

Cơ sở Hóa học phân tích

Mã học phần: CH3330 và CH3331
 Khối lượng: 3 (3-1-0-6)
 Lý thuyết: 45 tiết
 Bài tập: 15 tiết

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 1

1

Cơ sở Hóa học phân tích

Tài liệu tham khảo

Tiếng Anh:

1. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2004), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th edition, Thomson, USA.
2. Daniel C. Harris (2006), *Quantitative analytical chemistry*, 7th edition. W. H. Freeman, New York

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 4

4

Cơ sở Hóa học phân tích

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

Phần I: Nhóm các phương pháp phân tích thể tích (PTTT)

- Chương 1: Đại cương về các PP PTTT
- Chương 2: Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ
- Chương 3: PP chuẩn độ phức chất
- Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa
- Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử

Phần II: Phương pháp phân tích khối lượng

- Chương 6: Phương pháp phân tích khối lượng

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 2

2

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

Phương pháp chuẩn độ kết tủa là một phương pháp PTTT dựa vào phản ứng tạo hợp chất ít tan (kết tủa) để xác định nồng độ ion chất cần phân tích hoặc nồng độ thuốc thử.

Yêu cầu của phản ứng kết tủa dùng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa:

- Kết tủa tạo thành thực tế không tan (độ tan rất nhỏ - $T \leq 10^{-10}$)
- Phản ứng xảy ra nhanh & hợp thức
- Sự hấp phụ & cộng kết của kết tủa không làm sai kết quả phân tích.
- Phản ứng phải có khả năng xác định ĐTD

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 5

5

Cơ sở Hóa học phân tích

Tài liệu tham khảo

Tiếng Việt:

1. Bài giảng
2. Trần Bình (1997), *Bài giảng chuẩn hóa học phân tích*. NXB ĐHBKHN
3. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi (2002), *Cơ sở hóa học phân tích*. NXB KHKT
4. Trần Tứ Hiếu (2002), *Hóa học phân tích*, NXB ĐHQGHN
5. Nguyễn Tinh Dung (2007), *Hóa học phân tích – Phần III*, NXB GD

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 3

3

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.1. Tích số tan và độ tan

a. Quy luật tích số tan

$$m\text{A}^{n+} + n\text{B}^{m-} \rightleftharpoons \text{A}_m\text{B}_n \downarrow$$

$$(m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons \text{A}_m\text{B}_n \downarrow)$$

Biểu thức tích số tan của kết tủa A_mB_n là:

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = a_{\text{A}}^m a_{\text{B}}^n$$

A_mB_n là chất khó tan (tức là nồng độ của các ion A và B trong dung dịch bão hòa rất nhỏ):

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

T chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 6

6

Solubility-Product Constants, K_{sp} , at 25°C

Fluorides	Chromates (cont.)	Hydroxides (cont.)
BaF ₂ 2.4 × 10 ⁻⁶	Ag ₂ CO ₃ 1.9 × 10 ⁻¹²	Ni(OH) ₂ 1.6 × 10 ⁻¹⁶
MgF ₂ 8 × 10 ⁻⁸	PbCO ₃ 2 × 10 ⁻¹⁶	Zn(OH) ₂ 4.5 × 10 ⁻¹⁷
PbF ₂ 4 × 10 ⁻⁸	Carbonates	Cu(OH) ₂ 1.6 × 10 ⁻¹⁹
SrF ₂ 7.9 × 10 ⁻¹⁰	NiCO ₃ 1.4 × 10 ⁻⁷	Hg(OH) ₂ 3 × 10 ⁻²⁶
CaF ₂ 3.9 × 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ 4.7 × 10 ⁻⁹	Sn(OH) ₂ 3 × 10 ⁻³¹
Chlorides	BaCO ₃ 1.6 × 10 ⁻⁹	Cr(OH) ₃ 6.7 × 10 ⁻³¹
PbCl ₂ 1.6 × 10 ⁻⁸	SrCO ₃ 7 × 10 ⁻¹⁰	Al(OH) ₃ 5 × 10 ⁻³³
AgCl 1.7 × 10 ⁻¹⁰	CuCO ₃ 2.5 × 10 ⁻¹⁰	Fe(OH) ₃ 6 × 10 ⁻³⁸
Hg ₂ Cl ₂ * 1.1 × 10 ⁻¹⁸	ZnCO ₃ 2 × 10 ⁻¹⁰	Co(OH) ₃ 2.5 × 10 ⁻⁴³
Bromides	MnCO ₃ 8.8 × 10 ⁻¹¹	Sulfides
PbBr ₂ 4.6 × 10 ⁻⁶	FeCO ₃ 2.1 × 10 ⁻¹¹	MnS 7 × 10 ⁻¹¹
AgBr 5.0 × 10 ⁻¹³	Ag ₂ CO ₃ 8.2 × 10 ⁻¹²	FaS 4 × 10 ⁻¹⁹
Hg ₂ Br ₂ * 1.3 × 10 ⁻²²	CaCO ₃ 5.2 × 10 ⁻¹²	NiS 3 × 10 ⁻²¹
Iodides	PbCO ₃ 1.5 × 10 ⁻¹³	CoS 5 × 10 ⁻²²
PbI ₂ 8.3 × 10 ⁻⁹	MgCO ₃ 1 × 10 ⁻¹⁵	ZnS 2.5 × 10 ⁻²²
AgI 8.5 × 10 ⁻¹⁷	Hg ₂ CO ₃ * 9.0 × 10 ⁻¹⁵	SnS 1 × 10 ⁻²⁴
Hg ₂ I ₂ * 4.5 × 10 ⁻²⁹	Hydroxides	CdS 1.0 × 10 ⁻²⁸
Sulfates	Ba(OH) ₂ 5.0 × 10 ⁻⁹	PbS 7 × 10 ⁻²⁹
CaSO ₄ 2.4 × 10 ⁻⁵	Sn(OH) ₂ 3.2 × 10 ⁻⁴	CuS 8 × 10 ⁻³⁷
Ag ₂ SO ₄ 1.2 × 10 ⁻⁵	Ca(OH) ₂ 1.3 × 10 ⁻⁶	Ag ₂ S 5.8 × 10 ⁻⁵¹
SrSO ₄ 7.6 × 10 ⁻⁷	AgOH 2.0 × 10 ⁻⁸	HgS 1.6 × 10 ⁻⁵⁴
PbSO ₄ 1.3 × 10 ⁻⁸	Mg(OH) ₂ 8.9 × 10 ⁻¹²	Bi ₂ S ₃ 1.6 × 10 ⁻⁷²
BaSO ₄ 1.5 × 10 ⁻⁹	Mn(OH) ₂ 2 × 10 ⁻¹³	Phosphates
Chromates	Cr(OH) ₂ 2.0 × 10 ⁻¹⁴	Ag ₃ PO ₄ 1.8 × 10 ⁻¹⁸
SrCrO ₄ 3.6 × 10 ⁻⁴	Pb(OH) ₂ 4.2 × 10 ⁻¹⁶	Sr ₃ (PO ₄) ₂ 1 × 10 ⁻³¹
Hg ₂ CrO ₄ * 2 × 10 ⁻⁹	Fe(OH) ₂ 1.8 × 10 ⁻¹⁴	Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1.3 × 10 ⁻³²
BaCrO ₄ 8.5 × 10 ⁻¹¹	Co(OH) ₂ 2.5 × 10 ⁻¹⁴	Ba ₃ (PO ₄) ₂ 8 × 10 ⁻³⁹
		Pb ₃ (PO ₄) ₂ 1 × 10 ⁻⁵⁴

*As Hg₂⁺ ion. $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][X^-]^2$

7

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.1. Tích số tan và độ tan

b. Quan hệ giữa độ tan và tích số tan

Ví dụ 1: Tính độ tan của CaSO₄ ở 20°C biết T của CaSO₄ tại nhiệt độ này là 9,1×10⁻⁶.

Ví dụ 2: Tính tích số tan của BaSO₄ ở 20°C, nếu biết rằng 100 ml dung dịch bão hòa tại nhiệt độ này chứa 0,245 mg BaSO₄.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 10

10

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.1. Tích số tan và độ tan

a. Quy luật tích số tan

$[A]^m[B]^n < T(A_mB_n)$	Chưa hình thành kết tủa	Dung dịch chưa bão hòa
$[A]^m[B]^n = T(A_mB_n)$	Chưa hình thành kết tủa	Dung dịch bão hòa
$[A]^m[B]^n > T(A_mB_n)$	Tạo thành kết tủa	Dung dịch quá bão hòa

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 8

8

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.2. Sự kết tủa hoàn toàn và sự hòa tan kết tủa

- Khi kết tủa 1 ion nào đó, kết tủa hết ion đó (mong muốn) nghĩa là ion đó chuyển hoàn toàn vào kết tủa, không còn lại trong dung dịch.
- Về mặt lý thuyết thì không thể kết tủa hoàn toàn 1 ion nào đó. Trong thực tế 1 ion nào đó coi là kết tủa hoàn toàn khi nồng độ cân bằng của nó trong dung dịch (sau khi kết tủa) là khá nhỏ không ảnh hưởng đến quá trình phân tích tiếp theo. Thông thường là 10⁻⁶ mol/l (tương đương với sai số của cân phân tích 10⁻⁴ g)

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 11

11

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.1. Tích số tan và độ tan

b. Quan hệ giữa độ tan và tích số tan

Độ tan (s) của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hòa (ở một nhiệt độ nhất định)

Độ tan (s) và tích số tan (T) là những đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hòa, có thể tính được s từ T và ngược lại.

$$s(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n}} \quad [\text{mol/l}]$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 9

9

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

a. Ảnh hưởng của ion lạ: hiệu ứng muối

$$T_{A_mB_n} = a_A^m a_B^n = f_A^m f_B^n [A]^m [B]^n$$

$$s(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{f_A^m f_B^n m^m n^n}} \quad [\text{mol/l}]$$

$$\lg f_i = -\frac{1}{2} \frac{z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

Trong dung dịch có ion lạ → lực ion μ ↑ → hệ số hoạt độ ↓ → độ tan s ↑

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 12

12

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

b. Ảnh hưởng của ion chung

- Nếu thêm ion của kết tủa vào dung dịch bão hòa của kết tủa đó, tích số ion sẽ lớn hơn tích số tan, nên cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thêm kết tủa và làm giảm độ tan của nó.
- Ví dụ: Tính độ tan của BaSO_4 trong dung dịch Na_2SO_4 0,01M và so sánh với độ tan của nó trong nước.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 13

13

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

– M có phản ứng tạo phức phụ với ion lạ L:

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$\dots$$

$$ML_{k-1} + L \rightleftharpoons ML_k \quad \beta_k = \frac{[ML_k]}{[ML_{k-1}][L]}$$

– Có quá trình proton hóa của A:

$$H^+ + A \rightleftharpoons HA \quad K_{am}^{-1}$$

$$H^+ + HA \rightleftharpoons H_2A \quad K_{a(m-1)}^{-1}$$

$$\dots$$

$$H^+ + H_{(m-1)}A \rightleftharpoons H_mA \quad K_{a1}^{-1}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 16

16

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 14

14

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

- Gọi $[M']$ và $[A']$ là tổng nồng độ các dạng ion và phân tử của M và A tan trong dung dịch;
- Khi đó, tích số điều kiện được định nghĩa là:

$$T'_{M_m A_n} = [M']^m [A']^n$$

Với $[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_k]$ (1)

$$[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_k]$$

$$[M'] = [M] \underbrace{(1 + \beta_{1,1}[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \dots + \beta_{1,k}[L]^k)}_{\alpha_{M(L)}}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 17

17

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

- Phản ứng tạo kết tủa:

$$mM + nA \rightleftharpoons M_m A_n \quad T_{M_m A_n} = [M]^m [A]^n$$
- Giả sử ion tạo kết tủa M và A trong dung dịch có tham gia phản ứng phụ. Trong đó:
 - M tham gia tạo phức với ion lạ L (hoặc tạo phức hydroxo với ion OH^-)
 - A (là anion của axit yếu) bị proton hóa để tạo thành các dạng axit liên hợp

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 15

15

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện

- Gọi $[M']$ và $[A']$ là tổng nồng độ các dạng ion và phân tử của M và A tan trong dung dịch;
- Khi đó, tích số điều kiện được định nghĩa là:

$$T'_{M_m A_n} = [M']^m [A']^n$$

và

$$[A'] = [A] \underbrace{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{am}} + \frac{[H^+]^2}{K_{am}K_{a(m-1)}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_{am}K_{a(m-1)} \dots K_{a1}} \right)}_{\alpha_{A(H)}} \quad (2)$$

$$\rightarrow T'_{M_m A_n} = T \alpha_{M(L)}^m \alpha_{Y(H)}^n$$

$$\rightarrow S_{M_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{T'_{M_m A_n}}{m^m n^n}}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 18

18

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện.

Ví dụ 1: BT 6/53
 Tính độ tan của CaF_2 trong dung dịch HCl 10^{-3} M. Biết $K_{\text{HF}} = 6 \times 10^{-4}$; $T(\text{CaF}_2) = 4 \times 10^{-11}$.

Ví dụ 2: Tính độ tan của CuS trong nước. Biết $T_{\text{CuS}} = 6,3 \times 10^{-36}$; H_2S có $\text{p}K_{\text{a}1} = 7,0$ và $\text{p}K_{\text{a}2} = 15$; hằng số bền tổng cộng của các phức giữa Cu^{2+} và OH^- lần lượt là 10^7 , $10^{13,68}$, 10^{17} , $10^{18,5}$.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 19

19

d. Ảnh hưởng của sự tạo phức với ion của kết tủa

Với $n = 1$, ta có:

- Phản ứng tạo kết tủa : $M + A = MA \quad T_{MA} = [M][A]$
- Phản ứng tạo phức:
 - $M + A = MA^* \quad \beta_1$
 - $MA + A = MA_2 \quad \beta_2$
 - ...
 - $MA_{(p-1)} + A = MA_p \quad \beta_p$

$$s = T_{MA} \left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] + \dots + \beta_{1,p}[A]^{(p-1)} \right) \quad (1)$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 22

22

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa

V.1. Cân bằng dị thể

5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

c. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa, tích số tan điều kiện.

Ví dụ 3: Tính độ tan của BaSO_4 trong dung dịch muối dinatri của EDTA nồng độ 10^{-2} M có pH = 10. Biết $T(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$; hằng số bền của phức BaY^{2-} là $10^{7,87}$. Bỏ qua sự tạo phức hydroxo giữa Ba^{2+} và OH^- . H_4Y có $\text{p}K_{\text{a}1} = 2$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 2,67$; $\text{p}K_{\text{a}3} = 6,27$; $\text{p}K_{\text{a}4} = 10,95$.

ĐS: $2,27 \times 10^{-3}$ M

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 20

20

d. Ảnh hưởng của sự tạo phức với ion của kết tủa

Với $n = 1$, ta có:

- Giả thiết trong dung dịch chỉ tồn tại chủ yếu các phức MA^* và MA_2 , vì nồng độ của A do kết tủa phân ly ra thường không lớn, ta có:

$$s = T_{MA} \left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] \right) \quad (2)$$
- Từ (2) có thể tìm được $[A]_{\text{min}}$ để độ tan của kết tủa MA là nhỏ nhất, tức là $ds/d[A] = 0$. Ta có:

$$[A]_{\text{min}} = \frac{1}{\sqrt{\beta_{1,2}}} \quad (3)$$

$$\rightarrow s_{\text{min}} = T_{MA} (2\sqrt{\beta_{1,2}} + \beta_{1,1})$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 23

23

d. Ảnh hưởng của sự tạo phức với ion của kết tủa

- Phản ứng tạo kết tủa : $M + nA = MA_n \quad T_{MA_n} = [M][A]^n$
- Phản ứng tạo phức:
 - $M + A = MA \quad \beta_1$
 - $MA + A = MA_2 \quad \beta_2$
 - ...
 - $MA_{(p-1)} + A = MA_p \quad \beta_p$

$$[M^*] = s = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_p]$$

$$[M^*] = s = \frac{T_{MA_n}}{[A]^n} (1 + \beta_{1,1}[A] + \beta_{1,2}[A]^2 + \dots + \beta_{1,p}[A]^p)$$

$$s = [M^*] = T_{MA_n} \left(\frac{1}{[A]^n} + \beta_{1,1}[A]^{(1-n)} + \beta_{1,2}[A]^{(2-n)} + \dots + \beta_{1,p}[A]^{(p-n)} \right)$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 21

21

d. Ảnh hưởng của sự tạo phức với ion của kết tủa

Với $n = 1$, ta có:

- Giả thiết trong dung dịch chỉ tồn tại chủ yếu các phức MA^* và MA_2 , vì nồng độ của A do kết tủa phân ly ra thường không lớn;
- Mặt khác, ta lại có:**

$$s = [M] + [MA^*] + [MA_2]$$

$$= [A] + [MA^*] + 2[MA_2] \quad (\text{phương trình bảo toàn nồng độ của A})$$

$$\rightarrow [A] = [M] - [MA_2] = [M] - \beta_{1,2}[M][A]^2$$

$$\rightarrow [A] = \frac{T_{MA}}{[A]} - \beta_{1,2}T_{MA}[A]$$

$$\text{hay } [A] = \sqrt{\frac{T_{MA}}{1 + \beta_{1,2}T_{MA}}} \quad (\text{phương trình dùng để tính nồng độ cân bằng của A trong dung dịch})$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 24

24

d. Ảnh hưởng của sự tạo phức với ion của kết tủa

- Ví dụ 1:** Tính độ tan của AgCl trong nước. Biết $T_{\text{AgCl}} = 1,78 \times 10^{-10}$, hằng số bền tổng cộng của các phức bạc clorua là: $10^{3,04} 10^{5,04}$.
- Ví dụ 2:** Tính nồng độ cân bằng Cl^- để kết tủa AgCl tan ít nhất, biết Ag^+ tạo phức với Cl^- với các hằng số sau:

AgCl	$\beta_1 = 10^{3,04}$
AgCl_2^-	$\beta_{1,2} = 10^{5,04}$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 25

25

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa**V.1. Cân bằng dị thể**

- 5.1.4. Hiện tượng cộng kết và kết tủa sau** (xem chương Phương pháp phân tích khối lượng)
- 5.1.5. Kết tủa keo** (xem chương Phương pháp phân tích khối lượng)

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 28

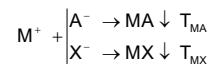
28

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa**V.1. Cân bằng dị thể****5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan****d. Ảnh hưởng của nhiệt độ**

- Tích số tan chỉ là hằng số ở nhiệt độ xác định. Do đó nhiệt độ thay đổi thì độ tan thay đổi.
- Sự thay đổi của độ tan theo nhiệt độ có liên quan đến hiệu ứng nhiệt khi hòa tan: Quá trình hoà tan là thu nhiệt thì độ tan sẽ tăng theo nhiệt độ và ngược lại.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 26

26

5.1.6. Cân bằng giữa 2 anion và 1 cation tạo kết tủa (hoặc 2 cation và 1 anion tạo kết tủa)**Trường hợp 1:** Thêm cation M^+ vào dung dịch hỗn hợp của A^- và X^-  $[\text{M}^+][\text{A}^-] > T_{\text{MA}}$ thì có kết tủa MA (1) $[\text{M}^+][\text{X}^-] > T_{\text{MX}}$ thì có kết tủa MX (2)

- Nếu (1) thoả mãn trước thì kết tủa MA xuất trước.
- Khi có cả 2 kết tủa MA và MX thì:

$$\begin{cases} [\text{M}^+][\text{A}^-] = T_{\text{MA}} \\ [\text{M}^+][\text{X}^-] = T_{\text{MX}} \end{cases}$$

Nguyễn X. Trường – ANACHEM-SCE-HUST-1/29

29

Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa**V.1. Cân bằng dị thể****5.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan****e. Ảnh hưởng của kích thước hạt kết tủa.**

- Với cùng một lượng kết tủa, nó sẽ tan nhiều hơn nếu tồn tại ở dạng hạt nhỏ.
- Vì vậy, khi tiến hành kết tủa có gắng tạo điều kiện để thu được kết tủa lớn hạt.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 27

27

5.1.6. Cân bằng giữa 2 anion và 1 cation tạo kết tủa (hoặc 2 cation và 1 anion tạo kết tủa)

- Giả sử (1) đạt được trước thì khi bắt đầu xuất hiện kết tủa MX ta có:

$$\begin{cases} [\text{M}^+][\text{A}^-] = T_{\text{MA}} \\ [\text{M}^+][\text{X}^-]_0 = T_{\text{MX}} \end{cases} \rightarrow [\text{A}^-] = [\text{X}^-]_0 \cdot \frac{T_{\text{MA}}}{T_{\text{MX}}}$$

Với $[\text{X}^-]_0$ là nồng độ ban đầu của anion X^- → Nếu $[\text{A}^-] \leq 10^{-6}\text{M}$ thì quá trình kết tủa MA và MX là **phân đoạn**.

Ví dụ: BT 3 – SGK/53

Nguyễn X. Trường – ANACHEM-SCE-HUST-1/30

30

5.1.6. Cân bằng giữa 2 anion và 1 cation tạo kết tủa (hoặc 2 cation và 1 anion tạo kết tủa)
Trường hợp 2: Thêm anion X⁻ vào dung dịch chứa kết tủa MA

$$\downarrow MA \rightleftharpoons M^+ + A^- \quad T_{MA}$$

$$+ X^-$$

$$\updownarrow$$

$$\downarrow MX \quad T_{MX}$$

Khi có kết tủa MX thì $[M^+].[X^-] = T_{MX} \rightarrow \frac{[X^-]}{[A^-]} = \frac{T_{MX}}{T_{MA}}$

- Nếu $T_{MX} < T_{MA}$ thì dễ dàng có kết tủa MX
- Nếu $T_{MX} > T_{MA}$ thì nồng độ X⁻ phải lớn mới có kết tủa MX

Ví dụ: Hòa tan $\downarrow BaSO_4$ bằng cách chuyển thành $\downarrow BaCO_3$ dễ tan hơn khi thêm dư thuốc thử $(NH_4)_2CO_3$

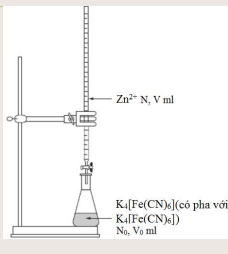
Nguyễn X. Trường – ANACHEM-SCE – HUST-1/31

31

V.2. Chuẩn độ kết tủa
V.2.1. Phân loại phương pháp chuẩn độ kết tủa
c. Phương pháp chuẩn độ kẽm

Dùng dung dịch chuẩn là $K_4[Fe(CN)_6]$ (có pha lẫn $K_3[Fe(CN)_6]$) để xác định nồng độ ion Zn^{2+}

Phản ứng chuẩn độ:
 $3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow \text{trắng xanh lơ} + 6K^+$



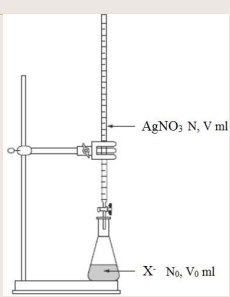
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 34

34

V.2. Chuẩn độ kết tủa
V.2.1. Phân loại phương pháp chuẩn độ kết tủa
a. Phương pháp bạc

Dùng để xác định các halogenua (Cl⁻, Br⁻, I⁻) và SCN⁻ bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$

Phản ứng chuẩn độ:
 $Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$



NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 32

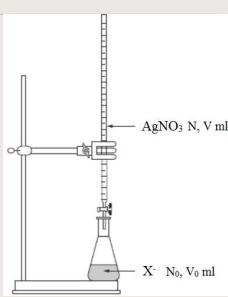
32

V.2. Chuẩn độ kết tủa
V.2.2. Phương pháp bạc

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch chứa ion X⁻ (Cl⁻, Br⁻, I⁻ hay SCN⁻) có nồng độ C_0 (mol/l) bằng dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ C (mol/l). Tích số tan của kết tủa là T_{AgX}

V.2.2.1. Xây dựng đường định phân: pX (hoặc pAg) theo thể tích (V) $AgNO_3$ thêm vào (hoặc mức độ định phân F).

$$F = CV/C_0V_0$$

$$pX + pAg = pT_{AgX}$$


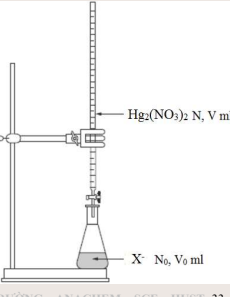
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 35

35

V.2. Chuẩn độ kết tủa
V.2.1. Phân loại phương pháp chuẩn độ kết tủa
b. Phương pháp thủy ngân I

Dùng để xác định các halogenua (Cl⁻, I⁻) bằng dung dịch chuẩn $Hg_2(NO_3)_2$

Phản ứng chuẩn độ:
 $Hg_2^{2+} + 2X^- = Hg_2X_2 \downarrow$



NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 33

33

5.2.2.1. Xây dựng đường định phân

- **Phản ứng chuẩn độ**

$$Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$$

$$V_{td} = \frac{N_0V_0}{N} = \frac{C_0V_0}{C}$$

- **Chưa định phân**

+ V = 0

+ pX = -lgC₀

- **Bắt đầu định phân đến trước ĐTD**

+ 0 < V < V_{td}

$$pX = -\lg[X]_{ex} = -\lg \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

36

36

5.2.2.1. Xây dựng đường định phân

- **Tại ĐTD**
- + $V = V_{td}$
- + $pX = pAg = \frac{1}{2} pT_{AgX}$
- **Sau ĐTD**
- + $V > V_{td}$
- + $[X^-] = \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]_{ex}}$
- + $pX = pT_{AgX} + \lg \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 37

37

5.2.2.2. Các phương pháp xác định điểm cuối trong phương pháp bạc

- Phương pháp Mohr
- Phương pháp Volhard
- Phương pháp Fajans

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 40

40

Ví dụ: xây dựng đường định phân 50,0 ml dung dịch NaCl 0,1 M bằng dung dịch AgNO₃ 0,1 M. $T_{AgCl} = 1,0 \times 10^{-10}$

V _{AgNO₃} (ml)	pCl	pAg	F
0	1,0	-	0
5	1,1	8,9	0,1
25	1,5	8,5	0,5
45	2,3	7,7	0,9
49,5	3,3	6,7	0,99
49,95	4,3	5,7	0,999
50	5,0	5,0	1
50,05	5,7	4,3	1,001
50,5	6,7	3,3	1,01
75	7,8	2,2	1,5
100	8,7	1,3	2

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 38

38

a. Phương pháp Mohr

- Dùng chất chỉ thị tạo kết tủa có màu để xác định ĐTD
- Định phân Cl⁻, Br⁻ với CCT với K₂CrO₄
- + Phản ứng chuẩn độ: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$ trắng
- + Phản ứng chỉ thị: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 \downarrow$ đỏ gạch $T = 10^{-11,95}$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 41

41

Nhận xét về đường định phân:

- ΔpX_{dp} (hay ΔpAg_{dp}) phụ thuộc vào nồng độ và tích số tan:
- + C, C₀ càng nhỏ thì bước nhảy càng ngắn và ngược lại
- + T_{AgX} càng bé thì bước nhảy càng dài và ngược lại. T_{AgX} < 10⁻¹⁰ thì mới xác định được ĐTD.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 39

39

a. Phương pháp Mohr

... with silver nitrate solution.

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

The indicator is orange dichromate ion; white AgCl precipitates.

When the chloride has reacted completely ...

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

Copyright © 2004 Pearson

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 42

42

a. Phương pháp Mohr

- Điều kiện:
- + Tính toán lượng CCT cần dùng để kết tủa độ gach xuất hiện tại ĐTD hoặc lân cận ĐTD với ss = ± 0,1%
- + Môi trường chuẩn độ: 6,5 < pH < 8,5
- + Trong dung dịch không chứa Pb²⁺ và Ba²⁺
- + Không dùng để định phân ion I⁻ và SCN⁻

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 43

43

Ví dụ: Chuẩn độ Cl⁻ với CCT fluorescein

- Trước ĐTD: Cl⁻ còn
- + dung dịch có màu của CCT ở dạng tự do
- + tạo thành hệ keo âm AgCl/NaCl
- [[mAgCl)nCl, (n-x)Na⁺]xNa⁺]
- Sau ĐTD: Ag⁺ dư
- + tạo thành hệ keo dương AgCl/NaNO₃
- [[mAgCl)nAg⁺, (n-x)NO₃⁻]xNO₃⁻]
- + kết tủa hấp phụ anion của CCT làm thay đổi màu sắc của CCT

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 46

46

b. Phương pháp Volhard

- Dùng chất chỉ thị tạo phức có màu đặc trưng để xác định ĐTD
- Xác định I⁻, Br⁻, SCN⁻ với CCT Fe³⁺
- + Phản ứng chỉ thị:

$$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+} \text{ (đỏ máu)}$$

SCN⁻ chuẩn độ trực tiếp; I⁻, Br⁻ chuẩn độ ngược

- Điều kiện:
- + Môi trường axit (thường dùng HNO₃ > 0,3 M)
- + Khi xác định I⁻ cần cho Ag⁺ dư trước rồi mới cho CCT Fe³⁺ để tránh phản ứng:

$$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 44

44

c. Phương pháp Fajans

- Xác định Cl⁻, I⁻, Br⁻ hay SCN⁻ dùng chất chỉ thị hấp phụ.
- CCT hấp phụ là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu, trong dung dịch có thể phân ly thành ion. Màu dạng ion của CCT hấp phụ khi ở trạng thái tự do khác với màu khi nó bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa. Ví dụ: fluorescein, eosin
- Điều kiện:
- + Môi trường 6,5 < pH < 8,5

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG – ANACHEM – SCE – HUST 45

45