

## PHẦN B: PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

### I. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

Phương pháp phân tích hóa học cổ điển có hai phương pháp thông dụng là phân tích thể tích và phân tích khối lượng. Phương pháp phân tích khối lượng có độ chính xác cao nhưng thời gian cần dài và hàm lượng chất cần phân tích phải tương đối lớn nên bị nhiều hạn chế.

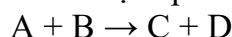
Phương pháp phân tích thể tích vừa đơn giản vừa nhanh, khoảng hàm lượng của phương pháp tương đối rộng và nhiều trường hợp độ chính xác không kém phương pháp phân tích khối lượng vì vậy được áp dụng nhiều trong nghiên cứu cũng như sản xuất.

#### Chương 8 PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

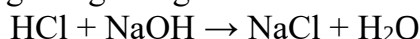
##### 8.1. Đại cương về phân tích thể tích

###### 8.1.1. Nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích

Phương pháp này xác định hàm lượng các chất theo thể tích dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ chính xác (gọi là dung dịch chuẩn) được thêm từ buret vào một thể tích xác định dung dịch chất định phân sao cho phản ứng vừa đủ với nhau theo phản ứng:



Ví dụ: ta có một dung dịch axit HCl đã biết nồng độ gọi là dung dịch chuẩn, được dùng để xác định nồng độ của một dung dịch NaOH gọi là dung dịch chất cần xác định bằng phản ứng trung hòa giữa hai chất:



Quá trình đó được thực hiện như sau: dùng một ống hút chia độ (gọi là pipét) hút một thể tích xác định dung dịch NaOH cho vào bình tam giác (hình nón); cho dung dịch chuẩn HCl vào một ống chuẩn độ nhỏ giọt (gọi là buret) sau đó nhỏ từ từ dung dịch chuẩn vào dung dịch chất cần xác định – quá trình này gọi là sự chuẩn độ hay sự định phân.

Ở điểm tương đương, tức là thời điểm ta đã thêm một lượng dung dịch chuẩn tương đương với lượng chất cần xác định theo phương trình phản ứng, ta dùng sự chuẩn độ. Đo thể tích dung dịch chuẩn đã dùng để chuẩn độ và tính kết quả từ đó.

Để nhận ra điểm tương đương và kết thúc sự chuẩn độ đúng lúc người ta thường sử dụng chất chỉ thị màu là chất có khả năng thay đổi màu đột ngột ở lân cận điểm tương đương giúp ta dùng chuẩn độ đúng lúc và không cho thừa dung dịch chuẩn.

Tóm lại, phân tích thể tích dựa trên sự đo chính xác thể tích dung dịch chuẩn ở điểm tương đương khi tác dụng với một thể tích xác định của dung dịch chất cần phân tích. Từ các đại lượng đã biết: nồng độ dung dịch chuẩn, thể tích dung dịch chuẩn và thể tích chất cần xác định ta sẽ suy ra nồng độ chất cần xác định nhờ định luật đương lượng.

###### 8.1.2. Các yêu cầu đối với các phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Các phản ứng dùng trong phân tích thể tích thỏa mãn các yêu cầu sau:

1. Chất cần xác định phải tác dụng hoàn toàn với dung dịch chuẩn theo một phương trình phản ứng xác định, tức là theo một hệ số tỷ lệ nhất định (có như vậy mới tính toán được kết quả).

2. Phản ứng chuẩn độ phải diễn ra rất nhanh và chọn lọc. Trên thực tế một số phản ứng xảy ra chậm (phản ứng tạo kết tủa, đặc biệt trong dung dịch loãng, phản ứng oxi hóa – khử) người ta thường phải thay đổi một số yếu tố có lợi cho việc tăng tốc độ phản ứng như thêm rượu để làm tăng tốc độ xuất hiện kết tủa, thêm chất xúc tác hoặc thay đổi nhiệt độ để làm tăng tốc độ các phản ứng oxi hóa – khử.

Phản ứng phải chọn lọc tức là thuốc thử chỉ tác dụng với chất cần phân tích chứ không tác dụng với các chất khác có lẫn trong dung dịch phân tích.

3. Phải có chất chỉ thị thích hợp cho phép xác định tương đối chính xác điểm tương đương.

Do những yêu cầu chặt chẽ nói trên, nên tuy số lượng các phản ứng hóa học rất nhiều, nhưng chỉ có một số hạn chế các phản ứng được dùng trong phân tích thể tích.

### 8.1.3. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Có hai cách phân loại các phương pháp phân tích thể tích:

#### 8.1.3.1. Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ

Theo cách này ta chia làm 4 phương pháp:

##### a. Phương pháp axit – bazơ (phương pháp trung hòa)

Dựa vào các phản ứng trao đổi proton giữa các axit, bazơ. Phương pháp này được sử dụng để xác định các axit, các bazơ và các chất khác có liên quan đến cân bằng axit-bazơ trong dung dịch.

##### b. Phương pháp oxy hóa - khử

Sử dụng phản ứng oxy hóa - khử để xác định nhiều nguyên tố đặc biệt là các nguyên tố chuyển tiếp và cả một số chất hữu cơ. Phương pháp này còn chia ra thành các phương pháp có tên đặt theo tên của dung dịch chuẩn, ví dụ:

- Dung dịch chuẩn là  $\text{KMnO}_4$ : Phương pháp pemanganat
- Dung dịch chuẩn là  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : Phương pháp bicromat
- Dung dịch chuẩn là hệ  $\text{I}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : phương pháp iot – thiosunfat
- Dung dịch chuẩn là  $\text{KBrO}_3$ : Phương pháp bromat

##### c. Phương pháp tạo phức

Dựa vào các phản ứng tạo thành phức chất trong dung dịch để xác định hoặc ion trung tâm hoặc nồng độ dung dịch phối tử. Quan trọng nhất là dung dịch chuẩn EDTA hoặc các dẫn xuất của nó để xác định các cation kim loại và phương pháp này có tên là phương pháp complexon.

##### d. Phương pháp kết tủa

Dựa vào các phản ứng tạo thành kết tủa trong dung dịch để xác định các ion thành phần của kết tủa.

#### 8.1.3.2. Phân loại theo cách xác định điểm tương đương

##### a. Các phương pháp hóa học

Dựa vào sự thay đổi tín hiệu của chất chỉ thị ở điểm tương đương mà kết thúc định phân (màu sắc, xuất hiện kết tủa,...)

##### b. Các phương pháp hóa lý

Dựa vào sự thay đổi một tính chất vật lý nào đó của dung dịch ở điểm tương đương mà kết thúc định phân, ví dụ:

- Thay đổi cường độ màu của dung dịch  $\rightarrow$  chuẩn độ so màu
- Thay đổi cường độ dòng qua dung dịch  $\rightarrow$  chuẩn độ ampe
- Thay đổi thế  $\rightarrow$  chuẩn độ đo thế.

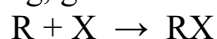
### 8.1.4. Các cách chuẩn độ

Trong phân tích thể tích, người ta thường dùng các cách chuẩn độ sau:

#### 8.1.4.1. Chuẩn độ trực tiếp

Cách chuẩn độ này được tiến hành như sau:

Nhỏ trực tiếp dung dịch chuẩn thuốc thử R vào dung dịch chất cần phân tích X sẽ xảy ra phản ứng, giả sử:



Dựa vào thể tích dung dịch chuẩn và nồng độ của nó để tính hàm lượng của chất X.

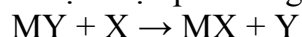
#### **8.1.4.2. Chuẩn độ ngược**

Cách chuẩn độ này được dùng trong trường hợp phản ứng giữa R và X xảy ra chậm hoặc không tìm được chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau: Thêm một lượng chính xác và dư dung dịch chuẩn R vào dung dịch chất cần phân tích X, tạo mọi điều kiện để R phản ứng hoàn toàn với X. Sau đó chuẩn độ lượng thuốc thử dư R bằng dung dịch chuẩn A thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của các dung dịch chuẩn R và A để tính hàm lượng của chất X.

#### **8.1.4.3. Chuẩn độ thay thế (còn gọi là chuẩn độ đẩy)**

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau: Cho chất cần phân tích X tác dụng với chất MY thích hợp để thực hiện phản ứng đẩy:



Sau đó chuẩn độ Y bằng một dung dịch chuẩn R thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn R để tính hàm lượng của chất X. Cách chuẩn độ này chỉ dùng khi không có phản ứng hoặc chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ trực tiếp chất X.

#### **8.1.4.4. Chuẩn độ gián tiếp**

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau: Chuyển chất cần xác định X vào hợp chất chứa một ion hoặc một nguyên tố có thể xác định trực tiếp bằng thuốc thử và chất chỉ thị thích hợp.

### **8.1.5. Các dung dịch chuẩn và phương pháp chuẩn hóa trong phân tích thể tích**

Để tiến hành chuẩn độ bắt buộc phải có các dung dịch chuẩn có nồng độ đã biết chính xác.

Có thể điều chế các dung dịch chuẩn từ một số chất chuẩn gốc là những chất nguyên chất, thường là chất rắn (lượng tạp chất không được vượt quá 0,01 – 0,02%, dễ tinh chế, dễ bảo quản, không hút ẩm, bền, có thành phần ứng đúng công thức và có khối lượng đương lượng lớn. Một số chất chuẩn gốc thường gặp là borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; axit oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; axit benzoic  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,...

Trong trường hợp không có chất chuẩn gốc thích hợp người ta sử dụng các chất chuẩn phụ có độ tinh khiết thấp hơn hoặc không thể cân chính xác được. Nồng độ chất chuẩn phụ được thiết lập theo chất chuẩn gốc. Ví dụ nồng độ dung dịch chuẩn HCl được thiết lập theo borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , nồng độ dung dịch chuẩn NaOH được thiết lập theo axit oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hoặc axit benzoic  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,...

Việc thiết lập nồng độ dung dịch chuẩn (chuẩn hóa) có vai trò rất quan trọng vì nó quyết định độ chính xác của phương pháp phân tích. Muốn việc chuẩn hóa đạt được độ chính xác cao phải có các điều kiện:

1. Phải có chất chuẩn gốc thích hợp.

2. Không lấy lượng cân chất gốc quá ít. Tốt hơn nên cân từng lượng cân riêng lẻ và chuẩn độ trực tiếp. Nếu độ chính xác của phép cân là 0,1mg thì lượng cân tối thiểu phải lấy là 200mg để cho sai số nhỏ hơn 0,1%. Trong trường hợp chất gốc có đương lượng bé thì thể tích dung dịch chuẩn phụ tiêu thụ khi chuẩn độ có thể quá lớn. Vì vậy, ở đây tốt hơn là nên pha các dung dịch chuẩn gốc có nồng độ chính xác và tương đối lớn và sau đó lấy các thể tích chính xác dung dịch này để chuẩn độ.

3. Khi chuẩn độ phải tính toán sao cho các thể tích tiêu thụ khi chuẩn độ là không quá bé. Nếu sai số khi đọc trên buret đối với mỗi phép chuẩn độ là 0,03ml, muốn đạt đến độ chính xác 0,1% thì thể tích tiêu thụ khi chuẩn độ phải là 30ml trở nên.

Để giảm sai số nên tranh thủ khả năng chuẩn độ trực tiếp và hạn chế việc chuẩn độ ngược.

4. Nên cố gắng chuẩn hóa bằng các chất chuẩn gốc và nên tránh chuẩn hóa bằng chất chuẩn phụ vì như vậy sẽ làm tăng sai số nên gấp đôi. Chẳng hạn, để chuẩn hóa dung dịch HCl không nên dùng dung dịch chuẩn NaOH mà nên dùng chất gốc borax chẳng hạn. Tuy nhiên, để tăng độ chính xác nên kiểm tra nồng độ các dung dịch chuẩn đã được chuẩn hóa độc lập.

Ví dụ, kiểm tra nồng độ dung dịch chuẩn HCl 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M đã được thiết lập một cách độc lập.

5. Mỗi phép chuẩn hóa phải tiến hành ít nhất là 3 thí nghiệm song song, và các kết quả chuẩn hóa chỉ được sai khác nhau trong giới hạn 0,1 – 0,2%.

## 8.2. Các phương pháp chuẩn độ thể tích

### 8.2.1. Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ

Nguyên tắc của phương pháp là dựa vào phản ứng trao đổi proton. Do sản phẩm của phản ứng thường là muối và nước nên đa số các phản ứng dùng trong phương pháp này đều thỏa mãn điều kiện để xác định nồng độ của axit hoặc bazơ.

Trong quá trình chuẩn độ nồng độ ion  $H^+$  và  $OH^-$  thay đổi tức là pH của dung dịch thay đổi. Đường điều diễn sự biến thiên pH vào lượng axit hoặc bazơ dùng để chuẩn độ gọi là đường chuẩn độ.

Để tính pH tại các thời điểm chuẩn độ ta cần thiết phải thiết lập phương trình liên hệ giữa nồng độ ion  $H^+$  và  $OH^-$  vào lượng axit hoặc bazơ đã được chuẩn độ gọi là phương trình đường chuẩn độ.

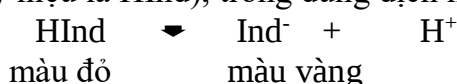
#### 8.2.1.1. Chất chỉ thị axit – bazơ

##### a. Khái niệm về chất chỉ thị axit – bazơ

Để xác định điểm tương đương của sự chuẩn độ, người ta sử dụng các chất mà màu của chúng thay đổi phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các chất này người ta gọi là các chất chỉ thị axit bazơ hay chỉ thị pH.

Chất chỉ thị axit bazơ thường là những axit (HInd) hay bazơ hữu cơ yếu (IndOH), dạng axit và dạng bazơ của nó có màu khác nhau, vì vậy màu sắc của chất chỉ thị thay đổi theo pH.

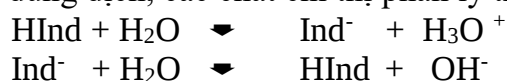
Thí dụ, metyl da cam (axit 4' – dimetylaminazo – benzen – 4 – sunfonic) là một axit yếu (ký hiệu là HInd), trong dung dịch nó phân ly theo phản ứng:



Sự thay đổi màu của chất chỉ thị được giải thích theo các thuyết:

##### 1. Thuyết ion

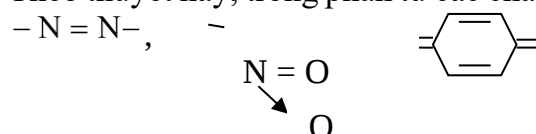
Trong dung dịch, các chất chỉ thị phân ly theo phương trình:



Khi pH của dung dịch này thay đổi tức  $[H^+]$  thay các cân bằng axit bazơ sẽ chuyển dịch dạng đồng phân này thành dạng đồng phân kia và sắc màu của chỉ thị sẽ thay đổi.

##### 2. Thuyết nhóm mang màu

Theo thuyết này, trong phân tử các chất chỉ thị có các nhóm mang màu, thí dụ nhóm:



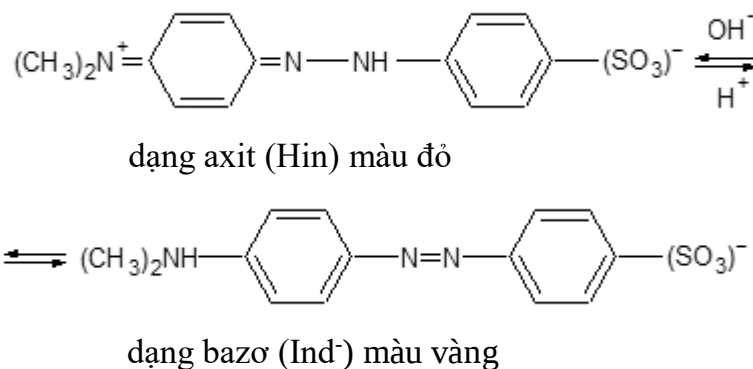
Vì vậy các chất có màu. Khi pH thay đổi làm cấu trúc của các nhóm mang màu thay đổi nên chất chỉ thị đổi màu. Trong phân tử các chất chỉ thị còn có những nhóm có

tác dụng làm cho màu chất chỉ thị đậm hơn hoặc tươi hơn, những nhóm đó gọi là các nhóm trợ màu như các nhóm  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,...

### 3. Thuyết ion - nhóm mang màu

Thuyết này kết hợp hai thuyết trên và giải thích được hầu hết các hiện tượng đổi màu của chất chỉ thị axit-bazơ. Theo thuyết này, khi chất chỉ thị cho hoặc nhận proton thì cấu trúc của nó thay đổi. Ví dụ:

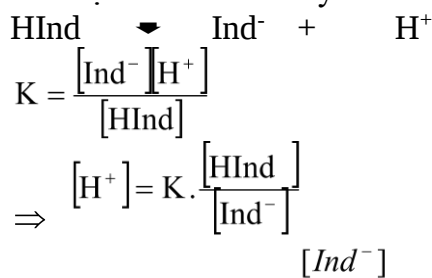
Metyl da cam có thể tồn tại trong dung dịch ở các dạng có cấu trúc khác nhau tùy theo pH của dung dịch như sau:



#### b. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị

Từ bản chất ta thấy màu sắc của chỉ thị màu phụ thuộc vào pH của dung dịch. Bây giờ ta xét về mặt định lượng sự phụ thuộc đó:

Giả sử chỉ thị là axit hữu cơ yếu ta có cân bằng:



$$\text{Hay } \text{pH} = \text{pK} + \lg \left( \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \right)$$

Biểu thức trên chính là phương trình cơ bản của chất chỉ thị trong đó pK là chỉ số cường độ chỉ thị. Phương trình này cho thấy khi pH thay đổi dẫn đến sự thay đổi tỉ số  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$ ,

song không phải bất kỳ sự thay đổi nào của tỉ số cũng dẫn đến sự thay đổi của màu sắc của chỉ thị mà mắt người có khả năng phân biệt được. Thông thường khi có hỗn hợp hai dạng màu thì mắt người ta chỉ có thể nhận ra màu của một dạng khi nồng độ của nó lớn hơn dạng kia gấp 10 lần.

$$\begin{array}{l}
 \text{Khi } \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq 10 \text{ thì dung dịch có màu dạng Ind}^- \text{ ưu thế, tức là } \text{pH} \geq \text{pK} + 1 \\
 \text{Khi } \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10} \text{ thì dung dịch có màu dạng HInd ưu thế, tức là } \text{pH} \leq \text{pK} - 1
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Do đó ta có: } \text{pK} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK} + 1 \\
 \text{Khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit - bazơ là một khoảng giá trị pH mà khi pH}
 \end{array}$$

trượt qua khoảng đó màu của chỉ thị đổi từ dạng nọ sang dạng kia.

Tuy khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit - bazơ được công thức hóa:  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$  song còn tùy thuộc dạng màu của từng chất chỉ thị mà khoảng đó có thể hẹp hơn. Ví dụ

chỉ thị metyl da cam có hai dạng màu là đỏ và vàng khá nhạy cảm với mắt vì thế chỉ cần nồng độ dạng nọ hơn dạng kia 4,5 lần trở lên là ta thấy rõ màu của dạng chiếm ưu thế. pK của bazơ yếu này là 3,75 do đó khoảng đổi màu là pH = 3,1 - 4,4.

Ngoài ra trong khoảng đổi màu người ta cũng thường chọn một giá trị pH mà tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất. Giá trị đó gọi là chỉ số định phân của chất chỉ thị và được kí hiệu là pT.

Ví dụ: Với metyl da cam pT = 4

Với phenolphthalein pT = 9

Sau đây là một số chỉ thị axit – bazơ thông dụng:

*Bảng 8-1. Một số chất chỉ thị axit – bazơ thường dùng*

| Chất chỉ thị         | pK   | Khoảng pH chuyển màu | Giá trị pT | Màu của dạng axit | Màu của dạng bazơ |
|----------------------|------|----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| Timol chậm (nấc 1)   | 1,7  | 1,2 – 2,8            | 2          | đỏ                | vàng              |
| Metyl da cam         | 3,7  | 3,1 – 4,4            | 4          | đỏ                | vàng              |
| Metyl đỏ             | 5,1  | 4,4 – 6,2            | 5          | đỏ                | vàng              |
| Quỳ                  | -    | 5,0 – 8,0            | 7          | đỏ                | xanh              |
| Phenol đỏ            | 8,0  | 6,4 – 8,0            | 7          | vàng              | đỏ                |
| Timol chậm (nấc 2)   | 9,2  | 8,0 – 9,6            | 8          | vàng              | chàm              |
| Phenol phtalein      | 9,2  | 8,0 – 10             | 9          | không màu         | đỏ                |
| Bromcrezon đỏ        | 6,4  | 5,2 – 6,8            |            | vàng              | đỏ tía            |
| Bromthimol xanh      | 7,3  | 6,2 – 7,6            |            | vàng              | xanh              |
| Bromcrezon xanh      | 4,9  | 4,0 – 5,6            |            | vàng              | xanh              |
| Timolphthalein       | 9,7  | 9,1 – 10,6           | 10         | không màu         | xanh              |
| Alizarin vàng        | 10,7 | 10 – 12              | 11         | vàng              | tím nhạt          |
| Tropeolin OO (nấc 1) | 1,85 | 1,2 – 3,2            |            | đỏ tím            | vàng              |
| Tropeolin OO (nấc 2) |      | 11 – 13              |            | vàng              | da cam nâu        |

Ngoài chỉ thị axit – bazơ, trong phép chuẩn độ này người ta còn dùng chất chỉ thị khác:

- Chất chỉ thị phát quang: Khi dung dịch phân tích bị đục, chất chỉ thị thông thường không sử dụng được, người ta sử dụng chất chỉ thị phát quang. Các chất này có khả năng phát quang khi chiếu tia tử ngoại, ánh sáng do chúng phát ra có màu và màu cũng tùy thuộc pH.

- Chỉ thị hỗn hợp: Khi trộn hai chất chỉ thị hoặc trộn một chất chỉ thị với một chất màu nhưng màu không thay đổi theo pH ta được một chất chỉ thị hỗn hợp. Chất chỉ thị này có khoảng đổi màu bé hơn và nhận biết sự thay đổi màu rõ rệt hơn.

- Chỉ thị vạn năng: Nếu trộn nhiều chỉ thị với nhau thì ta có chỉ thị vạn năng có màu khác nhau ở những giá trị pH khác nhau. Giấy lọc tẩm dung dịch chỉ thị vạn năng được gọi là giấy pH. Muốn biết pH của dung dịch nào đó thì ta cho một giọt dung dịch này lên giấy pH màu sẽ xuất hiện ở vết tẩm dung dịch, so màu vừa xuất hiện với thang màu mẫu ta biết được giá trị pH của dung dịch.

*Bảng 8-2. Một vài hỗn hợp chỉ thị dùng trong phương pháp axit – bazơ*

| Thành phần hỗn hợp | Tỷ lệ V/V | pT | Màu của dạng axit | Màu của dạng bazơ |
|--------------------|-----------|----|-------------------|-------------------|
|--------------------|-----------|----|-------------------|-------------------|

|                                                                                     |     |     |         |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|---------|-------------|
| Metyl da cam 0,1% trong nước<br>Indigocacmin 0,25% trong nước                       | 1/1 | 4,1 | tím     | xanh lá cây |
| Bromcrezon xanh 0,1% trong nước<br>Metyl da cam 0,2% trong nước                     | 1/1 | 4,3 | vàng    | xanh lục    |
| Bromcrezon xanh 0,1% trong rượu<br>Metyl đỏ 0,2% trong rượu                         | 3/1 | 5,1 | đỏ nhạt | xanh lá cây |
| Bromtimol xanh, muối natri 0,1% trong nước<br>Phenol đỏ, muối natri 0,1% trong nước | 1/1 | 7,5 | vàng    | Tím         |
| Thimol xanh 0,1% trong rượu 50 <sup>0</sup><br>Phenol phtalein 0,1% trong rượu      | 1/3 | 9,0 | vàng    | Tím         |

*c. Nguyên tắc chọn chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ axit – bazơ*

Trên đường cong chuẩn độ axit – bazơ ở lân cận điểm tương ứng với lúc còn thiếu 0,1% và thừa 0,1% dung dịch chuẩn cho vào tồn tại một bước nhảy pH. Lợi dụng đặc điểm đó chất chỉ thị để ta nhận ra điểm tương đương theo nguyên tắc sau:

Chất chỉ thị thích hợp là chất có khoảng đổi màu của nó nằm trong bước nhảy pH của đường định phân. Chỉ có như vậy sẽ thực hiện được cơ chế: ở lân cận điểm tương đương pH thay đổi lớn trượt qua khoảng đổi màu làm cho màu sắc của chỉ thị biến đổi, dùng chuẩn độ và đo thể tích dung dịch chuẩn. Trong nhiều trường hợp cũng có thể chọn chỉ thị sao cho chỉ số định phân pT trùng với pH ở điểm tương đương.

Để có thể chọn được chỉ thị kết thúc chuẩn độ, điểm tương đương hay nói chính xác hơn kết thúc ở lân cận điểm tương đương thì cần đảm bảo có bước nhảy pH đủ lớn trên đường định phân, thì cần chú ý:

- Dung dịch chuẩn bao giờ cũng được chọn là một axit mạnh hoặc bazơ mạnh. Nếu chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu hoặc ngược lại thì bước nhảy pH không rõ rệt.

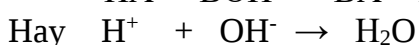
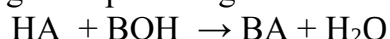
- Nồng độ dung dịch chuẩn chọn nằm trong khoảng 0,01- 0,1M. Nếu nồng độ nhỏ hơn bước nhảy pH không đủ dài; còn nồng độ lớn hơn bước nhảy pH dài nhưng sai số lớn và kết quả phân tích thiếu chính xác.

**8.2.1.2. Quá trình chuẩn độ axit – bazơ và biến thiên pH trong quá trình chuẩn độ**

*a. Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại*

\* Chuẩn HA bằng BOH

Phương trình phản ứng:



Phương trình đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh. Chuẩn độ  $V_0$  ml axit mạnh HA có nồng độ  $C_0$  bằng bazơ mạnh BOH có nồng độ  $C$ . Sau khi thêm  $V$  ml bazơ mạnh trong dung dịch có 4 ion:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $B^+$ ,  $A^-$ .

Nồng độ cân bằng của chúng được biểu diễn bằng 4 phương trình sau:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

$$[A^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$[B^+] = \frac{CV}{V_0 + V}$$

Áp dụng định luật bảo toàn điện tích trong dung dịch, có:

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Thay  $[A^-]$  và  $[B^+]$  ta có:

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

Gọi F là mức độ axit đã được chuẩn độ :

$$F = \frac{CV}{C_0 V_0}$$

Nhân hai vế với  $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$  ta có :

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

Đây là phương trình tổng quát của đường chuẩn độ và có thể sử dụng này để tính pH tại bất kì điểm nào trong quá trình chuẩn độ. Vì nếu biết V bazơ đã dùng tức là biết F ta tính được  $[H^+]$ .

- Trước và tương đối xa điểm tương đương :  $[H^+] \gg [OH^-]$  từ phương trình trên ta có :

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

Phương trình này cho biết  $[H^+]$  bằng nồng độ axit chưa bị chuẩn và được pha loãng bằng Vml bazơ mạnh.

- Tại điểm tương đương  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}$  (25°C)  
 - Tại sát trước và sau điểm tương đương ta phải sử dụng phương trình thì mới tính chính xác được pH, vì khi đó  $[H^+] \approx [OH^-]$ .

- Sau và tương đối xa điểm tương đương  $[OH^-] \gg [H^+]$

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = (F - 1) \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

Nồng độ  $[OH^-]$  chính là nồng độ BOH dư so với nồng độ axit đã được pha loãng.

\* Đối với trường hợp chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh thì ngược lại : khi đó  $C_0, V_0$  là nồng độ và thể tích của bazơ còn  $C, V$  là nồng độ và thể tích của axit.

Lý luận tương tự ta có :

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

- Trước và xa điểm tương đương :  $[OH^-] \gg [H^+]$

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = (1 - F) \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

- Sau và xa điểm tương đương  $[H^+] \gg [OH^-]$

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

\* Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

$$V_{td} = \frac{0,1 \cdot 100}{0,1} = 100 \text{ ml}$$

- Khi chưa cho NaOH:  $[H^+] = C_0 = 10^{-1} \rightarrow pH = 1$

- Sau khi thêm 50 ml NaOH

$$F = \frac{50.0,1}{100.0,1} = 0,5$$

$$[H^+] = (1 - 0,5) \frac{0,1.100}{100 + 50} = 0,3 \rightarrow pH = 1,48$$

- Tương tự khi V của dung dịch NaOH bằng 90; 99; 99,9 ml áp dụng công thức ở trước và xa điểm tương đương.

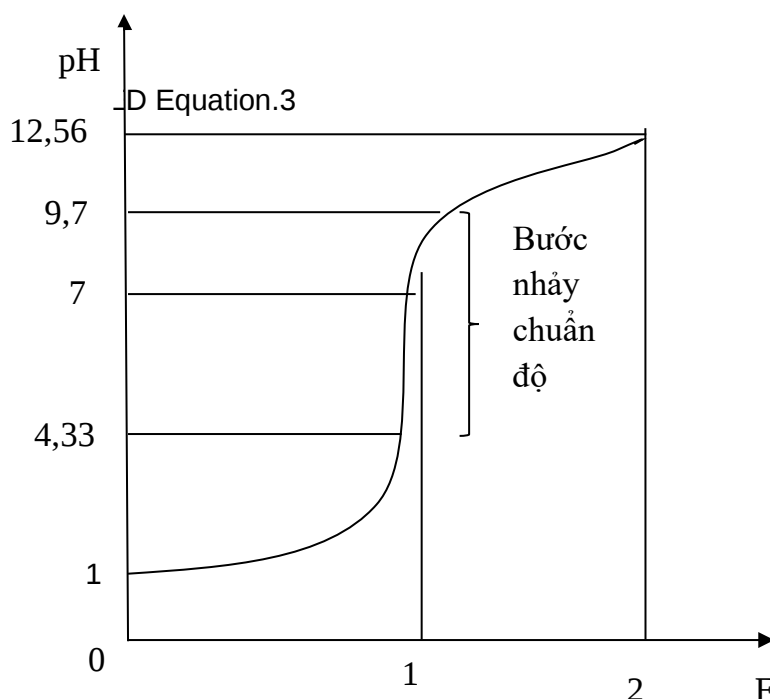
- Tại điểm tương đương pH = 7.

- Khi V của dung dịch NaOH bằng 100,1; 101; 110; 200 ml áp dụng công thức ở sau và xa điểm tương đương.

Các giá trị pH tương ứng tại thời điểm F sẽ như sau:

| V(ml) | 0 | 50   | 90   | 99   | 99,9  | 100 | 100,1 | 101  | 110   | 200   |
|-------|---|------|------|------|-------|-----|-------|------|-------|-------|
| F     | 0 | 0,5  | 0,9  | 0,99 | 0,999 | 1   | 1,001 | 1,01 | 1,1   | 2     |
| pH    | 1 | 1,48 | 2,28 | 3,30 | 4,33  | 7,0 | 9,7   | 10,7 | 11,68 | 12,56 |

Từ số liệu này, ta vẽ được đường cong mô tả sự biến đổi của pH theo F, đường cong ấy được gọi là đường cong chuẩn độ



Hình 8-1. Đường cong chuẩn độ dung dịch axit HCl 0,1M bằng NaOH 0,1M

Từ kết quả trên ta thấy khi  $F < 0,99$  và  $F > 1,01$  pH của dung dịch thay đổi rất ít, ngược lại F trong khoảng 0,999 – 1,001 (chuẩn độ thiếu và dư 0,1%) pH thay đổi nhiều người ta gọi là bước nhảy định phân. Trong trường hợp này bước nhảy định phân từ pH = 4,3 đến pH = 9,7. Để chọn chất chỉ thị, ta dựa vào khoảng đổi màu hoặc điểm chuyển màu của chỉ thị. Tốt nhất chọn chất chỉ thị có pT trùng với điểm tương đương.

- Nếu dùng chỉ thị đồ trung tính (pT = 7, khoảng chuyển màu từ 6,8 -8) thì chỉ thị đổi màu đúng ở điểm tương đương.

- Nếu dùng chỉ thị metyl da cam (khoảng chuyển màu từ 3,1 – 4,4) thì khi chỉ thị đổi màu, phản ứng chưa đạt tới điểm tương đương, sự phân định kết thúc hơi sớm.

- Nếu dùng chỉ thị phenolphthalein (khoảng đổi màu từ 8,0 – 10,0) thì chỉ thị đổi màu đã quá điểm tương đương. Trong trường hợp này sự định phân lại kết thúc hơi muộn.

*b. Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc bazơ yếu bằng axit mạnh*

\* Chuẩn độ axit yếu HA bằng bazơ mạnh BOH

Giả sử chuẩn độ  $V_0$  ml dd axit yếu HA có nồng độ  $C_0$  và hằng số axit  $K_a$  bằng dung dịch bazơ mạnh BOH có nồng độ  $C$ . Dựa vào hằng số axit, tích số ion của nước, phương trình bảo toàn khối lượng, phương trình trung hòa điện ta có phương trình :

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

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (8-1)$$

Đây là phương trình bậc 3 khó giải nên căn cứ vào từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ để đơn giản hóa.

- Khi chưa có BOH thì  $[H^+] \gg [OH^-]$ ,  $V = 0$ ,  $F = 0$  nên :

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

$$\text{Nếu } [H^+] \gg K_a \text{ thì } [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} \quad (8-2)$$

Đây là công thức tính pH của axit yếu

- Sau khi thêm  $V$  ml BOH, nhưng còn xa điểm tương đương, hiệu  $([OH^-] - [H^+])$  rất nhỏ nên :

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{1 - F}{F} \quad (8-3)$$

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

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

Nếu axit không quá yếu  $\rightarrow K_a > [H^+]$  ta có :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot K_{H_2O} \cdot \frac{C_0 + C}{C_0 C}} \quad (8-4)$$

- Sau và xa điểm tương đương ( $F > 1$ ) ta có dung dịch hỗn hợp bazơ yếu  $A^-$  và bazơ mạnh BOH dư nên  $[OH^-] \gg [H^+]$

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

$$[HA] \ll [OH^-]$$

thì phương trình (8-1) trở thành :

$$[OH^-] = (F - 1) \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (8-5)$$

$$\text{Hay } [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{(F - 1)} \cdot \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

- Sát trước hoặc sát sau điểm tương đương ( $0,999 < F < 0,001$ ) ta không thể bỏ qua bất kì một số hạng nào và ta có :

$$(F-1) = -\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \cdot \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8-6)$$

Nếu  $K_a \gg [H^+]$ , ta có :

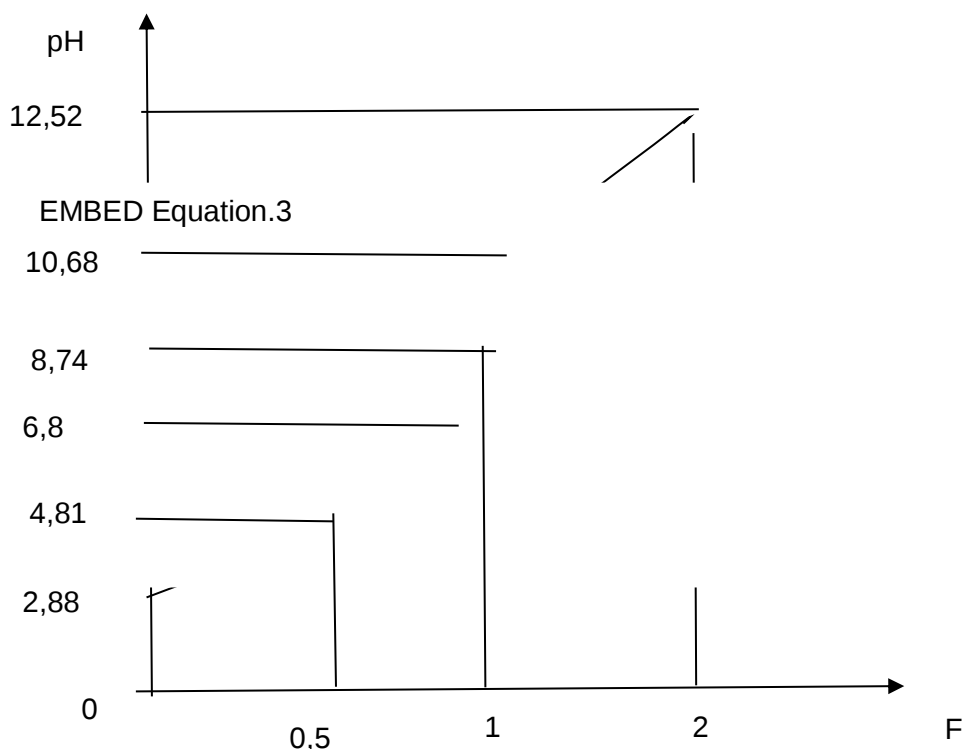
$$(F-1) = -\frac{[H^+]}{K_a} + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \cdot \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8-7)$$

Phương trình chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh :

$$(F-1) = ([H^+] - [OH^-]) \cdot \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[OH^-]}{K_b + [OH^-]} \quad (8-8)$$

Ví dụ : Tính pH tại các thời điểm chuẩn độ khi chuẩn 100 ml dung dịch  $CH_3COOH$  0,1M ( $pK_a = 4,75$ ) bằng dung dịch  $NaOH$  0,1M.

| Lượng NaOH thêm vào (ml) | F     | $[H^+]$               | pH    |
|--------------------------|-------|-----------------------|-------|
| 0                        | 0     | $1,31 \cdot 10^{-3}$  | 2,88  |
| 20                       | 0,2   | $6,3 \cdot 10^{-5}$   | 4,20  |
| 50                       | 0,5   | $1,56 \cdot 10^{-5}$  | 4,81  |
| 90                       | 0,9   | $1,59 \cdot 10^{-6}$  | 5,80  |
| 99                       | 0,99  | $1,59 \cdot 10^{-7}$  | 6,80  |
| 99,9                     | 0,999 | $1,59 \cdot 10^{-8}$  | 7,8   |
| 100                      | 1,000 | $1,72 \cdot 10^{-9}$  | 8,74  |
| 100,1                    | 1,001 | $2,00 \cdot 10^{-10}$ | 9,70  |
| 101                      | 1,01  | $2,1 \cdot 10^{-11}$  | 10,68 |
| 110                      | 1,1   | $2,4 \cdot 10^{-12}$  | 11,62 |
| 200                      | 2     | $3,0 \cdot 10^{-13}$  | 12,52 |



Hình 8-2. Đường cong chuẩn độ dung dịch axit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M

Ta nhận thấy trong trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh, đường cong chuẩn độ cũng có bước nhảy định phân tương tự như chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh nhưng ở đây điểm tương đương không trùng với điểm trung tính ( $\text{pH} > 7$ ).

Trong trường hợp này ta chọn chất chỉ thị phenolphthalein (khoảng đổi màu 8 – 10) là thích hợp.

### 8.2.2. Phương pháp oxi hóa – khử

Trong phương pháp chuẩn độ oxi hóa – khử người ta sử dụng phản ứng trao đổi electron để định lượng các chất. Trong phương pháp này chỉ có một số ít chất oxi hóa hoặc chất khử có màu và có thể nhận biết màu của dung dịch chuẩn. Trong đa số trường hợp người ta phải sử dụng chất chỉ thị oxi hóa – khử.

#### 8.2.2.1. Chất chỉ thị oxi hóa – khử

##### a. Bản chất

Chất chỉ thị oxi hóa – khử là chất có khả năng bị oxi hóa hay khử một cách thuận nghịch và màu của hai dạng là khác nhau trong dung dịch có cân bằng sau:



Thế của hệ này được tính theo phương trình Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ind}_{\text{oxh}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]}$$

Từ phương trình cơ bản này của chất chỉ thị thấy rõ là khi điện thế E của dung dịch

thay đổi dẫn đến tỉ số  $\frac{[\text{Ind}_{\text{oxh}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]}$  thay đổi làm cho màu sắc của chỉ thị thay đổi.

Vậy màu sắc của chỉ thị phụ thuộc vào E mà E lại thay đổi trong quá trình chuẩn độ.

#### b. Khoảng đổi màu

Với mắt bình thường ta có :

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{oxh}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]} \geq 10 \text{ thì dung dịch chỉ thị có màu của dạng oxi hóa.}$$

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{oxh}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]} \leq \frac{1}{10} \text{ thì dung dịch chỉ thị có màu của dạng khử.}$$

Do đó  $\frac{1}{10} \leq \frac{[\text{Ind}_{\text{oxh}}]}{[\text{Ind}_{\text{kh}}]} \leq 10$  thì dung dịch chỉ thị có màu sắc trung gian giữa hai dạng.

Dựa vào biểu thức Nernst ta có :

$$E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{1}{10} \leq E \leq E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log 10$$

$$E^0 - \frac{0,059}{n} \leq E \leq E^0 + \frac{0,059}{n}$$

EMBED Equation.3

EMBED Equation.3

EMBED Equation.3

Màu dạng khử

Màu trung gian

Màu dạng oxi hóa

Vậy ta có định nghĩa : Khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxi hóa – khử thuận nghịch là một khoảng giá trị điện thế E mà khi giá trị thế E của dung dịch trượt qua khoảng đó thì màu của chỉ thị sẽ thay đổi từ dạng nọ sang dạng kia.

Sau đây là một số chỉ thị oxi hóa - khử thông thường :

| Chỉ thị                        | Màu sắc      |           | E <sup>0</sup> (V) khi [H <sup>+</sup> ] = 1M |
|--------------------------------|--------------|-----------|-----------------------------------------------|
|                                | Dạng oxi hóa | Dạng khử  |                                               |
| Điphenylamin                   | Xanh tím     | Không màu | + 0,76                                        |
| Axit điphenylamin azo-sunfonic | Đỏ tím       | Không màu | + 0,85                                        |
| Axit phenylantranilic          | Đỏ tím       | Không màu | + 1,00                                        |

#### c. Nguyên tắc chọn chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ oxi hóa – khử

Chỉ thị thích hợp cho phản ứng chuẩn độ oxi hóa – khử là chất có khoảng đổi màu nằm lọt trong bước nhảy thế của đường cong chuẩn độ. Vì vậy thực hiện được cơ chế: ở lân cận điểm tương đương E nhảy đột ngột trượt qua khoảng đổi màu của chất chỉ thị làm cho màu chỉ thị đột biến, dừng chuẩn độ và đo thể tích dung dịch chuẩn.

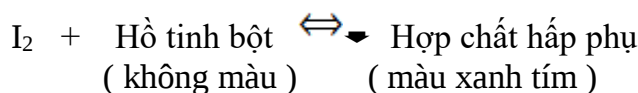
Để đảm bảo bước nhảy đủ trên đường cong chuẩn độ cần chú ý:

- Chọn dung dịch chuẩn là chất khử mạnh hay chất oxy hóa mạnh hay nói cách khác ΔE<sup>0</sup> của hai cặp phải khá lớn.

- Chọn nồng độ dung dịch chuẩn không quá lớn (bước nhảy dài nhưng sai số sẽ lớn) và cũng không quá bé (bước nhảy ngắn); thường chọn trong khoảng 0,1 – 0,01 N.

#### d. Một số chỉ thị khác

\* Chỉ thị hấp phụ: Đó là trường hợp chỉ thị hồ tinh bột (dung dịch nước 1%) dung trong phương pháp iôt. Bản chất là ở chỗ hồ tinh bột hấp phụ iôt tạo thành hợp chất có màu xanh tím tồn tại theo cân bằng:



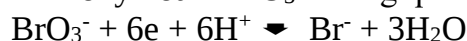
Được ứng dụng trong hai trường hợp:

- Dung dịch chuẩn là một chất khử để chuẩn độ  $\text{I}_2$  thoát ra từ một phản ứng nào đó. Trước điểm tương đương dung dịch có màu xanh lam, ở điểm tương đương khi  $\text{I}_2$  hết dung dịch sẽ trở lại không màu.

- Chuẩn độ một chất khử nào đó bằng dung dịch chuẩn  $\text{I}_2$  Trước điểm tương đương dung dịch không màu. Ở điểm tương đương dư 1 giọt dung dịch  $\text{I}_2$  nó sẽ tác dụng với chỉ thị sẵn có trong dung dịch tạo thành màu xanh lam.

\* Chỉ thị oxy hóa – khử bất thuận nghịch

Đây là trường hợp của chỉ thị metyl da cam dùng trong phương pháp bromat. Dung dịch chuẩn là chất oxy hóa  $\text{KBrO}_3$ . Trong quá trình chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng:



Trong môi trường axit chất chỉ thị có màu đỏ. Trong quá trình chuẩn độ có sinh ra  $\text{Br}^-$  là chất khử hỗn hợp của  $\text{BrO}_3^-$ . Ở điểm tương đương nếu dư một giọt  $\text{KBrO}_3$  sẽ xảy ra phản ứng phụ:



$\text{Br}_2$  sinh ra là chất oxy hóa mạnh làm phá vỡ cấu trúc phân tử của chỉ thị do đó chỉ thị mất màu, dựa vào đó kết thúc chuẩn độ. Gọi là bất thuận nghịch vì không thể tái tạo lại phân tử metyl da cam.

#### 8.2.2.2. Các thuốc thử dùng trong chuẩn độ oxy hóa – khử

Mặc dù các phản ứng oxy hóa – khử có khá nhiều, song do những yêu cầu nghiêm ngặt của các phản ứng dùng trong phân tích thể tích nên trong phương pháp định lượng oxy hóa – khử chỉ dùng được một số thuốc thử hạn chế.

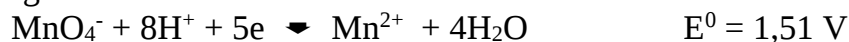
Các thuốc thử thường được dùng làm chất chuẩn oxy hóa có  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ .

Các thuốc thử thường được dùng làm chất chuẩn khử có muối  $\text{Fe (II)}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

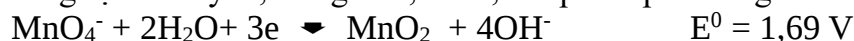
Căn cứ vào thuốc thử được dùng mà người ta phân loại phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử thành các phương pháp cụ thể: phương pháp pemanganat, phương pháp đicromat, phương pháp iot....

##### a. Phương pháp pemanganat

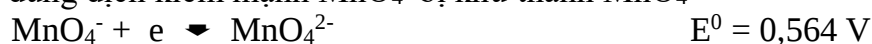
$\text{KMnO}_4$  là chất oxy hóa mạnh. Trong dung dịch axit, ion  $\text{MnO}_4^-$  màu tím bị khử thành ion  $\text{Mn}^{2+}$  không màu.



Trong dung dịch axit yếu, trung tính, bazơ, sản phẩm phản ứng khử  $\text{MnO}_4^-$  là  $\text{MnO}_2$ .

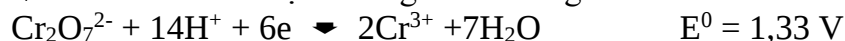


Trong dung dịch kiềm mạnh  $\text{MnO}_4^-$  bị khử thành  $\text{MnO}_4^{2-}$



##### b. Phương pháp đicromat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  có tính oxy hóa mạnh trong môi trường axit



Dung dịch chuẩn đicromat rất bền. Có thể axit hóa bằng axit sunfuric. Có thể chuẩn độ bằng đicromat ở nhiệt độ thường khi có mặt  $\text{HCl}$  đến nồng độ 3,5M. Khi chuẩn độ với

đicromat có thể dùng các chất chỉ thị điphenylamin, điphenylbenzidin và tốt hơn cả là điphenyl sunfonat. Ứng dụng quan trọng nhất của phương pháp cromat là chuẩn độ Fe (II).

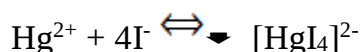
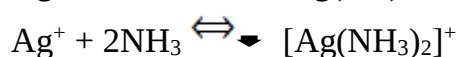
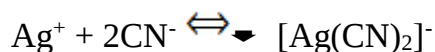
Ưu điểm của phương pháp đicromat là có thể điều chế chất chuẩn tinh khiết một cách dễ dàng, rẻ tiền (kết tinh lại lần 2 từ nước, làm khô và sấy ở 150 – 200°C), dễ bảo quản, dung dịch chuẩn bền, có thể chuẩn độ khi có mặt HCl nồng độ không quá cao.

### 8.2.3. Phương pháp tạo phức

#### 8.2.3.1. Khái niệm phức chất, cân bằng tạo phức

##### a. Khái niệm phức chất

Có rất nhiều ion kim loại tạo được với các ion hoặc phân tử trung tính những hợp chất phức tạp gọi là phức chất:

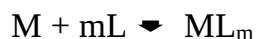


Ở đây các ion kim loại nằm ở giữa  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  gọi là ion trung tâm, các ion  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$  hoặc các phân tử  $\text{NH}_3$  được bố trí xung quanh ion trung tâm được gọi là phối tử.

Liên kết hóa học giữa ion trung tâm và các phối tử là liên kết phối trí. Các ion trung tâm có một hoặc nhiều obitan trống, mỗi obitan trống là một vị trí phối trí. Số vị trí phối trí mà một ion trung tâm có được gọi là số phối trí.

##### b. Cân bằng tạo phức

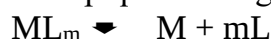
Cân bằng tạo phức thường rất phức tạp, được biểu diễn bằng phương trình tổng quát:



Ở trạng thái cân bằng ta có:

$$K = \frac{[\text{ML}_m]}{[\text{M}][\text{L}]^m}$$

Hằng số cân bằng của quá trình tạo phức còn gọi là hằng số phức hay hằng số bền. Giá trị của nó đặc trưng cho độ bền của phức. Hằng số bền có giá trị càng lớn thì phức càng bền. Ngược với quá trình tạo phức là quá trình phân ly phức. Quá trình phân ly phức cũng xảy ra liên tiếp qua nhiều giai đoạn được biểu diễn bằng phương trình tổng quát:



Ở trạng thái cân bằng ta có:

$$K = \frac{[\text{M}][\text{L}]^m}{[\text{ML}_m]}$$

Hằng số phân ly còn được gọi là hằng số không bền vì nó đặc trưng cho tính kém bền của phức. Hằng số không bền có giá trị càng lớn thì phức càng kém bền.

Đối với một số phức, hằng số bền càng lớn thì hằng số không bền càng bé. Sau đây là hằng số bền của một số phức chất ở 20°C:

Bảng 8-3: Hằng số bền của một số phức thường gặp ở 20°C

| Phức chất                                          | Hằng số bền K         | logK  |
|----------------------------------------------------|-----------------------|-------|
| [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  | 1,47.10 <sup>7</sup>  | 7,17  |
| [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>                | 1.10 <sup>21</sup>    | 21,00 |
| [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> | 4.10 <sup>6</sup>     | 6,6   |
| [Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>               | 7,14.10 <sup>16</sup> | 16,75 |
| [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> | 4,5.10 <sup>23</sup>  | 23,65 |
| [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> | 2,17.10 <sup>13</sup> | 13,34 |
| [Cu(CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>               | 2.10 <sup>27</sup>    | 27,3  |
| [HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>                  | 2.10 <sup>30</sup>    | 30,3  |
| [Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>               | 2,5.10 <sup>40</sup>  | 44,4  |

### 8.2.3.2. Chất chỉ thị kim loại

Phương pháp tạo phức rất phong phú, ở đây ta chỉ xét phương pháp xác định điểm tương đương đối với chuẩn độ tạo phức Complexon. Complexon là một họ các hợp chất kiểu EDTA (etylen điamin tetra axetic) thường làm dung dịch chuẩn để xác định các cation kim loại trong dung dịch. Chất chỉ thị ở đây được gọi là chỉ thị kim loại.

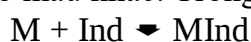
#### a. Bản chất

Loại chất chỉ thị này là những chất màu hữu cơ, có khả năng tạo với ion kim loại phức càng cua có màu và trong những điều kiện xác định màu của các phức đó khác với màu của chỉ thị tự do.

Các chất chỉ thị kim loại thường là các axit hay bazơ yếu, có chứa nhóm mang màu hay trợ màu, nên cũng là chỉ thị pH. Do các đặc điểm trên, màu của chỉ thị kim loại biến thiên theo pM ( $pM = -\log[M]$ ) và pH của dung dịch. Trong phân tích người ta thường chọn pH thích hợp để cho phản ứng tạo phức complexonat kim loại xảy ra hoàn toàn, để ổn định pH người ta thường dùng dung dịch đệm.

#### b. Khoảng đổi màu

Giả sử chất chỉ thị Ind tự do có màu xác định khi tạo phức với kim loại M thành phức MInd có màu khác. Trong dung dịch ta có cân bằng:



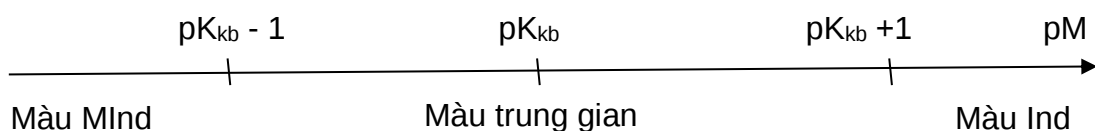
$$K_b = \frac{[\text{MInd}]}{[M][\text{Ind}]}$$

$$[M] = \frac{1}{K_b} \cdot \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} = K_{kb} \cdot \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]}$$

$$pM = pK_{kb} + \log \frac{[\text{Ind}]}{[\text{MInd}]}$$

Khi pH dung dịch không thay đổi, ứng với mỗi giá trị pM là một giá trị xác định của tỷ số  $\frac{[\text{Ind}]}{[\text{MInd}]}$  mà màu sắc của dung dịch lại phụ thuộc vào tỷ số đó. Ta phân biệt được màu của một trong hai dạng khi nồng độ của nó lớn hơn nồng độ của dạng kia 10 lần.

Vậy khoảng đổi màu của chỉ thị là một khoảng giá trị  $pM = pK_{kb} \pm 1$  mà khi pM trượt qua khoảng đó thì màu của chỉ thị thay đổi từ dạng nọ sang dạng kia



*c. Nguyên tắc chọn chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ*

- Trên đường cong chuẩn độ Comlecxon cũng có một bước nhảy pM ở lân cận điểm tương đương vì thế ta chọn chất chỉ thị kim loại sao cho khoảng đổi màu của nó nằm lọt trong bước nhảy thế của đường cong chuẩn độ.

Thỏa mãn điều kiện đó cho ta khả năng kết thúc chuẩn độ ở lân cận điểm tương đương vì khi đó diễn ra sự thay đổi màu sắc đột ngột của chỉ thị.

- Thông thường cũng cần phải thỏa mãn một nguyên tắc nữa là: phức Comlecxon cần phải bền hơn phức giữa chỉ thị và ion kim loại. Phức Comlecxon càng bền thì bước nhảy càng dài.

**8.2.3.3. Các cách chuẩn độ phức**

*a. Chuẩn độ trực tiếp*

Lấy vào cốc chuẩn độ một thể tích của dung dịch chứa ion cần phân tích. Thêm vào cốc một thể tích dung dịch đệm có độ pH thích hợp và một lượng chỉ thị.

Sau đó từ buret cho dung dịch chuẩn EDTA chảy dần vào cốc chuẩn độ cho đến khi dung dịch chuyển màu.

Gọi  $V_a$  là thể tích dung dịch phân tích đã lấy vào cốc,  $V_b$  là thể tích dung dịch chuẩn EDTA đã sử dụng,  $C_b$  là nồng độ của dung dịch chuẩn EDTA, ta tính được nồng độ  $C_a$  của ion kim loại trong dung dịch phân tích

$$C_a = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a}$$

*b. Chuẩn độ gián tiếp*

Có hai cách chuẩn độ gián tiếp, đó là chuẩn độ EDTA và chuẩn độ thay thế.

**\* Chuẩn độ EDTA dư**

Lấy vào cốc chuẩn độ  $V_a$  ml dung dịch phân tích. Thêm vào đó dung dịch đệm, chất chỉ thị và  $V_b$  dung dịch chuẩn EDTA có nồng độ là  $C_b$  (chú ý cho dư EDTA). Sau đó từ buret cho dung dịch chuẩn của một kim loại khác, ví dụ  $Mg^{2+}$ , chảy từ từ vào cốc cho đến khi dung dịch trong cốc chuyển màu (màu chất chỉ thị chuyển thành màu của phức giữa  $Mg^{2+}$  và chất chỉ thị)

Gọi  $C_d$  và  $V_d$  là nồng độ và thể tích của dung dịch  $Mg^{2+}$  đã dùng thì thể tích EDTA dư ( $V_b'$ ) được tính theo công thức:

$$V_b' = \frac{C_d \cdot V_d}{C_b}$$

Từ đó ta tính nồng độ ion kim loại trong dung dịch phân tích theo công thức sau:

$$C_a = \frac{(V_b - V_b') C_b}{V_a}$$

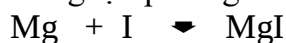
**\* Chuẩn độ thay thế**

Lấy vào cốc chuẩn độ  $V_a$  ml dung dịch phân tích và một ít dung dịch đệm. Thêm vào cốc dung dịch phức của EDTA với một ion kim loại khác. Ví dụ: phức Mg – EDTA, sao cho lượng phức này hơi dư so với lượng ion kim loại cần phân tích.

Trong điều kiện như vậy, toàn bộ lượng ion kim loại cần phân tích được dùng hết để đẩy  $Mg^{2+}$  ra khỏi phức.



Bây giờ thêm một lượng chỉ thị vào cốc, rồi từ buret cho dung dịch EDTA chảy từ từ vào cốc chuẩn độ cho đến khi dung dịch chuyển màu. Các phản ứng xảy ra khi cho chỉ thị vào là phản ứng tạo phức giữa  $Mg^{2+}$  được giải phóng và chỉ thị.



Và phản ứng với EDTA là phản ứng giữa  $MgI$  với EDTA

Như vậy, sự chuyển màu xảy ra lúc  $MgI$  đã bị tác dụng hết, lúc đó màu chuyển từ phức  $MgI$  sang màu của chỉ thị tự do.

Vì vậy lượng  $Mg^{2+}$  được giải phóng bằng ion kim loại cần phân tích, nên công thức tính giống nên công thức tính cách chuẩn độ trực tiếp.

$$C_a = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a}$$

Ở đây  $V_b$  là dung dịch chuẩn EDTA đã sử dụng cho đến khi dung dịch chuyển màu,  $C_b$  là nồng độ của EDTA, còn  $V_a$  là thể tích dung dịch phân tích đã lấy.

#### 8.2.4. Phương pháp kết tủa

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên các phản ứng tạo thành kết tủa ít tan. Các phản ứng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây:

- Hợp chất phải thực tế không tan, nghĩa là phản ứng phải hoàn toàn và phải theo hệ số tỷ lệ lượng nhất định tức là phải có công thức xác định.
- Tốc độ hình thành kết tủa phải khá lớn (tức là không có hiện tượng quá bão hòa). Phản ứng phải chọn lọc, ảnh hưởng của các quá trình phụ như cộng kết,...phải không đáng kể.

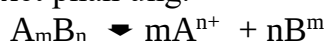
- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

Mặc dù những phản ứng tạo thành kết tủa ít tan rất nhiều và được sử dụng trong phân tích định tính, tách và phân tích khối lượng, nhưng chỉ có một số ít phản ứng được dùng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa vì khó mà thỏa mãn được các yêu cầu trên.

##### 8.2.4.1. Khái niệm về cân bằng kết tủa, tích số tan

Quá trình kết tủa và quá trình điện ly của chất điện ly ít tan là một quá trình thuận nghịch, vì vậy đến một lúc nào đó hệ sẽ đạt đến trạng thái cân bằng.

Ví dụ xét phản ứng:



Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_mB_n]}$$

Vì nồng độ của chất rắn  $[A_mB_n]$  được chấp nhận bằng đơn vị, vì vậy  $K = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$  được gọi là tích số tan, kí hiệu là  $T_{A_mB_n}$

$$\text{Tức: } T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

Vậy tích số tan là tích số nồng độ của các ion trong dung dịch bão hòa (ở nhiệt độ nhất định) của chất điện ly ít tan.

Tích số của chất càng bé, chất càng ít tan. Tích số của chất càng lớn, chất càng dễ tan. Dưới đây là tích số tan (T) của một số chất ở 25°C:

Bảng 8-4: Tích số tan của một số chất thường gặp ở 25°C

| Hợp chất                          | T              | Hợp chất                        | T              | Hợp chất                         | T              |
|-----------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| AgBr                              | $7.10^{-13}$   | Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | $6,2.10^{-12}$ | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | $2.10^{-12}$   |
| AgCN                              | $2.10^{-12}$   | AgCl                            | $1,6.10^{-10}$ | AgI                              | $1.10^{-16}$   |
| AgOH                              | $2.10^{-8}$    | Ag <sub>2</sub> S               | $1.10^{-49}$   | Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | $8.10^{-5}$    |
| CaCO <sub>3</sub>                 | $1.10^{-8}$    | Ca(OH) <sub>2</sub>             | $5,5.10^{-6}$  | CaSO <sub>4</sub>                | $6,1.10^{-5}$  |
| BaCO <sub>3</sub>                 | $7.10^{-9}$    | BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $1,6.10^{-7}$  | BaCrO <sub>4</sub>               | $2.10^{-10}$   |
| BaSO <sub>4</sub>                 | $1.10^{-10}$   | SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $5.10^{-8}$    | CrSO <sub>4</sub>                | $3,8.10^{-7}$  |
| SrCO <sub>3</sub>                 | $1,6.10^{-9}$  | MgCO <sub>3</sub>               | $2,6.10^{-5}$  | MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | $8,6.10^{-5}$  |
| MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> | $2,5.10^{-13}$ | CuCO <sub>3</sub>               | $1,4.10^{-10}$ | CuI                              | $5.10^{-12}$   |
| Cu(OH) <sub>2</sub>               | $5,6.10^{-20}$ | CuS                             | $8,5.10^{-45}$ | FeCO <sub>3</sub>                | $2,5.10^{-11}$ |
| FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $2.10^{-7}$    | Fe(OH) <sub>2</sub>             | $3,2.10^{-14}$ | Fe(OH) <sub>3</sub>              | $4.10^{-38}$   |
| FeS                               | $3,7.10^{-19}$ | NiCO <sub>3</sub>               | $1,4.10^{-7}$  | Ni(OH) <sub>2</sub>              | $2.10^{-16}$   |
| PbBr <sub>2</sub>                 | $7,4.10^{-6}$  | PbCO <sub>3</sub>               | $3,3.10^{-24}$ | PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | $2,7.10^{-11}$ |
| PbCl <sub>2</sub>                 | $2.10^{-5}$    | PbI <sub>2</sub>                | $1,3.10^{-8}$  | Pb(OH) <sub>2</sub>              | $2.10^{-16}$   |
| PbSO <sub>4</sub>                 | $2.10^{-8}$    | PbS                             | $1.10^{-29}$   | Sn(OH) <sub>2</sub>              | $5.10^{-26}$   |
| Sn(OH) <sub>2</sub>               | $1.10^{-56}$   | ZnS                             | $7.10^{-26}$   | Zn(OH) <sub>2</sub>              | $5.10^{-17}$   |
| ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $1,4.10^{-9}$  | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | $2.10^{-18}$   | Hg(OH) <sub>2</sub>              | $1.10^{-26}$   |
| HgS                               | $4.10^{-53}$   | CdCO <sub>3</sub>               | $2,5.10^{-14}$ | Cd(OH) <sub>2</sub>              | $1,2.10^{-14}$ |
| CdS                               | $1.10^{-29}$   | MnS                             | $1,4.10^{-15}$ | Mn(OH) <sub>2</sub>              | $4.10^{-14}$   |

Cân bằng kết tủa cũng là một cân bằng thuận nghịch, nên các yếu tố như nhiệt độ, pH của dung dịch, nồng độ ion của dung dịch là những yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng nghĩa là ảnh hưởng đến tính tan của một chất, ở đây chúng ta không đi sâu nghiên cứu các ảnh hưởng này.

#### 8.2.4.2. Chỉ thị trong phép chuẩn độ kết tủa và các phương pháp chuẩn độ kết tủa

Trong phép chuẩn độ kết tủa, điểm tương đương cũng được phát hiện nhờ chất chỉ thị. Không có chất chỉ thị chung cho phương pháp mà mỗi chỉ thị thích hợp cho một phản ứng trong đó có sự tham gia của một ion nhất định.

Sau đây là một số phương pháp chuẩn độ kết tủa và các chất chỉ thị dùng cho các phương pháp đó

##### a. Phương pháp Mohr

Phương pháp này dùng một phản ứng kết tủa làm chất chỉ thị

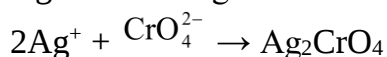
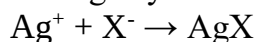
Dung dịch chuẩn là dung dịch AgNO<sub>3</sub> được dùng để xác định các halogenua (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) với chỉ thị là dung dịch Kalicromrat K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Quá trình chuẩn độ được tiến hành như sau: Cho từ từ dung dịch chuẩn AgNO<sub>3</sub> vào một thể tích xác định của dung dịch phân tích chứa Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, hoặc I<sup>-</sup> và K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

- Trước điểm tương đương, lượng AgNO<sub>3</sub> cho vào bao nhiêu thì tác dụng hết với X<sup>-</sup> bấy nhiêu nên dung dịch vẫn mang màu vàng của K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

- Tại điểm tương đương, hết X<sup>-</sup>, hơi dư một lượng ít Ag<sup>+</sup> nên CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kết hợp được với Ag<sup>+</sup> tạo nên kết tủa đỏ nâu của Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Khi xuất hiện kết tủa đỏ nâu phản ứng chuẩn độ đã đạt điểm tương đương và kết thúc định phân.

Các phản ứng xảy ra như sau:



Một vấn đề cần đặt ra là nồng độ của chỉ thị  $K_2CrO_4$  bằng bao nhiêu là thích hợp. Nếu chuẩn độ  $Cl^-$  bằng  $Ag^+$  thì tại điểm tương đương nồng độ của  $Ag^+$  khoảng  $10^{-5}$  mol/l. Muốn tạo được kết tủa  $Ag_2CrO_4$  thì tích nồng độ  $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] > 10^{-12}$  do đó nồng độ  $CrO_4^{2-}$  tối thiểu phải là:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 10^{-2} (mol/l)$$

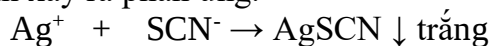
Vì  $CrO_4^{2-}$  còn có thể kết hợp với  $H^+$  tạo thành  $HCrO_4^-$  nên đòi hỏi nồng độ  $K_2CrO_4$  còn phải cao hơn nữa. Để thu được kết tủa tốt người ta thường chuẩn độ ở  $pH = 8$

### b. Phương pháp Volhard

Phương pháp này được dùng để chuẩn độ trực tiếp dung dịch  $Ag^+$  hoặc chuẩn độ gián tiếp dung dịch  $X^-$ . Dung dịch chuẩn là dung dịch Kalisulfoxinua KSCN và chỉ thị là dung dịch phen sắt  $NH_4Fe(SO_4)_2$  có chứa ion  $Fe^{3+}$ . Trường hợp này là dùng một phản ứng tạo phức làm chỉ thị.

\* Dung dịch  $Ag^+$  được chuẩn độ trực tiếp như sau:

Thêm dần dung dịch chuẩn KSCN vào cốc chứa dung dịch phân tích chứa  $Ag^+$  và chỉ thị  $Fe^{3+}$  thì xảy ra phản ứng:



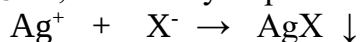
Trước điểm tương đương  $SCN^-$  phản ứng hết với  $Ag^+$ . Tại điểm tương đương hơi dư một chút  $SCN^-$  nên phức đỏ máu được tạo thành.



Màu đỏ máu

Nhờ sự xuất hiện phức màu này ta phát hiện được điểm tương đương và kết thúc định phân.

\* Để chuẩn độ gián tiếp dung dịch  $X^-$ , người ta lấy vào cốc một thể tích xác định dung dịch có chứa  $X^-$ , một ít chỉ thị  $Fe^{3+}$  rồi thêm vào đó một thể tích chính xác dung dịch chuẩn  $AgNO_3$  dư, lúc đó xảy ra phản ứng:



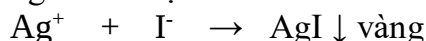
Lượng  $Ag$  dư được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn KSCN, điểm tương đương được phát hiện nhờ chất chỉ thị  $Fe^{3+}$ . Để chuẩn độ được chính xác người ta thường lọc tách kết tủa  $AgX$  trước khi chuẩn độ bằng KSCN.

### c. Phương pháp chỉ thị hấp thụ

Trong phương pháp này chất chỉ thị được dùng là chất có khả năng bị hấp phụ trên bề mặt kết tủa được tạo thành do phản ứng định phân, có màu sắc khác với màu dạng tự do của nó trong dung dịch. Vấn đề là làm sao cho sự hấp phụ này xảy ra ở lân cận điểm tương đương do đó màu sắc chỉ thị thay đổi kết thúc chuẩn độ.

Ví dụ: chuẩn độ dung dịch KI bằng dung dịch chuẩn độ  $AgNO_3$

Phản ứng chuẩn độ:



Trước điểm tương đương trong dung dịch có nhiều  $I^-$  nên hạt keo tích điện âm, sau điểm tương đương dư  $Ag^+$  nên hạt keo tích điện dương. Vì hạt keo tích điện âm nên chúng có khả năng hấp phụ các ion có mặt trong dung dịch.

Chỉ thị được dùng ở đây là Eosin là một axit hữu cơ yếu. Trong dung dịch cũng có cân bằng:  $HE \rightleftharpoons H^+ + E^-$

Trước điểm tương đương keo điện tích âm nên không hấp phụ  $E^-$ . Sau điểm tương đương keo tích điện dương nên hấp phụ  $E^-$  do đó màu của chỉ thị thay đổi từ hồng sang tím