

# CHƯƠNG 1

## ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH

Hóa phân tích: nghiên cứu các phương pháp phân tích định tính và định lượng thành phần hóa học của các chất.

Hóa phân tích:  $\begin{cases} \text{p.t định tính:} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Trong mẫu p.t có} \\ \text{những chất gì?} \end{array} \right. \\ \text{p.t định lượng:} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Hàm lượng các} \\ \text{chất trong mẫu} \end{array} \right. \end{cases}$

*Khi nghiên cứu thành phần một chất chưa biết: phân tích định tính trước, phân tích định lượng được tiến hành sau.*

# CÁC GIAI ĐOẠN TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH

- Lấy mẫu đại diện.
- Bảo quản mẫu phân tích.
- Tạo mẫu dưới dạng thích hợp.
- Tiến hành phân tích định tính.
- Lựa chọn qui trình phân tích định lượng.
- Cô lập hoặc loại bỏ bớt một số cấu tử cản trở.
- Tiến hành định lượng.
- Tính toán kết quả.

# Các phương pháp phân tích định lượng

## Phân tích hóa học và phân tích dụng cụ

Hàm lượng

1 – 10mg :vi lượng

$10^{-3}$ mg :siêu vi lượng

10- 100mg :bán vi lượng

> 100mg :đa lượng

Kỹ thuật phân tích

Phân tích dụng cụ

Phân tích hóa học

P.P hóa học  
(Dùng thiết bị đơn giản)

PP khối lượng  
PP thể tích

## PP khối lượng

TD: Phân tích hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$  trong mẫu

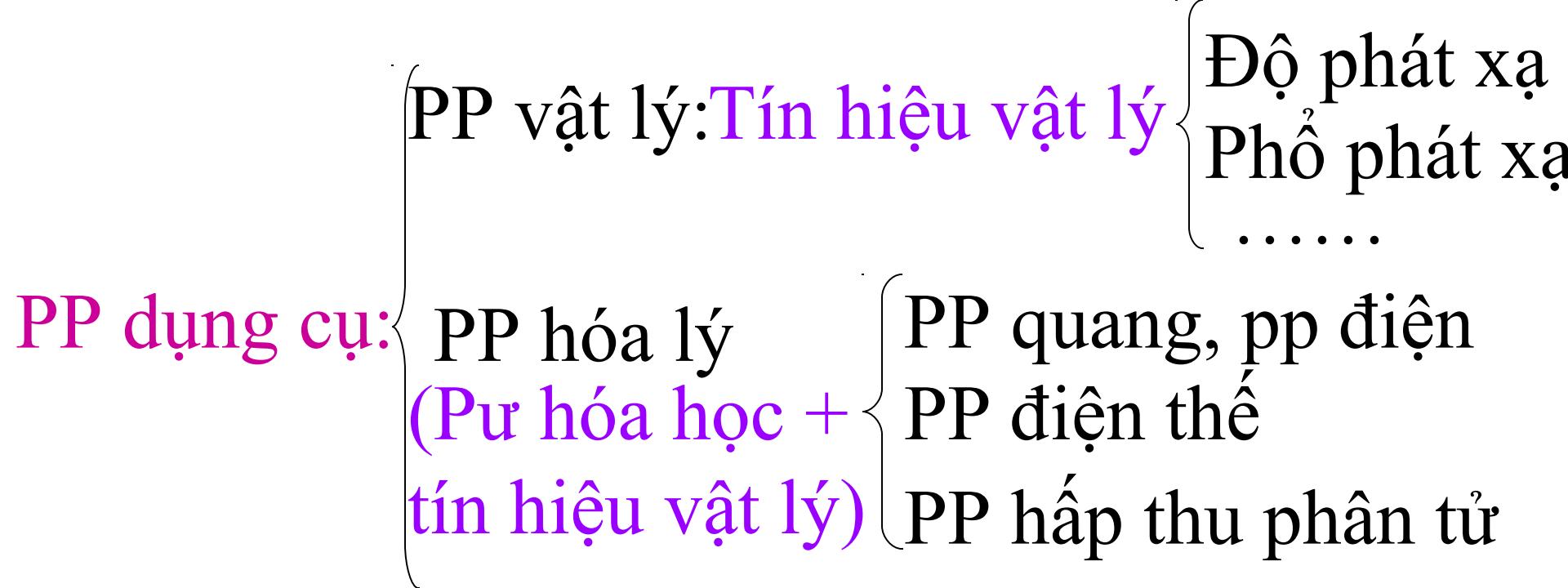


Từ khối lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow$  hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$

## PP thể tích

(Các chất pú ở  
trạng thái dd)

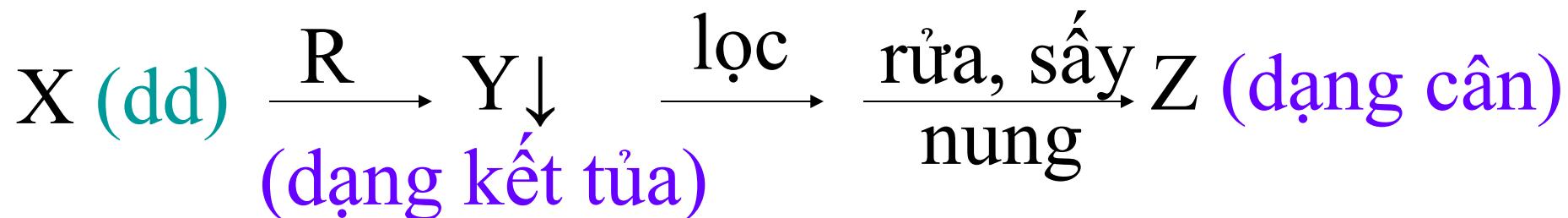
+ Chuẩn độ acid – bazơ  
+ Chuẩn độ phức chất  
+ Chuẩn độ oxy hóa - khử.  
+ Chuẩn độ kết tủa.



# CHƯƠNG II

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

# I. Nguyên tắc:



# II. Các yêu cầu đối với dạng kết tủa và dạng cân

## 1. Dạng kết tủa:

- \*  $T_Y < 10^{-10}$ , tinh khiết và dễ lọc
- \*  $Y \rightarrow Z$  dễ dàng và hoàn toàn

## 2. Dạng cân:

- \* có thành phần đúng với cthh xác định.
- \* Không (hút ẩm, hấp thụ  $CO_2$ , bị phân hủy).
- \*  $m_Z > m_{\text{ng.tố cân phân tích}}$  càng nhiều  $\Rightarrow$  độ chính xác



### III. Cách tính kết quả trong phân tích khối lượng

#### 1. Hệ số chuyển K: Nếu dạng cân: $A_m B_n$

$$K = \frac{m \cdot M_A}{M_{A_m B_n}}$$

$M_A$ : nguyên tử gam của chất  
cân phân tích A

Trường hợp tính % A dưới dạng  $A_x D_y$  từ  $A_m B_n$

$$K = \frac{M_{A_x D_y}}{M_{A_m B_n}} \cdot \frac{m}{x}$$

#### 2. Hệ số pha loãng:

$$F = \frac{V_{\text{đm}}}{V_{\text{xd}}}$$

\*  $V_{\text{đm}}$ : Thể tích dd (X) sau khi a gam  
chất cân phân tích hòa tan.  
\*  $V_{\text{xd}}$ : Thể tích dd(X) lấy đem phân  
tích

### 3. Tính kết quả:

$$\%X = K \cdot \frac{b}{a} \cdot 100$$

- a: lượng cân ban đầu của mẫu chứa X cần phân tích  
b: khối lượng dạng cân.

Nếu đem a gam hòa tan và định mức đến V<sub>đm</sub>:

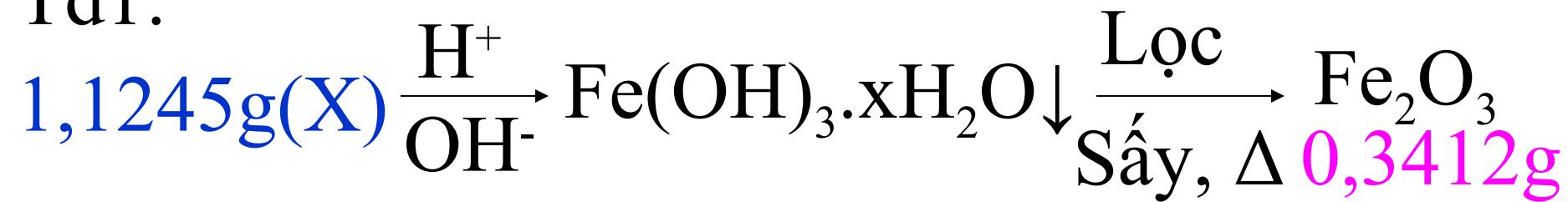
$$\%X = K \cdot \frac{V_{\text{đm}}}{V_{\text{xd}}} \cdot 100$$

\* Để xác định độ ẩm của mẫu:

$$\%\text{đô.âm} = \frac{a - a'}{a} \cdot 100$$

- (a'): lượng mẫu còn lại sau khi sấy khô)

Td1:



a) Hàm lượng Fe dưới dạng Fe

$$K = \frac{2 \cdot \text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 56}{160} = 0,7 \Rightarrow \% \text{Fe} = K \cdot \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_X} \cdot 100$$

$$\Rightarrow \% \text{Fe} = 0,7 \cdot \frac{0,3412}{1,1245} \cdot 100 = 21,24\%$$

b) Dưới dạng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

$$K = \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2}{3} \Rightarrow K = \frac{232}{160} \cdot \frac{2}{3} = 0,9666$$

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = 0,9666 \cdot \frac{0,3412}{1,1245} \cdot 100 = 29,33\%$$

# CHƯƠNG III

# PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

# I. Nguyên tắc



A và B đều ở trạng thái dung dịch

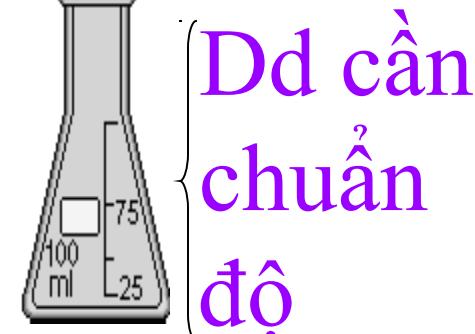
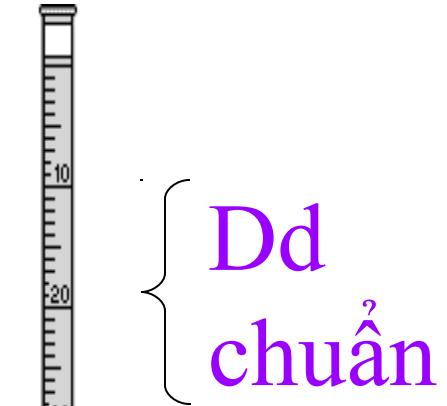
Dung dịch A có nồng độ  $C_0$  chưa  
biết

Dung dịch B có nồng C đã biết

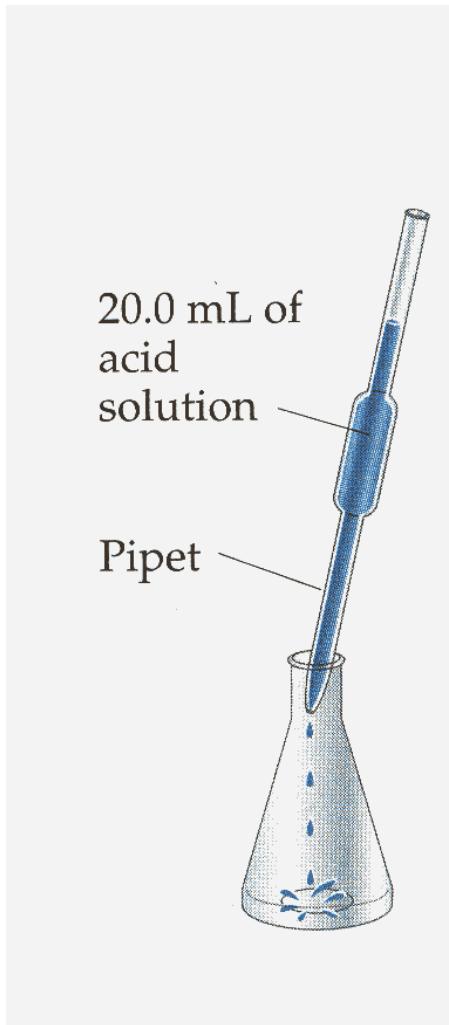
Dùng dd B để xác định nồng dd A :  
phép chuẩn độ.

Dd A: dd cân chuẩn độ.

Dd B: dd chuẩn.



# TIẾN TRÌNH CHUẨN ĐỘ

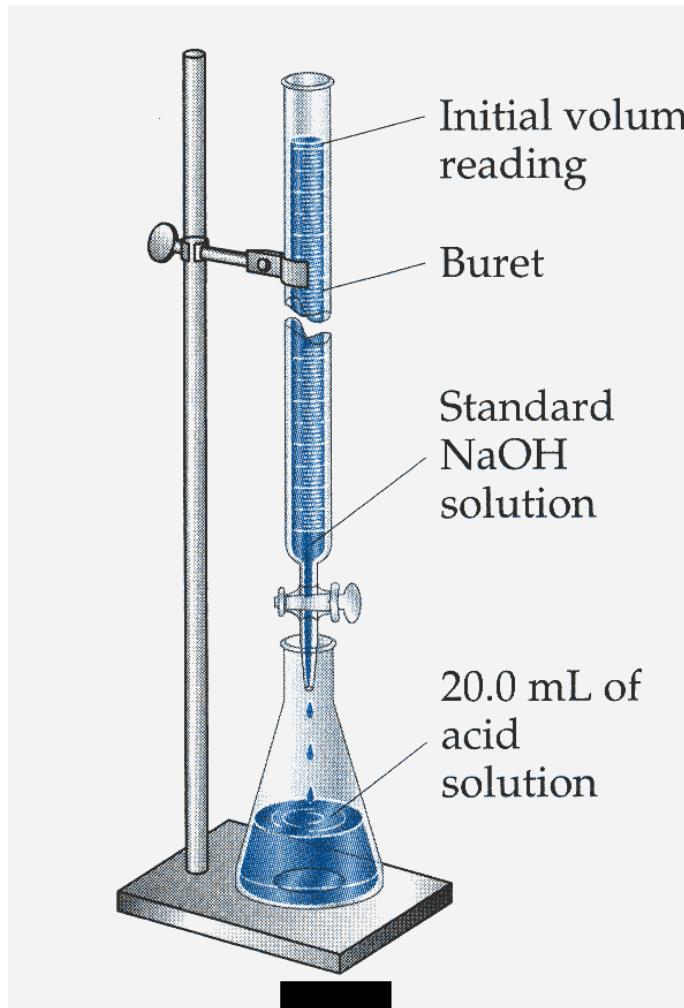


Lấy chính xác  $V_0$  ml dd A (có nồng độ  $C_0(C_N)$  cho vào bình  $\Delta$  (erlen))

Biết: Thể tích dd mẫu

Không biết: nồng độ dd mẫu

# Quá trình nhỏ từ dd B từ Buret vào dd A : quá trình chuẩn độ (định phân)



Biết: Nồng độ của dd B.

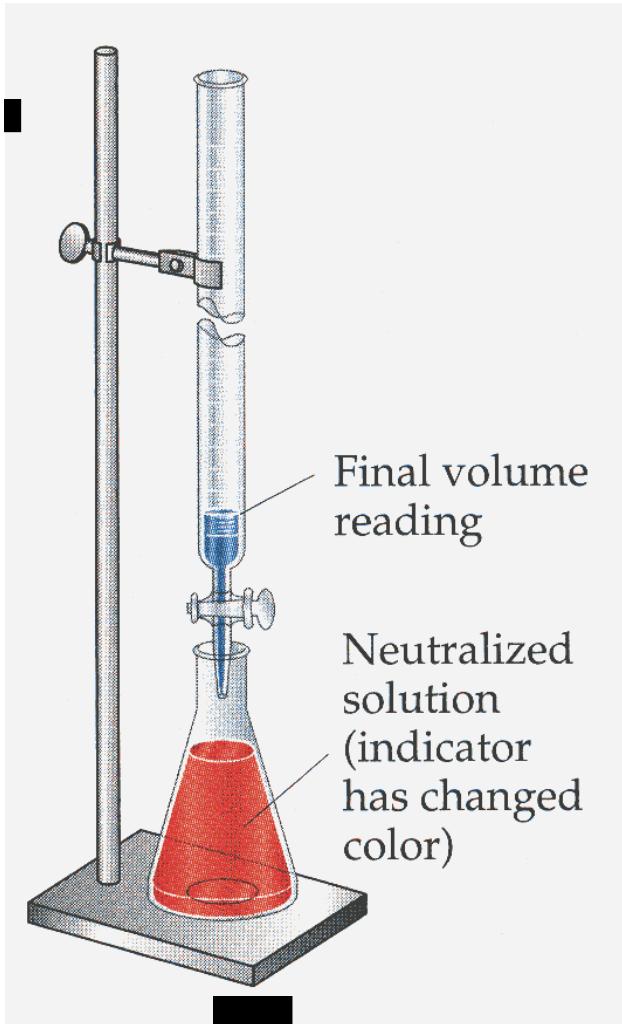
Thể tích dd B tiêu tốn.

DD B : dd chuẩn

Điểm tương đương của quá trình : thời điểm mà B tác dụng vừa hết với A

Nhận biết điểm tương đương: Chất chỉ thị

**Chất chỉ thi** :những chất có khả năng **thay đổi màu sắc** hay tạo một **kết tủa** có màu ở gần điểm tương đương



**Điểm cuối** của quá trình chuẩn độ: thời điểm kết thúc quá trình chuẩn độ.

## ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Chất chuẩn tác dụng  
vừa hết với chất cần  
phân tích

Sự khác nhau giữa điểm tương đương và điểm cuối .

↳ Sai số chuẩn độ:

Điểm tương đương  $\equiv$  Điểm cuối  $\rightarrow S = 0$

Thực tế : Điểm cuối  $\neq$  Điểm tương đương  $\rightarrow$  sai số  
thiểu;  $S(-)$ ; sai số thừa;  $S(+)$

## ĐIỂM CUỐI

Thời điểm kết thúc  
quá trình chuẩn độ

## II. YÊU CẦU CỦA PHẢN ÚNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

- Chất cần chuẩn độ phải phản ứng với thuốc thử theo một phương trình phản ứng xác định.
- Phản ứng phải xảy ra nhanh , hoàn toàn.
- Thuốc thử chỉ phản ứng với chất cần chuẩn độ mà thôi.
- Phải có chất chỉ thị xác định điểm tương đương

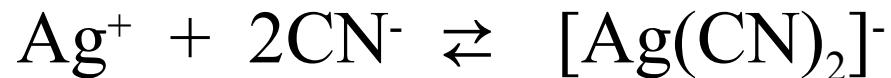
### III. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PTTT

Dựa vào bản chất của phản ứng chuẩn độ :

- 3.1. Phương pháp trung hòa (axit-baz )



- 3.2. Phương pháp tạo phức



- \* 3.3: Phương pháp oxy hóa – khử



- 3.4. Phương pháp kết tủa



#### IV.CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

##### 1. Chuẩn độ trực tiếp.

Chuẩn độ  $V_0$  ml dung dịch A phải dùng hết V ml dung dịch B có nồng độ C(N). Tính nồng độ dung dịch A và khối lượng A có trong  $V_0$  ml  
Theo định luật đương lượng :  $V_0 \cdot C_0 = V \cdot C$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{CV}{V_0} (N)$$

=> Số mg của A bằng :  $C_0 V_0 \cdot D_A$

=> Số gam của A bằng :  $a = C_0 V_0 \cdot D_A / 1000$

Ví dụ: Tính nồng độ và khối lượng của NaOH, biết rằng khi chuẩn độ 20ml dung dịch NaOH, phải dùng hết 22,75ml dung dịch HCl 0,106N.

Giải:

Áp dụng ĐLĐL :  $C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{HCl} \cdot V_{HCl}$

$$C_{NaOH} = (22,57 \times 0,106) / 20 = 0,1206N$$

Khối lượng của NaOH

$$m_{NaOH} = (0,1206 \times 20 \times 40) / 1000 = 0,09648 g$$

## 2.CHUẨN ĐỘ NGƯỢC

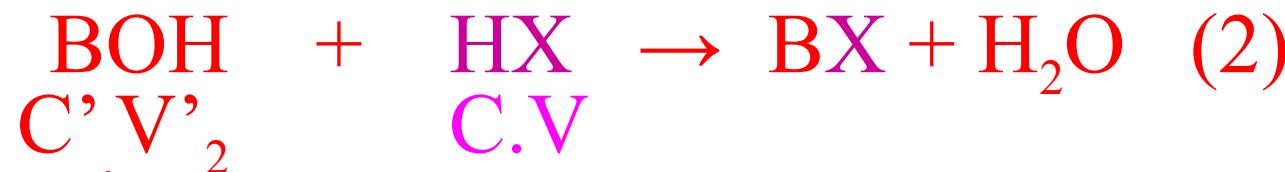
Chất cần chuẩn độ A tác dụng với thuốc thử B dư. Lượng B còn thừa được chuẩn bằng thuốc thử X.

Sử dụng khi:

- Điểm cuối của chuẩn độ ngược rõ hơn điểm cuối của chuẩn độ trực tiếp.
- Dung dịch chuẩn cho dư ban đầu phải phản ứng hoàn toàn với chất phân tích.



Sau đó cho lượng chuẩn dư phản ứng với một chất chuẩn thứ hai theo phản ứng:



Từ (1) và (2)

$$\Rightarrow \text{C}' \cdot \text{V}' = \text{C}'(\text{V}'_1 + \text{V}'_2) = \text{C}_0 \cdot \text{V}_0 + \text{C.V}$$

$$\text{C}' \text{V}' - \text{CV}$$

$$\Rightarrow \text{C}_0 = \frac{\text{C}' \text{V}' - \text{CV}}{\text{V}_0}$$

### 3. CHUẨN ĐỘ THAY THẾ

Cho A tác dụng với chất MY theo phương trình:



$$C_0 V_0 = C_Y V_Y$$

Sau đó chuẩn độ Y thoát ra bằng thuốc thử B



$$C_Y V_Y = CV$$

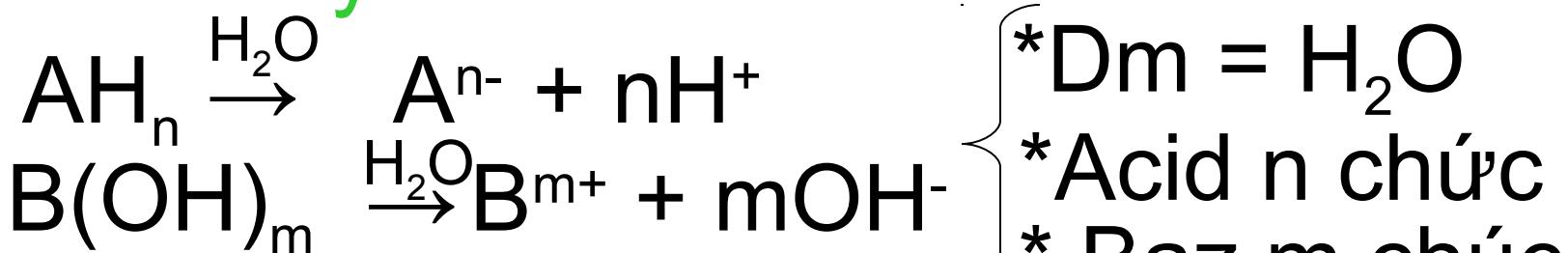
$$(1) \text{ và } (2) \Rightarrow C_0 V_0 = C_Y V_Y = CV$$

# A. CHUẨN ĐỘ ACID BAZ

## I. ACID - BAZ

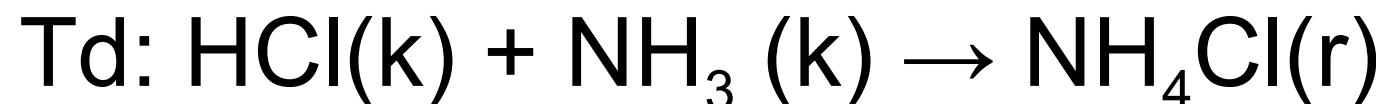
### 1. Định nghĩa acid - baz

a. **Thuyết Arrhenius:**



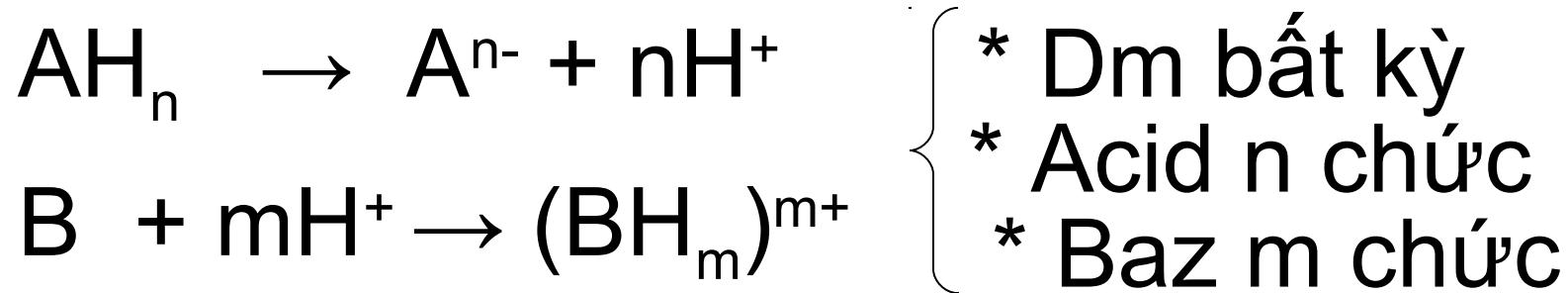
\* C<sub>H<sup>+</sup></sub>↑ => dd có tính acid ↑

\* C<sub>OH<sup>-</sup></sub>↑ => dd có tính baz ↑



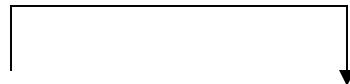
Không phải là phản ứng acid-baz vì không có H<sub>2</sub>O.

## b. Thuyết Bronsted: (Thuyết proton)



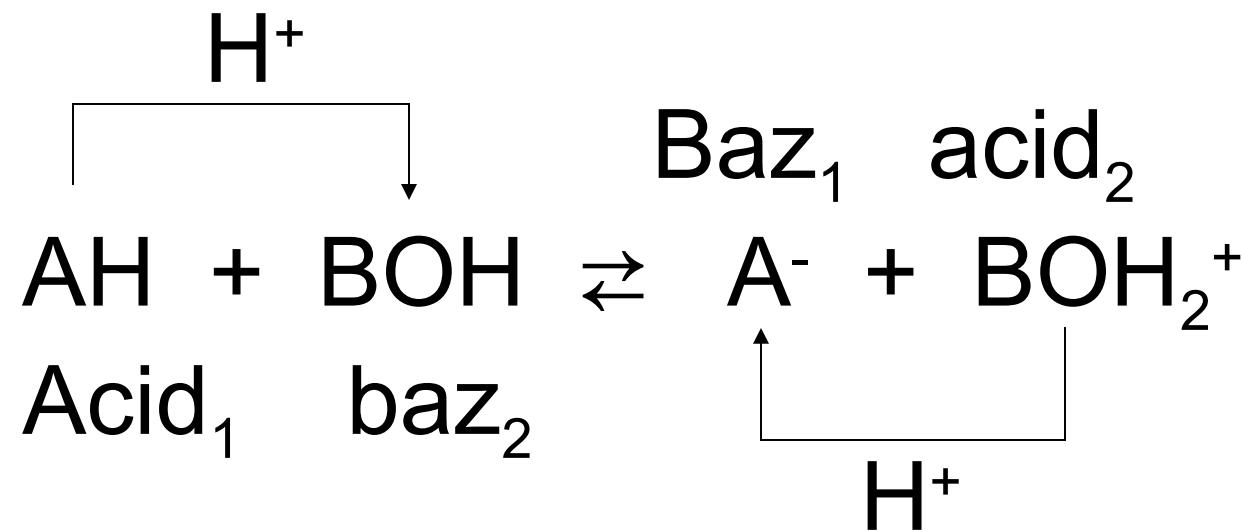
\*  $\text{AH}_n \rightarrow \text{H}^+ \uparrow \Rightarrow$  Tính acid  $\uparrow$

\*  $\text{B} + \underset{\text{H}^+}{\text{H}^+} \uparrow \Rightarrow$  Tính baz  $\uparrow$



Acid              Baz

Xem pú:



$\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ ;  $\text{AH}/\text{A}^-$ : Cặp acid/baz liên hợp(1)

$\text{BOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}^+$ ;  $\text{BOH}_2^+/\text{BOH}$ : Cặp acid  
/baz liên hợp(2)

Trong 1 cặp acid/baz liên hợp:

Dạng acid  $\uparrow \Rightarrow$  dạng baz liên hợp  $\downarrow$

Dạng acid  $\downarrow \Rightarrow$  dạng baz liên hợp  $\uparrow$

## 2. pH của dung dịch (dung môi là H<sub>2</sub>O)

Trong dd/H<sub>2</sub>O ta luôn luôn có:

$$K_n = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ C$$

$$pK_n = pH + pOH = 14 \text{ ở } 25^\circ C$$

$$pK_n = -\lg K_n ; pH = -\lg C_{H^+} ; pOH = -\lg C_{OH^-}$$

a. pH của dd acid - baz

a. pH của dd acid

\* Dd acid mạnh

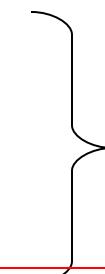


$$t_0 \quad C_A(M) \quad 0 \quad 0$$

$$t_\infty \quad 0 \quad C_A \quad nC_A$$

$$\Rightarrow C_{H^+} = nC_A$$

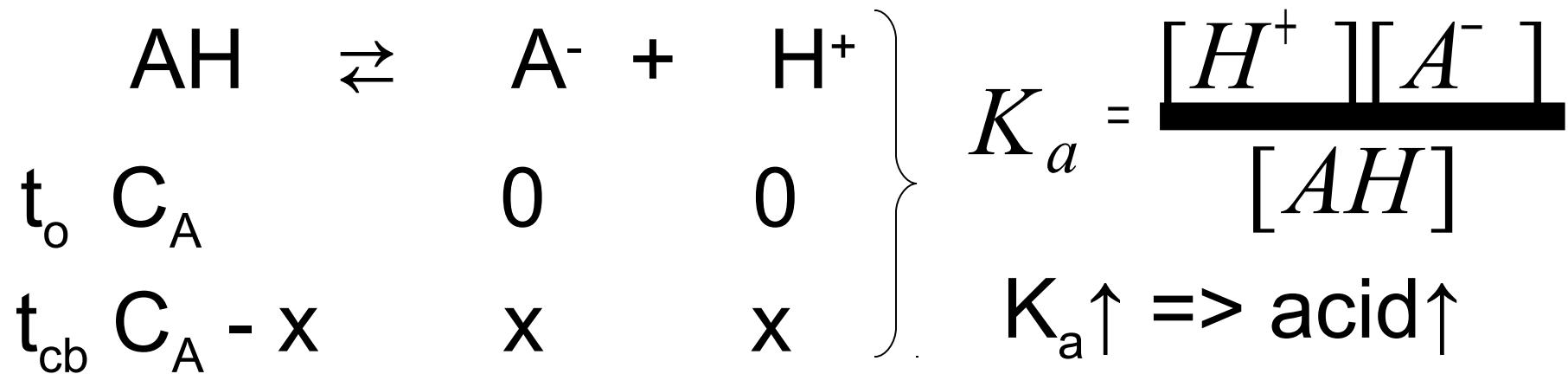
$$\text{Ta có } C_N = nC_A$$



$$C_{H^+} = C_N = nC_A$$

$$\Rightarrow pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(nC_A)$$

## \* Dd acid yếu đơn chúc



Đặt  $pK_a = -\lg K_a$   $K_a \uparrow \Rightarrow pK_a \downarrow$

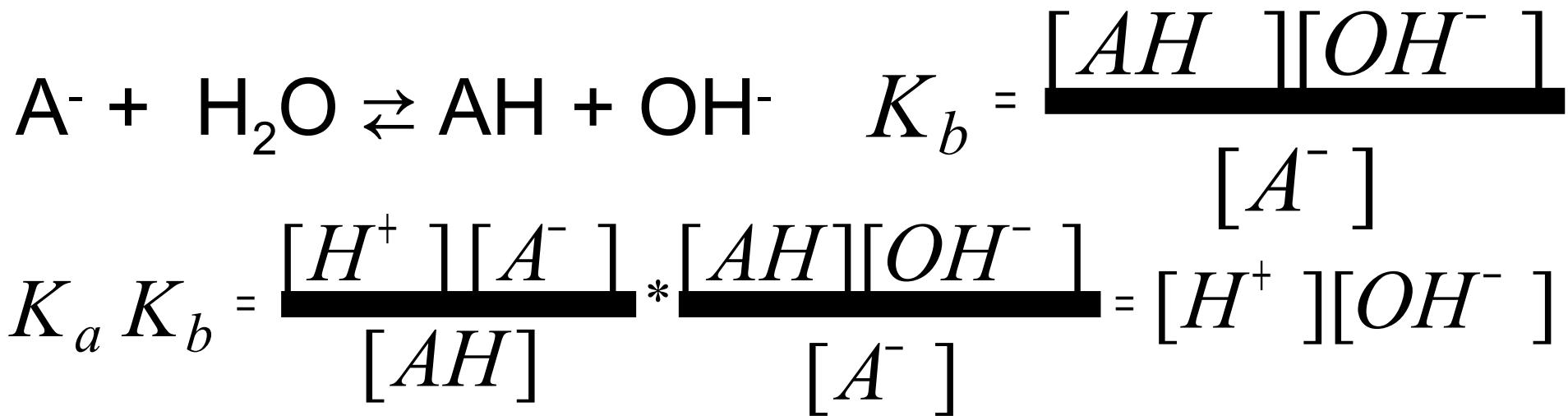
$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_A)}$$

Td: dd  $\text{CH}_3\text{COOH}$ (0,1M) ;  $K_a = 10^{-5}$  có:

$$pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-5} - \lg 0,1) = 3$$

Xét cặp acid/baz liên hợp:

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$


$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = K_n = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ C$$

$K_a \uparrow \Rightarrow K_b \downarrow$  } Acid càng mạnh  $\Rightarrow$  baz liên  
 $K_a \downarrow \Rightarrow K_b \uparrow$  } hợp càng yếu; và ngược lại

\*Acid yếu đa chúc :Xem 1 acid yếu 3 chúc:



Thường: $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$  Nếu: $K_{a1}/K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$

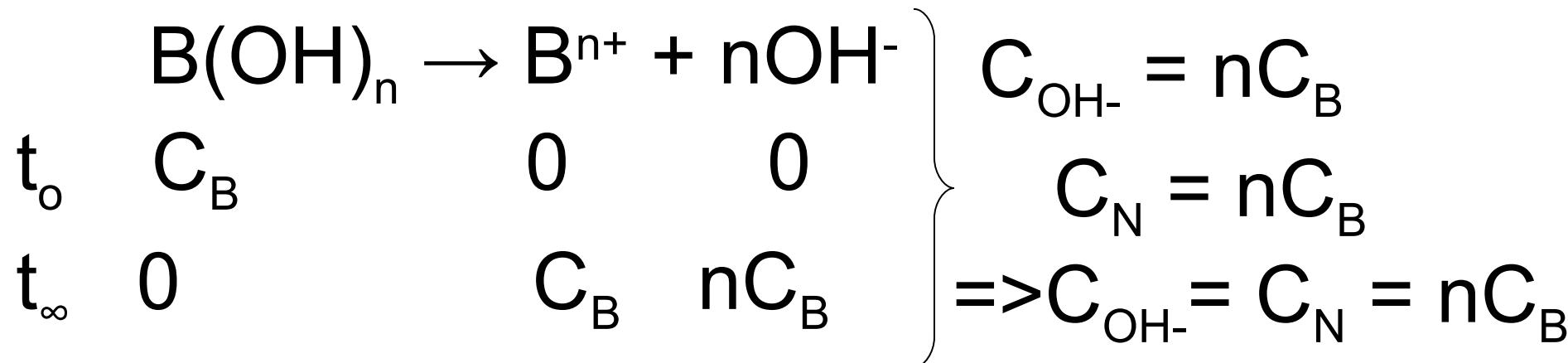
Xem  $AH_3$  như acid yếu đơn chúc với  $K_a = K_{a1}$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg C_A)$$

Td:dd  $H_3PO_4(0,1M)$ ; có  $K_{a1}=10^{-2,1}, K_{a2}=10^{-7,2}$   
 $K_{a3}=10^{-7,3}: K_{a1}/K_{a2}/K_{a3}=10^5$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-2,1} - \lg 0,1) = 1,55$$

β) Dd baz: \*Dd baz mạnh



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \{-\lg(nC_B)\}$$

Td: dd NaOH

$$0,1\text{N}: C_{\text{OH}^-} = C_N = 0,1 \Rightarrow \text{pH} = 14 - (-\lg 0,1) = 13$$

$$0,1\text{M}: C_{\text{OH}^-} = C_N = C_M = 0,1 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

Td: dd Ba(OH)<sub>2</sub>

$$0,1\text{N}: C_{\text{OH}^-} = C_N = 0,1 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

$$0,1\text{M}: C_{\text{OH}^-} = C_N = 2C_M = 0,2 \Rightarrow \text{pH} = 14 - (-\lg 0,2) = 13,33$$

## \* Dd baz yếu đơn chúc:



$$K_b = \frac{[B^+] [OH^-]}{[BOH]} \quad \left\{ \begin{array}{l} pK_b = -\lg K_b \\ K_b \uparrow \Rightarrow pK_b \downarrow, \text{ baz} \uparrow \end{array} \right.$$

$$\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_b)}$$

Td: dd  $\text{NH}_4\text{OH}$ (0,1M);  $pK_b = 5$  có:

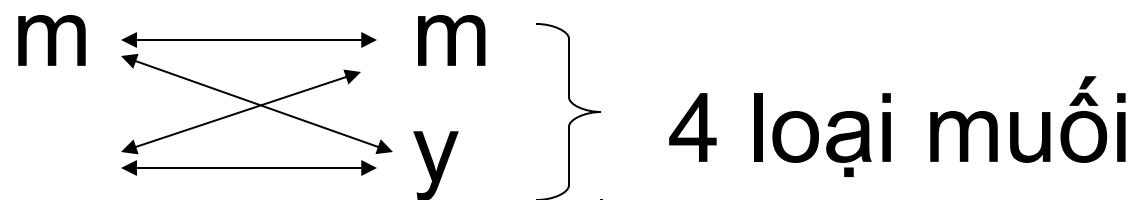
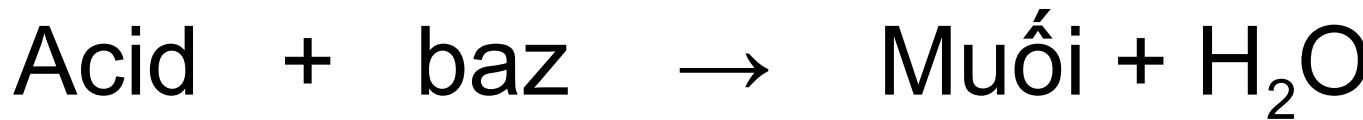
$$pH = 14 - \frac{1}{2}(5 - \lg 0,1) = 11$$

## \* Trường hợp dd baz yếu đa chúc

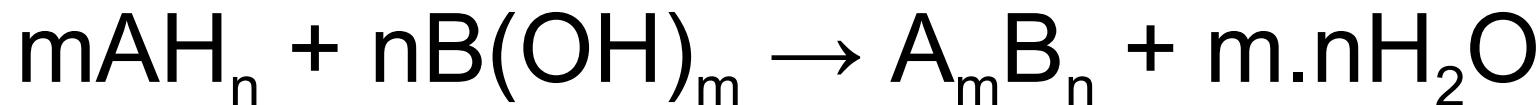
Nếu:  $K_{b1}/K_{b2}/K_{b3} \geq 10^4$ , Ta cũng xem như  
1 baz yếu có  $K_b = K_{b1}$

## b) Dd muối

Muối được xem là sản phẩm của pug giữa acid với baz



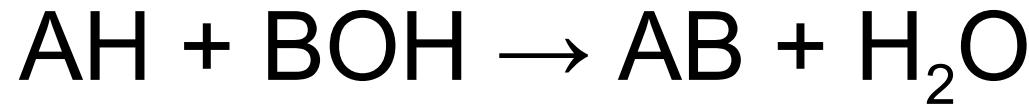
a) **Dd muối của acid mạnh và baz mạnh:**



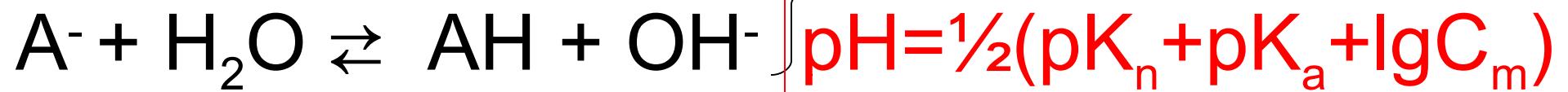
$A^{n-}$  và  $B^{m+}$  là gốc của acid, baz mạnh

=> Không bị thủy phân => pH = 7

β) Dd muối của acid yếu và baz mạnh:



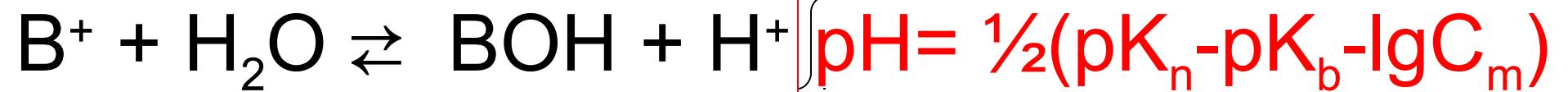
$$\left. \begin{array}{c} pH > 7 \\ pH = \frac{1}{2}(pK_n + pK_a + IgC_m) \end{array} \right\}$$



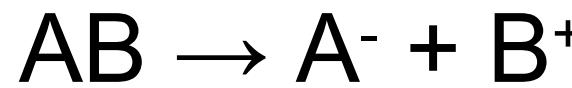
γ) Dd muối của acid mạnh và baz yếu:



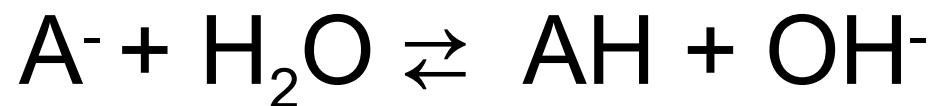
$$\left. \begin{array}{c} pH < 7 \\ pH = \frac{1}{2}(pK_n - pK_b - IgC_m) \end{array} \right\}$$



δ) Dd muối của acid yếu và baz yếu:



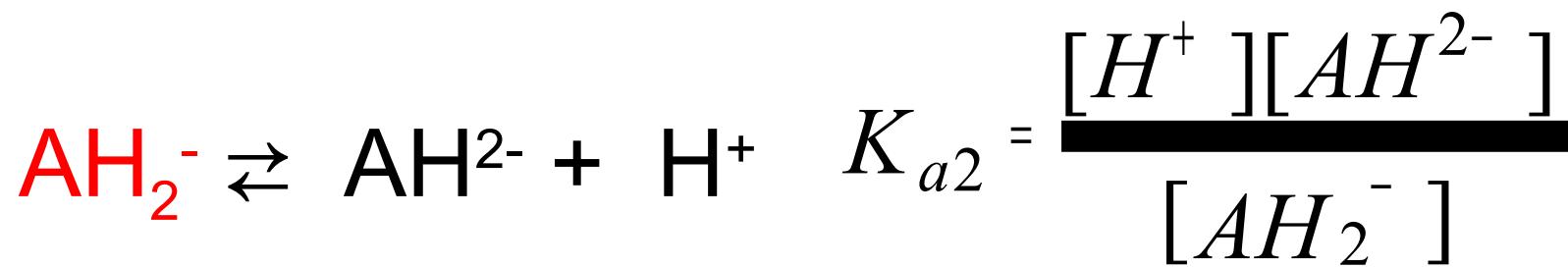
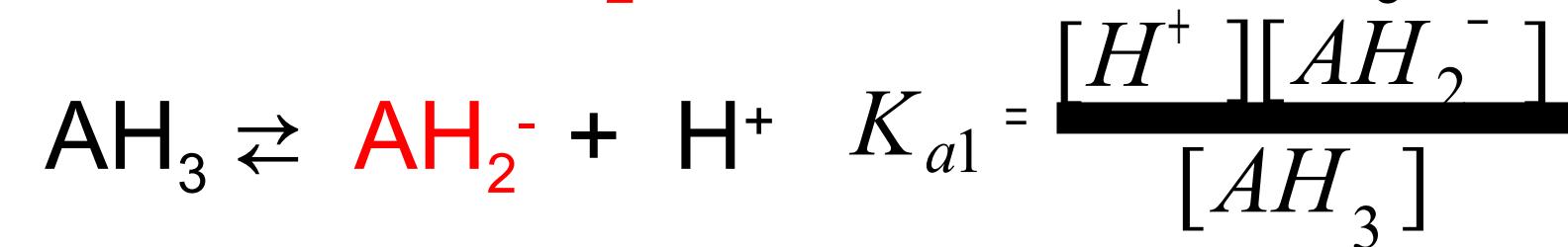
$$\left. \begin{array}{c} pH tùy thuộc vào sự \\ so sánh giữa K_a và K_b \end{array} \right\}$$



$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+ \quad pH = \frac{1}{2}(pK_n + pK_a - pK_b)$$

\* Trường hợp muối lưỡng tính ;

Xem muối  $\text{AH}_2^-$  của acid yếu  $\text{AH}_3$

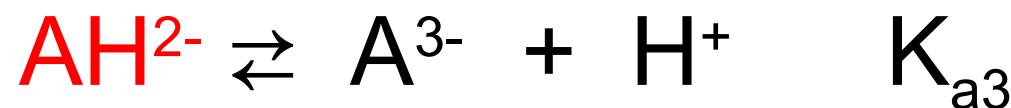


$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{AH}_2^-]}{[\text{AH}_3]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{AH}^{2-}]}{[\text{AH}_2^-]} = [\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2}$$

$$\left. \begin{aligned} & \text{pH} = \frac{1}{2}(-\lg K_{a1} - \lg K_{a2}) \\ & \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \end{aligned} \right\}$$

Xem muối  $\text{AH}^{2-}$  của acid yếu  $\text{AH}_3$ :



Tương tự , ta có:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$$

Td:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  có  $K_{a1}=10^{-2,1}; K_{a2}=10^{-7,2}; K_{a3}=10^{-12,3}$

Dd  $\text{H}_3\text{PO}_4(0,1\text{M})$ :  $\text{pH}=\frac{1}{2}(-\lg 10^{-2,1}-\lg 0,1)=1,55$

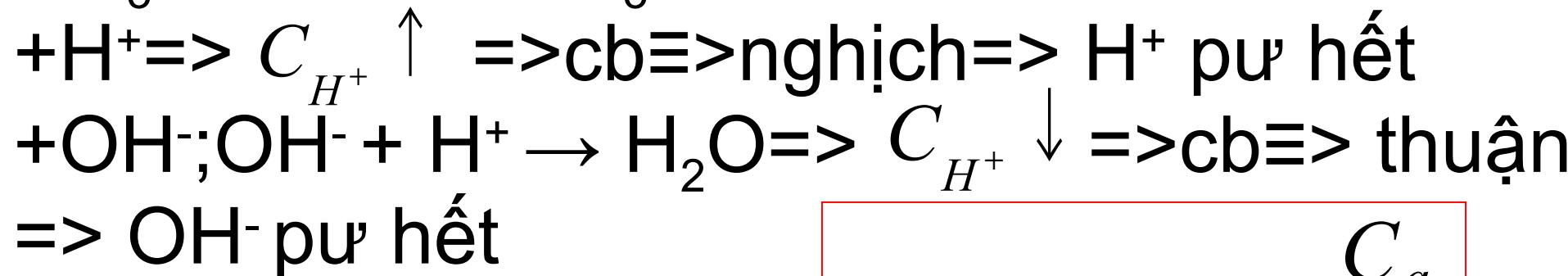
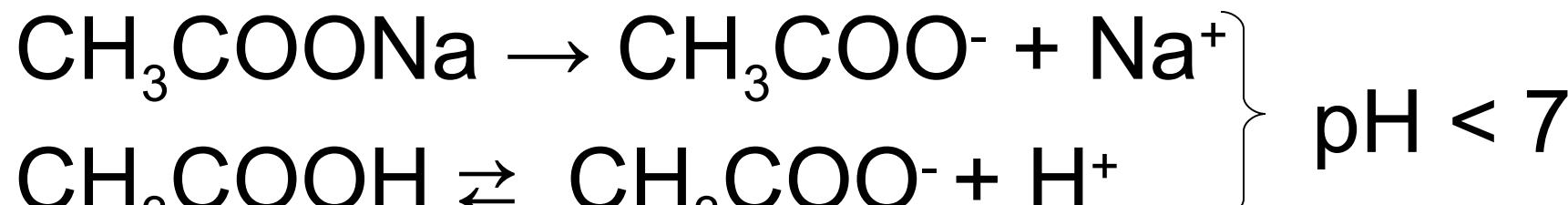
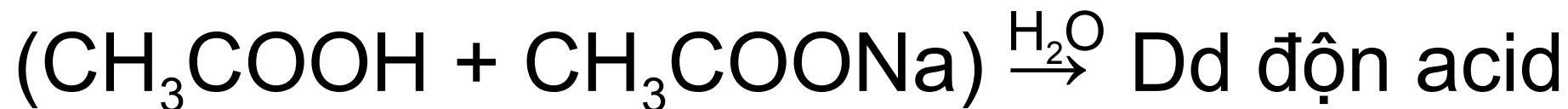
$\text{NaH}_2\text{PO}_4(0,1\text{M})$   $\text{pH}=\frac{1}{2}(-\lg 10^{-2,1}-\lg 10^{-7,2})=4,65$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4(0.1\text{M})$   $\text{pH}=\frac{1}{2}(-\lg 10^{-7,2}-\lg 10^{-12,3})$   
 $= 9,75$

### c) Dd độn:

Dd độn là dd có pH thay đổi không đáng kể khi ta thêm vào dd 1 lượng nhỏ  $H^+$  hoặc  $OH^-$

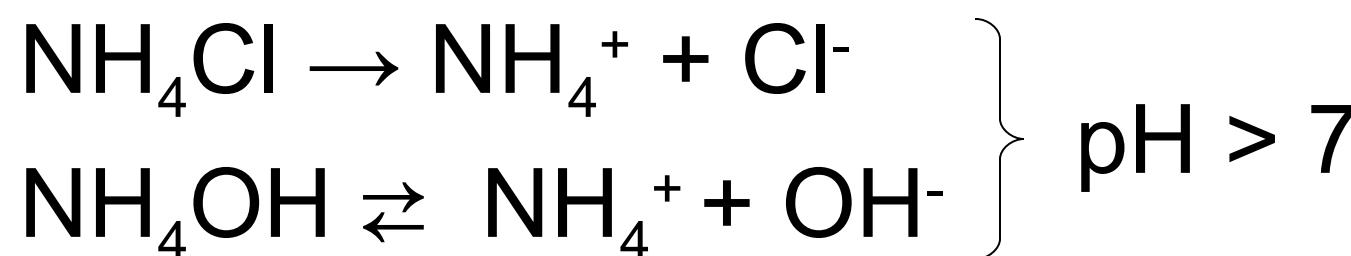
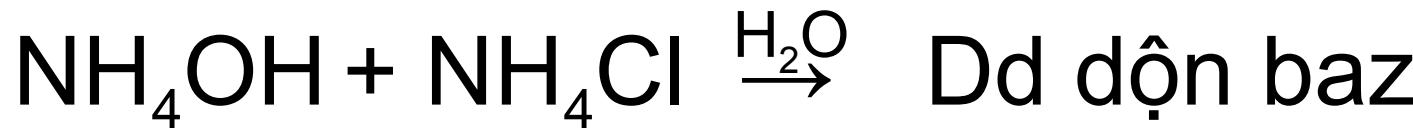
Dd độn {acid(y) và muối của nó với baz(m)}



Vậy: pH dd không đổi.

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_m}$$

Dd độn {baz(y) + muối của nó với baz(m)}



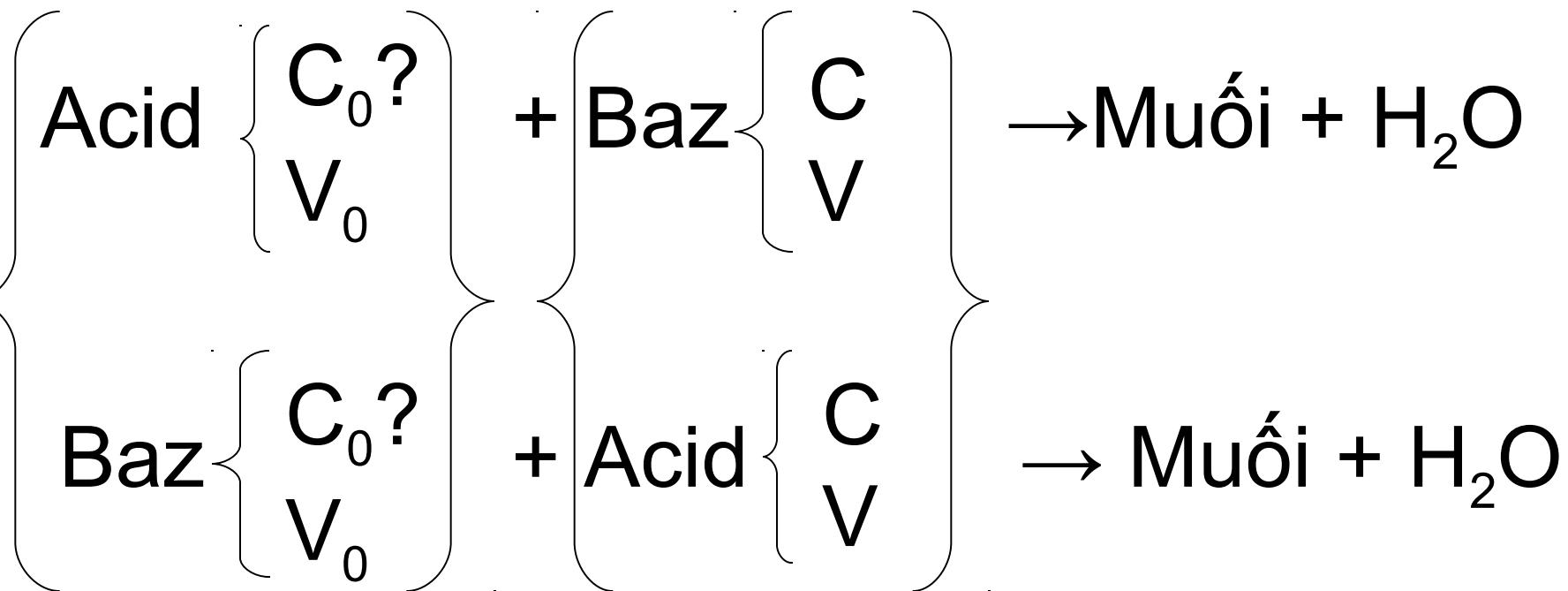
+ H<sup>+</sup>: H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O ⇒ C<sub>OH<sup>-</sup></sub> ↓ => cb → thuận  
=> H<sup>+</sup> pú hết => pH không đổi

+ OH<sup>-</sup> => C<sub>OH<sup>-</sup></sub> ↑ => cb → nghịch => OH pú hết  
=> pH không đổi

$$pH = 14 - (pK_b - \lg \frac{C_b}{C_m})$$

## II. NGUYÊN TẮC:

### 1. Phản ứng:



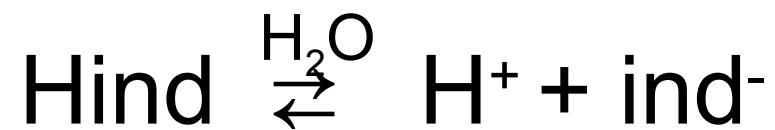
Dd cân chuẩn  
độ có thể  
mạnh hoặc  
yếu

Dd chuẩn:  
luôn mạnh

## 2. Chất chỉ thị màu:

Chất chỉ thị màu acid – baz thường là acid hoặc baz yếu, màu của dd phụ thuộc vào pH của dd.

Xem chất chỉ thị màu là 1 acid yếu Hind:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{ind}^-]}{[\text{Hind}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{Hind}]}{[\text{ind}^-]}$$

$$pH = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{Hind}]}{[\text{ind}^-]}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a - \lg \frac{[\text{Hind}]}{[\text{ind}^-]}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a - \lg \frac{[Hind]}{[ind^-]}$$

\*  $[Hind] \geq 10[ind^-] \Rightarrow$  dd có màu của dạng Hind

$$\Rightarrow pH \leq pK_a - \lg 10 \leq pK_a - 1$$

\*  $[ind^-] \geq 10[Hind] \Rightarrow$  dd có màu của dạng Ind<sup>-</sup>

$$\Rightarrow pH \geq pK_a - \lg 1/10 \geq pK_a + 1$$

$\Rightarrow pH = pK_a \pm 1$  là khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị

Màu của Hind

$pK_a$

Màu của ind<sup>-</sup>

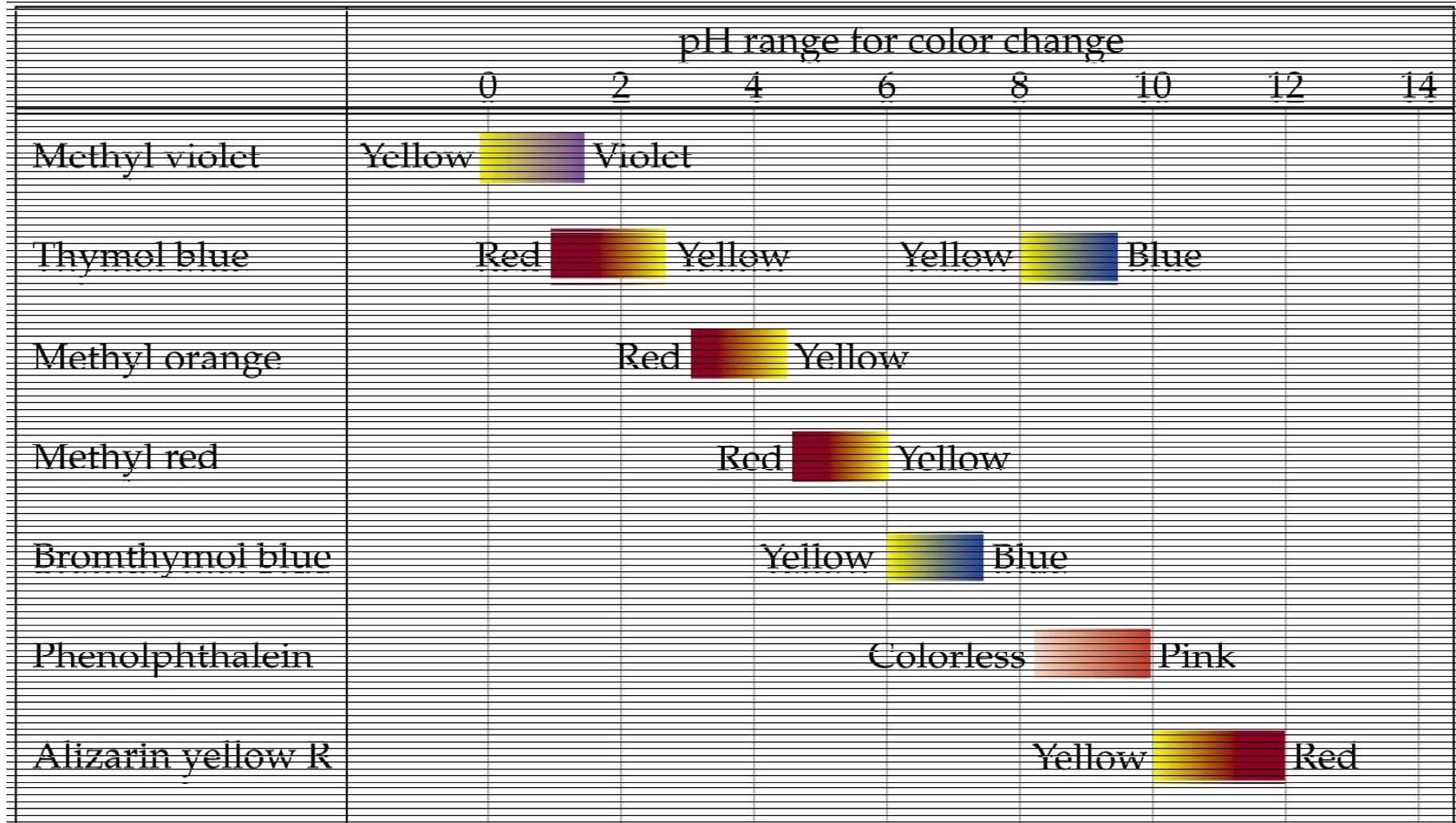
$pK_a - 1$

$pK_a + 1$

pH



# Các chất chỉ thị acid – baz thường dùng:

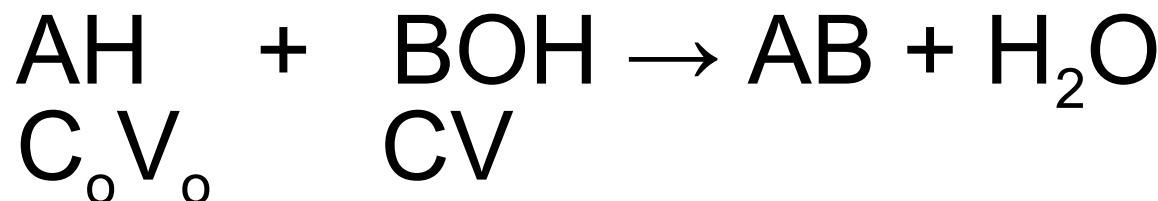


\* Mỗi c.c.t có 1 giá trị  $pT$  xác định

$pT = pK_a = pH_{dd}$  mà tại đó c.c.t đổi màu rõ nhất

### 3. Đường cong chuẩn độ:

Td: chuẩn độ dd AH bằng dd BOH



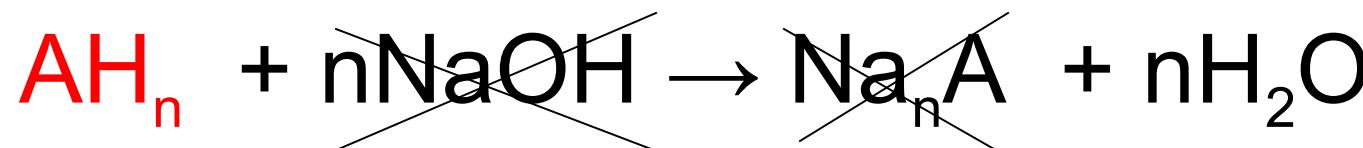
$$F = \frac{CV}{C_0 V_0} : \text{phần đã chuẩn độ}$$

Để xác định chất chỉ màu dùng trong phép chuẩn độ. Ta phải vẽ đường biểu diễn pH của dd chuẩn độ, theo thể tích dd chuẩn thêm vào dd chuẩn độ(hoặc theo F) ở các thời điểm khác nhau.

### III. Chuẩn độ dd acid – baz mạnh

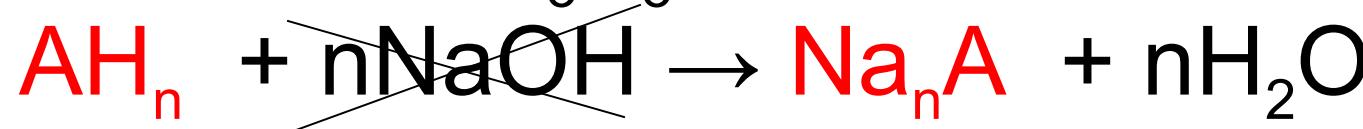
#### 1. Chuẩn độ dd acid mạnh

\* Chưa chuẩn độ:  $CV = 0 \Rightarrow F = 0$



Dd chỉ có  $\text{AH}_n$  (acid mạnh)  $\Rightarrow \text{pH}_o = -\lg C_o$

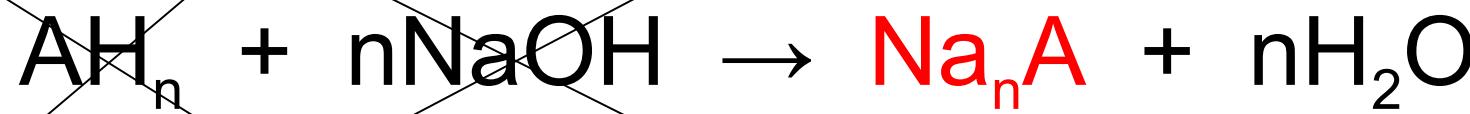
\*  $0 < CV < C_o V_o \Rightarrow 0 < F < 1 \Rightarrow$  Trước đtd



Dd

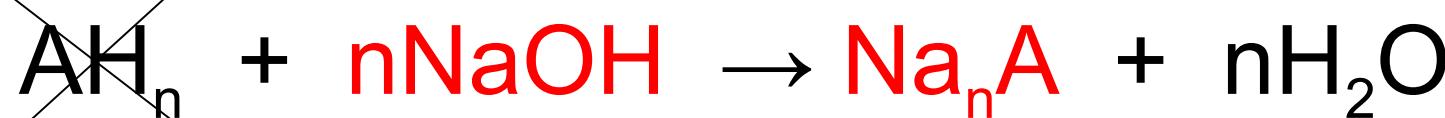
$$\left. \begin{array}{l} \text{AH}_n: C_1 = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ \text{Na}_n\text{A} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{pH}_1 = -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$* C_o V_o = CV \Rightarrow F = 1: Đtđ$$



Dd chỉ có  $Na_nA \Rightarrow pH = 7$

$$* C_o V_o > CV \Rightarrow F > 1: Sau đtđ$$

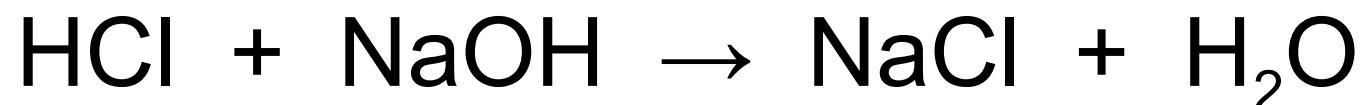


Dd gồm  $\left\{ \begin{array}{l} NaOH (còn thừa) \\ Na_nA \end{array} \right\}$  pH tính theo  
NaOH

$$C_{NaOH} = \frac{CV - C_o V_0}{V_0 + V} \Rightarrow pH_2 = 14 - [-\lg \frac{CV - C_o V_0}{V_0 + V}]$$

## Đường cong chuẩn độ

Td: chuẩn độ 100ml dd HCl 0,1N bằng dd NaOH 0,1N



$$C_o V_o \quad CV$$

$$* CV = 0 \Rightarrow F = 0 \quad pH_o = -\lg 0,1 = 1$$

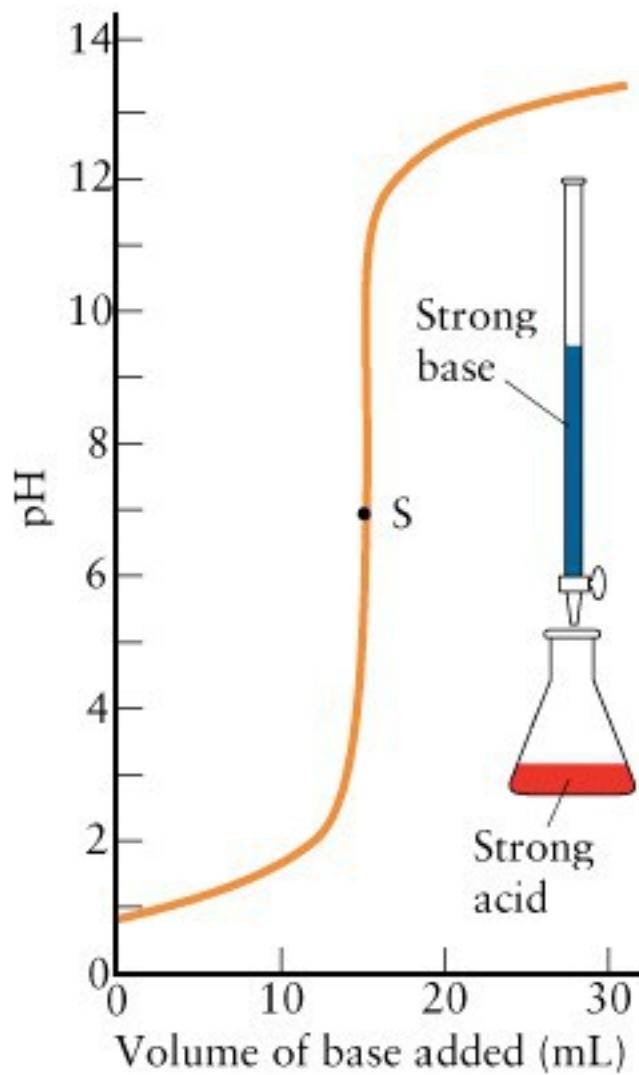
$$* C_o V_o = CV \Rightarrow F = 1 \left\{ \begin{array}{l} pH_{td} = 7 \\ V_{td} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,1} = 100\text{ml} \end{array} \right.$$

$$* V_1 = 99,9 \text{ ml} \Rightarrow F_1 = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 0,999$$

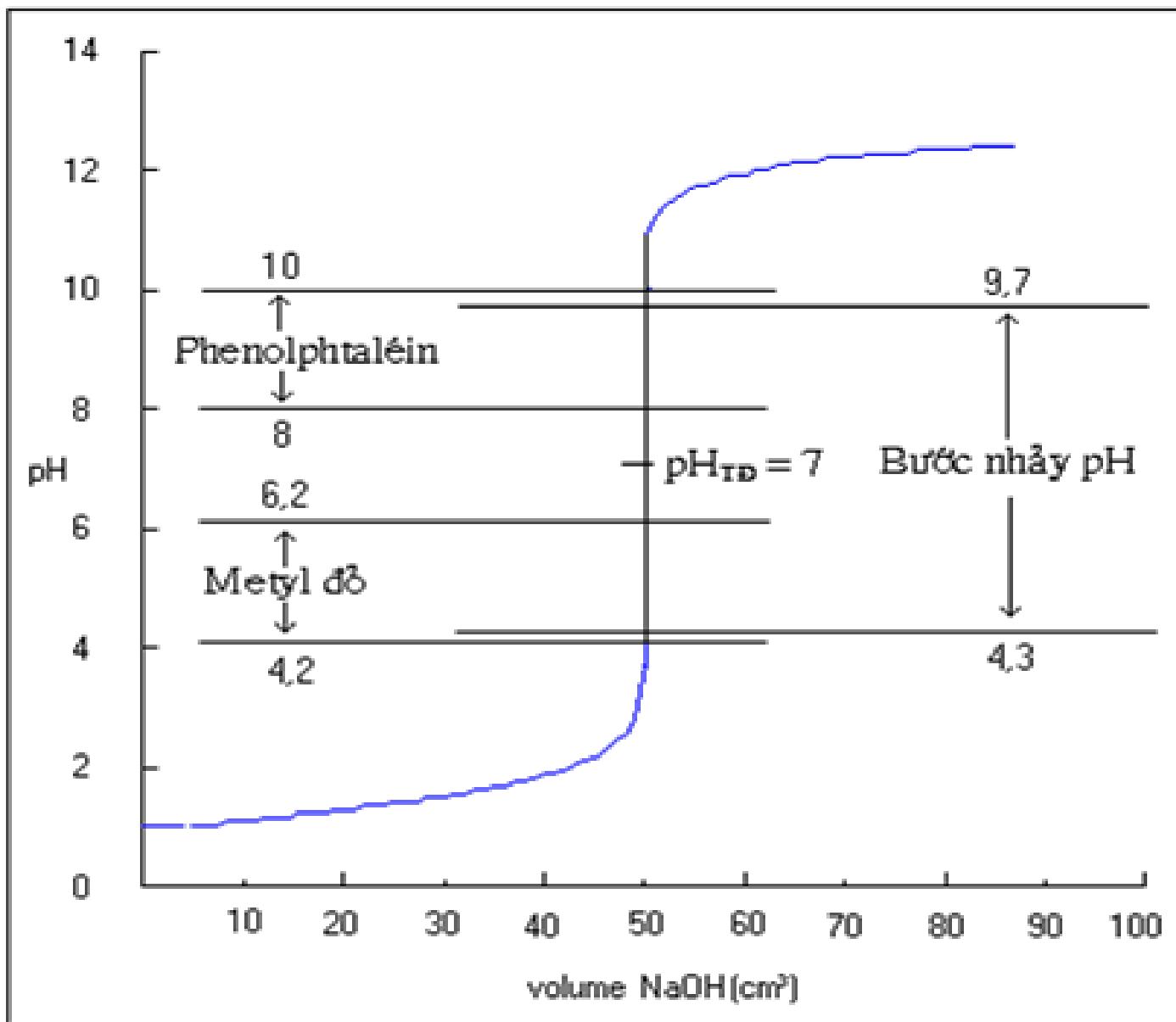
$$\Rightarrow pH_1 = -\lg \frac{100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{100 + 99,9} = 4,3$$

$$* V_2 = 100,1 \text{ ml} \Rightarrow F_2 = \frac{100,1 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 1,001$$

$$\Rightarrow pH_2 = 14 - \left[ -\lg \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1}{100 + 100,1} \right] = 9,7$$



Titration of strong acid HCl 0,1N ( $50 \text{ cm}^3$ ) with strong base NaOH 0,1N

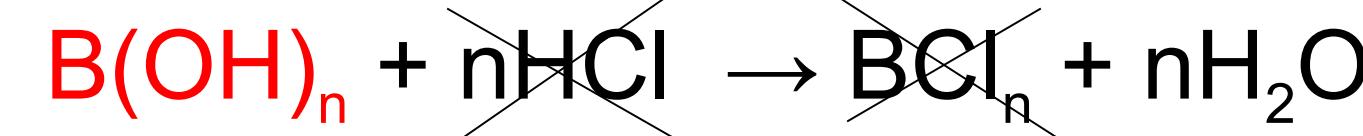


## Nhận xét:

- \* Đường cong chuẩn độ  
đối xứng qua đtđ
- \* Các chất chỉ thị có pT  
nằm trong bước nhảy  
pH đều có thể dùng  
làm chất chỉ thị
- \* Bước nhảy pH càng  
lớn khi nồng độ chất  
cần chuẩn độ càng lớn

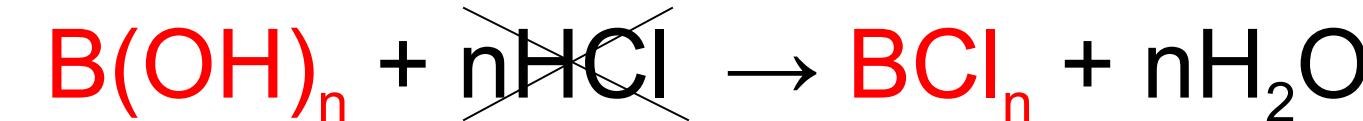
## 2. Chuẩn độ dd baz mạnh bằng acid mạnh

\*  $CV = 0 \Rightarrow F = 0 \Rightarrow$  Dd chỉ có  $B(OH)_n$



$$\Rightarrow pH_o = 14 - (-\lg C_o)$$

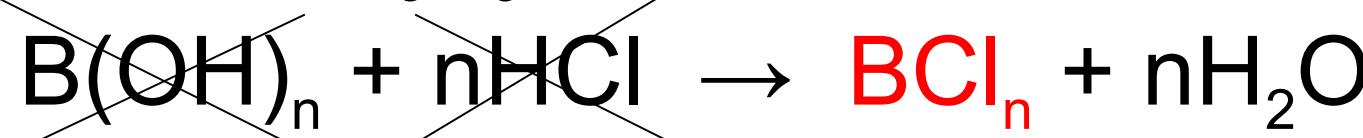
\*  $CV < C_o V_o \Rightarrow F < 1$  (trước đtd)



Dd gồm  $\begin{cases} B(OH)_n \\ BCl_n \end{cases} \Rightarrow$  pH tính theo  $B(OH)_n$

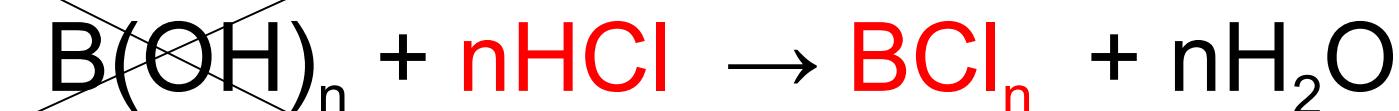
$$\Rightarrow pH_1 = 14 - \left[ -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \right]$$

\*  $CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$  (đtđ)



Dd chỉ có  $BCIn \Rightarrow pH = 7$

\*  $CV > C_o V_o \Rightarrow F > 1$  (sau đtđ)

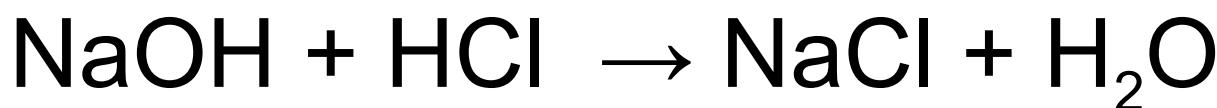


Dd gồm {  $HCl \Rightarrow C_{HCl} = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$  } { pH tính  
theo HCl }

$$\Rightarrow pH_2 = -\lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

## Đường cong chuẩn độ

Td: chuẩn độ 100ml dd NaOH 0,1N bằng dd HCl 0,1N



$$C_o V_o \quad CV$$

$$* V_o = 0\text{ml} \Rightarrow F=0 \Rightarrow \text{pH}_o = 14 - (-\lg 0,1) = 13$$

$$* CV = C_o V_o \Rightarrow F=1 \left\{ \begin{array}{l} \text{pH}_{td} = 7 \\ V_{td} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,1} = 100\text{ml} \end{array} \right.$$

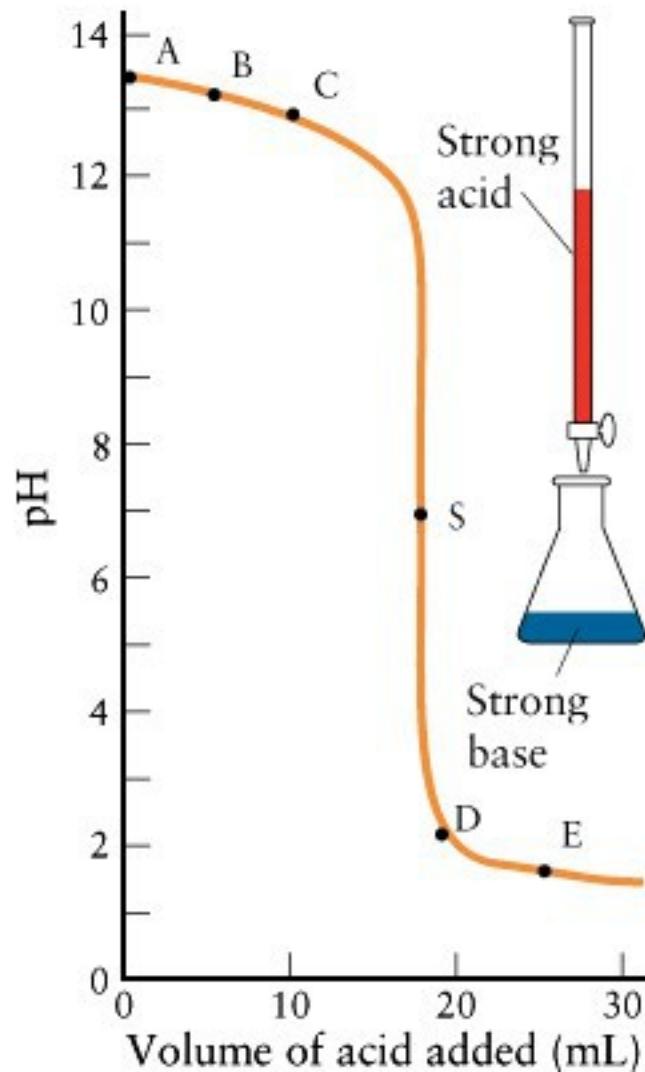
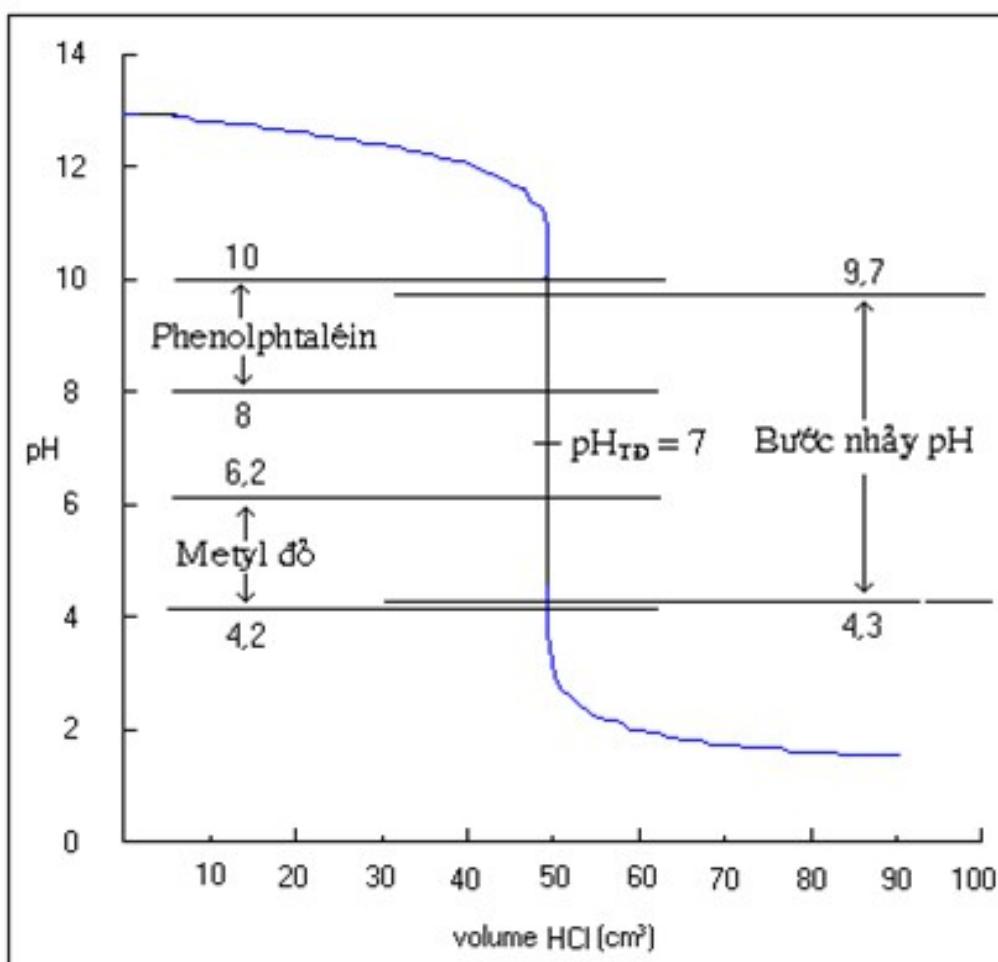
$$* V=99,9\text{ml} \Rightarrow F= 0,999$$

$$\Rightarrow pH_1 = 14 - [-\lg \frac{100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{100 + 99,9}] = 9,7$$

$$* V = 100,1 \text{ ml} \Rightarrow F = 1,001$$

$$\Rightarrow pH_2 = -\lg \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100,0,1}{100 + 100,1} = 4,3$$

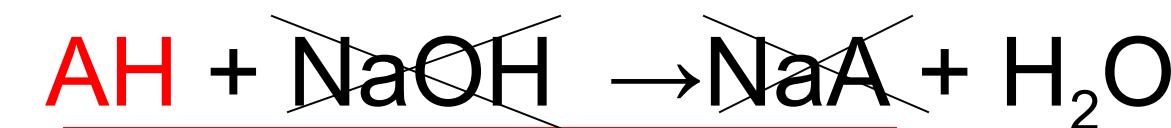
Titration of strong base ( $50 \text{ cm}^3$ ) NaOH 0,1N with strong acid HCl 0,1N



## IV. Chuẩn độ dd acid- baz yếu

### 1. Ch.độ dd acid (y) a. Dd acid (y) đơn chúc:

$$* CV = 0 \Rightarrow F = 0 \text{ Dd(AH)}$$



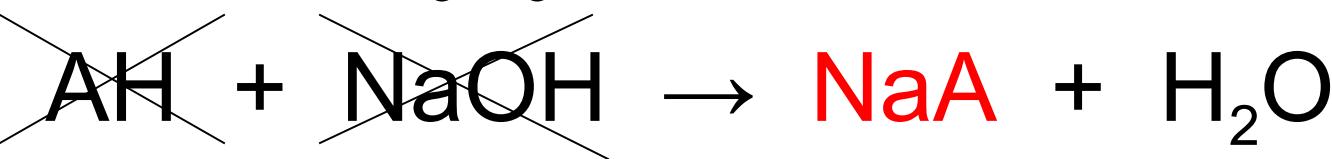
$$\boxed{\text{pH}_o = \frac{1}{2}(pK_a + \lg C_o)}$$

$$* CV < C_o V_o \Rightarrow F < 1 \quad \cancel{\text{AH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Dd} \left\{ \begin{array}{l} \text{AH: } C_a = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} \\ \text{NaA: } C_m = \frac{CV}{V_o + V} \end{array} \right\} \text{pH}_1 = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_m}$$

$$\boxed{\text{pH}_1 = pK_a - \lg \frac{C_o V_o - CV}{CV} = pK_a - \lg \frac{1 - F}{F}}$$

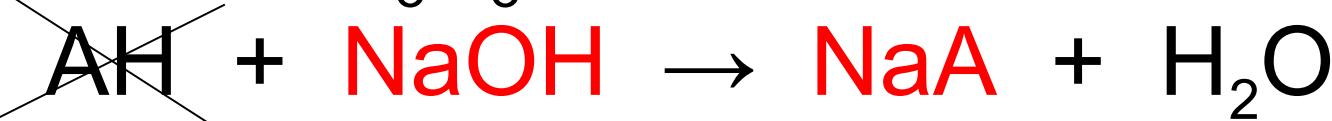
$$* CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$$



$$Dd (NaA) : C_m = \frac{C_0 V_0 = CV}{V_0 + V} : Muối bị thủy phân$$

$$pH_{td} = \frac{1}{2}(pK_n + pK_a + \lg \frac{C_0 V_0 = CV}{V_0 + V})$$

$$* CV > C_o V_o \Rightarrow F > 1$$

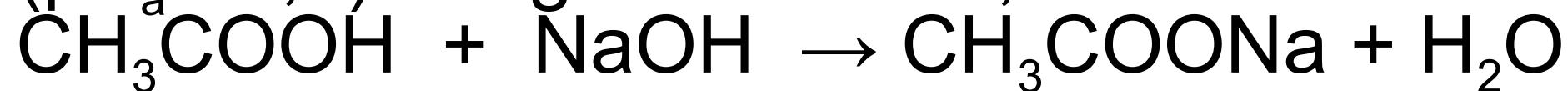


$$Dd \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ NaA \end{array} \right\} \quad pH_2 = 14 - (- \lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V})$$

## Đường cong chuẩn độ

Td : Chuẩn độ 100ml dd  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M

( $pK_a = 4,8$ ) bằng dd  $\text{NaOH}$  0,1M



$$* F = 0 \Rightarrow \text{pH}_o = \frac{1}{2}(4,8 - \lg 0,1) = 2,9$$

$$* F = 0,5 \quad pH_{0,5} = pK_a - \lg \frac{1-0,5}{0,5} = pK_a = 4,8$$

$$* F=1 \left\{ \begin{array}{l} V_{td} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,1} = 100\text{ml} \\ pH_{td} = \frac{1}{2} \left( 14 + 4,8 + \lg \frac{100 \cdot 0,1}{100 + 100} \right) = 8,75 \end{array} \right.$$

$$* V = 99,9 \text{ml} \Rightarrow F = 0,999$$

$$pH_1 = 4,8 - \left( -\lg \frac{1-0,999}{0,999} \right) = 7,8$$

$$* V = 100,1 \text{ml} \Rightarrow F = 1,001$$

$$pH_2 = 14 - \left( -\lg \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1}{100 + 100,1} \right) = 9,7$$

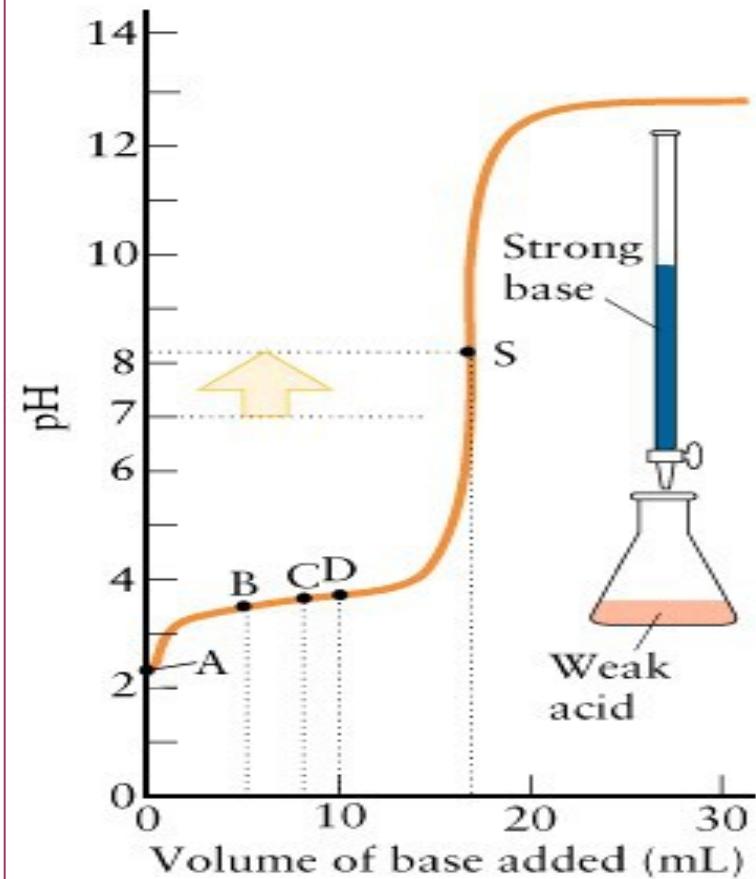
V(ml)	F	pH	Ghi chú
0	0	2,9	Chưa chuẩn độ
50	0,5	4,8	
99,9	0,999	7,8	Lân cân trước
100	1	8,75	Điểm tương đương
100,1	1,001	9,7	Lân cân sau

p.p

Bước nhảy pH

# Nhân xét

- Điểm tương đương nằm trong môi trường kiềm ( $\text{pH} > 8$ )
- Bước nhảy của đường chuẩn độ ngắn hơn nhiều so với khi chuẩn độ axit(m) bằng baz(m)
- Nồng độ các chất càng lớn thì bước nhảy càng dài
- Chất chỉ thị thích hợp là PP



## b. Dd acid yếu đa chúc:

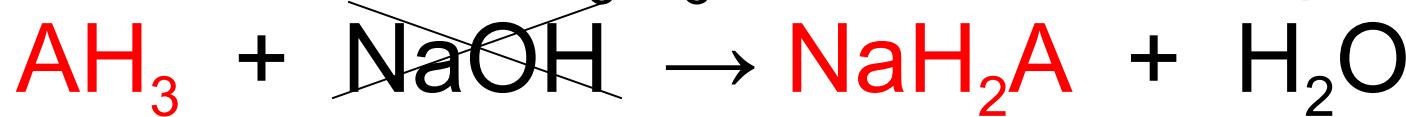
Td: xem acid yếu  $\text{AH}_3$ : Nếu:  $K_{a1}/K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$

Có thể chuẩn độ riêng từng chúc



$$* \text{CV} = 0 \Rightarrow F = 0 \Rightarrow \text{pH}_o = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} - \lg C_o)$$

$$* 0 < \text{CV} < C_o V_o \Rightarrow 0 < F < 1 \text{ (trước đtd 1)}$$

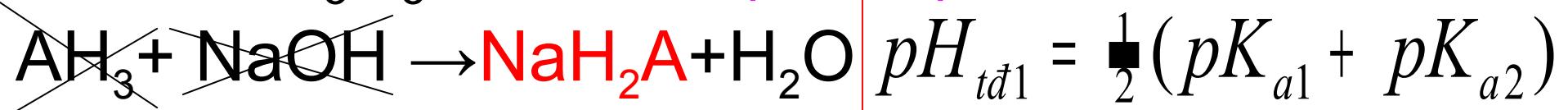


$$\left. \begin{array}{l} \text{Dd: } \text{AH}_3: C_a = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V_{CV}} \\ \text{NaH}_2\text{A: } C_m = \frac{CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$$

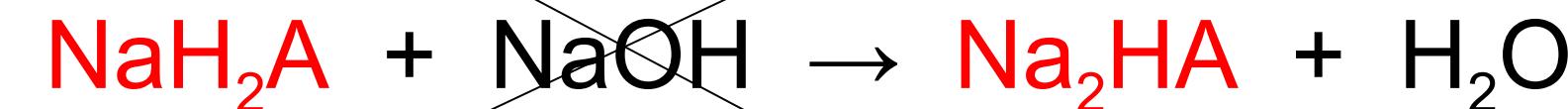
Dd độn 1

$$pH_1 = \text{pK}_{a1} - \lg \left( \frac{C_0 V_0 - CV}{CV} \right) = \text{pK}_{a1} - \lg \frac{1 - F}{F}$$

\*  $CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$  (đtd 1)



\*  $C_o V_o < CV < 2C_o V_o \Rightarrow 1 < F < 2$



Dd {

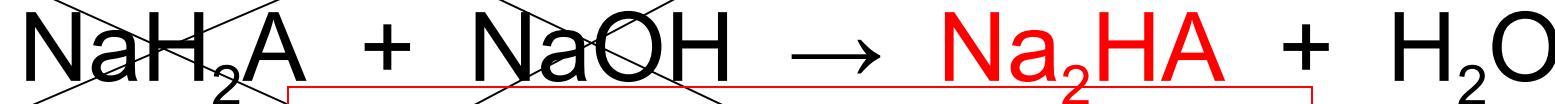
$$\text{NaH}_2\text{A}: C_a = \frac{2C_o V_o - CV}{V_o + V}$$

$$\text{Na}_2\text{HA}: C_m = \frac{CV - C_o V_o}{V_o + V}$$

} Dd độn 2

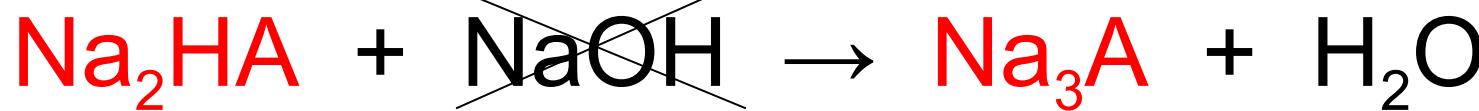
$$pH_2 = pK_{a2} - \lg \frac{2C_o V_o - CV}{CV - C_o V_o} = pK_{a2} - \lg \frac{2 - F}{F - 1}$$

\*  $CV = 2C_0V_0 \Rightarrow F = 2$  (đtd 2)



$$\boxed{\text{pH}_{\text{td}2} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})}$$

\*  $2C_0V_0 < CV < 3C_0V_0 \Rightarrow 2 < F < 3$



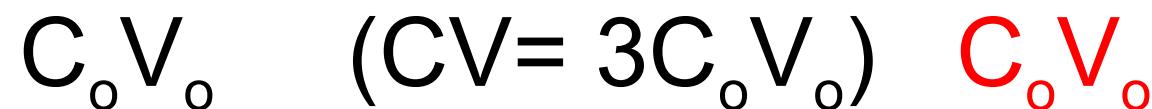
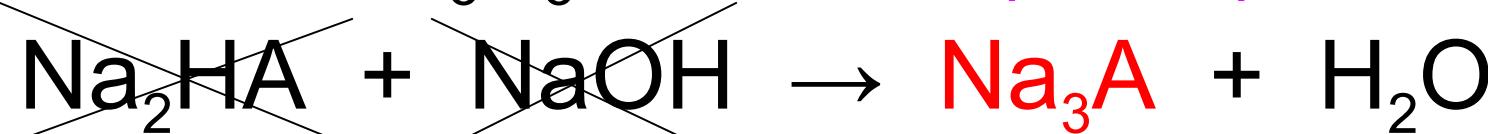
$$\text{Na}_2\text{HA}: C_a = \frac{3C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

Dd { Dd độn 3

$$\text{Na}_3\text{A}: C_m = \frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$pH_3 = pK_{a3} - \lg \frac{3C_0V_0 - CV}{CV - 2C_0V_0} = pK_{a3} - \lg \frac{3 - F}{F - 2}$$

\*  $CV = 3C_oV_o \Rightarrow F = 3$  (đtdđ 3)

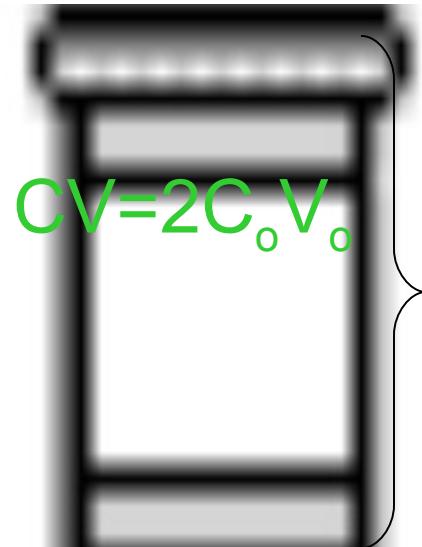


Dđ (Na<sub>3</sub>A):  $C_m = \frac{C_oV_o}{V_0 + V}$

$$pH_{td3} = \frac{1}{2}(pK_n + pK_{a3} + \lg C_m)$$

$$pH_{td3} = \frac{1}{2}[pK_n + pK_{a3} + \lg(\frac{C_oV_o}{V_0 + V})]$$

$$\} \quad CV = C_o V \quad \}$$



$$CV = 3C_o V_o$$

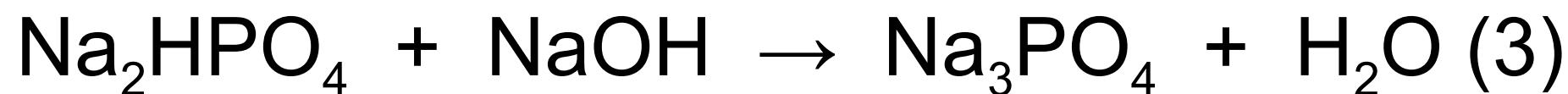
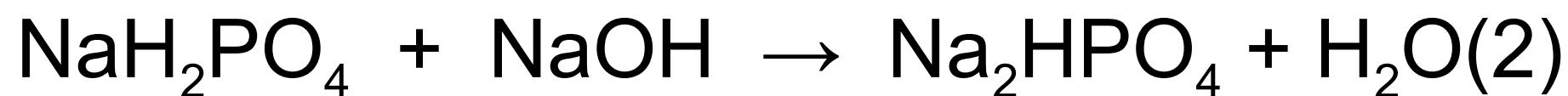
$$\left\{ AH_3(C_o V_o) \right\}$$

## Đường cong chuẩn độ:

Td: chuẩn độ 50ml dd  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1M

( $\text{pK}_{\text{a}1}=2,1$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2}=7,2$ ;  $\text{pK}_{\text{a}3}=12,3$ ) bằng dd  
 $\text{NaOH}$  0,1M

\*  $\text{K}_{\text{a}1}/\text{K}_{\text{a}2}/\text{K}_{\text{a}3} = 10^5$  { Có thể chuẩn độ từng  
chức riêng biệt



- \*  $CV = 0 \Rightarrow F = 0$  (chưa chuẩn độ)
- $Dd (H_3PO_4) \Rightarrow pH_o = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg C_o)$   
 $= \frac{1}{2}(2,1 - \lg 0,1) = 1,55$
- \*  $CV = \frac{1}{2}(C_o V_o) \Rightarrow F = 0,5$   
 $pH_{0,5} = pK_{a1} - \lg \frac{1-0,5}{0,5} = pK_{a1} = 2,1$
- \*  $CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$  (đtd 1)  
 $pH_{td1} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = 4,65$
- \*  $CV = 1,5C_o V_o \Rightarrow F = 1,5$   
 $pH_{1,5} = pK_{a2} - \lg \frac{2-1,5}{1,5-1} = pK_{a2} = 7,2$

$$* CV = 2C_o V_o \Rightarrow F = 2 \quad (\text{Dtd 2})$$

$$pH_{td2} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) = \frac{1}{2}(7,2 + 12,3) = 9,75$$

$$* CV = 2,5C_o V_o \Rightarrow F = 2,5$$

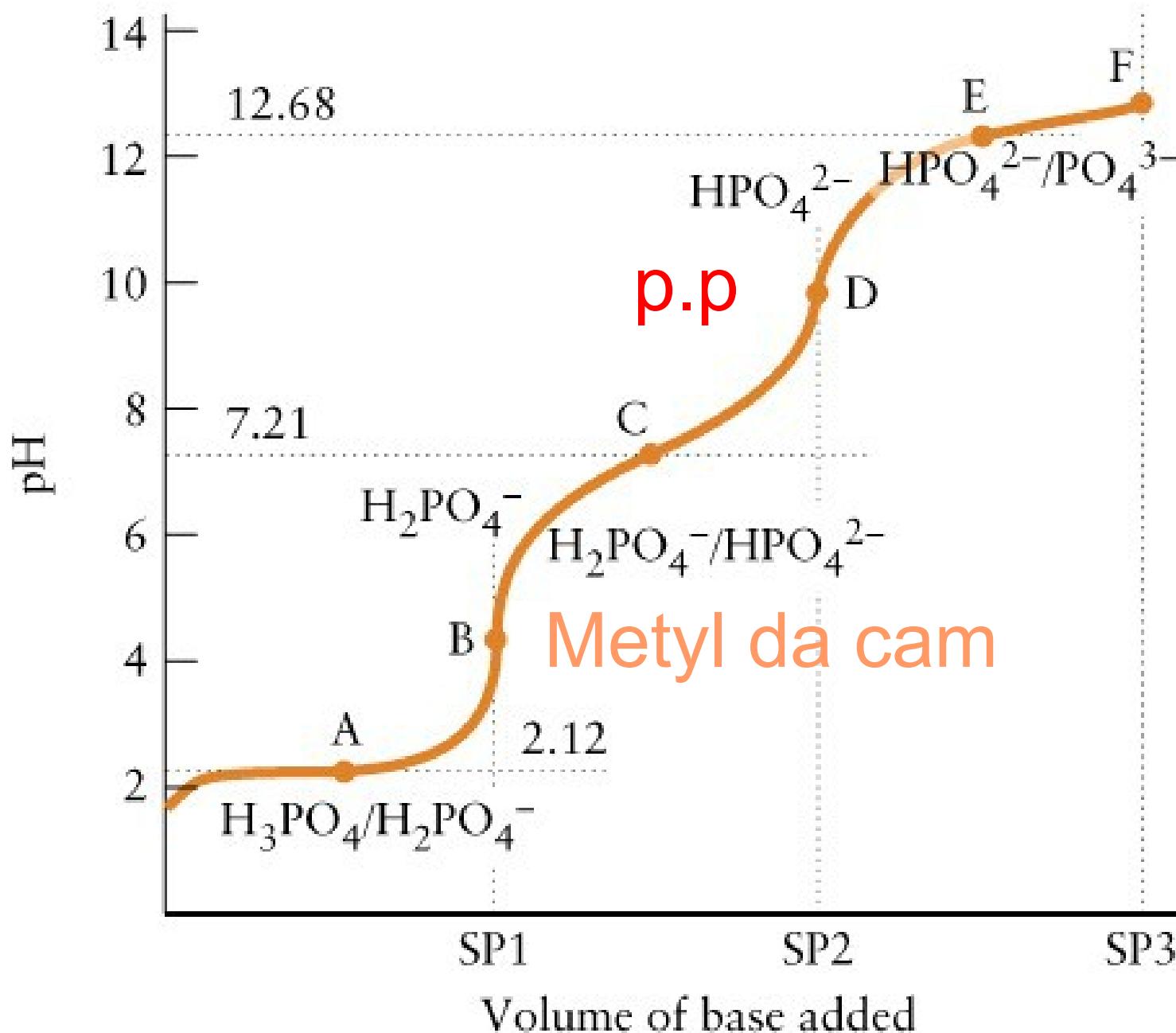
$$pH_{2,5} = pK_{a3} - \lg \frac{3-2,5}{2,5-2} = pK_{a3} = 12,3$$

$$* CV = 3C_o V_o \Rightarrow F = 3 \quad (\text{Dtd 3})$$

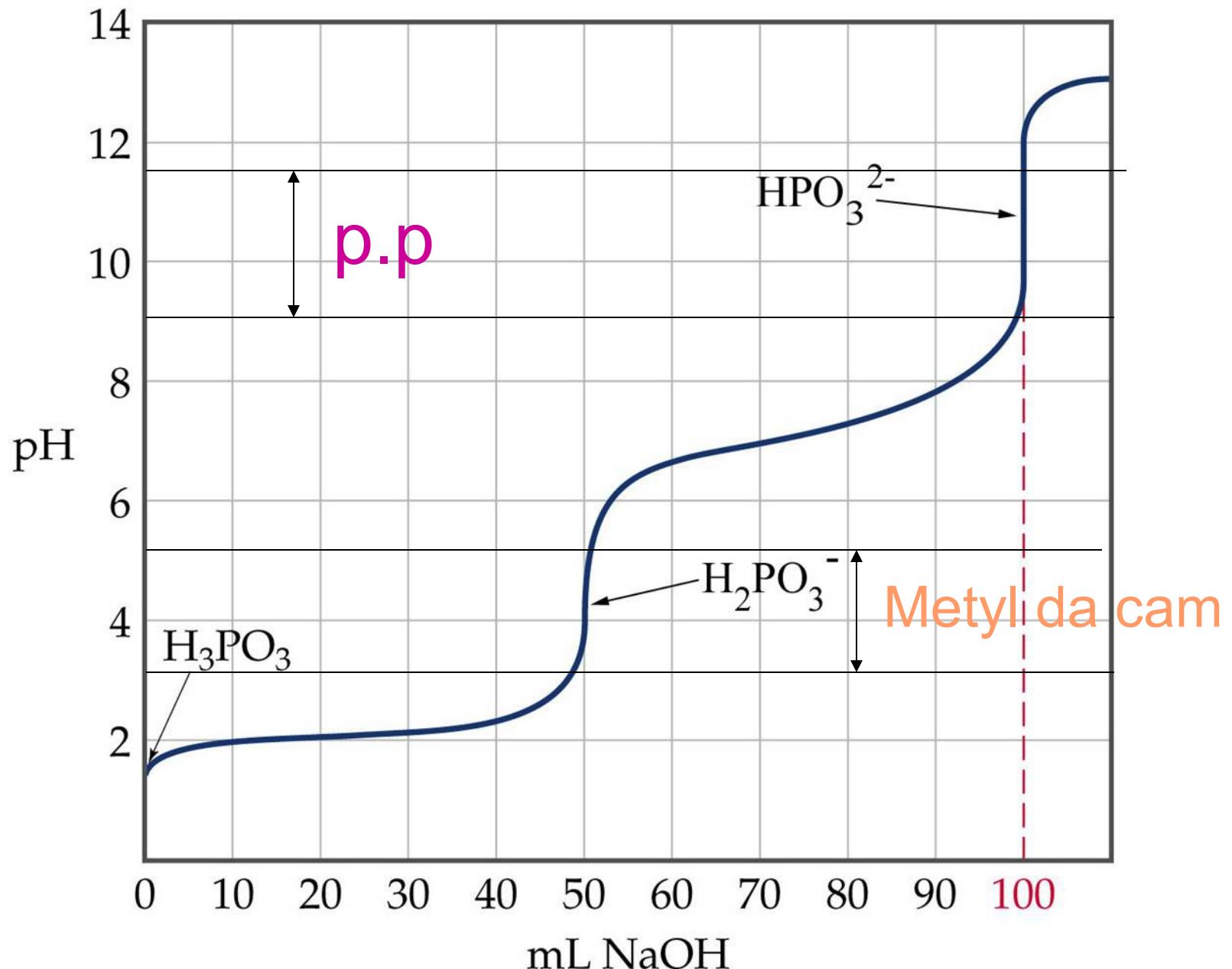
$$pH_3 = \frac{1}{2}(14 + pK_{a3} + \lg \frac{0,1 \cdot 50}{50+150})$$

$$= \frac{1}{2}[14 + 12,3 + \lg(0,1/4)] = 12,34$$

F	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	$pH_o = \frac{1}{2}(2,1 - \lg 0,1)$	1,55	Chưa chuẩn độ
0,5	$pH_{1/2} = pK_{a1} = 2,1$	2,1	
1	$pH_{tđ1} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$	3,65	Đtđ 1
1,5	$pH_{3/2} = pK_{a2}$	7,2	
2,0	$pH_{tđ2} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$	9,75	Đtđ 2
2,5	$pH_{5/2} = pK_{a3}$	12,3	
3,0	$pH_{tđ3} = \frac{1}{2}(14 + pK_{a3} + \lg 0,1/4)$	12,34	Đtđ 3

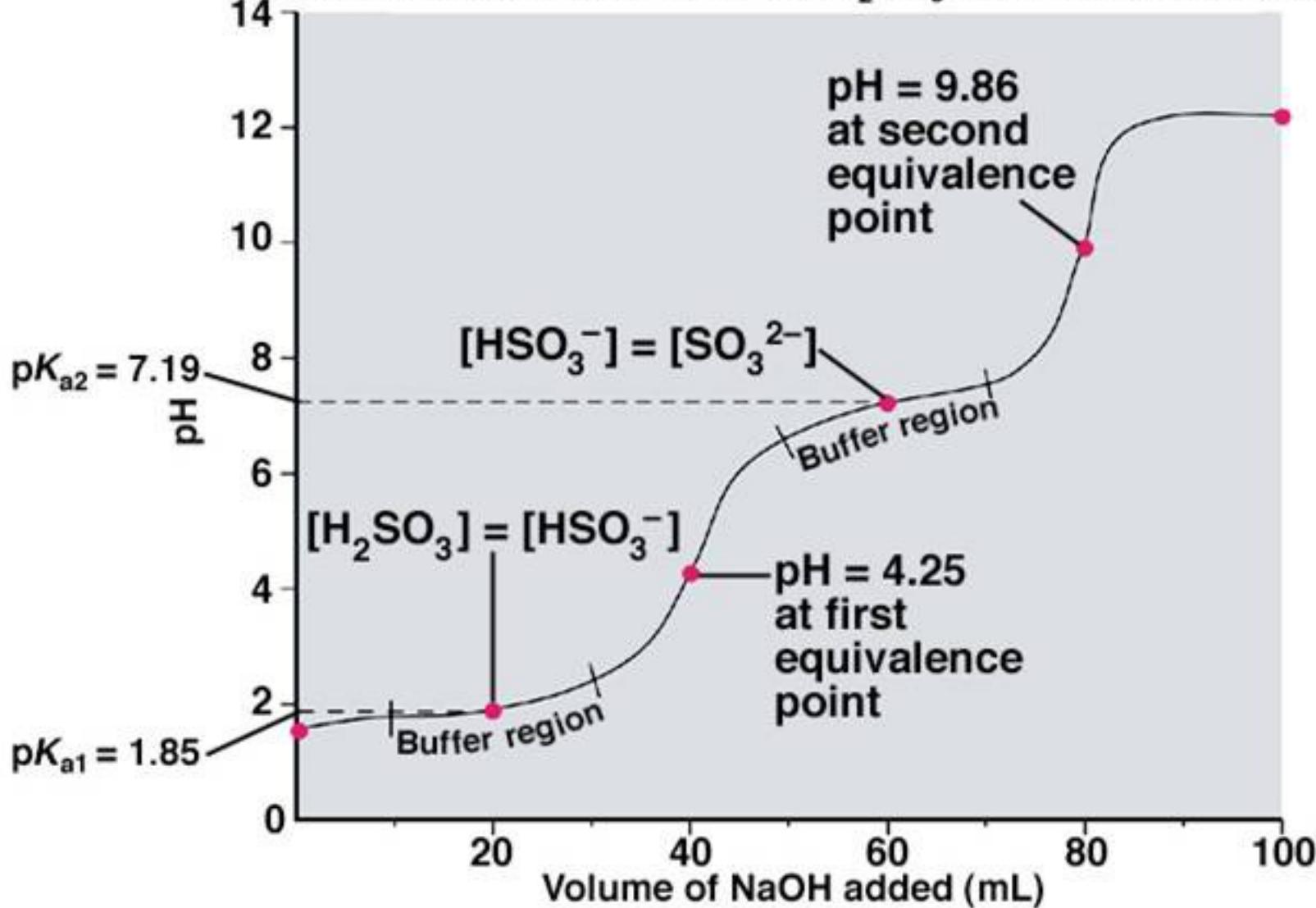


Titration of 50.0 mL of 0.10 – M phosphorous acid with 0.10 – M NaOH



# Weak Polyprotic Acid Titration Curve

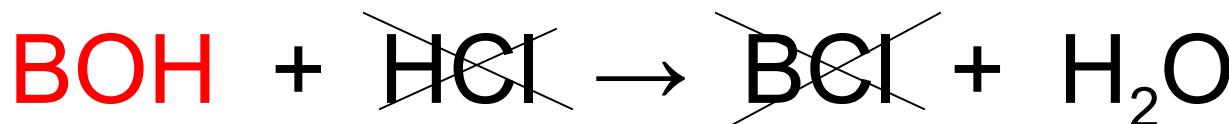
Titration of 40.00 mL of 0.1000  $M$   $H_2SO_3$  with 0.1000  $M$  NaOH



## 2. Chuẩn độ dd baz yếu

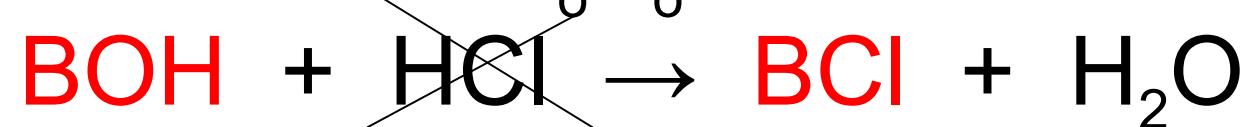
### a. dd baz yếu đơn chúc

\*  $CV = 0 \Rightarrow F = 0$  (chưa chuẩn độ)



$$Dd (\text{ BOH}) \Rightarrow \text{pH}_o = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \lg C_o)$$

\*  $0 < CV < C_o V_o \Rightarrow 0 < F < 1$



$$Dd \left\{ \begin{array}{l} \text{BOH: } C_b = \frac{C_o V_o - CV}{V_o + V} \\ \text{BCl: } C_m = \frac{CV}{V_o + V} \end{array} \right\} \text{Dd độn baz yếu}$$

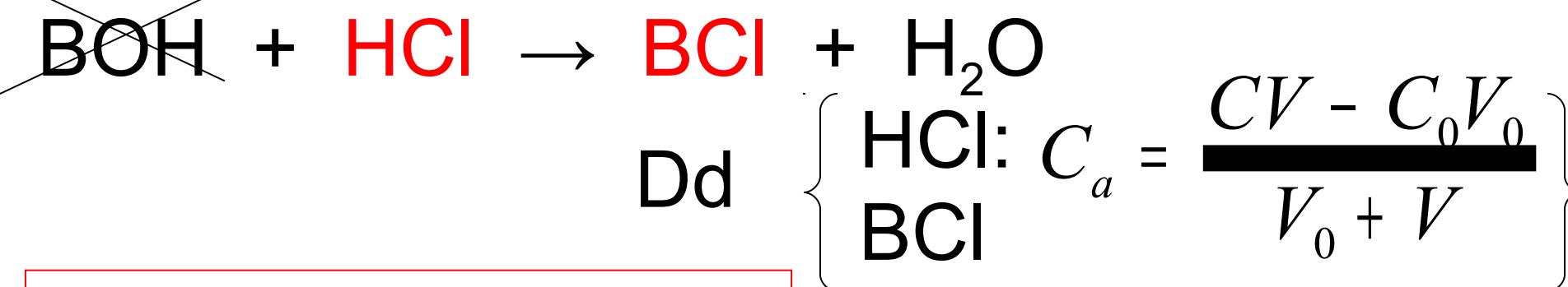
$$pH_1 = 14 - (-\lg \frac{C_o V_o - CV}{CV}) = 14 - (-\lg \frac{1 - F}{F})$$

$$* CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$$



$$pH_{td} = \frac{1}{2}(pK_n - pK_b - \lg \frac{C_0 V_0}{V_0 + V})$$

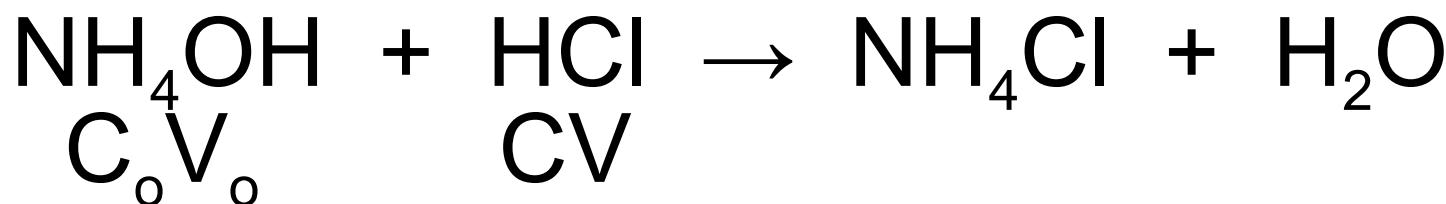
$$* CV > C_o V_o \Rightarrow F > 1$$



$$pH_2 = -\lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

# Đường cong chuẩn độ:

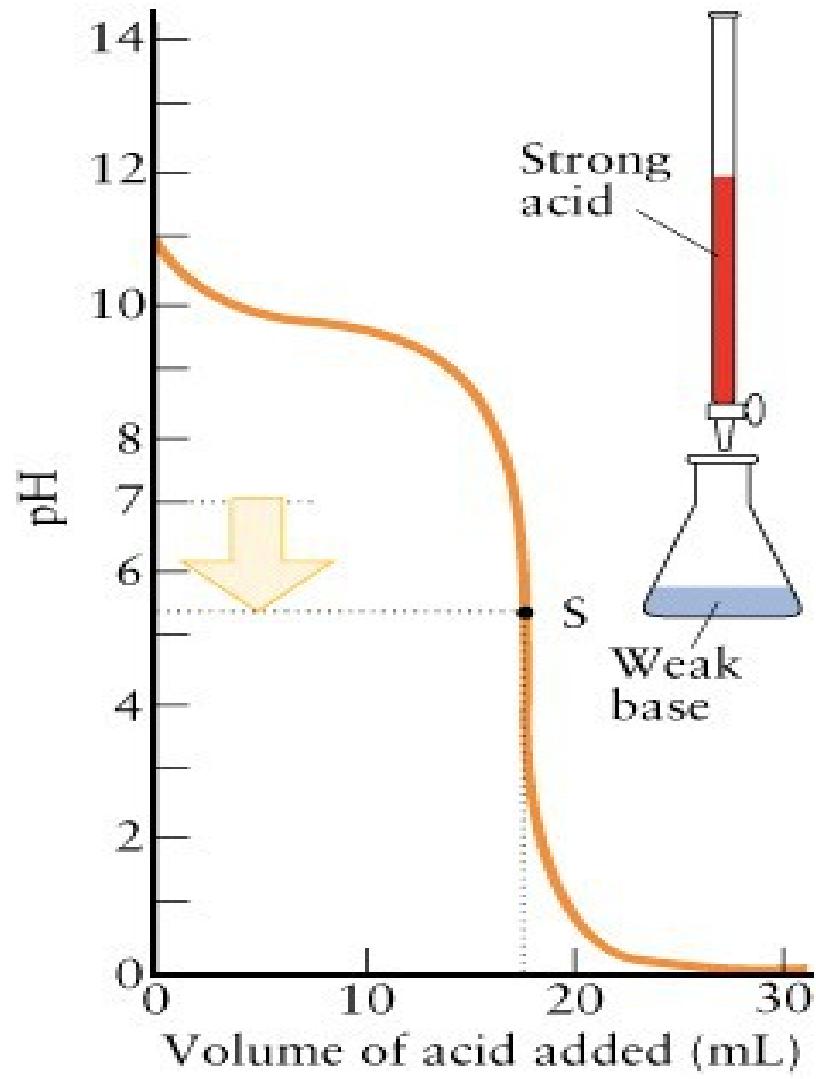
Td: Chuẩn độ 10ml dd  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M  
( $pK_b = 4,8$ ) bằng dd  $\text{HCl}$  0,1 M



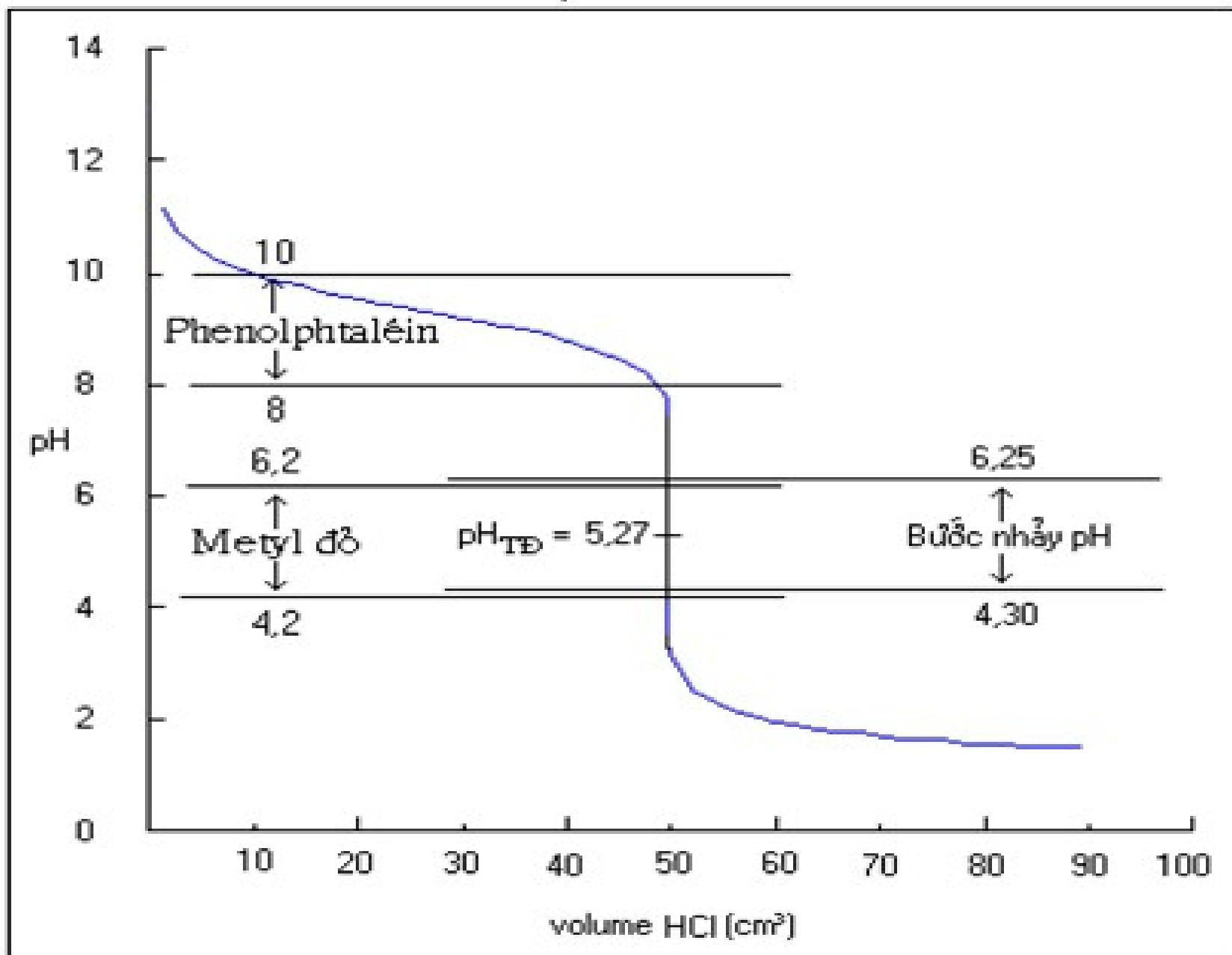
F	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0,0	$pH_o = 14 - \frac{1}{2}(4,8 - \lg 0,1)$	11,1	Chưa cđ
0,5	$pH_{0,5} = 14 - (pK_b - \lg C_a / C_m)$	9,2	
1,0	$pH_{td} = \frac{1}{2}[14 - 4,8 - \lg(0,1)/2]$	5,25	Đtd
1,5	$pH_2 = -\lg[(15 \cdot 0,1 - 10 \cdot 0,1) / (10 + 15)]$	1,6	

# Nhận xét

- Điểm tương đương tại miền axit
- Chất chỉ thị thích hợp nhất cho phép chuẩn độ này là methyl da cam, methyl đỏ



Titration of weak base ( $50 \text{ cm}^3$ )  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1N with strong acid HCl 0,1N

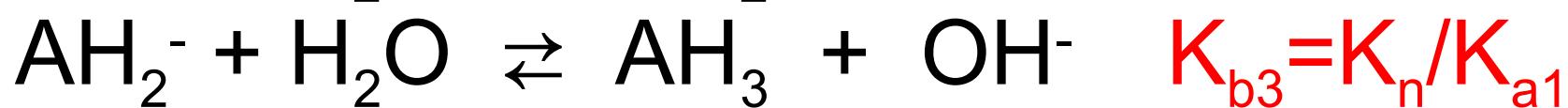
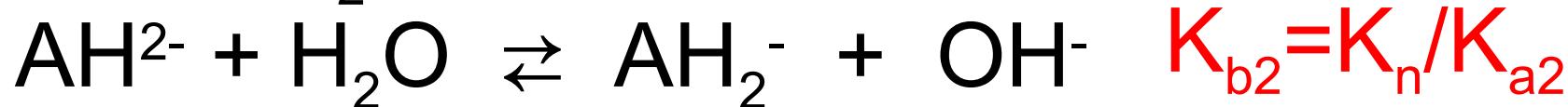
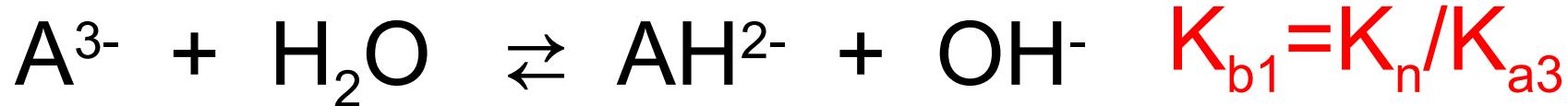


## b. Chuẩn độ dd baz yếu đa chúc:

Các baz yếu đa chúc thường là các muối trung hòa của acid yếu đa chúc

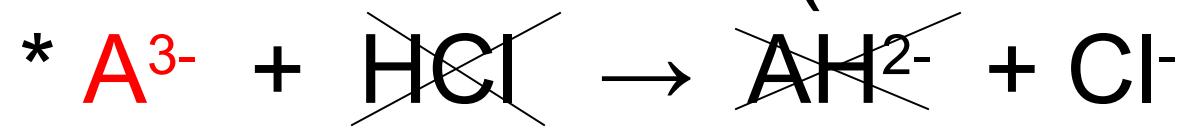
Xem baz yếu  $A^{3-}$ (là muối trung hòa của  $AH_3$ )

Khi hòa tan  $A^{3-}$  vào nước:



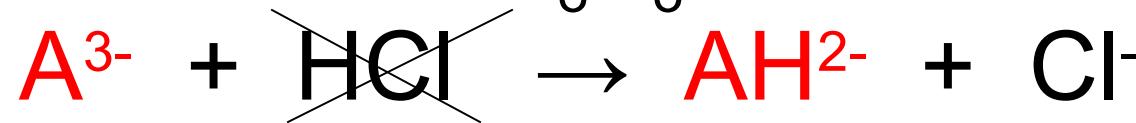
Nếu:  $K_{b1}/K_{b2}/K_{b3} \geq 10^4 \Rightarrow$  Có thể chuẩn độ từng chúc riêng biệt

\*  $CV = 0 \Rightarrow F = 0$  (chưa chuẩn độ)



Dd ( $\text{A}^{3-}$ )  $\Rightarrow \text{pH}_o = \frac{1}{2}(\text{pK}_n + \text{pK}_{a3} + \lg C_o)$

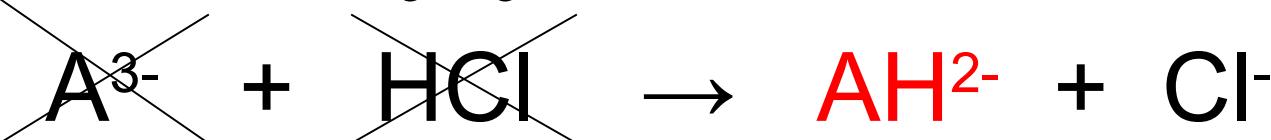
\*  $0 < CV < C_o V_o \Rightarrow 0 < F < 1$



Dd  $\left\{ \begin{array}{l} \text{AH}^{2-}: C_a = \frac{CV}{V_0 + V} \\ \text{A}^{3-}: C_m = \frac{C_o V_0 - CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dd độn 1

$$pH_1 = pK_{a3} - \lg \frac{CV}{C_o V_0 - CV} = pK_{a3} - \lg \frac{F}{1 - F}$$

\*  $CV = C_o V_o \Rightarrow F = 1$  (đtđ 1)



Dd ( $AH^{2-}$ )  $\Rightarrow pH_{td1} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$

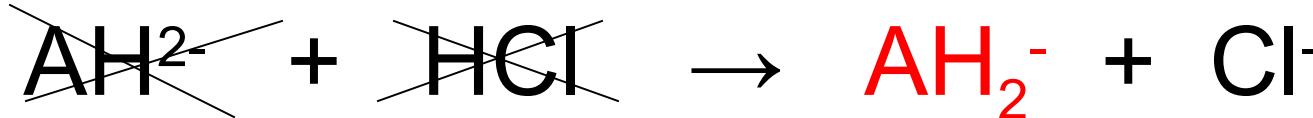
\*  $C_o V_o < CV < 2C_o V_o \Rightarrow 1 < F < 2$



Dd  $\left\{ \begin{array}{l} AH_2^-: C_a = \frac{CV - C_o V_0}{V_0 + V} \\ AH^{2-}: C_m = \frac{2C_o V_0 - CV}{V_0 + V} \end{array} \right. \right\}$  Dd độn

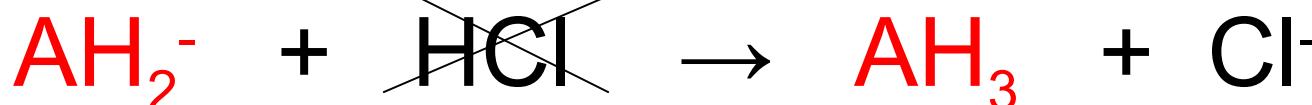
$$pH_2 = pK_{a2} - \lg \frac{CV - C_o V_0}{2C_o V_0 - CV} = pK_{a2} - \lg \frac{F - 1}{2 - F}$$

\*  $CV = 2C_oV_o \Rightarrow F = 2$  (đtdđ 2)



Dd ( $AH_2^-$ )  $\Rightarrow pH_{td2} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

\*  $2C_oV_o < CV < 3C_oV_o \Rightarrow 2 < F < 3$



Dd

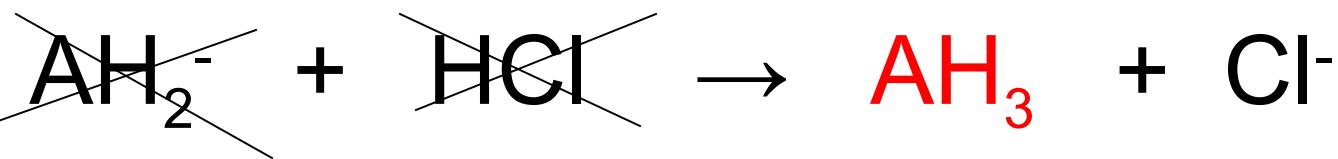
$$AH_3^+: C_a = \frac{CV - 2C_oV_o}{V_0 + V}$$
  

$$AH_2^-: C_m = \frac{3C_oV_o - CV}{V_0 + V}$$

Dd độn

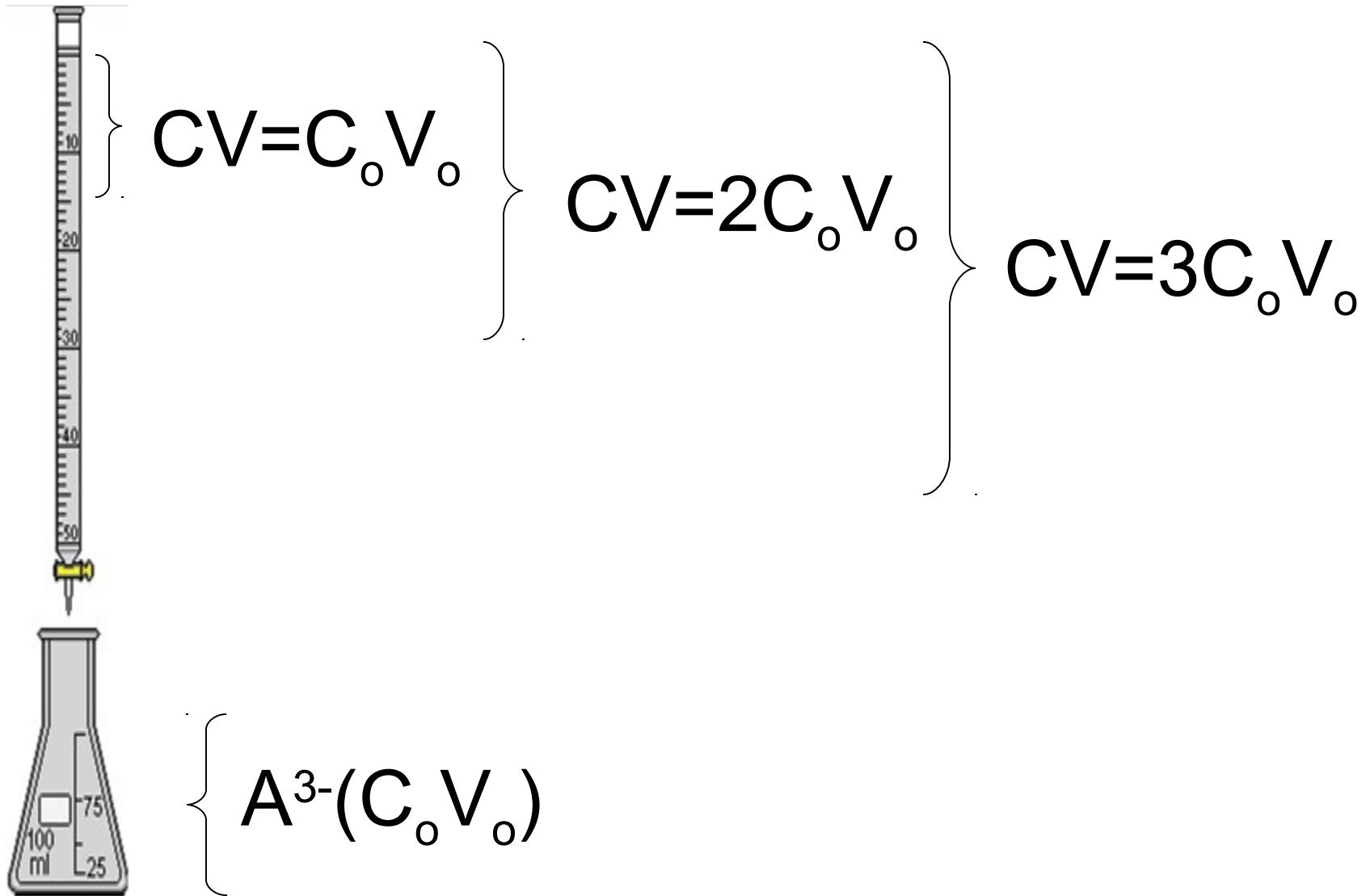
$$pH_3 = pK_{a1} - \lg \frac{CV - 2C_oV_o}{3C_oV_o - CV} = pK_{a1} - \lg \frac{F - 2}{3 - F}$$

$$* CV = 3C_o V_o \Rightarrow F = 3 \text{ (dtd 3)}$$



Dd ( $\text{AH}_3$ )

$$pH_{td3} = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg \frac{C_0 V_0}{V_0 + V})$$



# Đường cong chuẩn độ

Chuẩn độ 10ml  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,1M bằng HCl

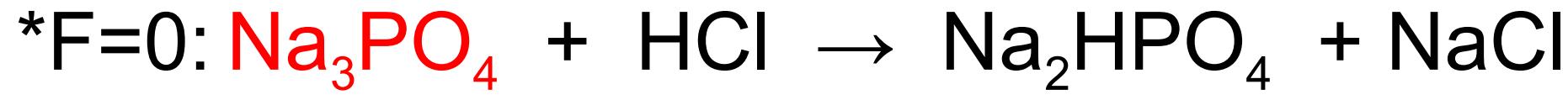
0,1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_{a1} = 10^{-21,1}$ ;  $K_{a2} = 10^{-7,2}$ ;  $K_{a3} = 10^{-12,3}$ )

=>  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  có:  $K_{b1} = 10^{-14}/10^{-12,3} = 10^{-1,7}$

$K_{b2} = 10^{-14}/10^{-7,2} = 10^{-6,8}$ ;  $K_{b3} = 10^{-14}/10^{-2,1} = 10^{-11,9}$

=>  $K_{b1}/K_{b2}/K_{b3} = 10^{-1,7}/10^{-6,8}/10^{-11,9} = 10^5$

=> Có thể chuẩn độ riêng từng chức



$$\Rightarrow \text{pH}_o = \frac{1}{2}(14 + 12,3 + \lg 0,1) = 12,34$$

$$* F = 0,5 \quad pH_{0,5} = pK_{a3} - \lg \frac{F}{1-F}$$

$$pH_{0,5} = pK_{a3} - \lg \frac{0,5}{1-0,5} = pK_{a3} = 12,3$$

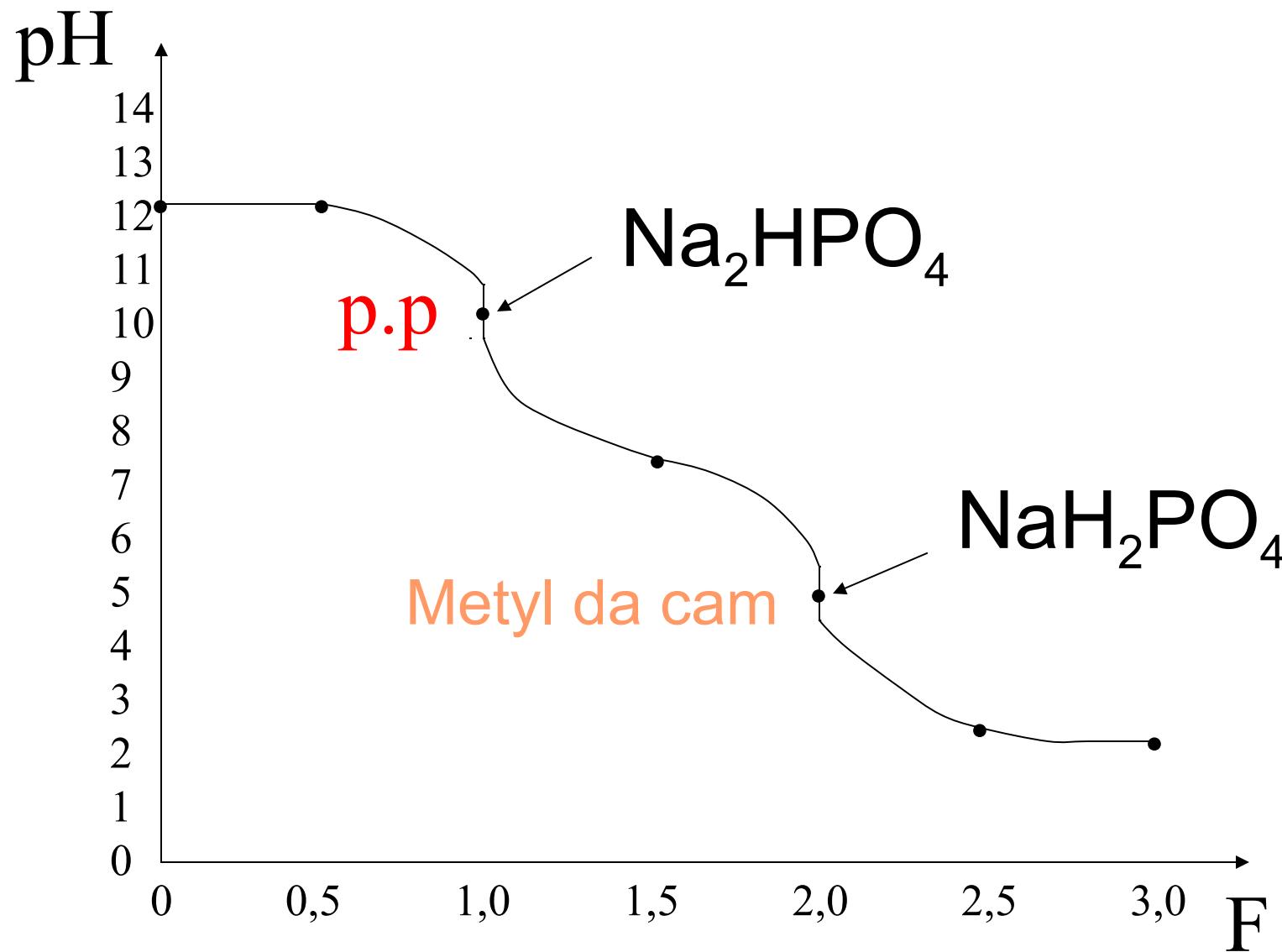
$$* F = 1 \Rightarrow \text{pH}_{td1} = \frac{1}{2}(7,2 + 12,3) = 9,75$$



$$pH_{1,5} = pK_{a2} - \lg \frac{F-1}{2-F}$$

$$= pK_{a2} - \lg \frac{1,5-1}{2-1,5} = pK_{a2} = 7,2$$

- \* F = 2 => pH<sub>td2</sub> = ½(2,1+7,2) = 4,65
  - \* F = 2,5: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + HCl → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + NaCl
- $$pH_{2,5} = pK_{a1} - \lg \frac{F - 2}{3 - F}$$
- $$= pK_{a1} - \lg \frac{2,5 - 2}{3 - 2,5} = pK_{a1} = 2,1$$
- \* F = 3 => pH<sub>td3</sub> = ½[2,1 – lg(0,1/4)] = 1,85



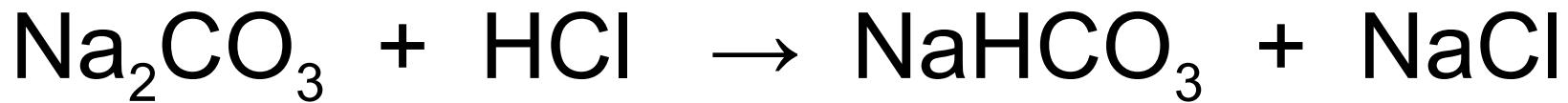
Td: chuẩn độ 10ml dd  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1M bằng dd HCl 0,1M.  $\text{H}_2\text{CO}_3 (K_{a1} = 10^{-6,35}, K_{a2} = 10^{-10,33})$

\*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  có  $K_{b1} = 10^{-14}/10^{-10,33} = 10^{-3,67}$

$$K_{b2} = 10^{-14}/10^{-6,35} = 10^{-7,65}$$

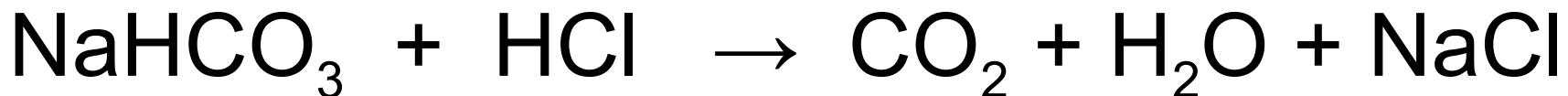
$$\Rightarrow K_{b1}/K_{b2} = 10^{-3,67}/10^{-7,65} = 10^4$$

$\Rightarrow$  Có thể chuẩn độ từng chức riêng biệt



$C_o V_o$       CV

- \*  $F = 0 \Rightarrow \text{pH}_o = \frac{1}{2}(14 + 10,33 + \lg 0,1) = 11,65$
- \*  $F = 0,5 \Rightarrow \text{pH}_{0,5} = \text{pK}_{a2} = 10,33$
- \*  $F = 1 \Rightarrow \text{pH}_{td1} = \frac{1}{2}(6,35 + 10,33) = 8,34$
- \*  $F = 1,5$



$$\Rightarrow \text{pH}_{1,5} = \text{pK}_{a1} = 6,33$$

- \*  $F = 2 \Rightarrow \text{pH}_{td2} = \text{dd bão hòa CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 4$

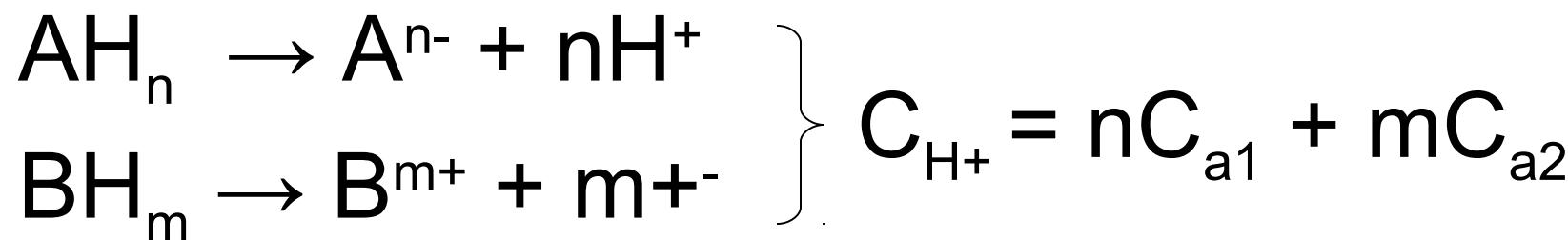
p.p      → dtđ1

Metyl da cam      → dtđ2

## V. Chuẩn độ dd hỗn hợp

### 1. Dd hỗn hợp nhiều acid

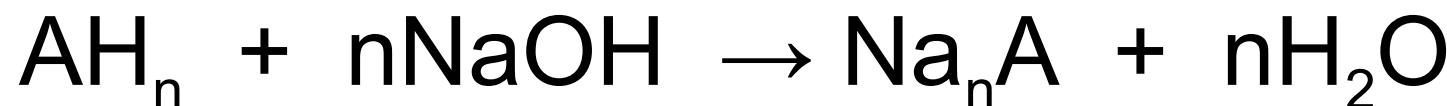
#### a. dd hỗn hợp acid mạnh



Tại đtđ các acid đều chuẩn độ hết

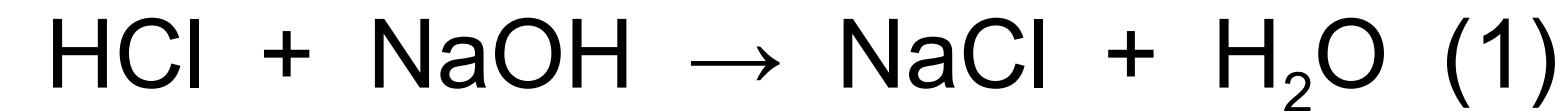
#### b. dd ( acid mạnh + acid yếu)

Acid mạnh chuẩn độ trước:

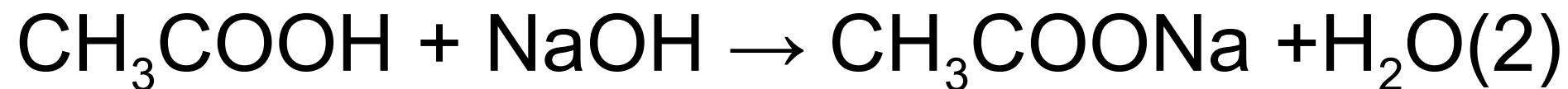


Khi hết acid mạnh, acid yếu mới chuẩn độ

Tđ: Chuẩn độ dd hỗn hợp HCl( $C_{o1}$ ) và CH<sub>3</sub>COOH( $C_{o2}$ ) bằng dd NaOH(C)



$$C_{o1}V_o \quad CV_1$$



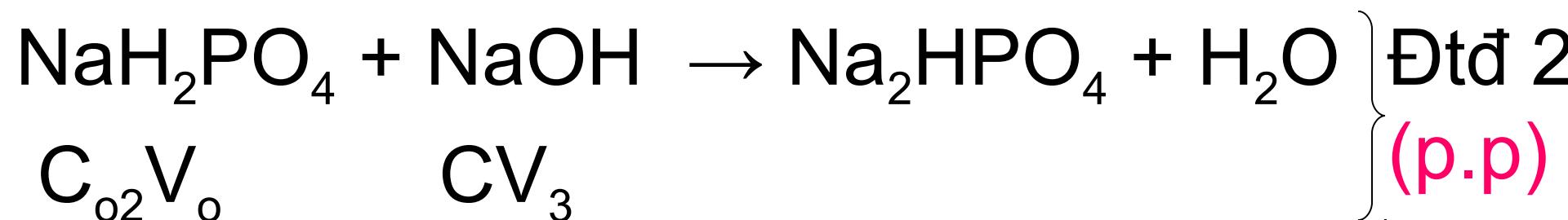
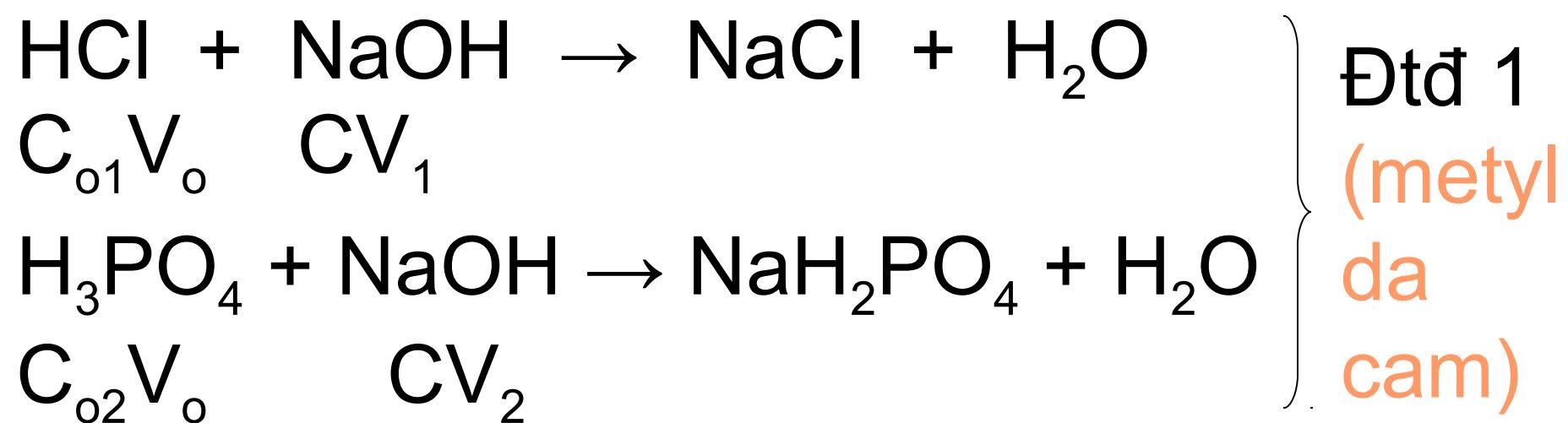
$$C_{o2}V_o \quad CV_2$$

\* Khi vừa hết HCl: (1)  $\Rightarrow C_{o1}V_o = CV_1$

Tại đtd: (2)  $\Rightarrow C_{o2}V_o = CV_2$

$$\Rightarrow C(V_1 + V_2) = CV = (C_{o1} + C_{o2})V_o$$

Chuẩn độ dd {HCl(C<sub>o1</sub>) + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(C<sub>o2</sub>)} bằng dd NaOH(C)

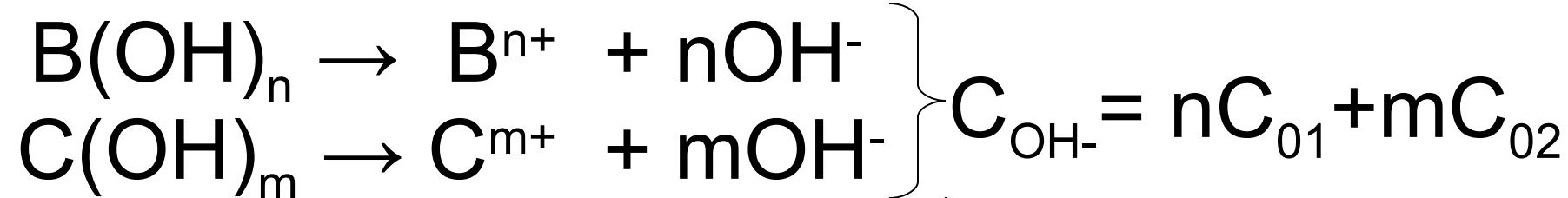


\* Metyldacam:  $CV_{\text{td1}} = C(V_1 + V_2) = (C_{o1} + C_{o2})V_o$

\* p.p:  $CV_{\text{td2}} = C(V_1 + V_2 + V_3) = (C_{o1} + 2C_{o2})V_o$

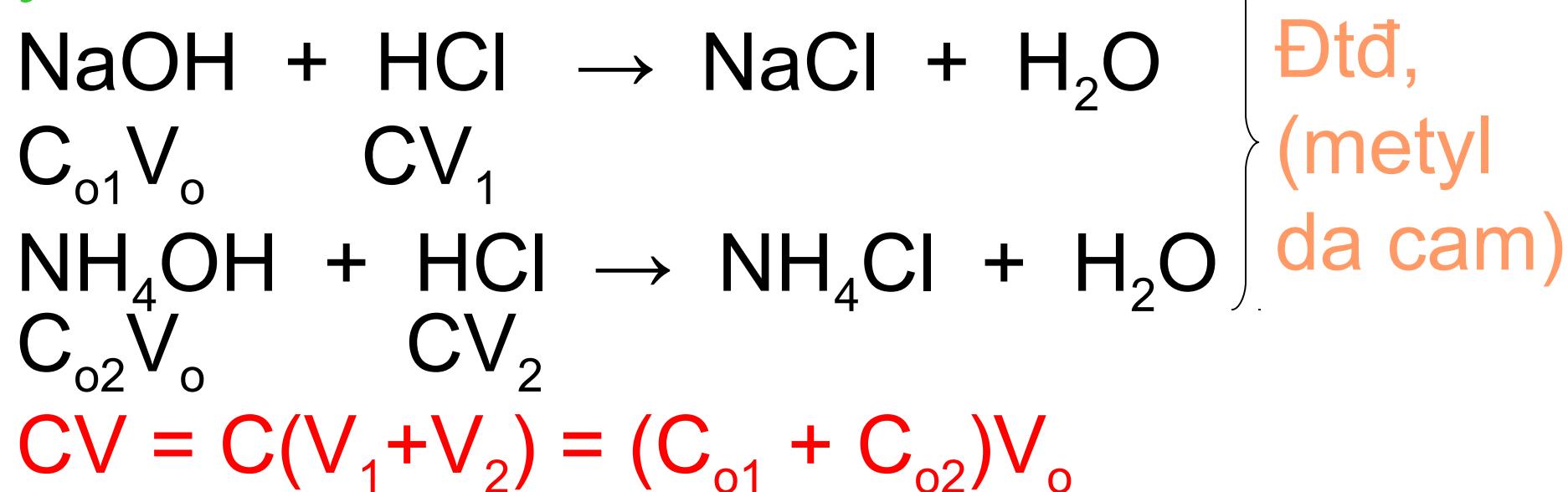
## 2) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz:

### a) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz mạnh:

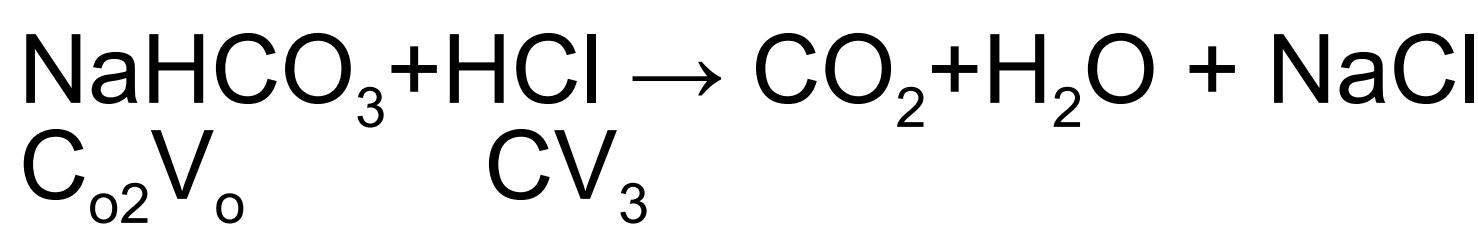
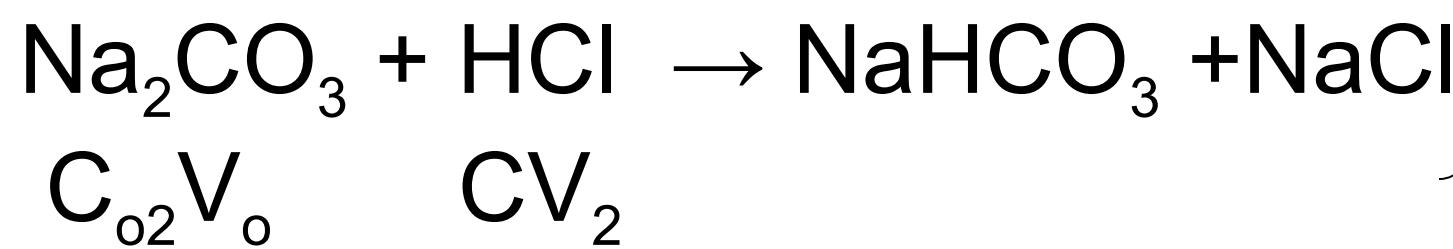
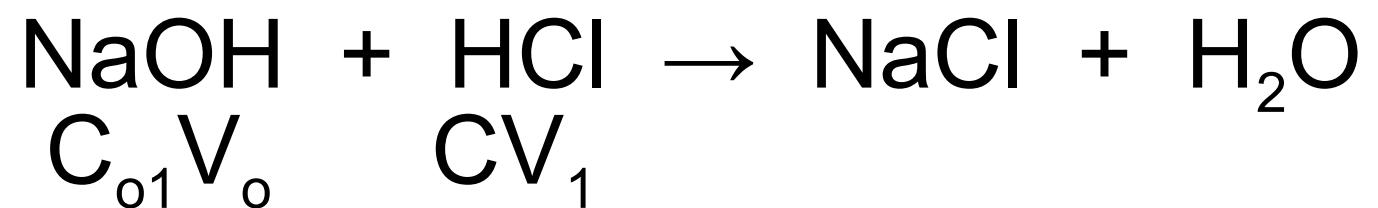


=> Tại đtđ: tất cả các baz đều chuẩn độ

### b) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz mạnh và baz yếu đơn chúc



c) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz mạnh và baz yếu đa chức



\*p.p:  $C(V_1 + V_2) = (C_{o1} + C_{o2})V_o$

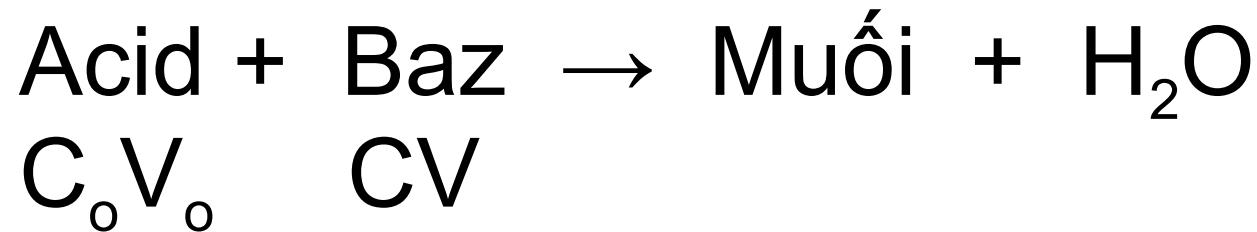
\*metyl da cam

$$C(V_1 + V_2 + V_3) = (C_{o1} + 2C_{o2})V_o$$

Đtđ 1, p.p

Đtđ 2,  
(metyl  
da cam)

## VI. Sai số chỉ thị:



Đtđ:  $CV = C_oV_o$ : xác định đtđ dùng ch.ch.thị

\* Ch.ch.thị có  $pT = pH_{td} \Rightarrow S\% = 0$

\* Ch.ch.thị có  $pT < pH_{td} \Rightarrow S\% < 0$  SS(-)

$\Rightarrow$  dùng chuẩn độ trước đtđ

\* Ch.ch.thị có  $pT > pH_{td} \Rightarrow S\% > 0$  SS(+)

$\Rightarrow$  Dùng chuẩn độ sau đtđ

## Công thức tính sai số chỉ thị:

$$S\% = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} 10^2 = (F - 1)10^2$$

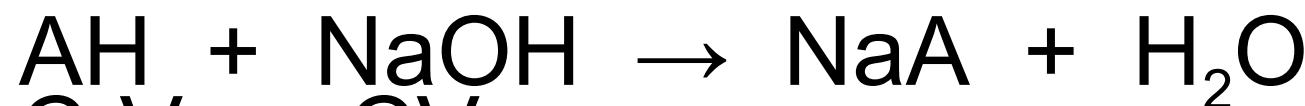
CV: lượng đã ch.độ

$C_o V_o$ : lượng ban đầu

\*  $CV < C_o V_o \Rightarrow F < 1 \Rightarrow S\% < 0$ : SS(-)

\*  $CV > C_o V_o \Rightarrow F > 1 \Rightarrow S\% > 0$ : SS(+)

# 1. Chuẩn acid mạnh bằng baz mạnh:



$$\frac{C_0 V_0}{CV} \quad S\% = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} \cdot 10^2$$

a.  $pT < pH_{td}$

$$pT = pH_c = -\lg C_{H^+} \Rightarrow C_{H^+} = 10^{-pT}$$

$$(CV - C_0 V_0) = -C_{H^+}(V_0 + V) = -10^{-pT}(V_0 + V)$$

$$CV = C_0 V_0 \Rightarrow \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} \Rightarrow \frac{C_0}{C} + 1 = \frac{V}{V_0} + 1$$

$$\frac{C_0 + C}{C} = \frac{V + V_0}{V_0} \Rightarrow \frac{C_0 + C}{C_0 C} = \frac{V + V_0}{C_0 V_0}$$

$$S\%_{H^+} = -\frac{10^{-pT}(V_0 + V)}{C_0 V_0} \cdot 10^2 = -\frac{10^{-pT} (C_0 + C)}{C_0 C} \cdot 10^2$$

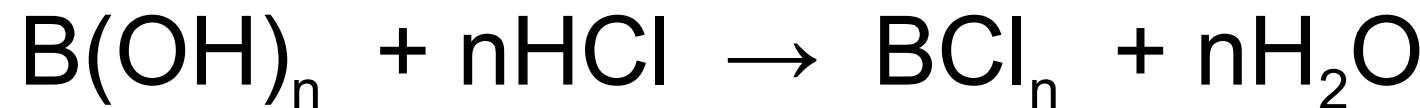
b.  $pT > pH_{td} \Rightarrow F > 1 \Rightarrow S\% > 0; SS(+)$

Dd (NaOH) thừa  $S\% = \frac{CV - CoVo}{CoVo} \cdot 10^2$

$$pOH = 14 - pH = 14 - pT \Rightarrow C_{OH^-} = 10^{pT-14}$$

$$S\%_{OH^-} = + \frac{10^{pT-14}(V_0 + V)}{C_0 V_0} 10^2 = + \frac{10^{pT-14} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

## 2.Chuẩn độ dd baz (m) bằng dd acid (m)



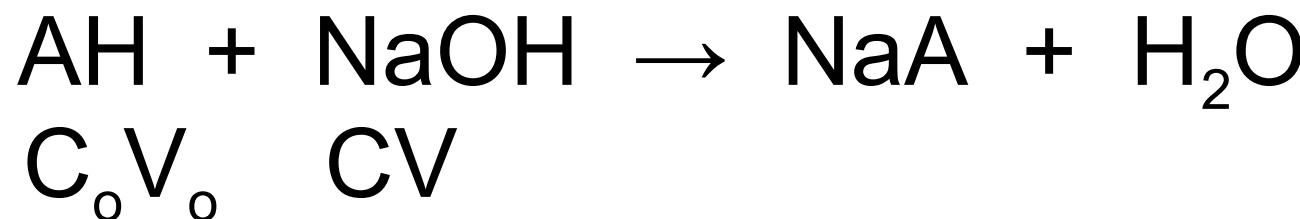
a.  $pT_c < pH_{td} = 7 \Rightarrow F < 1 \Rightarrow$  Dd( BOH thừa)

$$S\%_{OH^-} = - \frac{10^{pT-14} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

b.  $pT_c > pH_{td} = 7 \Rightarrow F > 1 \Rightarrow$  dd(HCl thừa)

$$S\%_{H^+} = + \frac{10^{-pT} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

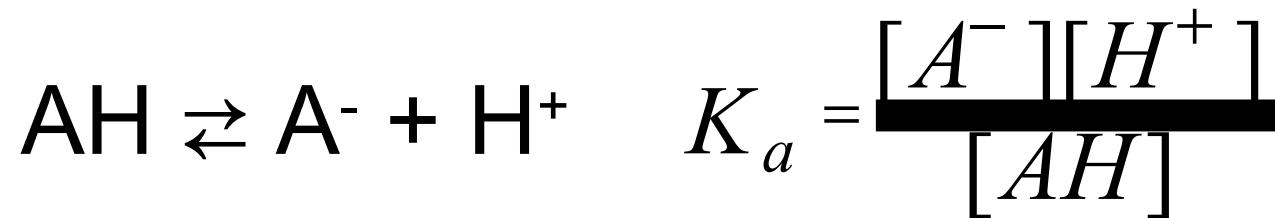
### 3. Chuẩn độ dd acid yếu đơn chúc



a.  $pT_c < pH_{td}$   $\Rightarrow F < 1 \Rightarrow$  dd(AH thừa)

$$S\% = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} 10^2 : (CV - C_o V_o) = -[\text{AH}] (V_o + V)$$

$$C_o V_o = [\text{AH}] (V_o + V) + [A^-] (V_o + V) = \{([\text{AH}] + [A^-]) (V_o + V)\}$$



$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[A^-]}{[AH]} \Rightarrow \frac{K_a}{[H^+]} + 1 = \frac{[A^-]}{[AH]} + 1$$

$$\frac{K_a + [H^+]}{[H^+]} = \frac{[A^-] + [AH]}{[AH]}$$

$$\Rightarrow \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{[AH]}{[A^-] + [AH]}$$

$$S\%_{AH} = - \frac{[AH](V_0 + V)}{([AH] + [A^-])(V + V_0)} 10^2$$

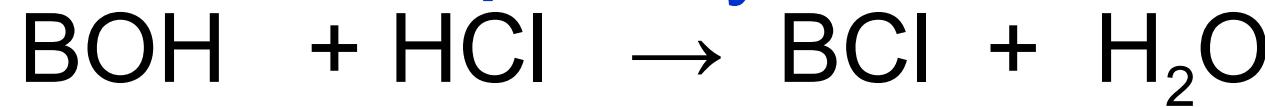
$$S\%_{AH} = - \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]} 10^2$$

$$S\%_{AH} = - \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} 10^2 = - \frac{10^{-pT}}{K_a + [H^+]} 10^2$$

b.  $pT > pH_{td} \Rightarrow F > 1$ ; Sau đtđ  $\Rightarrow$  dd thừa NaOH

$$S\%_{OH} = - \frac{10^{pT-14} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

#### 4. Chuẩn độ baz yếu đơn chức



$C_o V_o$       CV

a.  $pT > pH_{td} \Rightarrow F < 1$ ; dùng chuẩn độ trước đtđ  
 $\Rightarrow$  Dd thừa baz yếu

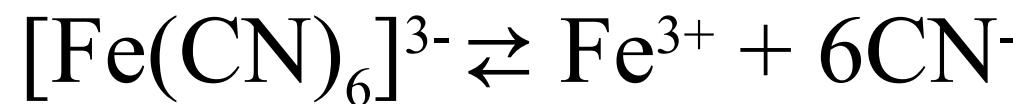
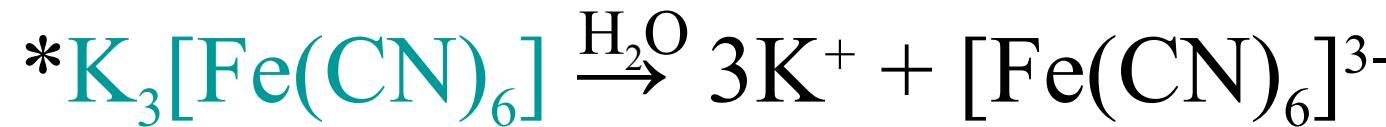
$$S\%_{OH^-} = - \frac{[OH^-]}{K_b + [OH^-]} 10^2 = - \frac{10^{pT-14}}{K_b + [OH^-]} 10^2$$

b.  $pT < pH_{td} \Rightarrow F > 1$ ; dùng chuẩn độ sau đtđ  
=> Dd thừa HCl

$$S\%_{H^+} = + \frac{10^{-pT} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

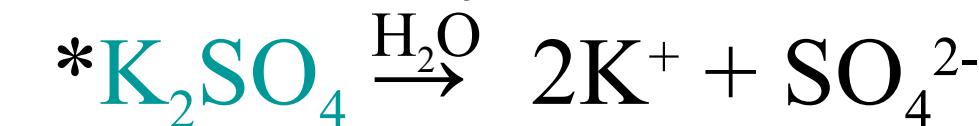
## B.CHUẨN ĐỘ PHÚC CHẤT

# I. Phức chất



Lk giữa  $\text{Fe}^{3+}$  và  $6\text{CN}^-$ : liên kết phối trí

$\Rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  : ion phức;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : phức chất



Lk giữa S và 4O là liên kết cộng hóa trị

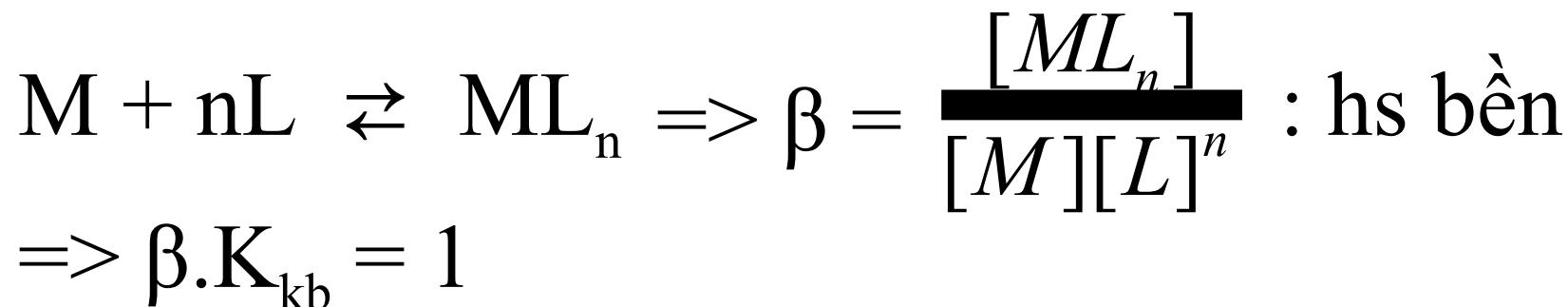
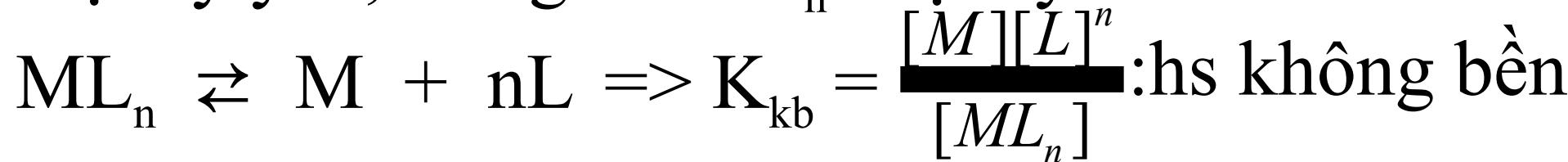
$\text{SO}_4^{2-}$ : không phải là ion phức

$\text{K}_2\text{SO}_4$ : không phải là phức chất

Xem ion phức tổng quát:

$ML_n$  {  
x+  
y- } {  
M: ion trung tâm(các ion kim loại từ CK 3 trở lên)  
L: ligand(trung hòa, ion(+)) hay ion(-)  
x+, y- : điện tích của ion phức }

$ML_n$  (không chú ý đến điện tích ion phức) là chất điện ly yếu, trong dd  $ML_n$  điện ly:



# DANH PHÁP

## Cách gọi tên phức chất

+ Gọi tên các ligand trước theo thứ tự

\*ligand gốc acid → ligand phân tử...

+ sau cùng gọi tên các ion trung tâm kèm theo số la mã viết trong dấu ngoặc chỉ hóa trị của nó(cation).

+ Nếu ion phức là anion thi thêm đuôi “at” trước khi thêm số la mã

+ Nếu ligand là gốc của axid thì thêm đuôi “O” vào tên gốc axid.

Ví dụ:  $\text{SO}_4^{2-}$ : sunfato;  $\text{NO}_3^-$  : nitrato.

+ Nếu ligand là ion halogen thì thêm “O” vào tên halogen.

Ví dụ:  $\text{F}^-$  : floro;  $\text{Cl}^-$ : cloro;  $\text{Br}^-$  : bromo;  $\text{I}^-$  : iodo

Một số ion khác gọi theo tên riêng.

Ví dụ:  $\text{NO}_2^-$ : nitro;  $\text{S}^{2-}$ : sunfo;  $\text{S}_2^{2-}$ : pesunfo

Số phối trí được gọi bằng tên chữ số Hy Lạp đặt trước tên phối tử

1 : mono    2: di            3: tri            4 : tetra        5: penta  
6: hexa      7: hepta        8: octa          9 : nona        10: deca

Ví dụ :

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  diamino bạc (I) clorua

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  : Kali hexanitro cobanat (III)

## II. Nguyên tắc chung và phân loại

### 1. Nguyên tắc chung

Dựa trên phản ứng tạo thành các phức tan hay các muối phức ít phân ly

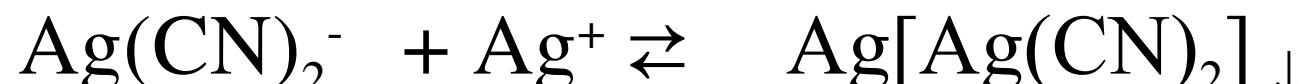


### 2. Phân loại

#### a. Phương pháp đo bạc (chuẩn độ cyanua)



Để nhận biết điểm tương đương : cho dư 1 giọt  $Ag^+$  sẽ làm dung dịch vẫn đục do xuất hiện kết tủa trắng  $Ag[Ag(CN)_2]_{\downarrow}$



## b. Phương pháp thủy ngân

Dựa trên phản ứng tạo phức giữa  $\text{Hg}^{2+}$  với ion halogenua ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) và  $\text{SCN}^-$



Để nhận biết điểm tương đương dùng chỉ thị:

- Diphenyl Carbazit ( $\text{pH} = 1,5 \div 2,6$ )
- Diphenyl Carbazon ( $\text{pH} = 2,0 \div 3,5$ )
- Tại điểm tương đương dư một giọt  $\text{Hg}^{2+}$  sẽ tạo với chỉ thị một phức màu xanh tím

## c. Phương pháp Comlpexon

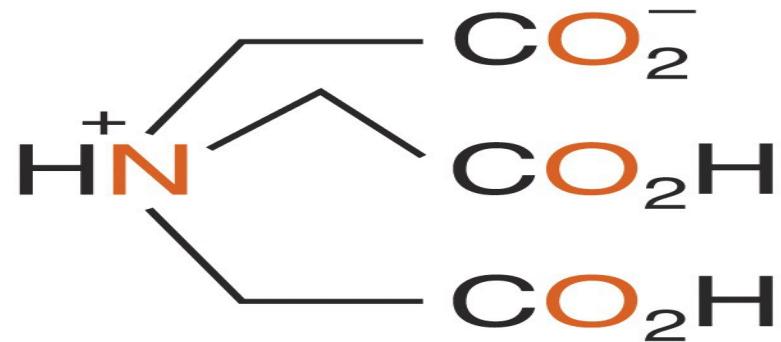
Dựa trên p.ư tạo phức giữa các ion kim loại với một nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon.

### III. Phương pháp chuẩn độ complexon

#### 1. Giới thiệu chung về các complexon

Complexon là tên gọi chung chỉ một nhóm các thuốc thử hữu cơ là dẫn xuất của acid amino polycarboxylic  
+ Complexon 1:

Acid Nitrylotriacetic (NTA) hay còn gọi là Chelaton I

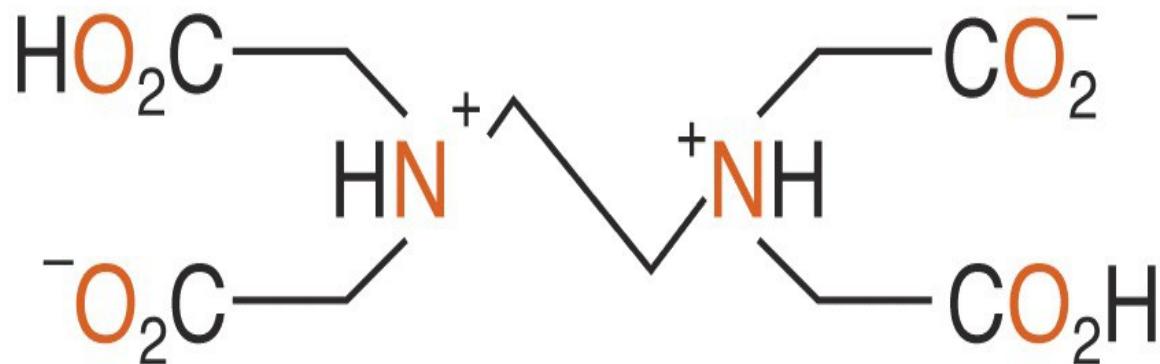


NTA

Nitrilotriacetic acid

## + Complexon II: (chelaton II) **EDTA**

- ethylenediaminetetraacetic acid  $\text{H}_4\text{Y}$

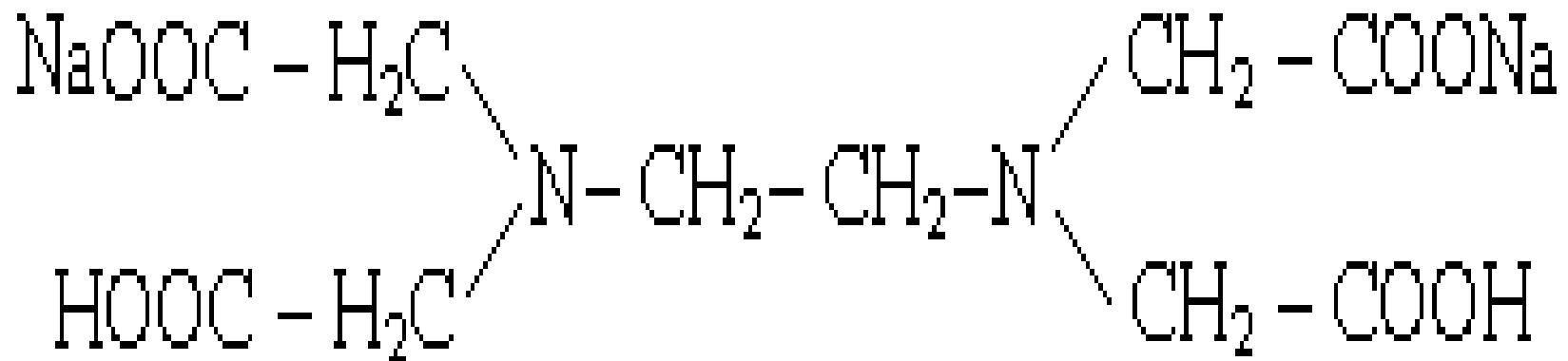


EDTA

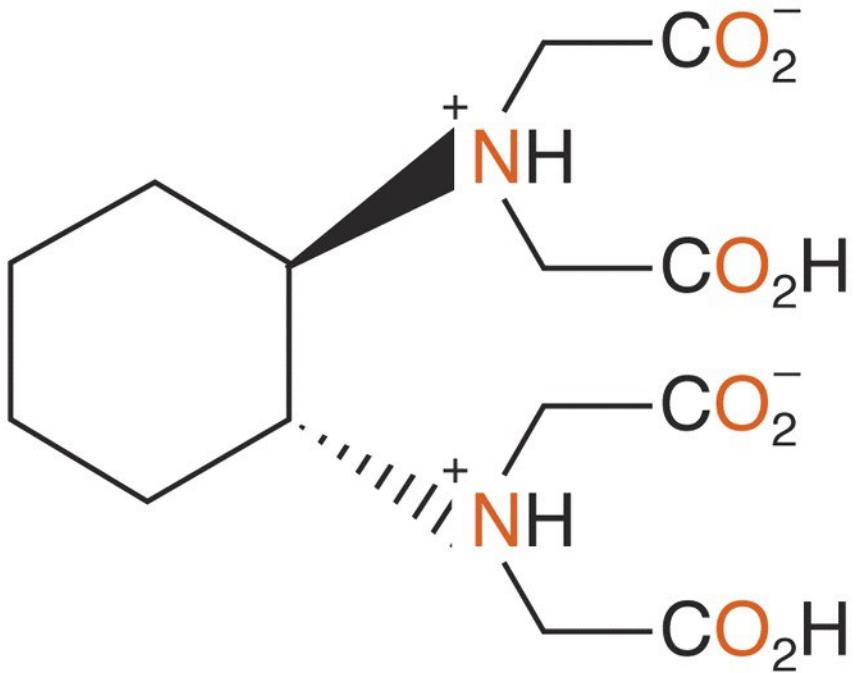
Ethylenediaminetetraacetic acid  
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)

## + Complexon III

Muối của EDTA :  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gọi là Trilon B

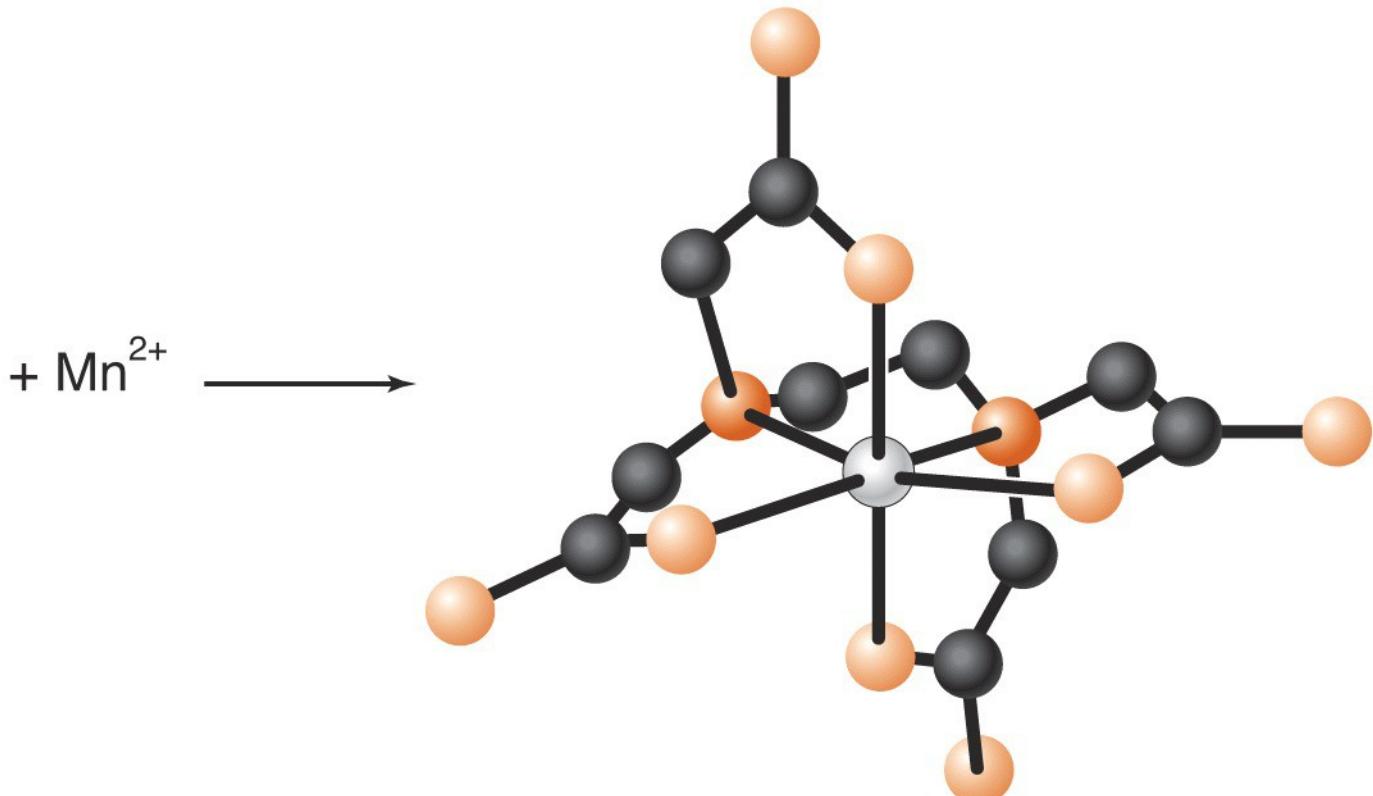
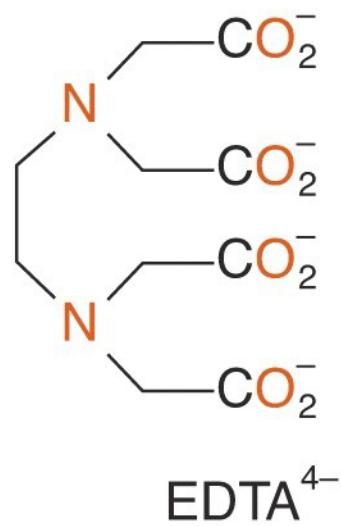


+ Complexon IV



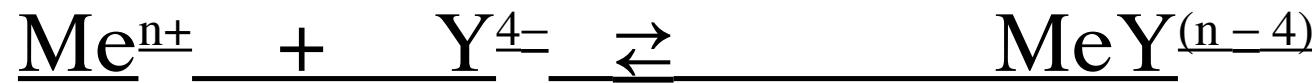
DCTA

*trans*-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



## 2. Sự tạo phức của Coplexon III với các ion kim loại

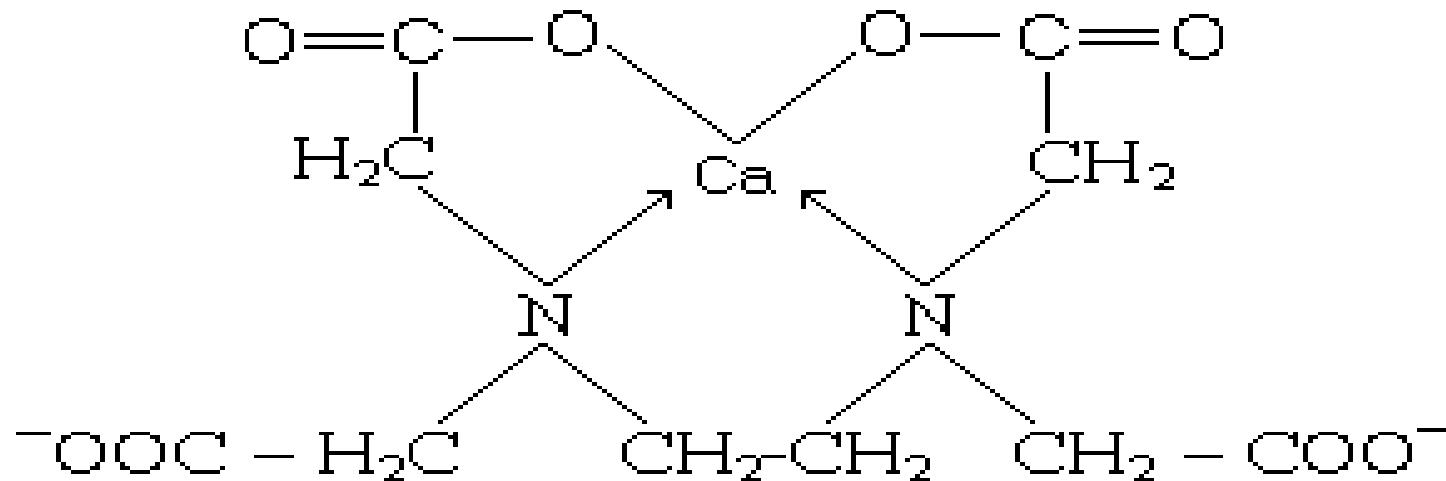
Trong dung dịch nước complexon III điện ly



Ví dụ  $\text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{AgY}^{3-}$



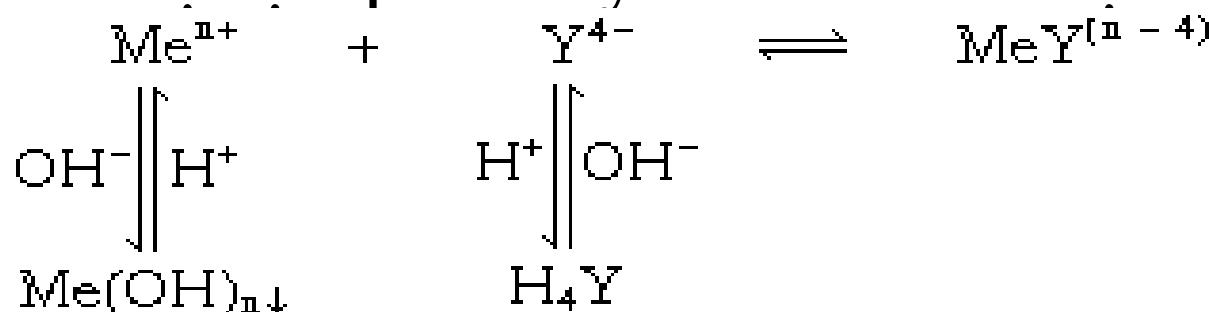
**Ví dụ :** Phức calci complexonat ( $\text{CaY}^{2-}$ )



## \* Ảnh hưởng của pH đến độ bền của các complexonat



**pH của dung dịch** : ảnh hưởng đến các dạng tồn tại của  $\text{H}_4\text{Y}$  và sự tạo phức hydroxo kim loại.



Ở pH càng cao thì sự tạo phức hydroxo kim loại càng mạnh => sự tạo phức complexonat càng kém.

Nhưng pH càng cao thì dạng  $\text{Y}^{4-}$  tồn tại càng lớn => tăng khả năng tạo phức complexonat.

Hai yếu tố ảnh hưởng trái ngược => mõi complexonat chỉ bền trong một khoảng pH nhất định.

+ Các ion kim loại hóa trị 3,4 bị thủy phân rất mạnh cho các phức hydroxo ngay cả trong môi trường acid.

=>complexonat của chúng chỉ bền trong môi trường rất acid.

Ví dụ:  $\text{FeY}^-$ ,  $\text{ScY}^-$ ... bền trong khoảng pH = 1 ÷ 2.

+ Các ion kim loại nhóm B có hóa trị 2 và  $\text{Al}^{3+}$  bị thủy phân yếu hơn các ion hóa trị 3, 4 nên phức của chúng bền ở pH cao hơn một ít : pH = 2 ÷ 5.

+ Các complexonat kim loại nhóm IIA lại bền trong môi trường kiềm hơn. Các phức này bền trong khoảng pH = 8 ÷ 10.

**Ví dụ :** Để ch.đ Pb<sup>2+</sup> bằng ph.ph complexon, cần tiến hành ch.đ trong môi trường kiềm có pH = 9 ÷ 10.

Trong m.t này Pb<sup>2+</sup> → Pb(OH)<sub>2</sub>↓, do đó cần cho vào dd chất tạo phức phụ với Pb<sup>2+</sup> như muối tartrat (KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) hay Trietanolamin

\* để ngăn ngừa ảnh hưởng của các ion cản trở

+ Chọn pH thích hợp sao cho EDTA chỉ tạo phức bền với ion kim loại cần chuẩn độ.

**Ví dụ :** Để ch.đ riêng ion Ca<sup>2+</sup> khi có mặt Mg<sup>2+</sup>,

Tiến hành ở môi trường kiềm mạnh (pH = 12).

Mg<sup>2+</sup> sẽ kết tủa dưới dạng Mg(OH)<sub>2</sub>

Ca<sup>2+</sup> tồn tại ở dạng CaY<sup>2-</sup>.

+ Dùng chất che thích hợp để tạo phức với các ion cản trở

**Ví dụ :** Dùng  $\text{CN}^-$  để che các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  khi chuẩn độ  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  trong hỗn hợp có chứa các ion trên.

Dùng  $\text{F}^-$  để che  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  khi chuẩn độ  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , ...

+ Tách các ion cản trở bằng cách kết tủa phân đoạn .

..

### 3. Chất chỉ thị dùng trong phương pháp chuẩn độ complexon

**Chỉ thi màu kim loại** là các thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo với các cation kim loại các phức có màu và bản thân chỉ thi cũng có màu.

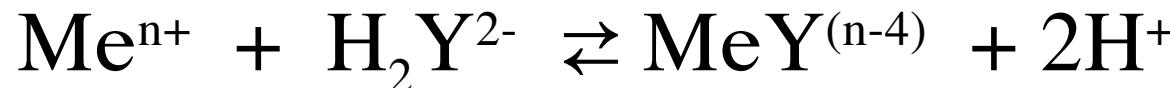
Chất chỉ thi màu kim loại cũng là những đa axit hay đa baz hữu cơ yếu thuộc loại thuốc nhuộm nên tùy theo pH của môi trường mà có thể tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau có màu khác nhau.

⇒ màu sắc của chỉ thi thay đổi tùy theo pH của dung dịch.

Ví dụ: Chuẩn độ trực tiếp ion kim loại  $\text{Me}^{n+}$  dùng chỉ thị màu kim loại HInd. ion kim loại sẽ tạo phức màu với chỉ thị :



Khi nhô từ từ dung dịch chuẩn Trilon B vào:



Khi hết  $\text{Me}^{n+}$ , Trilon B sẽ pú với  $\text{MeInd}^{(n-1)+}$ .



Làm thế nào để nhận biết được đtd?

Ở điểm tương đương: dung dịch chuyển từ màu của dạng MeInd sang màu của dạng chỉ thị tự do HInd.

## Để nhận ra điểm tương đương một cách rõ ràng

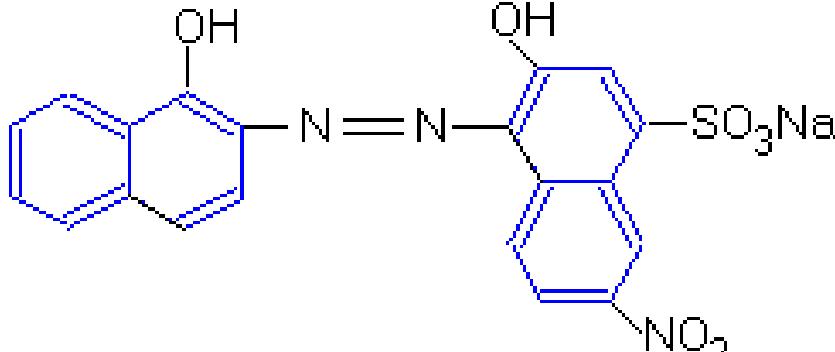
- Phản ứng (1) phải xảy ra hoàn toàn :  
phức của chỉ thị và kim loại phải kém bền hơn  
nhiều so với phức complexonat kim loại.
- Chỉ thị phải có độ nhạy cao  
Phức chỉ thị với kim loại cũng phải tương đối  
bền Thường chọn chỉ thị thỏa mãn yêu cầu :  
$$10^4 < \beta_{\text{MeInd}}$$
$$10^4 \beta_{\text{MeInd}} < \beta_{\text{MeY}}$$
- Chọn pH sao cho  
Phức MeY bền  
Màu của phức MeInd phải khác hẳn màu của chỉ  
thị tự do HInd.

# MỘT SỐ CHẤT CHỈ THỊ THÔNG DỤNG

+ *Eriocrom -T- black* ( ET-00 hay NET)( H<sub>3</sub>Ind)

Công thức phân tử : C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S.

ET – 00 thường dùng dưới dạng muối Natri có công thức phân tử C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>NaS; M = 461,39



Chỉ thị NET  
được dùng ở  
pH=7 ÷ 11

Trong dung dịch nước: H<sub>3</sub>Ind = H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>Ind<sup>-</sup>

H<sub>2</sub>Ind<sup>-</sup>

HInd<sup>2-</sup>

Ind<sup>3-</sup>



## Ví dụ :

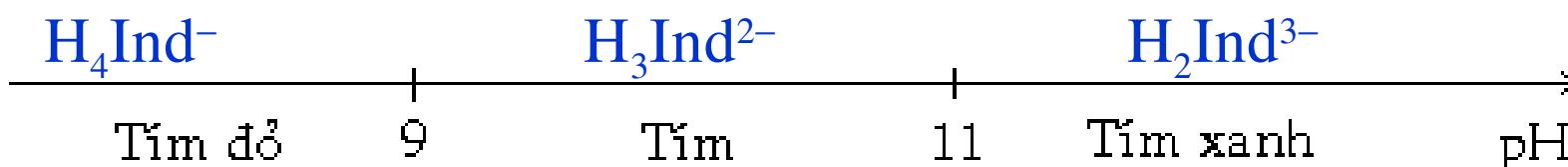
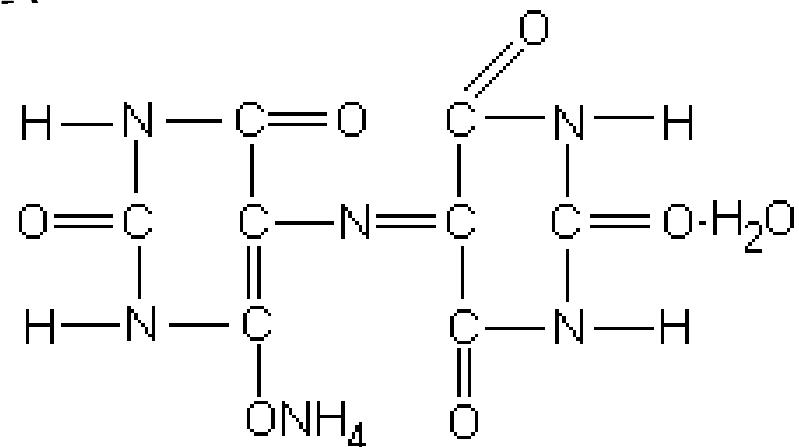
NET được dùng làm chỉ thị khi chuẩn độ  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  . . . trong môi trường có  $pH = 9 \div 10$ .

Điểm tương đương : dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh biếc.



+ **Murexid** :  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; M = 302,21.

Murexid là axit 4 nắc ( $\text{H}_4\text{Ind}^-$ )



- Xác định  $\text{Ca}^{2+}$  ở  $\text{pH} \geq 12$ . Đtd ứng với khi dung dịch chuyển từ màu đỏ ( $\text{CaInd}^{3-}$ ) sang màu tím xanh (chỉ thị tự do  $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ ).
- Xác định  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ở  $\text{pH} = 8 \div 9$ . Đtd ứng với khi dung dịch chuyển từ màu vàng ( $\text{MeInd}^{3-}$ ) sang màu tím đỏ (chỉ thị tự do  $\text{H Ind}^-$ ).

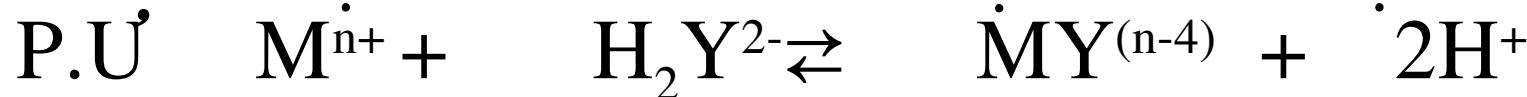
#### 4. Đường cong chuẩn độ complexon

Ch.đ V<sub>0</sub> dd ion M<sup>n+</sup> C<sub>0</sub>(M) bằng dd dịch Trilon B C(M)

Gọi β<sub>MY</sub> là hằng số bền của phức MY.

V(Trilon B) cho vào trong từng thời điểm.

F: mức độ dd ion M<sup>n+</sup> đã được chuẩn độ



$$M + Y \rightleftharpoons MY \quad F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

Đường cong chuẩn độ là đường biểu diễn pM = f(F)

+ Khi (V=0, F=0):

pM được quyết định bởi dd M<sup>n+</sup> ban đầu.

$$pM = -\lg C_0$$

+ Trước điểm tương đương ( $V_0C_0 > VC$ ,  $F < 1$ )

pM được quyết định bởi dung dịch  $M^{n+}$  dư

$$[M] = \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$$

$$pM = -\lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$$

+ Tại điểm tương đương ( $V_0C_0 = VC$ ,  $F = 1$ )

pM được quyết định bởi dung  
dịch phức MY

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M]^2}$$

$$[MY] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$[M] = \sqrt{\frac{[MY]}{\beta_{MY}}} = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{\beta_{MY}(V_0 + V)}}$$

$$pM_{td} = -\lg \sqrt{\frac{C_0 V_0}{\beta_{MY}(V_0 + V)}}$$

+ Sau đtdđ ( $V_0 C_0 < VC, F > 1$ )

pM được quyết định bởi Trilon B dư

$$[MY] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad [Y] = \frac{V \cdot C - V_0 \cdot C_0}{V_0 + V}$$

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta_{MY}[Y]} = \frac{C_0 V_0 (V_0 + V)}{\beta_{MY} (CV - C_0 V_0) (V_0 + V)} = \frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (CV - C_0 V_0)}$$

$$pM = -\lg \left( \frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (CV - C_0 V_0)} \right)$$

## 5. Sai số chuẩn độ

$$[M] = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (V_0 + V)}}$$

+ Nếu Kết thúc chuẩn độ tại  $pM > pM_{TD}$  : Kết thúc chuẩn độ sau đtdđ. Thừa dung dịch chuẩn Trilon B gây sai số thừa :  $SS\%_Y$

$$S\%_Y = \frac{1}{\beta_{MY} [M]} \cdot 100$$

+ Nếu chuẩn độ tại  $pM < pM_{TD}$  : Kết thúc chuẩn độ trước đtdđ. Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu  $SS\%_{M^{n^+}}$

$$S\%_{M^{n^+}} = - \frac{[M](C_0 + C)}{C_0 C} 100$$

Ví dụ: Chuẩn độ 100ml dung dịch  $Mg^{2+}$  0,1M bằng dung dịch Trilon B 0,1M. Biết  $\beta_{MgY} = 10^{8,7}$ .

a) Vẽ đường cong chuẩn độ

b) Tính sai số của phép chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ ở  $pM = 6$

Phản ứng chuẩn độ:



Tại điểm tương đương  $V_Y$  chuẩn độ hết

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

V <sub>Y</sub>	F	Công thức tính pH	pM	Ghi chú
0	0	$pM = - \lg C_0$	2	Chưa chđộ
50	0,5	$pM = - \lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$	2,48	
90	0,9		3,28	
99	0,99		4,3	S%=-1%
100	1	$pM = - \lg \frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (V_0 + V)}$	5,5	Đtđ
101	1,01		6,7	S% = +1%
110	1,1	$pM = - \lg \frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (C V - C_0 V_0)}$	7,7	
150	1,5		8,4	
200	2		8,7	

L

Bước nhảy  $pMg=4,3 \rightarrow 6,7$   $pMg_{DTD}=5,5$

## Sai số chuẩn độ khi kết thúc chuẩn độ tại pMg = 6

$$[M]_{TD} = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{\beta_{MY} (V_0 + V)}} = 10^{-5,5}$$

**pM = 5,5**

+ Nếu Kết thúc chuẩn độ tại  $pM=6 > pM_{TD=5,5}$  : Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Thừa dung dịch chuẩn Trilon B gây sai số thừa :

$$SS\%_Y = \frac{1}{\beta_{MY}[M]} \cdot 100$$

$$SS\%_Y = \frac{1}{\beta_{MY}[M]} \cdot 100 = \frac{1}{10^{8,7} \times 10^{-6}} \cdot 100 = 0,2\%$$

### III. Các phương pháp tiến hành chuẩn độ complexon

Chuẩn độ trực tiếp

Chuẩn độ ngược

Chuẩn độ thay thế

Chuẩn độ trực tiếp:      Sử dụng khi:

- + Phản ứng chuẩn độ xảy ra nhanh.
- + Chất chỉ thị đổi màu rõ ràng.

Ví dụ:

Chuẩn độ  $Mg^{2+}$  bằng Trilon B ở  $pH = 9 - 10$  với chỉ thi NET

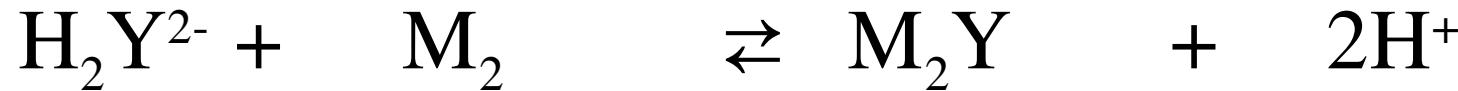
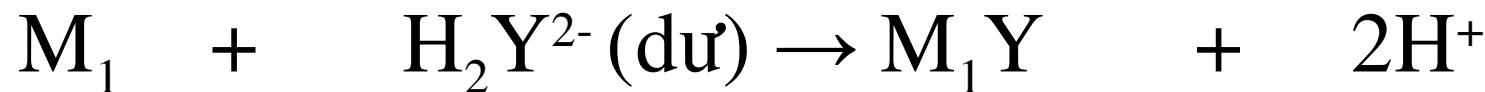
Chuẩn độ  $Ca^{2+}$  bằng Trilon B ở  $pH \geq 12$  với chỉ thi Murexit

Chuẩn độ  $Fe^{3+}$  bằng Trilon B ở  $pH = 2 - 3$  với chỉ thi acid sunfosalisilic

## 2. Chuẩn độ Ngược: Sử dụng khi:

- + Không có chất chỉ thị thích hợp.
- + Phản ứng giữa ion kim loại với Trilon B xảy ra quá chậm.
- + Ở pH ch.đ, ion kim loại kết tủa dưới dạng hydroxyt

Ví dụ : Xác định  $M_1$



Làm thế nào để nhận biết được điểm cuối?

Điểm cuối : chuyển màu từ màu chỉ thị tự do HInd sang

→ màu của  $M_1$

Ví dụ: Xác định Pb<sup>2+</sup> ở pH = 9 – 10 bằng ch.đ ngược

# Pb<sup>2+</sup> + Trilon B (du')

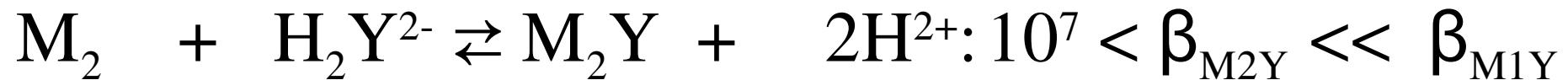
pH :  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$  ; chỉ thị NET

## Trilon B dư + Zn<sup>2+</sup>

# Điểm cuối:

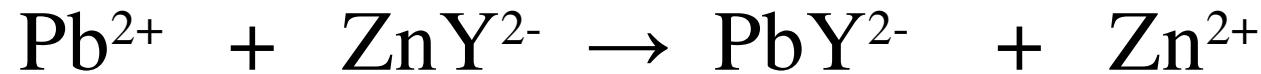
$$\text{HInd}^2- \rightarrow \text{ZnInd}^-$$

### 3. Chuẩn độ thay thế



Điểm cuối : chuyển màu từ  $M_2 Ind$  sang màu Hind

VD: Xác định  $Pb^{2+}$  ở  $pH = 9 - 10$  bằng ch. gián tiếp



Điểm cuối : chuyển từ màu đỏ nho ( $Zn Ind^-$ ) sang xanh biếc ( $H Ind^{2-}$ )

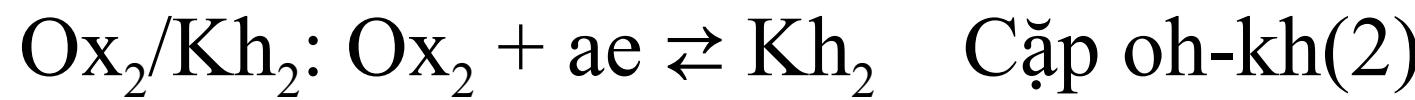
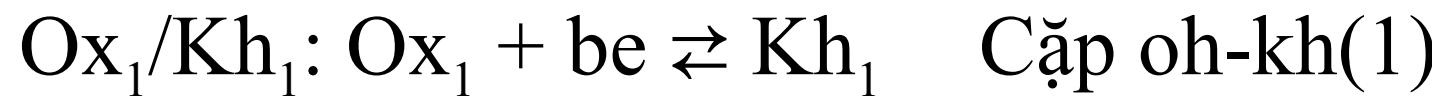
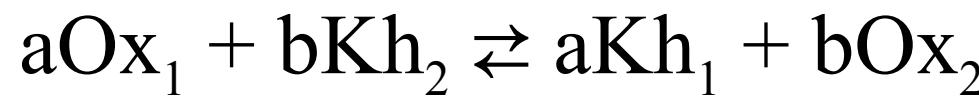
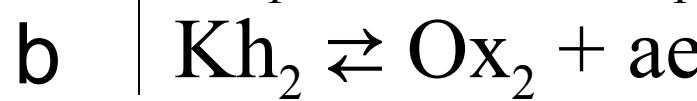
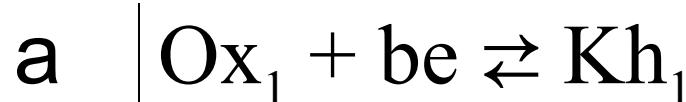
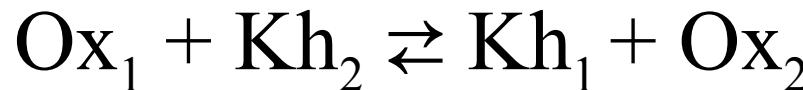
# C. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỦ'

# I. Phản ứng oxy hóa khử

## 1. Chất oxy hóa và chất khử:

- $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
  - $5 \mid \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}$
  - $1 \mid \text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\Rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  (cặp oxy hóa khử 1)
  - $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(cặp oxy hóa khử 2)
  - $\Rightarrow$  pú oxy hóa khử phải có 2 cặp oxy hóa khử trộn lẫn vào nhau.

# Xem phản ứng oxy hóa khử tổng quát



Mỗi cặp oxy hóa khử ở điều kiện (nồng độ, áp suất, nhiệt độ) xác định có giá trị điện thế oxy hóa khử xác định:  $E^0_{\text{Ox/Kh}}$  (Volt)

$E^0_{\text{Ox/Kh}}$ : điện thế oxy hóa khử tiêu chuẩn {[ ]=1M, p= 1atm, T = 25°C} của cặp oxy hóa khử

## 2.Thế oxy hóa khử-Phương trình Nerst

Thế oxy hóa - khử của một cặp oxy hóa - khử liên hợp càng cao thì chất oxy hóa của cặp ấy càng mạnh và chất khử càng yếu

xem cặp: Ox + ne  $\rightleftharpoons$  Kh

E<sup>0</sup> : điện thế ở điều kiện chuẩn( 1M ; 1 atm)

E : điện thế ở điều kiện không chuẩn

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

TABLE 18.1

Standard Reduction Potentials at 25°C

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
Stronger oxidizing agent	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87	Weaker reducing agent
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
Weaker oxidizing agent	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	Stronger reducing agent
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

# VÍ DỤ

Viết biểu thức thế oxy hóa - khử của các cặp oxy hóa - khử sau ở 25ºC



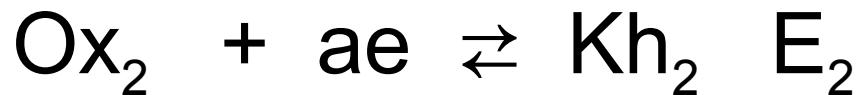
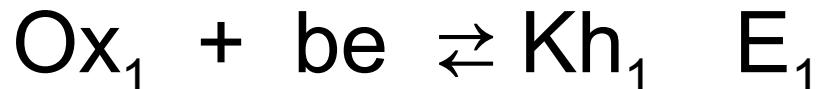
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

# Pu oxy hóa khử xảy ra theo chiều nào?

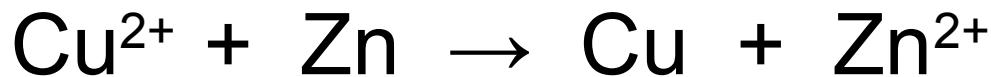
Cho 2 cặp oxy hóa khử:



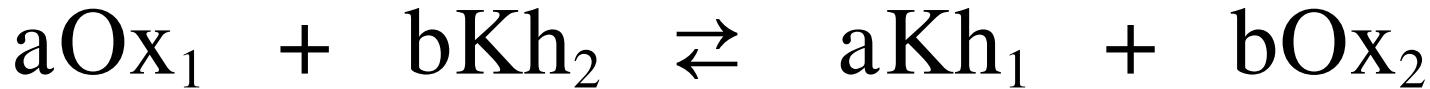
Dạng Ox của cặp có E lớn hơn sẽ pu với dạng khử của cặp có E nhỏ hơn



Td: Trộn lỗn 2 cặp:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(E_1 = + 0,7v)$  và  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(E_2 = - 0,77v)$  ta có:



## II. Nguyên tắc chung



Phản ứng phải thỏa mãn yêu cầu sau:

- Phải xảy ra hoàn toàn : Kc lớn.
- Phản ứng xảy ra nhanh.
- Không xảy ra phản ứng phụ.
- Phải nhận biết được điểm tương đương.

# **1. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG**

**1. Thêm một chất chỉ thị có khả năng tạo màu mạnh và đặc trưng với một dạng nào đó của các cặp oxy hóa - khử trong phản ứng.**

- 2. Dùng chất chỉ thị oxy hóa - khử**
- 3. Không cần dùng chỉ thị.**

# Chỉ thị oxy hóa khử

Chất chỉ thị oxy hóa - khử là những chất hữu cơ có tính oxy hóa hay khử màu của dạng oxy hóa khác hẳn với màu của dạng khử liên hợp.

khi thế của dung dịch thay đổi thì màu sắc của chỉ thị cũng thay đổi

# Khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị



$$E_{\text{Ind}_{\text{Ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} = E^0_{\text{Ind}_{\text{ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]}$$

$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \geq 10 \Rightarrow E_{\text{Ind}_{\text{Ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} \geq E^0_{\text{Ind}_{\text{ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} + \frac{0,059}{n}$

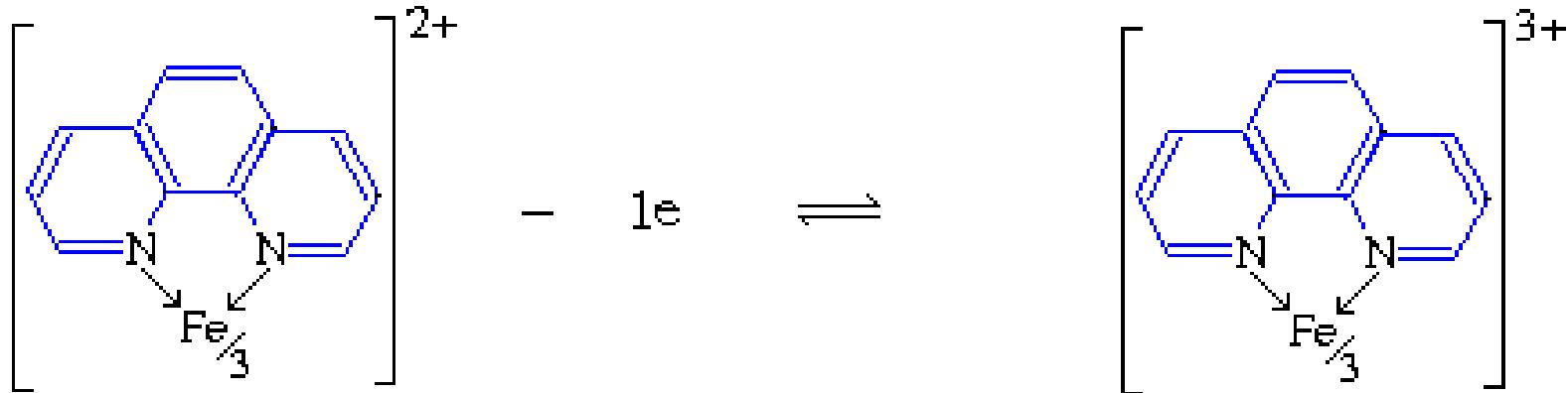
$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow E_{\text{Ind}_{\text{Ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} \leq E^0_{\text{Ind}_{\text{ox}} / \text{Ind}_{\text{Kh}}} - \frac{0,059}{n}$

Khoảng thế :

$$\Delta E_{Ind} = E^0_{Ind_{ox}/Ind_{Kh}} \pm \frac{0,059}{n}$$

$\Delta E_{Ind}$  khoảng thế chuyển màu của chỉ thị oxy hóa – khử

V.d. Ferroin·nhítc của  $Fe^{2+}$ với 1,10 phenanthrolin



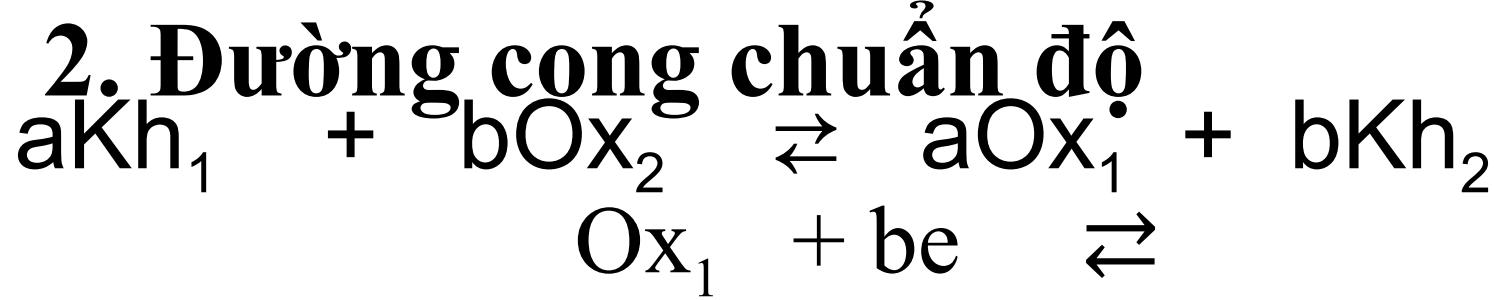
Màu đỏ

$$E_{Ind} = 1,14 \pm 0,06 \text{ (V)}$$

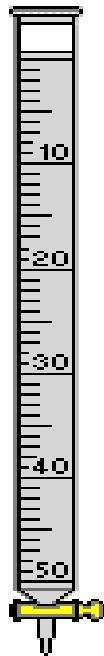
Màu xanh

# Một số chất chỉ thị oxy hóa khử

Chất chỉ thị	Màu		$E^0(V)$ tại $pH = 0$
	$Ind_{Ox}$	$Ind_{Kh}$	
Diphénylamin	Tím	Kh màu	0,76
Natri Diphénylamin Sulfonat	Đỏ tím	Kh màu	0,84
Acid Phénylanthranilic	Tím đỏ	Kh màu	1,08
Ferroin	Xanh nhạt	Đỏ	1,06
Kali Míak	Xanh lá	Kh màu	0,52

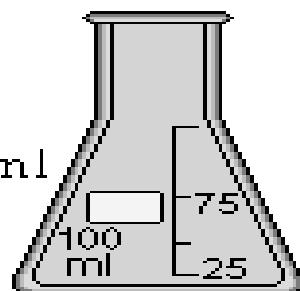


$Ox_2 \left\{ \begin{array}{l} N \\ V_{ml} \end{array} \right.$



$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{Ox_1/Kh_1}^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \\ E = E_{Ox_2/Kh_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]} \end{array} \right.$$

$Red_1 \left\{ \begin{array}{l} N_0 \\ V_{0ml} \end{array} \right.$



$$F = \frac{CV}{C_0V_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_0 \text{ và } C: (C_N) \end{array} \right.$$

- **Trước đtd:** Tính thể dung địch theo cặp Ox<sub>1</sub>/ Kh<sub>1</sub>

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[oxh_1]}{[kh_1]}$$

$$[oxh_1] = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$[kh_1] = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$\Rightarrow E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{CV}{C_0 V_0 - CV}$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{F}{1 - F}$$

Tai đtd: Thể của hai cặp (1) và (2) cân bằng  
nên tính thể dung dịch theo cả hai cặp

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$

$$bE = bE_1^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}$$

$$aKh_1 + bOx_2 \Leftrightarrow$$

$$aE = aE_2^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$

$$aOx_1 + bKh_2$$

$$[Kh_1] = [Ox_2]; [Ox_1] = [Kh_2]$$

$$\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1].[Kh_2]} = 1$$

$$E_{TD} = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$$

Sau đtd: Tính thế dung dịch theo cặp  $\text{Ox}_2/\text{Kh}_2$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[oxh_2]}{[kh_2]}$$

$$[oxh_2] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[kh_2] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$\Rightarrow E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg(F - 1)$$

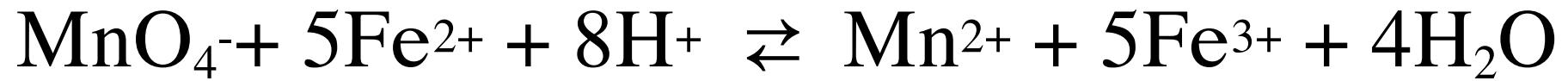
# VÍ DỤ

Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 20 ml dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,1N trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có  $\text{pH} = 0$ .

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77(V)$$

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51(V)$$

## Phản ứng chuẩn độ :



$$E = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

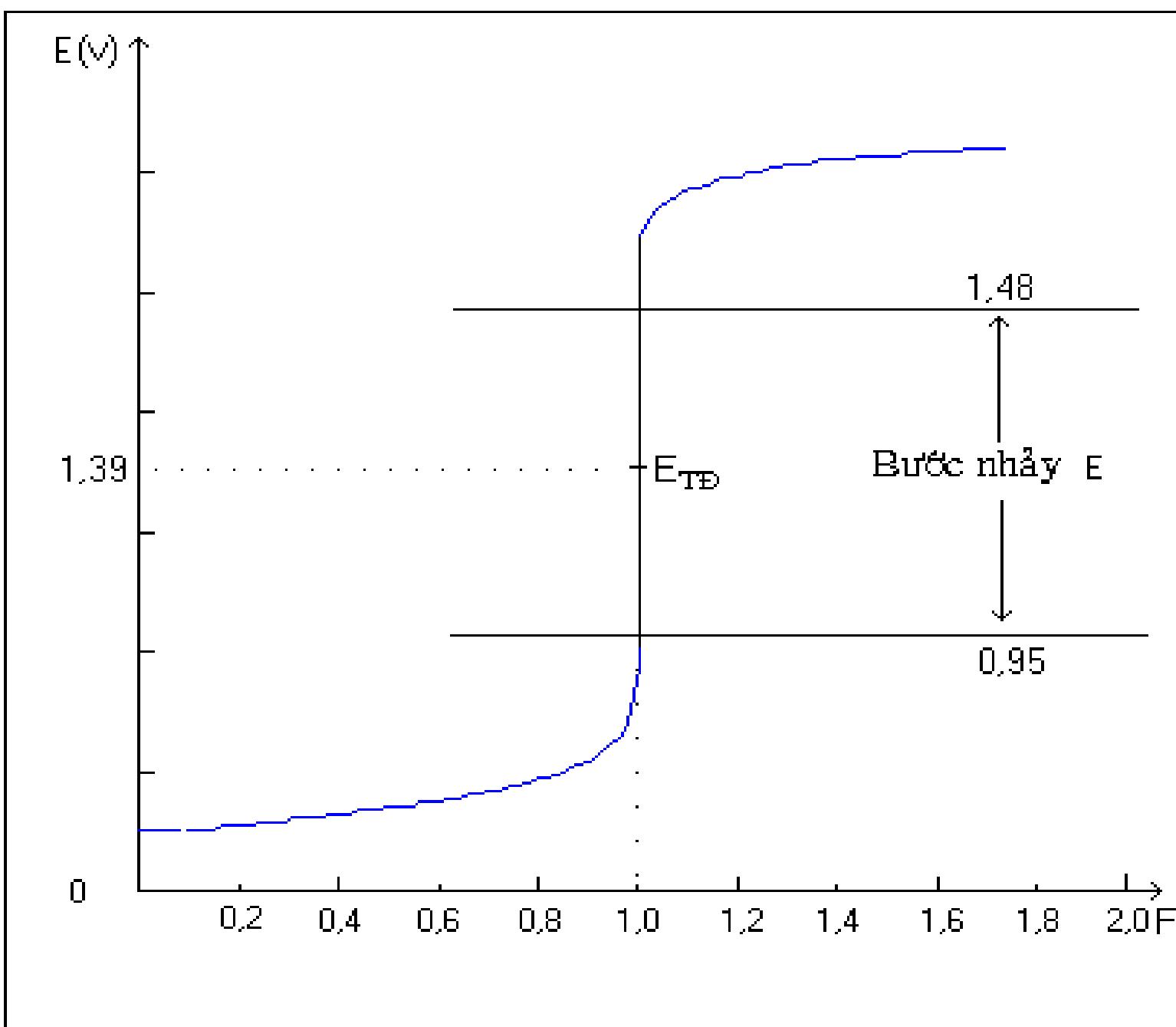


$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{pH}=0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1\text{M}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

V KMnO <sub>4</sub>	F	Công thức tính thế E	E (Volt)	Ghi chú
10	0,5	$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{F}{1-F}$	0,77	
18	0,9	$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{F}{1-F}$	0,83	
19,8	0,99		0,89	
19,98	0,999		0,95	S % = -0,1%
20	1	$E_{TD} = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$	1,39	Đtdđ
20,02	1,001	$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg(F - 1)$	1,48	S% = +0,1%
20,2	1,01		1,49	
30	1,5	$E = E_{MnO_4^-, 8H^+ / Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg(F - 1)$	1,51	



# Cách chọn chất chỉ thi

## Dựa vào khoảng thế đổi màu và bước nhảy

- + Khoảng thế đổi màu nằm trong bước nhảy

⇒ Chọn chất chỉ thi này

Dựa vào thế  $E^0$  của chất chỉ thi

- + Nếu  $E^0$  của chất chỉ thi nằm trong bước nhảy ⇒ Chọn chất chỉ thi này
- + Nếu  $E^0 \approx E_{TD}^0$  : Chọn chất chỉ thi này

# NHẬN XÉT

Trước và sau đtd E của dd thay đổi chậm.

Tại  $0,999 < F < 1,001$  : E của dd tăng đột ngột tạo thành bước nhảy thế của đường chuẩn độ

Trong ch.độ, bước nhảy thế không phụ thuộc vào nồng độ của dd chuẩn và dd cần ch.độ mà phụ thuộc vào độ chênh lệch thế của 2 cặp oxy hoá khử tham gia phản ứng ch.độ.

Chênh lệch thế giữa 2 cặp ohk càng lớn thì độ chính xác của phương pháp ch.d càng cao.

**Chọn chất chỉ thị:**  $0,95 \text{ (V)} \leq E^0_{\text{Ind}} \leq 1,48 \text{ (V)}$

## IV. SAI SỐ CHỈ THỊ

$$SS\% = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} 100 = (F_c - 1).100$$

# VÍ DỤ

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,1N trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có nồng độ ion  $\text{H}^+$  không đổi bằng 1 mol/lit và kết thúc chuẩn độ ở  $E_c = 0,87\text{V}$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77(\text{V})$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51(\text{V})$$

# GIẢI

$$E_{TD} = \frac{5 \cdot 1,51 + 0,77}{6} = 1,387V$$

$$E_c = 0,87V < E_{TD} = 1,387 V$$

⇒ Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{F_C}{1 - F_C}$$

$$SS\% = -1,96\%$$

## VÍ DỤ

- Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  0,1M bằng dung dịch  $\text{Ce}^{4+}$  0,1M. Biết rằng hết thúc chuẩn độ ở  $E_c = 1,257 \text{ V}$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77(V)$$

$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ V}$$

# GIẢI

$$E_{TD} = \frac{1,44 + 0,77}{2} = 1,105V$$

$$E_c = 1,257V > E_{TD} = 1,105 V$$

⇒ Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg(F - 1)$$

$$SS\% = 0,08\%$$

## V. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HOÁ – KHỦ

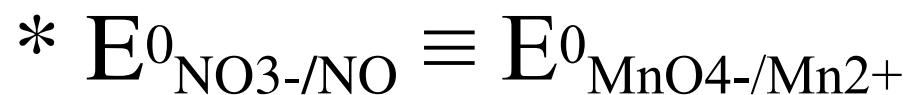
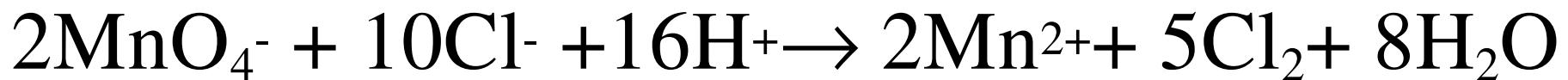
1. *Phương pháp chuẩn độ oxy hoá – khủ bằng  $KMnO_4$*
2. *Phương pháp chuẩn độ bằng  $Ce(SO_4)_2$*
3. *Phương pháp chuẩn độ oxy hoá khủ bằng  $K_2Cr_2O_7$*
4. *Phương pháp chuẩn độ oxy hóa khủ theo phương pháp Iốt - Thiosulfat*

# *1. Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử bằng $KMnO_4$*

Nguyên tắc



Không dùng  $HNO_3$  và  $HCl$  làm môi trường

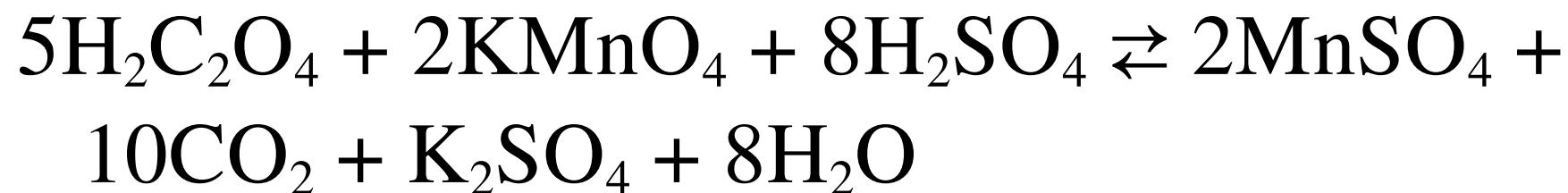


$HNO_3$  cũng oxy hóa chất khử

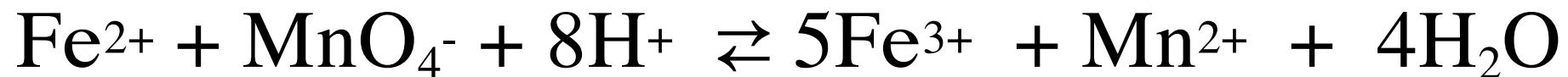
# *Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ oxy hoá – khử bằng $KMnO_4$*

Chuẩn độ trực tiếp các chất khử

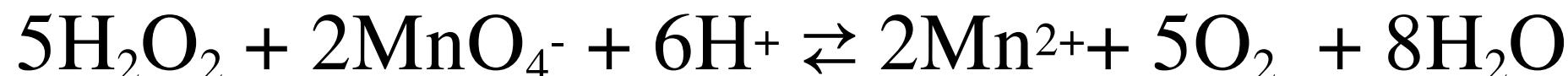
Xác định  $H_2C_2O_4$



Xác định  $Fe^{2+}$



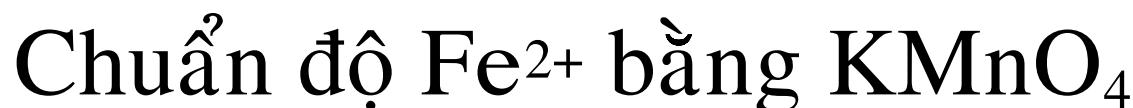
Xác định  $H_2O_2$



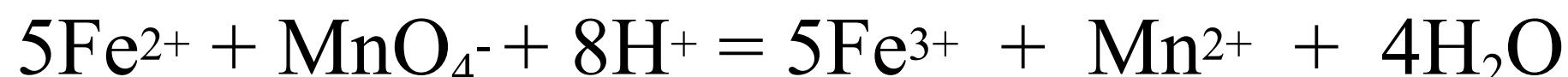
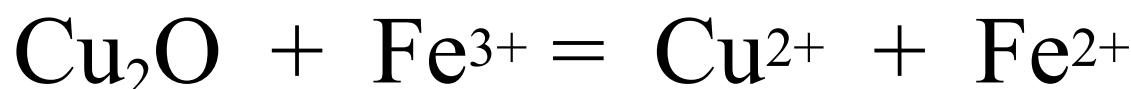
# *Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử bằng $KMnO_4$*

## *Chuẩn độ thay thế*

Áp dụng đối với : Chất khử dễ bị không khí oxy hóa



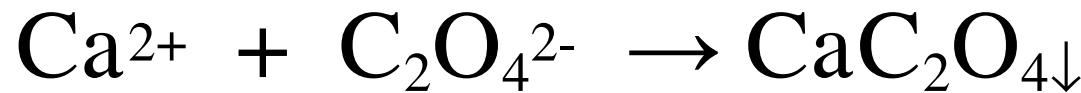
+ Xác định RCHO



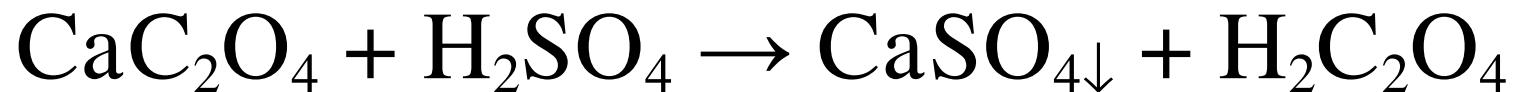
+ Xác định các ion tạo được tủa oxalat



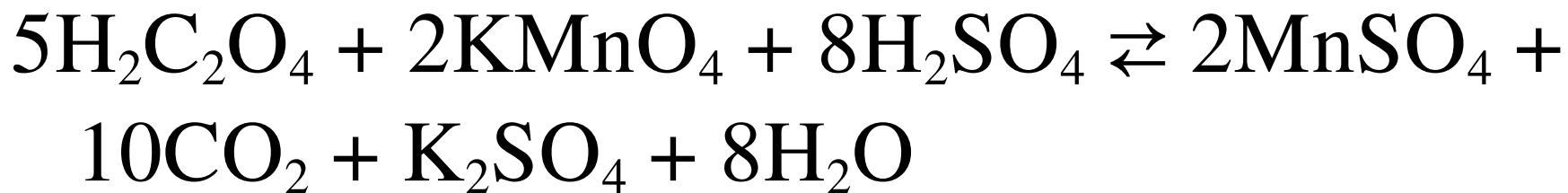
- Dùng  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  để kết tủa các ion kl trên



- Lọc rửa tủa oxalat thu được bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (l)



- Chuẩn  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sinh ra bằng  $\text{KMnO}_4$



## Chuẩn độ ngược

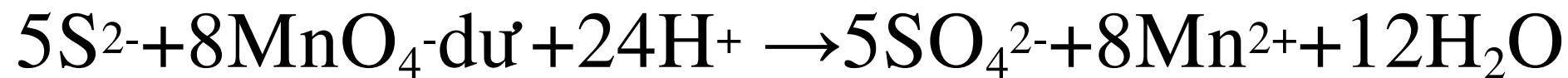
Áp dụng đối với: Chất khử phản ứng chậm với  $\text{MnO}_4^-$

Chất khử +  $\text{MnO}_4^-$  dư

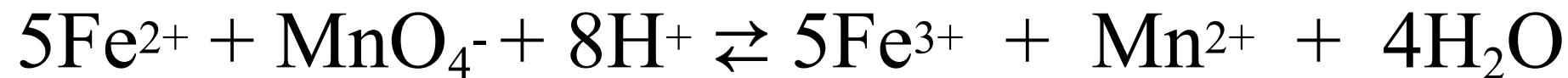
Chuẩn độ  $\text{KMnO}_4$  dư bằng chất khử khác

+ Xác định  $\text{S}^{2-}$

Cho  $\text{S}^{2-}$  tác dụng với  $\text{KMnO}_4$  lấy dư



Chuẩn lượng  $\text{KMnO}_4$  dư bằng  $\text{Fe}^{2+}$



## 2. Phương pháp chuẩn độ



Màu cam

Phép chuẩn độ  $\text{Ce}^{4+}$  phải dùng chất chỉ thị  
Thường dùng chỉ thị Feroin.

Tại điểm tương đương: màu xanh nhạt →  
màu đỏ.

# Ứng dụng của ph.ph chuẩn độ Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Chất PT	Phản ứng	Điều kiện TH
Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2Ce <sup>4+</sup> ⇌ Sn <sup>4+</sup> + 2Ce <sup>3+</sup>	Kh Sn <sup>4+</sup> = Zn
Fe	Fe <sup>2+</sup> + Ce <sup>4+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + Ce <sup>3+</sup>	Kh Fe <sup>3+</sup> bằng Zn , SnCl <sub>2</sub>
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +2Ce <sup>4+</sup> →2CO <sub>2</sub> +2Ce <sup>3+</sup> +2H <sup>+</sup>	↓ các ion dưới dạng MC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Lọc, rửa kết tủa, hòa tan bằng H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1
HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>2</sub> +2Ce <sup>4+</sup> +H <sub>2</sub> O→NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2Ce <sup>3+</sup> +3H <sup>+</sup>	

### 3. Phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử bằng $K_2Cr_2O_7$



màu đỏ cam  $E^0 = 1,33V$

Để nhận biết điểm tương đương:

Chỉ thị Diphenylamin

Điểm cuối : màu xanh lá cây  $\rightarrow$  xanh tím đậm

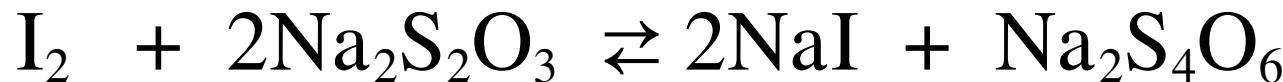
Có thể dùng HCl làm môi trường

#### 4. Phương pháp chuẩn độ I<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nguyên tắc



Chuẩn I<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Chất chỉ thị : Hồ tinh bột

Điểm cuối : màu xanh tím → không màu

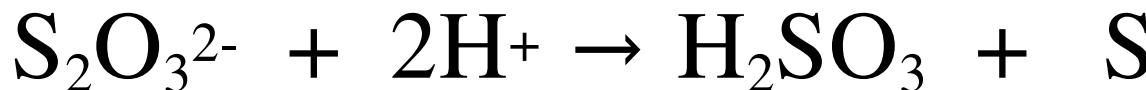
Chú ý: Khi chuẩn độ I<sub>2</sub> bằng Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nên:

+ Tiến hành ở nhiệt độ thường

Vì : ở T<sup>0</sup> cao I<sub>2</sub> bị thăng hoa và độ nhạy của hồ tinh bột bị giảm đi

+ Chuẩn độ trong môi trường acid yếu hoặc trung tính 5 < pH < 7

Vì: Trong môi trường acid mạnh



Trong môi trường kiềm



+ Chỉ cho hồ tinh bột vào ở gần cuối chuẩn độ

# Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ



- Chuẩn độ trực tiếp:

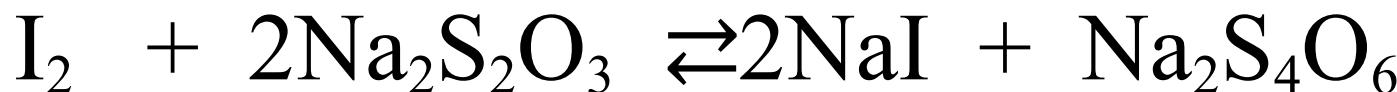


$$C_0V_0 = CV$$

Chuẩn độ ngược: Chất Khử + I<sub>2</sub> dư

$$C_0V_0 \quad C'V_1$$

Chuẩn I<sub>2</sub> dư bằng Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



$$C'V_2 \quad CV$$

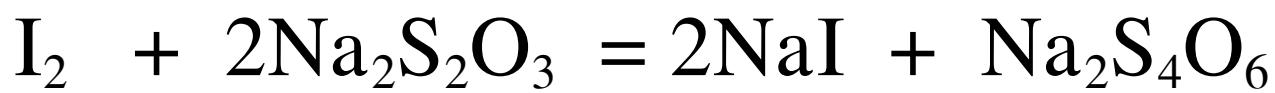
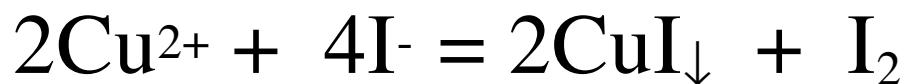
$$\text{Đtđ: } CV + CV = C'V' = C'(V_1 + V_2)$$

## \* Chuẩn độ thay thế

Chất oxy hóa + KI dư → I<sub>2</sub>

Chuẩn I<sub>2</sub> tạo ra bằng Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

+ Xác định Cu<sup>2+</sup>: tiến hành pH = 4 (CH<sub>3</sub>COOH)



Chú ý: để tránh sự hấp phụ I<sub>2</sub> trên tủa CuI làm tủa có màu vàng thẫm không xác định được điểm cuối.



## D. CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

# I. Cân bằng hòa tan của chất khó tan(tích số tan)

## 1. Tích số tan.

Đem hòa tan chất khó tan  $A_mB_n(r)$  vào nước:  
lượng đã hòa tan rất nhỏ,  $\rightarrow$  Dd rất loãng:  
phần đã hòa tan xem như diện ly hoàn toàn: có cb



: dd bão hòa  $A_mB_n/H_2O$

$t_0$	a	0	0
$t_{cb}$	-S	mS	nS

Nồng độ của dd bão hòa  
gọi là độ tan(S) của  $A_mB_n$ .

$$K_c = [A^{n-}]^m[B^{m+}]^n = (mS)^m(nS)^n = m^m n^n S^{(m+n)}$$

$$K_c = T_{AmBn} = m^m n^n S^{(m+n)}$$

$$S_{AmBn} = \frac{T_{AmBn}}{m^m n^n}$$

- \*  $T_{AmBn} \uparrow \rightarrow S_{AmBn} \uparrow$
- \* Các chất có công thức tương tự nhau ( $A_m B_n \equiv C_m D_n$ )  
chất nào có  $T \uparrow \rightarrow S \uparrow$

Td:  $AgX \quad T_{AgX} \quad S_{AgX} = (T_{AgX})^{1/2} \ (M)$

$AgCl$	$10^{-10}$	$10^{-5}$
$AgBr$	$10^{-13}$	$10^{-6,5}$
$AgI$	$10^{-16}$	$10^{-8}$

- \* Các chất có công thức không tương đương ( $A_m B_n$  và  $C_p D_q$ ), phải tính cụ thể

Td:  $AgCl \quad T_{AgCl} = 10^{-10} \rightarrow S_{AgCl} = 10^{-5}$

$Ag_2CrO_4 \quad T = 4 \cdot 10^{-12} \rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{2^2 1^1}} = 10^{-4}$

- \* Pha loãng dd  $\rightarrow$  tan nhiều hơn

- \* Đun sôi:  $H_2O$  bay hơi  $\rightarrow C(\text{ion}) \uparrow \rightarrow$  kết tủa nhiều hơn

**Table 16.2 Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C**

Compound	$K_{sp}$	Compound	$K_{sp}$
Aluminum hydroxide $[Al(OH)_3]$	$1.8 \times 10^{-33}$	Lead(II) chromate $(PbCrO_4)$	$2.0 \times 10^{-14}$
Barium carbonate $(BaCO_3)$	$8.1 \times 10^{-9}$	Lead(II) fluoride $(PbF_2)$	$4.1 \times 10^{-8}$
Barium fluoride $(BaF_2)$	$1.7 \times 10^{-6}$	Lead(II) iodide $(PbI_2)$	$1.4 \times 10^{-8}$
Barium sulfate $(BaSO_4)$	$1.1 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide $(PbS)$	$3.4 \times 10^{-28}$
Bismuth sulfide $(Bi_2S_3)$	$1.6 \times 10^{-72}$	Magnesium carbonate $(MgCO_3)$	$4.0 \times 10^{-5}$
Cadmium sulfide $(CdS)$	$8.0 \times 10^{-28}$	Magnesium hydroxide $[Mg(OH)_2]$	$1.2 \times 10^{-11}$
Calcium carbonate $(CaCO_3)$	$8.7 \times 10^{-9}$	Manganese(II) sulfide $(MnS)$	$3.0 \times 10^{-14}$
Calcium fluoride $(CaF_2)$	$4.0 \times 10^{-11}$	Mercury(I) chloride $(Hg_2Cl_2)$	$3.5 \times 10^{-18}$
Calcium hydroxide $[Ca(OH)_2]$	$8.0 \times 10^{-6}$	Mercury(II) sulfide $(HgS)$	$4.0 \times 10^{-54}$
Calcium phosphate $[Ca_3(PO_4)_2]$	$1.2 \times 10^{-26}$	Nickel(II) sulfide $(NiS)$	$1.4 \times 10^{-24}$
Chromium(III) hydroxide $[Cr(OH)_3]$	$3.0 \times 10^{-29}$	Silver bromide $(AgBr)$	$7.7 \times 10^{-13}$
Cobalt(II) sulfide $(CoS)$	$4.0 \times 10^{-21}$	Silver carbonate $(Ag_2CO_3)$	$8.1 \times 10^{-12}$
Copper(I) bromide $(CuBr)$	$4.2 \times 10^{-8}$	Silver chloride $(AgCl)$	$1.6 \times 10^{-10}$
Copper(I) iodide $(CuI)$	$5.1 \times 10^{-12}$	Silver iodide $(AgI)$	$8.3 \times 10^{-17}$
Copper(II) hydroxide $[Cu(OH)_2]$	$2.2 \times 10^{-20}$	Silver sulfate $(Ag_2SO_4)$	$1.4 \times 10^{-5}$
Copper(II) sulfide $(CuS)$	$6.0 \times 10^{-37}$	Silver sulfide $(Ag_2S)$	$6.0 \times 10^{-51}$
Iron(II) hydroxide $[Fe(OH)_2]$	$1.6 \times 10^{-14}$	Strontium carbonate $(SrCO_3)$	$1.6 \times 10^{-9}$
Iron(III) hydroxide $[Fe(OH)_3]$	$1.1 \times 10^{-36}$	Strontium sulfate $(SrSO_4)$	$3.8 \times 10^{-7}$
Iron(II) sulfide $(FeS)$	$6.0 \times 10^{-19}$	Tin(II) sulfide $(SnS)$	$1.0 \times 10^{-26}$
Lead(II) carbonate $(PbCO_3)$	$3.3 \times 10^{-14}$	Zinc hydroxide $[Zn(OH)_2]$	$1.8 \times 10^{-14}$
Lead(II) chloride $(PbCl_2)$	$2.4 \times 10^{-4}$	Zinc sulfide $(ZnS)$	$3.0 \times 10^{-23}$

## 2. Điều kiện để có kết tủa

a. Hòa tan 1 lượng xác định chất khó tan  $A_mB_n$

\* Nếu tan hết:



$$t_\infty = -C_0 \ln \frac{mC_0}{nC_0} \quad \text{Với } C_0 = m_0/M_{AmBn}$$

$$T'_{AmBn} = (mC_0)^m \cdot (nC_0)^n$$

So sánh  $T'$  và  $T'_{AmBn}$ : ta có

$T' < T'_{AmBn} \rightarrow$  dd chưa bão hòa: tan hết

$T' = T'_{AmBn} \rightarrow$  dd bão hòa: tan hết

$T' > T'_{AmBn} \rightarrow$  dd quá bão hòa: tan 1 phần, có ( $r \neq 1$ )

Td: hòa tan  $10^{-3}$  mol  $Ag_2CrO_4(r)$  vào nước  $\rightarrow$  11 dd



$C_0 = 10^{-3}M \rightarrow T' = (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (10^{-3}) = 4 \cdot 10^{-9} > T \rightarrow$  tan 1 phần

b. Trộn lẩn 2 dd:



Sau khi trộn lẩn nhưng chưa pú:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = C_1 V_1 = n'_1 = C'_1 V_3 \\ n_2 = C_2 V_2 = n'_2 = C'_2 V_3 \end{array} \right\} \quad C'_1 = \frac{C_1 V_1}{V_3} ; \quad C'_2 = \frac{C_2 V_2}{V_3}$$

$$T'_{AmBn} = (A^{n-})^m \cdot (B^{n+})^n ; \text{ so sánh với } T_{AmBn}$$

$T' < T \rightarrow$  dd chưa bão hòa  $\rightarrow$  chưa có  $\downarrow$

$T' = T \rightarrow$  dd bão hòa  $\rightarrow$  chưa có  $\downarrow$

$T' > T \rightarrow$  dd quá bão hòa  $\rightarrow$  có  $\downarrow$

$$10\text{ml } dd(1) AgNO_3 (2 \cdot 10^{-3} M) + 10\text{ml } dd(2) Na_2CrO_4 (2 \cdot 10^{-3} M)$$

$$C'_{Ag^+} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10 / 20 = 10^{-3} M ; C'_{CrO_4} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10 / 20 = 10^{-3} M$$

$$T'_{Ag_2CrO_4} = (10^{-3})^2 \cdot (10^{-3}) = 10^{-9} > T_{Ag_2CrO_4} \rightarrow \text{ có } \downarrow$$

\*Có hình thành kết tủa không khi cho 2l dd 0,2 M NaOH tác dụng với 1. l dd 0,1 M CaCl<sub>2</sub>?

$$T_{Ca(OH)_2} = 8.0 \times 10^{-6}$$

Các ion tồn tại trong dung dịch là Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>.

**Chỉ có thể hình thành kết tủa Ca(OH)<sub>2</sub>.**

Khi  $T' = C'_{Ca^{2+}} \cdot (C'_{OH^-})^2 > T_{Ca(OH)_2} \Rightarrow Ca(OH)_2 \downarrow$

$C'_{Ca^{2+}} = 0,1/3 M; C'_{OH^-} = (2.210^{-1})/3 M$

$T' = C'_{Ca^{2+}} \cdot (C'_{OH^-})^2 = [0,1 \cdot (4.10^{-1})^2] / 27 = [1,6.10^{-2}] / 27$

$T' > T$  hình thành kết tủa



## Ảnh hưởng của ion chung đến độ tan Tính độ hòa tan của AgBr trong

a. Nước nguyên chất.

b. dung dịch 0,001M NaBr.



a) H<sub>2</sub>O

$$T = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$S^2 = T$$

$$S = 8.8 \times 10^{-7}$$

b) dd NaBr 10<sup>-3</sup>M



$$C'_{\text{Br}^-} = 10^{-3}\text{M}$$



$$[\text{Ag}^+] = S'$$

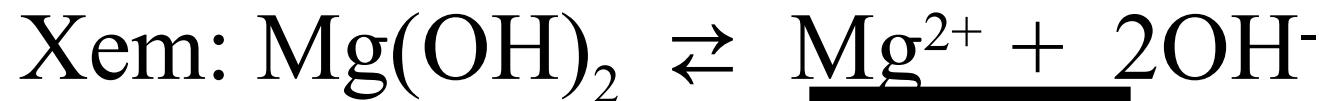
$$[\text{Br}^-] = 10^{-3} + S' \approx 10^{-3}$$

$$T = 10^{-3} \cdot S'$$

$$S' = 7.7 \cdot 10^{-10}$$

## Ảnh hưởng của pH đến độ tan

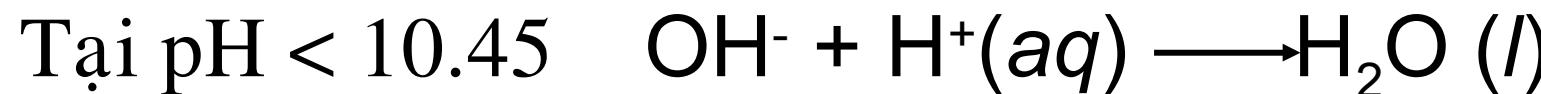
- \* Sự hiện diện của ion chung làm giảm độ tan
- \* Baz không tan hòa tan trong dd axit
- \* Axit không tan hòa tan trong dd baz



$$S_{Mg(OH)2} = \frac{T_{Mg(OH)2}}{1^1 2^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[Mg^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-4} M \quad [OH^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} M$$

$$pOH = 3,55 \Rightarrow pH = 10,45$$



$[OH^-] \downarrow \Rightarrow$  làm  $\uparrow$  độ tan của  $Mg(OH)_2$

Tại  $pH > 10.45$ :  $[OH^-] \uparrow \Rightarrow$  làm  $\downarrow$  độ tan của  $Mg(OH)_2$

# I. NGUYÊN TẮC VÀ PHÂN LOẠI

## 1. Nguyên tắc

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan

Các p.ư ch.đ kết tủa phải thỏa mãn:

- P.ư kết tủa phải x.r hoàn toàn ( $T < 10^{-10}$ ).
- P.ư xảy ra nhanh.
- P.ư xảy ra theo một hệ số tỷ lượng nhất định.
- P.ư phải chọn lọc, nghĩa là các quá trình phụ như cộng kết . . . phải không đáng kể.
- Phải có ch.ch.th thích hợp để xác định đtd . . .

## 2. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA :

a. *Phương pháp bạc* : Dựa trên phản ứng chuẩn độ :



Để ch.đ  $(Cl^-, Br^-, I^-)$  và  $SCN^-$  bằng dd  $AgNO_3$ .

b. *Phương pháp thủy ngân* : sử dụng dd  $Hg^{2+}$  để ch.đ



c. *Phương pháp chuẩn độ kẽm* : Cho phép xác định ion  $Zn^{2+}$  bằng dd  $K_4[Fe(CN)_6]$  theo p.ư :



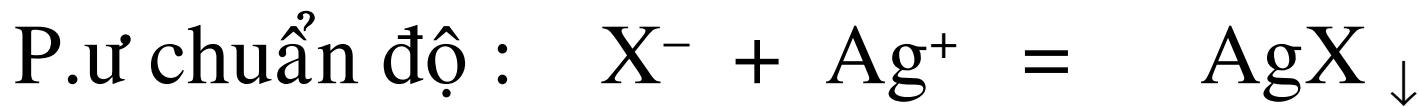
### 3. PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC

Giả sử tiến hành chuẩn độ  $V_0$  ml dung dịch chứa ion halogenur  $X^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  hay  $\text{SCN}^-$ ) có nồng độ  $C_0$ (mol/l) bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  có nồng độ  $C$  (mol/l).

Gọi  $V$  là thể tích  $\text{AgNO}_3$  cho vào tại mỗi thời điểm của quá trình chuẩn độ.

F: mức độ ion  $X^-$  đã được chuẩn độ

$$F = \frac{CV}{C_0V_0}$$



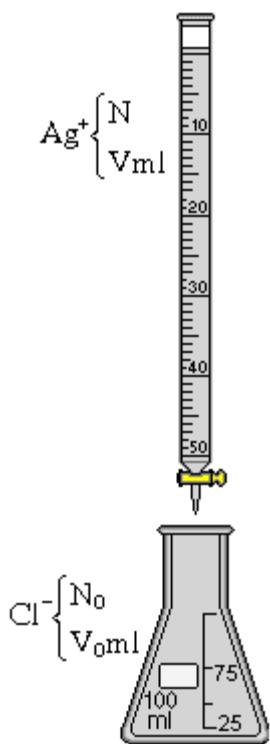
Đường ch.đ là đường biểu diễn sự thay đổi pX (hoặc pAg) theo thể tích của dd chuẩn  $AgNO_3$  thêm vào :  $pX = f(V)$

**Khi chưa chuẩn độ** ( $V = 0, F = 0$ )

pX được quyết định bởi dd  $X^-$  có nồng độ là  $C_0 \Rightarrow pX = -\lg C_0$ .  
 \* **Trước đtd** ( $V_0C_0 > VC$ ),  $F < 1$  :

pX được quyết định bởi dd  $X^-$  còn dư :

$$pX = -\lg \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$



Tại đtd (V<sub>0</sub>C<sub>0</sub> = VC, F=1) : AgX<sub>↓</sub> ⇌ Ag<sup>+</sup> + X<sup>-</sup>

$$T_{AgX} = [Ag^+].[X^-] \Rightarrow [Ag^+] = [X^-]$$

$$[X^-] = \sqrt{T_{AgX}} \Rightarrow pX_{td} = \frac{1}{2} pT_{AgX}$$

Sau đtd (V<sub>0</sub>C<sub>0</sub> < VC, F>1) :

pX được quyết định bởi lượng AgNO<sub>3</sub> dư

$$T_{AgX} = [Ag^+].[X^-]$$

$$[X^-] = \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]}$$

$$pX = pT_{AgX} + \lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ : Vẽ đường chuẩn độ 50 ml dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1M.

Biết rằng T<sub>AgCl</sub> = 1,0.10<sup>-10</sup>

Phản ứng chuẩn độ:

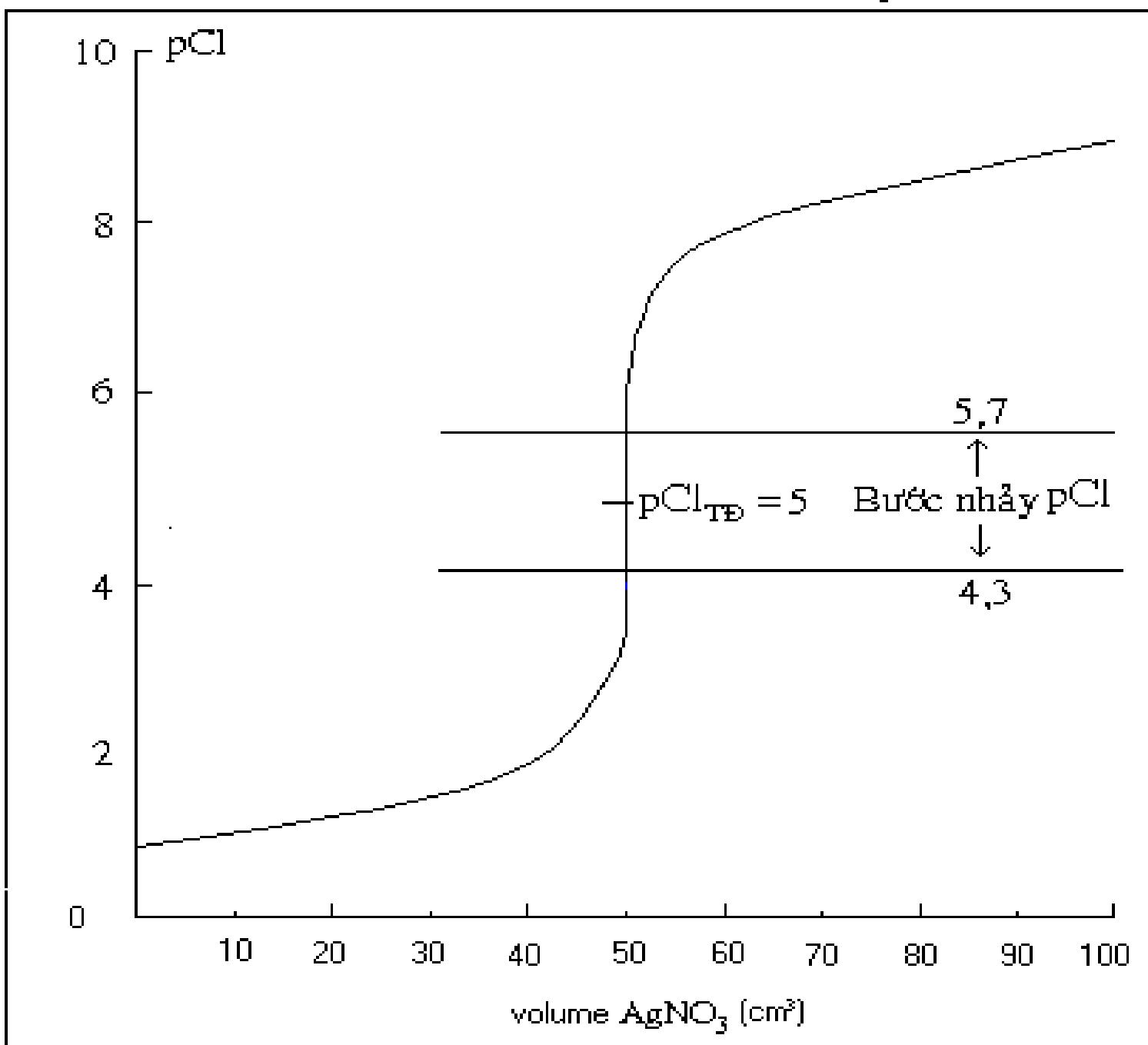


Tại điểm tương đương thể tích AgNO<sub>3</sub> bằng:

$$V_{DTD} = V_{AgNO_3} = \frac{50 \times 0,1}{0,1} = 50ml$$

V	F	Công thức tính pCl	pCl	pAg	GHI CHÚ
0	0	$pX = -\lg C_0$	1,00	9,00	
5	0,1	$pX = - \lg \frac{V_0 C_0 - VC}{V_0 + V}$	1,09	8,91	
25	0,5		1,48	8,52	
45	0,9		2,28	7,72	
49,5	0,99		3,30	6,70	
49,95	0,999		4,30	5,70	SS% = - 0,1%
50	1	$pX = \frac{1}{2} pT_{AgX}$	5,00	5,00	Điểm tương đương
50,05	1,001	$pX = pT_{AgX} + \lg \frac{VC - V_0 C_0}{V_0 + V}$	5,70	4,30	SS% = + 0,1%
50,5	1,01		6,70	3,30	
75	1,5		7,79	2,21	
100	2		8,70	1,30	

# Titration NaCl 0,1N (50 cm<sup>3</sup>) with AgNO<sub>3</sub> 0,1N



## Sai số chuẩn độ

$$SS\% = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} \cdot 100$$

Tại điểm tương đương

$$pX = \frac{1}{2} pT_{AgX}$$

Nếu kết thúc ở  $pX < pX_{TD}$  :

Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương (dụng dịch NaX). Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu SS % < 0 và được ký hiệu  $S\%_{X^-}$

$$S\%_{X^-} = - \frac{10^{-pX} (C_0 + C)}{C_0 V_0} \cdot 10^2$$

## Nếu kết thúc ở $pX > pX_{TD}$ :

Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương (dư dd  $\text{AgNO}_3$ ). Phép chuẩn độ mắc sai số thừa  $SS\% > 0$  và được ký hiệu  $SS\%_{\text{Ag}^+}$

$$S\%_{\text{Ag}^+} = + \frac{10^{pX - pT_{\text{Ag}X}} (C_0 + C)}{C_0 C} \cdot 10^2$$

Ví dụ : Chuẩn độ 100ml dung dịch NaI 0,1M bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> có cùng nồng độ.

a) Tính sai số của phép chuẩn độ trên nếu kết thúc chuẩn độ ở pAg = 11.

b) Để sai số chuẩn độ không vượt quá 0,02% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH bằng bao nhiêu ?

Cho biết : T<sub>AgI</sub> = 10<sup>-16</sup>

# Giải

- $\text{NaI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI} + \text{NaNO}_3$
- $pH_{\text{td}} = \frac{1}{2} pT = \frac{1}{2} (-\lg 10^{-16}) = 8$
- a)  $p\text{Ag}_c = 11 \Rightarrow p\text{I}_c = -\lg 10^{-16} - 11 = 5$
- $p\text{I}_c < p\text{I}_{\text{td}} \Rightarrow F < 1$ ; dd thừa NaI

$$S\%_{I^-} = - \frac{10^{-pI}(C_0 + C)}{C_0 V_0} \cdot 10^2 = - \frac{10^{-5}(10^{-1} + 10^{-1})}{10^{-1} \cdot 10^{-1}} \cdot 10^2 = -0,02\%$$

- b)  $S\% = +0,02\% \Rightarrow F > 1$  dd thừa  $\text{Ag}^+$

$$S\%_{\text{Ag}^+} = + \frac{10^{pI-16}(C_0 + C)}{C_0 V_0} \cdot 10^2 = + \frac{10^{pI-16}(10^{-1} + 10^{-1})}{10^{-1} \cdot 10^{-1}} \cdot 10^2 = +0,02\%$$

- $10^{pI-16} = 10^{-5} \Rightarrow pI = 11$
- $\Rightarrow$  bước phẩy  $pI = 5 \rightarrow 11$

## 4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM CUỐI TRONG PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC

Nguyên tắc của phương pháp là thêm vào dung dịch chuẩn độ một ion có khả năng tạo với ion  $\text{Ag}^+$  một kết tủa có màu đậm ở gần điểm tương đương.

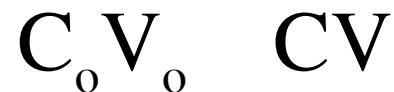
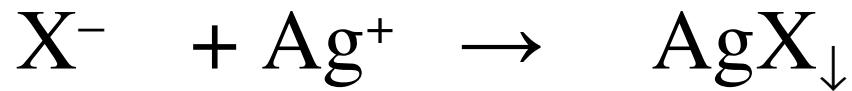
### a. Phương pháp Mohr

Mohr đề nghị dùng ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  làm chỉ thị



$$T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 10^{-11,95}$$

Quá trình chuẩn độ ion halogenur  $X^-$  theo phương pháp Mohr xảy ra như sau :



Khi vừa dư một giọt ion  $Ag^+$  thì :



Khi thấy hỗn hợp chuyển từ màu vàng sang màu hơi đỏ của kết tủa  $Ag_2CrO_4$  thì ngừng chuẩn độ.

# A Precipitation Titration

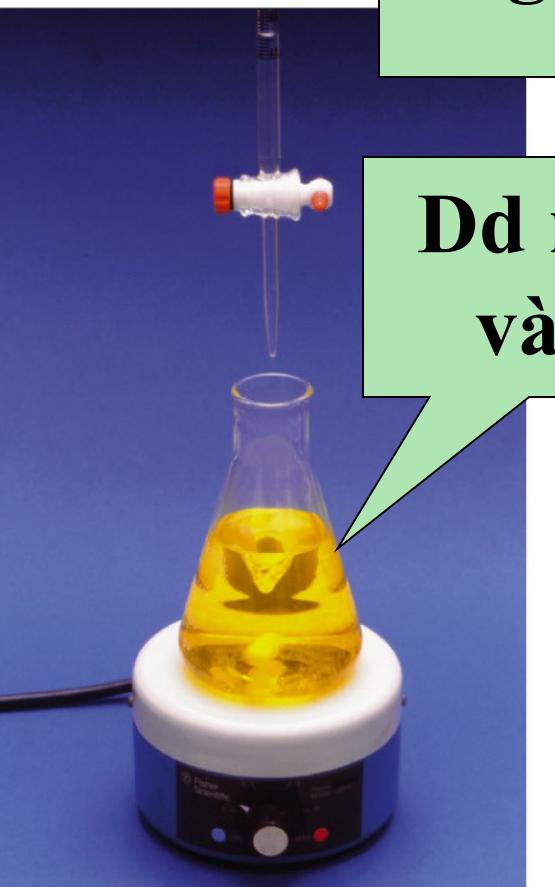
... dd  
 $\text{AgNO}_3$

Dd màu  
vàng

Kết tủa  
trắng  
 $\text{AgCl}$   
trong dd  
màu  
vàng.

... Kết tủa  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   
màu đỏ  
gạch.

Khi  $\text{Cl}^-$  đã  
pú hết ...



(a)



(b)

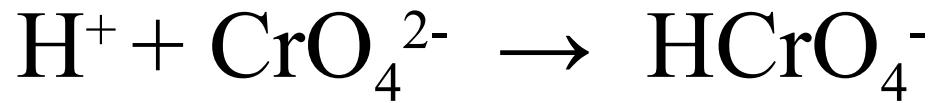


(c)

Pp Mohr được dùng để định lượng  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  nhưng không dùng để định lượng  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  vì  $\text{AgI}\downarrow$  và  $\text{AgSCN}\downarrow$  hấp phụ mạnh ion do đó sẽ quan sát thấy sự chuyển màu trước t rất xa, phép chuẩn độ mắc sai số lớn.

P.P Moh cần tiến tiến hành trong môi trường có pH = 6,5 → 8,5 vì:

\* Trong môi trường axit thì nồng độ ion giảm nhiều do tham gia phản ứng:



Do đó sự đổi màu xảy ra ở sau và xa đtd(sai số lớn)

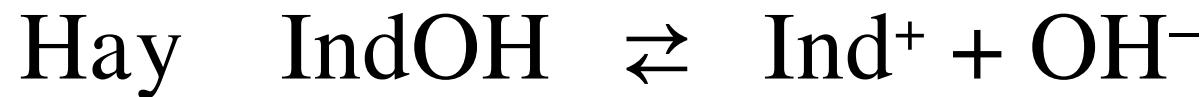
\* Ngược lại trong môi trường kiềm mạnh sẽ xảy ra phản ứng:



## b. Phương pháp Fajans

Dựa trên khả năng thay đổi màu của 1 loại chỉ thị đặc biệt khi hấp phụ lên bề mặt kết tủa tích điện(ct hấp phu).

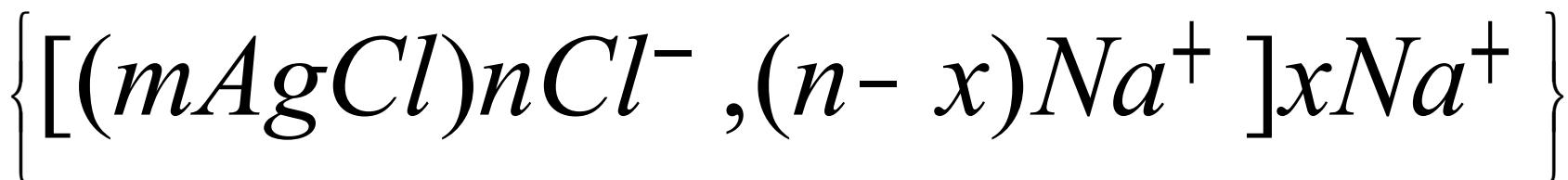
Chỉ thị hấp phụ là các acid hoặc baz hữu cơ yếu



Ch.độ Cl<sup>-</sup> bằng Ag<sup>+</sup> với chỉ thị hấp phụ HInd

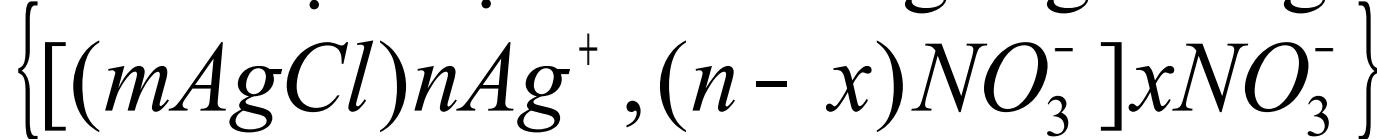


\* Trước đtd tạo hệ keo âm:



Hạt kết tủa âm nên không hấp phụ Ind<sup>-</sup> => dd có màu của chỉ thị tự do.

\* Sau đt tạo hệ keo dương AgCl/AgNO<sub>3</sub>



Hạt kết tủa tích điện dương nên hấp phụ anion

Ind<sup>-</sup> do đó hạt kết tủa có màu.

Các chất chỉ thị thường dùng là:

– *Fluorescein* : là một acid yếu ( $K_a=10^{-8}$ ) nên phải chđộ trong m.t kiềm để chỉ thị phân ly mạnh thì mới thấy rõ màu.

pH mt  $\leq 10$  đê tránh xảy ra pú



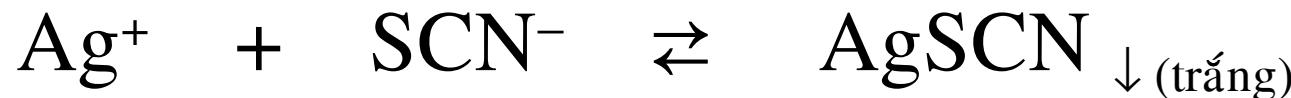
tốt nhất là chuẩn độ ở pH = 6,5 ÷ 10.

Fluorescein dung trong chuẩn độ các ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Ở đtđ dd sẽ chuyển từ màu lục ( có ánh huỳnh quang) sang màu đỏ hồng(kết tủa hồng trong dd không màu).

- Oesein; dùng để chuẩn độ các ion: $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ở  $\text{pH} = 2 \rightarrow 10$ . Ở đtđ: dd chuyển từ màu kỵc sang màu đỏ thắm.

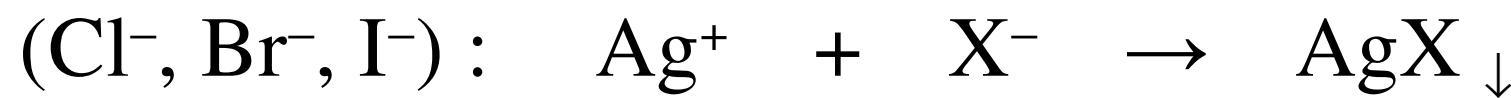
## C. Phương pháp Volhard

**Nguyên tắc :** Dựa vào phản ứng chuẩn độ ion  $\text{Ag}^+$  bằng ion  $\text{SCN}^-$  với ion  $\text{Fe}^{3+}$  làm chỉ thị :



Khi đó dư 1 giọt  $\text{SCN}^-$  thì xuất hiện màu đỏ máu của phức  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  :  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$

\* Cho một lượng dư, chính xác dd  $\text{AgNO}_3$  vào dd  $\text{X}^-$



chuẩn độ  $\text{Ag}^+$  dư bằng dung dịch chuẩn  $\text{SCN}^-$  với  $\text{Fe}^{3+}$  làm chỉ thị như trên :



Ngừng chuẩn độ khi thấy màu của dung dịch chuyển sang màu hồng.

**Lưu ý :** Pp này cần thực hiện trong m.t acid để tránh sự thủy phân của ion  $\text{Fe}^{3+}$  (  $\text{HNO}_3$  với  $C > 0,3\text{M}$ )

- Khi xác định  $\text{I}^-$  bằng pp này cần cho  $\text{AgNO}_3$  dư trước để kết tủa hết  $\text{I}^-$  rồi mới thêm chỉ thị  $\text{Fe}^{3+}$  để tránh phản ứng :  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- Khi xác định  $\text{Cl}^-$  bằng pp này ở điểm cuối sẽ xảy ra pú :  $\text{AgCl}_\downarrow + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}_\downarrow + \text{Cl}^-$