

PHẦN THỨ HAI

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

Như đã nêu ở trên hoá học phân tích gồm phân tích định tính và phân tích định lượng. Phân tích định lượng gồm các phương pháp phân tích hoá học và các phương pháp phân tích hoá lý. Các phương pháp phân tích hoá học gồm có phân tích khối lượng và phân tích thể tích. Các phương pháp hoá lý gồm phân tích đo màu, phân tích sắc ký, phân tích điện hoá.

CHƯƠNG 1

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

1.1. NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

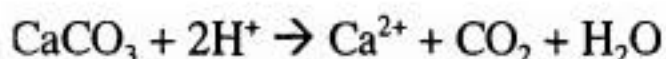
Phân tích khối lượng là phương pháp định lượng hóa học trong đó người ta đo chính xác bằng cách cân khối lượng của chất cần xác định hoặc những hợp phần của nó đã được tách ra ở trạng thái tinh khiết hóa học hoặc là dưới dạng hợp chất có thành phần biết trước.

Thí dụ, để định lượng vàng trong hợp kim, người ta lấy một mẫu đại diện cho hợp kim đó đem hòa tan mẫu này trong một lượng thích hợp nước cường toan $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ đặc để chuyển hoàn toàn mẫu thành dung dịch. Đem chế hóa dung dịch đó bằng những thuốc thử thích hợp, rồi khử chọn lọc và định lượng vàng (III) thành vàng kim loại (Au). Đem lọc, rửa kết tủa Au đó rồi sấy và nung đến khối lượng không đổi. Cuối cùng cân lượng Au đó trên cân phân tích để xác định khối lượng của nó. Từ khối lượng này, xác định hàm lượng vàng trong mẫu hợp kim.

Để xác định Mg, người ta tiến hành như sau: hòa tan mẫu phân tích trong dung môi thích hợp để chuyển toàn bộ lượng Mg vào dung dịch dưới dạng ion Mg^{2+} . Chế hóa dung dịch bằng các thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn và chọn lọc ion Mg^{2+} dưới dạng hợp chất khó tan MgNH_4PO_4 . Lọc, rửa kết tủa và sấy nó ở nhiệt độ thích hợp để chuyển hoàn toàn thành hợp chất $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Cuối cùng cân để xác định khối lượng của nó. Dựa vào công thức của kết tủa và khối lượng vừa cân được sẽ tính được hàm lượng của Mg trong mẫu phân tích. Trong thí dụ này hợp chất MgNH_4PO_4 được kết tủa để tách định lượng Mg được gọi là dạng kết tủa, còn

Mg₂P₂O₇ hợp chất được tạo thành sau khi nung dạng kết tủa và đem cân để xác định hàm lượng của Mg được gọi là dạng cân. Phương pháp phân tích khối lượng Mg như trên được gọi là phương pháp kết tủa. Phương pháp kết tủa là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong phân tích khối lượng.

Để xác định CO₂ trong quặng cacbonat người ta phân hủy lượng mẫu CaCO₃ bằng axit trong một dụng cụ riêng:



Toàn bộ lượng khí CO₂ giải phóng ra được hấp thụ hết vào hỗn hợp Cao + NaOH đựng trong một bình riêng. Lượng CO₂ đó được xác định theo độ tăng khối lượng của bình đựng hỗn hợp hấp thụ, phương pháp xác định hàm lượng CO₂ như trên gọi là phương pháp cất.

Để xác định SO₄²⁻ người ta kết tủa nó dưới dạng BaSO₄ (dạng kết tủa), lọc rửa, sấy, nung, cân kết tủa (dạng cân), ta tính ra được hàm lượng SO₄²⁻ trong dung dịch nào đó.

1.2. YÊU CẦU CỦA DẠNG KẾT TỦA VÀ DẠNG CÂN

Để phương pháp phân tích khối lượng đạt được độ chính xác cao, dạng kết tủa phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Kết tủa cân phải thực tế không tan. Muốn vậy khi tiến hành kết tủa người ta phải chọn những điều kiện thích hợp như pH tối ưu, nồng độ thuốc thử, nhiệt độ thích hợp để kết tủa hình thành thực tế không tan, hoặc như người ta nói chất phân tích được kết tủa một cách định lượng, thí dụ kết tủa tới 99,99%.

- Kết tủa thu được cân phải tinh khiết, không hấp phụ cộng kết và nội hấp các tạp chất. Chỉ có như vậy thì dạng cân mới có thành phần xác định ứng đúng với công thức hóa học của nó.

- Kết tủa cân thu được dưới dạng dễ lọc rửa để có thể tách ra khỏi dung dịch một cách nhanh chóng và thuận lợi nhất.

Yêu cầu quan trọng nhất của phân tích khối lượng là chất rắn thu được cuối cùng phải có công thức xác định để từ khối lượng của nó tính ra được chính xác hàm lượng nguyên tố hoặc ion cần định phân. Đối với những kết tủa loại BaSO₄ có công thức xác định, bền vững ở nhiệt độ cao, nên sau khi rửa sạch và sấy khô thì từ khối lượng của nó sẽ có thể tính được lượng lớn Ba²⁺ hoặc SO₄²⁻ có trong dung dịch phân tích. Như vậy, trong trường hợp này dạng kết tủa và dạng cân là một hợp chất. Nhưng không ít kết tủa, chẳng hạn Fe(OH)₃ và Al(OH)₃ thường không có công thức xác định nên không thể chọn là dạng cân mà phải nung chúng ở nhiệt độ

cao tới khi có khối lượng không đổi để chuyển chúng thành Fe_2O_3 hoặc Al_2O_3 là những dạng cân phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Phải có công thức xác định, có thành phần không đổi từ khi sấy hoặc nung xong đến khi cân nó trên cân phân tích. Thí dụ, dạng cân không được hút ẩm, không hấp thụ khí CO_2 có trong không khí, không bị phân hủy bởi ánh sáng... Để thỏa mãn yêu cầu này cần phải tiến hành phân tích theo những kỹ thuật nhất định.

Hệ số chuyển (còn gọi là hệ số phân tích) càng nhỏ thì càng tốt. Thí dụ, có thể xác định Cr^{3+} dưới dạng cân là BaCrO_4 hoặc Cr_2O_3 . Giả sử, sai số tuyệt đối khi cân BaCrO_4 và Cr_2O_3 đều là 1 mg, nhưng khi cân ở dạng Cr_2O_3 thì sai số là $52 \times 2/152 = 0,7\text{mg Cr}$, còn khi cân ở dạng BaCrO_4 thì sai số là $52 \times 1/253,3 = 0,20\text{mg Cr}$, nhỏ hơn trường hợp trước $0,7/0,2=3,5$ lần.

1.3. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

a/ Hệ số chuyển còn gọi là hệ số phân tích

Thông thường dạng cân không phải là dạng cân xác định hàm lượng, vì vậy, từ khối lượng của dạng cân tính khối lượng của dạng cân xác định hàm lượng. Do đó, để tiện cho việc tính kết quả phân tích, người ta đưa ra khái niệm hệ số chuyển. Đó là đại lượng mà ta cần phải nhân khối lượng của dạng cân với nó để được khối lượng của dạng cân xác định, thông thường hệ số chuyển là tỉ số của khối lượng của một, hai hoặc nhiều nguyên tử hoặc phân tử hoặc tôn của dạng cân xác định và khối lượng phân tử của dạng cân. Nói cách khác hệ số chuyển chỉ ra có bao nhiêu gam nguyên tố (chất) cần định phân trong 1 gam dạng cân. Trong trường hợp cần xác định Si thì hệ số chuyển từ SiO_2 (dạng cân) thành Si dạng cân xác định là:

$$K = \frac{Si}{SiO_2} = 0,4674$$

Thí dụ khác: nếu dạng cân là $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_4$ và dạng cân xác định hàm lượng là Mg; MgO hay MgCO_3 thì hệ số chuyển lần lượt là

$$K_{Mg} = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_4} = 0,2185$$

$$K_{MgO} = \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_4} = 0,3622$$

$$K_{MgCO_3} = \frac{2MgCO_3}{Mg_2P_2O_4} = 0,7576$$

b) Cách tính kết quả phân tích

Thông thường người ta tính kết quả theo % khối lượng của chất cần định phân trong mẫu.

Giả sử lượng cân mẫu là p (g). Khối lượng dụng cân là q (g). K là hệ số chuyển.

Hàm lượng tính theo % khối lượng x .

$$x\% = \frac{K.q.100}{p} \quad (1.1)$$

Nếu p (g) mẫu chứa trong v (ml) dung dịch mà lấy ra v (ml) để phân tích thì:

$$x\% = \frac{k.q.v.100}{pv} \quad (1.2)$$

Trong trường hợp phân tích khí và hơi thì cách tính khá đơn giản. Ví dụ, để xác định độ ẩm của mẫu, ta lấy p (g) mẫu, Sau khi sấy khô thì còn lại p' (g). Vậy độ ẩm của mẫu là:

$$\% \text{ độ ẩm} = \frac{p - p'}{p} . 100$$

CHƯƠNG 2

PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1.1. Nguyên tắc của phương pháp

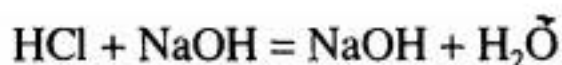
2.1.1.1. Định nghĩa: Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp phân tích dựa trên việc đo chính xác thể tích dung dịch thuốc thử (là dung dịch chuẩn) đã phản ứng vừa đủ với dung dịch phân tích. Từ thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn chúng ta tính ra hàm lượng chất cần phân tích.

Để đo thể tích chính xác của dung dịch chuẩn độ ta dùng dụng cụ là Bu rết (còn gọi là ống chuẩn độ) còn bình đựng dung dịch phân tích gọi là bình nón. Bu rết được chia độ đến 0,1ml, thường dùng là 25, 50, 100ml. Còn bình nón thường dùng có dung tích 50, 100, 250ml.

Quá trình thêm từ từ dung dịch thuốc thử B từ trên Buret xuống chất định phân A gọi là sự chuẩn độ.

Điểm mà A phản ứng vừa đủ với B gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương người ta cho chỉ thị vào bình nón. Tại điểm tương đương chỉ thị bị mất màu hoặc xuất hiện màu hoặc đổi màu do bản thân nó phản ứng với lượng dư của thuốc thử (chỉ cần 1,2 giọt) là xuất hiện hay đổi màu.

Ví dụ: Khi chuẩn độ HCl bằng NaOH



Ta cho phenolphthalein vào bình nón chứa HCl, dung dịch không màu. Nhưng khi lượng HCl hết thì 1 giọt NaOH dư xuống sẽ làm dung dịch chuyển sang màu hồng do phenolphthalein tác dụng với OH⁻.

2.1.1.2. Các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Do quá trình chuẩn độ diễn ra nhanh lại đòi hỏi nhận biết đổi màu tức khắc để kết thúc chuẩn độ đúng lúc nên phản ứng trong phân tích đòi hỏi các yêu cầu sau:

a) Phản ứng phải hoàn toàn: Có nghĩa là phần chất còn lại sau khi kết thúc định phân nhỏ hơn sai số cho phép.

Ví dụ: Sai số $\pm 0,1\%$ là cho phép được. Điều đó có nghĩa là tốc độ phản ứng phải đủ lớn, qua tính toán và qua thực tế tốc độ phản ứng phải lớn hơn 10^6 .

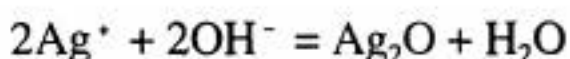
Nếu phản ứng diễn ra không hoàn toàn thì phải có biện pháp thúc đẩy phản ứng

bằng cách tạo phức hoặc kết tủa với sản phẩm, ví dụ:



để phản ứng hoàn toàn phải cho thêm KCNS vào để vừa tạo phức bền $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ vừa tránh kết tủa đục, vừa dễ nhận biết sự chuyển màu.

b) Phản ứng phải chọn lọc: Nghĩa là chỉ cho một loại sản phẩm duy nhất không kèm theo phản ứng phụ tạo ra các sản phẩm phụ vừa khó xác định điểm tương đương vừa gây sai số lớn vì thuốc thử (dung dịch chuẩn) hoặc chất định phân tiêu tốn một lượng nào đó với chất lạ mà ta không tính được để loại trừ. Để khắc phục tình trạng này ta phải dùng chất chết bằng cách thêm chất tạo phức vào nó sẽ ngăn cản ion là không phản ứng với thuốc thử hoặc chất định phân cũng có trường hợp chỉ cần điều chỉnh pH của môi trường sẽ ngăn cản được phản ứng phụ. ví dụ khi chuẩn độ Cl^{-} bằng AgNO_3 , ta phải thực hiện trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu vì nếu môi trường kiềm mạnh thì:



hoặc axit mạnh sẽ phản ứng với CrO_4^{2-} (chất chỉ thị) theo phản ứng:



làm mất tác dụng chất chỉ thị:

c) Tốc độ phản ứng phải đủ lớn: Trong phân tích thể tích điểm tương đương được xác định bằng sự đổi màu của chỉ thị, nếu chậm sẽ dư rất nhiều dung dịch chuẩn nếu phản ứng chậm thì phải thêm vào hệ phản ứng chất xúc tác nào đó.

d) Phải xác định được điểm tương đương bằng chỉ thị: Trong phương pháp trung hoà ta dùng chỉ thị pH, trong phương pháp oxy hoá khử và trong phương pháp kết tủa và tạo phức dùng chỉ thị là các chất vô cơ hoặc hữu cơ có khả năng tạo với thuốc thử dư một sản phẩm có màu đặc trưng.

e) Đương lượng gam của thuốc thử càng lớn càng tốt: để khi pha dung dịch tiêu chuẩn sai số cân là nhỏ nhất.

2.1.2. Phân loại các phương pháp chuẩn độ.

2.1.2.1. Phân loại theo bản chất và cơ chế phản ứng: Theo cách này có bốn cách chuẩn độ:

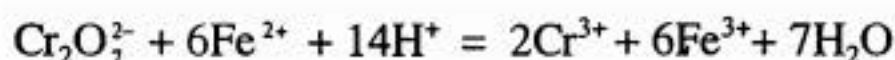
a) Chuẩn độ trung hoà (còn gọi là phương pháp trung hoà):

Đó là phép xác định nồng độ một axit hay kiềm bằng dung dịch chuẩn kiềm hay axit, chỉ thị của phép chuẩn độ này là chỉ thị pH, khoảng pH đổi màu của chỉ

thì nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ, ví dụ Phenolphthalein, metyldacam.

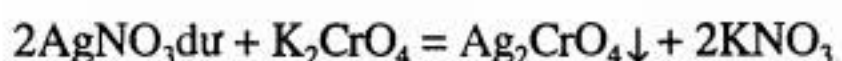
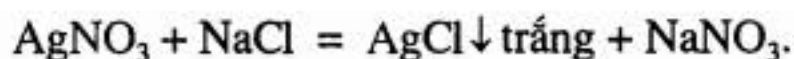
b) Chuẩn độ oxy hoá khử (còn gọi là phương pháp oxy hoá khử): Phương pháp này được dựa trên việc xác định nồng độ các chất oxy hoá (hoặc chất khử) bằng các chất khử (hoặc oxy hoá) chỉ thị của phép chuẩn độ là chất chỉ thị oxy hoá khử có khoảng thế đổi màu nằm gọn hoặc gần gọn trong bước nhảy thế.

Ví dụ chuẩn Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Sau khi lượng Fe^{2+} (dưới bình nón) hết thì $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư sẽ phản ứng với Diphenyl quan, làm cho nó biến đổi từ không màu sang màu tím xanh. Khi đó ta kết thúc định phân.

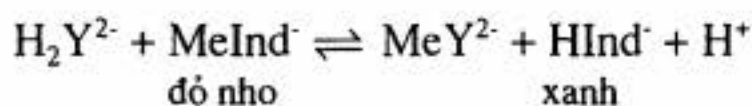
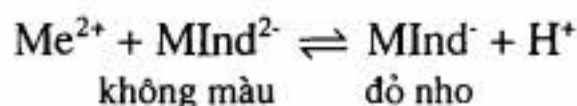
c) Chuẩn độ kết tủa (phương pháp kết tủa): Sản phẩm tạo thành là kết tủa, song vẫn nhận biết được sự đổi màu chỉ thị nào đó. Ví dụ việc xác định Cl^- bằng AgNO_3 , khi dư AgNO_3 nó sẽ phản ứng với K_2CrO_4 (là Chất chỉ thị ở dưới bình nón):



đỏ gạch

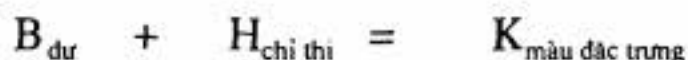
Màu của dung dịch chuyển từ đục trắng (màu của AgCl) sang hồng nhạt báo hiệu sự kết thúc chuẩn độ.

d) Chuẩn độ tạo phức (phương pháp tạo phức): Sản phẩm tạo thành phải là những phức chất đủ bền và tan trong nước. Dung dịch chuẩn cũng là những chất tạo phức, chúng tạo với ion kim loại thành phức bền hơn phức của chỉ thị với ion kim loại. Sau tương đương cũng có sự đổi màu rõ rệt của chỉ thị:



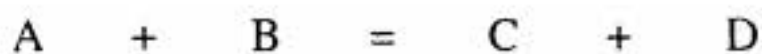
2.1.2.2. Phân loại theo trình tự và thao tác thí nghiệm.

a) Chuẩn độ trực tiếp: Cho dung dịch chuẩn tác dụng trực tiếp với dung dịch định phân.



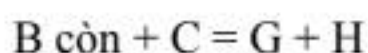
b) *Chuẩn độ gián tiếp*: Đó là việc xác định nồng độ chất định phân thông qua sản phẩm tạo thành giữa A (dung dịch định phân) và B (dung dịch chuẩn).

Ví dụ:



Thực tế là việc xác định A không thông qua B mà phải có C (sản phẩm của A và B) tác dụng với E rồi từ E suy ngược lại gián tiếp tính ra A.

c) *Chuẩn độ ngược*: Đó là việc xác định A..phải qua hai dung dịch chuẩn (B và C)



Tính A theo công thức sau: $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B - V_C \cdot N_C$

2.1.3. Tính toán trong phân tích thể tích.

Để tính toán người ta phải dựa vào loại nồng độ cơ bản là nồng độ đương lượng và độ chuẩn theo chất được xác định và phải dùng định luật đương lượng.

2.1.3.1. Nồng độ đương lượng.

a) *Nồng độ đương lượng* (còn gọi là nồng độ chuẩn hay là độ nguyên chuẩn).

Đó là số đương lượng gam chất tan có trong một lít dung dịch.

$$N = \frac{a}{D.V} \quad (2.1)$$

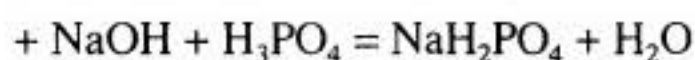
Trong đó: a là số gam chất tan, D là đương lượng gam chất tan, V là số lít dung dịch.

Để xác định đương lượng gam (D) ta dựa vào biểu thức:

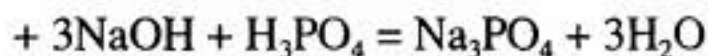
$$D = \frac{P}{n} \quad (2.2)$$

(P là phân tử gam của chất tan n là đại lượng đặc trưng cho từng loại phản ứng).

- Trong phản ứng trung hoà, n: Số mol H^+ (hoặc OH^-) của axit(hay bazơ) trao đổi.



$$D_{\text{NaOH}} = P_{\text{NaOH}}, \quad D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = P_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$



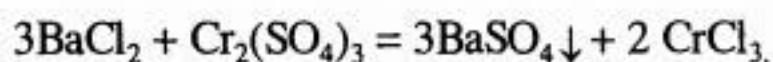
$$D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{P_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3}$$

- Trong phản ứng oxy hoá khử, n = số electron mà chất oxy hoá (hoặc chất khử) trao đổi.



$$D_{\text{KMnO}_4} = \frac{P_{\text{KMnO}_4}}{5}; \quad D_{\text{FeSO}_4} = \frac{P_{\text{FeSO}_4}}{1}$$

- Trong phản ứng kết tủa, n = số điện tích trao đổi,



$$D_{\text{BaCl}_2} = \frac{P_{\text{BaCl}_2}}{2}; \quad D_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{P_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3}}{6}$$

b) Độ chuẩn theo chất được xác định ($T_{A/B}$)

Độ chuẩn của một thuốc thử (A) theo chất cần xác định (B) là số gam chất cần xác định (B) tác dụng vừa đủ với 1 ml dung dịch chuẩn A.

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = 0,00355 \quad \text{tức là 1 ml do AgNO}_3 \text{ tác dụng vừa đủ với 0,00355g Cl}^-.$$

$$\text{Độ chuẩn } T_{A/B} = \frac{a_A D_B}{D_A \cdot 1000} \quad (2.3)$$

Trong đó a là số gam chất A, D_A , D_B là đương lượng gam của A, B.

2.1.3.2. Định luật đương lượng:

Các chất phản ứng với nhau theo những đương lượng bằng nhau:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.4)$$

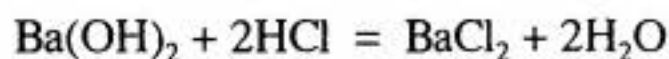
Gọi V_A , N_A là thể tích và nồng độ của chất định phân A.

Gọi V_B , N_B là thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn B. Theo định luật đương lượng ta có:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B \quad (2.5)$$

Đây là dạng cơ bản của định luật đương lượng để tính toán trong phân tích thể tích.

Ví dụ 1: Có bao nhiêu gam Ba(OH)_2 hoà tan trong 250ml dung dịch nếu chuẩn độ 20ml dung dịch này hết 22,4ml dung dịch HCl 0,09884N? Ta có phản ứng chuẩn độ:



$$\text{Do đó } D_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{P_{\text{Ba(OH)}_2}}{2} = \frac{171,35}{2} = 85,675 \text{ (g)}$$

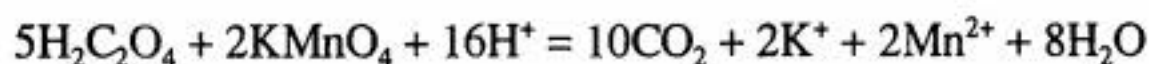
Áp dụng định luật đương lượng ta có:

$$N_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{22,4 \cdot 0,09884}{20}$$

$$\begin{aligned} a_{\text{g}_{\text{Ba(OH)}_2}} &= \frac{N_{\text{Ba(OH)}_2} \times D_{\text{Ba(OH)}_2}}{1000} \cdot V_{\text{Ba(OH)}_2} \\ &= \frac{22,4 \cdot 0,09884}{20 \cdot 1000} \times 250 = 2,275 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Tính % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong mẫu, nếu cân 0,200g mẫu và hoà tan vào 50ml dung dịch, chuẩn độ dung dịch này trong môi trường axit hết 30,5ml KMnO_4 0,10N.

Giải: Ta có phản ứng chuẩn độ.



$$D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{P_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ (g)}$$

$$\text{Dùng công thức: } a_{(g)} = D_A \cdot V_B \cdot N_B \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Ta có: } a_{(g)} = 45 \cdot 30,5 \cdot 0,10 \cdot 10^{-3} = 0,1372 \text{ (g)}$$

$$\text{Suy ra } \% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{0,1372}{0,2000} \times 100 = 68,60\%$$

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.2.1. Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ (phương pháp trung hòa)

Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ dựa trên phản ứng trao đổi proton giữa dung dịch chuẩn và dung dịch định phân để xác định nồng độ của các axit và bazơ. Các phản ứng dùng trong phương pháp này đều thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp này thường là các dung dịch axit mạnh hoặc bazơ mạnh. Trong quá trình chuẩn độ nồng độ của các ion H^+ và OH^- thay đổi, tức là pH của dung dịch này thay đổi. Vì vậy, để xác định điểm tương đương người ta thường dùng những chất mà màu sắc

của chúng thay đổi theo pH của dung dịch. Những chất này được gọi là chất chỉ thị axit - bazơ hoặc chất chỉ thị pH. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong quá trình chuẩn độ vào thể tích dung dịch chuẩn thêm vào hoặc lượng chất định phân đã được chuẩn độ được gọi là đường định phân. Người ta thường dựa vào đường định phân để chọn chất chỉ thị thích hợp nhất.

2.2.1.1. Chất chỉ thị axit-bazơ.

Các chất chỉ thị axit - bazơ phần lớn là các phẩm nhuộm hữu cơ. Chúng là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu trong đó dạng axit và bazơ liên hợp có màu khác nhau. Vì vậy màu của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch. Ta ký hiệu chất chỉ thị là axit HInd và bazơ là IndOH. Trong nước các chất chỉ thị đó phân ly như sau:



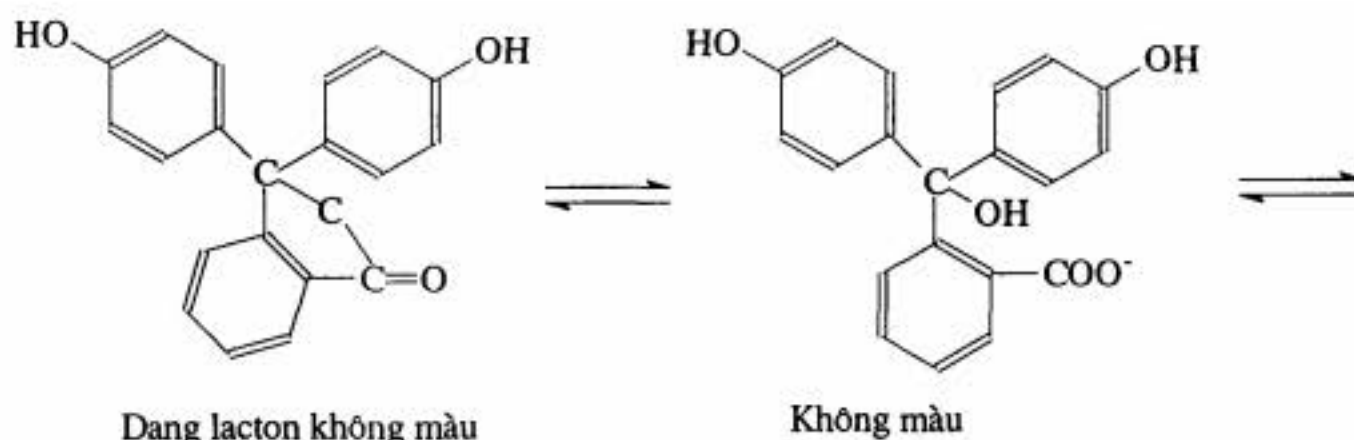
Trong đó các dạng liên hợp tương ứng của mỗi chất có màu khác nhau.

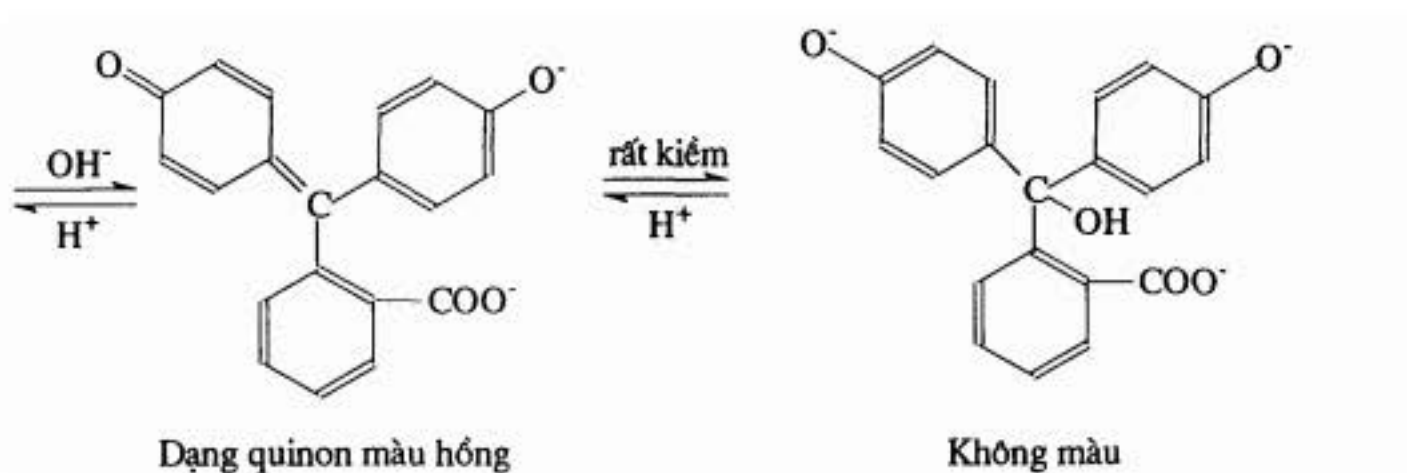
Sự thay đổi màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH của dung dịch được giải thích bằng thuyết ion - mang màu.

Khi pH thay đổi thì các cân bằng (a) hoặc (b) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc phía trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng liên hợp, nên có màu của dạng nào tồn tại chủ yếu trong dung dịch. Ví dụ: nếu chất chỉ thị là HInd thì khi thêm axit vào dung dịch của nó thì cân bằng (a) sẽ chuyển về phía trái nên dung dịch có màu của dạng axit HInd. Ngược lại nếu giảm độ axit của dung dịch (chẳng hạn thêm kiềm vào) thì cân bằng (a) sẽ chuyển sang phía phải nên dung dịch có màu của dạng Ind⁻ (dạng bazơ).

Khi pH của dung dịch chứa chất chỉ thị thay đổi thì cấu trúc của phân tử trong đó có những nhóm mang màu thay đổi dẫn đến sự thay đổi màu của chất chỉ thị.

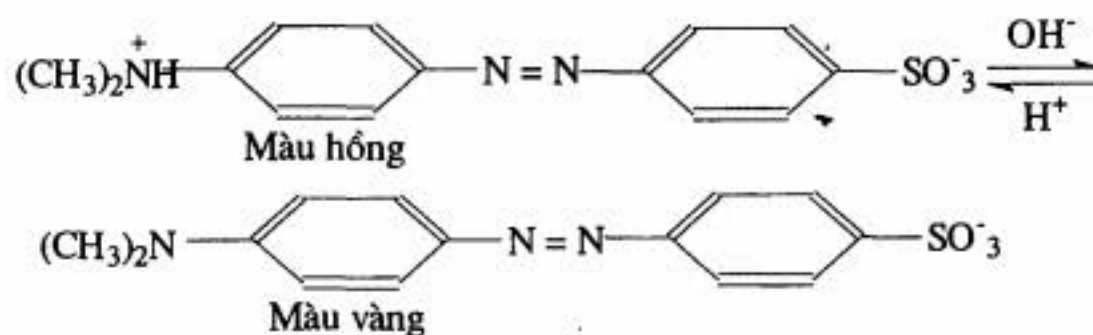
Ví dụ: Phenolphthalein có thể tồn tại trong dung dịch các dạng cấu trúc phân tử sau đây:





Vì vậy trong môi trường axit và trung tính phenolphthalein tồn tại chủ yếu dưới dạng lacion không màu, trong môi trường bazơ tồn tại chủ yếu dưới qui non màu hồng, nhưng trong môi trường kiềm mạnh lại tồn tại ở dạng không màu.

Metyl da cam có thể tồn tại trong dung dịch dưới các dạng sau:



Mỗi chất chỉ thị axit - bazơ thường có một khoảng pH đổi màu. Ta hãy xét chất chỉ thị là axit hữu cơ yếu HInd. Trong dung dịch nước chứa lượng nhỏ của chất chỉ thị đó:



$$K_{\text{aHInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{Hoặc} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{aHInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (2.7)$$

Tỉ số $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ quyết định màu của dung dịch.

Mắt ta thường chỉ phân biệt được sự đổi màu khi tỉ lệ $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ ở trong khoảng

1/10 - 10. Nói cách khác khi nồng độ của dạng axit chênh lệch với nồng độ dạng bazơ khoảng 10 lần thì ta chỉ thấy được màu của dạng có nồng độ lớn. Thay đổi tỉ số nồng độ:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1}{10} \text{ và } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 10 \text{ vào biểu thức (2.7), ta có:}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{aH\text{Ind}} \pm 1 \quad (2.8)$$

Như vậy, khoảng đổi màu mà mắt ta nhận thấy được là 2 đơn vị pH. Tuy nhiên đối với một số chất chỉ thị mắt ta có thể nhận được sự đổi màu nhỏ hơn 2 đơn vị, nghĩa là khi tỉ số nồng độ của các dạng nhỏ hơn 10 lần. Đối với chất chỉ thị loại IndOH, ta cũng lập luận tương tự để xác định khoảng pH đổi màu. Trong bảng sau đây là một số chất chỉ thị axit - bazơ quan trọng nhất.

Bảng 2. Một số chất chỉ thị axit-bazơ quan trọng

Tên thông dụng	Khoảng đổi màu	pK _a	Màu của dạng axit-bazơ
Thimol xanh	1,2 - 2,8	1,65	Đỏ vàng
Metyl vàng	2,9 - 4,0	3,55	Đỏ - vàng
Metyl da cam	3,1 - 4,4	3,46	Đỏ da cam
Bromcresol xanh	3,8 - 5,4	4,66	Vàng - xanh
Metyl đỏ	4,2 - 6,3	5,00	Đỏ - vàng
Bromcresol tím	5,2 - 6,8	6,12	Vàng - đỏ tím
Bromthimol xanh	6,2 - 7,6	7,10	Vàng - xanh
Phenol đỏ	6,8 - 8,4	7,81	Vàng - đỏ
Cresol tím	7,6 - 9,2	8,40	Vàng - tím
Phenolphthalein	8,3 - 10	9,15	K ₀ - hồng
Thimolphthalein	9,3 - 10,5	9,90	K ₀ - xanh
Alizann vàng GG	10 - 12	11,00	K ₀ - vàng

Đối với loại chất chỉ thị có màu tức là chỉ một trong hai dạng axit - bazơ liên hợp có màu, chẳng hạn chất chỉ thị loại HInd mà dạng HInd không màu thì màu của dung dịch sẽ do nồng độ dạng có màu Ind⁻ quyết định. Nếu C là giá trị mà nồng độ Ind⁻ cần đạt tới để ta nhận ra màu của nó và C₀ là nồng độ ban đầu của chất chỉ thị thì pH của dung dịch tại đó màu của Ind bắt đầu xuất hiện là:

$$\text{pH} = \text{pK}_{aH\text{Ind}} - \lg \frac{C_0 - C}{C} \quad (2.9)$$

Như vậy, pH làm đổi màu phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị. Ví dụ, trong dung dịch phenolphthalein bão hòa, màu hồng xuất hiện khi pH = 8 còn trong dung dịch loãng hơn 10 lần thì pH = 9 mới xuất hiện màu.

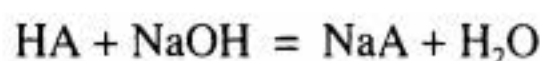
Ngoài khoảng đổi màu của chất chỉ thị, người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị axit - bazơ để chỉ pa mà tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất. Ta thường thấy giá trị pT trùng với giá trị pK_{aHInd} của chất chỉ thị.

2.2.1.2. Đường định phân

Đường định phân trong chuẩn độ axit - bazơ là đường biểu diễn sự liên hệ giữa nồng độ cân bằng của ion H^+ và lượng axit hoặc bazơ đã chuẩn độ. Thiết lập được phương trình định phân ta có thể vẽ được đường đó để thấy được sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, để chọn chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ và khi có phương trình đường phân định ta dễ dàng tính sai số chỉ thị.

a. Đường định phân khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh: Giả sử chuẩn độ V_0 ml axit mạnh HA nồng độ C_0 (mol/l) bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh NaOH hoặc KOH nồng độ C (mol/l).

Phương trình phản ứng chuẩn độ là:



Hoặc viết dưới dạng ion:



Gọi F là phần axit đã được chuẩn độ, tức là:

$$F = \frac{\text{Số mili mol bazơ đã thêm vào}}{\text{Số mili mol axit ban đầu}} = \frac{CV}{C_0 V_0} \quad (2.10)$$

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch trong quá trình chuẩn độ:

$$[H^+] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V} \quad (2.11)$$

$$\frac{CV - V_0 C_0}{V_0 + V} = [OH^-] - [H^+] \quad (2.12)$$

Đưa F vào phương trình (2.12) bằng cách nhân 2 vế của phương trình với

$$\frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \text{ ta có } \frac{V_0 + V}{V_0 + V} \times \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.13)$$

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.14)$$

Phương trình (2.14) là phương trình tổng quát của đường định phân, nó cho ta biết mọi liên hệ giữa pH của dung dịch và phần axit đã được chuẩn độ. Nếu biết được giá trị của V, ta biết được F và dựa vào phương trình trên ta tính được $[H^+]$, tức là pH của dung dịch.

Khi mới chuẩn độ còn tương đối xa điểm tương đương, trong dung dịch còn nhiều $[H^+]$, nên $[H^+] \gg [OH^-]$ nên từ (2.14) suy ra:

$$[H^+] = (1 - F) \frac{C_o V_o}{V_o + V}$$

Phương trình trên cho ta thấy nồng độ $[H^+]$ bằng nồng độ axit chưa được chuẩn độ đã bị pha loãng bằng V ml dung dịch chuẩn NaOH được thêm vào. Tuy nhiên, điều này chỉ đúng khi tương đối xa điểm tương đương. Càng gần đến điểm tương đương ta phải kể đến sự phân ly của nước. Tại điểm tương đương khi $F = 1$, từ (2.14) ta có:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Sau và xa điểm tương đương vì dư tương đối nhiều NaOH nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và từ phương trình (2.14) suy ra:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = (F - 1) \frac{C_o V_o}{V_o + V}$$

Sát trước và sau điểm tương đương $[H^+] \approx [OH^-]$ nên phải giải phương trình (2.14) để tính pH. Cần chú ý rằng, có thể coi $CV = C_o V_o$, tức là:

$$\frac{V}{V_o} = \frac{C_o}{C} \text{ Hoặc } \frac{V_o + V}{V_o} = \frac{C_o + C}{C}$$

Ví dụ 1: vẽ đường định phân khi chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

Áp dụng công thức (2.15), (2.16) kết hợp với (2.17) ta tính được pH khi cho những thể tích NaOH khác nhau vào dung dịch HCl để chuẩn độ HCl. Các kết quả được tập hợp trong bảng sau:

V(ml)	0	10	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110
F	0	0,1	0,5	0,9	0,99	0,999	1	1,001	1,01	1,1
pH	1	1,1	1,48	2,28	3,30	4,30	7,0	9,70	10,7	11,68

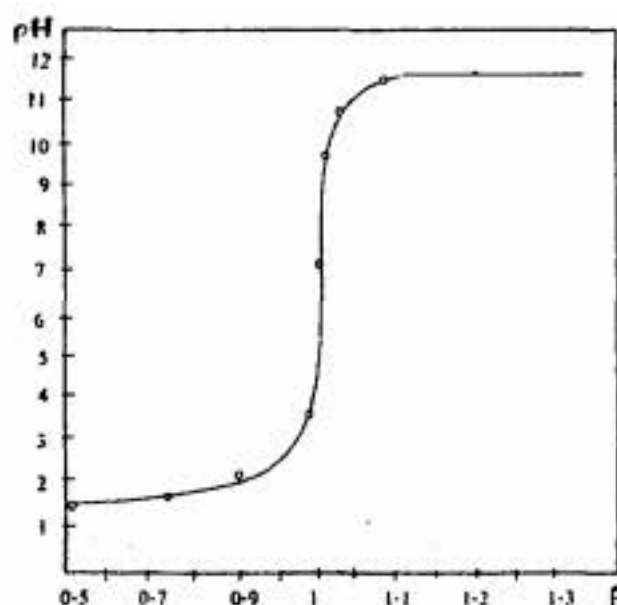
Nhận xét về đường định phân axit mạnh bằng bazơ mạnh:

- Trước và sau điểm tương đương khi F nhỏ hơn 0,99 và lớn hơn 1,01 thì pH của dung dịch biến đổi rất ít. Trái lại ở vùng gần điểm tương đương pH thay đổi rất nhiều tạo nên bước nhảy pH ở sát điểm tương đương.

- Đoạn pH ứng với thời điểm còn 0,1 % lượng axit chưa được chuẩn và 0,1 % lượng kiềm dư so với axit, tức là khoảng pH ứng với $F = 0,999$ và 1,001 thường

được quy ước là bước nhảy của đường định phân. Trong trường hợp này bước nhảy của đường định phân là 5,4 đơn vị pH (9,70 - 4,30)

- Dựa vào bước nhảy của đường định phân ta có thể dễ dàng chọn chất chỉ thị. Trong trường hợp này ta chọn bất kỳ chất chỉ thị pa nào có pT nằm trong bước nhảy. Tức là trong khoảng pH từ 4,3 - 9,7 ta đều nhận ra điểm tương đương với sai số không vượt quá 0,1 %.



Hình 2. Đường định phân chuẩn độ HCl 0,1M bằng NaOH 0,1M

- Nồng độ axit càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Ta hãy Tính pH của bước nhảy.

Khi chuẩn độ thiếu 0,1 % tức là:

$$F - 1 = -0,001 = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

Giả sử C và C_0 gần điểm tương đương nên V gần V_0 , ngoài ra có thể bỏ qua OH^- cạnh H^+ , nên phương trình trên được đơn giản thành:

$$-10^{-3} = -[H^+] \frac{2}{C_0}$$

$$[H^+] = \frac{C_0 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 3 + 0,3 - \lg C_0 = 3,3 - \lg C_0 \quad (a)$$

Khi chuẩn độ thừa 0,1 % tức là:

$$F - 1 = +0,001 = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

Vì sau điểm tương đương nên ta bỏ qua H^+ cạnh OH^- và có thể coi $V = V_0$ nên

phương trình trên được đơn giản hóa thành:

$$+0,001 = [OH^-] \frac{2}{C_o} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \cdot 2$$

$$[H^+] = \frac{10^{-11} \cdot 2}{C_o}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 11 - 0,3 + \lg C_o \quad (b)$$

Bước nhảy bằng hiệu số 2 giá trị pH trên ΔpH

$$\Delta pH = 10,7 + \lg C_o - 3,3 + \lg C_o = 7,4 + 2 \lg C_o \quad (c)$$

Ví dụ 2: Tính pH của bước nhảy trong các trường hợp sau:

Chuẩn độ dung dịch HCl có nồng độ bằng: a) 1 M; b) 0,1 M; c) 0,01 M và d) 0,005M bằng dung dịch NaOH cùng nồng độ.

Sau khi áp dụng công thức (c) trên và tập hợp các kết quả trong một bảng ta có:

Nồng độ	1	0,1	0,01	0,005	0,001
Bước nhảy	7, 4 đv pH	5,4 đv pH	3,4 đv pH	2,8 đv pH	1,4 đv pH

Ta thấy ngay rằng, bước nhảy pa tại điểm tương đương khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh cùng nồng độ càng lớn khi nồng độ càng lớn.

Sai số chỉ thị:

Trong phân tích thể tích nói chung và phương pháp chuẩn độ axit - bazơ nói riêng, ngoài sai số thể tích do sử dụng dụng cụ (buret, pipet, bình định mức...) gây nên, còn hai loại sai số quan trọng khác là sai số do pa của chất chỉ thị không trùng với pH ở điểm tương đương gọi tắt là sai số chỉ thị và sai số do xác định sai pT của chất chỉ thị, tức là xác định pH ở điểm cuối được gọi là sai số điểm cuối.

Sai số chỉ thị là sai số do điểm cuối được nhận ra bằng chất chỉ thị không trùng với điểm tương đương. Ta hãy thiết lập phương trình tính sai số đó dưới dạng sai số tương đối S. Theo định nghĩa:

$$S = \frac{CV - C_o \cdot V_e}{C_o \cdot V_e} = F - 1$$

hoặc dưới dạng phần trăm: $S\% = (F - 1) \cdot 100$

Khi F nhỏ hơn 1 thì S là phần axit chưa được chuẩn độ và có dấu âm. Khi F lớn hơn 1, S là phần axit tương đương với lượng bazơ dư và có dấu dương. Dựa vào phương trình đường định phân, ta lập được phương trình sai số chỉ thị theo pH ở

điểm cuối tức là theo pT của chất chỉ thị. Đối với trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh từ phương trình (2.14) ta có:

$$S = F - 1 = \left([OH^-]_c - [H^+]_c \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.18)$$

Trong đó: c là chữ viết tắt của chữ cuối. Nếu kết thúc chuẩn độ ở gần điểm tương đương thì:

$$C_0 V_0 \approx CV, \text{ nên } \frac{V_0 + V}{V_0} = \frac{C_0 + C}{C} \quad (2.19)$$

Trước điểm tương đương, nếu $[H^+] \gg [OH^-]$ thì:

$$S = -[H^+]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.20)$$

Sau điểm tương đương, nếu $[OH^-] \gg [H^+]$, thì:

$$S = [OH^-]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (2.21)$$

Nếu ở sát điểm tương đương thì dùng phương trình (2.19).

Thí dụ 1: Tính sai số chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M nếu kết thúc chuẩn độ ở a) pH = 5,0 và b) pH = 10,0.

Trường hợp a, ta áp dụng (2. 14):

$$A = -10^{-5} \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} = -0,0002 \text{ tức là } -0,02\%.$$

Trường hợp b, ta áp dụng (2.21):

$$A = 10^{-4} \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} = 0,0002 \text{ tức là } +0,2\%.$$

Thí dụ 2: Nếu chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1 M thì cần kết thúc trong khoảng pH nào để sai số chỉ thị không quá 0,1 %. Đối với sai số - 0,1 % tức là $S = -0,001$: nghĩa là lượng NaOH thêm vào chưa đủ. Áp dụng công thức (2.20), ta có:

$$\begin{aligned} -0,001 &= [H^+] \frac{0,1+0,1}{0,1 \times 0,1} \\ [H^+] &= 5.10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 4,3. \end{aligned}$$

Đối với sai số + 0,01%; tức là $S = +0,001$; nghĩa là lượng NaOH thêm vào dư:

Ta dùng (2.2 1):

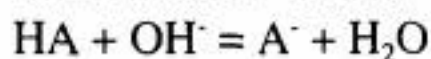
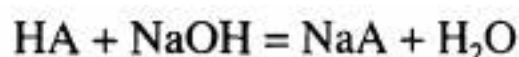
$$+ 0,001 = [OH^-] \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 5 \cdot 10^{-10} \rightarrow pH = 9,7.$$

Như vậy, muốn sai số chỉ thị không vượt quá 0,1 % ta phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH từ 4,3 và 9,7 hay nói khác là dùng các chất chỉ thị có pH nằm trong khoảng 4,3 - 9,7.

b. Chuẩn độ đơn ít yếu bằng bazơ mạnh

Phản ứng chuẩn độ:



Phương trình bảo toàn proton

$$[H^+] + [HA] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V}$$

Ta cũng đặt $F =$ và đưa F vào phương trình trên, ta được:

$$F - 1 = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} = \left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (2.22)$$

Phương trình trên là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$ nhưng trong các giai đoạn của quá trình chuẩn độ nó được đơn giản hóa.

Khi chưa chuẩn độ $F = 0$, $V = 0$ trong dung dịch Axít nồng độ C , ta bỏ qua nồng độ lớn OH^- , phương trình (2.22) được biến đổi thành:

$$[H^+] = \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]} \quad (2.23)$$

$$\text{Và nếu } [H^+] \gg K_a \text{ thì } [H^+]^2 = K_a \cdot C_a \quad (2.24)$$

Ta có công thức quen thuộc tính pH của dung dịch axit yếu và từ công thức đó dễ dàng suy ra: $pH = 0,5pK_a - 0,5lgC_0$ (2.25)

- Sau khi thêm v ml NaOH vào nhưng còn xa điểm tương đương, thì $[H^+]$ và $[OH^-]$ thường nhỏ hơn $[Na^+]$ và $[A^-]$ nhiều nên có thể bỏ qua số hạng do đó phương trình $\left([OH^-] - [H^+] \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$, (2.20) trở thành:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (2.26)$$

Từ (2.26) suy ra được:

$$[H^+] = \frac{1-F}{F} \cdot K_a \quad (2.27)$$

Trong phương trình (2.27), $1 - F$ ứng với phần axit HA còn lại chưa được chuẩn độ, còn F ứng với phần axit đã được chuẩn độ để sinh ra bazơ A^- liên hợp với nó. vì vậy, phương trình đó chính là phương trình tính pH của dung dịch đệm gồm axit HA và bazơ liên hợp A^- .

Tại điểm tương đương $F = 1$, ta có dung dịch A^- , nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và phương trình (2.22) trở thành:

$$\text{Hoặc} \quad \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = [OH^-] \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C}$$

$$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C}$$

Nếu axit không quá yếu thì $K_a \gg [H^+]$, nên ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh K_a và phương trình trên chỉ đơn giản thành:

$$[H^+]^2 = K_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_0 + C}{C_0 \cdot C}} \quad (2.28)$$

Đây chính là công thức tính pH của dung dịch A^- có thể kể đến sự pha loãng.

Sau và tương đối xa điểm tương đương $F > 1$ ta có dung dịch bảm yếu A^- và bazơ mạnh NaOH dư, nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và nếu:

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = [HA] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \ll [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

tức là $[HA] \ll [OH^-]$ thì phương trình (2.22) chỉ còn là:

$$F - 1 = [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

$$\text{hoặc} \quad [OH^-] = (F - 1) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (2.29)$$

Ở vùng sát điểm tương đương ứng với $0,999 < F < 1,001$ chỉ bỏ qua được $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$ và K_a thương không bỏ qua được số hạng nào trong 2 số hạng

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \text{ và } [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

ta phải giải phương trình: