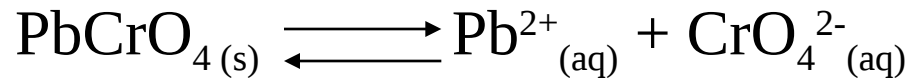


CHƯƠNG VII

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỬA

ÔN LẠI MỘT SỐ TÍNH CHẤT VỀ KẾT TỦA

Một vài hợp chất được cho là hợp chất không tan nhưng thực tế chúng tan rất ít khoảng 0,1g/100g H₂O. Dung dịch bão hòa của PbCrO₄ khi đạt trạng thái cân bằng được mô tả bằng phương trình sau:



$$T = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$

ÔN LẠI MỘT SỐ TÍNH CHẤT VỀ KẾT TỦA



$$T = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad T \text{ là tích tan}$$



$$T = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



$$T = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$$



$$T = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$T_{\text{AgCl}} > [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ Dung dịch chưa bão hòa Không kết tủa

$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ Dung dịch bão hòa

$T_{\text{AgCl}} < [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ Dung dịch quá bão hòa Hình thành kết tủa

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

Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate (PbCrO_4)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate (BaCO_3)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate (BaSO_4)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate (MgCO_3)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate (CaCO_3)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate (SrCO_3)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate (SrSO_4)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate (PbCO_3)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride (PbCl_2)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-23}



Trong một lít dung dịch có bao nhiêu g/L AgCl ?



Nồng độ ban đầu (M)	0.00	0.00	$T = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
-------------------------	------	------	----------------------------------

Độ tan (M)	$+s$	$+s$	$T = s^2$
----------------	------	------	-----------

Cân bằng(M)	s	s	$s = \sqrt{K_{sp}}$
-----------------	-----	-----	---------------------

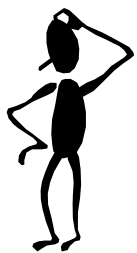
$s = 1.3 \times 10^{-5}$

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} M \quad [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} M$$

$$\text{Độ tan của AgCl} = \frac{1.3 \times 10^{-5} \cancel{\text{mol AgCl}}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{143.35 \text{ g AgCl}}{1 \cancel{\text{mol AgCl}}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Table 16.3 Relationship between K_{sp} and Molar Solubility (s)

Compound	K_{sp} Expression	Cation	Anion	Relation between K_{sp} and s
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF ₂	$[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) ₃	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$



Có hình thành kết tủa không khi cho 2L dung dịch 0.2 M NaOH tác dụng với 1.00 L dung dịch 0.100 M CaCl_2 ?

Các ion tồn tại trong dung dịch là Na^+ , OH^- , Ca^{2+} , Cl^- .

Chỉ có thể hình thành kết tủa Ca(OH)_2 .

Khi $[\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 > T(\text{Ca(OH)}_2)$ thì kết tủa Ca(OH)_2 tạo thành

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0.1/3 \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_0 = 4.0 \times 10^{-1}/3 \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = 0.10 \times (4.0 \times 10^{-1})^2 / 27 = 1.6 \times 10^{-2} / 27$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6}$$

$$Q > K_{sp} \quad \text{hình thành kết tủa}$$

Ảnh hưởng của ion chung đến độ tan



Sự hiện diện của một ion chung sẽ làm giảm độ hòa tan của một muối

Tính độ hòa tan của AgBr trong

a. Nước nguyên chất.

b. dung dịch 0,001M NaBr.



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

$$s^2 = T$$

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



$$[\text{Br}^-] = 0.0010 \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = s$$

$$[\text{Br}^-] = 0.0010 + s \approx 0.0010$$

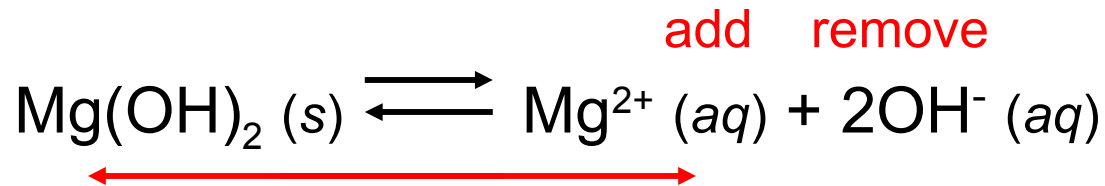
$$K_{sp} = 0.0010 \times s$$

$$s = 7.7 \times 10^{-10}$$

Ảnh hưởng của pH đến độ tan

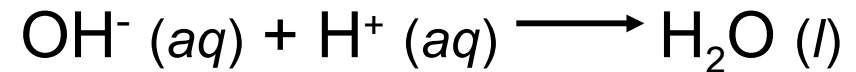


Sự hiện diện của một ion chung làm giảm độ tan .
Bazơ không tan hòa tan trong dung dịch acid
Acid không tan hòa tan trong dung dịch bazơ



Tại pH < 10.45

[OH⁻] giảm



Làm tăng độ tan của Mg(OH)₂

Tại pH > 10.45

[OH⁻] tăng

Làm giảm độ tan của Mg(OH)₂

$$T = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$T = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$s = 1.4 \times 10^{-4} M$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} M$$

$$\text{pOH} = 3.55 \quad \text{pH} = 10.45$$

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 phản ứng chuẩn độ kết tủa phải thỏa mãn những yêu cầu :

- Phản ứng kết tủa phải xảy ra hoàn toàn (Tích số tan $< 10^{-10}$).
- Phản ứng xảy ra nhanh.
- Phản ứng xảy ra theo một hệ số tỷ lượng nhất định.
- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là các quá trình phụ như cộng kết. . . phải không đáng kể.
- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

2. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA :

a. Phương pháp bạc (hay phép đo bạc) : Dựa trên phản ứng chuẩn độ :

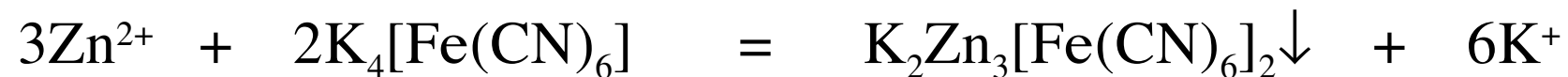


để chuẩn độ các Halogenur (Cl^- , Br^- , I^-) và SCN^- bằng dung dịch AgNO_3 .

b. Phương pháp thủy ngân : sử dụng dung dịch Hg^{2+} để chuẩn độ các halogenur (Cl^- , I^-) theo phản ứng :



c. Phương pháp chuẩn độ kẽm : Cho phép xác định ion Zn^{2+} bằng dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ theo phản ứng :



3. PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC

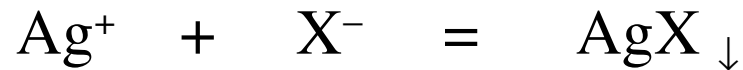
Giả sử tiến hành chuẩn độ V_0 ml dung dịch chứa ion halogenur X^- (Cl^- , Br^- , I^- hay SCN^-) có nồng độ C_0 (mol/l) bằng dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ C (mol/l).

Gọi V là thể tích $AgNO_3$ cho vào tại mỗi thời điểm của quá trình chuẩn độ.

F: mức độ ion X^- đã được chuẩn độ

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

Phản ứng chuẩn độ :



Đường chuẩn độ là đường biểu diễn sự thay đổi pX (hoặc pAg) theo thể tích của dung dịch chuẩn AgNO_3 thêm vào : $\text{pX} = f(V)$

Khi chưa chuẩn độ ($V = 0, F = 0$)

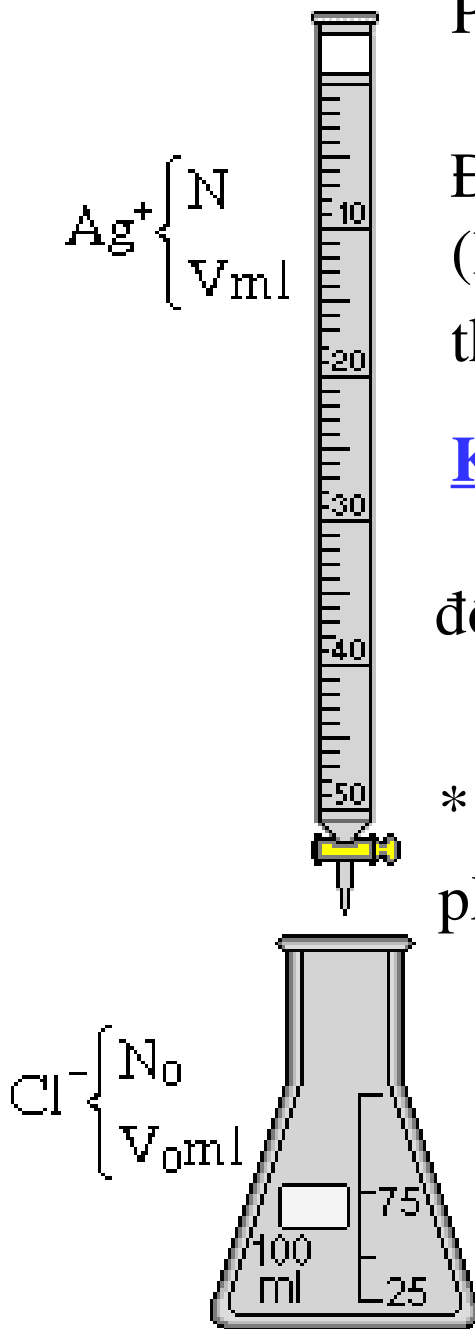
pX được quyết định bởi dung dịch X^- có nồng độ là C_0

$$\text{pX} = -\lg C_0.$$

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

pX được quyết định bởi dung dịch X^- còn dư :

$$\text{pX} = -\lg \frac{V_0 C_0 - VC}{V_0 + V}$$



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



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

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

Sau điểm tương đương ($V_0C_0 < VC, F>1$) :

pX được quyết định bởi lượng $AgNO_3$ dư

$$T_{AgX} = [Ag^{+}].[X^{-}] \Rightarrow$$
$$pX = pT_{AgX} + \lg \frac{VC - V_0C_0}{V_0 + V} \qquad [X^{-}] = \frac{T_{AgX}}{[Ag^{+}]}$$

Ví dụ : Vẽ đường chuẩn độ 50 ml dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch AgNO₃ 0,1M.

Biết rằng $T_{AgCl} = 1,0.10^{-10}$

Phản ứng chuẩn độ:

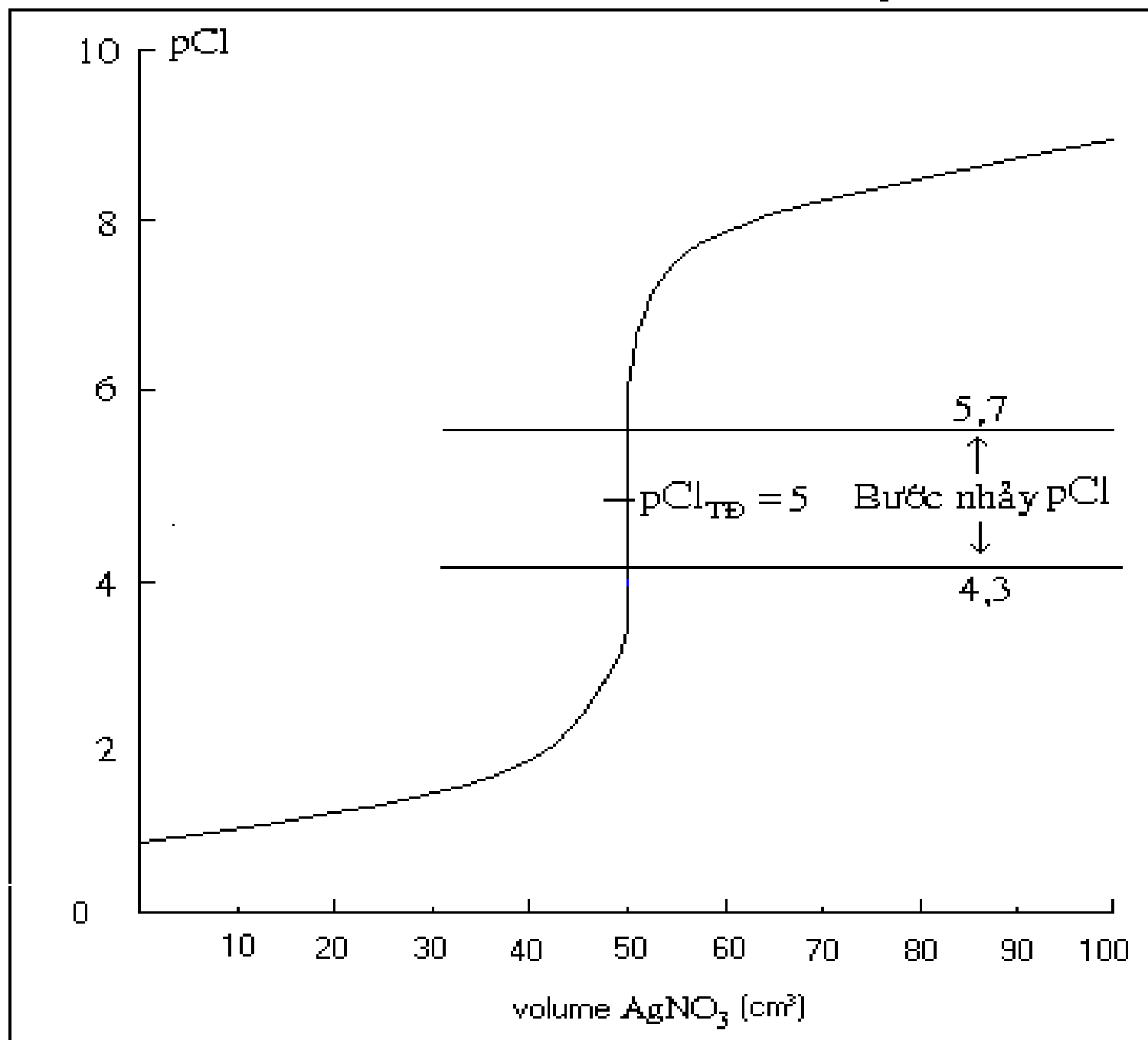


Tại điểm tương đương thể tích AgNO₃ bằng:

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

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

Titration NaCl 0,1N (50 cm³) with AgNO₃ 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 (dư dung dịch NaX).
Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu $SS\% < 0$ và được ký hiệu $SS\%_{X^-}$

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

$$SS\%_{X^-} = - \frac{(V + V_0) \cdot 10^{-pX}}{C_0 V_0} \cdot 100$$

$$SS\%_{X^-} = - \frac{(C + C_0) \cdot 10^{-pX}}{C_0 C} \cdot 100$$

Nếu kết thúc ở $pX > pX_{TD}$:

Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương (dư dung dịch $AgNO_3$). Phép chuẩn độ mắc sai số thừa $SS\% > 0$ và được ký hiệu $SS\%_{Ag^+}$

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

$$SS\%_{Ag^+} = \frac{(V + V_0) \cdot 10^{pX - pT_{AgX}}}{C_0 V_0} \cdot 100$$

$$SS\%_{Ag^+} = \frac{(C + C_0) \cdot 10^{pX - pT_{AgX}}}{C_0 C} \cdot 100$$

Ví dụ : Chuẩn độ 100ml dung dịch NaI 0,1M bằng dung dịch AgNO_3 có cùng nồng độ.

a) Tính sai số của phép chuẩn độ trên nếu kết thúc chuẩn độ ở $\text{pAg} = 11,7$.

b) Để sai số chuẩn độ không vượt quá 0,2% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pI bằng bao nhiêu ?

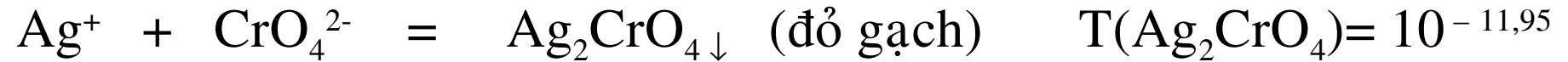
Cho biết : $T_{\text{AgI}} = 10^{-16}$

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

a. Phương pháp Mohr

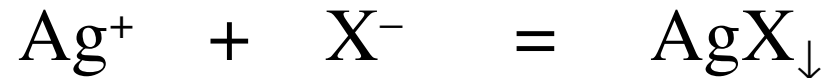
Nguyên tắc của phương pháp là thêm vào dung dịch chuẩn độ một ion có khả năng tạo với ion Ag^+ một kết tủa có màu đậm ở gần điểm tương đương.

Mohr đề nghị dùng ion CrO_4^{2-} làm chỉ thị



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

... with silver nitrate solution.

... the next drop of Ag^+ solution produces brick-red silver dichromate.

An unknown concentration of chloride ion is being titrated ...

The indicator is orange dichromate ion; white AgCl precipitates.

When the chloride has reacted completely ...

(a)

(b)

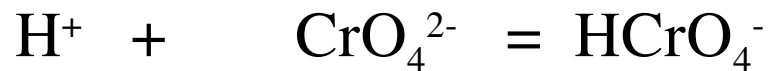
(c)

Phương pháp Mohr được dùng để định lượng ion Cl^- , Br^- nhưng không dùng để định phân ion I^- , SCN^-

vì kết tủa AgI và AgSCN hấp phụ mạnh ion do đó sẽ quan sát thấy sự chuyển màu trước điểm tương đương rất xa, phép chuẩn độ mắc sai số lớn.

Phương pháp Mohr cần tiến hành trong môi trường có $\text{pH} = 6,5 \div 8,5$ vì

- Trong môi trường acid thì nồng độ ion giảm đi nhiều do tham gia phản ứng:



Do đó sẽ quan sát sự chuyển màu ở sau và xa điểm tương đương (sai số lớn).

- Ngược lại, trong môi trường kiềm mạnh sẽ xảy ra phản ứng :



b. Phương pháp Fajans

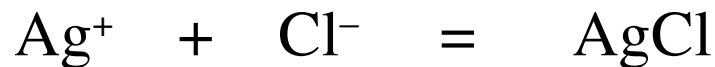
Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên khả năng thay đổi màu sắc của một loại chỉ thị đặc biệt khi hấp phụ lên bề mặt kết tủa tích điện.

Loại chỉ thị này gọi là chỉ thị hấp phụ.

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



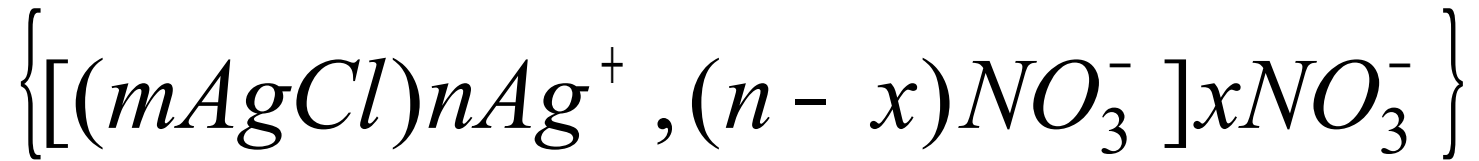
Khảo sát quá trình chuẩn độ dung dịch Cl^- bằng dung dịch AgNO_3 với chỉ thị hấp phụ acid HInd :



Trước điểm tương đương tạo hệ keo âm AgCl/NaCl

$$\left\{ [(m\text{AgCl})n\text{Cl}^-, (n-x)\text{Na}^+] x\text{Na}^+ \right\}$$

Sau điểm tương đương tạo hệ keo dương $\text{AgCl}/\text{AgNO}_3$

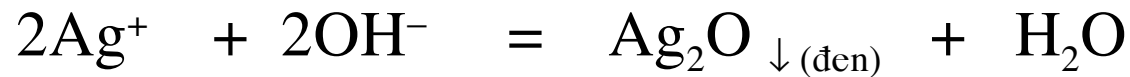


Do tác dụng phân cực của ion tạo thế Ag^+ lên anion Ind— nên cấu trúc điện tử của anion chỉ thị bị thay đổi, dẫn đến sự thay đổi màu sắc chỉ thị.

Các chỉ thị hấp phụ thường dùng là :

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

pH môi trường không được quá 10 để tránh xảy ra phản ứng :



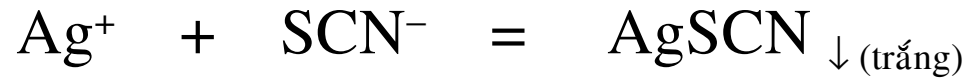
tốt nhất là chuẩn độ ở $\text{pH} = 6,5 \div 10$.

Fluorescein dùng trong chuẩn độ các ion Cl^- , Br^- , I^- . Ở điểm tương đương dung dịch sẽ chuyển từ màu lục (có ánh huỳnh quang) sang màu đỏ hồng.

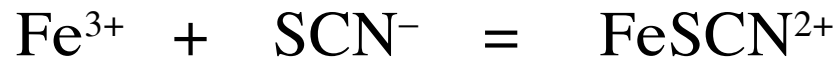
– *Éosin* : Dùng để chuẩn độ các ion Br^- , I^- , SCN^- ở $\text{pH} = 2 \div 10$. Ở ĐTD dung dịch chuyển từ màu lục sang đỏ thẫm.

C. Phương pháp Volhard

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



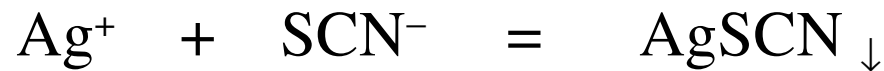
Khi đó dư 1 giọt SCN^- thì xuất hiện màu đỏ máu của phức $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:



Cho một lượng dư, chính xác dung dịch AgNO_3 vào dung dịch X^- (Cl^- , Br^- , I^-) :



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

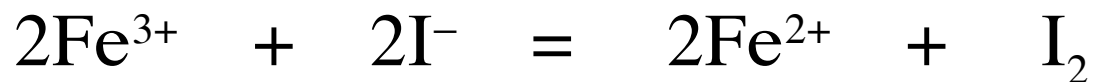


Ngừng chuẩn độ khi thấy màu của dung dịch chuyển sang màu hồng.

Lưu ý :

Phương pháp này cần thực hiện trong môi trường acid để tránh sự thủy phân của ion Fe^{3+} (thường dùng HNO_3 nồng độ lớn hơn 0,3M)

– Khi xác định I^- bằng phương pháp này cần cho AgNO_3 dư trước để kết tủa hết I^- rồi mới thêm chỉ thị Fe^{3+} để tránh phản ứng :



– Khi xác định Cl^- bằng phương pháp này ở điểm cuối của quá trình chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng :

