

CHƯƠNG IV

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

I. Nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích

Chẳng hạn, cần định lượng cấu tử X trong mẫu, người ta tìm cách chuyển mẫu thành dạng dung dịch bằng một dung môi thích hợp. Sau đó, lấy chính xác V_X ml dung dịch thu được và thêm từ từ từng ít dung dịch thuốc thử R đã biết nồng độ vào dung dịch đó cho đến khi R phản ứng vừa đủ với X. Khi đó trong dung dịch không còn dư X và R. Căn cứ vào nồng độ và thể tích dung dịch thuốc thử đã dùng để tính nồng độ của X trong dung dịch theo định luật đương lượng:

$$C_{N_X} = \frac{V_R \cdot C_{N_R}}{V_X}$$

Trong đó: V_R là thể tích của dung dịch thuốc thử tiêu tốn (ml)

V_X là thể tích của dung dịch mẫu X đem chuẩn độ (ml)

C_{N_R} là nồng độ đương lượng của dung dịch thuốc thử R

C_{N_X} là nồng độ đương lượng của X trong dung dịch mẫu

Như vậy, phân tích thể tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng các chất dựa trên sự đo chính xác thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ (được gọi là dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng vừa đủ với cấu tử cần phân tích trong mẫu (gọi là chất định phân). Sự thêm dung dịch chuẩn vào dung dịch chất định phân đó gọi là sự chuẩn độ. Sau khi chuẩn độ, dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng của cấu tử cần phân tích dựa vào định luật đương lượng

Thời điểm lượng thuốc thử thêm vào để phản ứng vừa đủ với chất định phân gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ người ta thường dùng những chất gây ra sự biến đổi có thể quan sát được ở sát điểm tương đương như : sự thay đổi màu sắc của dung dịch, sự kết tủa,... Những chất như vậy được gọi là những chất chỉ thị. Thời điểm mà tại đó kết thúc chuẩn độ gọi là điểm cuối. Thông thường, điểm cuối chuẩn độ thường không trùng với điểm tương đương vì khó có thể chọn được chất chỉ thị gây ra sự thay đổi đúng tại điểm tương đương. Vì vậy, phương pháp chuẩn độ thể tích thường mắc sai số

II. Yêu cầu đối với phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Phản ứng hoá học được sử dụng trong phân tích thể tích còn được gọi là phản ứng chuẩn độ. Phản ứng hoá học được sử dụng làm phản ứng chuẩn độ phải thoả mãn các điều kiện sau:

- Chất định phân phải tác dụng hoàn toàn với thuốc thử theo một phương trình phản ứng xác định, nghĩa là theo một hệ số tỉ lượng xác định
- Phản ứng phải xảy ra nhanh. Đối với các phản ứng chậm thì cần phải làm tăng tốc độ của phản ứng bằng cách đun nóng hoặc dùng chất xúc tác
- Phản ứng phải chọn lọc nghĩa là thuốc thử chỉ phản ứng với chất cần phân tích mà không phản ứng với bất kỳ chất nào khác có trong mẫu
- Phản ứng phải có chất chỉ thị thích hợp để có thể xác định điểm cuối chuẩn độ với sai số chấp nhận được

Chính vì những yêu cầu trên mà phản ứng dùng trong phân tích thể tích bao gồm một số loại phản ứng sau: Phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo kết tủa khó tan, phản ứng tạo phức và phản ứng oxi hoá-khử

III. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Để phân loại các phương pháp phân tích thể tích, người ta dựa trên hai căn cứ chính là: bản chất của phản ứng chuẩn độ và cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ

1. *Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ*

- Phương pháp axit-bazơ (hoặc phương pháp trung hoà): Phương pháp trung hoà dựa trên phản ứng giữa các axit và các bazơ. Thường sử dụng để định lượng các axit, bazơ và muối
- Phương pháp kết tủa: Phương pháp này chủ yếu sử dụng để định lượng các ion có khả năng tạo thành các hợp chất khó tan, Tuy số lượng các phản ứng tạo thành kết tủa khó tan rất lớn nhưng đa số các phản ứng đó xảy ra rất chậm và khó tìm chất chỉ thị thích hợp nên việc sử dụng phương pháp này trong phân tích bị hạn chế
- Phương pháp phức chất: Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo thành các phức chất giữa thuốc thử và các chất cần phân tích. Thường sử dụng để định lượng hầu hết các ion kim loại và một số anion

- Phương pháp oxi hoá-khử: Phương pháp này dựa trên phản ứng oxi hoá-khử để định lượng trực tiếp các nguyên tố chuyển tiếp, một số chất hữu cơ và một số ion vô cơ

2. ***Phân loại theo cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ***

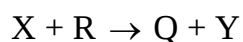
- Các phương pháp hoá học: Việc xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi của những hiện tượng quan sát được như: sự thay đổi màu sắc của dung dịch, sự xuất hiện kết tủa làm đục dung dịch,...
- Các phương pháp hoá lý: Xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi đột ngột các tín hiệu vật lý nào đó của dung dịch phân tích như: cường độ màu, độ dẫn điện, điện thế của điện cực,...

IV. **Các phương pháp chuẩn độ**

Trong phân tích thể tích, tùy theo trình tự tiến hành chuẩn độ người ta chia thành các phương pháp chuẩn độ sau:

1. ***Chuẩn độ trực tiếp***

Chuẩn độ trực tiếp được tiến hành bằng cách thêm từ từ dung dịch thuốc thử R vào dung dịch chất định phân X. Khi đó, thuốc thử R sẽ phản ứng trực tiếp với X theo phương trình sau:



Dựa vào nồng độ, thể tích của dung dịch chuẩn R và căn cứ vào phương trình phản ứng để định lượng cấu tử X trong mẫu

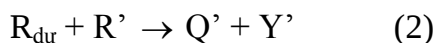
2. ***Chuẩn độ gián tiếp***

Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ gián tiếp như sau: Chuyển X vào một hợp chất thích hợp chứa ít nhất một nguyên tố có thể xác định trực tiếp được bằng một thuốc thử thích hợp

Thường khi X không thể tiến hành chuẩn độ trực tiếp bằng một thuốc thử thích hợp nào người ta có thể tiến hành chuẩn độ gián tiếp: chuẩn độ thế, chuẩn độ ngược

a. ***Chuẩn độ ngược***

Thêm một thể tích chính xác và dư dung dịch thuốc thử R vào dung dịch chất định phân X. Sau đó, chuẩn độ lượng thuốc thử R còn dư lại (sau khi X phản ứng hết) bằng một dung dịch thuốc thử R' thích hợp.

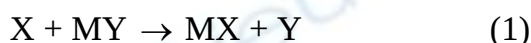


Dựa vào dung dịch thuốc thử B' và phương trình (2) để tính lượng R_{dur} . Từ đó biết được thể tích R tiêu tốn để phản ứng với X trong phương trình (1). Và định lượng được hàm lượng X trong mẫu

Phương pháp chuẩn độ ngược thường sử dụng trong trường hợp định lượng mà phản ứng chuẩn độ (1) xảy ra chậm hoặc không tìm được chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương của phản ứng (1)

b. Chuẩn độ thay thế

Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ này là: Cho chất cần xác định X tác dụng với một hợp chất thích hợp MY để giải phóng ra Y theo phương trình (1):



Y giải phóng ra được chuẩn độ bằng dung dịch thuốc thử R thích hợp theo phương trình (2):



Dựa vào nồng độ, thể tích của R và phương trình phản ứng chuẩn độ để xác định X. Phương pháp này còn gọi là chuẩn độ đẩy

Phương pháp này thường sử dụng khi không có phản ứng hoặc không có chất chỉ thị thích hợp cho chuẩn độ trực tiếp X

3. Chuẩn độ phân đoạn

Trong một số trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt các chất X, Y, Z,... trong cùng một dung dịch bằng một hoặc hai dung dịch chuẩn

V. Cách tính toán kết quả

Tính kết quả trong phân tích thể tích phụ thuộc vào cách biểu thị nồng độ và cách phân tích. Nguyên tắc chung là dựa vào định nghĩa nồng độ, phương trình phản ứng chuẩn độ hoặc định luật về đương lượng.

1. Trường hợp chuẩn độ trực tiếp

- Tính theo nồng độ mol/lit

Dựa vào thể tích, nồng độ của dung dịch chuẩn và phương trình phản ứng để định lượng cấu tử cần phân tích

Thí dụ 1: Để chuẩn hoá dung dịch NaOH người ta hoà tan 1.26 gam axit oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ vào nước và thêm nước đến 500ml. Chuẩn độ 25ml dung dịch thu được hết 12.58ml NaOH. Tính nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH chuẩn hoá?

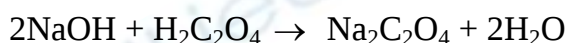
Nồng độ mol/lit của dung dịch chuẩn axit oxalic là:

$$C_M = \frac{m}{M \times V} = \frac{1.26}{126 \times 0.5} = 0.02M$$

Số mol axit oxalic $H_2C_2O_4$ trong 25ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0.02M là:

$$n_{H_2C_2O_4} = \frac{0.02}{1000} \times 25 = 5.10^{-4} mol$$

Phương trình của phản ứng chuẩn độ:



Theo phương trình chuẩn độ: số mol $H_2C_2O_4$ tham gia phản ứng bằng 1/2 số mol NaOH nên số mol NaOH đã tham gia phản ứng chuẩn độ là:

$$n_{NaOH} = 2 \times 5.10^{-4} = 10^{-3}$$

Nồng độ dung dịch NaOH chuẩn hoá là:

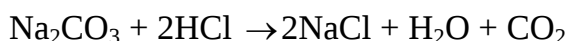
$$C_M = \frac{10^{-3}}{12.58} \times 1000 = 0.079M$$

- Tính theo nồng độ đương lượng

Tính theo nồng độ đương lượng thì cần phải dựa vào định luật về đương lượng, nồng độ và thể tích của dung dịch chuẩn

Thí dụ 2: Khi chuẩn độ 0.2275gam Na_2CO_3 tinh khiết đến CO_2 phải dùng vừa hết 22.35ml dung dịch HCl. Tính nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch HCl?

Phản ứng chuẩn độ:



Số đương lượng gam Na_2CO_3 có trong 0.2275gam là:

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{m}{D} = \frac{2 \times m}{M} = \frac{2 \times 0.2275}{106} = 4.3.10^{-3}$$

Theo định luật đương lượng ta có:

$$n_{Na_2CO_3} = V_{HCl} (lit) \times C_{N(HCl)}$$

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

$$C_{N(HCl)} = \frac{n_{Na_2CO_3}}{V_{HCl}(lit)} = \frac{4.3 \times 10^{-3}}{22.35 \times 10^{-3}} = 0.192N$$

- Tính theo độ chuẩn chất định phân

Thí dụ 3: Tính hàm lượng % khối lượng sắt trong quặng biết rằng sau khi hoà tan 0.517gam quặng và khử hoàn toàn Fe(III) thành Fe(II) bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ có độ chuẩn theo Fe là 5.620 mg/ml thì dùng hết 57.20 ml dung dịch chuẩn đó?

Độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ theo chất xác định Fe(II) là

$$T_{KMnO_4 / Fe(II)} = 5.620mg / ml$$

Vì vậy, số mg Fe (II) tương ứng với 57.20ml dung dịch $KMnO_4$ là:

$$m_{Fe} = T_{R/X} \times V = 0.5620 \times 57.20 = 32.1464mg = 0.0321gam$$

Hàm lượng %Fe trong quặng là:

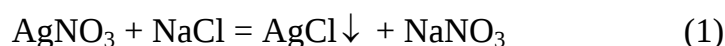
$$\%Fe = \frac{0.0321}{0.517} \times 100 = 6.218\%$$

2. Trường hợp chuẩn độ gián tiếp

Thí dụ 1: Thêm 25ml dung dịch $AgNO_3$ 0.1248M vào 20ml dung dịch NaCl. Chuẩn độ $AgNO_3$ dư hết 11.54ml NH_4SCN 0.0875M. Tính nồng độ mol/lit của NaCl?

- Tính theo nồng độ mol/lit

Phương trình phản ứng:



Tổng số mol $AgNO_3$ dùng để thí nghiệm là:

$$\eta_{AgNO_3} = 25 \times 10^{-3} \times 0.1248 = 3.12 \times 10^{-3} mol$$

Theo phương trình (2), số mol $AgNO_3$ dư tham gia phản ứng với NH_4SCN là:

$$\eta_{AgNO_3} = \eta_{NH_4SCN} = 11.54 \times 10^{-3} \times 0.0875 = 1.01 \times 10^{-3} mol$$

Theo phương trình (1), số mol $AgNO_3$ tham gia phản ứng với NaCl chính bằng số mol NaCl trong mẫu nên số mol NaCl là:

$$\eta_{NaCl} = \eta_{AgNO_3(1)} = 3.12 \times 10^{-3} - 1.01 \times 10^{-3} = 2.11 \times 10^{-3} mol$$

Nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH là:

$$C_{M_{NaCl}} = \frac{n_{NaCl}}{V_{NaCl}} = \frac{2.11 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0.1055M$$

- Tính theo nồng độ đương lượng gam/lit

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch NH_4SCN 0.0875M là C_1

$$C_1 = n_1 \times C_{M1} = 1 \times 0.0875 = 0.0875N$$

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch AgNO_3 0.1248M là C_2

$$C_2 = n_2 \times C_{M2} = 1 \times 0.1248 = 0.1248N$$

Theo định luật bảo toàn đương lượng thì số đương lượng gam của NaCl bằng số đương lượng gam của AgNO_3 tham gia phản ứng với nó nên số đương lượng gam của NaCl là:

$$\eta_{\text{NaCl}} = \eta_{\text{AgNO}_3(1)} = \eta_{\text{AgNO}_3} - \eta_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

$$= 25 \times 10^{-3} \times 0.1240 - 11.54 \times 10^{-3} \times 0.0875 = 2.09 \times 10^{-3} \text{ đlg}$$

Nồng độ đương lượng gam/lit của dung dịch NaCl là:

$$C_{N_{\text{NaCl}}} = \frac{\eta_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{2.09 \times 10^{-3}}{20} = 0.1055N$$

Thí dụ 2: Để định lượng Cr trong thép, người ta phân huỷ 1.075gam mẫu thép thành dung dịch rồi oxi hoá hoàn toàn Cr^{3+} thành CrO_4^{2-} . Sau đó thêm vào 25ml dung dịch chuẩn FeSO_4 0.041M và lượng dung dịch axit sunfuric loãng đủ để làm môi trường. Lượng Fe(II) dư được chuẩn độ bằng 3.70ml dung dịch KMnO_4 0.04M. Hãy tính hàm lượng % khối lượng của Cr trong thép?

Để tiện lợi ta tính theo nồng độ đương lượng. Khi đó, không cần phải viết các phương trình phản ứng

$$C_{N(\text{KMnO}_4)} = n_1 \times C_{M(\text{KMnO}_4)} = 5 \times 0.04 = 0.2N$$

$$C_{N(\text{Fe}^{2+})} = n_2 \times C_{M(\text{Fe}^{2+})} = 1 \times 0.041 = 0.041N$$

Lượng Fe(II) dư được chuẩn độ bằng 3.70ml dung dịch chuẩn KMnO_4 0.04M nên số đương lượng Fe(II) dư bằng số đương lượng của KMnO_4 tham gia phản ứng chuẩn độ. Vì vậy số đương lượng Fe(II) dư là:

$$3.70 \times 10^{-3} \times 0.2 = 0.74 \times 10^{-3} \text{ đương lượng Fe(II) dư}$$

Số đương lượng của CrO_4^{2-} bằng số đương lượng của Fe(II) tham gia phản ứng với nó nên số đương lượng của CrO_4^{2-} là:

$$25 \times 10^{-3} \times 0.041 - 0.74 \times 10^{-3} = 0.285 \times 10^{-3} \text{ đương lượng}$$

Số đương lượng của Cr^{3+} bằng số đương lượng của CrO_4^{2-} nên số gam Cr có trong 1.075gam mẫu thép là:

$$m = 0.285 \times 10^{-3} \times \frac{52}{3} = 0.00494 \text{ gam}$$

Hàm lượng % Cr trong thép là

$$\% \text{Cr} = \frac{0.00494}{1.075} \times 100 = 0.4595\%$$

VI. Phương pháp chuẩn độ axit-bazơ

1. Nguyên tắc của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ axit-bazơ là một phương pháp phân tích thể tích, dựa trên phản ứng trung hoà của một axit với một bazơ giữa dung dịch chất định phân với dung dịch chuẩn để xác định nồng độ của axit hoặc bazơ đó.

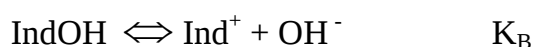
Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp này thường là các dung dịch axit mạnh hoặc dung dịch bazơ mạnh. Trong quá trình chuẩn độ nồng độ các ion H^+ và OH^- thay đổi nên pH trong quá trình chuẩn độ thay đổi. Vì vậy, để nhận biết điểm tương đương thường dùng các chất mà màu sắc của chúng thay đổi theo pH, gọi là các chất chỉ thị pH

2. Chất chỉ thị axit-bazơ

a. Bản chất của chất chỉ thị axit-bazơ

Chất chỉ thị axit-bazơ là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu, trong đó dạng axit và bazơ liên hợp của chúng có màu khác nhau. Vì vậy, màu của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Kí hiệu chất chỉ thị axit là HInd và bazơ là IndOH. Trong nước, các chất chỉ thị đó phân ly như sau:



Mỗi chất chỉ thị màu axit-bazơ thường có một khoảng pH đổi màu. Khoảng pH đổi màu của mỗi chỉ thị được xác định bằng thực nghiệm.

Trong khoảng pH đổi màu của chỉ thị thì có một giá trị pH mà tại đó chỉ thị đổi màu rõ nhất gọi là giá trị pT

b. Một số chất chỉ thị màu axit-bazơ

Một số chất chỉ thị axit-bazơ thường dùng trong phương pháp trung hoà được giới thiệu trong bảng 4.1.

Tên thông dụng	Khoảng đổi màu	pT	màu của dạng axit-bazơ
Thimol xanh	1.21 - 2.8	2	Đỏ – Vàng
Metyl vàng	2.9 – 4.0		Đỏ – Vàng
Metyl da cam	3.1 – 4.4	4	Đỏ – Da cam
Metyl đỏ	4.2 – 6.3	5	Đỏ – Vàng
Quỳ	5.0 – 8.0	7	
Phenol đỏ	6.8 – 8.4	7.81	Vàng - Đỏ
Phenolphthalein	8.3 – 10	9	Không màu- Hồng
Thimolphthalein	9.3 – 10.5		Không màu- Xanh

Bảng 4.1. Một số chất chỉ thị axit-bazơ quan trọng

Để có chất chỉ thị đổi màu rõ ràng khi pH thay đổi trong khoảng hẹp (0.2 -0.5 đơn vị pH), người ta dùng hỗn hợp các chất chỉ thị. Bảng 4.2 giới thiệu một số chất chỉ thị màu hỗn hợp được dùng trong chuẩn độ axit-bazơ

Thành phần hỗn hợp	Tỷ lệ V/V	pT	Màu của dạng axit-bazơ
Metyl da cam 0.1% trong nước và Indigocacmin 0.25% trong nước	1/1	4.1	Tím - Xanh lá cây
Bromcrezon xanh 0.1% trong nước và metyl da cam 0.2% trong nước	1/1	4.3	Vàng- Xanh lục
Bromcrezon xanh 0.1% trong rượu và metyl đỏ 0.2% trong rượu	3/1	5.1	Đỏ nhạt- Xanh lá cây
Bromtimol xanh, muối natri 0.1% trong nước và Phenol đỏ, muối natri 0.1% trong nước	1/1	7.5	Vàng- Tím
Thimol xanh 0.1% trong rượu 50° và phenolphthalein 0.1% trong rượu	1/3	9.0	Vàng- Tím

Bảng 4.2. Một số hỗn hợp chỉ thị dùng trong phương pháp axit-bazơ

c. *Cách chọn chất chỉ thị màu axit-bazơ*

Trong quá trình chuẩn độ, pH của dung dịch thay đổi, bằng tính toán và thực nghiệm cho thấy rằng pH của dung dịch tại điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ có sự thay đổi đột ngột. Nếu biểu diễn sự thay đổi pH của dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn axit hoặc bazơ thêm vào thì ta được đồ thị đường cong chuẩn độ (hoặc đường định phân).

Như vậy, các đường cong chuẩn độ cho phép theo dõi biến đổi pH của dung dịch ở các thời điểm khác nhau. Xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ, dựa vào khoảng pH thay đổi đột ngột (gọi là bước nhảy pH của quá trình chuẩn độ) để chọn đúng chất chỉ thị.

3. *Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ*

a. *Định phân axit mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại*

Thí dụ 1: Giả sử chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0.1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0.1M.

Phản ứng chuẩn độ:



Ta tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở các thời điểm thể tích NaOH thêm vào là: 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml

- Khi chưa thêm NaOH, pH của dung dịch do dung dịch axit HCl quyết định nên pH của dung dịch được tính gần đúng theo công thức sau:

$$\text{pH} = -\lg[\text{HCl}] = 1.0$$

- Khi thêm 50ml dung dịch NaOH, phản ứng chuẩn độ (*) xảy ra và còn dư lại 50ml HCl. Vì vậy, dung dịch HCl còn lại có nồng độ là:

$$[\text{HCl}] = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ M}$$

pH của dung dịch do dung dịch HCl dư và được tính theo công thức gần đúng của dung dịch axit mạnh sau:

$$\text{pH} = -\lg[\text{HCl}] = 1.48$$

- Khi thêm 90ml dung dịch NaOH thì đã trung hoà được 90ml HCl theo phương trình (*), còn lại 10ml dung dịch HCl dư. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{10 \times 0.1}{100 + 90} = 5.26 \times 10^{-3}$$

Suy ra, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 2.28$$

- Khi thêm vào 99ml dung dịch NaOH thì trung hoà hết 99ml HCl, còn lại 1 ml. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{1 \times 0.1}{100 + 99} = 5 \times 10^{-4}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 3.3$$

- Khi thêm 99.9ml dung dịch NaOH thì trung hoà hết 99.9ml HCl, còn lại 0.1 ml. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{100 + 99.9} = 5.003 \times 10^{-5}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 4.3$$

- Khi thêm 100ml dung dịch NaOH thì đã trung hoà hết 100ml dung dịch HCl. Sản phẩm của phản ứng (*) là NaCl và nước nên pH của dung dịch là $\text{pH} = 7$
- Khi thêm 100.1ml dung dịch NaOH thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 0.1ml NaOH. Vì vậy, nồng độ của ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.1}{100 + 100.1} = 10^{-4.3}$$

Suy ra, pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.3 = 9.7$$

- Khi thêm 101ml dung dịch NaOH thì phản ứng còn dư 1ml NaOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{1 \times 0.1}{100 + 101} = 10^{-3.3}$$

pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.3 = 10.7$$

- Khi thêm 110ml dung dịch NaOH thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 10ml NaOH. Nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{10 \times 0.1}{100 + 110} = 10^{-2.32}$$

Suy ra pH của dung dịch là:

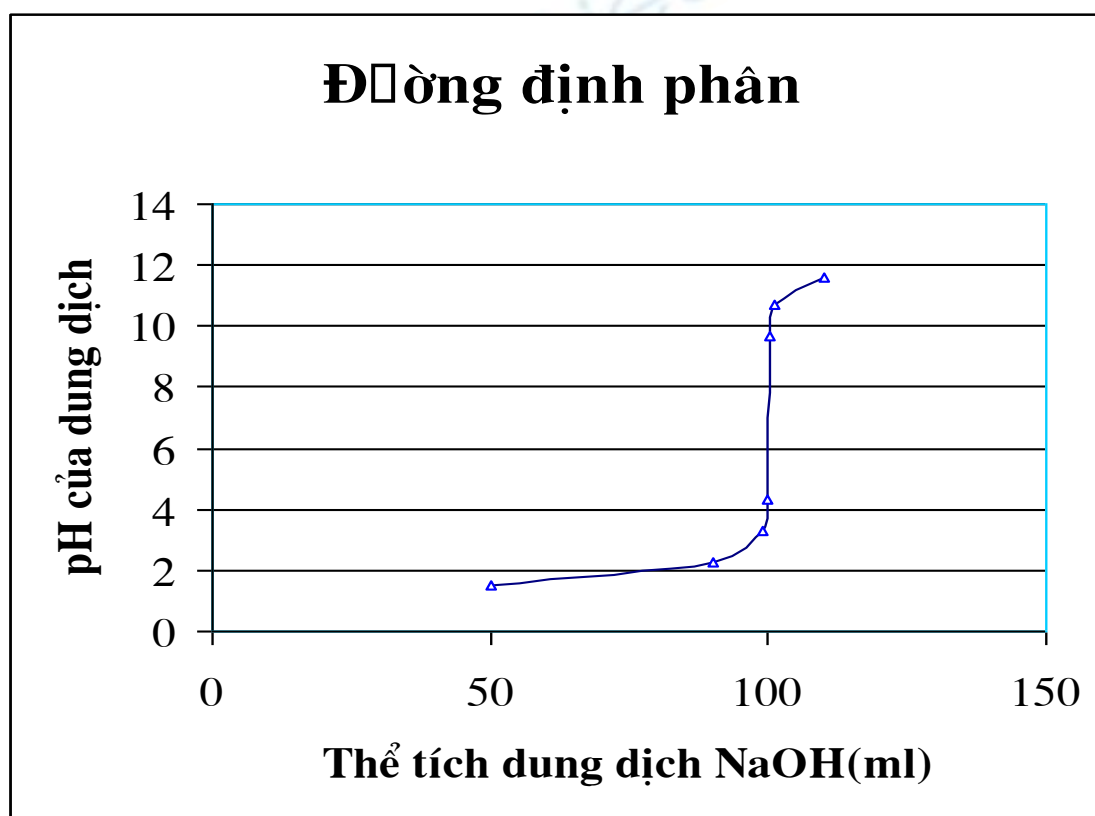
$$\text{pH} = 14 - 2.32 = 11.68$$

Tóm tắt các giá trị pH tính toán trong bảng sau:

Bảng 4.3. Giá trị pH trong quá trình chuẩn độ HCl bằng NaOH

Thể tích NaOH thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	1
50	1.48
90	2.28
99	3.30
99.9	4.30
100	7.0
100.1	9.7
101	10.7
110	11.68

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân của quá trình chuẩn độ (Hình 4.1)



Hình

4.1. Đồ thị đường định phân của quá trình chuẩn độ HCl bằng NaOH

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết cho thấy:

- Bước nhảy pH trên đường định phân tương ứng với thời điểm chuẩn độ thiếu 0.1ml NaOH cho đến thời điểm chuẩn độ dư 0.1ml NaOH. Như vậy, nếu kết thúc chuẩn độ ở đầu hay cuối bước nhảy pH thì sai số của quá trình chuẩn độ là 0.1% còn quá trình chuẩn độ kết thúc trong khoảng bước nhảy pH thì sai số chuẩn độ < 0.1%.

- Giá trị pH đầu bước nhảy là $pH_d=4.3$ ứng với trường hợp chuẩn thiếu 0.1%, giá trị pH cuối bước nhảy là $pH_c = 9.7$ ứng với trường hợp chuẩn độ dư 0.1% và pH tại điểm tương đương là $pH_t = 7$. Như vậy, để nhận biết đúng điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ nên chọn các chất chỉ thị axit-bazơ có giá trị pT thuộc bước nhảy pH để kết quả chuẩn độ đạt độ chính xác cao như quỳ tím, phenolphthalein,....

Thí dụ 2: Giả sử chuẩn độ 100ml dung dịch KOH 0.01M bằng dung dịch chuẩn HCl 0.01M

Phản ứng chuẩn độ:



Ta tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở các thời điểm thể tích HCl thêm vào là: 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml

- Khi chưa thêm HCl, pH của dung dịch do bazơ mạnh KOH quyết định nên pH của dung dịch được tính gần đúng theo công thức sau:

$$pH = 14 + \lg[KOH] = 14 - 2 = 12$$

- Khi thêm 50ml dung dịch HCl, phản ứng chuẩn độ (**) xảy ra và còn dư lại 50ml KOH. Vì vậy, dung dịch KOH còn lại có nồng độ là:

$$[KOH] = \frac{50 \times 0.01}{100 + 50} = 3.33 \times 10^{-3} M$$

pH của dung dịch đó được tính theo công thức gần đúng của dung dịch bazơ mạnh có nồng độ rất lớn hơn $10^{-7} M$ như sau:

$$pH = 14 + \lg[KOH] = 14 - 2.48 = 11.52$$

- Khi thêm 90ml dung dịch HCl thì đã trung hoà được 90ml KOH theo phương trình (**), còn lại 10ml dung dịch KOH dư. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{10 \times 0.01}{100 + 90} = 5.26 \times 10^{-4}$$

Suy ra, pH của dung dịch bazơ có nồng độ $C_B \gg 10^{-7}$ là:

$$pH = 14 + \lg C_B = 14 - 3.28 = 10.72$$

- Khi thêm vào 99ml dung dịch HCl thì trung hoà hết 99ml KOH, còn lại 1 ml KOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{1 \times 0.01}{100 + 99} = 5 \times 10^{-5}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$pH = 14 - \lg[OH^-] = 14 - 4.3 = 9.7$$

- Khi thêm vào 99.9ml dung dịch HCl thì trung hoà hết 99.9ml KOH, còn lại 0.1 ml KOH. Khi đó, nồng độ ion OH^- trong dung dịch là:

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.01}{100 + 99.9} = 5 \times 10^{-6}$$

Khi đó, pH của dung dịch là:

$$pH = 14 - \lg[OH^-] = 14 - 5.3 = 8.7$$

- Khi thêm 100ml dung dịch HCl thì đã trung hoà hết 100ml dung dịch KOH. Sản phẩm của phản ứng (**) là KCl và nước nên pH của dung dịch là $pH = 7$
- Khi thêm 100.1ml dung dịch HCl thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 0.1ml HCl. Vì vậy, nồng độ của ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 0.01}{100 + 100.1} = 10^{-5.3}$$

Suy ra, pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$

$$pH = -\lg[H^+] = 5.3$$

- Khi thêm 101ml dung dịch HCl thì phản ứng còn dư 1ml HCl. Khi đó, nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{1 \times 0.01}{100 + 101} = 10^{-4.3}$$

pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$:

$$pH = 4.3$$

- Khi thêm 110ml dung dịch HCl thì sau khi phản ứng kết thúc còn dư 10ml HCl. Nồng độ ion H^+ trong dung dịch là:

$$[H^+] = \frac{10 \times 0.01}{100 + 110} = 10^{-3.32}$$

Suy ra pH của dung dịch được tính theo công thức dung dịch axit mạnh có nồng độ $[H^+] \gg 10^{-7}$ là:

$$pH = 3.32$$

Tóm tắt các giá trị pH tính toán trong bảng sau:

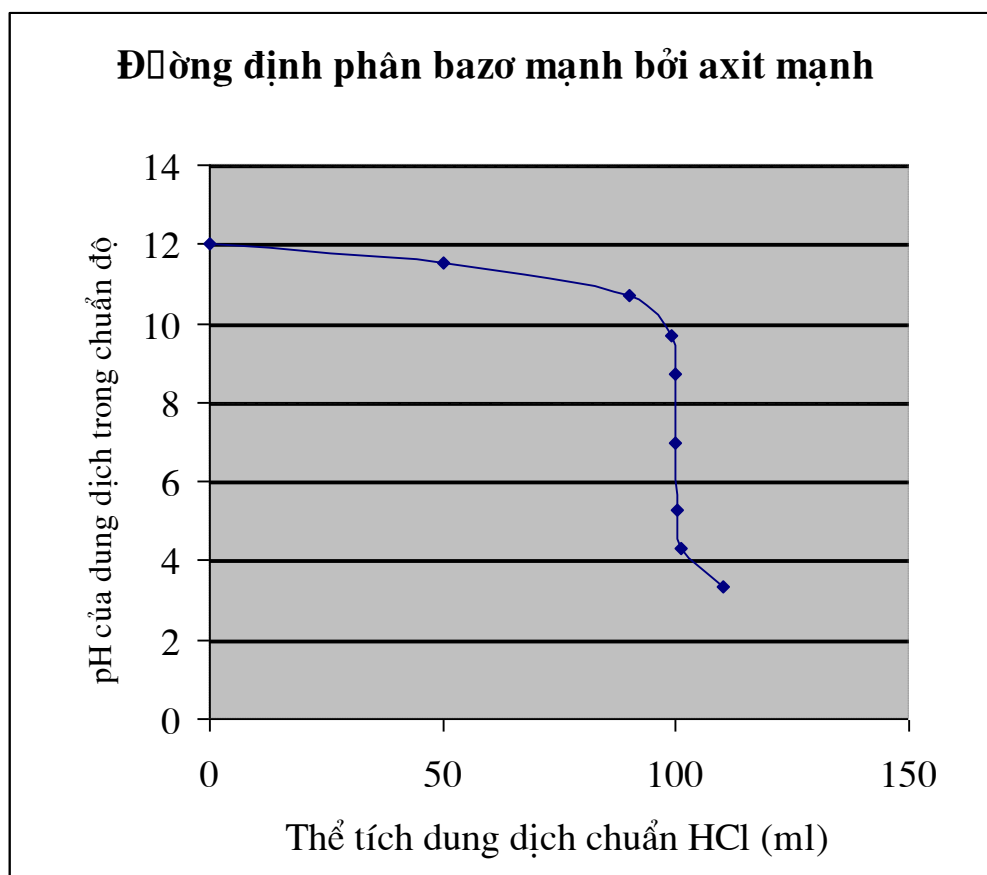
Thể tích HCl thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	12
50	11.52
90	10.72
99	9.7
99.9	8.7
100	7.0
100.1	5.3
101	4.3
110	3.32

Bảng 4.4. Bảng giá trị pH của quá trình chuẩn độ KOH bằng HCl

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân của quá trình chuẩn độ bazơ mạnh bởi axit mạnh (Hình 4.2)

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ dung dịch KOH bằng HCl cho thấy:

- Bước nhảy pH trên đường định phân ứng với thời điểm chuẩn độ thiếu 0.1ml HCl cho đến thời điểm chuẩn độ dư 0.1ml HCl. Như vậy, nếu kết thúc chuẩn độ ở đầu hay cuối bước nhảy pH thì sai số của quá trình chuẩn độ là 0.1% quá trình chuẩn độ kết thúc trong khoảng bước nhảy pH thì sai số chuẩn độ < 0.1%.



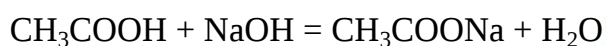
Hình 4.2. Đồ thị đường định phân quá trình chuẩn độ bazơ mạnh KOH bằng axit mạnh HCl

- Giá trị pH đầu bước nhảy là $pH_d=8.7$ ứng với trường hợp chuẩn thiếu 0.1%, giá trị pH cuối bước nhảy là $pH_c = 5.3$ ứng với trường hợp chuẩn độ dư 0.1% và pH tại điểm tương đương là $pH_t = 7$. Như vậy, để nhận biết đúng điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ nên chọn các chất chỉ thị axit-bazơ có giá trị pT thuộc bước nhảy pH để kết quả chuẩn độ đạt độ chính xác cao như quỳ tím, phenol đỏ,....

b. Định phân đơn axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc đơn bazơ yếu bằng axit mạnh

Thí dụ 1: Xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch CH_3COOH 0.1M có $pK_a = 4.75$ bằng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0.1M

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



- Khi chưa thêm $NaOH$, trong dung dịch chỉ có axit yếu CH_3COOH 0.1M. Do đó, pH của dung dịch được tính như sau:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \lg C_A) = \frac{1}{2} \times (4.75 + 1) = 2.88$$

- Khi thêm 50ml dung dịch $NaOH$ 0.1M thì phản ứng chuẩn độ tạo ra muối bazơ CH_3COONa và còn dư axit CH_3COOH . Dung dịch sau phản ứng là hỗn hợp axit yếu và bazơ liên hợp nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_B}{C_A}$$

Trong đó, C_A là nồng độ của axit CH_3COOH sau phản ứng:

$$C_A = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 0.033M$$

C_B là nồng độ của bazơ liên hợp CH_3COONa tạo thành:

$$C_B = \frac{50 \times 0.1}{100 + 50} = 0.033M$$

Vậy pH của dung dịch trong trường hợp này là:

$$pH = pK_a + 0 = 4.75$$

- Khi thêm 90ml dung dịch $NaOH$ 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư axit CH_3COOH và tạo ra muối bazơ CH_3COONa .

pH của dung dịch được tính theo môi trường dung dịch axit yếu và bazơ liên hợp như sau:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{90 \times 0.1}{10 \times 0.1} = 5.7$$

- Khi thêm 99ml NaOH 0.1M thì sau phản ứng còn dư 1ml axit CH_3COOH 0.1M và tạo thành 99ml muối bazơ CH_3COONa . Hỗn hợp sau phản ứng chuẩn độ là hệ dung dịch axit- bazơ liên hợp nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{99 \times 0.1}{1 \times 0.1} = 6.75$$

- Khi thêm 99.9ml NaOH 0.1M thì sau phản ứng còn dư 0.1ml axit CH_3COOH 0.1M và tạo thành 99.9ml muối bazơ CH_3COONa . Hỗn hợp sau phản ứng chuẩn độ là hệ dung dịch đệm axit yếu và bazơ liên hợp nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_B}{C_A} = 4.75 + \lg \frac{99.9 \times 0.1}{0.1 \times 0.1} = 7.75$$

- Khi thêm 100ml NaOH 0.1M thì phản ứng chuẩn độ xảy ra hoàn toàn, sản phẩm tạo thành là muối bazơ CH_3COONa . Đó là dung dịch bazơ yếu nên pH của dung dịch là:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (\lg C_B + \text{pK}_a)$$

C_B là nồng độ của muối bazơ CH_3COONa :

$$C_B = \frac{100 \times 0.1}{100 + 100} = 0.05M$$

Do đó, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (4.75 - 1.3) = 8.72$

- Khi thêm 100.1ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 0.1ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{0.1 \times 0.1}{100.1 + 100} = 9.7$$

- Khi thêm 101ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 1ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{1 \times 0.1}{101 + 100} = 10.7$$

- Khi thêm 110ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 10ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau

phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{10 \times 0.1}{110 + 100} = 11.7$$

- Khi thêm 150ml NaOH 0.1M thì sau khi phản ứng chuẩn độ kết thúc còn dư 50ml NaOH 0.1M và tạo thành muối bazơ CH_3COONa . Môi trường của dung dịch sau phản ứng do bazơ mạnh NaOH quyết định nên pH của dung dịch được tính như sau:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_B = 14 + \lg \frac{50 \times 0.1}{150 + 100} = 12.3$$

Thể tích NaOH thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	2.88
50	4.75
90	5.7
99	6.75
99.9	7.75
100	8.72
100.1	9.7
101	10.7
110	11.7
150	12.3

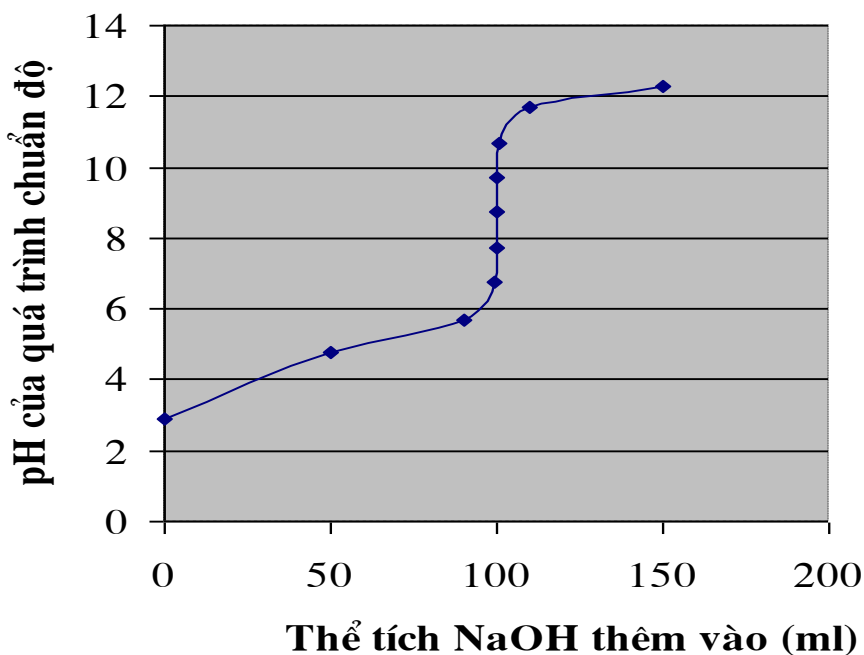
Bảng 4.5. Giá trị pH của quá trình chuẩn độ CH_3COOH bằng NaOH

Vẽ đồ thị biểu diễn đường định phân lý thuyết của quá trình chuẩn độ axit yếu bởi bazơ mạnh (Hình 4.3)

Từ bảng giá trị tính toán và đồ thị đường định phân lý thuyết cho thấy:

- Điểm tương đương khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh không trùng với điểm trung hoà (có $\text{pH} = 7$) mà nằm ở miền kiềm $\text{pH} = 8.72$
- Cùng khoảng sai số 0.1%, bước nhảy khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh là (7.75 - 9.7) nhỏ hơn rất nhiều so với trường hợp chuẩn độ axit mạnh

Hình 4.3. Đường định phân dung dịch CH₃COOH bằng NaOH



Thí dụ 2: Xây dựng đường định phân lý thuyết khi chuẩn độ 100ml dung dịch NH₃ 0.1M , có pK_b = 4.75 bằng dung dịch HCl 0.1M

Phản ứng chuẩn độ:



- Khi chưa thêm HCl thì trong dung dịch chỉ có 100ml NH₃ 0.1M. Vì vậy, pH của dung dịch được tính theo công thức của dung dịch đơn bazơ yếu sau:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (\lg C_B + \text{p}K_a)$$

C_B là nồng độ của NH₃ , C_B = 0.1M

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 14 - 4.75 = 9.25$$

Do đó, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times (9.25 - 1) = 11.13$

- Khi chuẩn độ, dung dịch HCl 0.1M được thêm vào từ từ và ở thời điểm trước điểm tương đương thì dung dịch là hệ đệm gồm NH₄Cl sinh ra và NH₃ dư nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_A}{C_B} \quad ; \text{trong đó: } \text{p}K_a = 9.25$$

C_A: Nồng độ mol/lit của NH₄⁺ tại thời điểm chuẩn độ

C_B : Nồng độ mol/lit của NH_3 tại thời điểm chuẩn độ

- Tại điểm tương đương, 100ml dung dịch chuẩn HCl 0.1M phản ứng vừa đủ với 100ml NH_3 0.1M tạo thành dung dịch axit yếu NH_4Cl nên pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \lg C_A)$$

Trong đó, nồng độ của NH_4Cl là C_A

$$C_A = \frac{0.1 \times 100}{100 + 100} = 0.05M$$

Do vậy, $pH = \frac{1}{2} \times (9.25 + 1.3) = 5.3$

- Khi chuẩn độ quá điểm tương đương, trong dung dịch có HCl dư nên môi trường dung dịch do axit mạnh HCl quyết định. Khi đó, pH của dung dịch được tính theo công thức sau:

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

Tính toán theo các công thức trên tại các thời điểm chuẩn độ hết : 0ml, 50ml, 90ml, 99ml, 99.9ml, 100ml, 100.1ml, 101ml, 110ml dung dịch HCl 0.1M ta thu được kết quả ghi trong bảng 4.4 :

Thể tích HCl thêm vào (ml)	pH của dung dịch
0	11.13
50	9.25
90	8.3
99	7.25
99.9	6.25
100	5.3
100.1	3.3
101	2.3
110	1.3

Bảng 4.6. Giá trị pH của quá trình chuẩn độ NH_3 bằng HCl

Vẽ đồ thị biểu diễn quá trình chuẩn độ dung dịch bazơ yếu NH_3 0.1M bằng axit mạnh HCl 0.1M (Hình 4.4)