

ÔN LẠI ACID VÀ BAZƠ

Tính chất của một acid:

Vị chua (nhưng không được nếm chúng!!)
Dung dịch acid dẫn được điện (electrolytes)
Phản ứng với bazơ tạo thành muối với nước
Làm giấy quì tím chuyển sang đỏ

Tính chất của một bazơ:

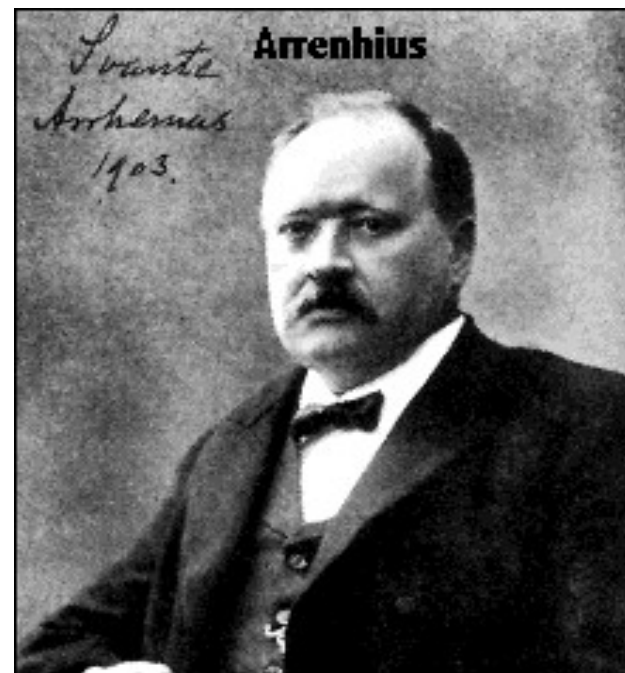
Nhớt
Có vị đắng (nhưng không được nếm chúng!!)
Phản ứng với acid tạo thành muối và nước
Làm xanh giấy quì
Dung dịch của chúng dẫn điện (electrolytes)

Acids và Bases

Năm 1884, Theo Arrhenius
– trong dung dịch acids là
những chất phân ly ra ion
 H^+ , bazơ là những chất
trong dung dịch phân ly ra
ion OH^- .

Giới hạn của định nghĩa:

- Phải có sự tham gia của nước
- Acid phải có chứa H^+
- Bazơ phải có chứa OH^-



Theo thuyết acid và bazơ của Bronsted/Lowry

Bronsted và Lowry định nghĩa dựa trên hai khái niệm:

Acid- cho Proton Base- nhận Proton

So với định nghĩa của Arrhenius.

1. Không cần sự có mặt của nước.
2. Bazơ không cần có OH^- trong phân tử.

Nhưng, Acid vẫn phải có H^+ trong phân tử.

Mỗi acid Bronsted có một bazơ liên hợp
với nó

CẶP ACID – BAZƠ LIÊN HỢP



Theo định nghĩa acid – bazơ của Lewis

Theo định nghĩa của Lewis:

Acid- nhận cặp điện tử Base- Cho cặp điện tử

Trong định nghĩa này acid không cần phải có H^+ trong phân tử mà chỉ có sự trao đổi electron.

CƯỜNG ĐỘ ACID VÀ BAZƠ

Acid mạnh phân ly hoàn toàn trong nước



Bazơ mạnh : hòa tan trong nước phân ly hoàn toàn thành ion



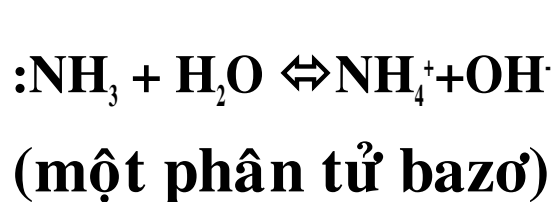
Acid yếu và bazơ yếu: hòa tan trong nước không phân ly hoàn toàn thành ion



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

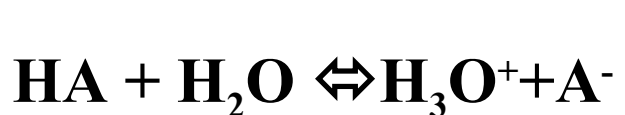
K_a hằng số phân ly acid

Cường độ Acid và Base



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{:NH}_3]}$$

Công thức chung



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

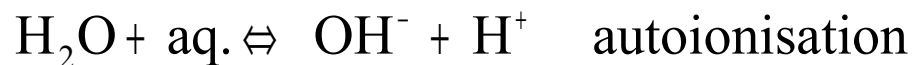


$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Cường độ của Acid và Base

	K _a		
Acid mạnh ↑	HClO ₄	~10 ¹⁰	ClO ₄ ⁻
	H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻
	HCl		Cl ⁻
	H ₃ O ⁺		H ₂ O
	HSO ₄ ⁻	1x10 ⁻²	SO ₄ ²⁻
	HF	6.8x10 ⁻⁴	F ⁻
	CH ₃ COOH	1.75x10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻
	H ₂ S	9.5x10 ⁻⁸	HS ⁻
	NH ₄ ⁺	5.7x10 ⁻¹⁰	NH ₃
	HCO ₃ ⁻	4.7x10 ⁻¹¹	CO ₃ ²⁻
	H ₂ O	1.8x10 ⁻¹⁶	OH ⁻
			Bazo' mạnh ↓

Ionisation of water



$$K_c \equiv K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{55.4} = 1.80 \times 10^{-16}$$

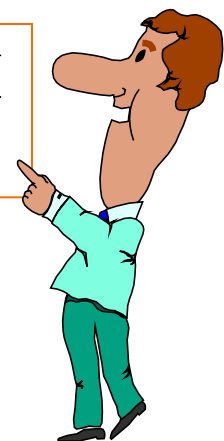
Ion Product $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a(55.4) = 10^{-14} = K_w$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

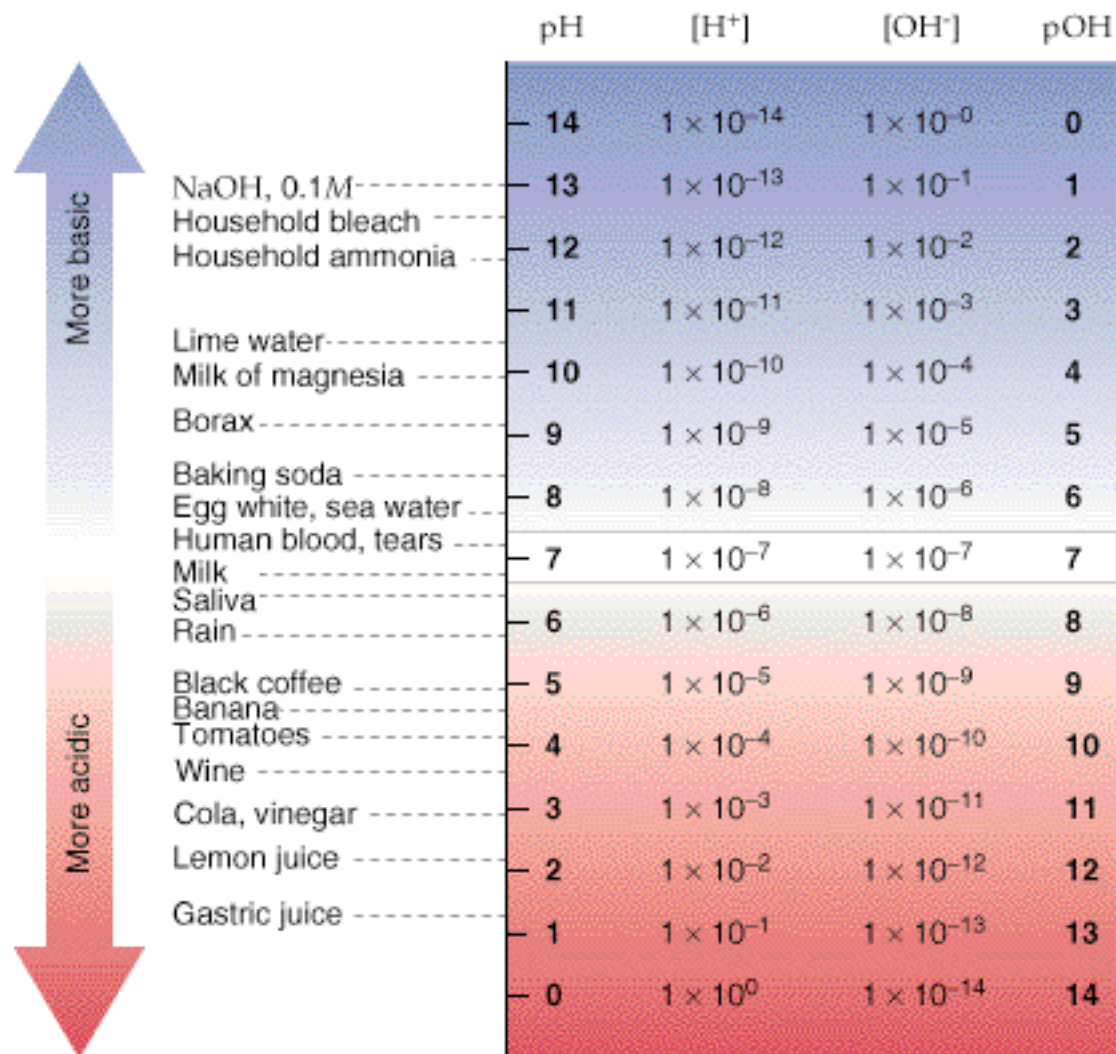
Mối quan hệ giữa K_a và K_b

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Khái niệm pH
 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$



The pH Scale



pH

pH: là phương thức diễn đạt độ acid –
Nồng độ của H^+ trong dung dịch.



pH thấp: $[H^+]$ cao

pH cao: $[H^+]$ thấp

Dung dịch acid

Trung hòa

Dung dịch bazơ

pH < 7

pH = 7

pH > 7

$[H^+]$ và pH

Nếu $[H^+]$ trong soda là $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$,
thì pH bằng _____?

vì $\text{pH} = -\log [H^+]$

nên

$$\text{pH} = -\log (1.6 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -(-2.80)$$

$$\text{pH} = 2.80$$



pH và $[H^+]$

Nếu pH của Coke là 3.12, vậy $[H^+]$ bằng----?

vì $pH = -\log [H^+]$ do đó

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

Lấy antilog hai vế

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$[H^+] = 10^{-3.12} = 7.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$



Tính pH của dung dịch acid mạnh HA có nồng độ C_a mol/l



• Khi C_a lớn

$$[H^+] = C_a$$

$$pH = -\log C_a$$

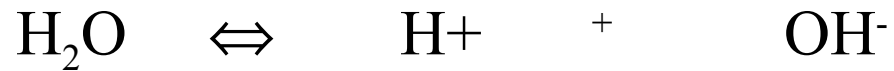
• Khi $C_a < 10^{-6}$

$$[H^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$$

Khi $C_a < 10^{-8}$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Tính pH của dung dịch acid mạnh BOH có nồng độ C_b mol/l



• Khi C_b lớn

$$[\text{OH}^-] = C_b$$

$$\text{pOH} = -\log C_b$$

• Khi $C_b < 10^{-6}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_{\text{H}_2\text{O}}}}{2}$$

Khi $C_a < 10^{-8}$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Tính pH của dung dịch acid HA có nồng độ C_a mol/l và hằng số K_a



C_a

?

?

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

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

Ví dụ:

Tính pH của dung dịch acid

1) CH_3COOH $2 \cdot 10^{-2}$ có $K_a = 10^{-4,75}$

2) NH_4Cl 10^{-1} có $K_a = 10^{-4,75}$

3) HF 10^{-3} có $K_a = 10^{-9,21}$

Tính pH của dung dịch bazơ BOH có nồng độ C_b mol/l và hằng số K_b



$$C_b \quad \quad \quad ? \quad \quad \quad ?$$
$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

Ví dụ:

Tính pH của dung dịch acid

1) NH_3 $2 \cdot 10^{-2}$ có $K_a = 10^{-9,25}$

2) CH_3COONa 10^{-1} có $K_b = 10^{-9,25}$

DUNG DỊCH ĐỆM

Dung dịch đệm là một hỗn hợp gồm một acid yếu và một baz liên hợp với nó.

Dung dịch đệm gồm acid yếu HA và baz liên hợp với nó là $HA + A^-$

Đặc điểm của dung dịch đệm

có pH rất ổn định khi pha loãng hay thêm một lượng nhỏ acid hay baz mạnh.

Ví dụ: một acid yếu HA C_a và một baz liên hợp với nó là NaA C_b .



Tính pH của dung dịch đệm

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

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

Tính pH của các dung dịch sau.

a. 0.10 M propanoic acid ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$, $K_a = 1.3 \times 10^{-5}$)

b. 0.10 M sodium propanoate ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$)

c. H_2O tinh khiết

d. Hỗn hợp gồm 0.10 M $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ và 0.10 M $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$

Tính pH khi thêm 0.020 mol HCl vào 1.0 L các dung dịch trên sau.

Tính pH sau khi thêm 0.020 mol NaOH vào 1.0 L các dung dịch trên.

Dung dịch nào có giá trị pH thay đổi ít nhất khi thêm acid hoặc bazơ vào dung dịch? Giải thích

Dung dịch đệm được pha bằng 75.0 g sodium acetate vào 500.0 ml của CH_3COOH 0.64 M.

Dung dịch sẽ có giá trị pH bằng bao nhiêu? (Giả sử thể tích dung dịch thay đổi không đáng kể.)

Những dung dịch nào sau đây là dung dịch đệm?

- a. Dung dịch gồm 0.1 M KNO_3 và 0.1 M HNO_3 .**
- b. Dung dịch gồm 0.1 M NaNO_2 và 0.15 M HNO_2**
- c. Thêm 0,5g KOH vào 250 mL dung dịch CH_3COOH 0,10M.**
- d. Dung dịch gồm 0.10 M Na_2CO_3 và 0.05 M Na_3PO_4**

Tính tỉ lệ $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ trong dung dịch đệm ammonia/ammonium chloride dung dịch đệm có giá trị pH sau:

- a. PH = 9.00**
- b. pH = 8.80**
- c. pH = 10.00**
- d. pH = 9.60**

Khối lượng của NaOH thêm vào 1.0 L $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 2.0 M để tạo thành dung dịch đệm có giá trị pH sau?

- a. $\text{pH} = \text{pK}_a$
- b. $\text{pH} = 4.00$
- c. $\text{pH} = 5.00$

DUNG DỊCH ĐỆM

Một dung dịch đệm tốt nhất khi:

1. $0.1 < [\text{HA}] / [\text{A}^-] < 10$
2. $[\text{HA}], [\text{A}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ hoặc } [\text{OH}^-]$

*****BUFFERED pH RANGE*****

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

Tính pH của dung dịch đệm amoni gồm NH_4Cl 10^{-2}M và NH_4OH 10^{-2}M .

Cho biết $\text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$.

pH của dung dịch đệm trên sẽ thay đổi như thế nào khi :

- Pha loãng dung dịch 10 lần ?

Thêm vào một lít dung dịch đệm trên :

10ml HCl $0,1\text{M}$

10ml NaOH $0,1\text{M}$

CHƯƠNG III

PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

I. NGUYÊN TẮC

Dựa trên phản ứng trung hòa để **xác định nồng độ** các **dung dịch acid, baz** hay một số **muối của các acid yếu, baz yếu** :



Trong quá trình chuẩn độ:

- pH của dung dịch thay đổi theo lượng thuốc thử đưa vào.
- Đường biểu diễn sự phụ thuộc của pH dung dịch theo lượng acid (hay baz) đưa vào được gọi là đường chuẩn độ.
- Phương trình biểu diễn sự phụ thuộc trên được gọi là phương trình đường chuẩn độ. Dựa vào phương trình để xác định pH.
- Để **xác định điểm tương** của quá trình chuẩn độ: dùng **chất chỉ thị**.

Nguyên tắc của phân tích thể tích

titration

titrant

analyte

indicator

equivalence point vs. end point

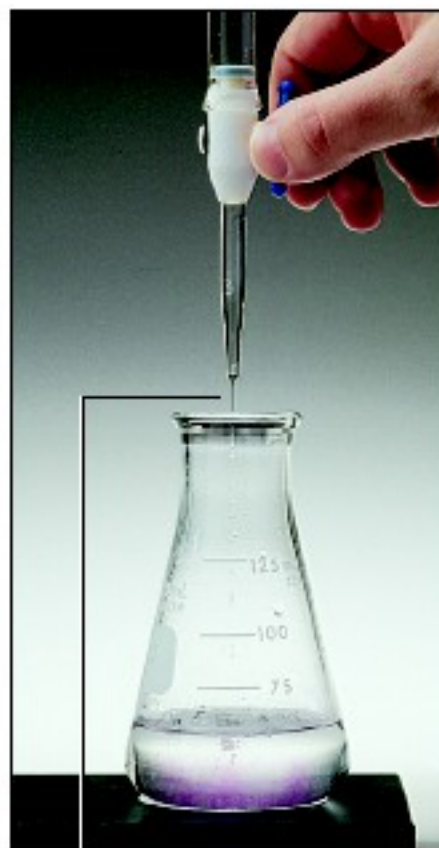
titration error

blank titration

Setup for titrating an acid with a base



(a)
50-mL buret containing aqueous NaOH of accurately known concentration

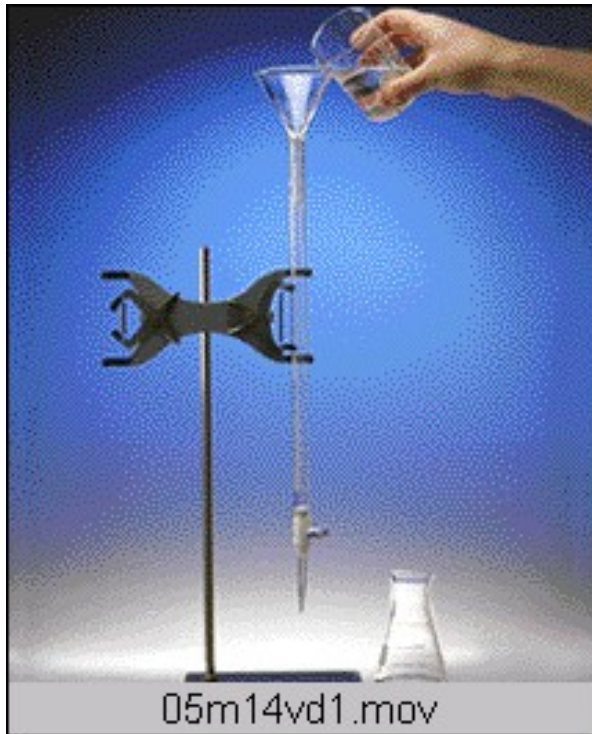


(b)
A solution of NaOH is added slowly to the sample being analyzed. The sample is mixed.



(c)
When the amount of NaOH added from the buret exactly equals the amount of H⁺ supplied by the acid being analyzed, the dye (indicator) changes color.

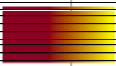
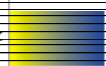
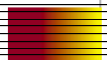
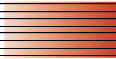
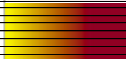
Titration



1. Cho dung dịch chuẩn vào buret.
2. Thuốc thử (base) phản ứng với chất phân tích (acid) trong dung dịch ở bình tam giác.
3. Màu sắc Chỉ thị thay đổi khi phản ứng xảy ra hoàn toàn.
4. Phương trình ion
$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$
5. Tại điểm tương đương
$$\text{moles H}^+ = \text{moles OH}^-$$

II. CHẤT CHỈ THỊ pH

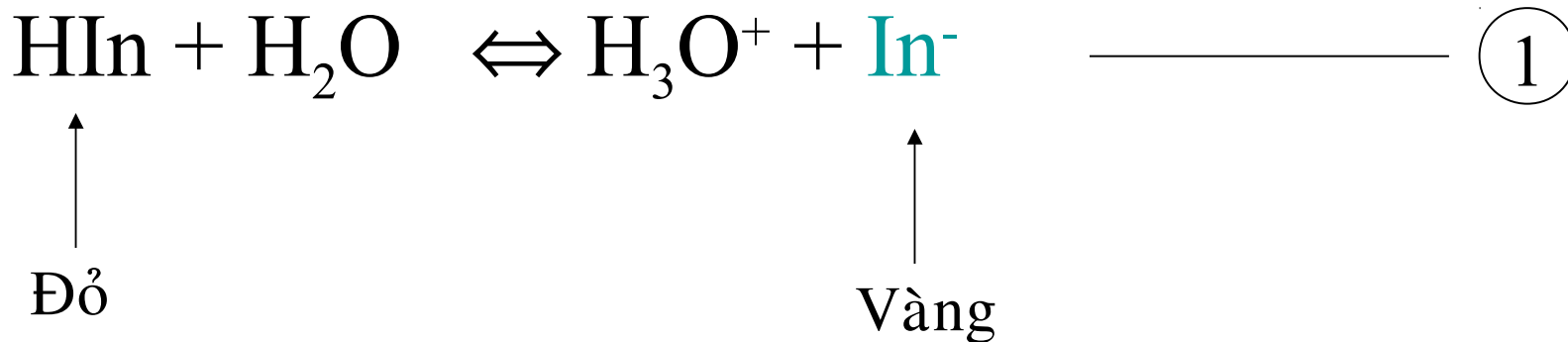
Chất chỉ thị acid-baz

	pH range for color change									
	0	2	4	6	8	10	12	14		
Methyl violet	Yellow		Violet							
Thymol blue		Red		Yellow		Yellow		Blue		
Methyl orange			Red		Yellow					
Methyl red				Red		Yellow				
Bromthymol blue					Yellow		Blue			
Phenolphthalein						Colorless		Pink		
Alizarin yellow R							Yellow		Red	

1. Lý thuyết về chất chỉ thị pH

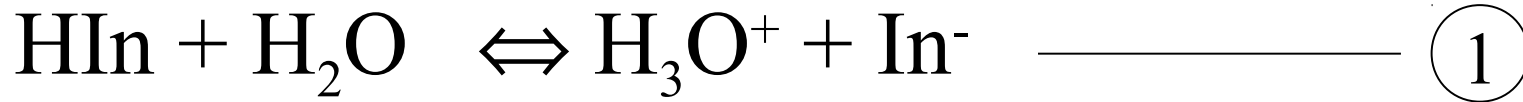
Chất chỉ thị pH là **các acid** hay **baz hữu cơ yếu** có màu sắc thay đổi theo pH của môi trường.

Giả sử, một chất chỉ thị acid yếu có dạng **HIn**.



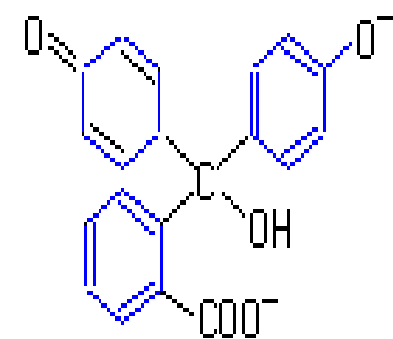
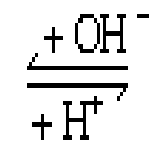
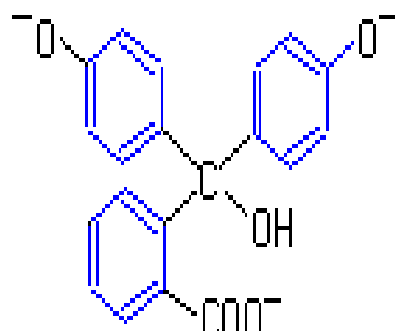
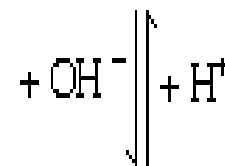
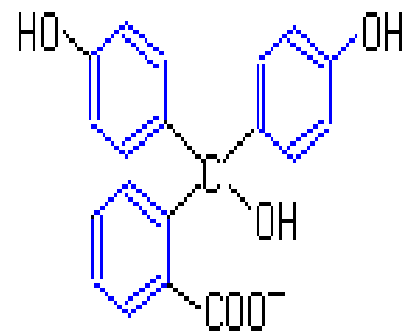
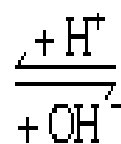
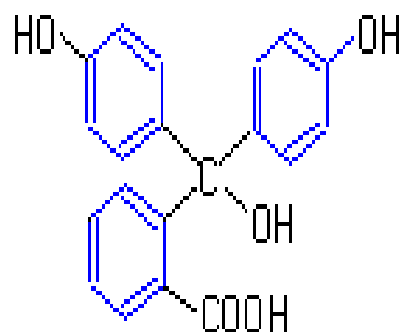
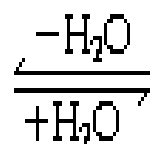
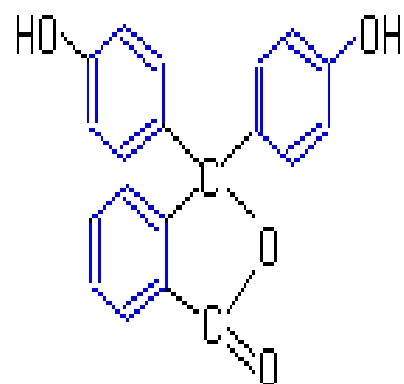
Tính chất cần thiết nhất của một chất chỉ thị pH là màu sắc của dạng HIn và In⁻ phải khác nhau hoàn toàn.

1. Lý thuyết về chất chỉ thị pH



Từ cân bằng (1) ta thấy màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH.

- Khi **pH càng nhỏ** thì cân bằng (1) càng chuyển dịch sang trái nên dung dịch có **màu của dạng acid(HIn)**.
- Khi **pH càng lớn** thì cân bằng (1) càng dịch chuyển sang phải nên dung dịch có **màu của dạng baz**.



Catechol không màu

Quinonphenolat đỏ tím

Mỗi chất chỉ thị HIn sẽ tương ứng với một hằng số acid K_a . Từ phương trình 1:

$$K_a = K_{a,In} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_{a,In} + \log_{10} \frac{[In^-]}{[HIn]}} \text{ ————— } (2)$$

Khi $[HIn] = [In^-]$
 $\therefore pH = pK_{a,In}$

chất chỉ thị đổi màu rõ rệt nhất

2. Khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị

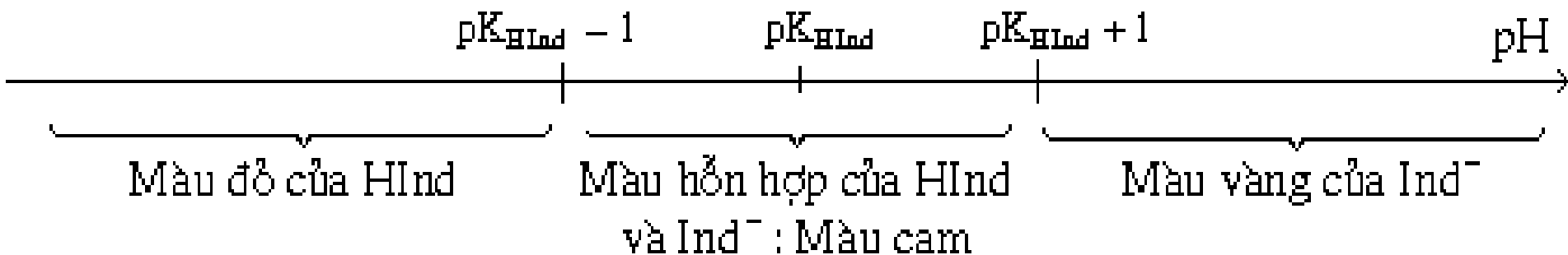
- Chất chỉ thị có màu của dạng acid HIn khi: $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$

$$\Rightarrow pH \leq pK_{HIn} - 1$$

- Chất chỉ thị có màu của dạng baz In^- khi: $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{1}{10}$

$$\Rightarrow pH \geq pK_{HIn} + 1$$

Theo với hai phương trình tính giá trị pH trên thì chất chỉ thị sẽ đổi màu như sau:



3. Chỉ số định phân pT của chất chỉ thị

Chỉ số pT của chất chỉ thị là **giá trị pH** mà tại đó **chất chỉ thị đổi màu rõ nhất**

$$pT \approx pK_{HIn}$$

Người ta thường ngừng chuẩn độ ở $pH = pT$

=> **pT** của chỉ thị chính là **pH kết thúc** quá trình chuẩn độ.

4. Một số chỉ thị pH thông dụng

Tên thị trường	Dung môi	Màu dạng acid	Màu dạng baz	Khoảng pH chuyển màu
o – crésol đỏ	nước	Đỏ	Vàng	0,2 ÷ 0,8
Thimol xanh	nước	Đỏ	Vàng	1,2 ÷ 2,8
Tropeolin 00	nước	Đỏ	Vàng	1,3 ÷ 3,2
2–4 dinitrrophenol	nước	Không màu	Vàng	2,4 ÷ 4,0
Metyl vàng	rượu 90%	Đỏ	Vàng	2,9 ÷ 4,0
Metyl da cam	nước	Đỏ	Vàng	3,1÷ 4,4
Bromphenol xanh	nước	Vàng	Nâu tím	3,0 ÷ 4,6
Bromcrezol lục	nước	Vàng	Xanh	3,8 ÷ 5,4
Metyl đỏ	nước	Đỏ	Vàng	4,4 ÷ 6,2

4. Một số chỉ thị pH thông dụng

Tên thị trường	Dung môi	Màu dạng acid	Màu dạng baz	Khoảng pH chuyển màu
Clorophenol đỏ	nước	Vàng	Đỏ	4,8 ÷ 6,4
Bromcrezol nâu	nước	Vàng	Nâu	5,2 ÷ 6,8
Bromthimol xanh	nước	Vàng	Xanh	6,2 ÷ 7,6
p–nitrophenol	nước	Không màu	Vàng	5,0 ÷ 7,0
Quỳ	nước	Đỏ	xanh	5,0 ÷ 8,0
Phenol đỏ	nước	Vàng	Đỏ	6,4 ÷ 8,0
Đỏ trung tính	rượu 70%	Đỏ	Vàng da cam	6,8 ÷ 8,0
Crezol đỏ	rượu 20%	Vàng	Đỏ	7,2 ÷ 8,8
α–Naphtolphtalein	rượu 50%	Hồng	Lục	7,8 ÷ 8,7
Thimol xanh	nước	Vàng	Xanh	8,0 ÷ 9,0
phenolphtalein	rượu 70%	Không màu	Đỏ tím	8,0 ÷ 9,8
Thimolphtalein	rượu 90%	Không màu	Xanh	9,4 ÷ 10,6
Alizarin vàng	nước	Vàng	Tím	10,1 ÷ 12,0
Tropeolin O	nước	Vàng	Nâu da cam	11,0 ÷ 13,0

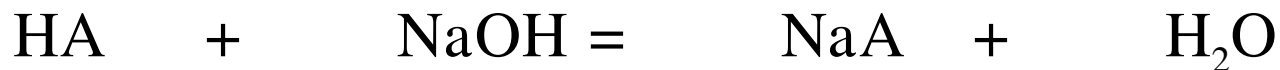
III. CHUẨN ĐỘ ACID MẠNH BẰNG BAZ MẠNH VÀ NGƯỢC LẠI

1. Chuẩn độ acid mạnh bằng baz mạnh

Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml dung dịch acid mạnh HA C_0 (mol/l) bằng dung dịch baz NaOH C (mol/l).

-Gọi V ml là thể tích NaOH cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Gọi **F** là mức độ acid đã được chuẩn độ

$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

1. Chuẩn độ acid mạnh bằng baz mạnh

Thiết lập phương trình tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ.

- Khi chưa chuẩn độ ($V = 0, F = 0$) : pH được quyết định bởi dung dịch HA ban đầu.

$$\text{pH} = -\lg C_0$$

- Trước điểm tương đương ($V.C < V_0.C_0$, $F < 1$) : pH được quyết định bởi lượng HA dư

$$[HA] = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \Rightarrow \text{pH} = -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

- Tại điểm tương đương ($VC = V_0.C_0$, $F = 1$) : pH được quyết định bởi dung dịch NaA

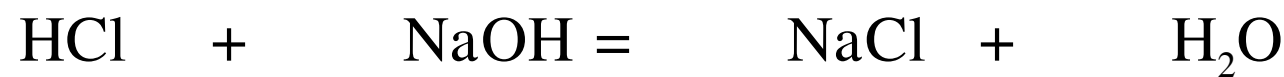
$$\text{pH}_{\text{TĐ}} = 7$$

- Sau điểm tương đương ($V.C > V_0.C_0, F > 1$): pH được quyết định bởi lượng NaOH dư

$$[NaOH] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg \frac{C.V - C_0.V_0}{V_0 + V}$$

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

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



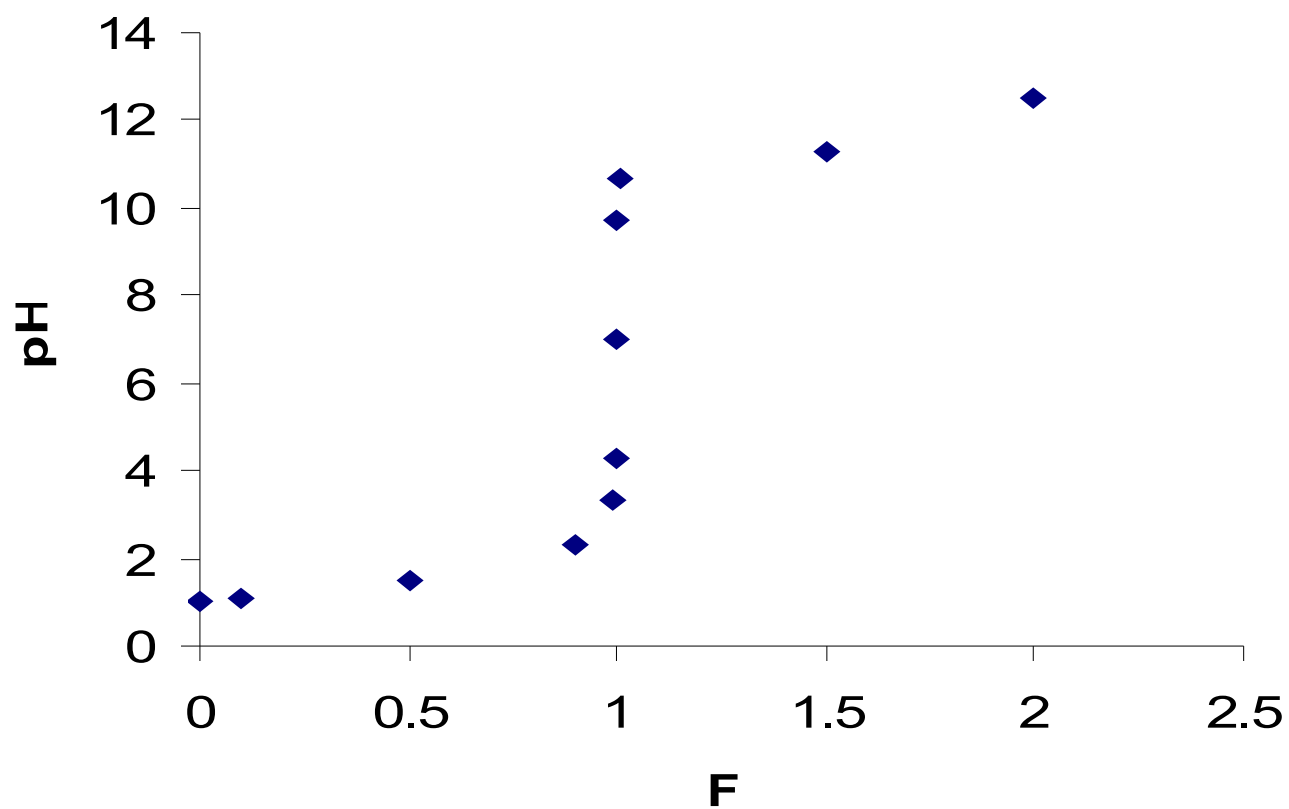
Tại điểm tương đương V_{NaOH} chuẩn độ hết:

$$V_{NaOH} = V_{DTD} = \frac{0,1 \times 100}{0,1} = 100ml$$

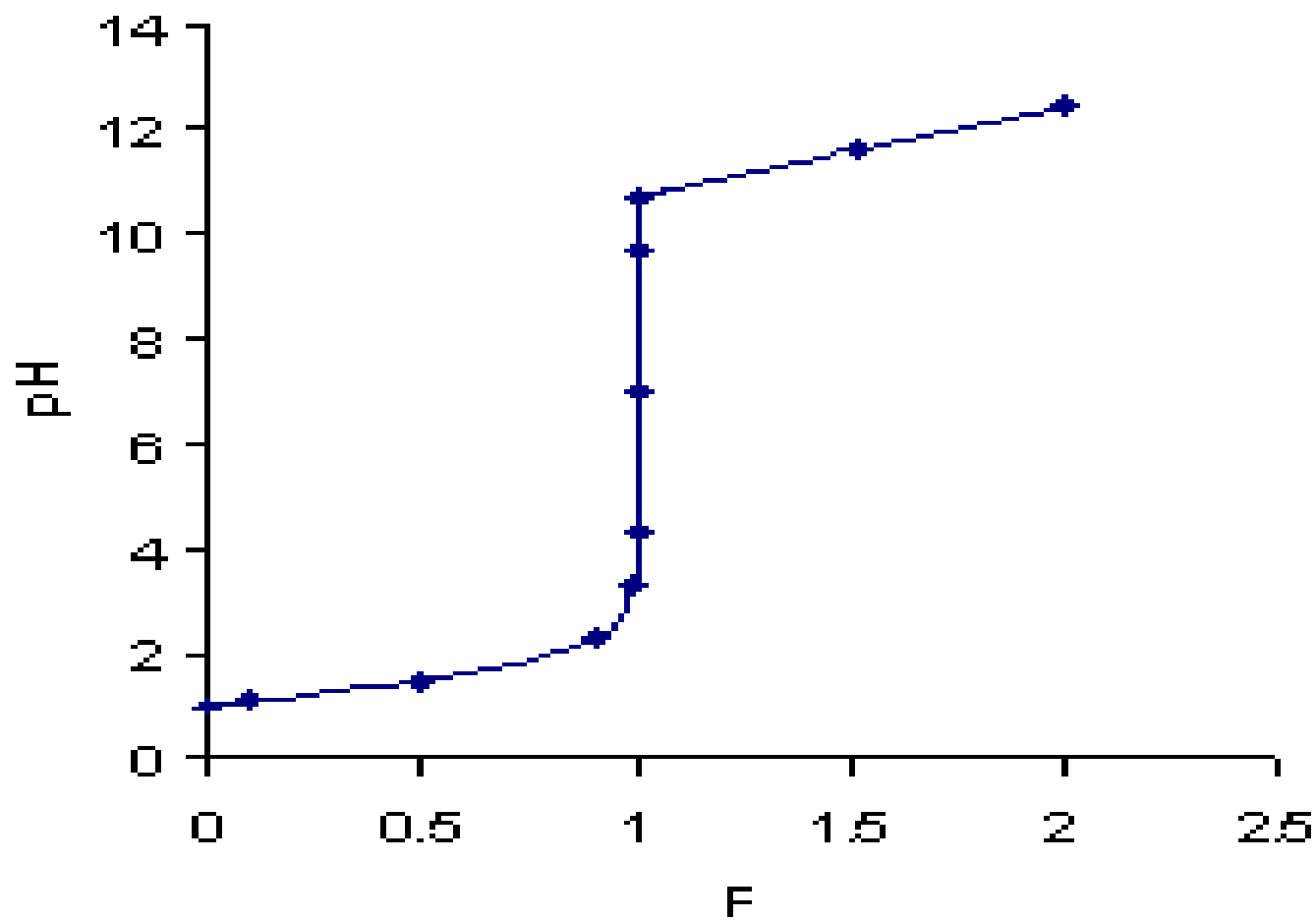
V_{NaOH} ml	F	Công thức tính pH	pH	% Sai số
0	0	$pH = -\lg C_0 = -\lg 0,1$	1	
0<V<100	<1	$pH = -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$		
10	0,1	$pH = -\lg \frac{100 \times 0,1 - 10 \times 0,1}{100 + 10} = 1,09$	1,09	
50	0,5	$pH = -\lg \frac{100 \times 0,1 - 50 \times 0,1}{100 + 50} = 1,48$	1,48	
90	0,9	$pH = -\lg \frac{100 \times 0,1 - 90 \times 0,1}{100 + 90} = 2,28$	2,28	
99	0,99	$pH = -\lg \frac{100 \times 0,1 - 99 \times 0,1}{100 + 99} = 3,30$	3,30	SS%=-1%
99,9	0,999	$pH = -\lg \frac{100 \times 0,1 - 99,9 \times 0,1}{100 + 99,9} = 4,30$	4,30	SS%=- 0,1%
100	1	$pH_{\text{DTD}} = 7$	7	

V_{NaOH} ml	F	Công thức tính pH	pH	% Sai số
$V > 100$	> 1	$pH = 14 + \lg \frac{V \cdot C - V_0 \cdot C_0}{V_0 + V}$		
100,1	1,001	$pH = 14 + \lg \frac{100,1 \times 0,1 - 100 \times 0,1}{100 + 100,1} = 9,7$	9,7	SS% = +0,1%
101	1,01	$pH = 14 + \lg \frac{101 \times 0,1 - 100 \times 0,1}{100 + 101} = 10,7$	10,7	SS% = +1%
150	1,5	$pH = 14 + \lg \frac{150 \times 0,1 - 100 \times 0,1}{100 + 150} = 11,3$	11,3	
200	2	$pH = 14 + \lg \frac{200 \times 0,1 - 100 \times 0,1}{100 + 200} = 12,5$	12,5	

Titration 100ml HCl 0,1M with NaOH 0,1M



Titration 10.0 ml HCl 0.1 M with NaOH 0.1 M



CÁCH CHỌN CHẤT CHỈ THỊ

1. Dựa vào khoảng đổi màu của chất chỉ thị và bước nhảy

+ Nếu khoảng đổi màu của chất chỉ thị nằm trong bước nhảy

$$-0,1\% < SS\% < +0,1\% \Rightarrow \text{Chọn chất chỉ thị này}$$

+ Nếu khoảng đổi màu của chất chỉ thị nằm ngoài bước nhảy

$$SS\% < -0,1\% \text{ và } SS\% > +0,1\% \Rightarrow \text{Không chọn chất chỉ thị này}$$

2. Dựa vào giá trị pT

+ Nếu pT nằm trong bước nhảy $\Rightarrow -0,1\% < SS\% < +0,1\%$

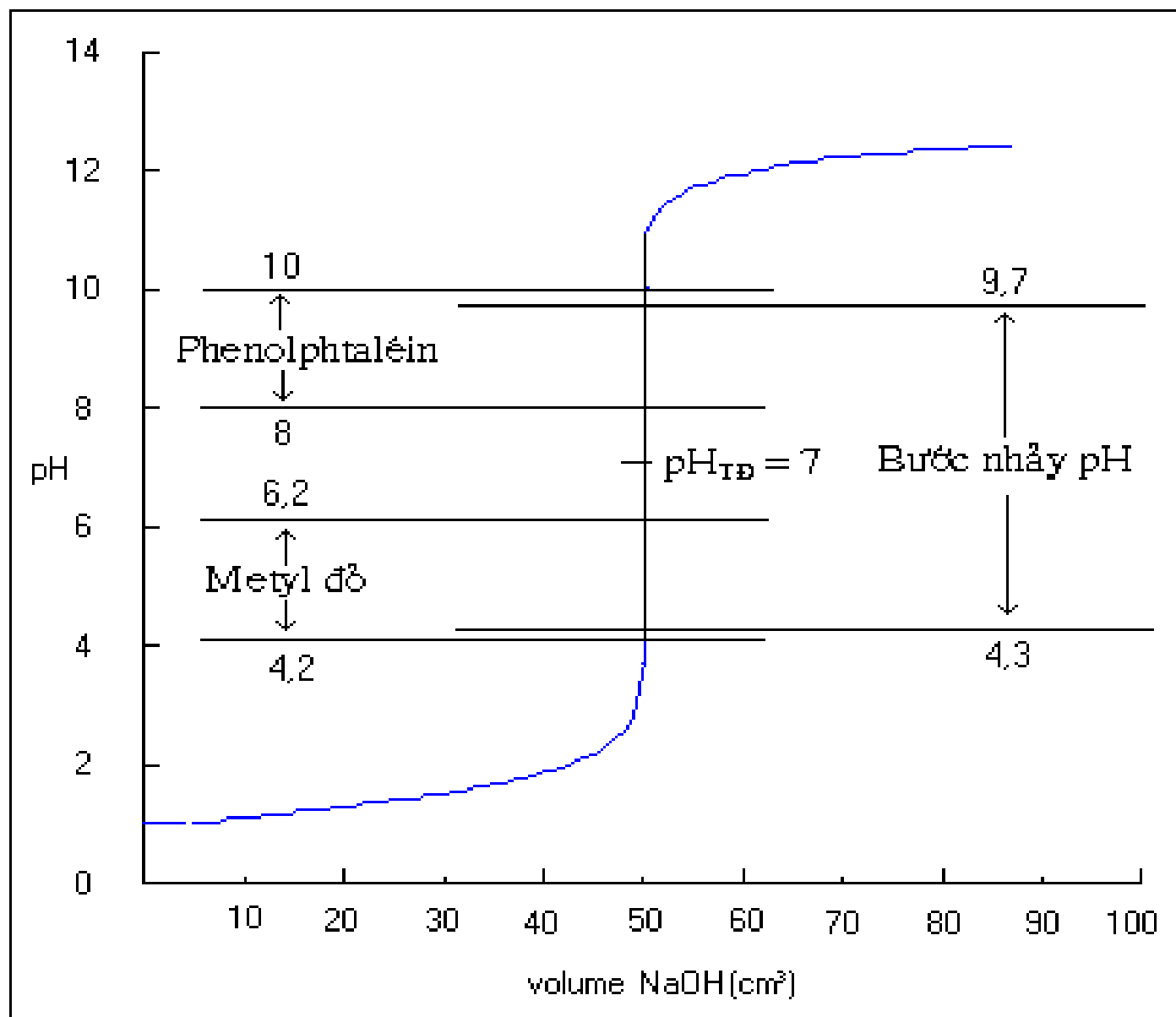
$$\Rightarrow \text{Chọn chất chỉ thị này}$$

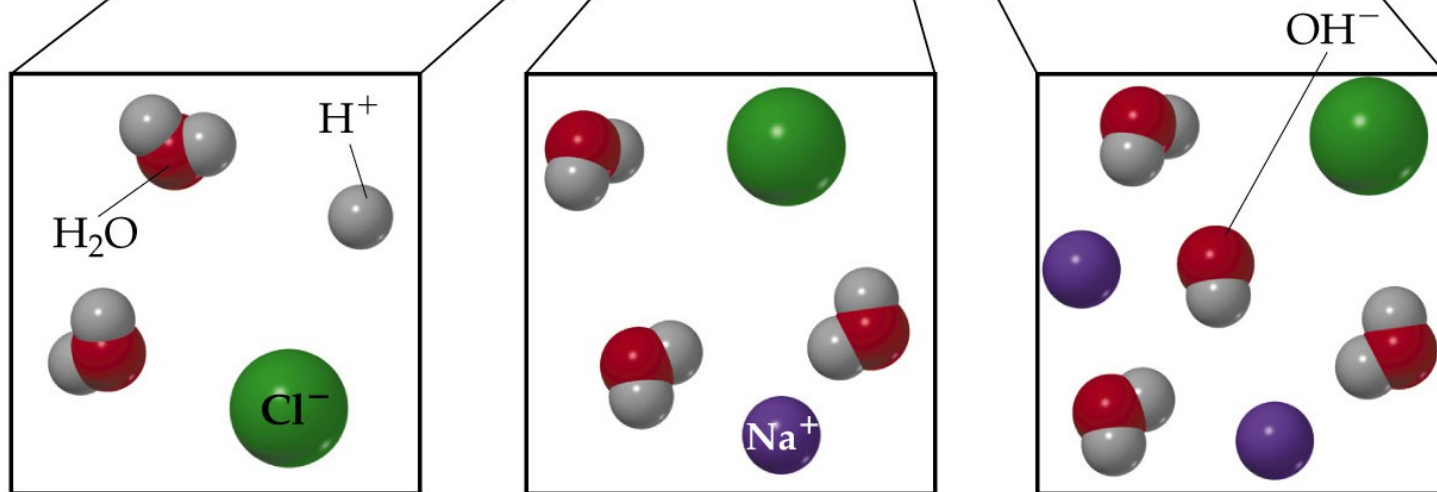
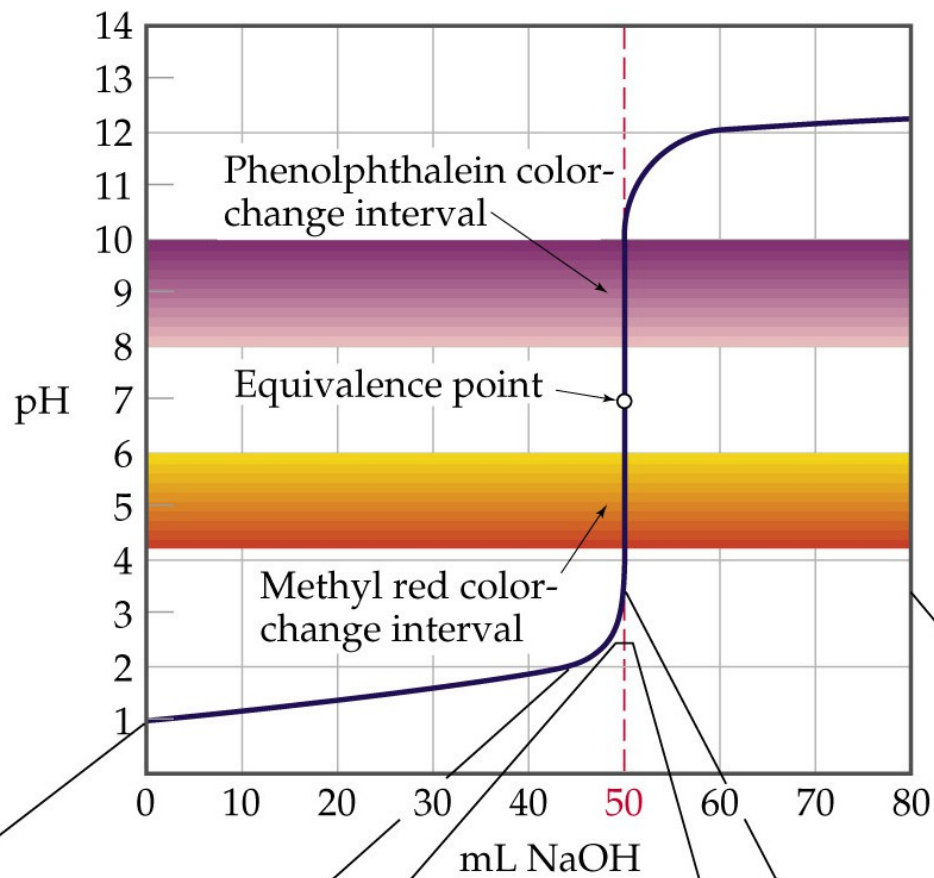
+ Dem pT so sánh với $pH_{DTĐ}$

-Nếu $pT = pH_{DTĐ}$: chọn chất chỉ thị không có sai số

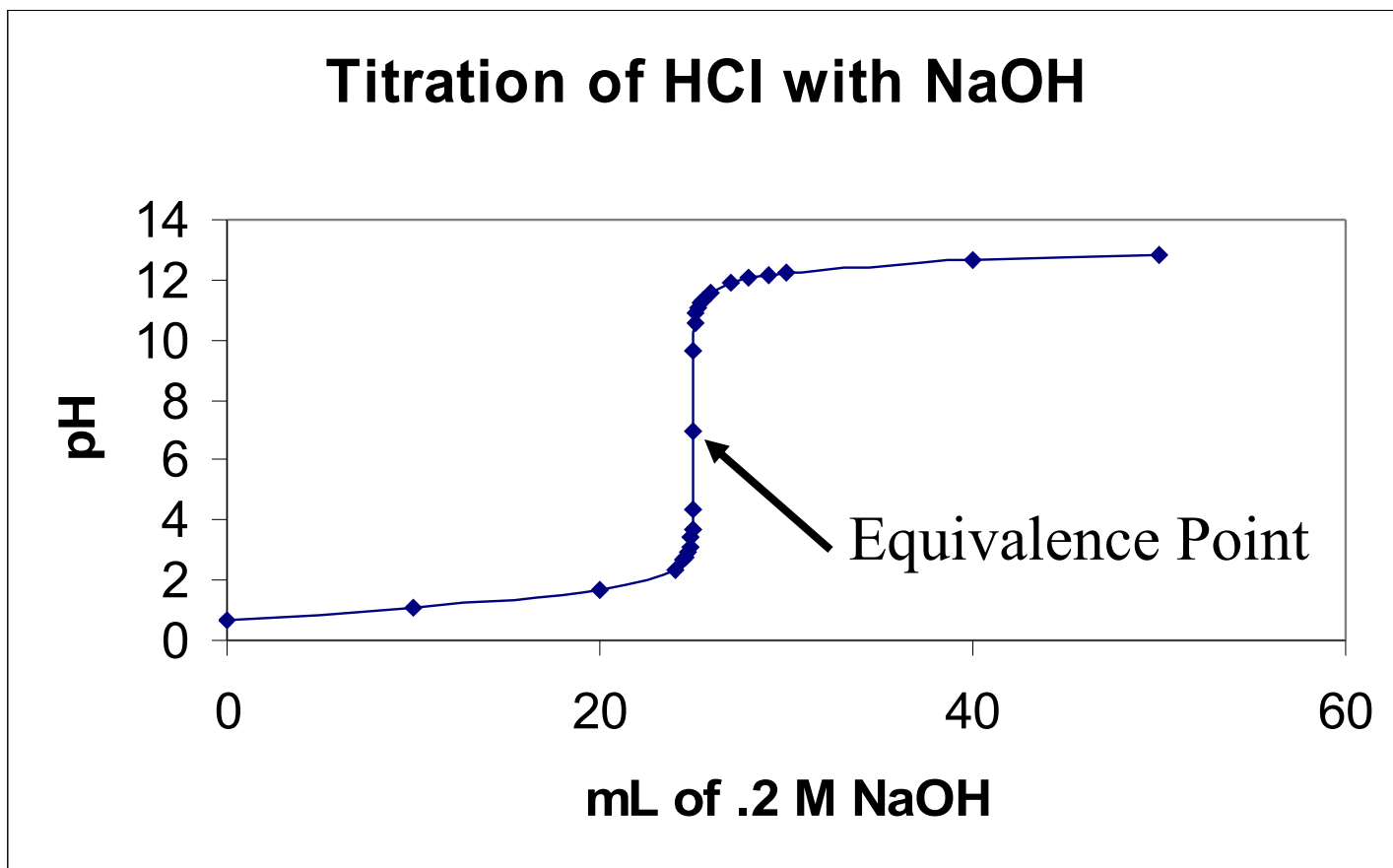
-Nếu $pT \neq pH_{DTĐ}$: có sai số. Nếu sai số nhỏ thì chọn

Titration of strong acid HCl 0,1N (50 cm³) with strong base NaOH 0,1N

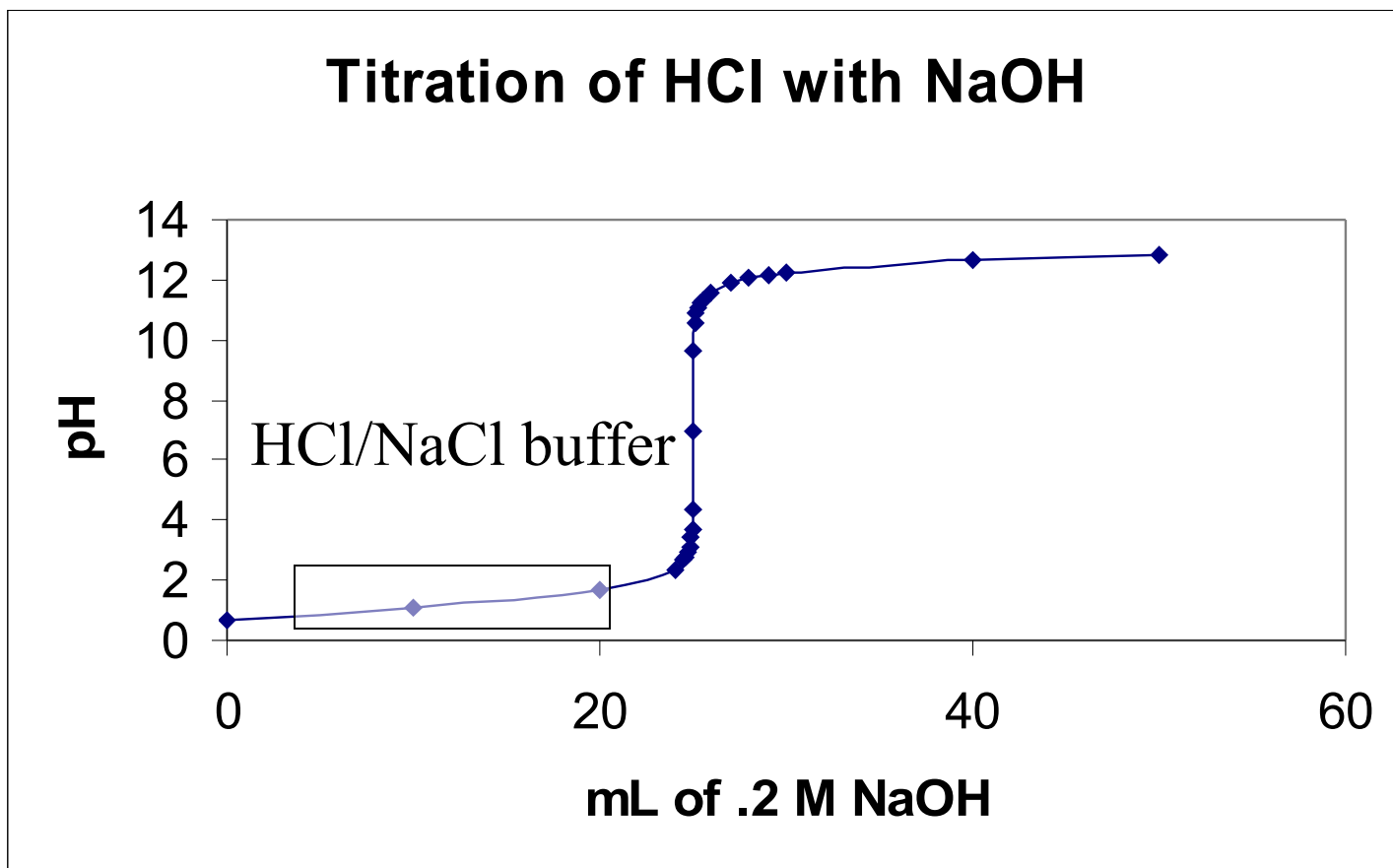




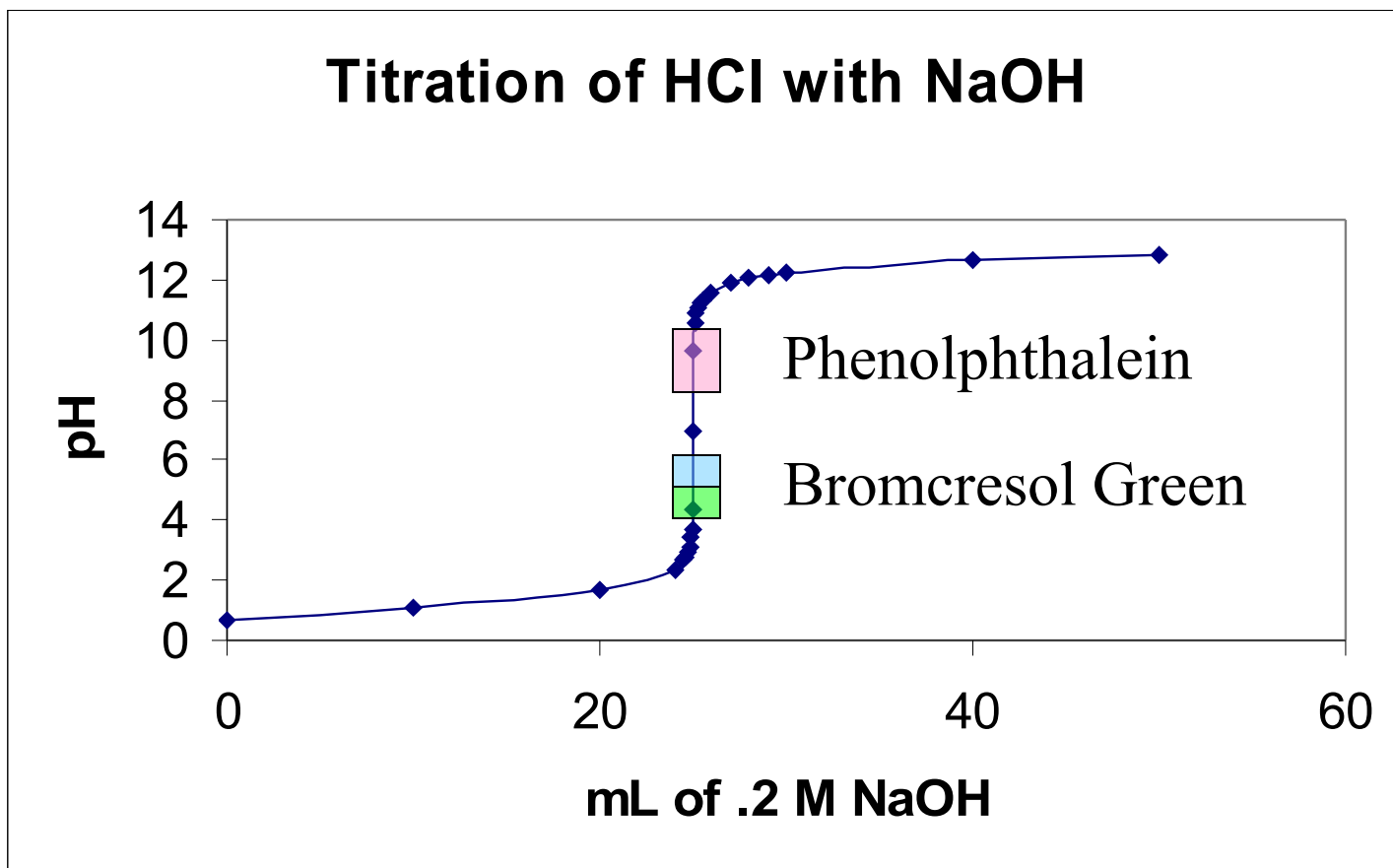
Acid / Base Titrations – Strong A & B



Acid / Base Titrations – Strong A & B



Acid / Base Titrations – Strong A & B



NHẬN XÉT

+ Trước và sau điểm tương đương pH thay đổi rất chậm.

+ Sát điểm tương đương pH thay đổi mạnh, ứng với $SS\% = \pm 0,1\%$

pH tăng đột ngột $\Rightarrow$ Bước nhảy của đường chuẩn độ.

+ Chuẩn độ acid mạnh bằng bazơ mạnh có $pH_{TB} = 7$.

+ Chọn chất chỉ thị có $4,3 < pT < 9,7$.

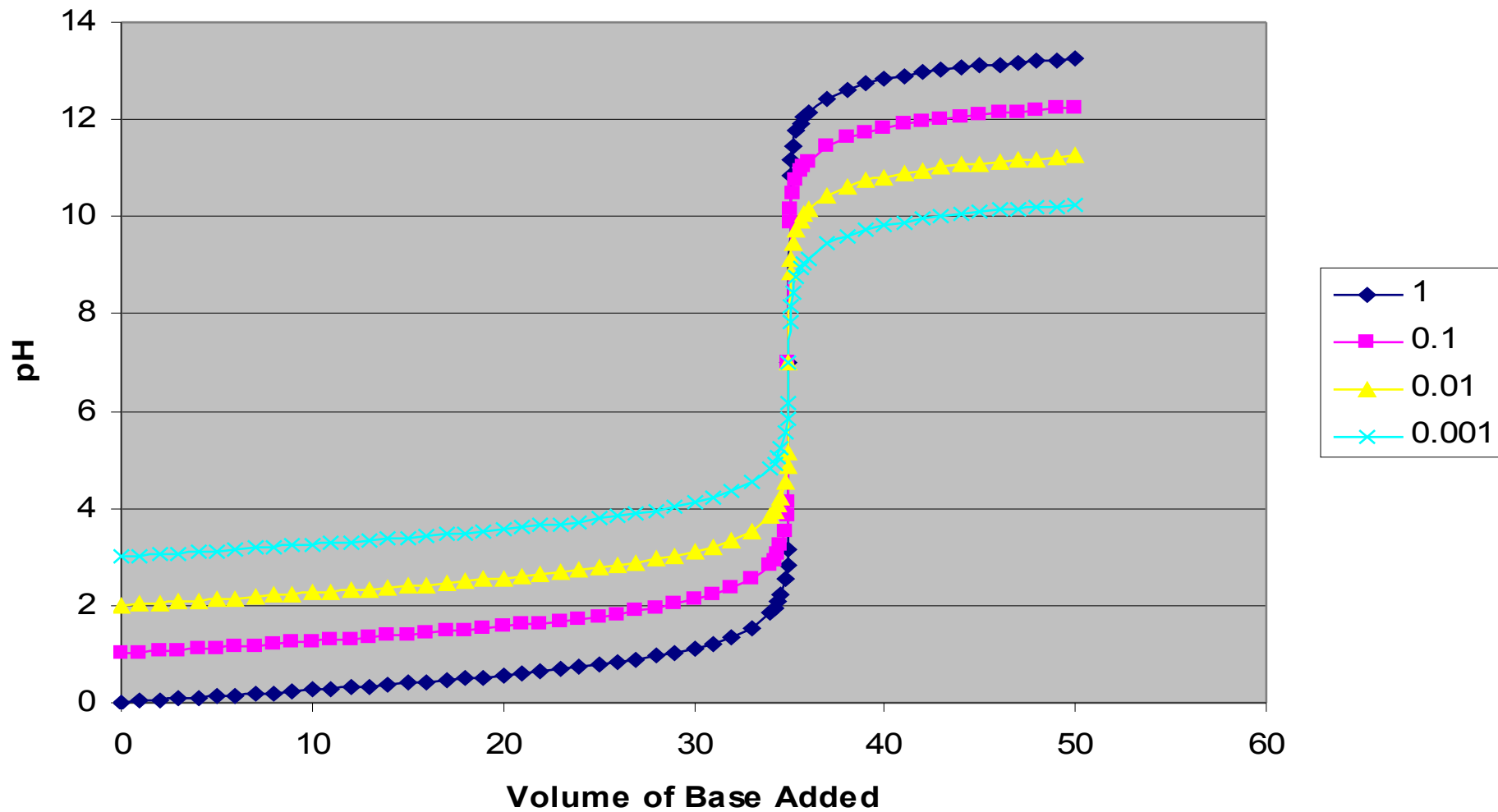
+ Bước nhảy của đường chuẩn độ càng nhỏ khi dung dịch chuẩn và dung dịch cần chuẩn độ có nồng độ càng bé

VÍ DỤ:

- 1) Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 70 ml HCl 0,01M bằng dung dịch NaOH 0,01M**
- 2) Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 70 ml HCl 0,001M bằng dung dịch NaOH 0,001M**

V _{NaOH} ml 0,01M	F	pH	V _{NaOH} ml 0,001M	pH
0	0	2	0	3
7	0,1	2,09	7	3,09
35	0,5	2,48	35	3,48
63	0,9	3,28	63	4,28
69,3	0,99	4,30	69,3	5,30
69,93	0,999	5,30	69,93	6,30
70	1	7	70	7
70,07	1,001	8,70	70,07	7,70
70,7	1,01	9,70	70,7	8,70
77	1,1	10,70	77	9,70
105	1,5	11,30	105	10,30
140	2	11,52	140	10,52

CHUẨN ĐỘ ACID MẠNH BẰNG BAZO MẠNH

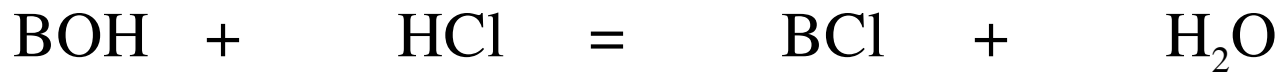


2. Chuẩn độ bazơ mạnh bằng acid mạnh

Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml dung dịch bazơ mạnh BOH C_0 (mol/l) bằng dung dịch acid HCl C (mol/l).

-Gọi V ml là thể tích HCl cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Gọi **F** là mức độ bazơ đã được chuẩn độ

$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

2. Chuẩn độ baz mạnh bằng acid mạnh

Thiết lập phương trình tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ.

- Khi chưa chuẩn độ ($V = 0, F = 0$) : pH được quyết định bởi dung dịch BOH ban đầu.

$$pH = 14 + \lg C_0$$

- Trước điểm tương đương ($V.C < V_0.C_0$, $F < 1$) : pH được quyết định bởi lượng BOH dư

$$[BOH] = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \Rightarrow pH = 14 + \lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

- Tại điểm tương đương ($VC = V_0.C_0, F = 1$) : pH được quyết định bởi dung dịch BCl

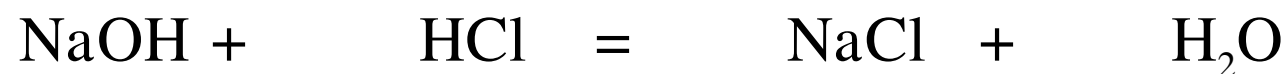
$$pH_{TD} = 7$$

- Sau điểm tương đương ($V.C > V_0.C_0, F > 1$): pH được quyết định bởi lượng HCl dư

$$[HCl] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \Rightarrow pH = -\lg \frac{C.V - C_0.V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 20 ml NaOH 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M

Phương trình phản ứng chuẩn độ:

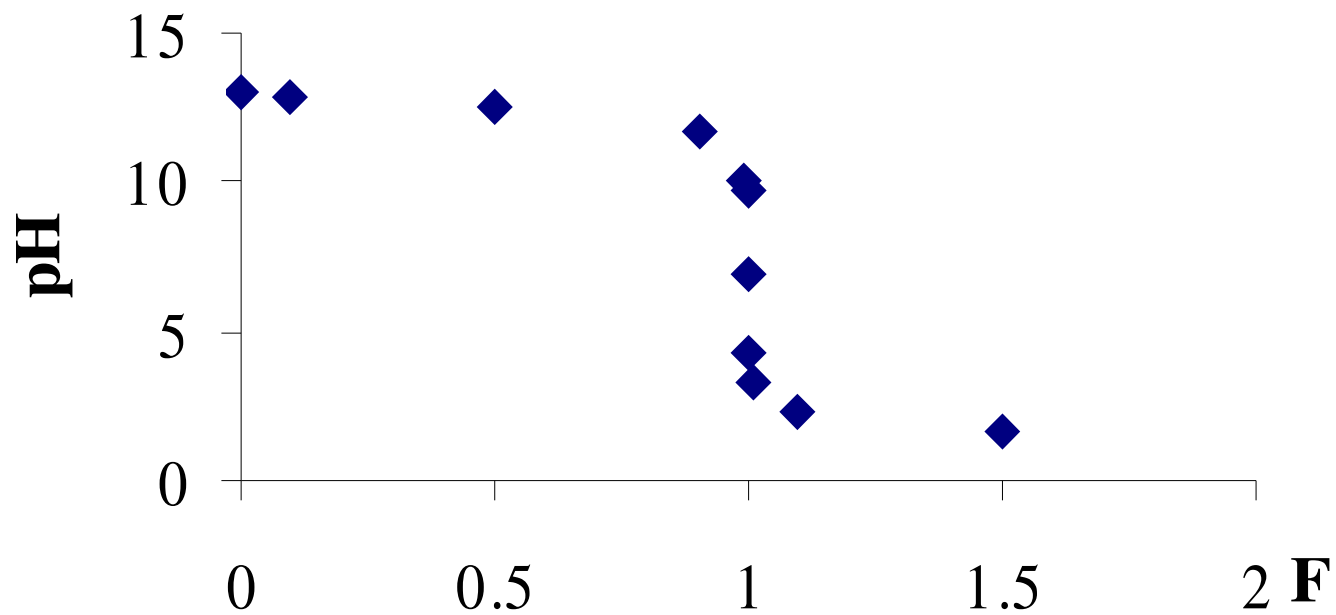


Tại điểm tương đương V_{HCl} chuẩn độ hết:

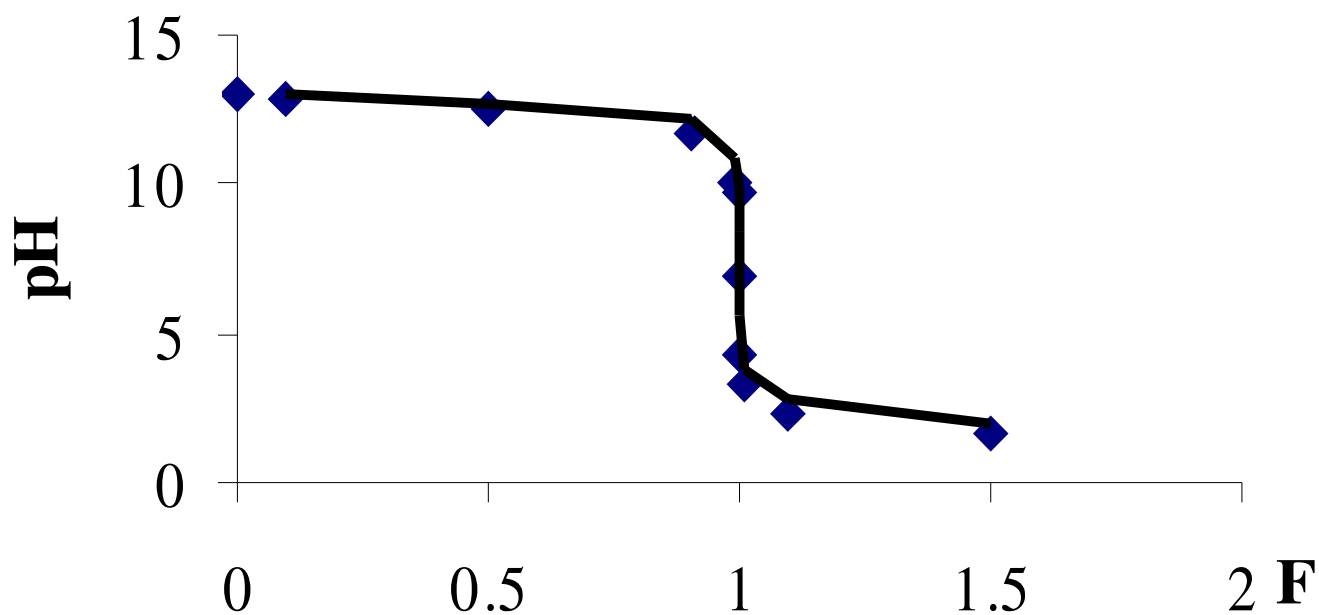
$$V_{\text{HCl}} = V_{\text{DTD}} = \frac{0,1 \times 20}{0,1} = 20 \text{ ml}$$

V_{HCl} ml	F	Công thức tính pH	pH	%Sai số
0	0	$pH = 14 + \lg C_0$	13,00	
2	0,1		12,90	
10	0,5	$pH = 14 + \lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$	12,52	
18	0,9		11,72	
19,8	0,99		10,07	SS%=-1%
19,98	0,999		9,70	SS%=-0,1%
20	1	$pH_{TD} = 7$	7	
20,02	1,001		4,30	SS%=+0,1%
20,2	1,01	$pH = - \lg \frac{C.V - C_0.V_0}{V_0 + V}$	3,3	SS%=+1%
22	1,1		2,32	
30	1,5		1,70	

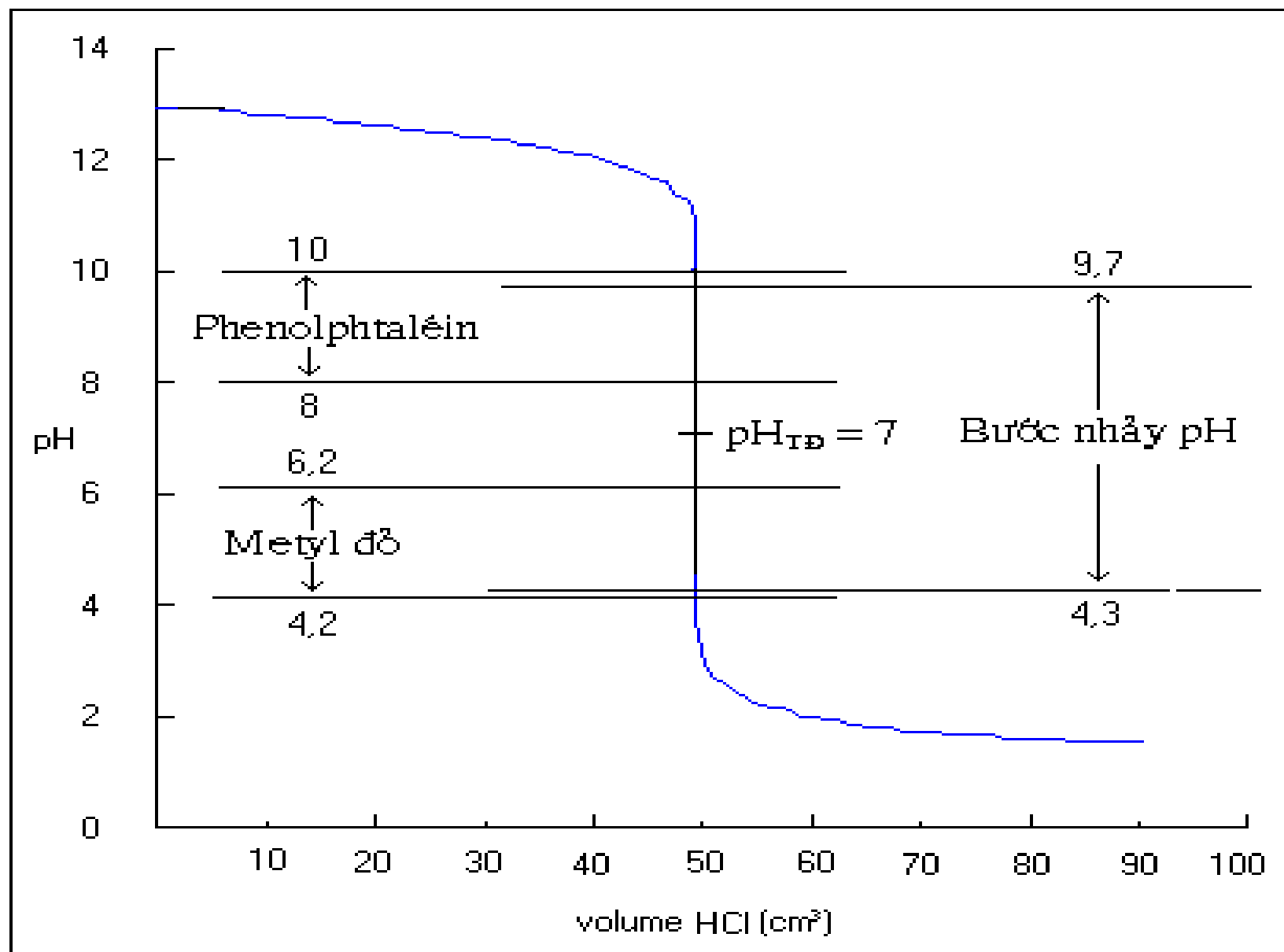
CHUẨN ĐỘ BAZ MẠNH BẰNG ACID MẠNH



CHUẨN ĐỘ BAZ MẠNH BẰNG ACID MẠNH



Titration of strong base (50 cm³) NaOH 0,1N with strong acid HCl 0,1N



3. Sai số chỉ thị trong quá trình chuẩn độ

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

C,V là nồng độ và thể tích của dung dịch chuẩn.

C_0, V_0 là nồng độ và thể tích của dung dịch cần chuẩn độ

a. Chuẩn độ acid mạnh bằng baz mạnh

Chuẩn độ acid mạnh bằng baz mạnh ta có :

$$pH_{TD} = 7$$

+ Nếu kết thúc chuẩn độ ở $pH_c = pT > 7$: Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương (dư dung dịch chuẩn NaOH).=>phép chuẩn độ mắc sai số thừa(sai số dương) và được gọi là sai số hydroxyl :

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

- + Lượng acid đem chuẩn : $V_0 \cdot C_0$
- + Lượng baz đã dùng để chuẩn độ : $C \cdot V$
- + Thể tích dung dịch khi kết thúc chuẩn độ : $V + V_0$
- + Nồng độ ion OH^- trong dung dịch : $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pT}-14}$
- + Lượng baz cho dư : $CV - C_0V_0 = (V + V_0) [\text{OH}^-] = (V + V_0) \cdot 10^{\text{pT}-14}$

$$\text{SS}\%_{\text{OH}^-} = \frac{(V + V_0) \cdot 10^{\text{pT}-14}}{C_0 V_0} \cdot 100$$

Vì khi kết thúc ở lân cận điểm tương đương nên : $CV \approx C_0V_0$

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

$$\Rightarrow \frac{V_0 + V}{V_0} = \frac{C_0 + C}{C} \quad \Rightarrow \quad \text{SS}\%_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pT}-14} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100$$

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

+Nếu kết thúc chuẩn độ ở $pH_c = pT < 7$: Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương (dung dịch còn dư acid chưa được chuẩn). $\Rightarrow$ phép chuẩn độ mắc sai số thiếu(sai số âm) và được gọi là sai số hydroxony: $SS\%_{H^+}$

+ Lượng acid đem chuẩn : $C_0 V_0$

+ Lượng baz đã dùng để chuẩn độ : CV

+ Thể tích dung dịch khi kết thúc chuẩn độ : $V + V_0$

+ Nồng độ ion H^+ trong dung dịch : $[H^+] = 10^{-pT}$

+ Lượng acid chưa chuẩn : $C_0 V_0 - CV = [H^+](V_0 + V) = (V + V_0).10^{-pT}$

$$SS\%_{H^+} = - \frac{(V + V_0).10^{-pT}}{C_0 V_0} . 100$$

$$\text{Hay } SS\%_{H^+} = -10^{-pT} . \frac{C + C_0}{C_0 C} . 100$$

Ví dụ : Tìm sai số chỉ thị khi chuẩn độ HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N với 2 chỉ thị :

a. Phenolphthaléin có $pT = 9$

b. Metyl da cam có $pT = 4$

Giải

a. Nếu chọn phenolphthaléin làm chỉ thị $pT > pH_{\text{TĐ}}$: Gây sai số $SS\%_{\text{OH}^-}$

$$\begin{aligned} SS\%_{\text{OH}^-} &= 10^{pT-14} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100 = 10^{pT-14} \cdot \frac{2C}{C_0 C} \cdot 100 \\ &= 10^{pT-14} \cdot \frac{2}{C_0} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 10^{9-14}}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,02\% \end{aligned}$$

b. Nếu chọn Metyl da cam làm chỉ thị $pT < pH_{\text{TĐ}}$: Gây sai số $SS\%_{\text{H}^+}$

$$\begin{aligned} SS\%_{\text{H}^+} &= -10^{-pT} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100 = -10^{-pT} \cdot \frac{2C}{C_0 C} \cdot 100 = -10^{-pT} \cdot \frac{2}{C_0} \cdot 100 \\ &= -\frac{2 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}} \cdot 100 = -0,2\% \end{aligned}$$

b. Chuẩn độ baz mạnh bằng acid mạnh

$$\text{pH}_{\text{DTĐ}} = 7$$

+ Nếu kết thúc chuẩn độ ở $\text{pH}_c = \text{pT} > 7$ thì $\text{SS}\% < 0$: phép chuẩn độ mắc sai số thiếu (gọi là sai số hydroxyl do dung dịch còn dư baz chưa được chuẩn hết).

$$\text{SS}\%_{\text{OH}^-} = -10^{\text{pT}-14} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100$$

+ Nếu kết thúc chuẩn độ ở $\text{pH} = \text{pT} < 7$ thì $\text{SS}\% > 0$: phép chuẩn độ mắc sai số thừa (gọi là sai số hydroxony do dung dịch dư dung dịch chuẩn acid) :

$$\text{SS}\%_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pT}} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100$$

Ví dụ 1 : Cần chọn chỉ thị có pT bằng bao nhiêu để sai số chỉ thị của phép chuẩn độ dung dịch NaOH 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M không vượt quá 0,1% ?

$$|SS\%| \leq 0,1\% \text{ nghĩa là } -0,001 \leq SS \leq +0,001$$

+ SS = + 0,001 : Kết thúc chuẩn độ ở sau điểm tương đương. Khi đó dung dịch thừa HCl nên dùng công thức :

$$SS\%_{H^+} = 10^{-pH} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100$$

$$\Rightarrow 0,1 = 10^{-pH} \cdot \frac{2 \times 0,1}{0,01} \cdot 100 \Rightarrow pH = 4,3$$

S = - 0,001 : Kết thúc chuẩn độ ở trước điểm tương đương. Khi đó dung dịch còn dư NaOH chưa được chuẩn nên SS% tính theo công thức

$$SS\%_{OH^-} = -10^{pH-14} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100 \Rightarrow -0,1 = -10^{pH-14} \cdot \frac{2 \times 0,1}{0,001} \cdot 100$$

$$\Rightarrow pH = 9,7$$

Vậy để sai số chỉ thị không vượt quá 0,1% thì phải chọn chỉ thị có pT nằm trong khoảng $4,3 \div 9,7$.

IV. CHUẨN ĐỘ ACID YẾU BẰNG BAZ MẠNH VÀ NGƯỢC LẠI

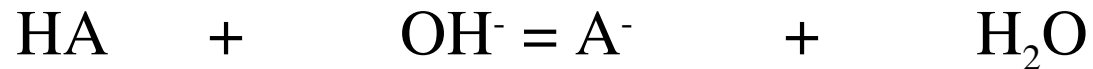
1. Chuẩn độ acid yếu bằng baz mạnh

Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml một acid yếu HA C_0 mol/l, hằng số acid K_A bằng dd NaOH C mol/l.

Gọi V ml là thể tích NaOH cho vào trong quá trình chuẩn độ.

Gọi F : mức độ acid đã được chuẩn độ
$$F = \frac{C \cdot V}{C_0 \cdot V_0}$$

Phản ứng chuẩn độ : $\text{HA} + \text{NaOH} = \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$



Ta thiết lập phương trình tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ:
Khi chưa chuẩn độ ($V = 0$, $F = 0$):

pH được quyết định bởi acid yếu HA ban đầu

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C_0$$

+ Trước điểm tương đương ($V.C < V_0.C_0$, $F < 1$) :

pH được quyết định bởi hệ đệm HA + NaA

$$[HA] = \frac{V_0.C_0 - V.C}{V_0 + V} \qquad [NaA] = \frac{V.C}{V_0 + V}$$

$$pH = pK_A - \lg \frac{V_0.C_0 - V.C}{V.C}$$

+ Tại điểm tương đương ($V.C = V_0.C_0$, $F = 1$)

pH được quyết định bởi dung dịch NaA

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\lg \frac{V_0.C_0}{V_0 + V}$$

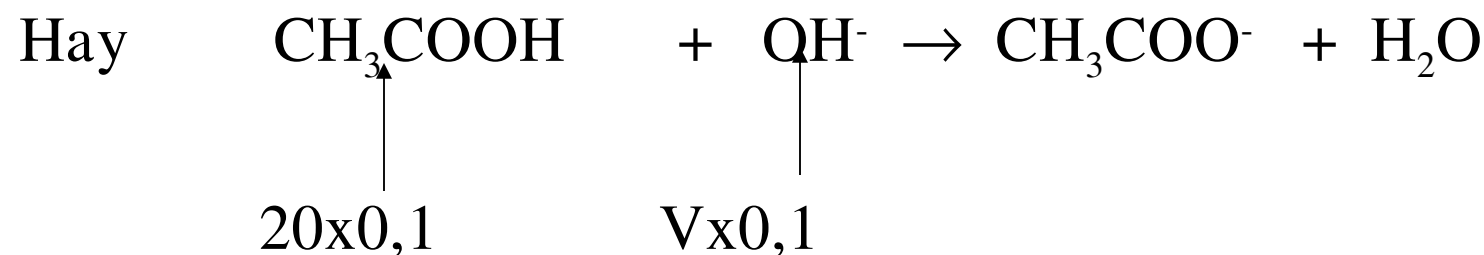
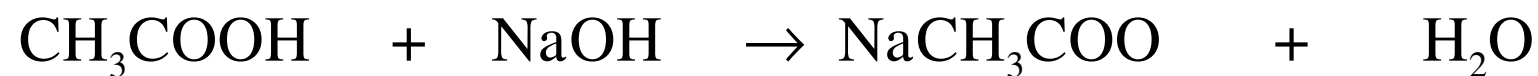
+ Sau điểm tương đương ($V.C > V_0.C_0$, $F > 1$)

pH được quyết định bởi lượng NaOH dư

$$[NaOH] = \frac{V.C - V_0.C_0}{V_0 + V} \quad \Rightarrow \quad pH = 14 + \lg \frac{V.C - V_0.C_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 20 ml CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M . Biết rằng pK_a của CH_3COOH bằng 4,75

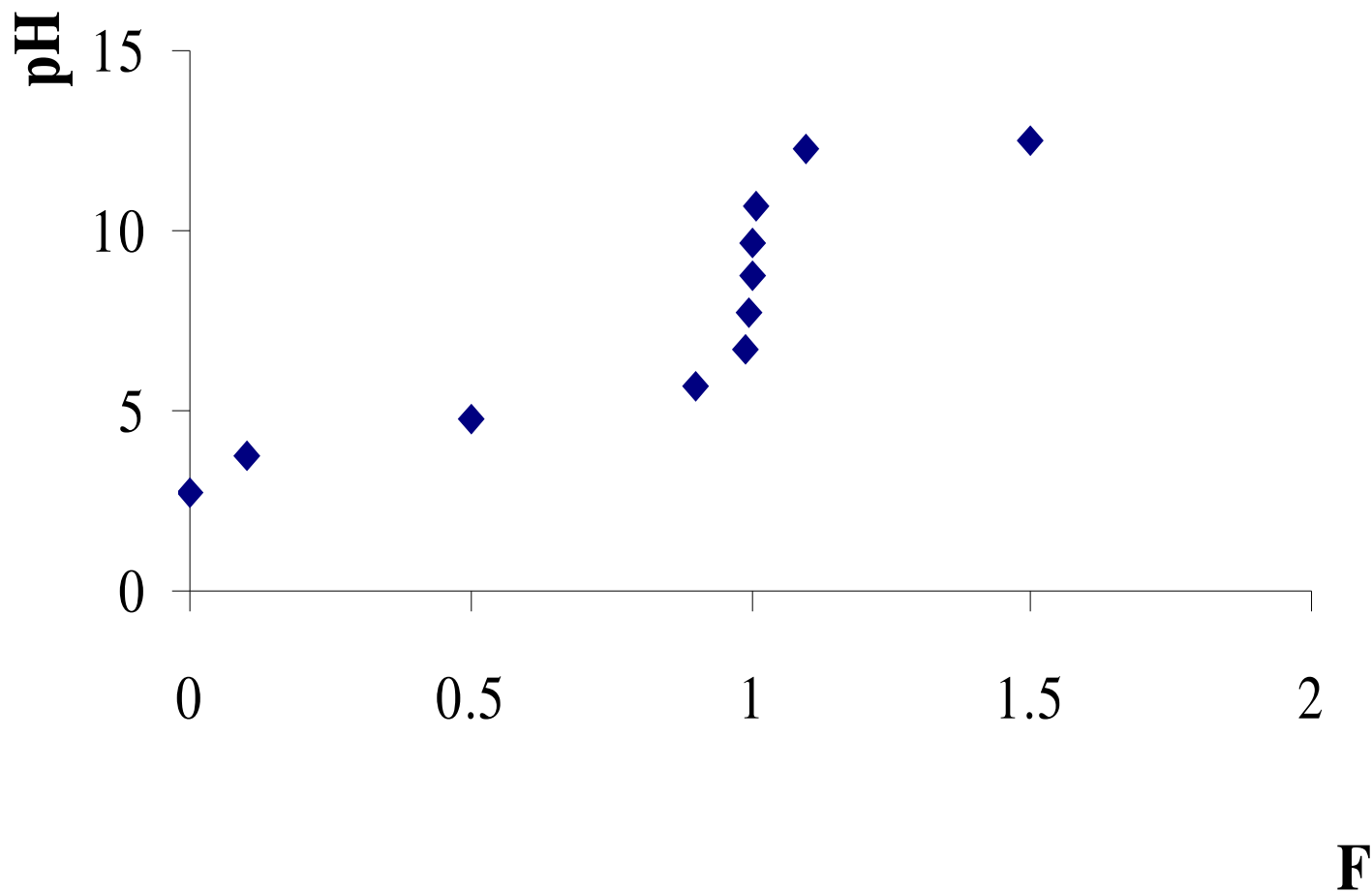
Phản ứng chuẩn độ:



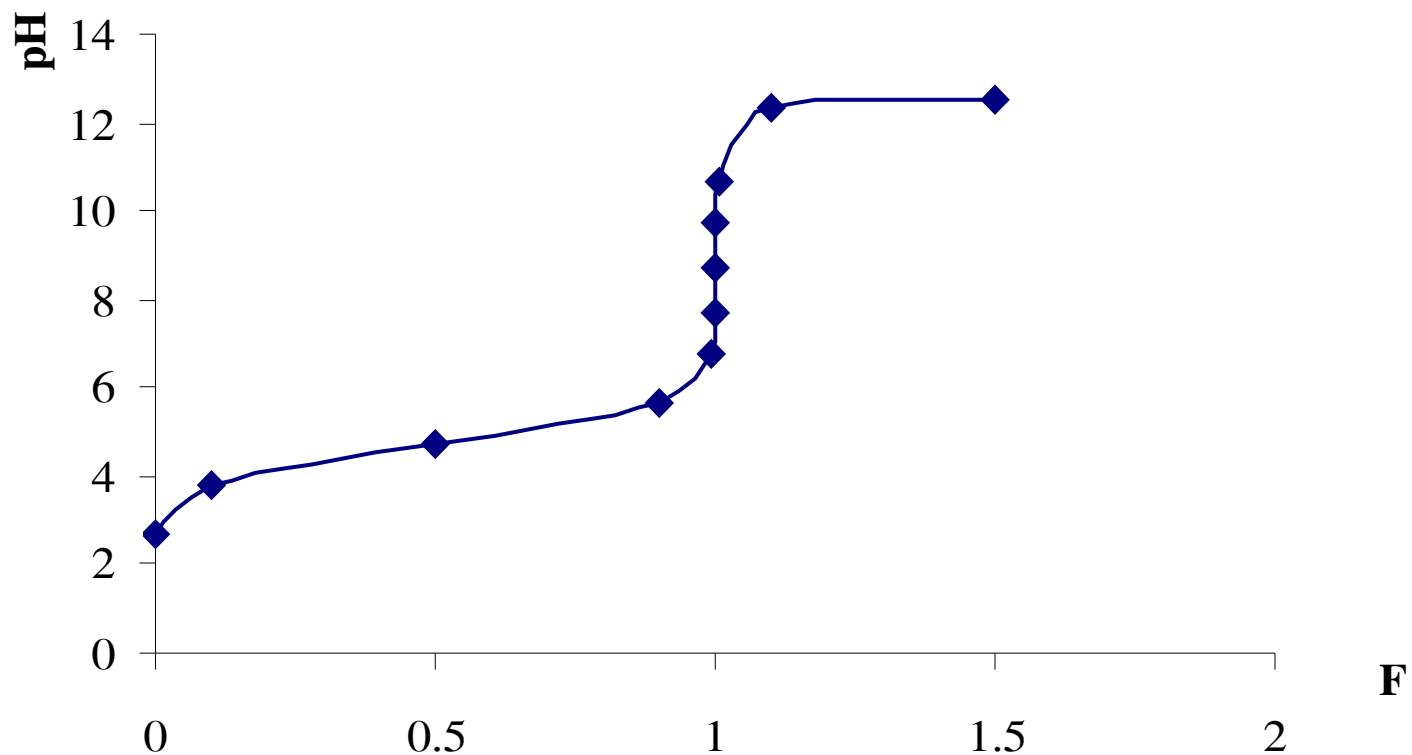
$$\Rightarrow V_{\text{NaOH}} = V_{\text{ĐTĐ}} = 20 \text{ ml}$$

V_{NaOH}	F	CÔNG THỨC TÍNH pH	pH	GHI CHÚ
0	0	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \lg C_0$	2,70	
2	0.1		3,79	
10	0.5		4,75	
18	0.9	$\text{pH} = \text{pK}_A - \lg \frac{V_0.C_0 - V.C}{V.C}$	5,70	
19.8	0.99		6,74	
19.98	0.999		7,74	SS% = - 0,1%
20	1	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg \frac{V_0.C_0}{V_0 + V}$	8,72	Điểm tương đương
20.02	1.001		9,69	SS% = + 0,1%
20.2	1.01	$\text{pH} = 14 - \lg \frac{(C.V - C_0.V_0)}{(V_0 + V)}$	10,69	
30	1.5		12,30	
40	2		12,52	

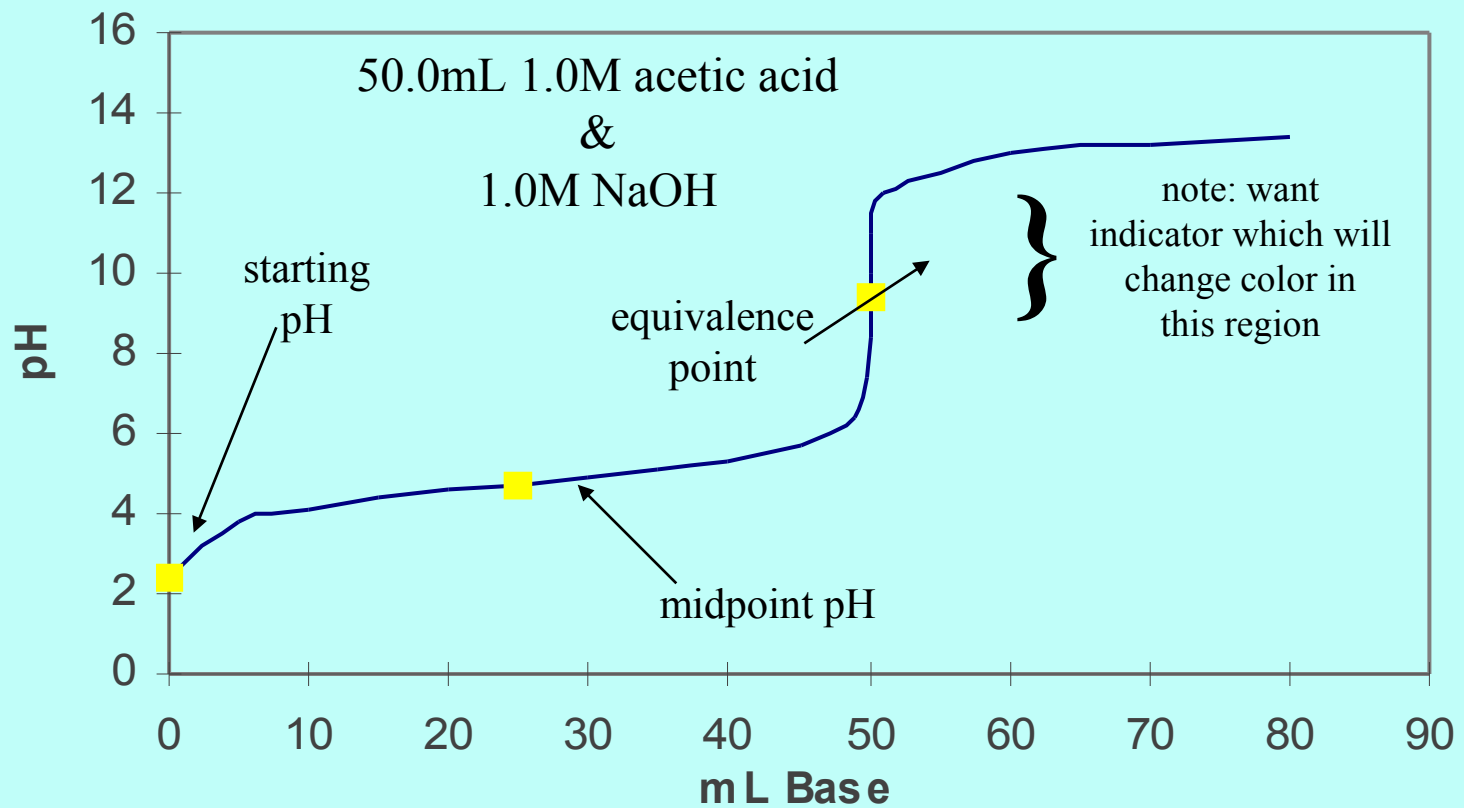
Chuẩn độ acid yếu bằng baz mạnh



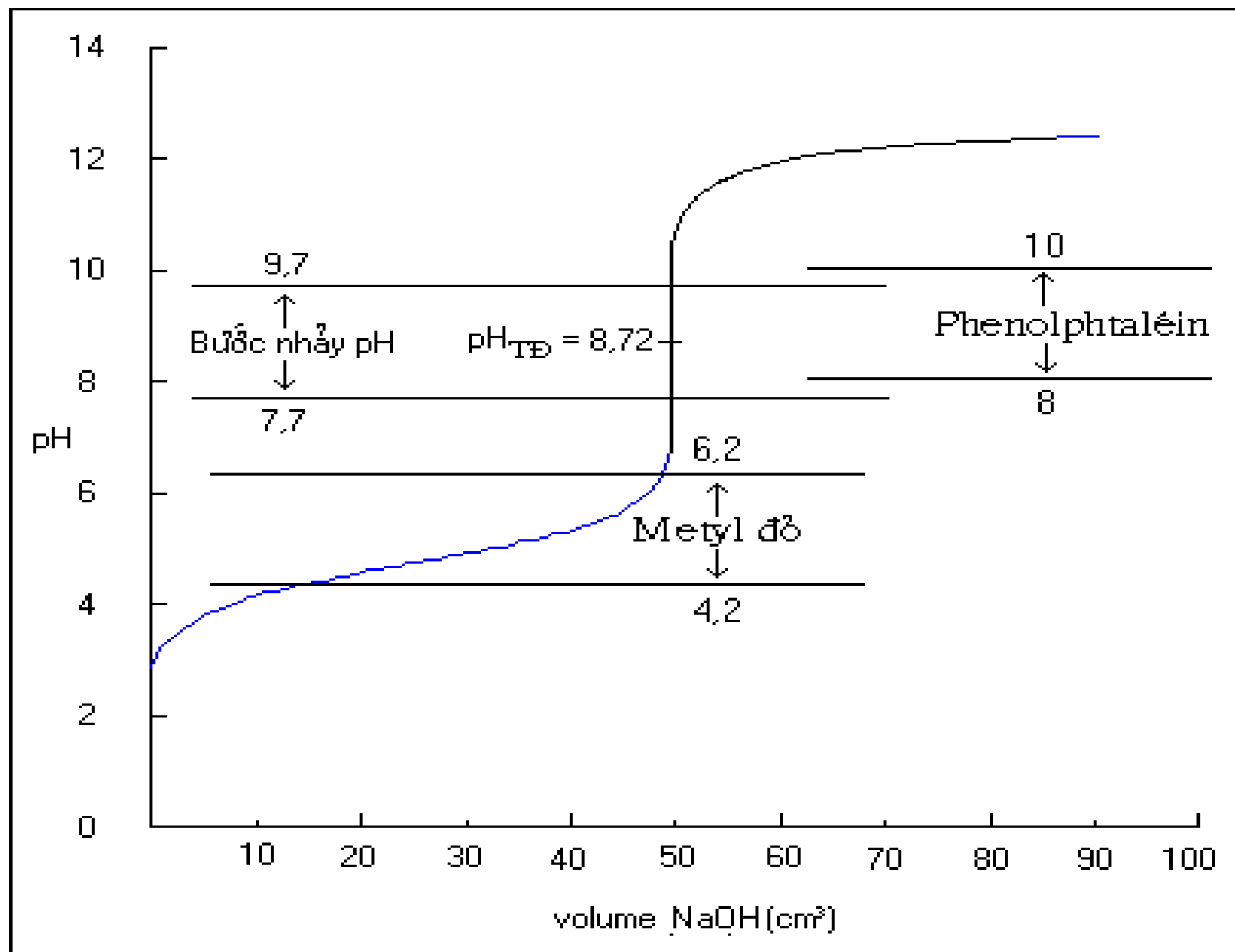
Chuẩn độ acid yếu bằng baz mạnh



Weak Acid/Strong Base Titration



Titration of weak acid CH_3COOH 0,1N (50 cm^3) with strong base NaOH 0,1N



NHẬN XÉT

+ Chuẩn độ acid yếu bằng bazơ mạnh có $pH_{TD} > 7$

Acid càng yếu pH_{TD} càng lớn

+ Acid càng yếu và nồng độ càng loãng bước nhảy càng nhỏ.

+ Bước nhảy của đường chuẩn độ acid yếu bằng bazơ mạnh nhỏ hơn rất nhiều so với bước nhảy của đường chuẩn độ acid mạnh bằng bazơ mạnh có cùng nồng độ.

+ **Chọn được chỉ thị phenolphthalein** mà không chọn được chỉ thị metyl đỏ.

+ Để tránh sự pha loãng làm bước nhảy càng nhỏ nên dùng dung dịch chuẩn có nồng độ $\geq 10^{-2}$

2. Chuẩn độ bazơ yếu bằng acid mạnh

Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml bazơ yếu BOH C_0 mol/l bằng acid mạnh HCl C mol/l.

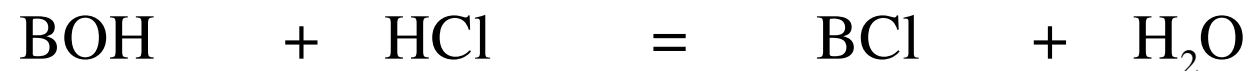
Gọi K_B là hằng số bazơ của BOH.

V ml là thể tích HCl cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ.

F: mức độ bazơ đã được chuẩn độ

$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

Phản ứng chuẩn độ



+ Khi chưa tiến hành chuẩn độ ($V=0$, $F=0$): $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_B + \frac{1}{2}\lg C_0$

pH được quyết định bởi baz yếu BOH ban đầu.

+ Trước điểm tương đương ($V_0 C_0 > CV$, $F < 1$)

pH được quyết định bởi hệ đệm $BOH + BCl$

$$[BOH] = \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V} \qquad [BCl] = \frac{V \cdot C}{V_0 + V}$$

$$pH = 14 - pK_B + \lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V \cdot C}$$

+ Tại điểm tương đương ($V_0 C_0 = VC$, $F = 1$)

pH được quyết định bởi dung dịch BCl

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg \frac{V \cdot C}{V_0 + V}$$

+ Sau điểm tương đương ($V_0 C_0 < VC$, $F > 1$)

pH được quyết định bởi lượng HCl dư

$$[HCl] = \frac{V \cdot C - V_0 \cdot C_0}{V_0 + V} \qquad pH = -\lg \frac{V \cdot C - V_0 \cdot C_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ: Chuẩn độ 50ml dung dịch NH_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M.
Biết K_B của NH_3 là $10^{-4,75}$

Phản ứng chuẩn độ:

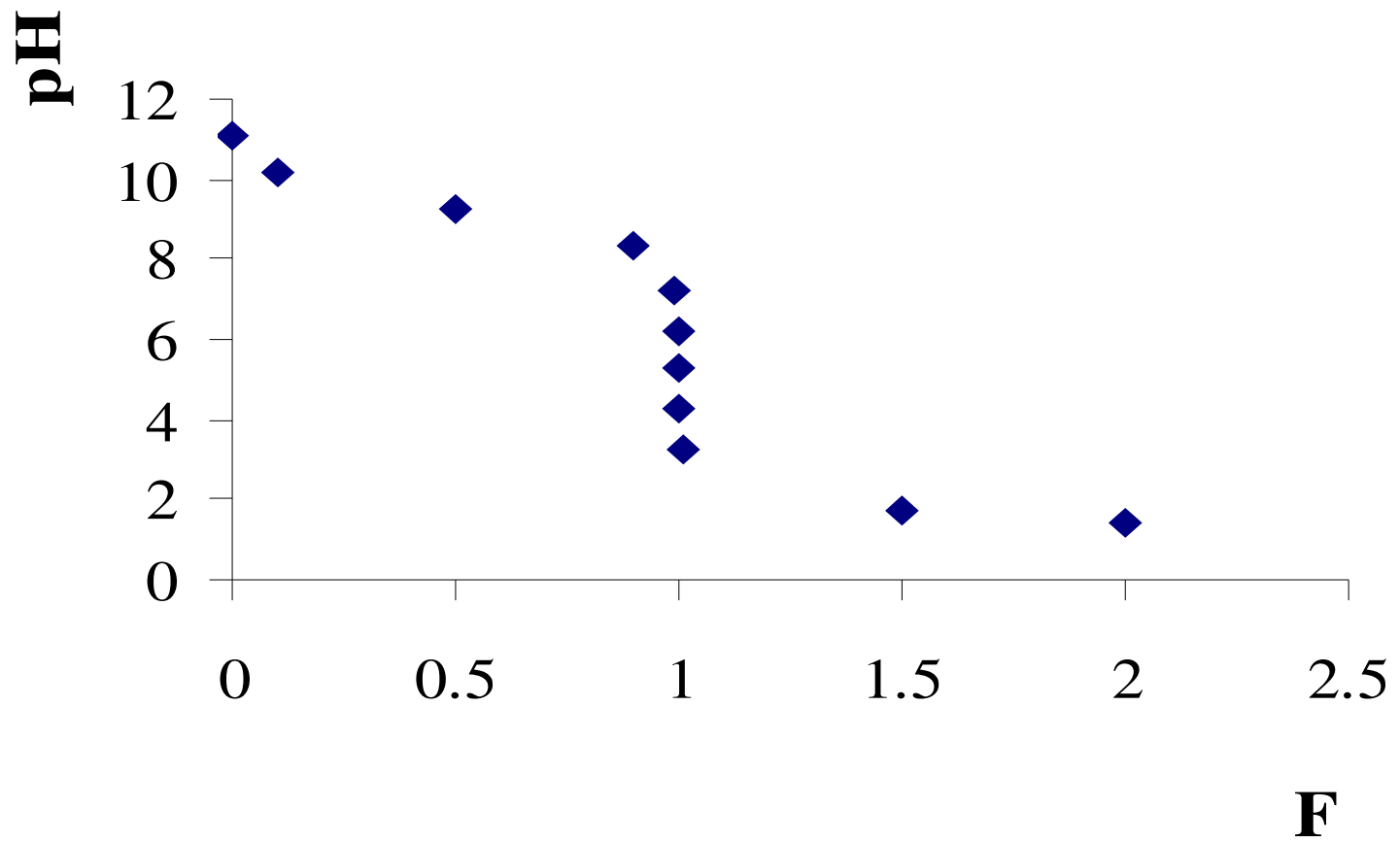


Tại điểm tương đương V_{HCl} chuẩn độ hết

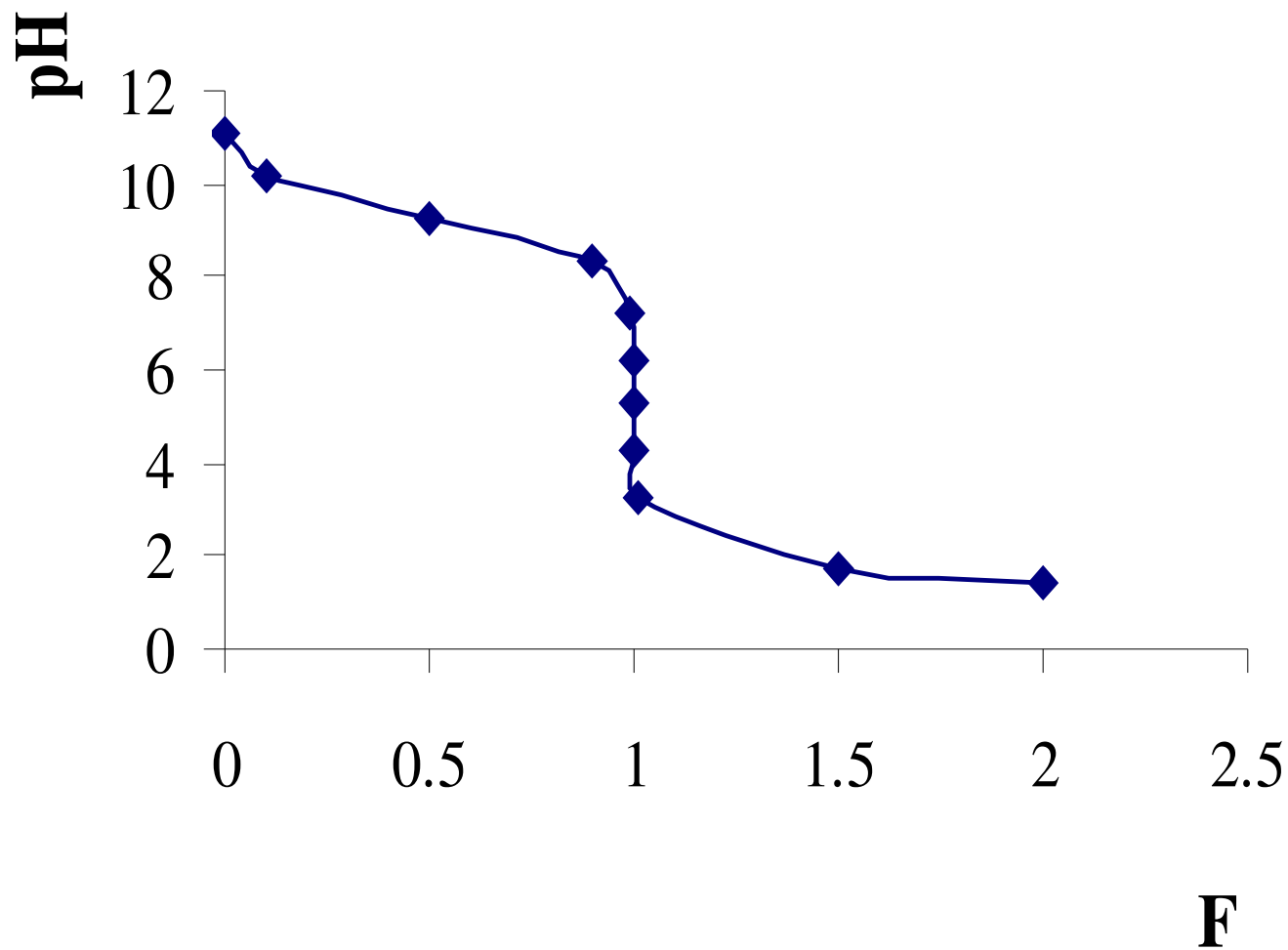
$$V_{\text{HCl}} = V_{\text{DTD}} = \frac{0,1 \times 25}{0,1} = 25\text{ml}$$

V_{HCl}	F	CÔNG THỨC TÍNH pH	pH	GHI CHÚ
0	0	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_B + \frac{1}{2}\lg C_0$	11,12	
5	0.1		10,20	
25	0.5	$\text{pH} = 14 - \text{pK}_B + \lg \frac{V_0.C_0 - V.C}{V.C}$	9,25	
45	0.9		8,29	
49.5	0.99		7,25	
49.95	0.999		6,25	SS% = - 0,1%
50	1	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{pK}_B - \frac{1}{2}\lg \frac{V.C}{V_0 + V}$	5,27	Điểm tương đương
50.05	1.001		4,30	SS% = + 0,1%
50.5	1.01	$\text{pH} = -\lg \frac{V.C - V_0C_0}{V_0 + V}$	3,30	
75	1.5		1,69	
100	2		1,47	

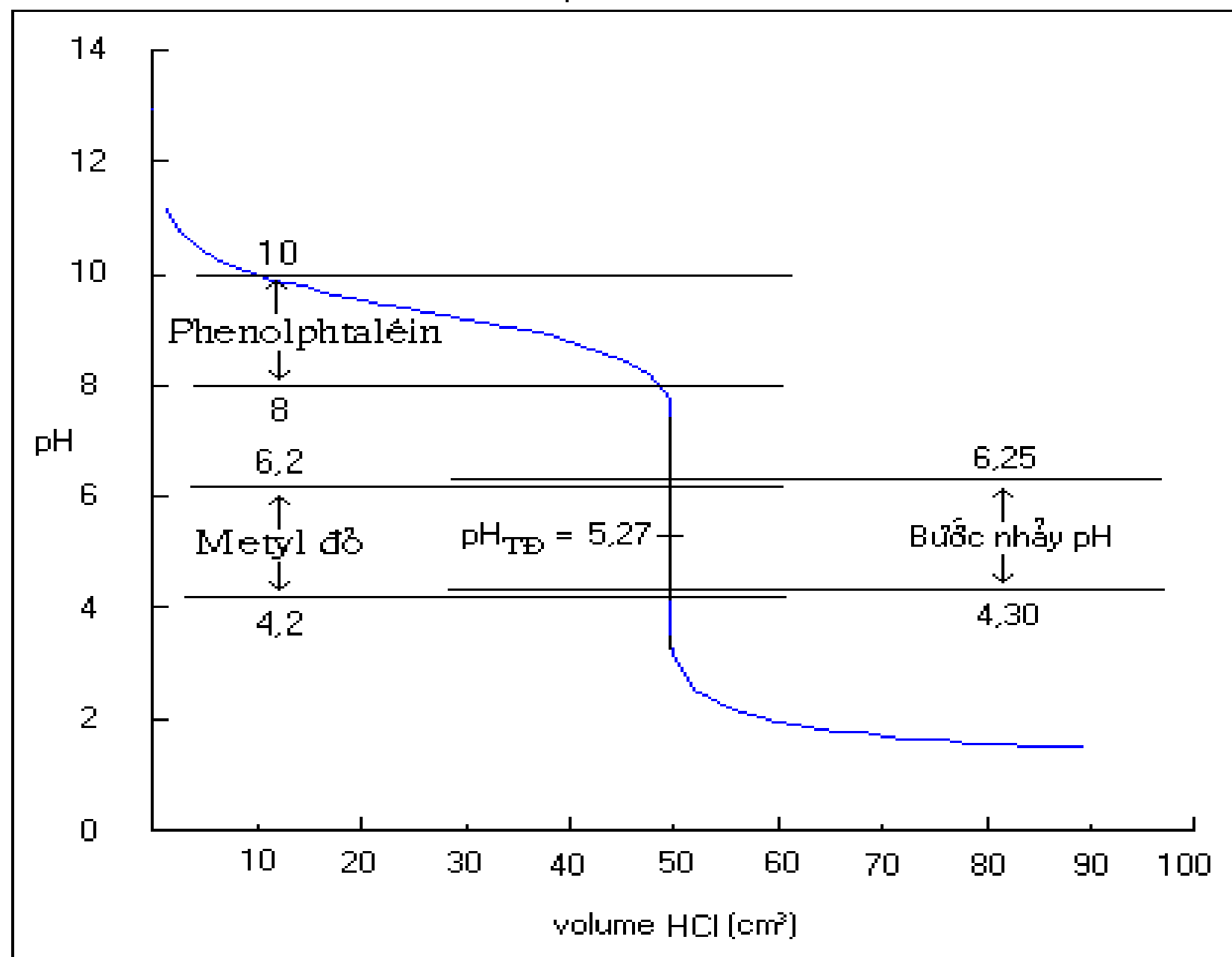
Chuẩn độ baz yếu bằng acid mạnh



Chuẩn độ baz yếu bằng acid mạnh



Titration of weak base (50 cm³) NH₄OH 0,1N with strong acid HCl 0,1N



NHẬN XÉT

+ Chuẩn độ baz yếu bằng acid mạnh có $\text{pH}_{\text{TĐ}} < 7$

baz càng yếu $\text{pH}_{\text{TĐ}}$ càng bé

+ baz càng yếu và nồng độ càng loãng bước nhảy càng nhỏ.

+ Bước nhảy của đường chuẩn độ baz yếu bằng acid mạnh nhỏ hơn rất nhiều so với bước nhảy của đường chuẩn độ baz mạnh bằng acid mạnh có cùng nồng độ.

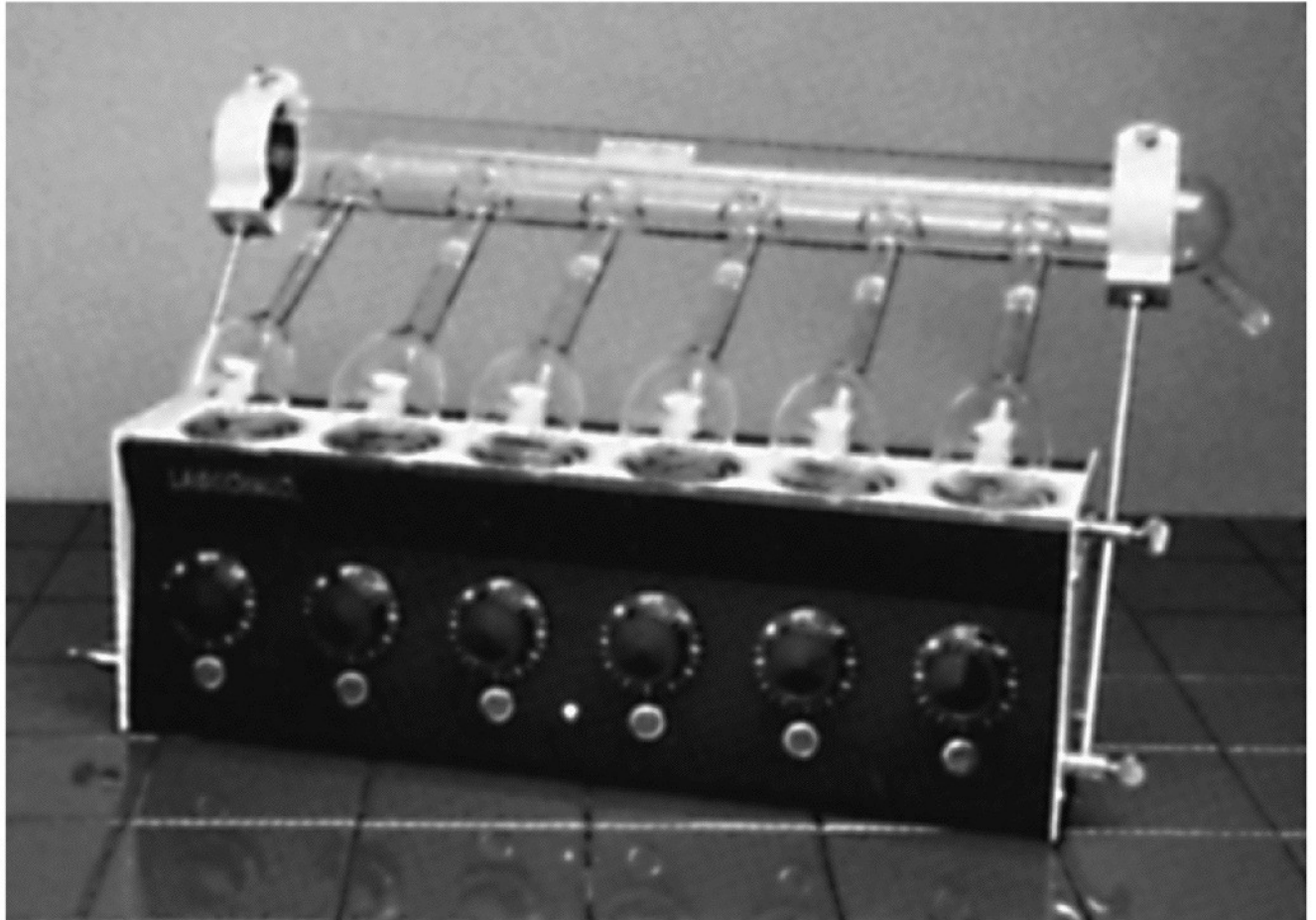
+ **Chọn được chỉ thị Metyl đỏ** mà không chọn được chỉ thị Phenolphthalein.

+ Để tránh sự pha loãng làm bước nhảy càng nhỏ nên dùng dung dịch chuẩn có nồng độ $\geq 10^{-2}$

Kjeldahl Nitrogen Analysis

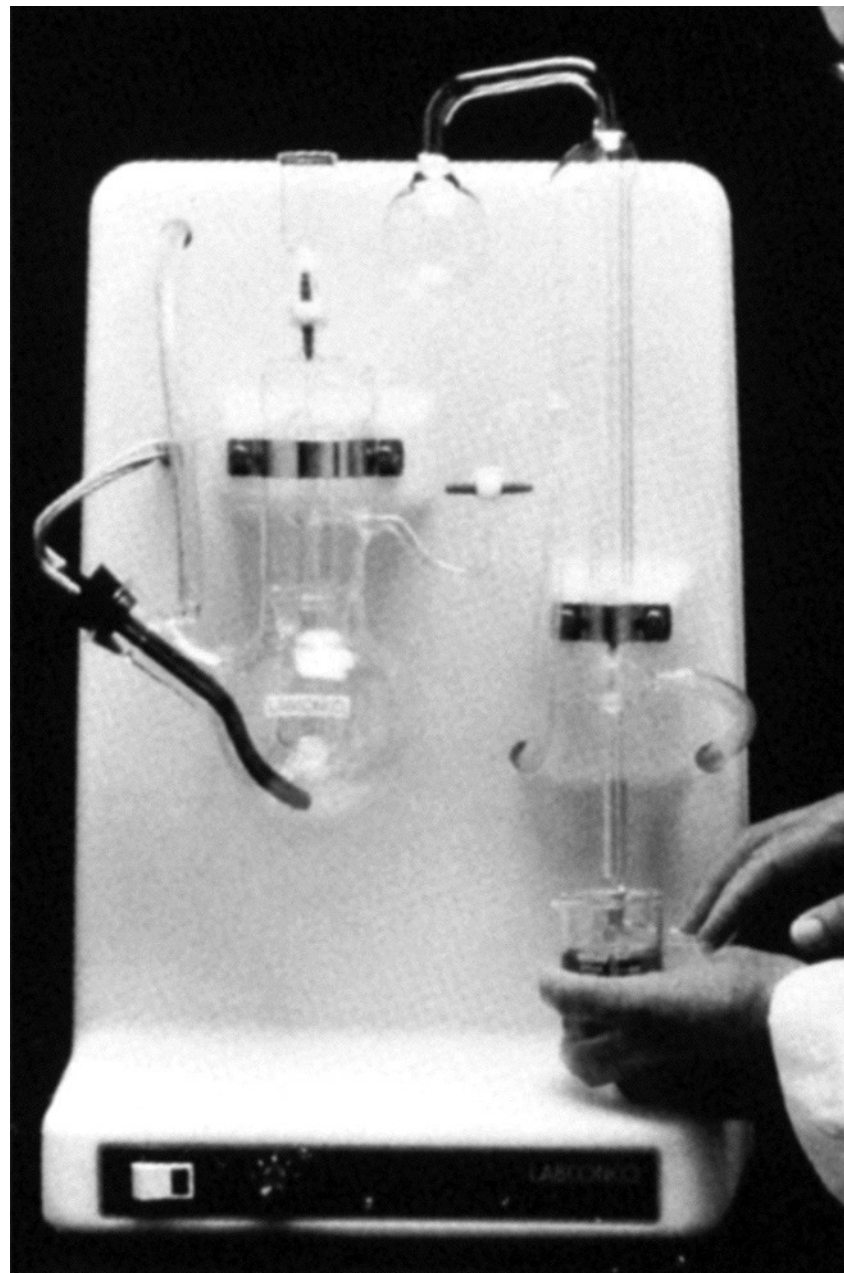


(a)



(b)

Hình
Modern
Kjeldahl
Nitrogen
Analysis



Kjeldahl Nitrogen Analysis

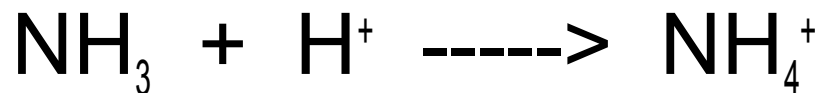
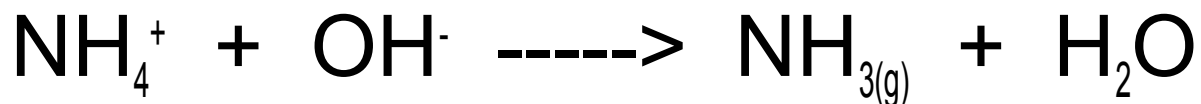
Phương pháp Kjeldahl



The resulting NH_4^+ is neutralized with NaOH and the resulting $\text{NH}_{3(g)}$ is steam distilled into a flask containing an excess amount of a standardized HCl solution.

Kjeldahl Nitrogen Analysis

Kjeldahl digestion



The excess HCl is back titrated with a standard solution of NaOH. The number of moles of nitrogen in the sample equals the difference in the total number of moles of HCl and the number of moles of NaOH.

3. Sai số chỉ thị trong quá trình chuẩn độ

a. Chuẩn độ một đơn acid yếu bằng một baz mạnh

$$pH_{TD} = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \lg \frac{V.C}{V_0 + V} > 7$$

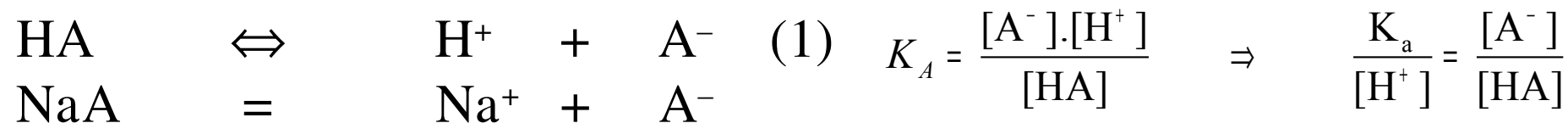
+ Nếu chỉ thị có $pT > pH_{TD}$: Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Thừa dung dịch chuẩn NaOH gây sai số thừa : $SS\%_{OH^-}$

$$SS\%_{OH^-} = 10^{pT-14} \frac{C_0 + C}{C_0 C} . 100$$

+ Nếu chỉ thị có $pT < pH_{TD}$: Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương. Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu (do dung dịch còn dư acid chưa được chuẩn hết) và được gọi là sai số acid yếu HA

$$SS\%_{HA}$$

Trước điểm tương đương tồn tại các cân bằng



+ Lượng acid chưa chuẩn độ $C_0 \cdot V_0 - C \cdot V = [\text{HA}] \cdot (V_0 + V)$

+ Lượng acid đem chuẩn độ $C_0 V_0 = ([\text{HA}] + [\text{A}^-]) \cdot (V_0 + V)$

$$SS\%_{\text{HA}} = - \frac{[\text{HA}] \cdot (V_0 + V)}{([\text{HA}] + [\text{A}^-]) \cdot (V_0 + V)} \cdot 100 = - \frac{100}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} = - \frac{100}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}}$$

$$SS\%_{\text{HA}} = - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \cdot 100$$

Kết thúc ở $\text{pH} = \text{pT} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$

$$SS\%_{\text{HA}} = - \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pT}} + K_a} \cdot 100$$

Ví dụ: Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ CH_3COOH 0,1M bằng NaOH 0,1M với các chỉ thị .

a. Metyl da cam ($\text{pT} = 4$)

b. Phenolphthaléin ($\text{pT} = 9$). Biết rằng CH_3COOH có $K_A = 10^{-4,75}$

Giải

$$\text{pH}_{\text{TD}} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \lg \frac{V.C}{V_0 + V} = 8,72$$

a. Nếu dùng Metyl da cam : $\text{pT} = 4 < \text{pH}_{\text{TD}} = 8,72$. Kết thúc trước điểm tương đương, bị sai số $\text{SS}\%_{\text{HA}}$

$$\text{SS}\%_{\text{HA}} = - \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pT}} + K_a} \cdot 100 = - \frac{10^{-4}}{10^{-4} + 10^{-4,75}} \cdot 100 = -84,90\%$$

b. Nếu dùng Phenolphthaléin $\text{pT} = 9 > \text{pH}_{\text{TD}} = 8,72$. Kết thúc sau điểm tương đương, bị sai số $\text{SS}\%_{\text{OH}^-}$

$$\text{SS}\%_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pT} - 14} \frac{C_0 + C}{C_0 C} \cdot 100 = 10^{-5} \frac{0,1 + 0,1}{0,01} \cdot 100 = 0,02\%$$

b. Chuẩn độ một đơn baz yếu bằng một acid mạnh

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg \frac{V.C}{V_0 + V} < 7$$

+ Nếu chỉ thị có $pT > pH_{TB}$: Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương. Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu (do dung dịch còn dư baz yếu chưa được chuẩn hết) và được gọi là sai số baz yếu BOH $SS\%_{BOH}$

+ Trước điểm tương đương tồn tại các cân bằng :



$$K_B = \frac{[B^+].[OH^-]}{[BOH]} \Rightarrow \frac{K_b}{[OH^-]} = \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

+ Lượng baz chưa chuẩn : $C_0.V_0 - C.V = [BOH].(V_0+V)$

+ Lượng baz đem chuẩn : $C_0V_0 = ([BOH] + [B^+]).(V_0+V)$

$$SS\%_{\text{BOH}} = - \frac{[\text{BOH}].(V_0 + V)}{([\text{BOH}] + [\text{B}^+]).(V_0 + V)} \cdot 100 = - \frac{100}{1 + \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}} = - \frac{100}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}}$$

$$SS\%_{\text{BOH}} = - \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \cdot 100$$

$$\text{Kết thúc ở } \text{pH} = \text{pT} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{\text{pT}-14}$$

$$SS\%_{\text{BOH}} = - \frac{10^{\text{pT}-14}}{10^{\text{pT}-14} + K_b} \cdot 100$$

+ Nếu chỉ thị có $\text{pT} < \text{pHTĐ}$: Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Thừa dung dịch chuẩn HCl gây sai số thừa $SS\%_{\text{H}^+}$

$$SS\%_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pT}} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100$$

Ví dụ: Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ NH_3 0,1M bằng HCl 0,1M
với các chỉ thị :

a. Metyl da cam ($pT = 4$)

b. Phenolphthaléin ($pT = 9$). Biết rằng NH_3 có K_B bằng $10^{-4,75}$

Giải
$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg \frac{V.C}{V_0 + V} = 5,27$$

a. Nếu dùng Metyl da cam : $pT = 4 < pH_{TD} = 5,27$. Kết thúc sau điểm tương đương, bị sai số $SS\%_{H^+}$

$$SS\%_{H^+} = 10^{-pT} \cdot \frac{C + C_0}{C_0 C} \cdot 100 = 10^{-4} \frac{0,1 + 0,1}{0,01} \cdot 100 = 0,2\%$$

b. Nếu dùng Phenolphthaléin $pT = 9 > pH_{TD} = 5,27$. Kết thúc trước điểm tương đương, bị sai số $SS\%_{BOH}$

$$SS\%_{BOH} = - \frac{10^{pT-14}}{10^{pT-14} + K_b} \cdot 100 = - \frac{10^{9-14}}{10^{9-14} + 10^{-4,75}} = -35,99\%$$

V. CHUẨN ĐỘ MỘT ĐA ACID YẾU BẰNG BAZƠ MẠNH VÀ CHUẨN ĐỘ MỘT ĐA BAZƠ YẾU BẰNG ACID MẠNH

1. Chuẩn độ một đa acid yếu bằng bazơ mạnh

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch đa acid yếu H_3A C_0 (mol/l) bằng $NaOH$ C (mol/l).

Gọi K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} lần lượt là hằng số acid nấc 1, 2, và 3 của H_3A

V (ml) là thể tích của $NaOH$ cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ.

F : mức độ acid đã được chuẩn độ

$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

Khi cho $NaOH$ vào dung dịch H_3A sẽ xảy ra quá trình gì?

Phản ứng chuẩn độ



Có mấy điểm tương đương khi chuẩn độ H_3A bằng NaOH ?

ĐTĐ 1 khi $CV = C_0 V_0$

ĐTĐ 2 $CV = 2C_0 V_0$

ĐTĐ 3 $CV = 3C_0 V_0$

+ Khi chưa tiến hành chuẩn độ ($V = 0, F = 0$)

pH của dung dịch được tính theo H_3A C_0 (mol/l)

Nếu $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ thì pH của dung dịch được tính như 1 acid yếu đơn chức

$$[H^+] = \sqrt{C_0 K_{a1}}$$

+ **Trước điểm tương đương 1** ($VC < V_0 C_0, F < 1$):

pH của dung dịch được tính theo **hệ đệm H_3A và NaH_2A**

$$[H_3A] = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[NaH_2A] = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = K_{a1} \frac{[H_3A]}{[NaH_2A]} = K_{a1} \frac{C_0 V_0 - CV}{CV}$$

+ **Tại điểm tương đương 1** ($VC = V_0 C_0, F = 1$):

pH của dung dịch được tính theo **muối NaH_2A**

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

+ **Sau điểm tương đương 1 và trước điểm tương đương 2**

$$(V_0 C_0 < CV < 2V_0 C_0, 1 < F < 2)$$

pH của dung dịch được tính theo **hệ đệm NaH_2A và Na_2HA**

$$[\text{NaH}_2\text{A}] = \frac{C_0 V_0 - (CV - C_0 V_0)}{V_0 + V} = \frac{2C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[\text{Na}_2\text{HA}] = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[\text{NaH}_2\text{A}]}{[\text{Na}_2\text{HA}]} = K_{a2} \frac{2C_0 V_0 - CV}{CV - C_0 V_0}$$

+ **Tại điểm tương đương 2** ($CV = 2C_0 V_0$, $F = 2$)

pH của dung dịch được tính theo **muối Na_2HA**

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$$

+ Sau điểm tương đương 2 và trước điểm tương đương 3

$$(2C_0V_0 < CV < 3C_0V_0, 2 < F < 3)$$

pH của dung dịch được tính theo hệ đệm Na_2HA và Na_3A

$$[H^+] = K_{a3} \frac{[Na_2HA]}{[Na_3A]}$$

$$[Na_2HA] = \frac{C_0V_0 - (CV - 2C_0V_0)}{V_0 + V} = \frac{3C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[Na_3A] = \frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_{a2} \frac{3C_0V_0 - CV}{CV - 2C_0V_0}$$

+ **Tại điểm tương đương 3** ($CV = 3C_0V_0$, $F = 3$)

pH của dung dịch được tính theo **muối Na_3A**

$$[Na_3A] = [A^{3-}] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1} \frac{C_0V_0}{V_0 + V}}$$

+ **Sau điểm tương đương 3** ($CV > 3C_0V_0$, $F > 3$)

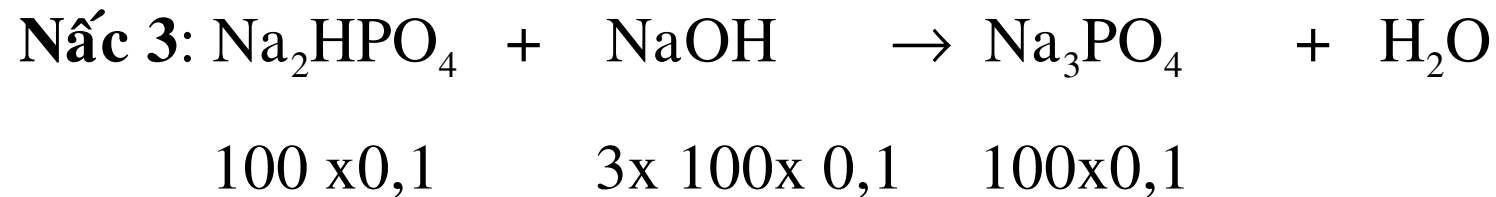
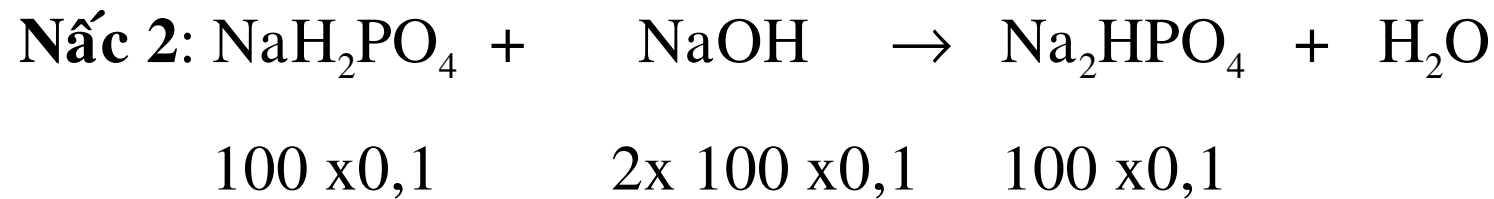
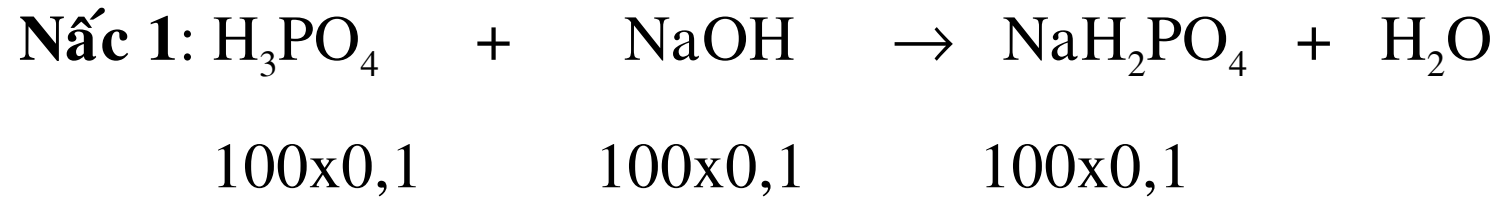
pH của dung dịch được tính theo **NaOH dư**

$$[NaOH] = [OH^-] = \frac{CV - 3C_0V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ 35 ml H_3PO_4 0,1M bằng NaOH 0,1M

Cho biết H_3PO_4 có $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,12$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,21$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 12,36$.

Phản ứng chuẩn độ:



VÍ DỤ: Vẽ đường cong chuẩn độ 35 mL of H_3PO_4 0.1M bằng 0.00, 15.00, 35.00, 50.00, 70.00, and 90.00 mL NaOH 0.1 M.

$$K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8} \text{ M}$$

VÍ DỤ: Vẽ đường cong chuẩn độ 35 mL of H_3PO_4 0.1M bằng 0.00, 15.00, 35.00, 50.00, 70.00, and 90.00 mL NaOH 0.1 M. $K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$ M $K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8}$ M

Tại 0.00 mL NaOH cho vào, điểm bắt đầu —————

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} C_{H_3PO_4}}$$

$$[H^+] = \sqrt{7,11.10^{-3}.0,1} = 2,67.10^{-2}$$

$$pH = 1,574$$

Tại thời điểm 15.00 mL NaOH cho vào,
 $V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ nhất

$$[H_3PO_4]_{\text{excess}} = \frac{(V_0 * C_0) - (V * C)}{(V_0 + V)}$$

$$[H_3PO_4] = \frac{(35.0,1) - (15.0,1)}{(35 + 15)} = 4.10^{-2} M$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{V.C}{V_0 + V} = \frac{15.0,1}{15 + 35} = 3.10^{-2} M$$

Tại thời điểm 15.00 mL NaOH cho vào,

$V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ nhất

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{excess}} = 4.000 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3.000 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} * \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{excess}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.11 \cdot 10^{-3} * \frac{4.000 \times 10^{-2} \text{M}}{3.000 \times 10^{-2} \text{M}}$$

$$= 9.48 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 2.023$$

Tại thời điểm 35.00 mL NaOH cho vào,

$V_0 * C_0 = V * C$, điểm tương đương 1

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1} k_{a2}} = \sqrt{7,11.10^{-3} . 6,34.10^{-8}} = 2,12.10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,673$$

Tại thời điểm 50.00 mL NaOH cho vào,
 $2 \cdot V_0 \cdot C_0 > V \cdot C$, vùng đệm thứ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}} = \frac{2 \cdot (V_0 \cdot C_0) - (V \cdot C)}{(V_0 + V)}$$

Tại thời điểm 50.00 mL NaOH cho vào,

$2 * V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}} = \frac{(2(35\text{mL})*(0.1\text{M})) - ((50.\text{ mL})*(0.1\text{M}))}{(35 + 50)\text{mL}}$$

$$= 2.353 \times 10^{-2} \text{M}$$

Tại thời điểm 50.00 mL NaOH cho vào,

$2 * V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}} = 2.353 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{(V * C) - (V_0 * C_0)}{(V_0 + V)}$$

Tại thời điểm 50.00 mL NaOH cho vào,

$2 * V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}} = 2.353 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{(50 \text{ mL})(0.1 \text{ M}) - (35 \text{ mL})(0.1 \text{ M})}{(35 + 50) \text{ mL}}$$

$$= 1.764 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Tại thời điểm 50.00 mL NaOH cho vào,

$2 * V_0 * C_0 > V * C$, vùng đệm thứ hai

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}} = 2.353 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.764 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{a2} * \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{excess}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6.34 \times 10^{-8} * \frac{2.353 \times 10^{-2} \text{M}}{1.764 \times 10^{-2} \text{M}} \\ &= 8.46 \times 10^{-8} \text{M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 7.073$$

Tại thời điểm 70.00 mL NaOH cho vào,
 $2 * V_0 * C_0 = V * C$, điểm tương đương 2.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w * V_0 C_0}{K_{a2} (V_0 + V)}}$$

Tại thời điểm 70.00 mL NaOH cho vào,
 $2 * V_0 * C_0 = V * C$, điểm tương đương 2.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.0 \cdot 10^{-14} * (35.00 \text{ mL})(0.1000 \text{ M})}{6.34 \times 10^{-8} \text{ M} * (35.00 + 70.00) \text{ mL}}} = 7.25 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4.139$$

$$\text{pH} = 9.860$$

Tại thời điểm 90.00 mL NaOH cho vào,
 $V * C > 2 * V_0 * C_0$, sau điểm tương đương 2.

$$[\text{OH}^-] = \frac{(V * C) - 2 * (V_0 * C_0)}{(V_0 + V)}$$

Tại thời điểm 90.00 mL NaOH cho vào,

$V * C > 2 * V_0 * C_0$, sau điểm tương đương 2.

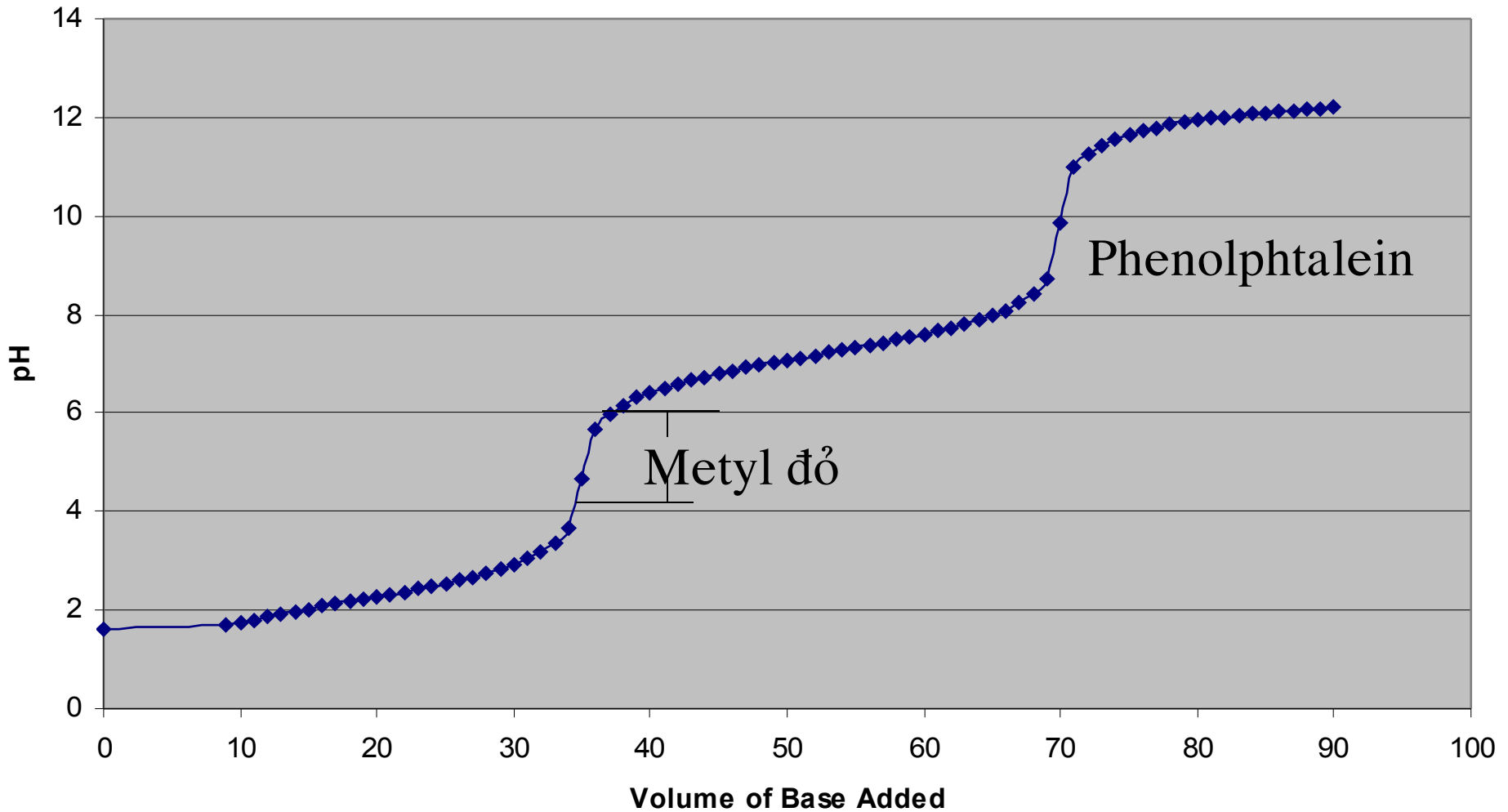
$$[\text{OH}^-] = \frac{(90\text{mL})(0.1\text{M}) - 2 * (35\text{mL})(0.1 \text{ M})}{(35 + 90)\text{mL}}$$

$$= 1.600 \times 10^{-2} \text{ M}$$

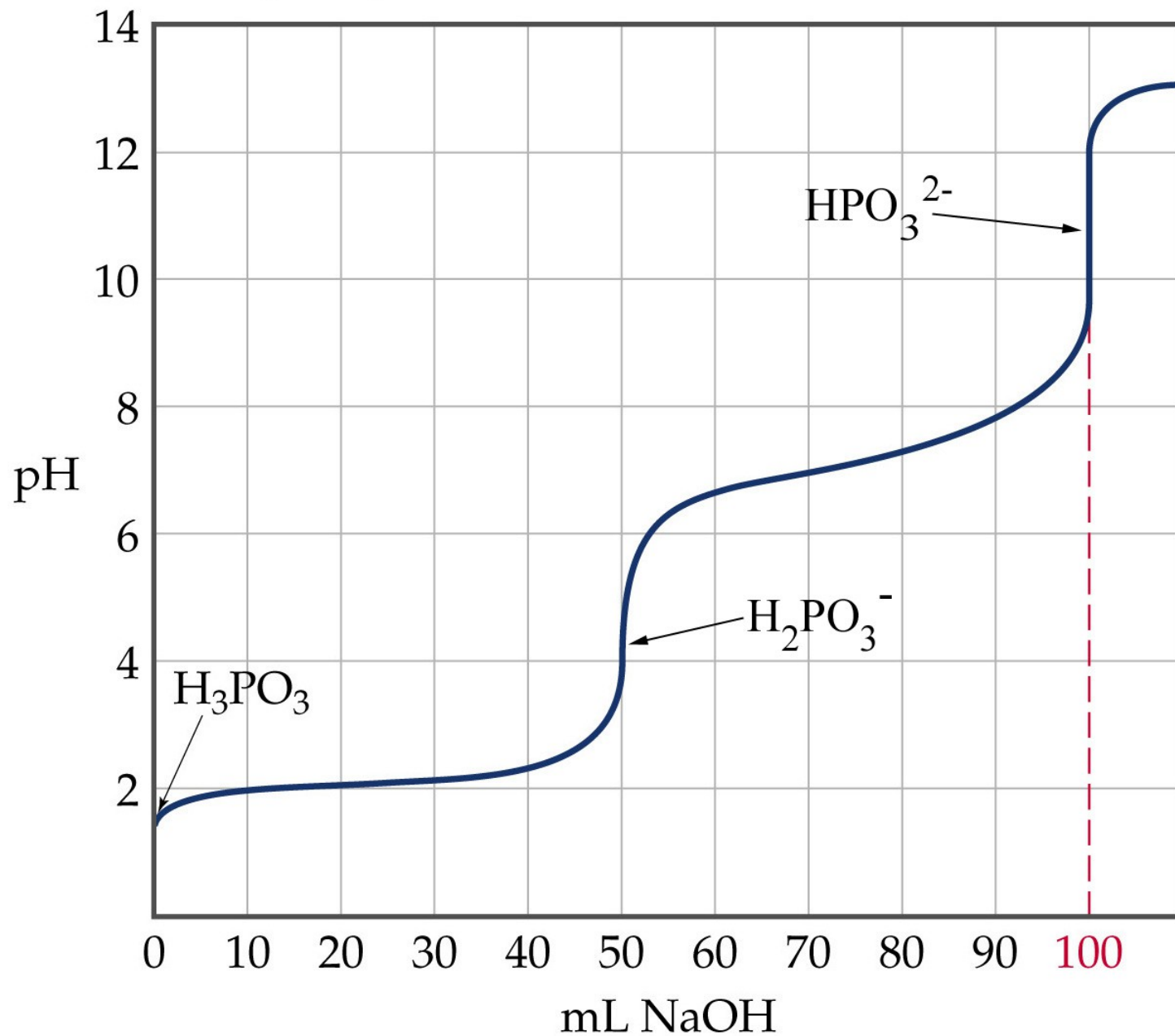
$$\text{pOH} = 1.795$$

$$\text{pH} = 12.204$$

Diprotic Weak Acid - Strong Base Titration

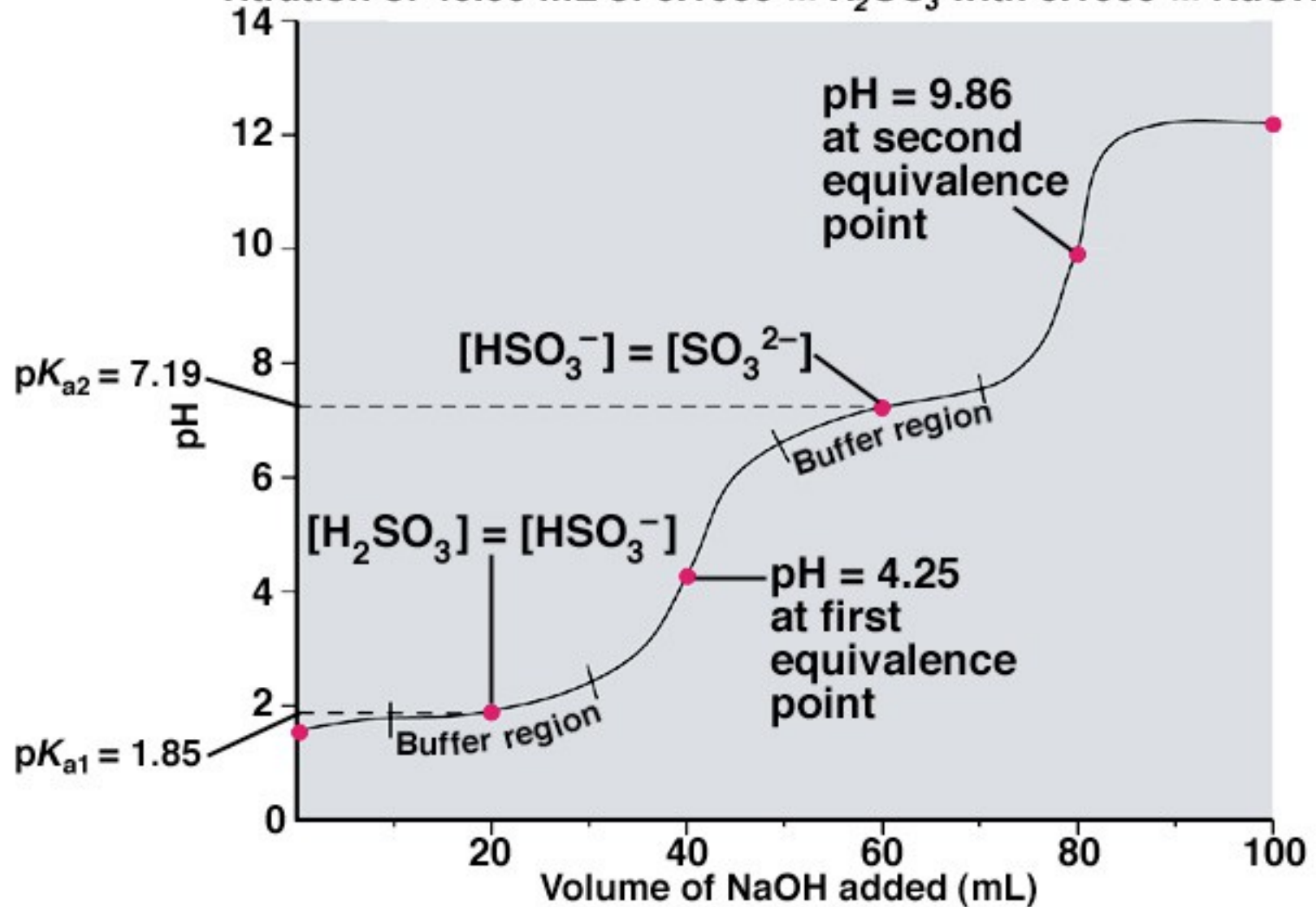


Titration of 50.0 mL of 0.10 – M
phosphorous acid with 0.10 – M NaOH



Weak Polyprotic Acid Titration Curve

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



BÀI TẬP

Chuẩn độ 50ml hỗn hợp H_2SO_4 và H_3PO_4 dùng metyl da cam làm chỉ thị ($\text{pT} = 4,4$) hết 36,5 ml NaOH 0,05M.

Nếu dùng phenolphthalein làm chỉ thị ($\text{pT} = 10$) thì hết 45,95 ml NaOH 0,05M.

Tính nồng độ mol của mỗi acid trong hỗn hợp.

2. Chuẩn độ một đa baz yếu bằng acid mạnh

Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml dung dịch baz yếu Na_3A C_0 (mol/l) bằng dung dịch HCl C (mol/l)

Gọi K_{b1} , K_{b2} , K_{b3} là hằng số baz của Na_3A

V ml là thể tích của HCl cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ

F : mức độ baz đã được chuẩn độ

$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$

Phản ứng chuẩn độ



Có mấy điểm tương đương khi chuẩn độ Na_3A bằng HCl ?

ĐTĐ 1 khi $CV = C_0 V_0$

ĐTĐ 2 $CV = 2C_0 V_0$

ĐTĐ 3 $CV = 3C_0 V_0$

+ Khi chưa tiến hành chuẩn độ ($V = 0, F = 0$)

pH của dung dịch được tính theo Na_3A C_0 (mol/l)

Nếu $K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_{b3}$ thì pH của dung dịch được tính như 1 baz yếu đơn chức

$$[OH^-] = \sqrt{C_0 K_{b1}}$$

+ **Trước điểm tương đương 1** ($VC < V_0 C_0, F < 1$):

pH của dung dịch được tính theo **hệ đệm Na_3A và Na_2HA**

$$[Na_3A] = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[Na_2HA] = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = K_{a3} \frac{[Na_2HA]}{[Na_3A]} = K_{a3} \frac{CV}{C_0 V_0 - CV}$$

+ **Tại điểm tương đương 1** ($VC = V_0 C_0, F = 1$):

pH của dung dịch được tính theo **muối Na_2HA**

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$$

+ **Sau điểm tương đương 1 và trước điểm tương đương 2**

$$(V_0 C_0 < CV < 2V_0 C_0, 1 < F < 2)$$

pH của dung dịch được tính theo **hệ đệm Na_2HA và NaH_2A**

$$[\text{Na}_2\text{HA}] = \frac{C_0 V_0 - (CV - C_0 V_0)}{V_0 + V} = \frac{2C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[\text{NaH}_2\text{A}] = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[\text{NaH}_2\text{A}]}{[\text{Na}_2\text{HA}]} = K_{a2} \frac{CV - C_0 V_0}{2C_0 V_0 - CV}$$

+ **Tại điểm tương đương 2** ($CV = 2C_0 V_0, F = 2$)

pH của dung dịch được tính theo **muối NaH_2A**

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

+ Sau điểm tương đương 2 và trước điểm tương đương 3

$$(2C_0V_0 < CV < 3C_0V_0, 2 < F < 3)$$

pH của dung dịch được tính theo hệ đệm NaH_2A và H_3A

$$[H^+] = K_{a1} \frac{[H_3A]}{[NaH_2A]}$$

$$[NaH_2A] = \frac{C_0V_0 - (CV - 2C_0V_0)}{V_0 + V} = \frac{3C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$[H_3A] = \frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = K_{a1} \frac{CV - 2C_0V_0}{3C_0V_0 - CV}$$

+ **Tại điểm tương đương 3** ($CV = 3C_0V_0$, $F = 3$)

pH của dung dịch được tính theo $H_3\underline{A}$

$$[H_3A] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \frac{C_0V_0}{V_0 + V}}$$

+ **Sau điểm tương đương 3** ($CV > 3C_0V_0$, $F > 3$)

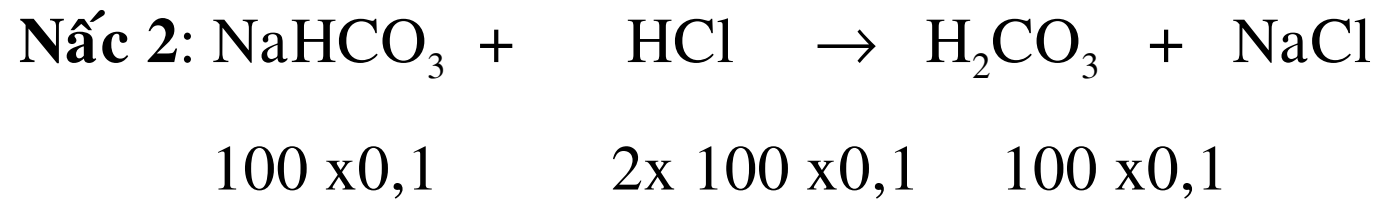
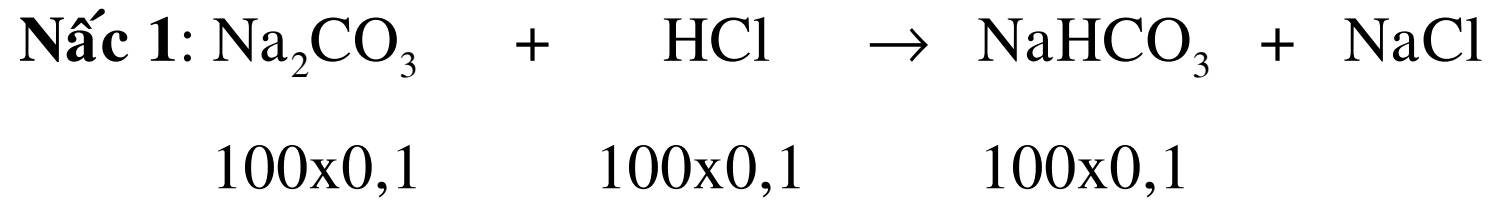
pH của dung dịch được tính theo **HCl dư**

$$[HCl] = [H^+] = \frac{CV - 3C_0V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ: Vẽ đường chuẩn độ 100 ml Na_2CO_3 0,1M bằng HCl 0,1M

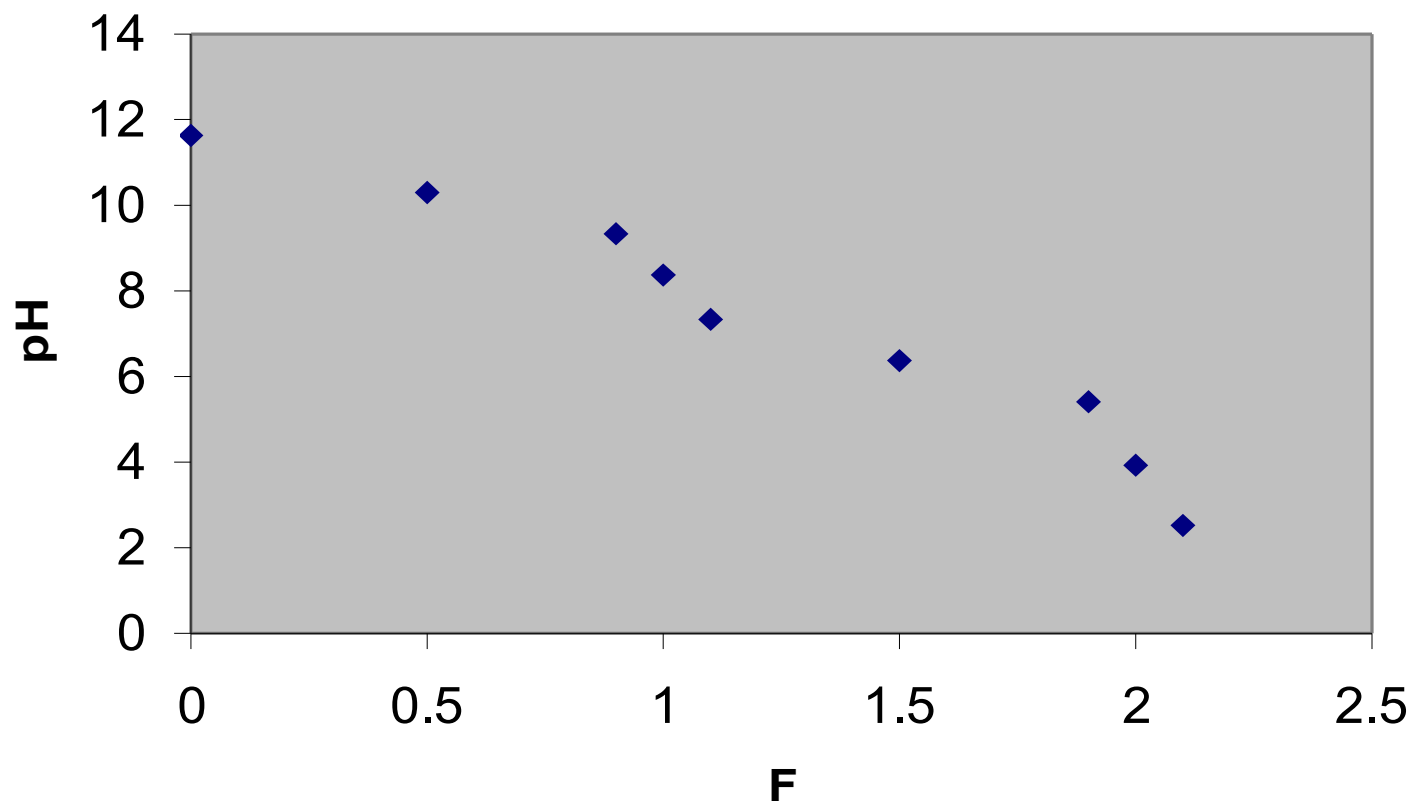
Cho biết H_2CO_3 có $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,35$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,32$;

Phản ứng chuẩn độ:

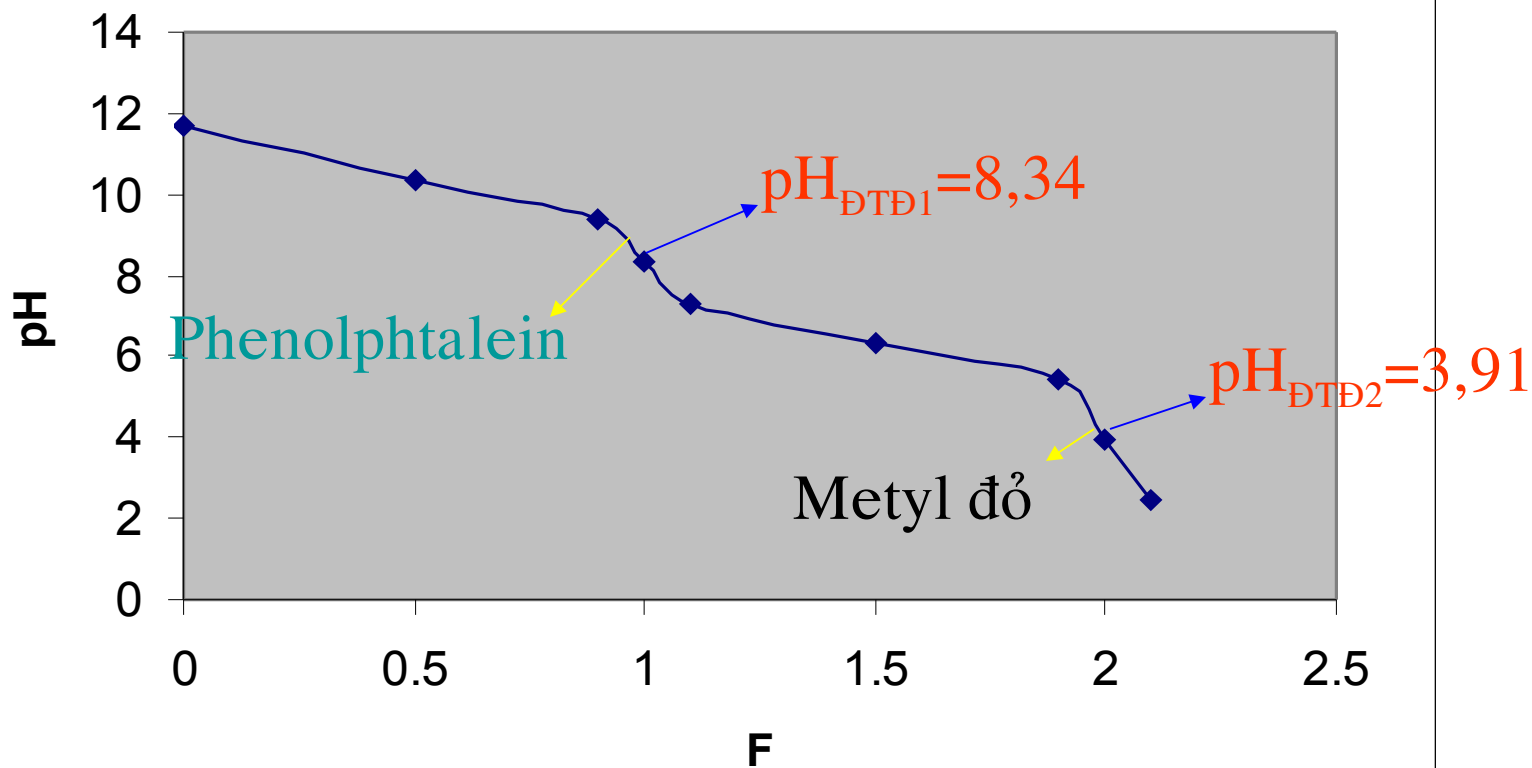


$V_{\text{HCl}} \text{ ml}$	F	Công thức tính $[H^+]$	pH
0	0	$[OH^-] = \sqrt{C_0 K_{b1}}$	11,66
50	0,5	$[H^+] = K_{a2} \frac{CV}{C_0 V_0 - CV}$	10,32
90	0,9		9,37
100	1	$[H^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$	8,34
110	1,1	$[H^+] = K_{a1} \frac{CV - C_0 V_0}{2C_0 V_0 - CV}$	7,3
150	1,5		6,35
190	1,9	$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}}$	5,4
200	2		3,91
210		$[H^+] = \frac{CV - 2C_0 V_0}{V_0 + V}$	2,49

Titration Da bazo bang acid manh



Titration Da bazo bang acid mạnh



BÀI TẬP

a. Chuẩn độ 25 ml dung dịch hỗn hợp Na_2CO_3 0,05M và NaOH 0,05M dùng phenolphthalein làm chỉ thị ($\text{pT} = 8$). Tính số ml HCl 0,1M cần dùng để chuẩn độ đến khi vừa mất màu hồng.

b. Nếu chuẩn độ đến khi xuất hiện màu hồng của metyl da cam ($\text{pT} = 4,4$) thì thể tích dung dịch HCl cần dùng là bao nhiêu?