

BÀI 6:

ĐỊNH LƯỢNG Fe BẰNG PHƯƠNG PHÁP PEMANGANAT

Nội dung chính:

- Giới thiệu phương pháp chuẩn độ oxi hoá- khử.
 - Phương pháp PEMANGANAT
 - Phần thực hành: - Chuẩn hóa dung dịch pemanganat.
- Xác định Fe theo phương pháp pemanganat
-

A. GIỚI THIỆU PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HOÁ KHỬ

Trong phương pháp chuẩn độ oxi hoá khử người ta tiến hành phản ứng chuẩn độ, là phản ứng trao đổi electron giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxi hoá (hoặc khử) với dung dịch chất phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxi hoá). Để nhận biết điểm tương đương người ta dùng các chất chỉ thị.

I. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ OXI HÓA KHỬ

Đường cong chuẩn độ oxi hoá-khử biểu diễn sự phụ thuộc giữa thế của dung dịch chuẩn độ và thể tích chất chuẩn đã dùng (đồ thị E - V) hoặc biểu diễn sự phụ thuộc giữa thế của dung dịch chuẩn độ và tỉ số đương lượng giữa các chất tham gia phản ứng chuẩn độ (đồ thị E - P).

– Khi cho một thể tích xác định dung dịch chuẩn của chất oxi hoá (hay khử) vào dung dịch cần chuẩn độ chứa chất khử (hay chất oxi hoá) thì xảy ra phản ứng oxi hoá khử, làm thay đổi nồng độ của các chất phản ứng sao cho khi cân bằng thế oxi hoá của hai cặp oxi hoá-khử trở nên bằng nhau tại mọi điểm của đường cong. Để tính thế tại các thời điểm chuẩn độ ta có thể dùng phương trình Nernst áp dụng cho các hệ oxi hóa khử bất kỳ tham gia trong phản ứng. Tuy vậy, thường sử dụng như sau:

– Trước điểm tương đương: Tính thế của hệ theo thế của cặp oxi hóa-khử chất phân tích cần chuẩn độ.

– Sau điểm tương đương: tính thế của hệ theo thế của cặp oxi hóa- khử chất chuẩn.

– Tại điểm tương đương: tổ hợp các biểu thức tính thế của cả hai cặp oxi hóa-khử (chất phân tích và thuốc thử). Thế này là thế hỗn hợp của cả hai cặp.

II. CÁC CHẤT CHỈ THỊ DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ OXI HÓA-KHỬ

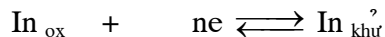
Trong chuẩn độ oxi - hoá thường dùng các loại chất chỉ thị sau đây:

1. Các chất chỉ thị đặc biệt phản ứng chọn lọc với một dạng nào đó của cặp oxi hóa khử và gây ra sự đổi màu (loại chỉ thị này không nhiều).

Ví dụ: Hồ tinh bột tạo màu xanh với iot.

SCN⁻ tạo màu đỏ với ion Fe³⁺.

- Bản thân chất oxy hóa hoặc khử trong phép chuẩn độ có màu và màu của hai dạng oxy hóa & khử của nó khác nhau. Ví dụ: MnO₄⁻ có màu tím còn Mn²⁺ hầu như không màu (phương pháp Permanganat).
 - Chỉ thị oxy hóa khử: chất chỉ thị có tính oxy hóa khử và màu của hai dạng oxy hóa & khử khác nhau. Màu của chỉ thị thay đổi phụ thuộc thế của chất chỉ thị và của hệ chuẩn độ. (Loại chỉ thị này có nhiều và có vị trí quan trọng trong chuẩn độ oxy hoá-khử)
- Phản ứng oxy hóa - khử của chỉ thị là phản ứng thuận nghịch:



Màu của dung dịch chuẩn độ khi có chất chỉ thị oxy hoá – khử phụ thuộc vào tỷ số nồng độ hai dạng oxy hóa và khử của chỉ thị, tức là phụ thuộc vào tỷ số $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{khử}}]}$

trong phương trình Nernst dùng cho chỉ thị:

$$E = E^{\circ}_{\text{In}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{khử}}]}$$

Với E⁰ là thế thực của chỉ thị.

– Nếu cường độ màu của hai dạng xấp xỉ nhau thì khoảng chuyển màu nằm trong khu vực tỷ số nồng độ $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{khử}}]}$ giao động từ $\frac{1}{10}$ đến 10, khoảng thế tương ứng bằng:

$$E = E^{\circ}_{\text{In}} \pm \frac{0.059}{n} \quad (\text{ở } 25^{\circ}\text{C})$$

$$E = E^{\circ}_{\text{In}} \pm \frac{0.060}{n} \quad (\text{ở } 30^{\circ}\text{C})$$

– Đối với các chất tham gia phản ứng chuẩn độ ta có thể chuyển đổi trạng thái oxy hoá lên cao hơn hay xuống thấp hơn để chuẩn độ cho thích hợp. Các giai đoạn oxy hóa và khử trước chuẩn độ này phải theo đúng các yêu cầu nghiêm ngặt là phản ứng phải xảy ra hoàn toàn với tốc độ nhanh và phải có khả năng loại bỏ các chất oxy hóa hay chất khử dư. Phản ứng phụ này phải chọn lọc, tránh làm ảnh hưởng các thành phần khác trong mẫu phân tích.

III. CÁC THUỐC THỬ DÙNG TRONG CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

Trong chuẩn độ oxy hóa khử có thể dùng thuốc thử (chất chuẩn) là các chất oxy hoá hay các chất khử.

Các chất oxy hóa: KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Ce(SO₄)₂, I₂, KIO₃, KBrO₃, Ca(ClO)₂.

Các chất khử: Fe²⁺, Na₂S₂O₃, As₂O₃, H₂C₂O₄, Na₂C₂O₄, K₄Fe(CN)₆

Căn cứ vào thuốc thử sử dụng, người ta chia ra các phương pháp có tên gọi khác nhau như: phương pháp Pemanganat, phương pháp Đicrômat, phương pháp Iot, phương pháp Xeri...

B. PHƯƠNG PHÁP PEMANGANAT

I. TÍNH CHẤT OXY HÓA CỦA PEMANGANAT

Ion Pemanganat MnO_4^- là một chất oxi hoá mạnh.

Trong môi trường axit, ion MnO_4^- có thể bị khử đến Mn^{2+} theo phản ứng:



Trong môi trường axit yếu, trung tính hay bazơ, ion MnO_4^- có thể bị khử đến MnO_2



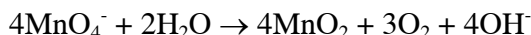
Trong môi trường bazơ mạnh, ion MnO_4^- có thể bị khử đến MnO_4^{2-} :



– Phản ứng khử MnO_4^- thường diễn ra qua các giai đoạn trung gian: Mn (VI), Mn (IV), Mn (III), Mn (II). Mn (III) là chất oxy hóa rất mạnh ($E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1,5\text{v}$), nhưng không bền.

II. ĐỘ BỀN CỦA DUNG DỊCH KMnO_4

Dung dịch KMnO_4 tinh khiết thì rất bền nhưng khi có mặt của MnO_2 (thường có lẫn trong KMnO_4) đóng vai trò xúc tác thì xảy ra sự tự phân hủy của MnO_4^- .



Vì vậy sau khi pha chế dung dịch KMnO_4 phải lọc bỏ hết cặn MnO_2 và phải bảo quản thật kỹ, tránh cho dung dịch tiếp xúc với các chất hữu cơ có thể khử KMnO_4 đến MnO_2 . Dung dịch KMnO_4 cũng không bền nếu như trong dung dịch có mặt của ion Mn^{2+} do xảy ra phản ứng oxi hoá Mn^{2+} bởi ion MnO_4^- .



Trong dung dịch axit phản ứng này xảy ra chậm nhưng trong dung dịch trung tính thì phản ứng xảy ra tức khắc.

III. PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN KMnO_4

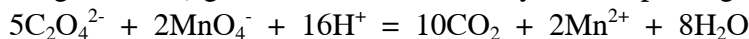
Khi pha chế dung dịch KMnO_4 người ta thường hòa tan một lượng cân KMnO_4 trong nước cất, đun sôi dung dịch một thời gian, làm lạnh rồi lọc hết vết MnO_2 và sau đó thiết lập độ chuẩn của dung dịch thu được. Dung dịch chuẩn KMnO_4 phải được bảo quản trong bình thủy tinh sạch, không có vết MnO_2 , và có nút nhám, không cho dung dịch tiếp xúc với ánh sáng mặt trời, vì khi ấy MnO_4^- sẽ bị phân hủy nhanh hơn.

– Để xác định nồng độ của dung dịch KMnO_4 có thể dùng các chất gốc như $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KI , As_2O_3 ... Thường dùng nhất là axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hay natri oxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

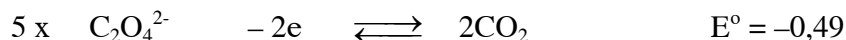
IV. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KMnO_4 BẰNG DUNG DỊCH $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ CHUẨN

1. Nguyên tắc

Phản ứng chuẩn độ giữa MnO_4^- và $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ xảy ra theo phương trình:



Với các bán phản ứng:



v

2. Đường cong chuẩn độ và chọn chỉ thị

– Trong phản ứng chuẩn độ này chúng ta sử dụng chính màu tím của ion MnO_4^- để làm chỉ thị. Khi dư một giọt MnO_4^- thì dung dịch sẽ có màu tím nhạt.

– Cơ chế phản ứng giữa MnO_4^- và $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ rất phức tạp : Ion Mn^{2+} đóng vai trò xúc tác: lúc mới chuẩn độ, những giọt MnO_4^- đầu tiên mất màu rất chậm, nhưng sau khi đã có một lượng nhỏ Mn^{2+} được tạo thành thì phản ứng xảy ra rất nhanh khi đun nóng. Nếu trước khi chuẩn độ trong dung dịch đã có ion Mn^{2+} thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh ngay từ đầu. Trong trường hợp chuẩn độ này các hệ số hợp thức của 2 dạng liên hợp trong các nửa phản ứng oxi hóa - khử không giống nhau và có chất khí (CO_2) tạo thành nên có thể dự đoán đường cong chuẩn độ sẽ không đối xứng.

– Ví dụ: Vẽ đường cong chuẩn độ dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M bằng dung dịch chuẩn KMnO_4 0,1M trong môi trường axit có $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

Cho biết $E^\circ (2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ v}$; $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ v}$

Với E° là thế tiêu chuẩn thực.

– Trước điểm tương đương, thế của hệ được tính theo công thức:

$$E = E^\circ (2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$E = E^\circ (2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{P}{1-P}$$

Khi $P = 0,5$ thì $E = -0,47 \text{ v}$.

Khi $P = 0,99$ thì $E \cong -0,43 \text{ v}$.

– Tại điểm tương đương, khi $N_0 V_0 = NV$, ta có:

$$E_{td} = \frac{2E^\circ (2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 5E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}{7} + \frac{0.059}{7} \lg \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]}$$

– Vì $[C_2O_4^{2-}] = 5/2 [MnO_4^-]$ và $[CO_2] = 5 [Mn^{2+}]$ và nếu toàn bộ khí CO_2 đều ở lại trong dung dịch chuẩn độ thì ta có công thức tính thế tại điểm tương đương như sau:

$$E_{td} = \frac{2E^o(2CO_2 / C_2O_4^{2-}) + 5E^o(MnO_4^- / Mn^{2+})}{7} + \frac{0.059}{7} \lg 10 [Mn^{2+}]$$

Khi $P = 1$ thì $E_{td} \cong 0,95$ v

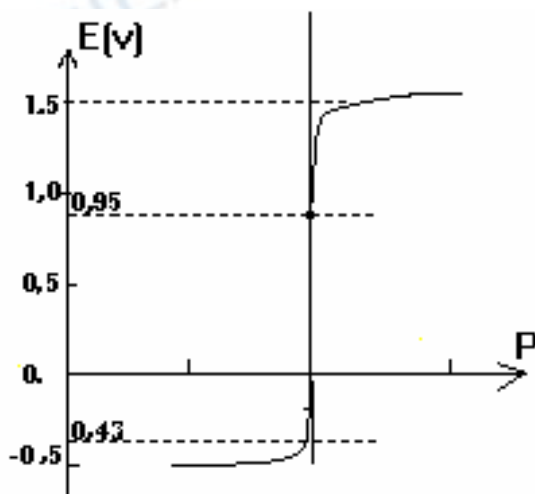
– Sau điểm tương đương, thế của hệ được tính theo công thức:

$$E = E^o(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0.059}{5} \lg (P - 1)$$

Khi $P = 1,01$ thì $E \cong 1,50$ v

Khi $P = 1,5$ thì $E = 1,516$ v $\cong 1,52$ v

– Trong trường hợp khi nồng độ của ion H^+ tham gia vào phản ứng chuẩn độ khác 1 M và khi nồng độ của CO_2 lớn hơn độ tan của nó trong H_2O thì trong các biểu thức tính thế của dung dịch phải tính đến nồng độ của ion H^+ và phải thay $[CO_2]$ bằng áp suất riêng phần của nó $p(CO_2)$. Đường cong chuẩn độ hoàn toàn bất đối xứng.



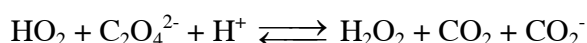
H.12. Đường cong chuẩn độ $C_2O_4^{2-}$ bằng MnO_4^-

Chúng ta cần chú ý một số nguồn gốc gây sai số như sau:

– Sự oxi hóa cảm ứng ion oxalat bởi không khí: gốc CO_2^- tạo thành trong phản ứng trung gian ($Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2 + CO_2^-$) sẽ phản ứng nhanh với không khí tạo thành chất trung gian HO_2 (pehidroxy):



HO_2 không bền, có thể oxi hoá ion $C_2O_4^{2-}$ theo phương trình:



Cứ thế phản ứng xảy ra theo dây chuyền. Tổng cộng các phản ứng dây chuyền tạo nên trong dung dịch một lượng H_2O_2 và CO_2 .

– H₂O₂ cũng bị pemanganat oxi hoá và cũng tiêu thụ một số đương lượng pemanganat như oxalat, vì vậy sự tạo thành peoxyt có thể không ảnh hưởng tới kết quả chuẩn độ nếu nó không bị phân hủy khi đun nóng trên 90° C.

– H₂C₂O₄ bị phân hủy chậm khi đun nóng theo phản ứng:



nhất là khi có ion Mn²⁺ xúc tác.

– Sự phân hủy KMnO₄ (cho O₂ bay ra) xảy ra chậm khi đun nóng, và khi chuẩn độ quá nhanh, lại có khuấy trộn không đều thì sai số này là rất đáng kể.

– Sự có mặt của HCl cũng có thể gây ra sai số, bởi vì phản ứng giữa KMnO₄ và oxalat gây cảm ứng đến phản ứng giữa KMnO₄ và HCl. Tuy nhiên khi chuẩn độ ở nhiệt độ trên 70°C thì HCl không gây cản trở cho phản ứng chuẩn độ.

3. Cách tiến hành

– Hút chính xác 10,0 ml dung dịch H₂C₂O₄ chuẩn cho vào bình tam giác 250 ml. Thêm 10 ml H₂SO₄ 1:8, đun hỗn hợp trên đến 80-90°C (không để sôi). Chuẩn độ ngay bằng dung dịch KMnO₄. Chỉ cho giọt sau tiếp theo khi giọt trước đã mất màu. Ngừng chuẩn độ khi dung dịch xuất hiện màu tím nhạt bởi 1 giọt KMnO₄ dư, không mất trong 30 giây. Ghi lại thể tích KMnO₄ đã dùng. Thí nghiệm cần lặp lại ít nhất 3 lần. Tính thể tích KMnO₄ trung bình ($\bar{V}$).

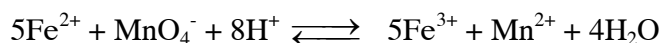
– Nồng độ KMnO₄ được tính theo công thức:

$$C_N(\text{KMnO}_4) = \frac{C_N(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

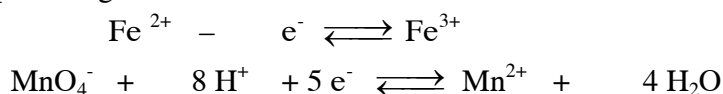
V. ĐỊNH LƯỢNG Fe BẰNG PHƯƠNG PHÁP PEMANGANAT

1. Nguyên tắc

Phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:



Với các bán phản ứng:



Phản ứng này xảy ra nhanh và hoàn toàn trong môi trường axit H₂SO₄.

2. Đường cong chuẩn độ và chọn chỉ thị

2.1. Đường cong chuẩn độ

– Trước điểm tương đương, thế của dung dịch được tính theo thế của cặp Fe³⁺/Fe²⁺

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

– Sau điểm tương đương, thế của dung dịch được tính theo thế của cặp MnO₄⁻/Mn²⁺:

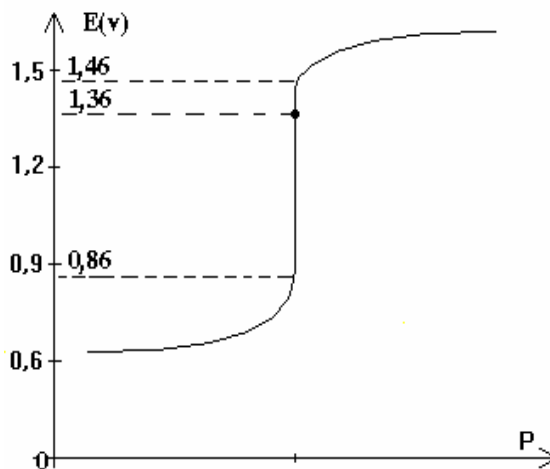
$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

(Nếu pH = 0)

– Tại điểm tương đương, thế của dung dịch là thế hỗn hợp của cả hai cặp:

$$E_{td} = \frac{E^{\circ'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E^{\circ'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{1+5}$$

– Đường chuẩn độ có dạng bất đối xứng như sau:

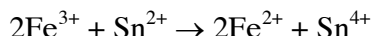


H.13. Đường cong chuẩn độ Fe^{2+} bằng MnO_4^-

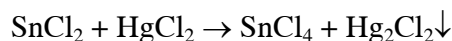
– Nếu ta chuẩn độ Fe^{2+} 0,100M bằng MnO_4^- 0,100 M (ở pH = 0) thì bước nhảy chuẩn độ (BNCD) kéo dài từ 0,86 v đến 1,46 v với sai số $q = \pm 0,1\%$.

– Thế tại các điểm chuẩn độ không phụ thuộc nồng độ của các chất chuẩn độ, điều đó chứng tỏ đường chuẩn độ lý thuyết không phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng (khi nồng độ của ion $H^+ = 1$ M và cố định lực ion, môi trường chất tạo phức phụ...) và sự pha loãng không ảnh hưởng rõ đến độ chính xác của phép chuẩn độ.

– Để phép xác định được chính xác trước khi chuẩn độ ta phải khử hết lượng Fe^{3+} thành Fe^{2+} . Để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} ta có thể dùng $SnCl_2$ (hoặc Zn, Al, Cd dạng hỗn hống). Phản ứng khử xảy ra theo phương trình:



Lượng $SnCl_2$ dư được oxi hoá bằng $HgCl_2$ theo phản ứng:



Hg_2Cl_2 ít, tác dụng không đáng kể với $KMnO_4$, nhưng cần chú ý tránh dùng dư $SnCl_2$ vì lượng Hg_2Cl_2 lớn sẽ gây sai số đáng kể khi tác dụng với $KMnO_4$.

– Phản ứng giữa Fe^{2+} với ion MnO_4^- sẽ gây cảm ứng đến phản ứng oxi hoá Cl^- bằng MnO_4^- . Để tránh sai số trước khi chuẩn độ cần cho thêm vào dung dịch chuẩn độ “hỗn hợp bảo vệ” gồm: $MnSO_4 + H_2SO_4 + H_3PO_4$. Tuy nhiên tác dụng của hỗn hợp bảo vệ cũng có giới hạn, do đó cần tránh dùng dư Cl^- .

2.2. Chọn chỉ thị

Trong phép chuẩn độ này sẽ xảy ra sự chuyển màu từ màu tím của ion MnO_4^- sang không màu của dung dịch ion Mn^{2+} . Tại điểm tương đương khi thêm

dư một giọt KMnO_4 dung dịch chuẩn độ sẽ có màu tím. Tuy nhiên màu tím sẽ chỉ tồn tại trong thời gian khoảng 30 giây vì sau đó các ion MnO_4^- và Mn^{2+} sẽ tác dụng với nhau tạo nên MnO_2 có màu nâu. Vì vậy chỉ thị cũng chính là ion MnO_4^- của thuốc thử KMnO_4

3. Cách tiến hành

– Thêm nước cất vào bình định mức đựng mẫu phân tích cho đến vạch (100 ml). Lấy chính xác 10,0 ml dung dịch trên cho bình tam giác 250 ml, đun nóng dung dịch đến $80-90^\circ\text{C}$ (không để sôi). Cho vào dung dịch phân tích đang nóng từng giọt dung dịch SnCl_2 , lắc đều sau khi cho mỗi giọt, cho đến khi mất màu vàng của FeCl_3 bởi một giọt SnCl_2 . Thêm dư 1-2 giọt SnCl_2 . Làm lạnh dung dịch thu được đến nhiệt độ phòng (bằng cách ngâm nước lạnh hoặc để tự nguội).

– Thêm tiếp 20 ml nước cất, lắc đều, sau đó vừa lắc bình tam giác đựng dung dịch phân tích vừa thêm nhanh cùng một lúc 10 ml HgCl_2 5% và lắc đều. Nếu tạo được Hg_2Cl_2 ở dạng giải lụa lấp lánh thì tiến hành tiếp, nếu không thu được giải lụa mà có kết tủa trắng bông hoặc xám đen thì phải bỏ đi làm lại thí nghiệm khác.

– Sau khi thu được giải lụa để yên dung dịch khoảng 2-3 phút (không lâu hơn). Thêm tiếp 20 ml nước cất và 20 ml hỗn hợp bảo vệ ($\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). Lắc đều và chuẩn độ bằng KMnO_4 cho đến khi xuất hiện màu tím nhạt bởi một giọt KMnO_4 dư, không mất trong 30 giây.

Ghi lại thể tích KMnO_4 đã dùng. Thí nghiệm lặp lại ít nhất 3 lần. Tính thể tích trung bình của KMnO_4 ($\bar{V}$).

– Hàm lượng của Fe^{3+} trong mẫu được tính theo công thức:

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{N}(\text{KMnO}_4)} \cdot \bar{V}_{\text{KMnO}_4} \cdot 100.56}{V_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 1000} \quad (\text{g/mẫu})$$

BÀI 7:

ĐỊNH LƯỢNG ĐỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP IOT

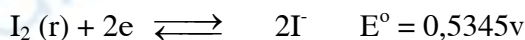
Nội dung chính:

- Giới thiệu phương pháp iot.
 - Phần thực hành:
 - Xác định nồng độ của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp iot.
 - Xác định hàm lượng Cu^{2+} trong mẫu phân tích bằng phương pháp iot.
-

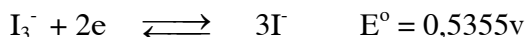
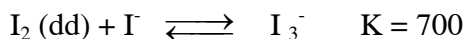
A. GIỚI THIỆU PHƯƠNG PHÁP IOT

I. TÍNH CHẤT OXI HOÁ - KHỬ CỦA IOT VÀ ĐỊNH LƯỢNG THEO PHƯƠNG PHÁP IOT

Iot (I_2) là chất oxi hoá yếu, I^- là chất khử yếu.



I_2 ít tan trong nước, tan nhiều trong KI.



Để đơn giản thường dùng phương trình:



Bằng phương pháp iot có thể định lượng được cả các chất oxi hoá và các chất khử:

- Định lượng chất oxy hóa: Cho các chất oxi hoá tác dụng với I^- dư trong môi trường axit. Sau đó chuẩn độ lượng I_2 được giải phóng ra bằng dung dịch Natri thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

- Định lượng chất khử: Có thể chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch I_2 , hoặc cho chất khử tác dụng với I_2 lấy dư rồi chuẩn độ lượng I_2 dư bằng dung dịch Natri thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Như vậy: trong phương pháp iot, phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa Natri thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) và I_2

II. CHỈ THỊ TRONG CHUẨN ĐỘ IOT

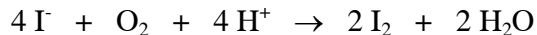
Trong phép chuẩn độ iot người ta dùng chỉ thị là dung dịch hồ tinh bột bởi vì hồ tinh bột khi tác dụng với I_2 sẽ có màu xanh dương thẫm đặc trưng. Phản ứng rất nhạy: có thể phát hiện được I_2 với nồng độ 10^{-5} N (nên dùng hồ tinh bột khoai tây).

- Độ nhạy của chỉ thị tăng khi có một lượng nhỏ I^- , và giảm khi nhiệt độ tăng và khi có mặt của êtylic, mêtilyc...

- Nên cho hồ tinh bột khi gần đạt điểm tương đương (Khi dung dịch có màu vàng ươm) bởi phức iot-hồ tinh bột ít tan trong nước.

III. NGUỒN GỐC SAI SỐ

1. Sự oxi hóa ion I^- bởi oxi không khí:



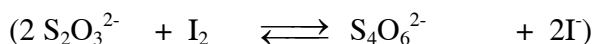
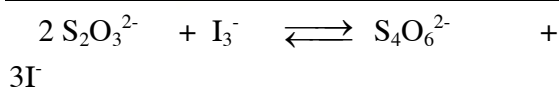
- Phản ứng xảy ra nhanh trong môi trường axit và có ánh sáng, khi có ion kim loại đa hóa trị làm xúc tác (ví dụ: Cu^{2+}).

- Phản ứng trên xảy ra cảm ứng bởi phản ứng giữa I^- và chất oxi hóa, do đó không nên để lâu quá thời gian cần thiết phản ứng giữa I^- và chất oxi hóa và không để chỗ có ánh sáng (nên để trong buồng tối).

- Đuổi O_2 bằng khí trơ hoặc CO_2 .

2. Sự mất iot do thăng hoa: Nên chuẩn độ khi có dư KI để giảm nồng độ I_2 xuống thấp hơn độ tan của nó trong nước. Không đun nóng và phải cẩn thận khi dùng khí trơ đuổi O_2 (tránh làm mất mát I_2).

IV. PHẢN ỨNG GIỮA IOT VÀ ION THIOSUNFAT $S_2O_3^{2-}$



- Phản ứng xảy ra qua các giai đoạn trung gian (tạo ra $S_2O_3I^-$, sau đó tạo $S_4O_6^{2-}$..)

- Khi $[I^-]$ nhỏ ($< 0,003M$) thì có thể tạo ion SO_4^{2-} làm sai quan hệ hợp thức (xảy ra đáng kể ở điểm cuối chuẩn độ). Kết quả sẽ chính xác hơn khi chuẩn độ ở $pH < 5$.

- Dung dịch $Na_2S_2O_3$ bền ở $pH = 9 \div 10$. Nếu $pH > 10$ (khi dung dịch có môi trường quá bazơ) thì $S_2O_3^{2-}$ bị phân hủy, tạo S^{2-} và SO_3^{2-} . Khi pH quá nhỏ (độ axit lớn) thì $S_2O_3^{2-}$ cũng bị phân hủy, tạo thành H_2SO_3 và lưu huỳnh (S). Nếu phải chuẩn độ trong môi trường axit mạnh thì nên thêm rất chậm $Na_2S_2O_3$ và khuấy trộn mạnh dung dịch chuẩn độ. (Không được chuẩn độ $Na_2S_2O_3$ trong axit mạnh bằng I_2).

- Khi chuẩn độ các chất oxi hóa mạnh, phải để cho phản ứng giữa các chất oxi hóa đó và I^- xảy ra hoàn toàn rồi mới chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$ (để tránh $S_2O_3^{2-}$ chuyển thành $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} và S).

V. PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN $Na_2S_2O_3$

Các dung dịch natri thiosulfat $Na_2S_2O_3$ khi bảo quản sẽ thay đổi nồng độ vì vậy phải xác định độ chuẩn sau khi pha chế và phải kiểm tra độ chuẩn trong thời gian sử dụng.

Chú ý: