA với chỉ

thị đen eriocrom T được vì chỉ thị này tạo với Co^{2+} , Al^{3+} các phức rất bền không bị EDTA phá vỡ.

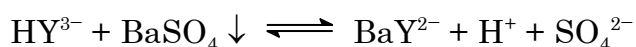
- Ion cần xác định nằm trong tủa (BaSO_4 , PbSO_4 ...) làm cho phản ứng với EDTA xảy ra chậm.

▪ *Chuẩn độ các anion:*

Phải chuẩn độ gián tiếp, bằng cách kết tủa anion với thuốc thử chứa cation thích hợp. Để định lượng SO_4^{2-} , ta kết tủa bằng ion Ba^{2+}



Sau đó hoặc định lượng cation còn lại trong nước lọc, nước rửa hoặc lọc rửa tủa rồi hòa tan tủa trong EDTA dư:



Định lượng EDTA dư bằng Mg^{2+} hay Zn^{2+} .

▪ *Chuẩn độ các chất hữu cơ*

Giống như định lượng các anion, thường dùng phương pháp gián tiếp: Cho chất hữu cơ tác dụng với ion kim loại tạo thành tủa rồi định lượng cation còn lại trong nước lọc, nước rửa. Có thể hòa tan tủa trong EDTA dư, định lượng EDTA dư còn lại trong nước lọc, nước rửa. Ví dụ định lượng theophyllin, kết tủa nó với Cu^{2+} , hòa tan tủa, xác định lượng đồng có trong tủa và suy ra hàm lượng theophyllin. Định lượng Aminopyrin, nicotinamid ta đem kết tủa chúng với HgCl_2 , xác định Hg^{2+} còn dư trong nước lọc suy ra lượng aminopyrin, nicotinamid.

2.2.4. Một số ứng dụng định lượng trong thực tế

a. Định lượng bằng các thuốc thử vô cơ

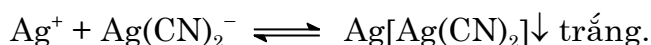
▪ *Định lượng KCN bằng AgNO_3*

Dựa trên phản ứng tạo phức:



Nhận ra điểm tương đương theo hai phương pháp:

- Phương pháp Liebig: Một giọt AgNO_3 thừa sẽ cho kết tủa trắng



- Phương pháp Deniges: Thực hiện định lượng trong môi trường NH_4OH với KI làm chỉ thị. Nhận ra điểm tương đương khi có kết tủa AgI màu vàng.

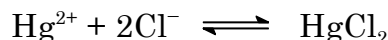
Lưu ý: Tính kết quả $E_{\text{KCN}} = 2M_{\text{KCN}}$

▪ *Pha và xác định nồng độ dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1N*

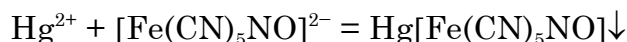
Thủy ngân (II) nitrat dễ hút ẩm, do đó không đạt tiêu chuẩn chất gốc.

Tính toán để pha nồng độ xấp xỉ 0,1N. Lưu ý $E_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{M}{2}$. Để pha 1 lít dung dịch 0,1N, ta cân khoảng 17g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, thêm 20 mL HNO_3 6 N, thêm nước cho đủ 1 lít (nhớ khuấy kỹ).

Xác định lại nồng độ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ bằng dung dịch NaCl 0,1N dựa trên phản ứng:



Dùng chỉ thị là natri nitroprusiat, khi thừa 1 giọt Hg^{2+} sẽ có kết tủa xuất hiện:



b. Định lượng bằng complexon

▪ *Pha dung dịch complexon III chuẩn*

– Nếu có complexon III tinh khiết: Chỉ cần cân chính xác một lượng complexon đem pha trong nước thành dung dịch với thể tích xác định. Ví dụ để pha 1 lít dung dịch complexon III 0,1M, cân chính xác 37,22 gam complexon III hòa tan trong nước cho đủ 1 lít. Nếu complexon III có bị hút ẩm thì đem sấy khô ở 150 °C trước khi cân pha.

– Nếu không có complexon III tinh khiết thì ta chỉ pha được dung dịch có nồng độ xấp xỉ. Sau đó xác định lại nồng độ (xem phần dưới).

▪ *Xác định nồng độ dung dịch complexon III*

– Pha dung dịch MgCl_2 0,1M: Cân 4,032 gam MgO hòa tan trong một ít nước HCl đặc, thêm nước lắc đều cho đủ 1 lít nước.

– Pha dung dịch ZnSO_4 0,1M: Cân 6,538 gam Zn kim loại tinh khiết, hòa tan trong một ít H_2SO_4 tinh khiết, rồi thêm nước cho đủ 1 lít.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon III

Bình nón: V mL Mg^{2+} có nồng độ đã biết

5 mL dung dịch đệm amoniac

0,1g chỉ thị Đen ericrom T (đã trộn với NaCl)

20 mL nước cất

Nhỏ complexon xuống cho đến khi màu chuyển từ đỏ sang xanh hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

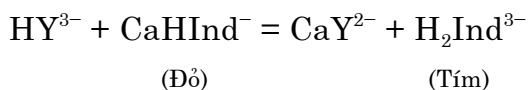
Ghi chú: Chỉ thị đen eriocrom T được dùng dưới dạng rắn bao gồm: 1 phần chỉ thị + 200 phần NaCl tinh khiết đem trộn nghiền nhỏ cho đều.

Cách pha dung dịch đậm amoniac như sau: 54 g NH_4Cl tinh khiết + 350 mL NH_4OH đặc + nước cho đủ 1 lít.

▪ *Định lượng Ca^{2+}*

– Bằng complexon III trong môi trường kiềm với chỉ thị murexid:

Murexid trong môi trường kiềm có màu tím ($\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$), kết hợp với Ca^{2+} tạo thành phức có màu đỏ (CaHInd^-). Khi thêm complexon vào, ở gần điểm tương đương có phản ứng cạnh tranh tạo phức:



Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Dung dịch complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V mL Ca^{2+} cần định lượng

1 mL KOH 2N

0,2g chỉ thị Murexit (đã trộn với NaCl)

Chuẩn độ tới khi màu chuyển từ đỏ sang tím hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

▪ *Xác định độ cứng của nước*

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối calci và magnesi tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị là đen eriocrom T.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocrom T vào, chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi nhỏ EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+} , giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V mL nước cần xác định

2 mL dung dịch đậm amoniac

0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn NaCl)

Chuẩn độ đến khi màu đỏ chuyển xanh hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

- *Ghi chú:* Độ cứng toàn phần thường được tính như sau:
 - + Độ cứng Đức: Ứng với 1 gam CaO trong 100 lit nước (nước 4 °: rất mềm; nước 4 - 8°: mềm; nước 8 - 16°: nước vừa; nước 16 - 24 °: nước cứng).
 - + Độ cứng Pháp: Ứng với 1 gam CaCO_3 trong 100 lit.

▪ *Định lượng Fe^{3+}*

Trong môi trường acid (pH 2- 3) EDTA tác dụng với Fe^{3+} tạo thành một phức chất màu vàng nhạt FeY^- . Nếu dùng chỉ thị là acid salicylic hay acid sulfosalicylic ở pH đó nó tác dụng với Fe^{3+} tạo thành phức có màu hồng. Tại điểm tương đương màu hồng biến mất và dung dịch có màu vàng nhạt.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V mL Fe^{3+} cần định lượng

5 mL dung dịch đệm acetat (pH 2-3)

3 giọt chỉ thị

Vài tinh thể natri persulfat

Chuẩn độ tới khi chuyển màu từ hồng sang vàng nhạt. Ghi thể tích dung dịch complexon đã dùng. Tính kết quả.

▪ *Định lượng Ba^{2+}* (theo phương pháp chuẩn độ ngược)

Cho Ba^{2+} cần định lượng, tác dụng với một lượng dư chính xác EDTA. Định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+} .

Kỹ thuật tiến hành:

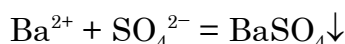
Buret: dung dịch Mg^{2+} đã biết nồng độ

Bình nón: 10,00 mL dung dịch Ba^{2+} cần định lượng + chính xác 20,00 mL complexon đã biết nồng độ, lắc đều. Thêm 5 mL dung dịch đệm amoniac, 0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn với NaCl).

Chuẩn độ tới khi màu chuyển từ xanh sang chớm hồng. Ghi thể tích Mg^{2+} đã dùng. Tính kết quả.

▪ *Định lượng SO_4^{2-}* (phương pháp gián tiếp)

Cho BaCl_2 dư để kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-} :



Định lượng Ba^{2+} còn lại bằng complexon III. Để quan sát dễ dàng sự chuyển màu của chỉ thị, thêm vào dung dịch một lượng Mg^{2+} nhất định và quá trình định lượng tiến hành hoàn toàn tương tự như định lượng độ cứng toàn phần của nước.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V mL dung dịch SO_4^{2-} cần định lượng, thêm 1 mL HCl 2N, thêm 20,00 mL dung dịch BaCl_2 đã biết nồng độ (dư chính xác), đun sôi 5 phút. Để nguội, lọc tủa qua giấy lọc bằng xanh, rửa tủa nhiều lần (cho hết Ba^{2+}). Tập trung nước lọc, nước rửa vào bình nón khác, thêm 5,00 mL dung dịch Mg^{2+} có nồng độ đã biết, 5 mL dung dịch đậm amoniac, 0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn NaCl).

Chuẩn độ đến khi màu chuyển từ đỏ sang xanh hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

BÀI TẬP (BÀI 6)

- 6.1.** Thế nào là tích số tan. ý nghĩa của nó.
- 6.2.** Thế nào là độ tan. Ý nghĩa.
- 6.3.** Trình bày nguyên tắc chung của phương pháp kết tủa.
- 6.4.** Nguyên tắc, điều kiện, cách tiến hành của phương pháp định lượng bằng bạc:
 - Theo phương pháp Mohr
 - Theo phương pháp Fonha
 - Theo phương pháp Faian.
- 6.5.** Hãy so sánh độ tan trong nước của tủa AgCl (có $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$) với tủa Ag_2CrO_4 (có $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}$).
- 6.6.** Dung dịch HCl có pH = 4. Nếu thêm 1 mL dung dịch AgNO_3 10^{-1}M vào 1 lít dung dịch HCl trên có hỏi có tủa AgCl xuất hiện không? Cho $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$.
- 6.7.** Lấy 20,00 mL dung dịch KI đem định lượng hết 18,75 mL dung dịch AgNO_3 theo phương pháp Faian. Mặt khác khi định lượng 10,00 mL dung dịch NaCl 0,05 N hết 9,75 mL AgNO_3 trên theo phương pháp Mohr. Tính nồng độ g/L của dung dịch KI đem định lượng.
- 6.8.** Hòa tan 0,1535 g hỗn hợp gồm (KCl + KBr) vào nước và đem định lượng toàn bộ hết 15,12 mL dung dịch AgNO_3 0,1002 N với chỉ thị K_2CrO_4 . Giải thích cách định lượng và tính % từng chất trong hỗn hợp.

- 6.9.** Lấy 25,00 mL HCl cần định lượng cho phản ứng với 50,00 mL AgNO_3 0,02018 N. Lọc, rửa kết tủa. Định lượng toàn bộ nước lọc và nước rửa hết 15,17 mL KCNS 0,05012 N với chỉ thị Fe^{3+} . Giải thích cách định lượng, tính pH của dung dịch HCl đem định lượng.
- 6.10.** Định nghĩa phức chất, cách gọi tên phức chất.
- 6.11.** Phân biệt phức chất với muối thường, muối kép, ion phức tạp.
- 6.12.** Hằng số bền của phức và ý nghĩa.
- 6.13.** Nguyên tắc chung của chuẩn độ tạo phức.
- 6.14.** Thế nào là chỉ thị màu kim loại? Điều kiện áp dụng trong chuẩn độ bằng complexon.
- 6.15.** Hãy nêu các kỹ thuật chuẩn độ bằng complexon.
- 6.16.** Trình bày cách xác định độ cứng của nước bằng phương pháp complexon.
- 6.17.** Chuẩn độ 50,00 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (có mặt của dung dịch đệm amoniac) với chỉ thị Đen eriocrom T hết 32,05 mL dung dịch Mg^{2+} 0,045 M. Viết phương trình phản ứng định lượng và tính nồng độ M của dung dịch complexon III trên.
- 6.18.** Chuẩn độ 100,0 mL nước (có mặt hệ đệm amoniac) với chỉ thị Đen eriocrom T hết 8,50 mL complexon III 0,01 M. Hãy giải thích cách định lượng và tính độ cứng theo độ Đức của nước đem định lượng.
- 6.19.** Lấy 10,00 mL dung dịch Ba^{2+} cần định lượng, thêm 20,00 mL dung dịch complexon III 0,1 M, định lượng complexon dư hết 7,50 mL dung dịch MgCl_2 0,1 M. Tính nồng độ N của dung dịch Ba^{2+} .
- 6.20.** Lấy 10,00 mL dung dịch SO_4^{2-} cần định lượng, làm kết tủa bằng 20,00 mL dung dịch BaCl_2 0,1 N. Đun sôi, lọc và rửa kết tủa. Tập trung nước lọc và nước rửa, thêm 5,00 mL dung dịch MgCl_2 0,12 M và đem định lượng bằng complexon 0,103 M hết 14,50 mL. Tính nồng độ g/L của dung dịch SO_4^{2-} đem định lượng.

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHỬ

MỤC TIÊU

1. Trình bày được khái niệm về chất oxy hoá, chất khử, cặp oxy hóa khử liên hợp, phản ứng oxy hóa khử và cách cân bằng.
2. Trình bày được nguyên tắc, điều kiện ứng dụng, tính được kết quả của các phương pháp định lượng bằng permanganat, iod, bromat và nitrit.

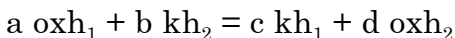
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Định nghĩa

- Chất oxy hóa là chất có khả năng nhận electron (điện tử).
- Chất khử là chất có khả năng cho điện tử.
- Cặp oxy hóa khử liên hợp: một chất oxy hóa sau khi nhận điện tử để trở thành chất khử và gọi là chất khử liên hợp với nó. Tổ hợp của hai dạng oxy hóa và khử liên hợp tạo thành cặp oxy hóa khử liên hợp (oxh/kh) và được biểu diễn qua cân bằng sau:

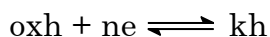


- Phản ứng oxy hóa khử là phản ứng trao đổi điện tử giữa các chất oxy hóa và chất khử: chất khử nhường điện tử và bị oxy hóa thành dạng oxy hóa liên hợp, chất oxy hóa thu điện tử và bị khử thành dạng khử liên hợp.



1.2. Cường độ của chất oxy hóa và chất khử

- Một chất càng dễ nhận điện tử thì có tính oxy hóa càng mạnh, một chất càng dễ nhường điện tử thì tính khử càng cao. Trong một cặp oxy hóa khử liên hợp, nếu dạng oxy hóa càng mạnh thì dạng khử liên hợp của nó có tính khử càng nhỏ và ngược lại.
- Để đặc trưng cho cường độ của một cặp oxy hóa khử liên hợp người ta dùng đại lượng gọi là thế oxy hóa khử (hoặc thế oxy hoá) được xác định bằng phương trình Nec (Nernst). Đối với hệ đơn giản:



$$E_{\text{oxh/kh}} = E^0 - \frac{R.T}{nF} \ln \frac{[\text{kh}]}{[\text{oxh}]}$$

Trong đó: E: là thế oxy hóa khử của cặp oxh/kh (von)

R: là hằng số khí (8,314J.mol⁻¹.K⁻¹)

T: nhiệt độ tuyệt đối

F: là điện tích Faraday (96 500C)

E°: là thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của cặp

Ở 25°C chuyển sang dạng logarit thập phân có:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{kh}]}{[\text{oxh}]}$$

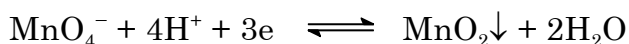
Đối với hệ tổng quát: a oxh + bB +...+ ne ⇌ c kh + dC +...

$$\text{Có} \quad E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{kh}]^c \cdot [\text{C}]^d}{[\text{oxh}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

* *Chú ý:* Đối với các cặp, trong đó có dạng là chất kết tủa (ít tan), chất khí (khi giữ áp suất không đổi) hoặc H₂O vì nồng độ coi như không đổi do đó không viết vào phương trình Nec.

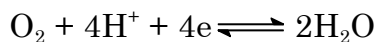
Thí dụ:

– Với cặp MnO₄⁻/MnO₂:



$$\text{Thì } E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E^0 - \frac{0,059}{3} \cdot \lg \frac{1}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^4}$$

– Với cặp O₂/2O²⁻:



$$\text{Thì } E_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}} = E^0 - \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = E^0 - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

1.3. Cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử

Có nhiều cách cân bằng phản ứng oxy hóa khử, trong tài liệu này chúng tôi trình bày cách cân bằng sau:

- Trước hết, để cân bằng được phương trình phản ứng oxy hóa khử cần phải biết được các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng dựa trên cơ sở xét chiều hướng của phản ứng.

Chiều hướng của phản ứng được xác định như sau: Trong các điều kiện như nhau nếu cặp oxy hóa khử nào có điện thế lớn sẽ oxy hóa được cặp oxy hóa khử kia nghĩa là phản ứng xảy ra giữa chất oxy hóa của cặp có điện thế lớn với chất khử của cặp có điện thế nhỏ. (Thông thường có thể dựa vào thế oxy hóa khử tiêu chuẩn E° để dự đoán chiều phản ứng).

– Các bước cân bằng phương trình: 4 bước:

- + Bước 1: Viết các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành với dạng thực của nó vào 2 vế của phương trình.

Thí dụ: Phản ứng giữa $K_2Cr_2O_7$ và $FeSO_4$ thực chất là phản ứng giữa ion $Cr_2O_7^{2-}$ (vai trò oxy hóa) với ion Fe^{2+} (chất khử) tạo ra Cr^{3+} (dạng khử liên hợp của $Cr_2O_7^{2-}$) và Fe^{3+} (dạng oxy hóa liên hợp của Fe^{2+}).

Ta viết: $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$

- + Bước 2: Cân bằng hoàn chỉnh cho từng cặp oxy hóa khử nghĩa là cân bằng về trao đổi điện tử, cân bằng về điện tích (tổng điện tích dương bằng tổng điện tích âm), cân bằng về số nguyên tử.

Với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} có: $Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$

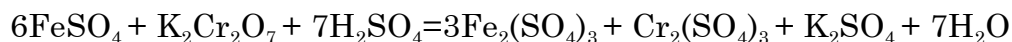
Với cặp $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ có: $Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Cần lưu ý số điện tử trao đổi là ứng với cả ion phức tạp. Khi cân bằng các điện tích dương thiếu có thể lấy H^+ , các điện tích âm thiếu có thể lấy OH^- và H_2O được thêm tùy ý vì nó luôn có sẵn trong dung dịch.

- + Bước 3: Viết phương trình ion bằng cách tìm bội số chung nhỏ nhất rồi nhân hệ số thích hợp với từng vế của các cặp, sau đó cộng với nhau:

$$\begin{array}{rcl} 6 \times & \left| & Fe^{2+} - e = Fe^{3+} \\ 1 \times & \left| & Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O \right. \\ \hline 6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ & = & 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

- + Bước 4: Viết phương trình phân tử bằng cách thêm các ion tham gia phản ứng còn thiếu vào 2 vế của phương trình:



2. ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHỬ

(Chuẩn độ oxy hóa khử)

2.1. Nguyên tắc

- Phương pháp định lượng oxy hóa khử là phương pháp phân tích định lượng dựa trên phản ứng chuẩn độ là phản ứng trao đổi electron giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxy hóa (hoặc khử) với dung dịch cần phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxy hóa).

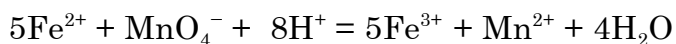
- Nếu dùng dung dịch chuẩn là chất oxy hóa ta có thể định lượng các chất khử như $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Fe^{2+} , I^- ... Nếu dùng dung dịch chuẩn là chất khử có thể định lượng các chất oxy hóa như I_2 , KMnO_4 , KBrO_3 ... Có những chất không có tính oxy hóa hoặc khử nhưng có khả năng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hóa hay chất khử (thường thành chất kết tủa hoặc phức chất) cũng có thể định lượng bằng phương pháp oxy hóa theo cách gián tiếp.
- Yêu cầu tối thiểu cho một phản ứng dùng trong chuẩn độ oxy hóa khử phải là:
 - + Phản ứng phải đủ nhạy và xảy ra theo chiều cần thiết
 - + Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn và có tính chọn lọc cao
 - + Phản ứng phải xảy ra đủ nhanh
 - + Tìm được cách nhận ra điểm tương đương
- Thường các phản ứng oxy hóa khử là một quá trình phức tạp, xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian, nên tốc độ phản ứng nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu định lượng, khi đó để làm tăng tốc độ phản ứng có thể thực hiện một số biện pháp.
 - + Tăng nhiệt độ vì đa số phản ứng khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng theo.
 - + Tăng nồng độ cũng làm tăng tốc độ phản ứng, có thể tăng nồng độ bằng kỹ thuật chuẩn độ ngược (thừa trừ).
 - + Dùng chất xúc tác để làm tăng tốc độ các phản ứng qua các giai đoạn trung gian.

2.2. Chất chỉ thị trong phương pháp định lượng oxy hóa khử

Cơ chế chuyển màu của các chỉ thị được chia làm 4 loại, trong đó 2 loại chính hay sử dụng là:

- *Loại chất chỉ thị là chính thuốc thử*

Thí dụ: Khi định lượng Fe^{2+} bằng MnO_4^- theo phản ứng:



Nếu để MnO_4^- ở trên buret, lúc đầu cho MnO_4^- vào dung dịch định lượng ta thấy màu MnO_4^- bị mất do tham gia phản ứng định lượng. Nhưng khi quá tương đương, chỉ cần dư một lượng rất nhỏ KMnO_4 ta thấy có màu hồng của MnO_4^- . Như vậy MnO_4^- vừa là dung dịch chuẩn (thuốc thử) vừa đóng vai trò chất chỉ thị.

Thực tế chỉ thị loại này nhiều và cho kết quả khá tốt.

- *Chất chỉ thị tạo với chất oxy hóa hoặc khử trong phản ứng chuẩn độ một màu đặc trưng.*

Thí dụ trong phương pháp iot dùng chỉ thị hồ tinh bột: khi dư I_2 sẽ tạo với hồ tinh bột một màu xanh thẫm.

2.3. Phân loại các phương pháp oxy hóa khử

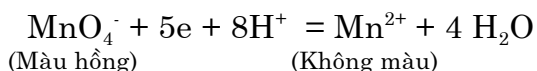
Trong phương pháp chuẩn độ acid-base, thường ta có thể thay acid (hay base) mạnh này để định lượng một base (hay acid) khác. Nhưng trong chuẩn độ oxy hóa khử, vì điện thế oxy hóa khử của các cặp rất khác nhau, mỗi cặp khi phản ứng lại đòi hỏi các điều kiện nhất định. Do vậy, không thể thay thế tùy tiện chất oxy hóa (hoặc chất khử) này bằng một chất oxy hóa (hoặc khử) khác tương đương về mặt điện thế oxy hóa khử. Muốn thay thế phải xem xét tính toán tới tất cả các yếu tố, nếu thấy đáp ứng đủ điều kiện của phản ứng mới được phép thực hiện.

Việc phân loại các phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử thường dựa trên các chất oxy hóa dùng trong phản ứng chuẩn độ và gọi tên theo các chất oxy hóa đó. Thông dụng có các phương pháp sau: Phương pháp permanganat, phương pháp iot, phương pháp bromat, phương pháp brom, phương pháp đo đồng, phương pháp dicromat, phương pháp nitrit.

2.3.1. Phương pháp định lượng bằng permanganat

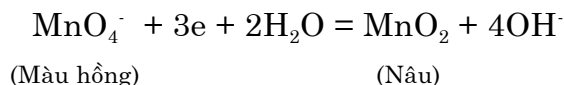
Là phương pháp định lượng dựa vào khả năng oxy hóa của permanganat ở cả trong môi trường acid, trung tính, kiềm.

Trong môi trường acid mạnh, MnO_4^- bị khử đến Mn^{2+} :



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^0 = 1,51V$

- Trong môi trường trung tính, kiềm, MnO_4^- bị khử đến MnO_2



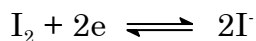
Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^0 = 0,59V$

Thế oxy hóa khử của cặp MnO_4^- / Mn^{2+} (trong môi trường acid) lớn hơn thế oxy hóa khử của cặp MnO_4^- / MnO_2 (trong môi trường trung tính, kiềm) rất nhiều. Mặt khác, sản phẩm oxy hóa trong môi trường acid là Mn^{2+} không màu, trong môi trường trung tính, kiềm là kết tủa MnO_2 có màu nâu. Vì vậy việc xác định điểm tương đương trong môi trường acid dễ hơn nhiều. Do đó trong thực tế hay định lượng các chất khử bằng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường acid, với chỉ thị là chính dung dịch chuẩn $KMnO_4$: khi còn MnO_4^- dung dịch có màu hồng, khi hết MnO_4^- dung dịch không màu.

2.3.2. Phương pháp định lượng bằng iod

a. Đặc điểm chung của phương pháp:

Cơ sở của phương pháp định lượng bằng iod là dựa trên quá trình oxy hóa khử của cặp $I_2/2I^-$:



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^0 = 0,54 \text{ V}$ (ở vào khoảng giữa của bảng thế oxy hóa khử tiêu chuẩn)

- Những chất có $E^0 < 0,54 \text{ V}$ có khả năng bị oxy hóa bởi I_2 tự do.
- Những chất oxy hóa có $E^0 > 0,54 \text{ V}$ có khả năng bị khử bởi iod.

Do vậy, có thể định lượng bằng phương pháp iod để xác định các chất khử, chất oxy hóa và cả acid.

▪ Xác định chất khử:

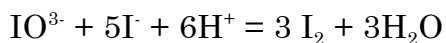
Có thể xác định trực tiếp các chất khử bằng cách cho tác dụng với I_2 . Nhận ra điểm tương đương dựa trên sự đổi màu của dung dịch: khi không có I_2 dung dịch không màu, khi có I_2 dung dịch có màu vàng nhạt. (Thường dùng chỉ thị là hồ tinh bột: khi có iod dư sẽ tạo với hồ tinh bột một chất có màu xanh lam).

▪ Xác định chất oxy hóa:

Thường dùng phương pháp thế: Cho thừa KI vào chất oxy hóa cần định lượng ở môi trường acid thì phản ứng sẽ giải phóng một lượng tương đương I_2 . Lượng I_2 này được định lượng bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ, từ đó tính được chất oxy hóa cần xác định.

▪ Xác định các acid:

Khi ấy dựa trên phản ứng:



Phản ứng tiêu thụ H^+ và giải phóng một lượng tương đương I_2 . Định lượng I_2 này bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ cũng có thể suy ra lượng acid tương ứng.

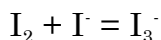
b. Điều kiện tiến hành định lượng bằng iod:

- Phương pháp iod thường được tiến hành ở điều kiện thường, nhiệt độ thấp, vì khi nhiệt độ tăng, I_2 có thể bị thăng hoa và độ nhạy của chỉ thị hồ tinh bột giảm.
- Khi định lượng trực tiếp với I_2 không nên thực hiện trong môi trường kiềm mạnh và các muối carbonat kim loại kiềm, bởi vì có phản ứng sau xảy ra:

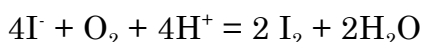


Vì vậy thường chỉ định lượng trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu bằng cách cho thêm vào dung dịch cần định lượng một ít NaHCO_3 (không nên cho NH_4OH vì có thể tạo thành I_3N là chất dễ gây nổ).

- Khi chuẩn độ I_2 bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cần phải cho hồ tinh bột vào lúc gần kết thúc định lượng (tức là khi đó còn ít iod trong dung dịch, dung dịch có màu vàng nhạt). Nếu làm ngược lại, tinh bột sẽ hấp phụ một phần I_2 và nhả I_2 rất chậm. Mặt khác, tinh bột còn có thể khử được một vài chất oxy hóa mạnh. Do đó định lượng sẽ có sai số lớn.
- Khi định lượng các chất oxy hóa bằng phương pháp iod, cần phải cho thừa KI để phản ứng giữa KI và chất oxy hóa xảy ra hoàn toàn và khi I_2 giải phóng sẽ dễ dàng hòa tan vào dung dịch nước do phản ứng tạo phức kém bền I_3^- :



- Hỗn hợp định lượng cần hạn chế ánh sáng chiếu vào vì ánh sáng làm tăng vận tốc của phản ứng oxy hóa I^- thành I_2 bởi oxy không khí:



2.3.3. Phương pháp định lượng bằng bromat

Dựa trên khả năng oxy hóa của BrO_3^- trong môi trường acid:



Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^\circ = 1,45\text{ V}$

Phương pháp này thường được áp dụng để định lượng các chất khử như As^{3+} , Sb^{3+} , hydrazin trong môi trường acid.

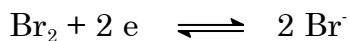
Điểm tương đương được xác định dựa vào phản ứng sau: BrO_3^- dư sẽ phản ứng với Br^- có trong dung dịch giải phóng ra Br_2 tự do có màu vàng nhạt:



Cũng có thể dùng chỉ thị màu loại hợp chất azo như đỏ methyl hoặc da cam methyl cho vào bình định lượng, đến điểm tương đương Br_2 sẽ oxy hóa chỉ thị làm cho chỉ thị bị phân huỷ chuyển từ màu đỏ sang vàng (sự chuyển màu này là không thuận nghịch vì chỉ thị bị phân huỷ do đó khi định lượng cần phải cẩn thận không nhỏ quá thừa BrO_3^-). Cũng có thể dùng chỉ thị là những acid indigo sunfonic.

2.3.4. Phương pháp định lượng bằng brom

Dựa trên khả năng oxy hóa của Br_2 :



Với thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^\circ = 1,70 \text{ V}$

Để thu được dung dịch Br_2 có nồng độ xác định, ta cho một lượng dư KBr phản ứng với một lượng xác định KBrO_3 chuẩn trong môi trường acid theo phương trình phản ứng:

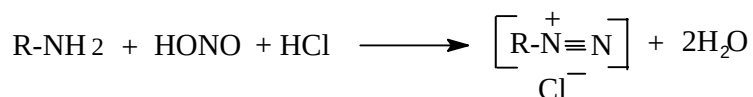


Sau đó cho Br_2 (dư chính xác) phản ứng với chất cần định lượng. Lượng Br_2 dư được xác định bằng phương pháp iod (thêm KI và định lượng I_2 giải phóng ra bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Phương pháp brom thường dùng để định lượng các hợp chất hữu cơ vì các chất hữu cơ khi tác dụng với nhiều chất oxy hóa khác thường kèm theo các phản ứng phụ phức tạp không dùng định lượng được. Nhưng khi phản ứng với Br_2 lại rất phù hợp theo đúng phương trình phản ứng, do đó có thể dùng để định lượng tốt. Trong ngành Dược, phương pháp brom được dùng để định lượng các phenol, cresol, benzonaphtol, resorcin, anilin, acid salicylic, các sulfamid, acid aminobenzoic...

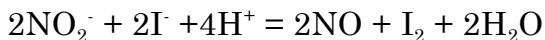
2.3.5. Phương pháp nitrit

Trong môi trường acid, nitrit phản ứng với các chế phẩm của nhóm amin thơm (sulfamid, novocain...) tạo thành hợp chất diazoni:



Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng này, có thể dùng chỉ thị theo hai cách:

- *Chỉ thị ngoại:* Khi thừa nitrit, nitrit sẽ làm xanh giấy tẩm hồ tinh bột có iodid, do nitrit oxy hóa iodid, giải phóng I_2 theo phương trình:



- *Chỉ thị nội:* Cho thêm một chất chỉ thị ví dụ như tropeolin OO vào bình định lượng, khi thừa nitrit, nitrit sẽ phản ứng với chỉ thị tạo thành dẫn chất nitroso có màu vàng nhạt.

Phương pháp định lượng nitrit thường tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp (khoảng 10°C) do đó hay ngâm bình định lượng trong nước đá.

2.4. Một số ứng dụng định lượng

Phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử là một trong những phương pháp được ứng dụng khá nhiều trong thực tế. Một số chất oxy hóa, khử hay dùng để pha chế dung dịch chuẩn được nêu trong hai bảng 6.1 và 6.2.

Bảng 6.1. Một số chất oxy hóa thường dùng

Chất oxy hóa	E° (V)	Chất gốc
KMnO ₄	1,51	Na ₂ C ₂ O ₄ , As ₂ O ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O
KBrO ₃	1,44	KBrO ₃
Ce ⁺⁴	1,44	Na ₂ C ₂ O ₄ , As ₂ O ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O
K ₂ Cr ₂ O ₇	1,33	K ₂ Cr ₂ O ₇
KIO ₃	1,24	KIO ₃
I ₂	0,54	As ₂ O ₃
NaNO ₂	0,99	Acid sulfanilic

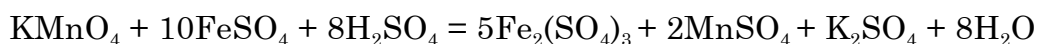
Bảng 6.2. Một số chất khử thường dùng

Chất khử	Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn E° (V)	Chất gốc
Muối Mohr	0,77	K ₂ Cr ₂ O ₇
As ₂ O ₃	0,57	As ₂ O ₃
Na ₂ S ₂ O ₃	0,09	KIO ₃ , I ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇
Titan (III)	0,10	K ₂ Cr ₂ O ₇

Dưới đây trình bày một số ứng dụng cụ thể:

2.4.1. Định lượng FeSO₄ hay muối Mohr (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O

Dựa trên phản ứng chuẩn độ bằng dung dịch KMnO₄:



$$E_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = M = 278,01$$

$$E_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = M = 392,14$$

Kỹ thuật tiến hành:

- Buret: KMnO₄

- Bình nón: V mL dung dịch Fe²⁺ đem định lượng

50 mL nước cất

5 mL H₂SO₄ 50%

- Chuẩn độ tới khi dung dịch có màu hồng nhạt. Ghi thể tích KMnO₄ đã dùng. Từ đó tính ra kết quả.

2.4.2. Định lượng H₂O₂

– H₂O₂ vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử:

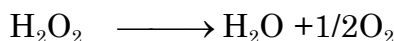
+ Là chất oxy hóa: $O_2^{2-} + 4H^+ + 2e = 2H_2O$

+ Là chất khử: $O_2^{2-} - 2e = O_2$

$$E_{H_2O_2} = \frac{M}{2} = 17,005$$

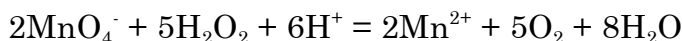
Đối với H_2O_2 ngoài các loại nồng độ vẫn được biểu thị thông thường, người ta còn dùng khái niệm nồng độ theo thể tích oxy, được tính bằng “số lít oxy do 1 lít dung dịch H_2O_2 tự phân hủy ra”. Cách tính như sau :

Từ phương trình phân hủy:



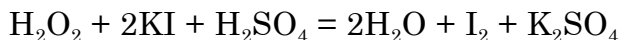
Ta thấy 1 mol H_2O_2 phân hủy cho ta 1/2 mol O_2 do đó 1 khối lượng mol đương lượng H_2O_2 phân hủy sẽ cho 1/4 mol oxy hay ứng với $22,4/4 = 5,6$ lít oxy $\Rightarrow$ nồng độ theo thể tích oxy = $N_{H_2O_2} \times 5,6$ lít oxy

- Khi H_2O_2 định lượng bằng $KMnO_4$ là dựa trên tính khử của nó theo phản ứng:

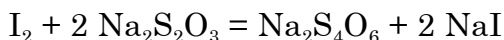


Cách định lượng giống như định lượng Fe^{2+} .

- Khi H_2O_2 định lượng bằng phương pháp iod là dựa trên tính oxy hóa của nó theo các phản ứng định lượng sau:



I_2 giải phóng ra:



Kỹ thuật tiến hành:

- Buret: Dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ

- Bình nón: V mL H_2O_2

5 mL H_2SO_4 50%

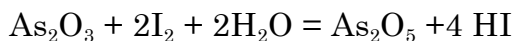
1 g KI

3 giọt amoni molybdat 30% (để kích thích phản ứng)

Nhỏ $Na_2S_2O_3$ đến khi có màu vàng nhạt, thêm hồ tinh bột, định lượng tiếp đến mất màu xanh thẫm. Ghi thể tích $Na_2S_2O_3$ đã dùng. Tính kết quả theo yêu cầu.

2.4.3. Định lượng As_2O_3

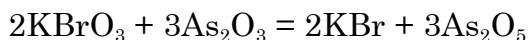
- Có thể định lượng As_2O_3 bằng dung dịch chuẩn I_2 theo phương trình phản ứng:



Phản ứng chuẩn độ được tiến hành trong môi trường có pH = 8 (bằng cách cho thêm NaHCO_3 vào dung dịch định lượng).

$$E_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{M}{4} = 49,46$$

- Có thể định lượng dung dịch này bằng phương pháp bromat dựa trên phản ứng oxy hóa của BrO_3^- với As_2O_3 trong môi trường acid:



Nhận ra điểm tương đương bằng chỉ thị đỏ methyl: Khi thừa 1 giọt KBrO_3 màu sẽ chuyển từ đỏ sang vàng (do chỉ thị bị Br_2 phân huỷ).

2.4.4. Định lượng dung dịch glucose đẳng trương 5%

Glucose được định lượng bằng phương pháp iod theo phương pháp chuẩn độ ngược (thừa trừ): Cho một lượng I_2 dư chính xác vào dung dịch glucose trong môi trường kiềm (dùng NaOH) để oxy hóa glucose có nhóm chức $-\text{CHO}$ thành acid gluconic theo phản ứng sau:



Sau khi hoàn thành phản ứng (2), ta acid hóa môi trường bằng H_2SO_4 để cân bằng (1) chuyển dịch về phía trái, định lượng I_2 dư bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã biết nồng độ. Từ đó tính ra kết quả, ví dụ tính % glucose như sau:

$$\% \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \frac{V_{\text{I}_2} \cdot N_{\text{I}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} \cdot E_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \frac{f}{10}$$

$$\text{Trong đó : } E_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{M}{2} = 90,08$$

f là hệ số pha loãng dung dịch glucose trước khi định lượng.

2.4.5. Pha dung dịch chuẩn KBrO_3

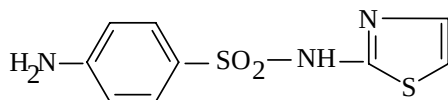
KBrO_3 dễ điều chế thành chất tinh khiết (thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc) bằng cách kết tinh lại trong nước rồi sấy khô ở 150–180 °C. Do đó từ KBrO_3 tinh khiết ta có thể tính toán để pha dung dịch có nồng độ theo yêu cầu.

$$\text{Lưu ý: } E_{\text{KBrO}_3} = \frac{M}{6} = 27,83$$

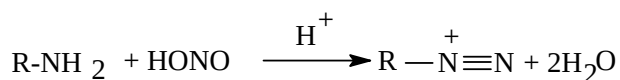
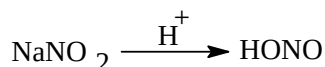
Khi không có KBrO_3 tinh khiết, có thể pha gần đúng sau đó xác định lại nồng độ bằng chất gốc khác (thí dụ As_2O_3).

2.4.6. Định lượng sulfathiazol

Sulfathiazol (hay 2-[p. aminophenylsulfamido]- thiazol) có công thức: $C_9H_9O_2S_2N_3 = 255,33$



Đây là một sulfamid thông dụng, có thể định lượng bằng dung dịch $NaNO_2$ trong môi trường acid ở nhiệt độ $10^\circ C$ với chỉ thị nội tropeolin 00. Phương trình phản ứng chuẩn độ:



với $E_{NaNO_2} = M = 69$

$E_{sulfathiazol} = M = 255,33$

Trong đó dung dịch chuẩn $NaNO_2$ thường pha gần đúng (do $NaNO_2$ không đạt tiêu chuẩn chất gốc) sau đó xác định lại nồng độ bằng chất gốc là acid sulfanilic ($E=M = 173,2$).

BÀI TẬP (BÀI 7)

- 7.1. Thế nào là chất oxy hóa ? Chất khử ? Cặp oxy hóa khử liên hợp ? Phản ứng oxy hóa khử.
- 7.2. Hãy nêu các bước cơ bản để cân bằng phương trình của phản ứng oxy hóa khử.
- 7.3. Nêu nguyên tắc chung của phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử.
- 7.4. Hãy cho biết 4 loại chỉ thị dùng trong phương pháp oxy hóa khử.
- 7.5. Trình bày nguyên tắc, điều kiện ứng dụng của các phương pháp định lượng sau:
 - Phương pháp permanganat
 - Phương pháp iod
 - Phương pháp bromat
 - Phương pháp nitrit

- 7.6.** Thiết lập công thức nồng độ theo thể tích oxy của dung dịch H_2O_2 khi định lượng theo phương pháp permanganat.
- 7.7.** Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05M trong môi trường acid hết 9,75 mL KMnO_4 . Hãy viết phương trình phản ứng chuẩn độ và tính nồng độ N của dung dịch KMnO_4 .
- 7.8.** Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch H_2O_2 hết 12,50 mL dung dịch KMnO_4 0,1 N. Tính nồng độ theo thể tích oxy của dung dịch H_2O_2 trên.
- 7.9.** Kết tủa hoàn toàn Pb^{2+} trong một mẫu phân tích dưới dạng tủa PbCrO_4 . Sau đó hòa tan kết tủa trong acid H_2SO_4 dư, thêm KI dư, sau đó đem chuẩn độ hết 23,50 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1025 M. Hãy viết phương trình, giải thích cách định lượng và tính số g chì có trong mẫu.
- 7.10.** Lấy 10,00 mL dung dịch As_2O_3 đem định lượng hết 9,85 mL dung dịch I_2 0,1 N. Hãy viết phương trình phản ứng định lượng và tính nồng độ g/L của dung dịch As_2O_3 trên.
- 7.11.** Lấy 10,00 mL dung dịch muối Mohr đem định lượng trong môi trường acid hết 12,25 mL dung dịch KMnO_4 . Biết rằng khi định lượng 10,00 mL acid oxalic 0,1 N hết 11,25 mL dung dịch KMnO_4 trên. Viết phương trình phản ứng định lượng và tính nồng độ g/L của dung dịch muối Mohr trên.

PHẦN IV

THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Bài 1

CÂN PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

1. Trình bày được mức độ chính xác của cân kỹ thuật, cân phân tích
2. Sử dụng được cân kỹ thuật, cân phân tích.

1. CÂN

1.1. Khái niệm

Cân là một trong những thao tác cơ bản, quan trọng trong phân tích định lượng, nếu cân không đúng sẽ dẫn đến sự sai lệch rất lớn của kết quả phân tích. Trong phòng thí nghiệm phân tích, thường dùng cân kỹ thuật và cân phân tích.

Cân kỹ thuật có độ chính xác phổ biến là $\pm 0,01$ g, thường được dùng để xác định khối lượng của chất khi không cần thật chính xác hoặc có khối lượng tương đối lớn.

Cân phân tích có độ chính xác phổ biến là $\pm 0,0001$ g, được dùng để xác định khối lượng của mẫu thử hoặc chất cần xác định có độ chính xác cao hay khối lượng nhỏ.

Trong thực tế thường có hai loại cân:

- Cân cơ học hoạt động dựa trên nguyên tắc đòn bẩy.
- Cân điện tử hoạt động dựa trên lực điện từ để giữ cân ở vị trí cân bằng.

1.2. Một số nguyên tắc khi cân

- Lựa chọn cân và phương pháp cân thích hợp tùy theo yêu cầu của phép phân tích.
- Phải kiểm tra trạng thái của cân trước khi cân, dùng vải mềm lau sạch bụi ở đĩa cân. Nếu phát hiện sai lệch, không tự ý sửa chữa, phải báo cáo cán bộ hướng dẫn.
- Với cân phân tích, không được cân vật quá nặng (thường không quá 200 g) vì như vậy sẽ làm hỏng cân.

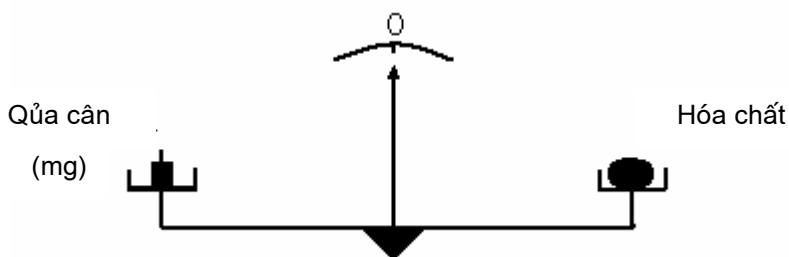
- Không đặt trực tiếp vật cân lên đĩa cân, phải lót giấy cân, đựng trong chén cân,... Không cân vật quá nóng hoặc quá lạnh trên cân phân tích (phải để vào bình hút ẩm trong khoảng 20 phút), với cân phân tích chỉ được mở hai cửa bên cạnh, không được mở cửa giữa để tránh nhiệt, hơi nước, khí của người thở ra.
- Tuyệt đối không đụng chạm vào cân khi cân đang chạy. Với cân cơ học chỉ đặt vào hoặc lấy quả cân hay vật cân ra khi đã hãm cân. Không được dùng tay bốc quả cân hoặc hóa chất mà phải dùng kẹp, thìa,...
- Các chất hút nước, chất lỏng, đặc biệt là các chất có hơi thoát ra làm hỏng cân, bắt buộc phải đựng trong chén cân có nắp.
- Khi cân, động tác phải nhẹ nhàng, giữ sạch sẽ trong và ngoài cân.

2. THỰC HÀNH SỬ DỤNG CÂN PHÂN TÍCH

Kiểm tra, chuẩn bị cân: Hộp quả cân, cát sạch, giấy cân, chén cân, hóa chất cần cân.

2.1. Sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân đơn

- Đặt giấy cân lên hai đĩa cân phân tích, điều chỉnh về vị trí cân bằng.
- Đặt vào đĩa cân bên trái một hoặc một số quả cân có khối lượng bằng m gam hóa chất cần cân (giả sử 0,8652 g).
- Thêm từ từ hóa chất cần cân vào đĩa cân bên phải đến khi cân thăng bằng. Khối lượng hóa chất cân được là $m = 0,8652 \text{ g}$.



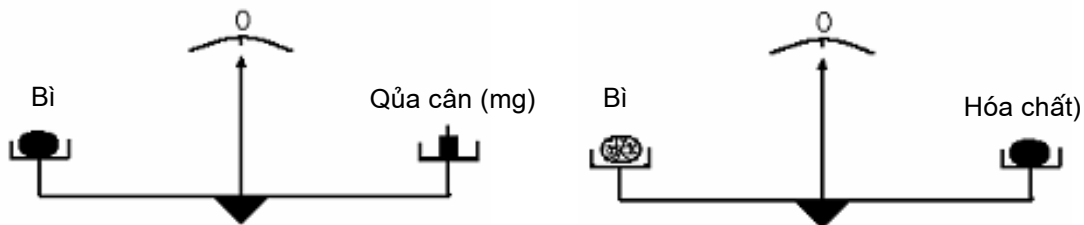
Hình 1.1. Cách cân trên cân cơ học theo phương pháp cân đơn

Ghi chú: Có thể thực hiện theo kỹ thuật ngược lại, như sau: cho hóa chất vào một bên đĩa cân, thêm quả cân vào đĩa cân còn lại đến khi cân thăng bằng.

2.2. Sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân kép Borda

- Đặt giấy cân lên hai đĩa cân phân tích, điều chỉnh về vị trí cân bằng.
- Đặt vào đĩa cân bên phải một hoặc một số quả cân có khối lượng bằng m g lượng hóa chất cần cân (giả sử 0,8652 g).

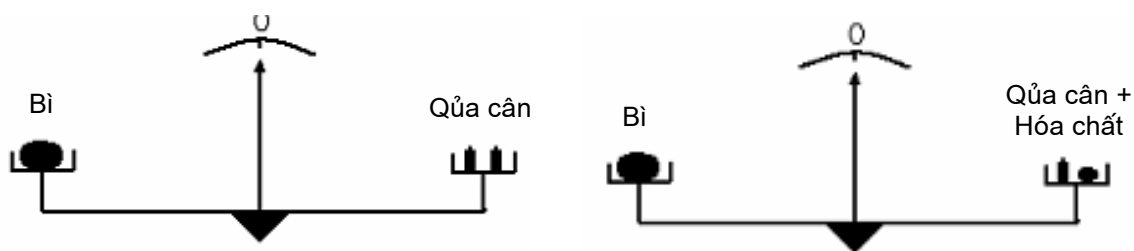
- Cho cát từ từ vào đĩa cân bên trái cho tới khi cân thăng bằng.
- Lấy các quả cân ra khỏi đĩa cân bên phải, sau đó cho hóa chất cần cân lên đĩa cân bên phải cho tới khi thăng bằng. Ta được khối lượng hóa chất cần được là $m = 0,8652 \text{ g}$.



Hình 1.2. Cách cân trên cân cơ học theo phương pháp cân kép Borda

2.3. Sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân kép Lomonoxốp

- Cân trước vật hay hóa chất cần cân trên cân kỹ thuật để biết khối lượng tương đối (giả sử là $a \text{ gam}$).
- Đặt giấy cân lên hai đĩa cân phân tích, điều chỉnh về vị trí cân bằng.
- Đặt lên đĩa cân bên phải một số quả cân có tổng khối lượng là $P \text{ gam}$ (với điều kiện $P \text{ gam} > a \text{ gam}$ đã xác định ở cân kỹ thuật).
- Cho cát từ từ vào đĩa cân bên trái cho tới khi cân thăng bằng.
- Cho vật hoặc chất cần cân (đã cân thử trên cân kỹ thuật) vào đĩa cân bên phải. Rút bớt một số quả cân ra cho tới khi cân thăng bằng (giả sử rút ra $m_1 \text{ gam}$). Ta được khối lượng của vật hoặc hóa chất cần cân là $m = (P - m_1) \text{ gam}$.



Hình 1.3. Cách cân trên cân cơ học theo phương pháp cân kép Momonoxốp

2.4. Sử dụng cân điện tử

Tuân thủ theo hướng dẫn sử dụng cân tại phòng thí nghiệm.

BÀI TẬP (BÀI 1)

- 1.1.** Nêu đặc tính cơ bản của cân kỹ thuật và cân phân tích.
- 1.2.** Nêu một số nguyên tắc khi cân.
- 1.3.** Cách sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân đơn.
- 1.4.** Cách sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân kép Borda.
- 1.5.** Cách sử dụng cân cơ học theo phương pháp cân kép Lomonoxop.
- 1.6.** Cách sử dụng cân điện tử hiện có của phòng thực hành.

Bài 2

XÁC ĐỊNH ĐỘ ẨM CỦA NATRI CLORID VÀ ĐỊNH LƯỢNG NATRI SULFAT

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung của phương pháp phân tích khối lượng.
2. Làm được các động tác: Kết tủa, lọc tủa, rửa tủa, sấy, nung và cân đúng yêu cầu kỹ thuật.
3. Thiết lập được công thức và tính được kết quả độ ẩm của natri clorid (%) và hàm lượng % sulfat trong mẫu phân tích.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Chén cân có nắp mài
- Bình hút ẩm có silicagel khô
- Tủ sấy
- Thìa xúc hóa chất
- Chén nung
- Lò nung và kẹp lò nung
- Đèn cồn hoặc bếp điện
- Nồi cách thủy
- Cốc có mỏ, pipet
- Phễu lọc
- Đũa thủy tinh
- Mẫu thử natri clorid.
- Dung dịch HCl đặc
- Dung dịch BaCl_2 0,5 N

- Dung dịch NH_4NO_3 1%
- Dung dịch bài tập Na_2SO_4 2%

2. XÁC ĐỊNH ĐỘ ẨM CỦA NATRI CLORID

2.1. Nguyên tắc

Đây là phương pháp bay hơi gián tiếp. Trong Dược điển gọi là "Giảm khối lượng do sấy khô". Trong đó, ta xác định khối lượng natri clorid trước khi sấy và khối lượng natri clorid sau khi sấy để suy ra khối lượng nước đã bay hơi khi sấy. Từ đó tính được độ ẩm (phần trăm nước) trong mẫu natri clorid đem xác định.

2.2. Các bước tiến hành

- Bật tủ sấy, để nhiệt độ $100 - 105^\circ\text{C}$. Đợi tới khi nhiệt độ trong tủ sấy đạt nhiệt độ đã đặt.
- Xử lý bì:
 - + Rửa sạch chén cân.
 - + Đặt chén cân sạch vào tủ sấy, (chú ý: mở nắp và để nắp ở bên cạnh chén cân).
 - + Sấy ở nhiệt độ $100 - 105^\circ\text{C}$ trong 30 phút.
 - + Lấy chén cân và nắp ra, cho ngay vào bình hút ẩm và để tới khi chén cân nguội tới nhiệt độ phòng (khoảng 20 phút).
 - + Cân để xác định khối lượng chén cân và nắp trên cân phân tích. Thu được khối lượng m_1 .
 - + Lặp lại việc sấy chén cân và nắp giống như trên, kết quả thu được là m_2 .
 - + Xác định chênh lệch khối lượng của hai giá trị m_1 và m_2 ($m_1 - m_2$): Nếu giá trị chênh lệch không quá 0,0005 g thì quá trình xử lý bì đã hoàn thành. Còn nếu giá trị chênh lệch vượt quá 0,0005 g thì lại tiếp tục quá trình sấy chén cân và nắp giống như trên cho tới khi khối lượng chênh lệch giữa hai lần liên tiếp không quá 0,0005 g.
 - + Giá trị khối lượng của chén cân và nắp được lấy vào lần cân cuối cùng, được giá trị m .
- Cân trên cân phân tích chính xác khoảng 1,00 gam natri clorid (được M gam) vào chén cân đã được xử lý ở trên.
- Đặt chén cân có chứa natri clorid vào tủ sấy, mở nắp và để nắp ở bên cạnh chén cân. Sấy ở nhiệt độ $100 - 105^\circ\text{C}$ trong 120 phút.

- Đậy nắp vào chén cân và cho ngay vào bình hút ẩm.
- Để khoảng 20 phút.
- Cân chén cân chứa natri clorid đã đậy nắp trên cân phân tích. Lập lại thao tác sấy đến khối lượng không đổi. Được giá trị P gam.

2.3. Tính kết quả

Lượng natri clorid trước khi sấy: M gam

Lượng nước có trong mẫu bị mất đi: M - (P - m) gam

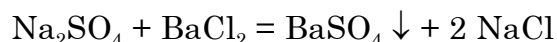
Lượng nước có trong mẫu bị mất đi tính theo phần trăm là:

$$\%H_2O = \frac{M - (P - m)}{M} \times 100$$

3. ĐỊNH LƯỢNG NATRI SULFAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG

3.1. Nguyên tắc

Khi cho dung dịch BaCl₂ dư vào dung dịch sulfat cần định lượng sẽ có tủa BaSO₄ theo phản ứng :



Lọc lấy kết tủa, rửa tủa, sấy và nung tủa đến khối lượng không đổi (cân trên cân phân tích), từ khối lượng tủa thu được tính ra hàm lượng sulfat có trong mẫu.

3.2. Cách tiến hành

- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch bài tập Na₂SO₄ (V mL) cho vào cốc có mỏ dung tích 250 mL, thêm khoảng 100 mL nước cất và 0,5 mL HCl đặc.
- Đặt cốc có mỏ đựng dung dịch trên đèn cồn hay bếp điện (có lót lưới amian). Đun sôi.
- Khi dung dịch sôi, vừa khuấy vừa cho từ từ khoảng 10 mL dung dịch BaCl₂ 0,5 N.
- Đun hỗn hợp sôi thêm vài phút.
- Để lắng.
- Kiểm tra xem tủa hoàn toàn chưa bằng cách rỏ vài giọt dung dịch BaCl₂ 0,5 N vào lớp nước trong của hỗn hợp dung dịch trên. Nếu vẫn thấy xuất hiện tủa trắng ở phần tiếp giáp giữa hai dung dịch thì cho thêm dung dịch BaCl₂ 0,5 N đến khi tủa hoàn toàn. Nếu không thấy xuất hiện tủa trắng tức là đã kết tủa hoàn toàn sulfat.

- Đun cách thủy khoảng 1 giờ (thỉnh thoảng khuấy đều).
- Để lắng.
- Xử lý bì:
 - + Rửa sạch chén nung.
 - + Đặt chén nung sạch vào tủ sấy, sấy ở nhiệt độ 100 – 105 °C tới khô (khoảng 10 phút).
 - + Dùng kẹp lò nung đặt chén nung khô vào lò nung, nung ở nhiệt độ 600 – 700 °C trong 25- 30 phút.
 - + Dùng kẹp lò nung lấy chén nung ra để nguội trong bình hút ẩm tới nhiệt độ phòng (khoảng 20 phút).
 - + Cân để xác định khối lượng chén nung trên cân phân tích. Thu được khối lượng chén nung.
 - + Lặp lại thao tác nung đến khi khối lượng không đổi.
 - + Giá trị khối lượng của chén nung được lấy vào lần cân cuối cùng, được giá trị m.

Ghi chú: Thực hiện việc xử lý bì song song với việc kết tủa sulfat.

- Gấp 1 tờ giấy lọc không tro (băng xanh) làm bốn phần và đặt lên phễu lọc.
- Gạn nước trong ở trên tủa qua phễu lọc có giấy lọc đã chuẩn bị ở trên.
- Rửa tủa 3 - 4 lần, mỗi lần 15 mL nước cất và gạn nước rửa qua phễu trên.
- Chuyển hoàn toàn tủa sang phễu.
- Rửa tiếp tủa trên phễu bằng dung dịch NH_4NO_3 1% hai lần, mỗi lần 10 mL.
- Để giấy lọc có tủa chảy hết nước, đem cả phễu và giấy lọc có tủa sấy ở 100°C đến khi giấy còn hơi ẩm (khoảng 15 - 20 phút).
- Nhấc giấy lọc có tủa ra khỏi phễu, gấp lại theo hình chóp và đặt vào chén nung đã nung đến khối lượng không đổi vừa làm ở giai đoạn trên.
- Đặt chén nghiêng trên bếp điện và đốt cho giấy lọc cháy thành than (nhưng không cho cháy thành ngọn lửa).
- Đem nung chén nung có giấy lọc chứa tủa ở khoảng 700 °C tới khi giấy lọc được tro hóa hoàn toàn (tủa trong chén không còn màu đen) trong khoảng 25- 30 phút.
- Dùng kẹp lò nung lấy chén nung có tủa ra để nguội trong bình hút ẩm (khoảng 20 phút).
- Sau đó, đem cân xác định khối lượng trên cân phân tích.

- Lặp lại thao tác nung đến khi khối lượng không đổi thì được. Ghi khối lượng chén nung có tủa : M gam.

3.3. Tính kết quả

- Khối lượng tủa BaSO_4 thu được : (M – m) gam
- Thừa số chuyển F là :

$$F = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{142}{233,3}$$

Nồng độ Na_2SO_4 trong mẫu thử tính theo phần trăm (kl/tt) là:

$$\% \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{kl/tt}) = \frac{(M - m)}{V} \times F \times 100$$

BÀI TẬP (BÀI 2)

- 2.1. Nêu nguyên tắc xác định độ ẩm của natri clorid.
- 2.2. Nêu các bước chính khi tiến hành xác định độ ẩm của natri clorid.
- 2.3. Thiết lập công thức tính % nước (hàm ẩm) của natri clorid.
- 2.4. Nêu nguyên tắc định lượng Na_2SO_4 theo phương pháp khối lượng.
- 2.5. Nêu các bước chính khi tiến hành định lượng Na_2SO_4 .
- 2.6. Thiết lập công thức tính hàm lượng % (kl/ tt) của Na_2SO_4 .
- 2.7. Hãy giải thích khái niệm “Nung hoặc sấy đến khối lượng không đổi”.

Bài 3

THỰC HÀNH SỬ DỤNG CÁC DỤNG CỤ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG - ĐỊNH LƯỢNG ACID ACETIC

MỤC TIÊU

1. Trình bày được độ chính xác của ba loại dụng cụ chính xác hay dùng: Buret, pipet, bình định mức.
2. Nhận biết và thao tác sử dụng đúng các dụng cụ đo thể tích.
3. Chuẩn độ và tính được nồng độ dung dịch acid acetic.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 ml
- Bình định mức dung tích 100 ml
- Bình nón
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Dung dịch chuẩn độ natri hydroxyd 0,1 N
- Dung dịch bài tập acid acetic nồng độ xấp xỉ 0,1 N
- Dung dịch chỉ thị phenolphthalein.

2. CÁC DỤNG CỤ ĐO ĐO THỂ TÍCH

2.1. Các dụng cụ đo thể tích chính xác

2.2.1. Buret (hình 3.1)

Là dụng cụ dùng để đo thể tích chính xác khác nhau của chất lỏng. Nó thường là những ống thủy tinh hình trụ (ở dưới có khoá để điều chỉnh cho

dung dịch chảy ra) chia độ chính xác tới 1/10, 1/20, 1/50, 1/100 mL tùy theo yêu cầu sử dụng.

Sai số tuyệt đối của các buret thường là $\pm (0,01 - 0,05)$ mL.

Khoá buret phải kín và trơn, nếu hở và xít phải bôi một lớp mỏng vaselin (tránh bôi vào lỗ khoá).

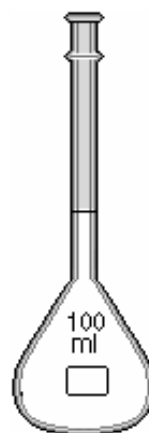
Khi dùng, buret phải sạch và khô, nếu buret còn ướt muốn dùng ngay, phải tráng buret hai lần bằng một ít dung dịch cần đo.



Hình 3.1. Buret



Hình 3.2. Pipet



Hình 3.3. Bình định mức

Các cỡ (dung tích) buret hay sử dụng: buret 50 mL; 25 mL; 10 mL; 5 mL; 2 mL; ...

Cách sử dụng:

- Trước khi dùng, kiểm tra khoá buret và xử lý (nếu cần).
- Dùng phễu hoặc rót thẳng dung dịch chuẩn độ lên trên buret. Mở khoá buret để dung dịch chảy mạnh sao cho phần dưới khoá đầy dung dịch, nếu còn bọt khí thì nhúng ngập đầu dưới của buret vào dung dịch và hút ngược lên. Cho dung dịch lên quá vạch số 0.
- Điều chỉnh khoá buret cho dung dịch chảy ra từ từ đến đúng vạch số 0 và bắt đầu chuẩn độ.
- Một tay điều chỉnh khoá buret (dùng 3 ngón tay cái, trỏ, giữa điều chỉnh khoá buret, còn 2 ngón kia gập lại), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch cần chuẩn độ.

2.1.2. Pipet chính xác (hình 3.2)

Là dụng cụ dùng để lấy một thể tích chính xác của dung dịch cần lấy.

Có nhiều loại pipet chính xác:

- Loại là ống thủy tinh có bầu (có 1 vạch hoặc 2 vạch)
- Loại là ống thủy tinh thẳng đều và chia độ chính xác nhiều vạch tới 1/10, 1/20, 1/50, 1/100 mL... tùy theo yêu cầu sử dụng.

Sai số tuyệt đối của các pipet thường là $\pm (0,01 - 0,05)$ mL.

Trước khi dùng, pipet phải sạch và khô, nếu còn ướt muốn dùng ngay, phải tráng pipet 2 lần bằng một ít dung dịch cần lấy.

Các cỡ (dung tích) pipet hay sử dụng: 100 mL; 50 mL; 25 mL; 20mL; 10 mL; 5 mL; 4 mL; 3 mL; 2 mL; 1 mL.

Cách sử dụng: Khi cần lấy dung dịch nào đó bằng pipet, có thể dùng quả bóp hoặc hút bằng mồm. Để ngập đầu pipet trong dung dịch cần lấy, hút dung dịch lên từ từ, quá vạch trên (đối với pipet có bầu) hoặc quá dung tích cần lấy (đối với pipet chia vạch). Sau đó, dùng ngón tay trở khô bịt kín đầu phía trên của pipet, hơi nghiêng ngón tay trở tạo một khe hở nhỏ để dung dịch có thể chảy được và điều chỉnh cho dung dịch chảy ra đến đúng vạch. Lấy thể tích dung dịch cần lấy từ pipet trên vào dụng cụ đựng (bình nón, cốc, ...), cũng dùng ngón trở điều chỉnh để dung dịch chảy ra từ từ. Nếu sử dụng pipet có bầu, một vạch thì không được thổi giọt cuối cùng còn đọng ở đầu pipet.

2.1.3. Bình định mức (hình 3.3)

Là dụng cụ dùng để pha chế các dung dịch với một thể tích chính xác nào đó.

Đó là những bình cầu đáy bằng, cổ dài hẹp, có vạch ngăn với các thể tích chính xác.

Sai số tuyệt đối của các bình này đạt từ $\pm (0,01 - 1)$ mL tùy theo các loại khác nhau.

Bình định mức phải được rửa sạch trước khi dùng bằng nước cất, không được rửa tráng bằng dung dịch như trường hợp của pipet và buret.

Các cỡ (dung tích) bình định mức hay sử dụng: 5mL; 10mL; 20mL; 25mL; 50mL; 100mL; 200mL; 500mL; 1 lít; 2 lít.

Cách sử dụng:

Khi dùng để pha dung dịch từ hóa chất rắn: chuyển hóa chất vào bình qua một phễu, sau đó dùng nước cất tráng sạch phễu. Bỏ phễu ra. Thêm nước vào bình định mức đến khoảng nửa bình. Lắc mạnh đến khi hóa chất tan hết. Thêm nước vừa đủ tới vạch. Lắc đều.

Khi dùng để pha loãng dung dịch: chuyển dung dịch vào bình. Thêm nước vào bình định mức đến khoảng 2/ 3 bình. Lắc kỹ. Thêm nước vừa đủ tới vạch. Lắc đều.

Chú ý:

- Không được rót thẳng dung dịch nóng hoặc lạnh vào bình định mức.
- Không dùng bình định mức để đựng lâu các dung dịch thử (nhất là đối với dung dịch kiềm).

2.2. Các dụng cụ đo thể tích không chính xác

Ngoài các dụng cụ đo thể tích chính xác đã trình bày ở trên, còn có các dụng cụ đo thể tích không chính xác như: cốc có mỏ, bình nón, ống đong, pipet không chính xác, ... Các dụng cụ này dùng để đựng hoặc lấy các thể tích dung dịch không cần độ chính xác cao.

Những dụng cụ này cần phải được rửa sạch trước khi sử dụng. Tùy mục đích sử dụng mà các dụng cụ này có thể chỉ rửa bằng nước cất, để khô hoặc tráng rửa bằng các dung dịch sẽ được đựng ngay trước khi dùng.

Khi chuẩn độ, cầm bình nón bằng 3 ngón tay (ngón cái, ngón trỏ và ngón giữa).

2.3. Thực hành nhận biết, thao tác riêng và với nước cất

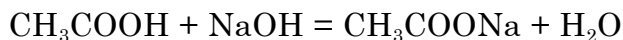
- Quan sát nhận biết các loại dụng cụ: buret, pipet các loại, bình định mức, bình nón, cốc có mỏ, ống đong...
- Rửa buret, kiểm tra bôi trơn ổ khóa buret. Lấy cốc đổ dung dịch vào buret (dùng nước cất), điều chỉnh dung dịch đến vạch 0, cho dung dịch chảy xuống từng dòng, từng giọt, nửa giọt. Chú ý không được cho dung dịch chảy hết xuống quá phần không chia vạch.
- Tập sử dụng pipet (dùng nước cất).
- Tập cầm và lắc bình nón (dùng nước cất).
- Tập động tác chuẩn độ: phối hợp lắc bình nón và cho dung dịch từ buret xuống. Yêu cầu, lắc bình nón xoay tròn, nghiêng 10 - 15°, không có tiếng kêu róc rách; điều chỉnh buret sao cho lấy được từng dòng, từng giọt, nửa giọt dung dịch vào bình nón đang lắc ở dưới.

3. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH ACID ACETIC

3.1. Nguyên tắc

Phương pháp chuẩn độ này là định lượng một acid yếu bằng một kiềm mạnh, dùng chỉ thị là phenolphthalein, kết thúc định lượng khi chỉ thị chuyển từ không màu sang màu hồng.

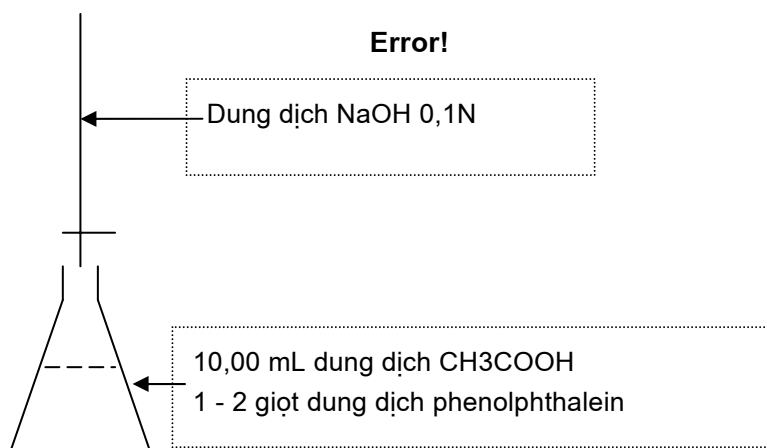
Phương trình phản ứng định lượng:



3.2. Tiến hành

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng pipet chính xác (có bầu) dung tích 10 mL lấy 10,00 mL dung dịch CH_3COOH cần định lượng cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 1 - 2 giọt dung dịch chỉ thị phenolphthalein.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 3.4.



Hình 3.4. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH 0,1N

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch NaOH 0,1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch CH_3COOH . Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu hồng thì dừng lại, ghi thể tích dung dịch NaOH 0,1N đã dùng.

3.3. Tính kết quả

Nồng độ đương lượng (N_A) của dung dịch CH_3COOH được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch NaOH 0,1N, tính bằng mL đã dùng chuẩn độ
- N_B là nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH ($N_B = 0,1$)
- V_A là thể tích dung dịch CH_3COOH , tính bằng mL cần xác định nồng độ ($V_A = 10,00$ mL)

BÀI TẬP (BÀI 3)

- 3.1.** Trình bày đặc điểm, ứng dụng của ba dụng cụ đo thể tích chính xác (buret, pipet, bình định mức).
- 3.2.** Trong ba dụng cụ: buret, pipet chính xác, bình định mức, loại dụng cụ nào được hoặc không được tráng bằng dung dịch cần lấy hoặc cần pha.
- 3.3.** Sử dụng thành thạo dụng cụ đo thể tích, dùng nước cất.
- 3.4.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH .
- 3.5.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch CH_3COOH 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N. Thiết lập công thức tính nồng độ đương lượng (N) của dung dịch CH_3COOH .
- 3.6.** Chọn cách trả lời đúng A/ B/ C/ D
- Khi chuẩn độ dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH với chỉ thị phenolphthalein, màu của dung dịch chuyển từ màu:
- A. Hồng sang không màu B. Không màu sang màu hồng
C. Hồng sang tím D. Không chuyển màu
- 3.7.** Tính nồng độ đương lượng của dung dịch CH_3COOH , biết khi định lượng 10,00 mL dung dịch CH_3COOH hết 10,55 mL dung dịch NaOH 0,1012 N.

Bài 4

PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH ACID HYDROCHLORIC 0,1N

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng acid hydrochloric
2. Tính được thể tích dung dịch acid hydrochloric đặc để pha và pha được 100 mL dung dịch acid hydrochloric 0,1N.
3. Xác định được nồng độ dung dịch acid hydrochloric 0,1N.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Cốc chân dung tích 100 mL
- Đèn cồn hoặc bếp điện
- Chất gốc natri carbonat
- Dung dịch acid hydrochloric đặc
- Dung dịch chỉ thị da cam methyl.

2. PHA DUNG DỊCH ACID HYDROCHLORIC 0,1N

- Acid hydrochloric (HCl) có khối lượng phân tử $M = 36,46$.

- Acid hydrochloric đặc là chất lỏng trong, không màu, bốc khói, có tỷ trọng ở 20 °C khoảng 1,18, nồng độ HCl từ 35 đến 38% (kl/ kl) ứng với nồng độ đương lượng khoảng 10 – 12 N.
- Acid hydrochloric đặc dễ bay hơi, thường không đạt tiêu chuẩn chất gốc, bởi vậy khi pha dung dịch HCl 0,1 N từ dung dịch HCl đặc ta chỉ có thể pha gần đúng. Nồng độ dung dịch HCl 0,1 N sau khi pha được xác định bằng một dung dịch chuẩn khác có tính base đã biết nồng độ.
- Vì dung dịch HCl đặc là chất lỏng, bốc khói nên ta tính thể tích dung dịch cần lấy thay cho khối lượng. Giả sử, để pha 100 mL dung dịch HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1N ta tính như sau:
- Biết đương lượng gam E của HCl bằng khối lượng phân tử của nó và bằng 36,46.
- Số gam HCl nguyên chất có trong 100 mL dung dịch HCl 0,1N là:

$$m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 36,46 \times 100}{1000} = 0,3646 \text{ (g)}$$

- Do đó, thể tích dung dịch HCl đặc cần lấy là:

$$V_{\text{HCl đặc}} = \frac{m}{d \times C} \times 100 = \frac{0,3646}{1,18 \times 38} \times 100 \approx 0,81 \text{ (ml)}$$

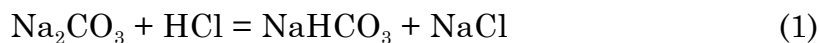
Tiến hành pha dung dịch HCl 0,1N:

- Cho vào cốc chân khoảng 30 - 50 mL nước cất.
- Dùng pipet chia vạch cho khoảng 0,8 mL dung dịch HCl đặc (dùng quả bóp hoặc để dung dịch tự mao dẫn, tuyệt đối không được hút) vào cốc chân trên. Thao tác này được thực hiện trong tủ hút.
- Dùng đũa thủy tinh khuấy đều.
- Thêm nước cất vừa đủ 100 mL. Khuấy đều.

3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG ACID HYDROCHLORIC

Acid hydrochloric là một acid mạnh, có thể dùng chất gốc là natri carbonat để xác định nồng độ của nó. Điểm tương đương được xác định dựa vào sự chuyển màu của dung dịch có cho thêm chỉ thị màu thích hợp do có sự thay đổi đột ngột pH của dung dịch.

Phương trình phản ứng định lượng:



Phản ứng 1, pH ở điểm tương đương là 8,4 nằm ở vùng base do đó có thể dùng chỉ thị là phenolphthalein màu chuyển từ đỏ hồng sang hồng nhạt (để tránh sai số nhận màu nên dùng một bình mẫu có chứa NaHCO_3 0,1N và chỉ thị phenolphthalein để so sánh, nếu không dùng bình mẫu có thể sai $\pm 10\%$).

Phản ứng 2, pH ở điểm tương đương là 3,8 nằm ở vùng acid do đó chọn chỉ thị là da cam methyl màu chuyển từ vàng sang hồng đỏ.

Nếu dùng chỉ thị phenolphthalein thì mới chuẩn độ hết 1/2 lượng Na_2CO_3 còn nếu dùng chỉ thị da cam methyl sẽ chuẩn độ được toàn bộ lượng Na_2CO_3 .

4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH ACID HYDROCHLORIC 0,1N

Dùng chất gốc là Na_2CO_3 để định lượng dung dịch HCl nồng độ xấp xỉ 0,1N.

4.1. Pha dung dịch gốc natri carbonat 0,1N

- Na_2CO_3 khan được dùng làm gốc, trước khi sử dụng cần sấy 180- 200 °C trong 2 giờ để đuổi hết nước vì Na_2CO_3 dễ hút ẩm trong không khí tạo thành $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- Đương lượng gam E của Na_2CO_3 bằng 1/ 2 khối lượng phân tử của nó và bằng 52,997.
- Lượng Na_2CO_3 cần thiết để pha 100 mL dung dịch Na_2CO_3 có nồng độ chính xác 0,1N là:

$$m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 52,997 \times 100}{1000} = 0,52997 \text{ (g)}$$

Tiến hành pha 100 mL dung dịch Na_2CO_3 0,1N như sau:

- Cân chính xác khoảng 0,53 g chất chuẩn gốc Na_2CO_3 trên cân phân tích cho vào bình định mức dung tích 100 mL qua phễu.
- Tráng phễu nhiều lần bằng nước cất (khoảng 50 mL). Bỏ phễu ra.
- Lắc nhẹ để hòa tan hoàn toàn Na_2CO_3 .
- Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.

Tính nồng độ thực (N_{th}) của dung dịch Na_2CO_3 pha được:

$$N_{th} = \frac{m_{TH}}{m_{LT}} \times 0,1$$

Trong đó:

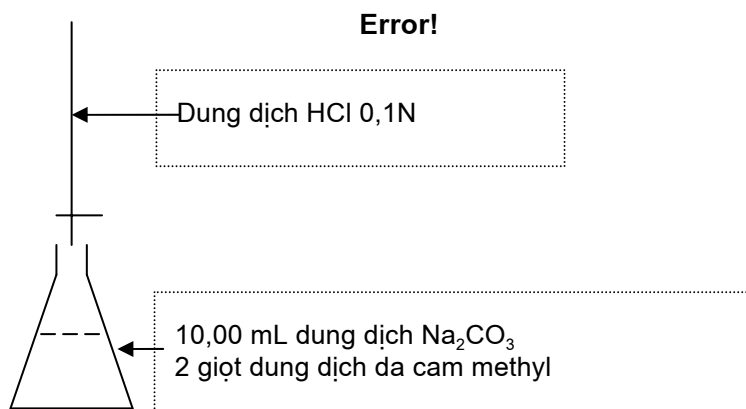
- m_{TH} là khối lượng, tính bằng g, của Na_2CO_3 cân được

- m_{LT} là khối lượng, tính bằng g, của Na_2CO_3 vừa đủ để pha được 100,0 mL dung dịch Na_2CO_3 nồng độ chính xác 0,1N ($m_{LT} = 0,52997$ g).

4.2. Tiến hành định lượng

- Dùng pipet chính xác (có bầu) dung tích 10 mL lấy 10,00 mL dung dịch Na_2CO_3 cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 2 giọt dung dịch chỉ thị da cam methyl.
- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch HCl 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch HCl 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 4.1.



Hình 4.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch HCl 0,1N

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch HCl 0,1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch Na_2CO_3 . Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu hồng da cam. Ghi thể tích dung dịch HCl 0,1N đã dùng.

4.3. Tính kết quả

Nồng độ đương lượng (N_A) của dung dịch HCl được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch Na_2CO_3 0,1N, tính bằng mL, đã dùng ($V_B = 10,00$ mL)
- N_B là nồng độ đương lượng của dung dịch Na_2CO_3 , ($N_B = N_{Th}$)
- V_A là thể tích dung dịch HCl, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ.

BÀI TẬP (BÀI 4)

- 4.1.** Tính lượng dung dịch HCl đặc cần để pha và pha đúng kỹ thuật 100ml dung dịch HCl 0,1N.
- 4.2.** Pha 100,0 mL dung dịch gốc Na_2CO_3 0,1N. Tính nồng độ dung dịch Na_2CO_3 pha được.
- 4.3.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch Na_2CO_3 0,1N.
- 4.4.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch Na_2CO_3 0,1N. Thiết lập công thức tính nồng độ đương lượng (N) của dung dịch HCl.
- 4.5.** Chọn cách trả lời đúng A/ B/ C/ D
- Khi chuẩn độ Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl với chỉ thị da cam methyl, màu của dung dịch chuyển từ màu:
- | | |
|---------------------|--------------------------|
| A. Vàng sang đỏ cam | B. Đỏ cam sang không màu |
| C. Đỏ cam sang vàng | D. Không chuyển màu |
- 4.6.** Tính nồng độ đương lượng của dung dịch HCl, biết khi định lượng 10,00 mL Na_2CO_3 0,1017 N với chỉ thị da cam methyl hết 11,30 mL dung dịch HCl.

Bài 5

PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH NATRI HYDROXYD 0,1N

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng natri hydroxyd.
2. Tính được khối lượng natri hydroxyd để pha và pha được 100 mL dung dịch natri hydroxyd 0,1 N.
3. Xác định được nồng độ dung dịch natri hydroxyd 0,1 N.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Cân kỹ thuật
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Cốc chân dung tích 100 mL
- Chất gốc acid oxalic ngậm 2 phân tử nước ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)
- Natri hydroxyd
- Dung dịch chỉ thị phenolphthalein.

2. PHA DUNG DỊCH NATRI HYDROXYD 0,1N

- Natri hydroxyd (NaOH) có khối lượng phân tử $M = 40$.
- Natri hydroxyd thường ở dạng cục hay thỏi hình trụ màu trắng, dễ hút ẩm.

- Natri hydroxyd dễ hút nước và bị carbonat hóa do khí CO_2 của không khí vì thế nó không thỏa mãn yêu cầu đối với một chất gốc. Ta chỉ có thể pha dung dịch NaOH nồng độ xấp xỉ 0,1N từ NaOH. Nồng độ dung dịch NaOH 0,1N sau khi pha được xác định bằng một dung dịch chuẩn khác có tính acid đã biết nồng độ.
- Lượng NaOH cần thiết để pha 100 mL dung dịch NaOH có nồng độ xấp xỉ 0,1N được tính như sau:
- Biết đương lượng gam E của NaOH bằng khối lượng phân tử của nó và bằng 40.
- Số gam NaOH cần cân là: $m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 40 \times 100}{1000} = 0,40 \text{ (g)}$
- Trước khi pha dung dịch NaOH ta thường loại phần bị carbonat hóa (ở lớp ngoài) của NaOH bằng cách rửa nhanh NaOH với một ít nước cất, phần carbonat ở bên ngoài sẽ tan ra và bỏ đi, phần NaOH còn lại coi như đã loại hết Na_2CO_3 . Trong thực tế, lượng cân NaOH thường được tính thêm khoảng 10 - 20%.

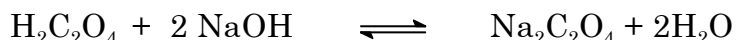
Tiến hành pha dung dịch NaOH 0,1N:

- Cho vào cốc chân khoảng 30 - 50 mL nước cất.
- Cân vào cốc có mỏ khô khoảng 0,45 - 0,50 g NaOH trên cân kỹ thuật. Thêm khoảng 5 mL nước cất, lắc nhẹ trong 5 - 10 giây và gạn bỏ ngay phần nước.
- Thêm khoảng 30 mL nước và hòa tan NaOH. Chuyển toàn bộ dung dịch này sang cốc chân. Tráng cốc có mỏ 3 - 4 lần, mỗi lần khoảng 10 - 15 mL nước. Tập trung nước tráng vào cốc chân.
- Thêm nước cất vừa đủ 100 mL. Khuấy đều.

3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG NATRI HYDROXYD

Natri hydroxyd là một base mạnh, có thể dùng chất gốc là acid oxalic để xác định nồng độ của nó. Điểm tương đương được xác định dựa vào sự chuyển màu của dung dịch có cho thêm chỉ thị màu thích hợp do có sự thay đổi đột ngột pH của dung dịch.

Phương trình phản ứng định lượng:



Tại tương đương, pH của dung dịch là 8,4 nằm ở vùng base do đó có thể dùng chỉ thị là phenolphthalein màu chuyển từ không màu sang hồng nhạt.

4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NATRI HYDROXYD 0,1N

4.1. Pha dung dịch gốc acid oxalic 0,1N

- Acid oxalic ngậm 2 phân tử nước ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) tinh khiết là một chất thỏa mãn yêu cầu của một chất gốc.
- đương lượng gam E của $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ bằng 1/ 2 khối lượng phân tử của nó và bằng 63,03.
- Lượng $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ cần thiết để pha 100 mL dung dịch $C_2H_2O_4$ có nồng độ chính xác 0,1N là: $m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 63,03 \times 100}{1000} = 0,6303 \text{ (g)}$

Tiến hành pha 100 mL dung dịch $C_2H_2O_4$ 0,1 N như sau:

- Cân chính xác khoảng 0,63 g chất chuẩn gốc $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ trên cân phân tích cho vào bình định mức dung tích 100 mL qua phễu.
- Tráng phễu nhiều lần bằng nước cất (khoảng 50 ml). Bỏ phễu ra.
- Lắc nhẹ để hòa tan hoàn toàn $C_2H_2O_4$.
- Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.

Tính nồng độ thực (N_{th}) của dung dịch $C_2H_2O_4$ pha được:

$$N_{th} = \frac{m_{TH}}{m_{LT}} \times 0,1$$

Trong đó:

- m_{TH} là khối lượng, tính bằng g, của $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ cân được
- m_{LT} là khối lượng, tính bằng g, của $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ vừa đủ để pha được 100,0 mL dung dịch $C_2H_2O_4$ nồng độ chính xác 0,1N ($m_{LT} = 0,6303 \text{ g}$).

4.2. Tiến hành định lượng

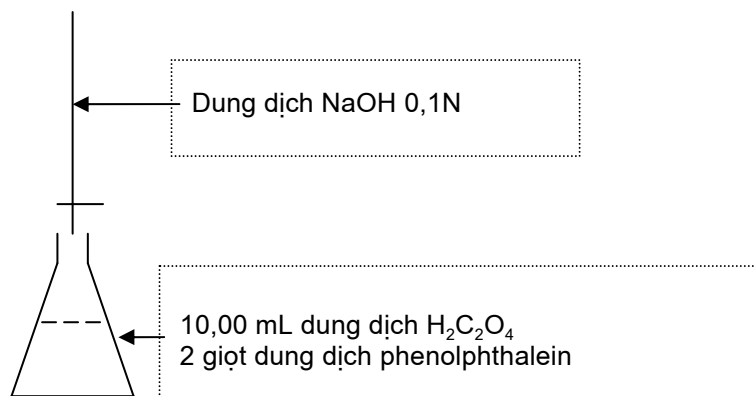
- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng pipet chính xác (có bầu) dung tích 10 mL lấy 10,00 mL dung dịch $C_2H_2O_4$ cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 2 giọt dung dịch chỉ thị phenolphthalein.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 5.1.

- *Tiến hành chuẩn độ:* Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch NaOH 0,1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương

đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển từ không màu sang màu hồng.

Ghi thể tích dung dịch NaOH 0,1N đã dùng.



Hình 5.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch NaOH 0,1N

4.3. Tính kết quả

Nồng độ đương lượng (N_B) của dung dịch NaOH được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch NaOH , tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- N_A là nồng độ đương lượng của dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ($N_A = N_{Th}$)
- V_A là thể tích dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, tính bằng ml, ($V_A = 10,00 \text{ mL}$)

BÀI TẬP (BÀI 5)

- 5.1.** Tính lượng dung dịch NaOH cần để pha và pha đúng kỹ thuật 100mL dung dịch NaOH 0,1 N.
- 5.2.** Pha 100,0 mL dung dịch gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N từ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tính nồng độ dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N pha được.
- 5.3.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch NaOH 0,1 N bằng dung dịch gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N.

5.4. Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch NaOH 0,1 N bằng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N. Thiết lập công thức tính nồng độ đương lượng (N) của dung dịch NaOH.

5.5. Chọn cách trả lời đúng A/ B/ C/ D

Khi chuẩn độ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng dung dịch NaOH với chỉ thị phenolphthalein, màu của dung dịch chuyển từ màu:

- A. Hồng sang không màu B. Không chuyển màu
C. Không màu sang vàng D. Không màu sang hồng

5.6. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH, biết khi định lượng 10,00 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1044 N với chỉ thị phenolphthalein hết 10,25 mL dung dịch NaOH.

Bài 6

ĐỊNH LƯỢNG NATRI HYDROCARBONAT

MỤC TIÊU

1. *Pha và xác định được nồng độ dung dịch acid hydrochloric 1 N.*
2. *Định lượng và tính được hàm lượng phần trăm (kl/kl) của natri hydrocarbonat carbonat.*

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Chén cân
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Dung dịch acid hydrochloric đặc
- Chất gốc Na_2CO_3
- Dung dịch chỉ thị da cam methyl

2. PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH ACID HYDROCHLORIC 1 N

2.1. Pha dung dịch acid hydrochloric 1 N

Tiến hành pha dung dịch HCl 1N như sau:

- Cho vào cốc chân khoảng 30 - 50 mL nước cất.
- Dùng pipet chia vạch lấy khoảng 8 mL dung dịch HCl đặc (dùng quả bóp hoặc để dung dịch tự mao dẫn, tuyệt đối không được hút) và cho vào cốc chân trên. Thao tác này được thực hiện trong tủ hút.
- Dùng đũa thủy tinh khuấy đều.

- Thêm nước cất vừa đủ 100 ml. Khuấy đều.

2.2. Xác định nồng độ dung dịch acid hydrochloric 1 N

- Cân (trên cân phân tích) chính xác khoảng 0,50g chất gốc Na_2CO_3 cho vào bình nón sạch. Hòa tan trong khoảng 50 mL nước. Thêm vào đó 2 giọt dung dịch chỉ thị da cam methyl.
- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch HCl 1 N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch HCl 1 N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch HCl 1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch Na_2CO_3 . Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu hồng da cam. Đun sôi 2 phút, để nguội rồi chuẩn độ tiếp đến màu hồng da cam. Ghi thể tích dung dịch HCl 1 N đã dùng.

2.3. Tính kết quả

Hệ số hiệu chỉnh (K) của dung dịch HCl 1N được tính theo công thức sau:

$$K = \frac{a \times 1000}{E \times V}$$

Trong đó:

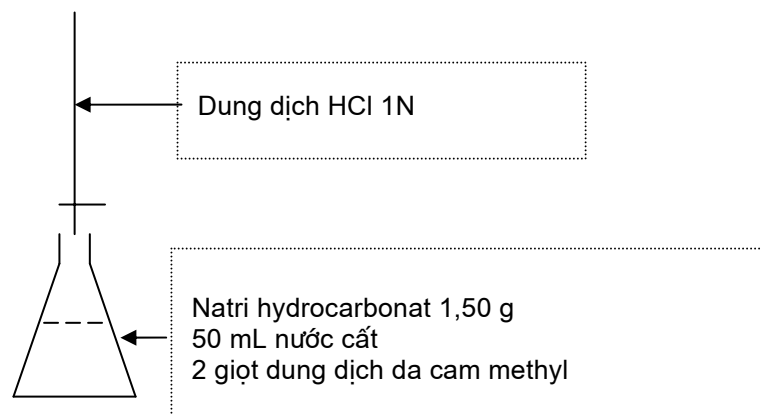
- V là thể tích dung dịch HCl, tính bằng ml, đã dùng chuẩn độ
- a là khối lượng, tính bằng g, của Na_2CO_3
- E là đương lượng gam của Na_2CO_3 ($E = 52,997$)

3. ĐỊNH LƯỢNG NATRI HYDROCARBONAT

3.1. Tiến hành định lượng

- Cân chính xác khoảng 1,50 g natri hydrocarbonat trên cân phân tích cho vào bình nón. Thêm khoảng 50 mL nước cất vừa mới đun sôi để nguội. Lắc để hòa tan hoàn toàn natri hydrocarbonat. Thêm 2 giọt dung dịch chỉ thị da cam methyl.
- Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 6.1.

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch HCl 1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch natri hydrocarbonat. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu hồng da cam. Ghi thể tích dung dịch HCl 1N đã dùng.



Hình 6.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ natri hydrocarbonat

3.2. Tính kết quả

Hàm lượng phần trăm (kl/ kl) của natri hydrocarbonat được tính theo công thức sau:

$$C \% = \frac{V \times K \times 0,084 \times 100}{m}$$

Trong đó:

- V là thể tích dung dịch HCl 1 N, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch HCl 1 N
- m là khối lượng, tính bằng g, của natri hydrocarbonat cần định lượng

BÀI TẬP (BÀI 6)

- 6.1.** Pha đúng kỹ thuật 100 mL dung dịch gốc HCl 1N từ dung dịch HCl đặc.
- 6.2.** Trình bày cách tiến hành định lượng natri hydrocarbonat bằng dung dịch HCl 1N.
- 6.3.** Thiết lập công thức tính hàm lượng phần trăm (kl/kl) của natri hydrocarbonat.
- 6.4.** Tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch HCl 1N, biết chuẩn độ 0,5012 g chất gốc Na_2CO_3 hết 9,60 mL dung dịch HCl 1N đã pha.
- 6.5.** Tính hàm lượng % (kl/ kl) của natri hydrocarbonat, biết khi định lượng 1,4975 g natri hydrocarbonat với chỉ thị da cam methyl hết 17,60 mL dung dịch HCl 1N có hệ số hiệu chỉnh $K = 1,0012$.

Bài 7

ĐỊNH LƯỢNG NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP MOHR

MỤC TIÊU

1. Pha được dung dịch gốc bạc nitrat 0,1 N.
2. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng natri clorid theo phương pháp Mohr.
3. Chuẩn độ và tính được hàm lượng phần trăm (kl / kl) của natri clorid .

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình định mức dung tích 100 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Chất gốc bạc nitrat
- Natri clorid cần định lượng
- Dung dịch chỉ thị kali cromat 5%.

2. PHA DUNG DỊCH BẠC NITRAT 0,1 N

- Bạc nitrat (AgNO_3) có trọng lượng phân tử $M = 169,9$.
- Bạc nitrat ở dạng bột kết tinh hoặc tinh thể không màu, dễ tan trong nước. Bạc nitrat tinh khiết thỏa mãn yêu cầu của một chất gốc.

- Đương lượng gam E của AgNO_3 bằng khối lượng phân tử của nó và bằng 169,9.
- Lượng AgNO_3 cần thiết để pha 100 mL dung dịch AgNO_3 có nồng độ chính xác 0,1N là:

$$m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 169,9 \times 100}{1000} = 1,6990 \text{ (g)}$$

Tiến hành pha 100 mL dung dịch AgNO_3 0,1N như sau:

- Cân chính xác khoảng 1,70 g chất chuẩn gốc AgNO_3 trên cân phân tích cho vào bình định mức dung tích 100 mL qua phễu.
- Tráng phễu nhiều lần bằng nước cất (khoảng 50 mL). Bỏ phễu ra.
- Lắc nhẹ để hòa tan hoàn toàn AgNO_3 .
- Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.

Tính hệ số hiệu chỉnh (K) của dung dịch AgNO_3 pha được:

$$K = \frac{m_{\text{TH}}}{m_{\text{LT}}}$$

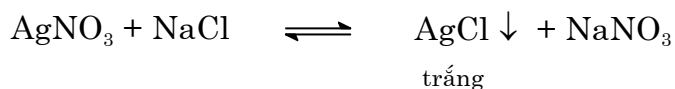
Trong đó:

- m_{TH} là khối lượng, tính bằng g, của AgNO_3 cân được
- m_{LT} là khối lượng, tính bằng g, của AgNO_3 vừa đủ để pha được 100,0 mL dung dịch AgNO_3 nồng độ chính xác 0,1N ($m_{\text{LT}} = 1,699 \text{ g}$).

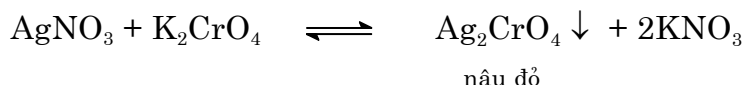
3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP MOHR

Là phương pháp định lượng trực tiếp Cl^- bằng Ag^+ với chỉ thị là kali cromat (K_2CrO_4). Một giọt Ag^+ dư sẽ kết hợp với chỉ thị cho tua nâu đỏ Ag_2CrO_4 ở lân cận điểm tương đương.

Phản ứng chuẩn độ:



Nhận ra điểm tương đương:



4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP MOHR

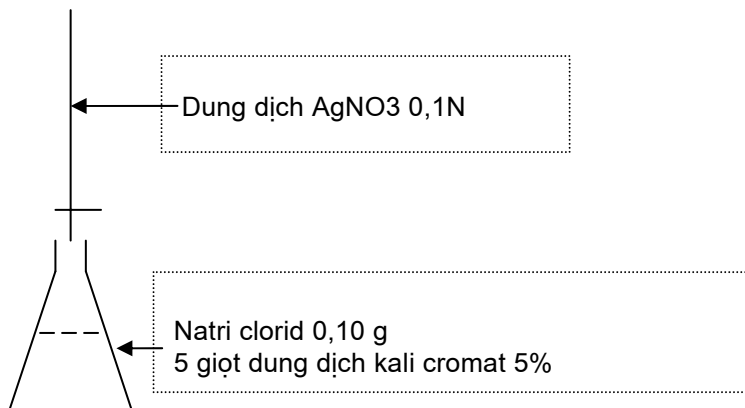
4.1. Tiến hành định lượng

Làm phản ứng:

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch AgNO_3 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch AgNO_3 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Cân chính xác khoảng 0,10 g NaCl trên cân phân tích cho vào bình nón. Thêm khoảng 50 mL nước cất. Lắc để hòa tan hoàn toàn NaCl. Thêm 5 giọt dung dịch chỉ thị kali cromat 5%.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 7.1.

Error!



Hình 7.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ NaCl bằng phương pháp Mohr

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch AgNO_3 0,1N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón chứa dung dịch NaCl. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón xuất hiện kết tủa màu nâu đỏ. Ghi thể tích dung dịch AgNO_3 0,1N đã dùng.

4.2. Tính kết quả

Hàm lượng phần trăm (kl/ kl) của NaCl được tính theo công thức sau:

$$C\% = \frac{V \times K \times 0,005844 \times 100}{m}$$

Trong đó:

- V là thể tích dung dịch AgNO_3 0,1N , tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch AgNO_3 0,1N
- m là khối lượng, tính bằng g, của NaCl cần định lượng

BÀI TẬP (BÀI 7)

- 7.1.** Pha đúng kỹ thuật 100ml dung dịch gốc AgNO_3 0,1N.
- 7.2.** Trình bày nguyên tắc định lượng natri clorid theo phương pháp Mohr.
- 7.3.** Trình bày cách tiến hành định lượng natri clorid theo phương pháp Mohr.
- 7.4.** Thiết lập công thức tính hàm lượng phần trăm (kl/kl) của natri clorid.
- 7.5.** Tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch AgNO_3 0,1N, biết khi pha 100,00 mL dung dịch AgNO_3 thì dùng 1,6851 g AgNO_3 .
- 7.6.** Tính hàm lượng % (kl/ kl) của NaCl, biết khi định lượng 0,1056 g NaCl theo phương pháp Mohr hết 17,20 mL dung dịch AgNO_3 0,1N có hệ số hiệu chỉnh K = 1,0320.

Bài 8

ĐỊNH LƯỢNG NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP FONHARD

MỤC TIÊU

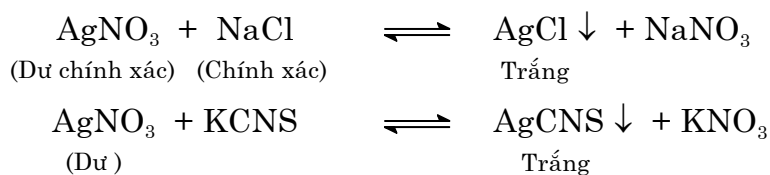
1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng natri clorid theo phương pháp Fonhard.
2. Định lượng được dung dịch natri clorid 0,9% theo phương pháp Fonhard và tính được hàm lượng phần trăm (kl/ tt) của dung dịch natri clorid .

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

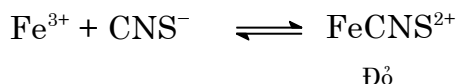
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL, 25 mL, 50 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Bình định mức dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Ống đong dung tích 10 mL
- Phễu thủy tinh
- Dung dịch bạc nitrat 0,0500 N
- Dung dịch kali sulfocyanid 0,05N (hoặc Dung dịch amoni sulfocyanid 0,05 N)
- Dung dịch natri clorid 0,9% cần định lượng
- Dung dịch chỉ thị phèn sắt amoni 10%.

2. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP FONHARD

- Dùng AgNO_3 thừa chính xác đã biết nồng độ để kết tủa hết NaCl , sau đó định lượng AgNO_3 thừa bằng dung dịch KCNS đã biết nồng độ với chỉ thị là Fe^{3+} . Các phản ứng xảy ra:



Nhận ra điểm tương đương khi có màu đỏ:



Chú ý:

- Môi trường nên dùng môi trường acid mạnh (thường dùng HNO_3) để tránh $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ và làm giảm hiện tượng hấp phụ.
- Khi định lượng Clorid bằng phương pháp Mohr có hiện tượng màu chuyển không rõ ràng dứt khoát, không bền, khi màu bền vững thì quá điểm tương đương nhiều gây sai số lớn. Để khắc phục sai số này ta phải loại bỏ kết tủa AgCl , rồi sau đó mới định lượng Ag^+ dư ở phần nước lọc.

3. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NATRI CLORID BẰNG PHƯƠNG PHÁP FONHARD

3.1. Xác định nồng độ dung dịch kali sulfocyanid

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch KCNS 0,05N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch KCNS 0,05N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng pipet chính xác lấy 10,00 mL dung dịch AgNO_3 0,05N cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 2 mL dung dịch HNO_3 đặc và 2 mL dung dịch phen sắt amoni 10%
- Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón xuất hiện màu đỏ. Ghi thể tích dung dịch KSCN 0,05N đã dùng.

Nồng độ đương lượng (N_B) của dung dịch KSCN được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

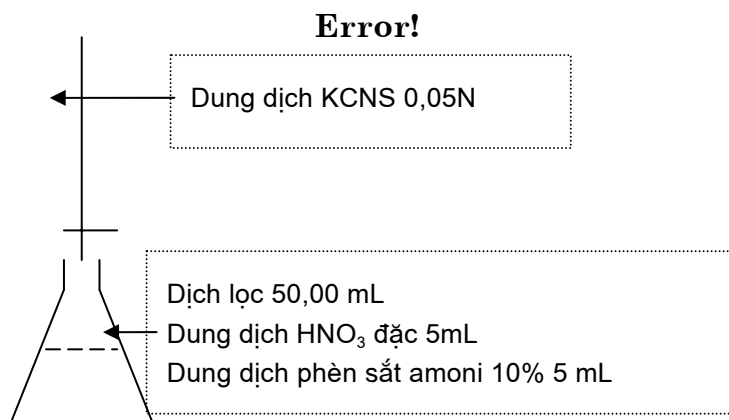
- V_B là thể tích dung dịch KSCN, tính bằng mL, đã dùng
- N_A là nồng độ đương lượng của dung dịch AgNO_3 , ($N_A = 0,0500 \text{ N}$)
- V_A là thể tích dung dịch AgNO_3 , tính bằng mL, ($V_A = 10,00 \text{ mL}$)

3.2. Tiến hành định lượng natri clorid

Làm phản ứng:

- Dùng pipet chính xác lấy 25,00 mL dung dịch natri clorid 0,9% cần định lượng cho vào bình định mức 100 mL. Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.
- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch vừa pha loãng cho vào bình định mức 100 mL, thêm 25,00 mL AgNO_3 0,05 N (bằng pipet chính xác) và 1 mL dung dịch HNO_3 đặc. Lắc đều. Thêm nước cất đến vạch, lắc đều. Để lắng, lọc qua 2 lần giấy lọc, nước lọc phải trong. Bỏ 10 mL dịch lọc đầu.
- Lấy chính xác 50,00 mL dịch lọc (bằng pipet chính xác) thêm 5 mL dung dịch HNO_3 đặc và 5 mL chỉ thị phen sắt amoni 10%.
- Cho đầy dung dịch KCNS 0,05 N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 8.1.



Hình 8.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ NaCl bằng phương pháp Fonhard

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch KCNS 0,05N từ buret xuống bình nón (lúc đầu nhanh, gần điểm tương đương cho từ từ từng giọt, nửa giọt), tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón xuất hiện màu hồng. Ghi thể tích KCNS 0,05N đã dùng.

Ghi chú: Nồng độ của KCNS, AgNO_3 , NaCl xấp xỉ bằng nhau.

3.3. Tính kết quả

Hàm lượng phần trăm (kl/tt) của NaCl trong dung dịch cần định lượng được tính theo công thức sau:

$$C \% = \frac{(V_{\text{Ag}^+} \times N_{\text{Ag}^+} - 2 \times V_{\text{SCN}^-} \times N_{\text{SCN}^-}) \times 58,44 \times 100}{1000 \times V_{\text{Cl}^-}} \times f$$

Trong đó:

- V_{Ag^+} là thể tích dung dịch AgNO_3 0,05N, tính bằng mL, đã dùng ($V_{\text{Ag}^+} = 25,00\text{mL}$)
- N_{Ag^+} là nồng độ đương lượng dung dịch AgNO_3 0,05N, ($N_{\text{Ag}^+} = 0,0500$)
- V_{SCN^-} là thể tích dung dịch KSCN, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- N_{SCN^-} là nồng độ đương lượng dung dịch KSCN, đã xác định mục 3.1.
- V_{Cl^-} là thể tích dung dịch NaCl, tính bằng mL, đã lấy định lượng ($V_{\text{Cl}^-} = 10,00\text{mL}$)
- f là hệ số pha loãng của dung dịch NaCl 0,9% $\left(f = \frac{100}{25}\right)$

BÀI TẬP (BÀI 8)

- 8.1.** Tính nồng độ dung dịch NH_4SCN , biết khi định lượng 10,00 mL dung dịch AgNO_3 0,0513 N với chỉ thị phen sắt amoni thì hết 10,30 mL dung dịch NH_4SCN .
- 8.2.** Trình bày nguyên tắc định lượng natri clorid theo phương pháp Fonhard.
- 8.3.** Trình bày cách tiến hành định lượng natri clorid theo phương pháp Fonhard. Thiết lập công thức tính hàm lượng phần trăm (kl/kl) của natri clorid.
- 8.4.** Chọn cách trả lời đúng A/ B/ C/ D
- Khi chuẩn độ Ag^+ dư bằng dung dịch NH_4SCN với chỉ thị phen sắt amoni, màu của dung dịch chuyển từ màu:
- A. Hồng sang không màu B. Không màu sang vàng
C. Không màu sang hồng D. Không chuyển màu
- 8.5.** Hãy cho biết có thể thay chỉ thị phen sắt amoni bằng dung dịch muối sắt II trong phép định lượng natri clorid theo phương pháp Fonhard được không? Tại sao?
- 8.6.** Tính hàm lượng % (kl/kl) của NaCl, biết khi định lượng 10,00 mL dung dịch NaCl theo phương pháp Fonhard (theo mục 3.2 ở trên) hết 8,25 mL dung dịch NH_4SCN . Trong đó, nồng độ dung dịch NH_4SCN là 0,0485N và AgNO_3 là 0,0502 N.

Bài 9

PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH KALI PERMANGANAT 0,1N

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng kali permanganat.
2. Tính được khối lượng kali permanganat để pha và pha được 100 mL dung dịch kali permanganat 0,1N.
3. Xác định được nồng độ dung dịch kali permanganat 0,1N.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân kỹ thuật
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Cốc chân dung tích 100 mL
- Ống đong dung tích 10 mL
- Đèn cồn
- Dung dịch gốc acid oxalic 0,1000 N
- Dung dịch acid sulfuric 50%

2. PHA DUNG DỊCH KALI PERMANGANAT 0,1 N

- Kali permanganat (KMnO_4) có khối lượng phân tử $M = 158,05$.

- Kali permanganat ở dạng tinh thể hình lăng trụ hoặc bột màu tím sẫm hoặc gần như đen, có ánh kim, không mùi. Tan trong nước lạnh, dễ tan trong nước sôi.
- Kali permanganat không thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc vì KMnO_4 là chất oxy hóa mạnh, dễ bị khử tạo thành MnO_2 . Ta chỉ có thể pha dung dịch KMnO_4 nồng độ xấp xỉ 0,1N từ KMnO_4 . Nồng độ dung dịch KMnO_4 0,1N sau khi pha, được xác định bằng một dung dịch chuẩn khác có tính khử đã biết nồng độ.
- Lượng KMnO_4 cần thiết để pha 100 mL dung dịch KMnO_4 có nồng độ xấp xỉ 0,1N được tính như sau:
 - + Biết đương lượng gam E của KMnO_4 bằng 1/5 khối lượng phân tử của nó và bằng 31,61.
 - + Số gam KMnO_4 cần cân là: $m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 31,61 \times 100}{1000} = 0,3161 \text{ (g)}$

Tiến hành pha dung dịch KMnO_4 0,1N:

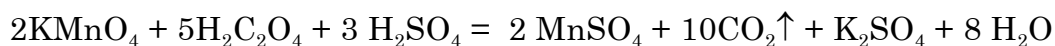
- Cân vào cốc có mỏ khô khoảng 0,32 g KMnO_4 trên cân kỹ thuật.
- Thêm khoảng 20 mL nước cất vào cốc KMnO_4 .
- Vừa đun nóng vừa khuấy trong khoảng 5 phút. Để nguội. Gạn phần dung dịch phía trên vào cốc chân.
- Lặp lại động tác hòa tan như trên 2 – 3 lần nữa. Tập trung dịch trong vào cốc chân.
- Thêm nước cất vào cốc chân vừa đủ 100 mL. Khuấy đều.

3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PERMANGANAT

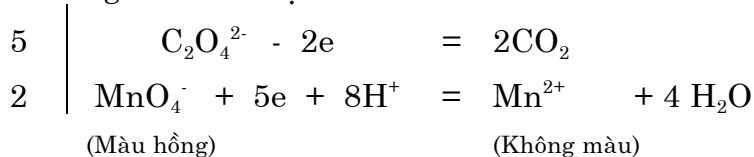
Là phương pháp định lượng dựa vào khả năng oxy hóa của permanganat.

Permanganat thể hiện khả năng oxy hóa cả trong môi trường acid, trung tính và kiềm, nhưng mạnh nhất là trong môi trường acid. Mặt khác, sản phẩm oxy hóa trong môi trường acid là Mn^{2+} không màu, trong môi trường trung tính, kiềm là tủa MnO_2 có màu nâu. Vì vậy, người ta thường xác định nồng độ KMnO_4 trong môi trường acid.

Phương trình phản ứng định lượng permanganat bằng chất khử là acid oxalic trong môi trường acid mạnh như sau:



Phản ứng trao đổi điện tử:



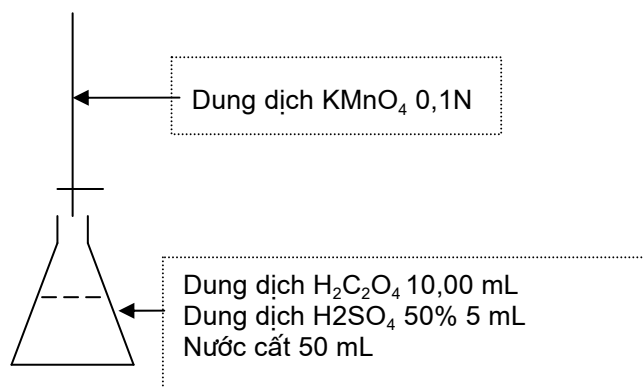
Trong thực tế, người ta hay định lượng các chất khử bằng dung dịch KMnO_4 trong môi trường acid, với chỉ thị là chính dung dịch chuẩn KMnO_4 , khi dư MnO_4^- dung dịch có màu hồng.

4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH KALI PERMANGANAT 0,1N

4.1. Tiến hành định lượng

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch KMnO_4 0,1N lên trên buret để tráng (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch KMnO_4 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng pipet chính xác lấy 10,00 mL dung dịch $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 5 mL dung dịch H_2SO_4 50% và 50 mL nước cất.
- Đun nóng dung dịch trong bình nón đến khoảng 70 – 80 °C trên bếp đèn cồn.
- Nhấc bình nón ra khỏi bếp đèn cồn và tiến hành chuẩn độ ngay (Nhỏ từng giọt KMnO_4 xuống) cho tới khi có màu hồng nhạt. Ghi thể tích KMnO_4 đã dùng.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 9.1.



Hình 9.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch KMnO_4 0,1N

Ghi chú: Đun nóng tới khi dung dịch sủi lăn tăn. Chuẩn độ khi dung dịch nóng nhằm tăng tốc độ phản ứng (Mn^{2+} là chất xúc tác cho phản ứng, do đó lúc đầu khi chuẩn độ phản ứng xảy ra chậm, sau khi có Mn^{2+} tạo thành, tốc độ phản ứng tăng lên làm KMnO_4 mất màu nhanh hơn lúc ban đầu).

4.2. Tính kết quả

Nồng độ đương lượng (N_B) của dung dịch KMnO_4 được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch KMnO_4 , tính bằng mL, đã dùng
- N_A là nồng độ đương lượng của dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ($N_A = 0,1000 \text{ N}$)
- V_A là thể tích dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, tính bằng mL, ($V_A = 10,00 \text{ mL}$)

BÀI TẬP (BÀI 9)

- 9.1.** Pha đúng kỹ thuật 100mL dung dịch KMnO_4 0,1N.
- 9.2.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch KMnO_4 0,1N bằng chất gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- 9.3.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch KMnO_4 0,1N bằng dung dịch gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N.
- 9.3.** Thiết lập công thức tính nồng độ đương lượng (N) của dung dịch KMnO_4 đã pha.
- 9.4.** Hãy cho biết chỉ thị của phương pháp đo kali permanganat. Cách phát hiện điểm tương đương.
- 9.5.** Tính nồng độ đương lượng của dung dịch KMnO_4 , biết khi định lượng 10,00mL dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,0986 N hết KMnO_4 hết 9,70 mL.

Bài 10

ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NƯỚC OXY GIÀ 3%

MỤC TIÊU

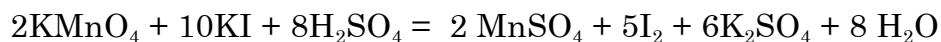
1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng dung dịch nước oxy già.
2. Định lượng được dung dịch nước oxy già và tính được hàm lượng phần trăm (kl/tt) của dung dịch nước oxy già.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

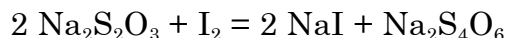
- Cân kỹ thuật
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Ống đong dung tích 25 mL
- Dung dịch kali permanganat 0,1 N
- Dung dịch natri thiosulfat 0,1000 N
- Dung dịch acid sulfuric 10%
- Dung dịch kali iodid 10%
- Dung dịch chỉ thị hồ tinh bột

2. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CỦA DUNG DỊCH KALI PERMANGANAT 0,1 N

Ở bài 9 đã trình bày cách xác định nồng độ của dung dịch KMnO_4 dùng chất khử là acid oxalic. Ngoài ra, còn có thể xác định nồng độ của KMnO_4 bằng phương pháp đo iod. Cho chính xác một lượng KMnO_4 phản ứng với một lượng dư KI trong môi trường acid (H_2SO_4) sẽ tạo thành một lượng tương đương iod:



Sau đó định lượng iod giải phóng ra bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Quá trình chuẩn độ được tiến hành cụ thể như sau:

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng pipet chính xác lấy 10,00 mL dung dịch KMnO_4 cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 10 mL dung dịch KI 10% và 10 mL dung dịch H_2SO_4 loãng. Dung dịch sẽ có màu nâu đỏ.
- Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N từ buret xuống bình nón, tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu vàng. Thêm vào bình nón 5 giọt chỉ thị hồ tinh bột và nhỏ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N từ buret xuống tới khi dung dịch chuyển sang không màu. Ghi thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N đã dùng (V_A).
- Song song tiến hành một mẫu trắng: Tiến hành như trên nhưng thay 10,00 mL dung dịch KMnO_4 trong bình nón bằng 10,00 mL nước cất. Thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N đã dùng (V_0).

Tính hệ số hiệu chỉnh (K) của dung dịch KMnO_4 0,1N theo công thức sau:

$$K = \frac{(V_A - V_0) \times N_A}{V_B \times 0,1}$$

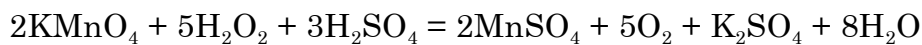
Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch KMnO_4 , tính bằng mL, đã dùng ($V_B = 10,00$ mL)
- N_A là nồng độ đương lượng của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ($N_A = 0,1000$ N)
- V_A là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tính bằng mL, đã dùng để chuẩn độ dung dịch KMnO_4
- V_0 là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tính bằng mL, đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng.

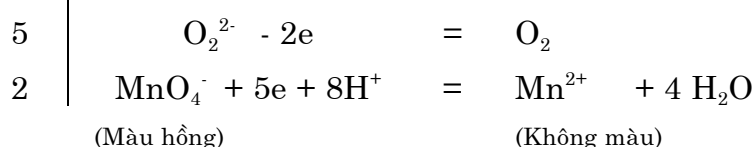
3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG NƯỚC OXY GIÀ

Định lượng nước oxy già bằng permanganat là dựa vào phản ứng oxy hoá khử giữa permanganat và nước oxy già, trong đó permanganat đóng vai trò chất oxy hóa, còn nước oxy già đóng vai trò là chất khử.

Phương trình phản ứng định lượng:



Phản ứng trao đổi điện tử:

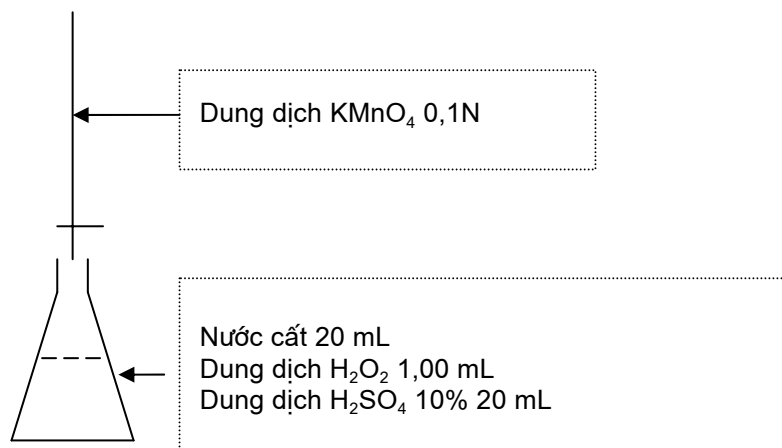


4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NƯỚC OXY GIÀ 3%

4.1. Tiến hành định lượng

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mở) khoảng 10 - 15 mL dung dịch KMnO_4 0,1N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch KMnO_4 0,1N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Dùng ống đong lấy 20 mL nước cất cho vào bình nón sạch.
- Dùng pipet chính xác (có bầu) lấy 1,00 mL dung dịch H_2O_2 cho vào bình nón trên. Thêm vào đó 20 mL dung dịch H_2SO_4 10% (lấy bằng ống đong).

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 10.1.



Hình 10.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch nước oxy già 3%

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch KMnO_4 0,1N từ buret xuống bình nón, tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển sang màu hồng nhạt. Ghi thể tích dung dịch KMnO_4 0,1N đã dùng.

4.2. Tính kết quả

Hàm lượng phần trăm (kl/ tt) của dung dịch H_2O_2 được tính theo công thức sau:

$$C\% = \frac{V_c \times K \times 0,001701}{V} \times 100$$

Trong đó:

- V_c là thể tích dung dịch $KMnO_4$, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch $KMnO_4$ (đã xác định ở mục 2)
- V là thể tích dung dịch H_2O_2 , tính bằng mL, ($V = 1,00$ mL)

BÀI TẬP (BÀI 10)

- 10.1.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch nước oxy già bằng dung dịch $KMnO_4$.
- 10.2.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch nước oxy già 3% bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1N. Thiết lập công thức tính hàm lượng phần trăm (kl/tt) của dung dịch H_2O_2 .
- 10.3.** Mô tả sự chuyển màu của dung dịch trong định lượng (bình nón) trong quá trình chuẩn độ dung dịch $KMnO_4$ bằng phương pháp đo iod ở mục 2.
- 10.4.** Tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch $KMnO_4$ 0,1N. Biết khi định lượng 10,00 mL dung dịch $KMnO_4$ theo chỉ dẫn ở mục 2 thì hết 9,75 mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1018 N và thể tích $Na_2S_2O_3$ 0,1018 N dùng cho mẫu trắng là 0,05 mL.
- 10.5.** Trình bày cách tính nồng độ dung dịch H_2O_2 theo thể tích oxy.
- 10.6.** Tính hàm lượng % (kl/tt) của dung dịch H_2O_2 , biết khi định lượng 1,00 mL H_2O_2 thì hết 18,00 mL dung dịch $KMnO_4$ 0,1N có hệ số hiệu chỉnh $K = 0,9872$.

Bài 11

PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH NATRI THIOSULFAT 0,1N

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng natri thiosulfat.
2. Tính được khối lượng natri thiosulfat để pha dung dịch natri thiosulfat 0,1 N và pha được 100 mL dung dịch natri thiosulfat 0,1 N.
3. Xác định được nồng độ dung dịch natri thiosulfat 0,1 N.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Cân kỹ thuật
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Cốc chân dung tích 100 mL
- Ống đong dung tích 10 mL
- Chất gốc kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$)
- Dung dịch acid hydrochloric đặc 50 %
- Natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3$)
- Natri carbonat (Na_2CO_3)

2. PHA DUNG DỊCH NATRI THIOSULFAT 0,1N

- Natri thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) thường ở dạng ngậm nước ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) có khối lượng phân tử $M = 248,2$.
- Natri thiosulfat ở dạng tinh thể không màu, dễ tan trong nước.
- Natri thiosulfat không thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc vì $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dễ mất nước kết tinh nên thành phần không ứng đúng với công thức. Ta chỉ có thể pha dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nồng độ xấp xỉ 0,1N từ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N sau khi pha, được xác định bằng một dung dịch chuẩn khác đã biết nồng độ.
- Lượng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để pha 100 mL dung dịch KMnO_4 có nồng độ xấp xỉ 0,1N được tính như sau:
 - + Biết đương lượng gam E của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bằng khối lượng phân tử của nó và bằng 248,2.
 - + Số gam $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cần cân là:

$$m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 248,2 \times 100}{1000} = 2,482 \text{ (g)}$$

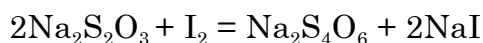
Tiến hành pha dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N:

- Đun sôi khoảng 120 mL nước cất và để nguội. Nước cất này dùng để pha dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Cân khoảng 2,50 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trên cân kỹ thuật và chuyển vào cốc chân.
- Thêm vào cốc chân 0,01 g Na_2CO_3 và khoảng 50 mL nước cất vừa đun sôi để nguội ở trên.
- Dùng thìa thủy tinh khuấy cho các tinh thể tan hết.
- Thêm nước cất vào cốc chân vừa đủ 100 mL. Khuấy đều.

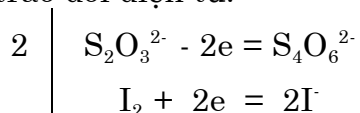
3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG THIOSULFAT

Là phương pháp định lượng dựa vào phản ứng oxy hoá khử giữa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và iod, trong đó $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đóng vai trò chất khử, còn iod đóng vai trò là chất oxy hóa. Iod có thể được tạo thành từ phản ứng giữa một chất oxy hóa và iodid.

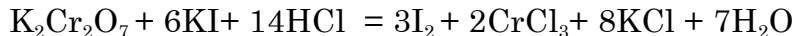
Phương trình phản ứng định lượng:



Phản ứng trao đổi điện tử:



Iod được tạo thành từ phản ứng giữa kali iodid và kali dicromat trong môi trường acid. Phản ứng diễn ra như sau:

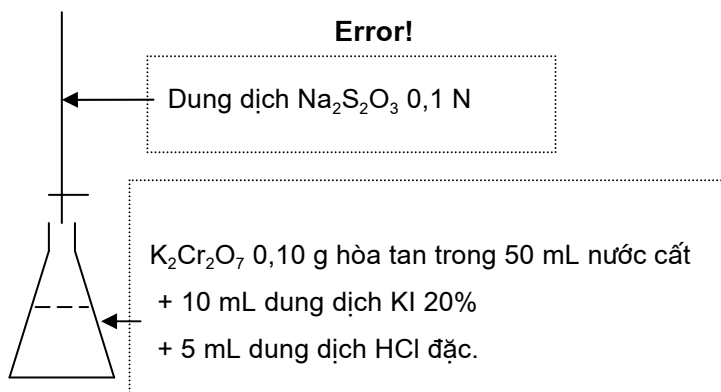


4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH NATRI THIOSULFAT 0,1 N

4.1. Tiến hành định lượng

- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.
- Cân chính xác khoảng 0,10 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dùng cân phân tích) cho vào bình nón nút mài. Thêm vào đó 50 mL nước cất. Lắc đến tan hoàn toàn. Thêm vào đó 10 mL dung dịch KI 20%, 5 mL dung dịch HCl đặc. Đậy nút và để yên chỗ tối trong 10 phút. Thêm vào bình nón 100 mL nước cất.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 11.1.



Hình 11.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ từ buret xuống bình nón, tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển từ màu đỏ nâu sang màu vàng. Thêm 5 giọt dung dịch chỉ thị hồ tinh bột vào bình nón và tiếp tục nhỏ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ từ buret xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh lam thành màu xanh lục. Ghi thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã dùng.

4.2. Tính kết quả

Nồng độ đương lượng (N_B) của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được tính theo công thức sau:

$$N = \frac{a \times 1000}{E \times V}$$

Trong đó:

- V là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- a là khối lượng, tính bằng g, của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- E là đương lượng gam của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($E = 49,03$)

BÀI TẬP (BÀI 11)

- 11.1.** Pha đúng kỹ thuật 100 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N.
- 11.2.** Hãy cho biết điều kiện của phương pháp đo iod.
- 11.3.** Trình bày nguyên tắc xác định nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng chất gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 11.4.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N bằng chất gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Thiết lập công thức tính nồng độ đương lượng (N) của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N đã pha.
- 11.5.** Mô tả sự chuyển màu của dung dịch trong định lượng (bình nón) trong quá trình chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ở mục 4.1.
- 11.6.** Tính nồng độ đương lượng của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, biết khi định lượng 0,1085 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hết 21,05 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Bài 12

ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH GLUCOSE 5%

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng dung dịch glucose.
2. Tính được khối lượng iod để pha dung dịch iod 0,1 N và pha được 100 mL dung dịch iod 0,1 N.
3. Định lượng được dung dịch glucose và tính được hàm lượng phần trăm (kl/tt) của dung dịch glucose .

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Cân kỹ thuật
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón nút mài dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Ống đong dung tích 10 mL
- Chất gốc iod (I_2)
- Kali iodid (KI)
- Dung dịch natri hydroxyd 2 N
- Dung dịch acid sulfuric 4 N
- Dung dịch natri thiosulfat 0,1000 N

2. PHA DUNG DỊCH IOD 0,1N

- Iod (I_2) thăng hoa tinh khiết thỏa mãn yêu cầu của một chất gốc.

- Đương lượng gam E của I_2 bằng 1/2 khối lượng phân tử của nó và bằng 126,7.
- Lượng I_2 cần thiết để pha 100 mL dung dịch I_2 có nồng độ chính xác 0,1N là:

$$m = \frac{N \times E \times V}{1000} = \frac{0,1 \times 126,7 \times 100}{1000} = 1,267 \text{ (g)}$$

Tiến hành pha 100 mL dung dịch I_2 0,1N như sau:

- Cân khoảng 3,50 g KI vào chén cân có nắp mài. Thêm vào đó 5 mL nước. Khuấy cho tan. Đậy nắp. Cân chén cân trên cân phân tích được khối lượng a_1 g.
- Cân khoảng 1,27 g chất chuẩn gốc I_2 vào mặt kính đồng hồ hoặc cốc có mỏ.
- Chuyển I_2 vào chén cân trên và đậy nắp lại. Sau đó, cân chén cân trên cân phân tích được khối lượng a_2 g.
- Khối lượng I_2 là: $a_2 - a_1$
- Dùng thìa thủy tinh khuấy kỹ để hòa tan, chuyển dần hoàn toàn dung dịch này sang bình định mức dung tích 100 mL qua phễu.
- Tráng chén cân và phễu nhiều lần bằng nước cất (khoảng 50 ml). Bỏ phễu ra.
- Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.

Tính nồng độ thực (N_{th}) của dung dịch I_2 pha được:

$$N_{th} = \frac{m_{TH}}{m_{LT}} \times 0,1$$

Trong đó:

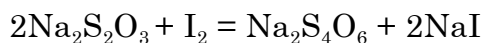
- m_{TH} là khối lượng, tính bằng g, của I_2 cân được ($m_{TH} = a_2 - a_1$)
- m_{LT} là khối lượng, tính bằng g, của I_2 vừa đủ để pha được 100,0 mL dung dịch I_2 nồng độ chính xác 0,1N ($m_{LT} = 1,267$ g).

3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG GLUCOSE

Glucose được định lượng bằng phương pháp iod theo phương pháp chuẩn độ ngược (thừa trừ): Cho một lượng I_2 dư chính xác vào dung dịch glucose trong môi trường kiềm để oxy hoá glucose có nhóm chức $-CHO$ thành acid gluconic theo phản ứng sau:



Sau khi hoàn thành phản ứng (2), acid hóa môi trường bằng H_2SO_4 để cân bằng (1) chuyển dịch về phía trái, định lượng I_2 dư bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã biết nồng độ theo phương trình phản ứng sau:

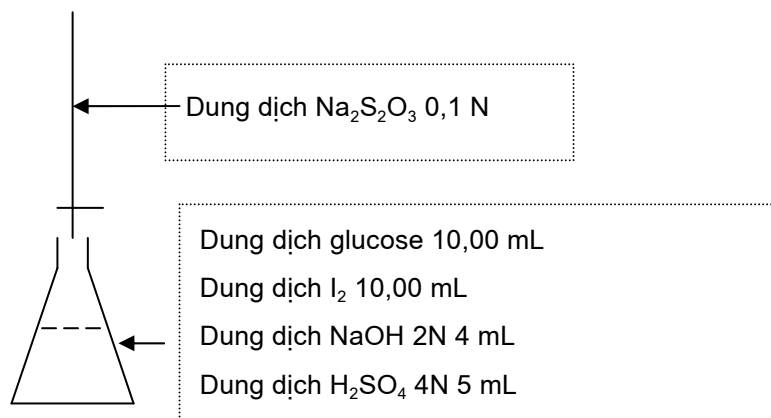


4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH GLUCOSE 5%

4.1. Tiến hành định lượng

- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch glucose cần định lượng cho vào bình định mức 100 mL. Thêm nước đến vạch. Lắc đều.
- Dùng pipet chính xác lấy 10,00 mL dung dịch glucose đã pha loãng cho vào bình nón nút mài. Thêm vào đó chính xác 10,00 mL dung dịch I_2 . Thêm từ từ 4 mL dung dịch NaOH 2N. Đậy nắp. Lắc đều. Để vào chỗ tối 10 phút. Sau đó, thêm 5 mL dung dịch H_2SO_4 4 N.
- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 12.1.



Hình 12.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch glucose

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ từ buret xuống bình nón, tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển từ màu đỏ nâu sang màu vàng. Thêm 5 giọt dung dịch chỉ thị hồ tinh bột vào bình nón và tiếp tục nhỏ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ từ buret xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh lam sang không màu. Ghi thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã dùng.

4.2. Tính kết quả

Hàm lượng phần trăm (kl/tt) của glucose trong dung dịch cần định lượng được tính theo công thức sau:

$$C\% = \frac{(V_A \times N_A - V_B \times N_B) \times E \times 100}{1000 \times V} \times f$$

Trong đó:

- V_A là thể tích dung dịch I_2 0,1 N, tính bằng mL, đã dùng ($V_A = 10,00\text{mL}$)
- N_A là nồng độ đương lượng dung dịch I_2 , ($N_A = N_{th}$) ở mục 2.
- V_B là thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1 N, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ
- N_B là nồng độ đương lượng dung dịch $Na_2S_2O_3$, ($N_B = 0,1000$)
- E là đương lượng gam của glucose ($E = 90,08$)
- V là thể tích dung dịch glucose lấy định lượng ($V = 10,00 \text{ mL}$)
- f là hệ số pha loãng của dung dịch glucose 5% $\left(f = \frac{100}{10}\right)$

BÀI TẬP (BÀI 12)

- 12.1.** Pha đúng kỹ thuật 100ml dung dịch gốc I_2 0,1N.
- 12.2.** Trình bày nguyên tắc định lượng dung dịch glucose bằng phương pháp đo iod.
- 12.3.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch glucose 5% bằng phương pháp đo iod.
- 12.4.** Thiết lập công thức tính hàm lượng phần trăm (kl/tt) của glucose.
- 12.5.** Mô tả sự chuyển màu của dung dịch trong định lượng (bình nón) trong quá trình chuẩn độ xác định hàm lượng dung dịch glucose ở mục 4.1.
- 12.6.** Tính nồng độ đương lượng của dung dịch I_2 , biết đã dùng 1,2635 g Iod để pha thành vừa đủ 100,0 mL dung dịch.

PHA VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH EDTA 0,05M

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nguyên tắc và phản ứng định lượng EDTA.
2. Tính được khối lượng kẽm để pha dung dịch kẽm sulfat 0,05 M và pha được 100 mL dung dịch kẽm sulfat 0,05 M.
3. Xác định được nồng độ dung dịch EDTA 0,05 M.

1. DỤNG CỤ - HÓA CHẤT

- Cân phân tích
- Buret
- Pipet chính xác dung tích 10 mL
- Bình nón dung tích 100 mL
- Cốc có mỏ
- Phễu thủy tinh
- Đũa thủy tinh
- Cốc chân
- Ống đong dung tích 10 mL
- Chất gốc kẽm (Zn)
- Dung dịch acid sulfuric 10%
- Dung dịch đệm amoniac
- Hỗn hợp chỉ thị đen eriocrom T

2. PHA DUNG DỊCH COMPLEXON III 0,05M

- Complexon III (trilon B) là dinatri dihydro ethylen diamin tetraacetat. Complexon III thường ở dạng ngậm nước và có công thức hóa học là $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ viết tắt là EDTA. Complexon III có khối lượng phân tử là 372,2.

- Complexon III ở dạng tinh thể không màu, dễ tan trong nước.
- Complexon III không thỏa mãn tiêu chuẩn chất gốc vì $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ dễ mất nước kết tinh nên thành phần không ứng đúng với công thức. Ta chỉ có thể pha dung dịch EDTA nồng độ xấp xỉ 0,05M từ $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$. Nồng độ dung dịch EDTA sau khi pha, được xác định bằng một dung dịch chuẩn khác đã biết nồng độ.
- Lượng $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ cần thiết để pha 100 mL dung dịch EDTA có nồng độ xấp xỉ 0,05M được tính như sau:
- Số gam $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ cần cân là:

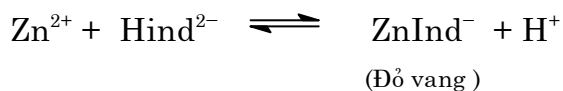
$$m = \frac{C_M \times M \times V}{1000} = \frac{0,05 \times 372,2 \times 100}{1000} = 1,861 \text{ (g)}$$

Tiến hành pha dung dịch EDTA 0,05M:

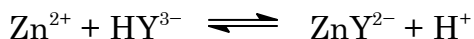
- Cân khoảng 1,86 g $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ trên cân kỹ thuật và chuyển vào cốc chân.
- Thêm vào cốc chân khoảng 50 mL nước cất và dùng thìa thủy tinh khuấy cho các tinh thể tan hết.
- Thêm nước cất vào cốc chân vừa đủ 100 mL. Khuấy đều.

3. NGUYÊN TẮC ĐỊNH LƯỢNG COMPLEXON

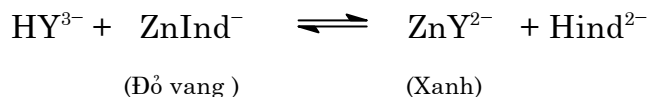
Dựa vào phản ứng tạo phức giữa EDTA và kim loại trong môi trường đệm pH 9. Lúc đầu dung dịch có màu đỏ vang do phản ứng của Mg^{2+} với chỉ thị ($Hind^{2-}$):



Khi nhỏ EDTA (HY^{3-}) xuống, Mg^{2+} tự do sẽ phản ứng trước:



Lúc ấy màu của dung dịch vẫn không bị biến đổi. Gần điểm tương đương, ta có sự cạnh tranh tạo phức:



Kết thúc chuẩn độ khi màu chuyển từ tím sang xanh tươi hoàn toàn (màu của chỉ thị ở dạng tự do).

4. ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH EDTA 0,05 M

4.1. Pha dung dịch gốc kẽm sulfat 0,05 M

- Kẽm hạt (Zn) tinh khiết thỏa mãn yêu cầu của một chất gốc.
- Khối lượng phân tử lượng của Zn bằng 65,37.
- Lượng Zn cần thiết để pha 100 mL dung dịch ZnSO_4 có nồng độ chính xác 0,05M là: $m = \frac{C_M \times M \times V}{1000} = \frac{0,05 \times 65,37 \times 100}{1000} = 0,32685 \text{ (g)}$

Tiến hành pha 100 mL dung dịch ZnSO_4 0,05 M như sau:

- Cân chính xác khoảng 0,32 g Zn vào cốc có mỏ.
- Thêm vào Zn trong cốc khoảng 5 mL dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc cho tan hoàn toàn. Thêm vào đó khoảng 20 mL nước cất.
- Chuyển dung dịch ở cốc có mỏ sang bình định mức dung tích 100 mL qua phễu.
- Tráng cốc và phễu nhiều lần bằng nước cất (khoảng 50 mL). Bỏ phễu ra.
- Thêm nước vừa đủ đến vạch. Lắc đều.

Tính nồng độ thực ($C_{M,th}$) của dung dịch ZnSO_4 pha được:

$$C_{M,th} = \frac{m_{TH}}{m_{LT}} \times 0,05$$

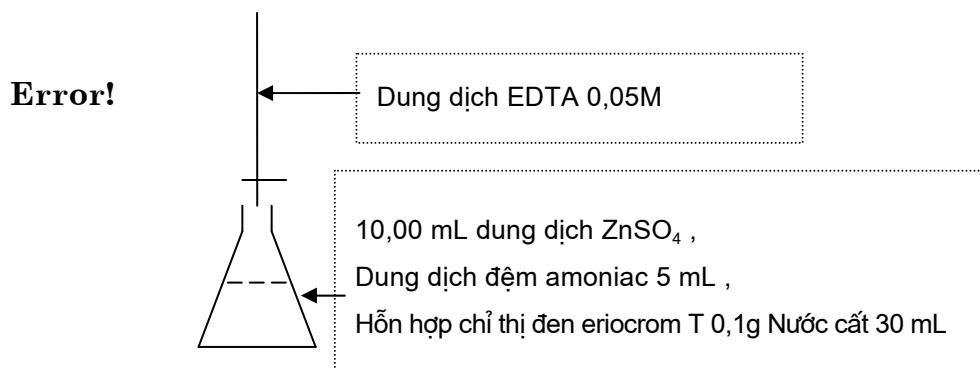
Trong đó:

- m_{TH} là khối lượng, tính bằng g, của Zn cân được
- m_{LT} là khối lượng, tính bằng g, của Zn vừa đủ để pha được 100,0 mL dung dịch ZnSO_4 nồng độ chính xác 0,05M ($m_{LT} = 0,32685 \text{ g}$).

4.2. Tiến hành định lượng

- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch ZnSO_4 đã pha cho vào bình nón sạch. Thêm vào đó 5 mL dung dịch đệm amoniac, khoảng 0,1 g hỗn hợp chỉ thị đen eriocrom T và 30 mL nước cất. Lắc cho tan hết chỉ thị.
- Dùng phễu rót dung dịch (từ cốc có mỏ) khoảng 10 - 15 mL dung dịch EDTA lên trên buret để tráng buret (làm 2 lần). Cho đầy dung dịch EDTA lên trên buret và điều chỉnh khóa buret được dung dịch đến vạch 0.

Bố trí thí nghiệm được trình bày ở hình 13.1.



Hình 13.1. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ dung dịch EDTA 0,05 M

Tiến hành chuẩn độ: Một tay điều chỉnh khóa buret cho dung dịch EDTA từ buret xuống bình nón, tay kia lắc bình nón. Chuẩn độ tới khi dung dịch ở bình nón chuyển từ màu đỏ vang sang màu xanh tươi hoàn toàn (không còn ánh tím). Ghi thể tích dung dịch EDTA đã dùng.

4.3. Tính kết quả

Nồng độ mol/ L ($C_{M,A}$) của dung dịch EDTA được tính theo công thức sau:

$$C_{M,A} = \frac{C_{M,B} \times V_B}{V_A}$$

Trong đó:

- V_B là thể tích dung dịch gốc $ZnSO_4$, tính bằng mL, ($V_B = 10,00$ mL)
- $C_{M,B}$ là nồng độ mol/ L của dung dịch $ZnSO_4$, ($C_{M,B} = C_{M,th}$)
- V_A là thể tích dung dịch EDTA, tính bằng mL, đã dùng chuẩn độ.

BÀI TẬP (BÀI 13)

- 13.1.** Pha đúng kỹ thuật 100 mL dung dịch EDTA 0,05M và 100,0 mL dung dịch gốc $ZnSO_4$ 0,05M.
- 13.2.** Trình bày nguyên tắc định lượng bằng phương pháp complexon.
- 13.3.** Trình bày cách tiến hành định lượng dung dịch EDTA 0,05 M dùng dung dịch gốc $ZnSO_4$ 0,05 M.
- 13.4.** Thiết lập công thức tính nồng độ mol/L ($C_{M,A}$) của dung dịch EDTA.
- 13.5.** Mô tả sự chuyển màu của dung dịch trong định lượng (bình nón) trong quá trình chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch EDTA ở mục 4.2.
- 13.6.** Tính nồng độ C_M của dung dịch EDTA, biết khi chuẩn độ 10,00 mL dung dịch $ZnSO_4$ 0,0525 M trong môi trường đệm amoniac hết 10,55 mL dung dịch EDTA.

PHẦN PHỤ LỤC

Phụ lục 1. DỤNG CỤ THÔNG THƯỜNG BẰNG SỨ, THỦY TINH VÀ MỘT SỐ MÁY THÔNG DỤNG DÙNG TRONG HOÁ PHÂN TÍCH

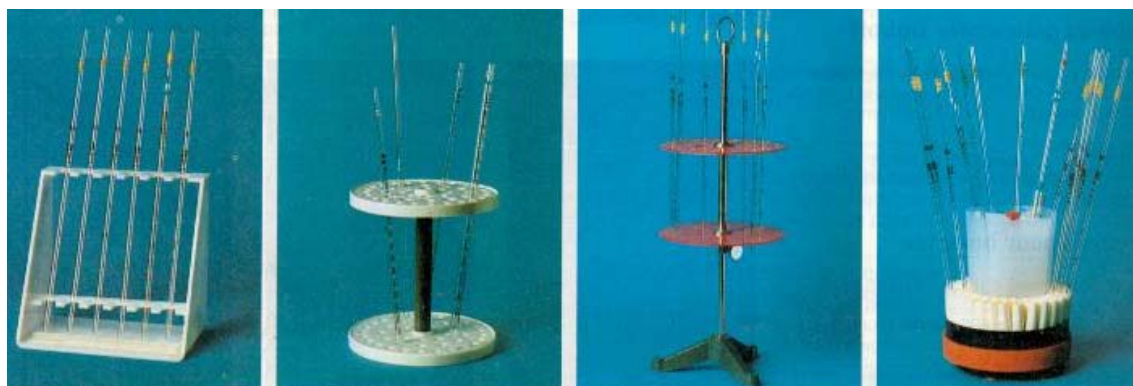


Hình 1. Pipét điện tử



Hình 2. Pipét định mức

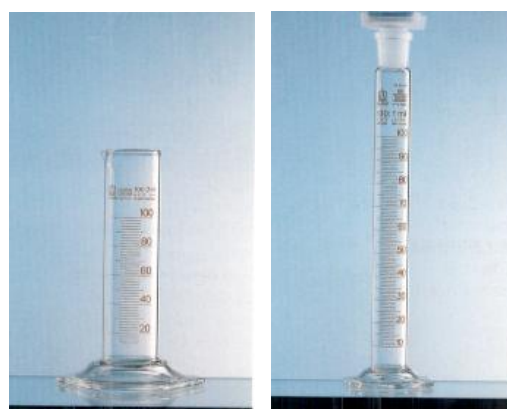
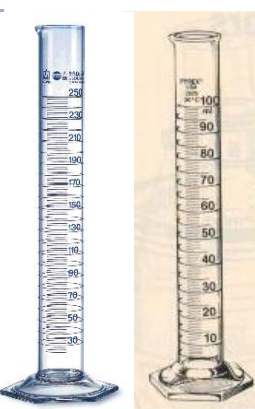
Hình 3



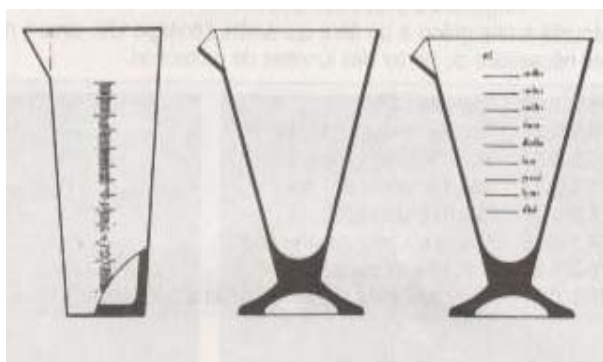
Hình 4. Các loại giá đỡ Pipét



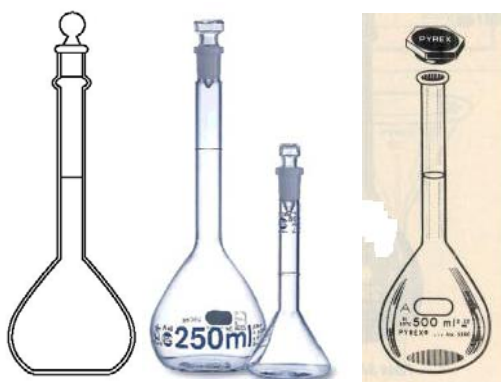
Hình 5. Quả bóp cao su dùng để nối pipét



Hình 6. Các loại ống trong định mức

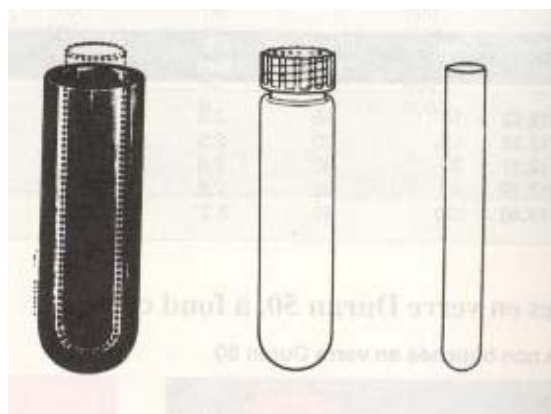
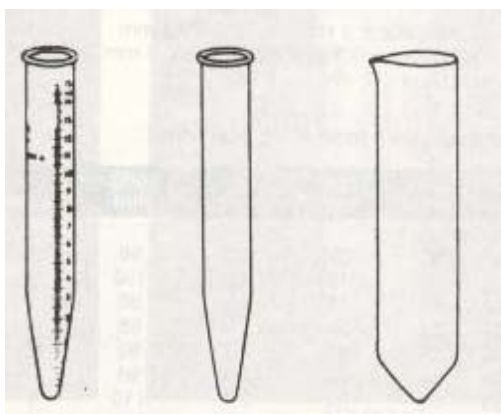


Hình 7. Cốc có chân dùng trong định mức

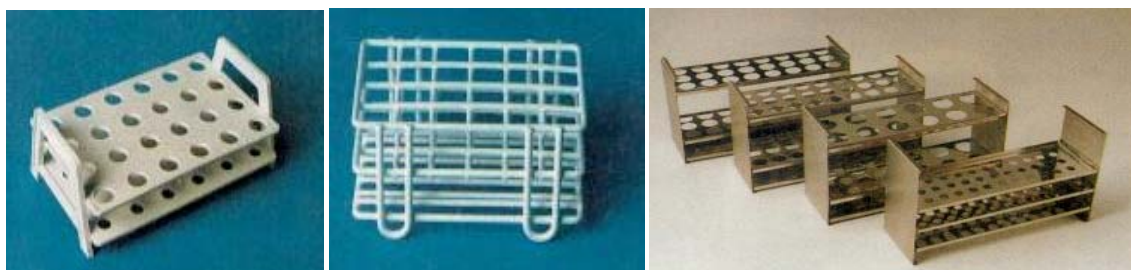


Hình 8. Các loại bình định mức để pha dung dịch

Hình 9. Các loại bu rết



Hình 10. Ống nghiệm thường và ống nghiệm cso chia vạch



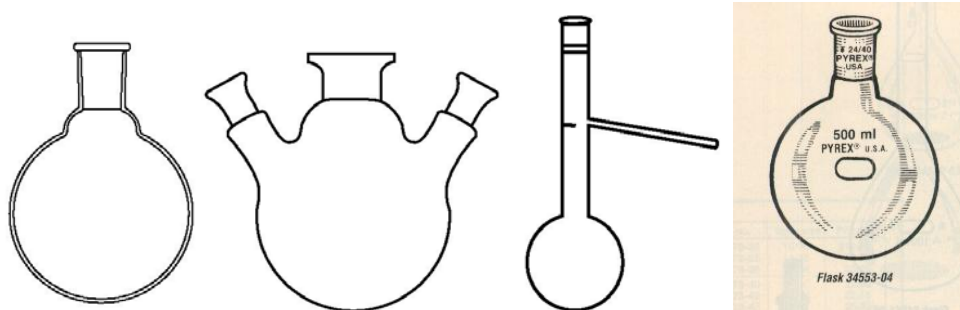
Hình 11. Giá ống nghiệm



Hình 12. Các loại cốc có mỏ



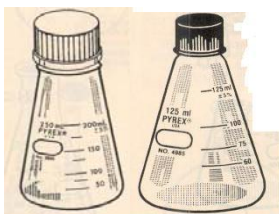
Hình 13. Kính cân máng cân



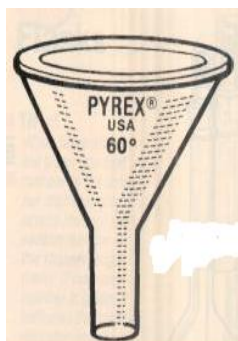
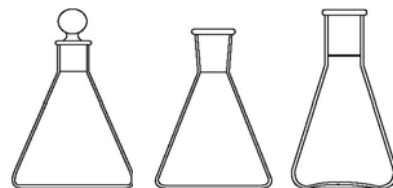
Hình 14. Các loại bình cầu đáy tròn



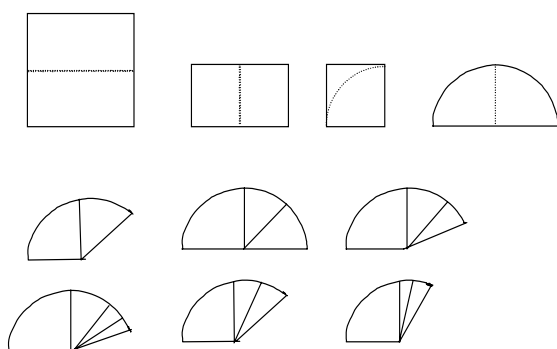
Hình 15. Bình cầu đáy bằng



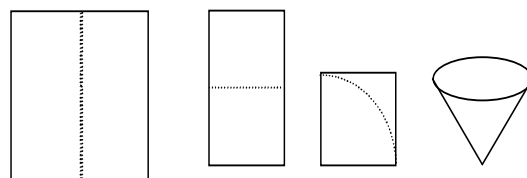
Hình 16. Các loại bình nón



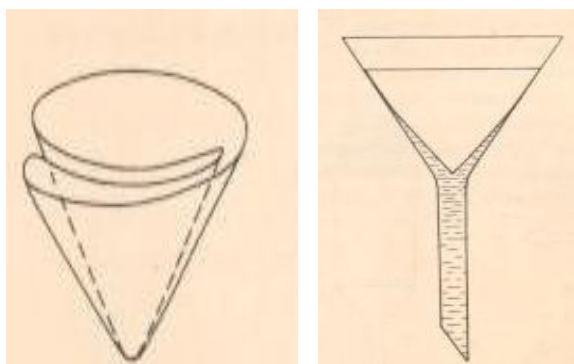
Hình 17. Các loại phễu lọc



Hình 18. Cách gấp giấy lọc nhiều nếp để lấy dịch lọc



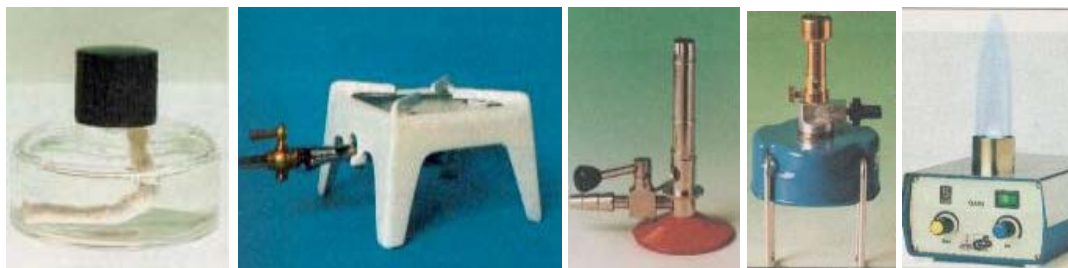
Hình 19. Cách gấp giấy lọc phẳng để lấy chất kết tủa



Hình 20. Phễu thủy tinh ở tư thế lọc



Hình 21. Các loại kiềng và lưới để đun nóng



Hình 22. Đèn cồn

Hình 23. Các loại đèn gas



Hình 24. Các loại bếp điện



Hình 25. Các loại nồi đun cách thủy



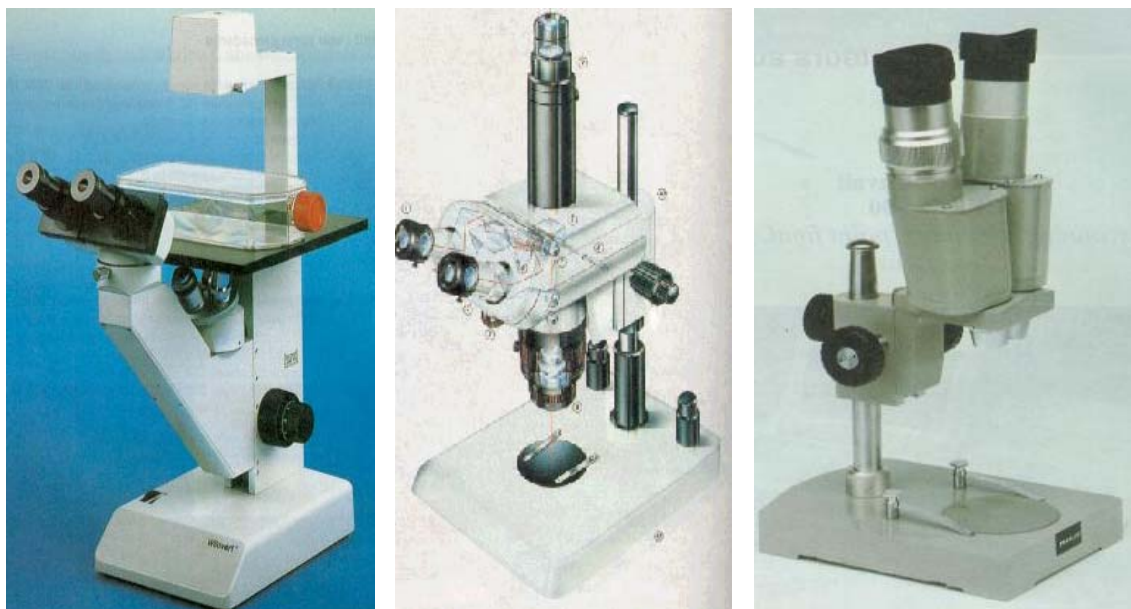
Hình 26. Các loại đồng hồ đo trong phòng thí nghiệm



Hình 27. Các loại kính bảo hiểm



Hình 28. Các loại kính lúp thường



Hình 29. Các loại kính hiển vi



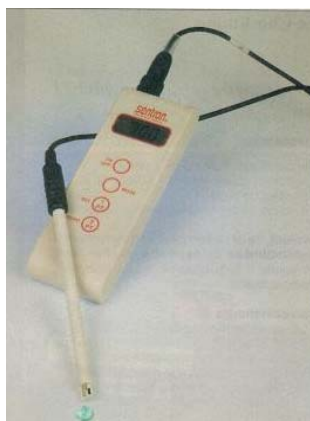
Hình 30. Các loại tủ hốt



Hình 31. Các loại máy điều nhiệt



Hình 32. Máy ly tâm



Hình 33. Các loại máy đo pH

Phụ lục 2. DANH PHÁP CHẤT VÔ CƠ THEO DƯỢC ĐIỂN VIỆT NAM

2.1. Các đơn chất

2.1.1. Nguyên tố

- Đọc tên quốc tế đã rút gọn.

Ví dụ:

Ar	Argon	Cd	Cadmi	I	Iod	Ni	Nickel
As	Arsen	Ca	Calci	Li	Lithi	N	Nitrogen
Be	Beryli	Cl	Clor	Mg	Magnesi	O	Oxygen
Bi	Bismuth	Co	Cobalt	Mo	Molybden	P	Phosphor
B	Bor	F	Fluor	Na	Natri	S	Sulfur (lưu huỳnh)

(Bảng đầy đủ xem Dược điển Việt Nam).

- Hoặc đọc tên đã hoàn toàn Việt hoá.

Ví dụ:

Ag	Bạc (Argentum)	S	Lưu huỳnh (Sulfur)
Pt	Bạch kim (Platinum)	Al	Nhôm (Aluminium)
Pb	Chì (Plumbum)	Fe	Sắt (Ferrum)
Cu	Đồng (Cuprum)	Sn	Thiếc (Stanium)
Zn	Kẽm (Zincum)	Hg	Thủy ngân (Hydragyrum, Mercurium)
Ni	Kền (Nickel)	Au	Vàng (Aurum)

2.1.2. Dạng thù hình

Đọc theo tên riêng.

Ví dụ:

Ozôn (O₃)

Phosphor đỏ, phosphor trắng.

Than chì, kim cương

....

2.2. Các hợp chất

Luôn đọc phần mang điện tích dương trước, phần mang điện tích âm sau.

2.2.1. Oxyd

- Theo quy định: Tên nguyên tố (số oxy hóa) oxyd

Ví dụ:

FeO sắt(II) oxyd

Fe₂O₃ sắt(III) oxyd

SO₂ lưu huỳnh(IV) oxyd

Nguyên tố chỉ có một trạng thái oxy hóa thì không cần ghi số oxy hóa.

Ví dụ:

Al₂O₃ Nhôm oxyd

CaO Calci oxyd

Na₂O Natri oxyd

- Tên riêng:

CO₂ (khí) Carbonic, Anhydrid carbonic

CaO Vôi sống

SO₂ (khí) Sulfuro

SO₃ Anhydrid sulfuric

- Dùng tiền tố: *Mono (1), di (2), tri (3), tetra (4), penta (5)*... để chỉ số nguyên tử của mỗi nguyên tố.

Ví dụ:

CO₂ Carbon dioxyd

P₂O₅ Diphosphor pentaoxyd

Chú ý: F₂O không phải là oxyd thông thường, viết đúng là OF₂ và đọc là oxygen fluorid, muối oxygen của acid HF.

2.2.2. Hydroxyd = H₂O + Oxyd

a. Hydroxyd acid: E(OH)_n là các acid chứa oxy, gọi chung là oxoacid, E là nguyên tố ở mức oxy hóa dương cao để tạo tính acid.

- Đọc theo hydroxyd: Tên nguyên tố (số oxy hóa) hydroxyd

Ví dụ:

C(OH)₄ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ H₂CO₃ Carbon(IV) hydroxyd

S(OH)₆ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ H₂SO₄ Lưu huỳnh(VI) hydroxyd

P(OH)₅ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ H₃PO₄ Phosphor(V) hydroxyd

(cách gọi này ít được sử dụng)

– Đọc theo quy định chung:

+ Nguyên tố chỉ có một mức oxy hóa (hay một hóa trị) tạo acid:

Acid Tên nguyên tố + ic

Ví dụ:

H_3BO_3 acid boric

H_2CO_3 acid carbonic

+ Nguyên tố có hai mức oxy hóa (hay hai hóa trị) tạo acid:

Mức oxy hóa thấp: *Acid Tên nguyên tố + ơ*

Mức oxy hóa cao: *Acid Tên nguyên tố + ic*

Ví dụ:

H_3PO_3 acid phosphơ

H_3PO_4 acid phosphoric

H_3AsO_3 acid arsenơ

H_3AsO_4 acid arsenic

H_2SnO_2 acid stanơ

H_2SnO_3 acid stanic

+ Nguyên tố có ba mức oxy hóa (hay ba hóa trị) tạo acid:

Mức oxy hóa thấp nhất: Acid Hypo + Tên nguyên tố + ơ

Mức oxy hóa cao hơn: Acid Tên nguyên tố + ơ

Mức oxy hóa cao nhất: Acid Tên nguyên tố + ic

Ví dụ:

H_2SO_2 acid hyposulfur (tên riêng: acid sulfoxylic)

H_2SO_3 acid sulfurơ

H_2SO_4 acid sulfuric

+ Nguyên tố có bốn mức oxy hóa (hay bốn hóa trị) tạo acid:

Mức oxy hóa thấp nhất: *Acid Hypo + Tên nguyên tố + ơ*

Mức oxy hóa cao hơn: *Acid Tên nguyên tố + ơ*

Mức oxy hóa cao hơn nữa: *Acid Tên nguyên tố + ic*

Mức oxy hóa cao nhất: *Acid Per + Tên nguyên tố + ic*

Ví dụ:

HClO acid hypoclorơ

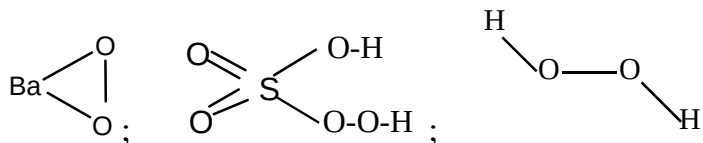
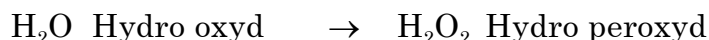
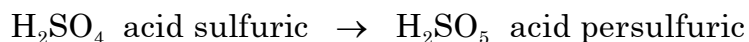
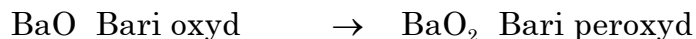
HClO_2 acid clorơ

HClO_3 acid cloric

HClO_4 acid percloric

Chú ý:

1. Tên nguyên tố tạo acid phải đọc theo gốc tên quốc tế.
2. Tiếp đầu per còn để chỉ các chất có liên kết O-O, nhiều oxy hơn bình thường. Ví dụ:



3. Ở cùng một hóa trị tạo acid, nếu:

- Ít nước hơn: thêm tiếp đầu *meta*
- Nhiều nước hơn: thêm tiếp đầu *ortho*

Ví dụ:

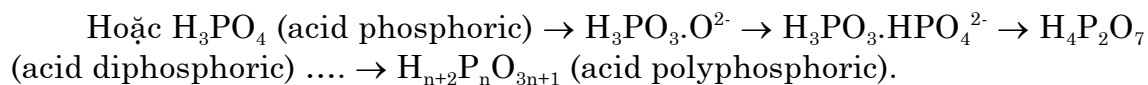
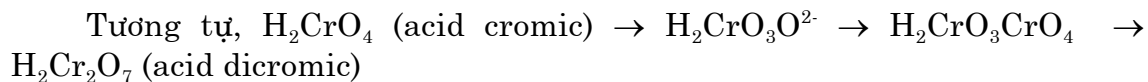
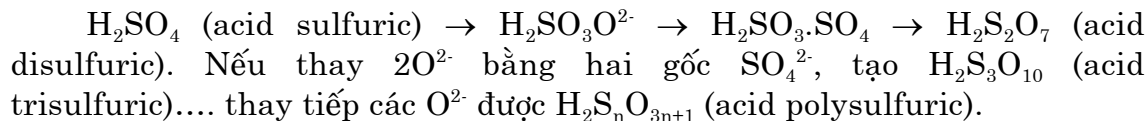


(Theo thói quen, ít sử dụng tiếp đầu ngữ *ortho* nếu acid vừa đủ nước dạng bền, chẳng hạn, H_3PO_4 chỉ đọc là acid phosphoric).

4. Đồng đa acid là những acid mà mỗi O^{2-} được thay thế bởi gốc acid (có điện tích tương đương) của chính acid đó.

Đọc tên đồng đa acid: dùng các tiền tố *di*, *tri*, *tetra*, *penta*... để chỉ số gốc acid có trong phân tử acid.

Ví dụ:



5. Dị đa acid là những acid mà mỗi O^{2-} được thay thế bởi gốc acid (có điện tích tương đương) của một acid khác.

Đọc tên dị đa acid: Dùng các tiền tố *di, tri, tetra, penta...* để chỉ số nguyên tử của nguyên tố (mang đuôi O) mới thay vào trong gốc, tên của acid ban đầu được giữ nguyên.

Ví dụ:

H_2CrO_4 (acid cromic) $\rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_3 \cdot \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_3 \cdot \text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SCrO}_3$ (acid sulfocromic)

H_2SO_4 (acid sulfuric) $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (acid thiosulfuric). Lưu huỳnh (S) còn đọc là *thio* khi thay thế O trong các hợp chất khác.

H_2CO_3 (acid carbonic) $\rightarrow \text{H}_2\text{CS}_3$ (acid trithiocarbonic).

b. Hydroxyd base: $R(\text{OH})_n$

R là nguyên tố hay một gốc có mức oxy hóa dương thấp để tạo tính base.

- Theo quy định: *Tên nguyên tố (số oxy hóa) hydroxyd*

Ví dụ:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ sắt(II) hydroxyd

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ Crom(III) hydroxyd

NaOH Natri hydroxyd

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Calci hydroxyd

NH_4OH Amoni hydroxyd

- Tên riêng: NaOH xút; KOH potat; NH_4OH dung dịch amoniac.

2.2.3. Muối của oxoacid

- Quy định: *Tên cation (số oxy hóa) tên gốc acid*

Acid có đuôi *ơ* $\rightarrow$ gốc acid có đuôi *it*

Acid có đuôi *ic* $\rightarrow$ gốc acid có đuôi *at*

và giữ nguyên các tiếp đầu của acid (nếu có) ở gốc acid.

Ví dụ:

NaClO	Natri hypoclorit	$\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$	Cobalt(III) sulfat
$\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$	Calci clorit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natri thiosulfat
KClO_3	Kali clorat	KNO_2	Kali nitrit
NH_4IO_3	Amoni iodat	NaNO_3	Natri nitrat
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Magnesi perclorat	K_2CrO_4	Kali cromat

$\text{Fe}(\text{BrO}_4)_3$	Sắt(III) perbromat	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Kali dicromat
KMnO_4	Kali permanganat	K_3AsO_3	Kali arsenit
		Na_3AsO_4	Natri arsenat

- Nếu acid tạo nhiều muối, có thể đọc theo các cách truyền thống.

Ví dụ:

NaHCO_3 Natri hydrocarbonat hoặc Natri bicarbonat

KH_2PO_4 Kali dihydrophosphat hoặc Monokali phosphat

K_2HPO_4 Kali monohydrophosphat hoặc Dikali phosphat

K_3PO_4 Kali phosphat hoặc Trikali phosphat

- Muối base: nhóm OH^- đọc là hydroxy

Ví dụ:

$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ Bismuth dihydroxy nitrat

Nếu các nhóm OH mất nước, cation tạo thành mang đuôi *-yl*.

Ví dụ:

$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{BiONO}_3$ Bismuthyl nitrat

$\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{SbOCl}$ Stibyl clorid (Antimonyl clorid)

$\text{V}(\text{OH})_4\text{NO}_3 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{VO}_2\text{NO}_3$ Vanadyl nitrat

$(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ Vanadyl sulfat

$\text{C}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{COCl}_2$ Carbonyl clorid (Phosgen)

$\text{N}(\text{OH})_2\text{Cl} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{NOCl}$ Nitrosyl clorid

$\text{U}(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Uranyl acetat

$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ Kẽm natri uranyl acetat

2.2.4. Acid không có oxy và muối của chúng

- Theo quy định: Acid hydro + tên nguyên tố hoặc tên nhóm gốc + ic

Ví dụ:

HF	acid hydrofluoric	H ₂ S	acid hydrosulfuric (dạng ngắn: acid hydrosulfic)
HCl	acid hydrochloric	HCN	acid hydrocyanic
HBr	acid hydrobromic	HSCN	acid hydrosulfocyanic
HI	acid hydroiodic	H ₃ N	acid hydronitrogenic (dạng ngắn: acid hydronitric)

- Muối: *Tên cation (số oxy hóa) tên nguyên tố hoặc tên nhóm gốc + id*

(Chú ý: Bỏ tiếp đầu hydro, chỉ giữ tên nguyên tố hoặc tên nhóm gốc tạo acid và thêm đuôi id).

Ví dụ:

FeCl ₃	Sắt(III) clorid	Ca(CN) ₂	Calci cyanid
Na ₂ S	Natri sulfid	(NH ₄) ₂ S	Amoni sulfid
KSCN	Kali sulfocyanid	OF ₂	Oxygen fluorid
AlN	Nhôm nitrid		

- Nếu các acid ở dạng khí, đọc tên như một muối của cation H⁺.

Ví dụ:

HCl	Hydro clorid
H ₂ S	Hydro sulfid
HCN	Hydro cyanid

Chú ý: Đừng nhầm natri clorid (NaCl) với natri clorit (NaClO₂); hoặc Natri sulfid (Na₂S) với Natri sulfit (Na₂SO₃)...

2.2.5. Phức chất vô cơ

Vẫn theo nguyên tắc ion dương đọc trước, ion âm đọc sau.

a) Phức cation (cầu nội là ion dương):

Trình tự đọc: *[cầu nội] cầu ngoại*

[cầu nội]: tên ion trung tâm (số oxy hóa) + số phối tử + tên phối tử + o
cầu ngoại: Tên anion

Chú giải:

- Các thành phần trong cầu nội được viết liền nhau. Chỉ có một chỗ trống duy nhất giữa cation (cầu nội) và anion (cầu ngoại).

- Số phối tử được chỉ ra nhờ các tiền tố: mono (1), ít dùng/ di (2)/tri (3)/tetra (4)/penta (5)/hexa (6)/...
- Các phối tử trong cầu nội sắp xếp theo vần alphabet, phối tử trung hoà viết trước phối tử anion.
- Tên các phối tử: nếu là anion đuôi id thì bỏ đuôi id thay bằng o; các anion khác thêm o.

Ví dụ:

F ⁻	Fluoro	CN ⁻	Cyano
Cl ⁻	Cloro	CO ₃ ²⁻	Carbonato
Br ⁻	Bromo	SO ₄ ²⁻	Sulfato
I ⁻	Iodo	NO ₂ ⁻	Nitrito

Một số ngoại lệ hoặc có tên riêng:

NH ₃	Amino	CO	Carbonyl
OH ⁻	Hydroxo	NO	Nitrosyl
H ₂ O	Aquo (hay aqua)		

- Tên ion trung tâm đọc trước phối tử và kèm theo số La Mã để chỉ số oxy hóa (trong dấu ngoặc đơn).

Ví dụ:

[Cu(H₂O)₄]SO₄ Đồng(II)tetraaquo sulfat
 [Co(NH₃)₂Cl₂]Cl Cobalt(III)diaminodicloro clorid
 [Ag(NH₃)₂]Br Bạcdiamino bromid
 [Cr(H₂O)₆](NO₃)₃ Crom(III)hexaaquo nitrat

b. Phức anion (cầu nội là ion âm)

Trình tự đọc: *Cầu ngoại [cầu nội]*

Cầu ngoại: *Tên ion dương*

[Cầu nội]: *Số phối tử + tên phối tử + tên ion trung tâm + at (số oxy hóa)*

Cách đọc và viết thành phần của cầu nội giống như phức cation phía trên; riêng ion trung tâm đọc sau cùng có thêm đuôi at và số oxy hóa (trong dấu ngoặc đơn).

Ví dụ:

K₄[Fe(CN)₆] Kali hexacyanoferat(II) (tên riêng: kali ferocyanid)
 K₃[Fe(CN)₆] Kali hexacyanoferat(III) (tên riêng: kali fericyanid)
 K₂[HgI₄] Kali tetraiodomercurat(II)

$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ Amoni diaminotetraclorocobaltat(II)

c. Phức hỗn hợp:

Đọc theo các quy định chung đã nêu trên.

Ví dụ:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeCl}_4]_3$ Cobalt(III)hexaamino tetracloroferat(III)

d. Phức không mang điện tích:

Đọc như phức anion nhưng ion trung tâm không thêm đuôi at và số oxy hóa. Các thành phần của phức được viết liên nhau thành một từ không có chỗ trống.

Ví dụ:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ Diaminodicloroplatin

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ Triaminotriclorocobalt

Phụ lục 3. BẢNG NGUYÊN TỬ LƯỢNG CÁC NGUYÊN TỐ

Theo tài liệu của Liên đoàn quốc tế về hóa học thuần túy và ứng dụng xuất bản năm 1989 (Pure App.Chem.1991,63,978.)

Tên nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử lượng
Argon	Ar	18	39,948
Arsen	As	33	74,9216
Bạc (Argentum)	Ag	47	107,8682
Bari	Ba	56	137,327
Beryli	Be	4	9,0122
Bismuth	Bi	83	208,9804
Bor	B	5	10,811
Brom	Br	35	79,904
Cadmi	Cd	48	112,411
Cesi	Cs	55	132,9054
Calci	Ca	20	40,078
Carbon	C	6	12,011
Ceri	Ce	58	140,115
Chì (Plumbum)	Pb	82	207,2
Clor	Cl	17	35,4527
Crom	Cr	24	51,9961
Cobalt	Co	27	58,9332
Đồng (Cuprum)	Cu	29	63,546
Dysprosi	Dy	66	162,50
Erbii	Er	68	167,26
Europi	Eu	63	151,965
Flour	F	9	18,9984
Gadolini	Gd	64	157,25
Gali	Ga	31	69,723
Germani	Ge	32	72,61
Hafni	Hf	72	178,49
Heli	He	2	4,0026
Holmi	Ho	67	163,9303
Hydrogen	H	1	1,0079

Tên nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử lượng
Indi	In	49	114,82
Iod	I	53	126,9045
Iridi	Ir	77	192,22
Kali	K	19	39,0983
Kẽm (Zincum)	Zn	30	65,39
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthan	La	57	138,9055
Lithi	Li	3	6,941
Luteti	Lu	71	174,967
Lưu huỳnh (Sulfur)	S	16	32,066
Magnesi	Mg	12	24,3050
Mangan	Mn	25	54,9381
Molybden	Mo	42	95,94
Natri	Na	11	22,9898
Neodymi	Nd	60	144,24
Neo	Ne	10	20,1797
Nhôm (Aluminium)	Al	13	26,9815
Nickel (Niccolum)	Ni	28	58,6934
Niobi	Nb	41	92,9064
Nitrogen	N	7	14,0067
Osmi	Os	76	190,2
Oxygen	O	8	15,9994
Paladi	Pd	46	106,42
Phosphor	P	15	30,9738
Platin	Pt	78	195,08
Prasodymi	Pr	59	140,9077
Rheni	Re	75	186,207
Rhodi	Rh	45	102,9055
Rubidi	Rb	37	85,4678
Rutheni	Ru	44	101,07
Samari	Sm	62	150,36
Sắt (Iron)	Fe	26	55,847
Scandi	Sc	21	44,9559
Selen	Se	34	78,96

Tên nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử số	Nguyên tử lượng
Silic (Silicium)	Si	14	28,0855
Stibi (Stibium)	Sb	51	121,757
Stronti	Sr	38	87,62
Tantal	Ta	73	180,9479
Techneti	Tc	43	(97)
Telur	Te	52	127,60
Terbi	Tb	65	158,9253
Thali	Tl	81	204,3833
Thiếc (Stanium)	Sn	50	118,70
Thori	Th	90	232,0381
Thuli	Tm	69	168,9342
Thủy ngân (Hydragyrum)	Hg	80	200,59
Titan	Ti	22	47,88
uran	U	92	238,0289
Vanadi	V	23	50,9415
Vàng (Aurum)	Au	79	196,9665
Wolfram	W	74	183,85
Xenon	Xe	54	131,29
Yterbi	Yb	70	173,04
Ytri	Y	39	88,9059
Zirconi	Zn	40	91,224

Phụ lục 4. HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA CÁC ACID VÀ BASE

* ACID	K_1	K_2	K_3
Acetic	$1,75. 10^{-5}$		$3,0. 10^{-12}$
Arsenic	$6,0. 10^{-3}$	$1,05. 10^{-7}$	
Benzoic	$6,14. 10^{-5}$		
Boric	$5,83. 10^{-10}$		
Carbonic	$4,45. 10^{-7}$	$4,7. 10^{-11}$	$4,02. 10^{-7}$
Cloracetic	$1,36. 10^{-3}$		
Citric	$7,45. 10^{-4}$	$1,73. 10^{-5}$	
Formic	$1,77. 10^{-4}$		
Fumaric	$9,6. 10^{-4}$	$4,1. 10^{-5}$	$4,2. 10^{-13}$
Iodic	$1,7. 10^{-1}$		
Lactic	$1,37. 10^{-4}$		
Malic	$4,0. 10^{-4}$	$8,9. 10^{-6}$	
Maleic	$1,2. 10^{-2}$	$5,96. 10^{-7}$	
Malonic	$1,40. 10^{-3}$	$2,01. 10^{-6}$	
Oxalic	$5,36. 10^{-2}$	$5,42. 10^{-5}$	
Phenic	$1,00. 10^{-10}$		
Phosphoric	$7,11. 10^{-3}$	$6,34. 10^{-8}$	
0-Phthalic	$1,12. 10^{-3}$	$3,91. 10^{-6}$	
Picric	$5,1. 10^{-1}$		
Pyruvic	$3,24. 10^{-3}$		
Salicylic	$1,05. 10^{-3}$		
Succinic	$6,21. 10^{-5}$	$2,32. 10^{-6}$	
Tartric	$9,2. 10^{-4}$	$4,31. 10^{-5}$	
Tricloracetic	$1,29. 10^{-1}$		

BASE	Hằng số phân ly
Amoniac	$1,76. 10^{-5}$
Anilin	$3,94. 10^{10}$
1- Butylamin	$4,0. 10^{-4}$
Dimethylamin	$5,9. 10^{-4}$
Ethanolamin	$3,18. 10^{-5}$
Ethylamin	$4,28. 10^{-4}$
Ethylendiamin	$K_1 = 8,5. 10^{-5}$ $K_2 = 7,1. 10^{-8}$
Hydrazin	$1,3. 10^{-6}$
Hydroxylamin	$1,07. 10^{-8}$
Methylamin	$4,8. 10^{-4}$
Piperidin	$1,3. 10^{-3}$
Pyridin	$1,7. 10^{-9}$
Trimethylamin	$6,25. 10^{-5}$

Phụ lục 5. THẾ OXY HÓA KHỬ CHUẨN (E°)

(ở 25°C) (k = khí, l = lỏng, r = rắn)

Nguyên tố	Cặp oxy hóa khử			E° (V)
Ag	Ag^+	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{Ag (r)}$	+ 0,80
As	$\text{As(r)} + 3\text{H}^+$	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{AsH}_3$	– 0,54
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,559
Bi	Bi^{3+}	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Bi (r)}$	+ 0,39
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,8
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Bi (r)} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,320
Br	$\text{Br}_2 (\text{l})$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,07
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+ 6e$	$\rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,44
Ce	Ce^{4+}	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+ 1,71
Cl	$\text{Cl}_2 (\text{k})$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,63
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+ 5e$	$\rightleftharpoons 0,5 \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,47
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	$+ 8e$	$\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,35
Cr	Cr^{2+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{Cr (r)}$	– 0,56
	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Cr (r)} + 4\text{OH}^-$	– 1,2
	Cr^{3+}	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	– 0,41
	Cr^{3+}	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Cr (r)}$	– 0,744
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$+ 6e$	$\rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	– 0,12
Cu	Cu^{2+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{Cu (r)}$	+ 0,337
	Cu^{2+}	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+ 0,153
	2Cu(OH)_2	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	– 0,09
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{CuI (r)}$	+ 0,86
Fe	Fe^{2+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons \text{Fe (r)}$	– 0,440
	Fe^{3+}	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
	$\text{Fe (OH)}_3 (\text{r})$	$+ e$	$\rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 (\text{r}) + \text{OH}^-$	– 0,65
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$+ 3e$	$\rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	+ 0,60

Nguyên tố	Cặp oxy hóa khử				E° (V)
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+ 3e	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,9
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+ e	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+ 0,36
H	2H^+	+ 2e	$\rightleftharpoons$	H_2	+ 0,00
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,80
	$2\text{H}^+ + \text{O}_2$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	H_2O_2	+ 0,68
Hg	Hg_2^{2+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	2Hg (l)	+ 0,788
	Hg^{2+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	Hg (l)	+ 0,854
	2Hg^{2+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+ 0,920
I	I_2	+ 2e	$\rightleftharpoons$	2I^-	+ 0,536
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,00
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 5e	$\rightleftharpoons$	$0,5\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,178
	$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$	+ 4e	$\rightleftharpoons$	$\text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,24
Mn	Mn^{2+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	Mn (r)	- 1,180
	Mn^{3+}	+ e	$\rightleftharpoons$	Mn^{2+}	- 1,51
	Mn^{4+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	Mn^{2+}	+ 1,57
	$\text{MnO}_2 \text{ (r)} + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5e	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 3e	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,695
	MnO_4^-	+ e	$\rightleftharpoons$	MnO_4^{2-}	+ 0,564
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+ e	$\rightleftharpoons$	$\text{NO (k)} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,99
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	+ 6e	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2 \text{ (k)} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,93
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+ e	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 3e	$\rightleftharpoons$	$\text{NO (k)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,85
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10e	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,24
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}^+$	+ 8e	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+ 0,12
Pb	Pb^{2+}	+ 2e	$\rightleftharpoons$	Pb (r)	- 0,126
	$\text{PbO}_2 \text{ (r)} + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
	$\text{PbSO}_4 \text{ (r)}$	+ 2e	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb (r)} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,350

Nguyên tố	Cặp oxy hóa khử			E° (V)
S	$S(r)$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons S^{2-}$	- 0,55
	$S(r) + H_2O$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons HS^- + OH^-$	- 0,51
	$S + 2H^+$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons H_2S$	+ 0,17
	S_2^{2-}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2S^{2-}$	- 0,51
	$S_4O_6^{2-}$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,08
	$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+ 0,60
	$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 1,1
	$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ có mặt Ag^+	+ 1,98
Sn	Sn^{2+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons Sn(r)$	- 0,136
	Sn^{4+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,154
Zn	Zn^{2+}	$+ 2e$	$\rightleftharpoons Zn(r)$	- 0,763
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O$	$+ 2e$	$\rightleftharpoons Zn(r) + 3H_2O$	- 1,22

Phụ lục 6. TÍCH SỐ TAN CỦA MỘT SỐ CHẤT ÍT TAN (ở 25°C)

Nguyên tố	Tên chất	Tích số tan
Ag	Bạc arsenat	$1. 10^{-22}$
	Bạc bromid	$5,2. 10^{-13}$
	Bạc carbonat	$8,1. 10^{-12}$
	Bạc chlorid	$1,82. 10^{-10}$
	Bạc cromat	$1,1. 10^{-12}$
	Bạc cyanid	$7,2. 10^{-11}$
	Bạc iodat	$3,0. 10^{-8}$
	Bạc iodid	$8,3. 10^{-17}$
	Bạc oxalat	$3,5. 10^{-11}$
	Bạc sulfid	$6. 10^{-50}$
Al	Nhôm hydroxyd	$2. 10^{-32}$
Ba	Bari carbonat	$5,1. 10^{-9}$
	Bari cromat	$1,2. 10^{-10}$
	Bari iodat	$1,57. 10^{-9}$
	Bari manganat	$2,5. 10^{-10}$
	Bari oxalat	$2,3. 10^{-8}$
	Bari sulfat	$1,3. 10^{-10}$
Bi	Bismutyl clorid	$7. 10^{-9}$
Ca	Bismutyl hydroxyd	$4. 10^{-10}$
	Calci carbonat	$4,8. 10^{-9}$
	Calci fluorid	$4,9. 10^{-11}$
	Calci oxalat	$2,3. 10^{-9}$
	Calci sulfat	$2,6. 10^{-5}$
Fe	Sắt (II) sulfid	$6. 10^{-8}$
	Sắt (II) hydroxyd	$8. 10^{-16}$
	Sắt (III) hydroxyd	$4. 10^{-38}$
Hg	Thủy ngân (I) bromid	$5,8. 10^{-23}$
	Thủy ngân (I) clorid	$1,3. 10^{-18}$
	Thủy ngân (I) iodid	$4,5. 10^{-29}$

Nguyên tố	Tên chất	Tích số tan
Mg	Magnesi amon phosphat	$3 \cdot 10^{-13}$
	Magnesi carbonat	$1 \cdot 10^{-5}$
	Magnesi hydroxyd	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	Magnesi oxalat	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Mn	Mangan (II) hydroxyd	$1,9 \cdot 10^{-13}$
	Mangan (II) sulfid	$3 \cdot 10^{-13}$
Pb	Chì carbonat	$3,3 \cdot 10^{-14}$
	Chì clorid	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	Chì cromat	$1,8 \cdot 10^{-14}$
	Chì hydroxyd	$2,5 \cdot 10^{-16}$
	Chì iodid	$7,1 \cdot 10^{-9}$
	Chì oxalat	$4,8 \cdot 10^{-10}$
	Chì sulfat	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	Chì sulfid	$7 \cdot 10^{-28}$
Sr	Stronti oxalat	$5,6 \cdot 10^{-8}$
	Stronti sulfat	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Zn	Kẽm hydroxyd	$1,2 \cdot 10^{-17}$
	Kẽm oxalat	$7,5 \cdot 10^{-9}$
	Kẽm sulfid	$4,5 \cdot 10^{-24}$

Phụ lục 7. HẰNG SỐ TẠO PHỨC

7.1. Phối tử vô cơ

Phối tử	Cation	logK ₁	logK ₂	logK ₃	logK ₄	logK ₅	logK ₆
NH ₃	Ag ⁺	3,3	3,8				
	Cd ²⁺	2,6	2,1	1,4	0,9	-0,3	-1,7
	Co ²⁺	2,1	1,6	1,0	0,8	0,2	-0,6
	Cu ²⁺	4,3	3,7	3,0	2,3	-0,5	
	Ni ²⁺	2,8	2,2	1,7	1,2	0,8	0,0
	Zn ²⁺	2,4	2,4	2,5	2,1		
Br ⁻	Ag ⁺	$\text{AgBr(r)} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_2^- \quad \lg K_2 = -4,7$ $\text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_3^{2-} \quad \lg K_3 = 0,7$					
	Hg ²⁺	9,0	8,3	1,4	1,3		
	Pb ²⁺	1,2					
Cl ⁻	Ag ⁺	$\text{AgCl(r)} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_2^- \quad \log K_{s2} = -4,7$ $\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_3^{2-} \quad \log K_3 = 0,0$					
	Bi ³⁺	2,4	2,0	1,4	0,4	0,5	
	Cd ²⁺	1,5	0,4	0,4			
	Cu ⁺	$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^- \quad \log K_1 K_2 = 4,9$					
	Fe ²⁺	0,4	0,0				
	Fe ³⁺	1,5	0,6	-1,0			
	Hg ²⁺	6,7	6,5	0,9	1,0		
	Pb ²⁺	1,6	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_3^- \quad \log K_1 K_2 K_3 = 1,7$				
	Sn ²⁺	1,1	0,6	0,0			
CN ⁻	Ag ⁺	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag(CN)}_2^- \quad \log K_1 K_2 = 21,1$					
	Cd ²⁺	5,5	5,1	4,6	3,6		
	Hg ²⁺	18,0	16,7	3,8	3,0		
	Ni ²⁺	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Ni(CN)}_4^- \quad \log K_1 K_2 K_3 K_4 = 22$					
F ⁻	Al ³⁺	6,1	5,0	3,8	2,7	1,6	0,5
	Fe ³⁺	5,3	4,0	2,8			
OH ⁻	Al ³⁺	8,9	$\text{Al(OH)}_3(\text{r}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^- \quad \log K_{r4} = 1,0$				
	Cd ²⁺	2,3					
	Cu ²⁺	6,5					
	Fe ²⁺	3,9					

Phối tử	Cation	logK ₁	logK ₂	logK ₃	logK ₄	logK ₅	logK ₆
OH ⁻	Fe ³⁺	11,1	10,7				
	Hg ²⁺	10,3					
	Ni ²⁺	4,6					
	Pb ²⁺	6,2	Pb(OH) ₂ (r) + OH ⁻	Pb(OH) ₃ ⁻	logK _{r3} = -1,3		
	Zn ²⁺	4,4	Zn(OH) ₂ (r) + 2OH ⁻	Zn(OH) ₄ ²⁻	log K _{r4} = -0,9		
I ⁻	Cd ²⁺	2,4	1,6	1,0	1,1		
	Cu ⁺	CuI (r) + I ⁻	CuI ₂ ⁻	log K _{r2} = -3,1			
	Hg ²⁺	12,9	11,0	3,8	2,3		
	Pb ²⁺	1,3	PbI ₂ (r) + I ⁻	PbI ₃ ⁻	log K _{r3} = -4,7		
			PbI ₃ ⁻ + I ⁻	PbI ₄ ²⁻	log K ₄ = -3,8		
SCN ⁻	Ag ⁺	AgSCN(r) + SCN ⁻	Ag(SCN) ₂ ⁻	logK _{r2} = -7,2			
	Cd ²⁺	1,0	0,7	0,6	1,0		
	Co ²⁺	2,3	0,7	-0,7	0,0		
	Cu ²⁺	CuSCN(r) + SCN ⁻	Cu(SCN) ₂ ⁻	log K _{r2} = -3,4			
	Fe ³⁺	2,1	1,3				
	Hg ²⁺	log K ₁ K ₂ = 17,3		2,7	1,8		
	Ni ²⁺	1,2	0,5	0,2			

7.2. Phối tử hữu cơ

Các complexonate ($\lg K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$)

ion	lgK _{MY}	ion	lgK _{MY}	ion	lgK _{MY}
Fe ³⁺	25,1	Zn ²⁺	16,30	Ca ²⁺	10,7
Th ⁴⁺	23,2	Cd ²⁺	16,4	Mg ²⁺	8,7
Hg ²⁺	21,8	Al ³⁺	16,1	Ba ²⁺	7,8
Pb ²⁺	18,0	Fe ²⁺	14,3	Ag ⁺	7,3

GIẢI ĐÁP BÀI TẬP

PHẦN 1. LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Bài 1

- 1.1. CO; 43 kg C/100 kg CO; 43 g C/100 g CO; 43 đv-¹²C/100 đv-¹²C)
- 1.2. a)
- 1.3. 27,7% Mg; 23,6% P; 48,7% O
- 1.4. a) % H = 7,74%; %C = 92,26% C
b) % H = 7,74%; %C = 92,26% C
c) % H và %C trong 2 chất là như nhau, vì chúng có cùng công thức thực nghiệm CH.
d) Khối lượng phân tử (78 và 26 đv-¹²C))
- 1.5. $5,42 \cdot 10^{24}$
- 1.6. a) FeS; b) FeS₂; c) Fe₂S₃
- 1.8. a) 13,7 L; b) 28,0L
- 1.9. a) 0,1251 E/L = 0,1251N; b) 0,500N
- 1.10. a) 2E; b) 0,5E; c) 0,1E
- 1.11. 0,600N
- 1.12. 375 mL
- 1.13. 20 mL
- 1.14. 1,59 N
- 1.15. 0,584M
- 1.16. a) 4; b) 3
- 1.17. a) 3,95 g KMnO₄; b) 1,59g KI
- 1.18. a) +5; b) +4/3; c) +7; d) +6; e) +5;
f) +6; g) +5; h) +2; i) C: +4; s: -2;
j) +2,5; k) Cl: -1 ; S: +1)
- 1-20. a) Lần lượt các ô trống từ trái sang phải, từ trên xuống dưới:
 $2 \cdot 10^{-11}$; 3,3 ; 10,7

b) Chỉ ở dung dịch 2)

- ## Bài 2

- 310

Bài 3

- 3.2. 3)
- 3.3. Riêng độ tan của PbCl_2 tăng nhiều theo nhiệt độ
- 3.4. PbCl_2 , vì theo 3-3.
- 3.5. Để giảm sự hòa tan của clorid, đặc biệt là của PbCl_2

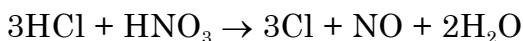
Bài 5

- 5.3. 3)

Bài 7

- 7.2. Vì sản phẩm của phản ứng đều là chất không tan (S), bay hơi (NO) hoặc không điện ly (HgCl_2 , H_2O) nên cân bằng chuyển mạnh sang phải.

Dung dịch cường thủy tạo ra clor nguyên tử oxy hóa dễ dàng S^{2-} trong HgS :



Bài 9

- 9.2. 1)
- 9.3. Không có, vì không đủ đặc trưng riêng
- 9.4. 1)
- 9.5. 1)
- 9.6. 1)
- 9.7. Vì dư Cl_2 thì $\text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3$ không màu; còn Br^- bị oxy hóa tiếp tạo thêm nhiều Br_2 có màu trong nước hoặc trong cloroform

Bài 10

- 10.2. 1) Vì giải phóng khí CO_2 làm đục nước vôi trong, lại không phản ứng với dung dịch $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (như khí SO_2)
- 10.3. 3)
- 10.4. 1)

PHẦN 3. LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Bài 2

2.8: 21,22%

2.9: 15,88% CaCl_2 và 84,12% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Bài 3

3.6: 31,52 g

3.7: 118,2 mL

3.8: 27,7 mL

3.9: 2,6500 g

3.10: 4,768 g

3.11: 7,302 g H_4Y và 2 g NaOH

3.12: $K = 1,083$

Bài 4

4.8: $K = 0,9879$ và $N_{\text{HCl}} = 0,0977$

4.9: 6,908 g/L

4.10: 0,1201N

4.11: 0,29 %

4.12: 0,0784 N

Bài 5

5.6: 0,07969 N

5.7: 2,78

5.8: 8,87

5.9: 4,312 g/L

5.10: 0,00546 M

5.11: NaOH 0,010 M và Na_2CO_3 0,02 M

5.12: 1,836 g NH_3

5.13: 6,576 g/L

Bài 6

6.7: 0,1025 N

6.8: 0,698 L

- 6.9: 0,1664 g
 6.10: 4,8718 g/L
 6.11: 42,35 g/L

Bài 7

- 7.7: 8,30 g/L
 7.8: 70,68% KBr và 29,32% KCl
 7.9: pH $\approx$ 2:
 7.17: 0,0288 M
 7.18: 4,76 độ Đức
 7.19: 0,125 N
 7.20: 8,8186 g SO₄²⁻/L

PHẦN 4. THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Bài 3

- 3.6: B
 3.7: 0,1068 N

Bài 8

8. 1: 0,0498 N
 8. 4: C
 8. 6: 0,2658 %

Bài 4

4. 5: A
 4. 6: 0,0900 N

Bài 9

9. 6: 0,1016 N

Bài 5

5. 5: D
 5. 6: 0,1018 N

Bài 10

10. 4: 0,9875
 10.6: 3,02 %

Bài 6

6. 4: 0,9859
 6. 5: 98,84 %

Bài 11

11. 6: 0,1051 N

Bài 7

7. 5: 0,9918
 7. 6: 98,23 %

Bài 12

- 12.6: 0,0997 N

Bài 13

13. 6: 0,0997 N

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế (2002). *Dược điển Việt Nam III*. NXB Y học. Hà Nội.
2. Bộ môn Hóa Đại cương - Vô cơ (2004 - 2006), *Lý thuyết Hóa Đại cương - Vô cơ*, quyển I, II, III. Trường Đại học Dược Hà Nội.
3. Bộ môn Hóa phân tích - Trường Đại học Dược Hà Nội (2005), *Hóa phân tích 1*. Tài liệu lưu hành nội bộ - Trung tâm thông tin thư viện Đại học Dược Hà Nội.
4. Bộ môn Hóa phân tích - Trường Đại học Dược Hà Nội (1998). *Thực tập Hoá phân tích*. Tài liệu lưu hành nội bộ - Trung tâm thông tin thư viện Đại học Dược Hà Nội.
5. Bộ môn Hóa phân tích (2005). *Hóa phân tích 1* - Đại học Dược Hà Nội.
6. Bộ môn Hóa phân tích - Đại học Dược Hà Nội (1998), *Hóa phân tích 1*. Tài liệu lưu hành nội bộ - Trung tâm thông tin thư viện Đại học Dược - Hà Nội.
7. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mạc, Từ Vọng Nghi (2002). *Cơ sở lý thuyết của Hóa phân tích*. NXB Khoa học kỹ thuật. Hà Nội.
8. Lê Thành Phước (chủ biên, 2006), *Lý thuyết Hoá Đại cương - Vô cơ*, Trường Đại học Dược Hà Nội.
9. Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tính Dung, Trần Thanh Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng (2002). *Một số vấn đề chọn lọc của Hóa học*. NXB Giáo dục. Hà Nội.
10. Trần Tứ Hiếu, Lâm Ngọc Thụ (1990), *Phân tích định tính*, Nhà xuất bản Đại học và Giáo dục chuyên nghiệp.
11. Trường Trung học kỹ thuật Dược Trung ương (1995). *Hóa học Phân tích*. NXB Y học. Hà Nội
12. L.Kolditz (1985), *Anorganikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.