

## 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 1

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: Phương pháp chuẩn độ phức chất
- Chương 4: Phương pháp chuẩn độ kết tủa
- Chương 5: PP 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 1

2

## Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử

Phương pháp chuẩn độ oxy hoá - khử là một phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng oxy hoá-khử để xác định nồng độ của chất oxy hoá hoặc nồng độ của chất khử.

$$\text{Ox}_1 + \text{Kh}_2 \rightleftharpoons \text{Kh}_1 + \text{Ox}_2$$

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 1

3

## Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử

### V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch

#### V.1.1. Định nghĩa

**a. Chất oxy hóa, chất khử**

Chất oxy hóa là chất có khả năng nhận electron  
 Chất khử là chất có khả năng cho electron (e)

**Cặp oxy hóa – khử liên hợp**

Một chất oxy hoá sau khi nhận e thì trở thành chất khử, gọi là chất khử liên hợp với nó và ngược lại

$$\text{Ox}_1 + n_1e \rightleftharpoons \text{Kh}_1$$

→ cặp oxy hoá-khử liên hợp sẽ là:  $\text{Ox}_1/\text{Kh}_1$

$$\text{Kh}_2 - n_2e \rightleftharpoons \text{Ox}_2$$

→ cặp oxy hoá-khử liên hợp sẽ là:  $\text{Ox}_2/\text{Kh}_2$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 6

6

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**

Dạng oxy hóa		Dạng khử	Cặp oxy hóa – khử liên hợp
Zn <sup>2+</sup>	+ 2e ⇌	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Zn
2H <sup>+</sup>	+ 2e ⇌	H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>
Cl <sub>2</sub>	+ 2e ⇌	2Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> /2Cl <sup>-</sup>
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ 5e + 8H <sup>+</sup> ⇌	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> /Mn <sup>2+</sup>
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+ 1e ⇌	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>
↓AgCl	+ 1e ⇌	Ag + Cl <sup>-</sup>	AgCl/Ag, Cl <sup>-</sup>

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 7

7

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**

**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**

- Điều kiện chuẩn:
- + Nồng độ của dạng oxy hoá bằng nồng độ của dạng khử là 1 mol/l.
- + Nồng độ ion H<sup>+</sup> là 1mol/l
- + Áp suất khí là 1atm.
- Thế oxy hóa khử đo được trong điều kiện chuẩn gọi là thế oxy hoá khử tiêu chuẩn, ký hiệu - E<sup>0</sup>.
- Người ta quy ước, thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn của cặp 2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> bằng 0.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 10

10

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**

**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**

- Một chất càng dễ nhận e thì nó có tính oxy hóa càng mạnh, ngược lại một chất nhường e càng dễ thì nó có tính khử càng mạnh.
- Đại lượng đặc trưng cho khả năng oxy hoá - khử của mỗi chất gọi là thế oxi hoá khử (thế điện cực), ký hiệu – E hoặc φ hoặc ε. E là giá trị của một cặp oxy hóa - khử liên hợp.
- + Đơn vị: mV, V,...
- + Giá trị: (+) hoặc (-)

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 8

8

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**

**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**

- Trong thực tế, không thể xác định được giá trị tuyệt đối thế của một cặp oxy hóa – khử liên hợp.
- Muốn xác định E<sup>0</sup> của 1 cặp oxy hoá khử nào đó, ta ghép 1 cực cặp oxy hóa - khử đó với cực hydro tiêu chuẩn (E<sup>0</sup> = 0 V) thành 1 pin và đo E của pin.
- Ví dụ thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51(V); E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36(V)$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 = 1,36(V); E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77(V)$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 11

11

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**

**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**

- Trong một cặp oxy hóa – khử liên hợp, E càng lớn thì khả năng oxy hoá của dạng oxy hoá càng lớn và khả năng khử của dạng khử càng yếu, và ngược lại.
- Muốn so sánh khả năng oxy hoá - khử của các cặp oxy hoá khử liên hợp khác nhau, phải so sánh chúng trong những điều kiện giống nhau, thường là ở điều kiện chuẩn.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 9

9

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**

**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 12

12

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 13

13

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**  
**Phương trình Nernst**  
 Trường hợp tổng quát, hệ oxy hoá - khử liên hợp được biểu diễn bằng 1 phương trình:  
 $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$   
 Dung dịch loãng coi  $a \equiv C$ .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_C^c a_D^d \dots}$$

16

16

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C**

Reduction Half-Reaction	E° (V)
Stronger oxidizing agent ↑	
F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup> (aq)	2.87
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O(l)	1.78
MnO <sub>2</sub> (s) + 4H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> (aq) + 2H <sub>2</sub> O(l)	1.51
Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup> (aq)	1.36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 14H <sup>+</sup> (aq) + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> (aq) + 7H <sub>2</sub> O(l)	1.33
O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> (aq) + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O(l)	1.23
Br <sub>2</sub> (l) + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup> (aq)	1.09
Ag <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Ag(s)	0.80
Fe <sup>3+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup> (aq)	0.77
O <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	0.70
I <sub>2</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup> (aq)	0.54
O <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(l) + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup> (aq)	0.40
Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cu(s)	0.34
Sn <sup>4+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup> (aq)	0.15
2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)	0
↓ Weaker oxidizing agent	
Pb <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Pb(s)	-0.13
Ni <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ni(s)	-0.26
Cd <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cd(s)	-0.40
Sn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Sn(s)	-0.45
Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Zn(s)	-0.76
2H <sub>2</sub> O(l) + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g) + 2OH <sup>-</sup> (aq)	-0.83
Al <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Al(s)	-1.66
Mg <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Mg(s)	-2.37
Na <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Na(s)	-2.71
Li <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Li(s)	-3.04
Stronger reducing agent ↓	

14

14

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**  
**Ví dụ:**

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

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

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$$

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E_{Cl_2/2Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

$$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

17

17

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**b. Cường độ chất oxy hóa và chất khử**  
**Phương trình Nernst:** phương trình biểu diễn thế oxy hoá - khử phụ thuộc vào nồng độ chất oxy hoá, chất khử.  
 $Ox + ne \rightleftharpoons Kh$   
 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}}$   
 $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[kh]}$  (ở 25°C, đổi ln ra lg)

E: thế oxy hoá- khử (V)  
 E<sup>0</sup>: thế oxy hoá- khử tiêu chuẩn  
 R: hằng số khí  
 T: nhiệt độ Kelvin  
 n: số e trao đổi  
 F: hằng số Fraday

15

15

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**c. Phản ứng oxy hóa – khử**  
 Electron không tồn tại tự do trong dung dịch, do đó một chất chỉ thể hiện tính oxy hóa (hay khử) khi có một chất khử (hay oxy hóa) cho (hay nhận) e của nó.  
 Phản ứng trao đổi electron (e) giữa chất các chất tham gia phản ứng gọi là phản ứng oxy hóa – khử.  
 $Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Kh_1 + Ox_2 (1)$   
**Quy tắc dự đoán chiều của phản ứng oxy hóa - khử**  
 Muốn (1) xảy ra theo chiều từ trái sang phải thì  $\Delta G < 0$ .  
 $\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_{Ox1/Kh1} - E_{Ox2/Kh2}) < 0$   
 $\Rightarrow E_{Ox1/Kh1} > E_{Ox2/Kh2}$   
 Do đó có thể dự đoán chiều của phản ứng oxy hóa – khử thông qua E<sup>0</sup>.

18

18

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**c. Phản ứng oxy hóa – khử**  
**Quy tắc:** Phản ứng oxy hoá khử xảy ra theo chiều, dạng oxy hoá của cặp có  $E^0$  lớn hơn sẽ tác dụng với dạng khử của cặp có  $E^0$  nhỏ hơn để tạo ra dạng khử và dạng oxy hoá tương ứng của 2 cặp đó.

**Lưu ý:** trường hợp ngoại lệ xét chiều phản ứng oxy hóa – khử thông qua các giá trị thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện, ký hiệu  $E^0$ .

19

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**d. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa - khử**

$$E_{Ox}^0 - E_{Kh}^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b [Kh_1]^a}{[Kh_2]^b [Ox_1]^a}$$

$$E_{Ox}^0 - E_{Kh}^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_{cb}$$

$$\lg K_{cb} = \frac{n(E_{Ox}^0 - E_{Kh}^0)}{0,059}$$

Ví dụ: tính hằng số cân bằng của phản ứng  
 $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$   
 $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51; E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$

22

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**d. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa - khử**

$$aOx_1 + bKh_2 \rightleftharpoons aKh_1 + bOx_2$$

$$K_{cb} = \frac{[Ox_2]^b [Kh_1]^a}{[Ox_1]^a [Kh_2]^b}$$

$Ox_1/Kh_1$  thuộc cặp oxy hoá khử liên hợp thứ 1.  
 $aOx_1 + ne \rightleftharpoons aKh_1$   
 $E_{Ox} = E_{Ox}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a}$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 20

20

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**a. Ảnh hưởng của pH**  
 Nếu thực hiện phản ứng ở  $pH \neq 0$ , do ảnh hưởng của ion  $H^+$  ta phải tính  $E^0$  để xét chiều của phản ứng oxy hóa – khử.  
**-  $H^+$  tham gia trực tiếp vào cân bằng oxy hoá - khử**

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg [H^+]^{14} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E^0 = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg [H^+]^{14} = E^0 - 0,14pH$$

Khi  $[H^+]$  càng lớn thì  $E^0$  càng lớn, khả năng oxy hoá của  $Cr_2O_7^{2-}$  càng mạnh.

23

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.1. Định nghĩa**  
**d. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa - khử**  
 $Ox_2/Kh_2$  thuộc cặp oxy hoá khử liên hợp thứ 2.  
 $bKh_2 - ne \rightleftharpoons bOx_2$   
 $E_{Kh} = E_{Kh}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$

Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì  $E_{Ox} = E_{Kh}$ .

$$E_{Ox}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a} = E_{Kh}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 21

21

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**a. Ảnh hưởng của pH**  
**Ví dụ 1:** Tính thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp  $AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$  trong môi trường có  $pH = 8$ . Biết  $E^0 (AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = 0,57 V$ .  
**Ví dụ 2:** Viết phản ứng hóa học có thể xảy ra giữa  $AsO_4^{3-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ,  $I_2$ ,  $I^-$  trong môi trường có  $pH = 0$  và  $pH = 9$ . Biết  $E^0 (AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = 0,57 V$ ;  $E^0 (I_2/I^-) = 0,54 V$  và giả thiết nồng độ cân bằng của các dạng oxy hóa, khử đều bằng 1M.

24

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**a. Ảnh hưởng của pH**  
*H<sup>+</sup> không tham gia trực tiếp vào cân bằng oxy hoá – khử*

$$S(r) + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$$

$$E_{S/S^{2-}} = E_{S/S^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$$

S<sup>2-</sup> là 1 đa bazơ nên có tham gia quá trình proton hoá

$$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$$

$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$$

Nồng độ [H<sup>+</sup>] trong dung dịch có ảnh hưởng đến [S<sup>2-</sup>] nên gây ảnh hưởng đến cân bằng oxy hoá khử

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 25

25

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**  
*Ví dụ 1:* Tính E<sup>0</sup> của cặp Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> khi dung dịch có tác nhân tạo phức NaF, với [F<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup>M.  
 Cho biết: E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V và phức FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> có β<sub>1</sub> = 10<sup>6,04</sup>; β<sub>1,2</sub> = 10<sup>10,7</sup>; β<sub>1,3</sub> = 10<sup>13,74</sup>; β<sub>1,4</sub> = 10<sup>15,74</sup>; β<sub>1,5</sub> = 10<sup>16,1</sup>; β<sub>1,6</sub> = 10<sup>16,6</sup>.

28

28

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

$$A_{\text{oxh}} + ne \rightleftharpoons B_{\text{kh}}$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

**Trường hợp 1:** giả sử A<sub>oxh</sub> tham gia vào phản ứng tạo phức

$$A_{\text{oxh}} + X \rightleftharpoons AX \quad \beta_1$$

$$AX + X \rightleftharpoons AX_2 \quad \beta_2$$

$$\vdots$$

$$AX_{n-1} + X \rightleftharpoons AX_n \quad \beta_n$$

Đặt [A<sub>oxh</sub>]' = [A<sub>oxh</sub>] + [AX] + [AX<sub>2</sub>] + ... + [AX<sub>n</sub>]

$$\rightarrow [A_{\text{oxh}}]' = [A_{\text{oxh}}] (1 + \beta_1[X] + \beta_{1,2}[X]^2 + \dots + \beta_{1,n}[X]^n)$$

26

26

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**  
**Trường hợp 1 nếu có dư phối tử và tạo phức bền:**

$$B_{\text{kh}} - ne \rightleftharpoons A_{\text{oxh}}$$

$$\frac{A_{\text{oxh}} + nX \rightleftharpoons AX_n}{\beta = \frac{[AX_n]}{[A_{\text{oxh}}][X]^n}}$$

$$B_{\text{kh}} - ne + nX \rightleftharpoons AX_n$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[AX_n]}{[B_{\text{kh}}][X]^n}$$

Mặt khác,

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[AX_n]}{\beta [B_{\text{kh}}][X]^n}$$

$$\rightarrow E_{A/B}^0 = E_{A/B} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta}$$

29

29

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

$$\alpha_A = 1 + \beta_1[X] + \beta_{1,2}[X]^2 + \dots + \beta_{1,n}[X]^n$$

$$\rightarrow [A_{\text{oxh}}]' = \alpha_A [A_{\text{oxh}}]$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\alpha_A} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

$$\rightarrow E_{A/B}^0 = E_{A/B} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\alpha_A}$$

27

27

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**  
*Ví dụ 2:* Tính E<sup>0</sup> của cặp Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> khi dung dịch có dư tác nhân tạo phức NaF.  
 Cho biết: E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V và hằng số bền tổng cộng của phức FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> β<sub>1,6</sub> = 10<sup>16,6</sup>.

30

30

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

$$A_{\text{oxh}} + ne \rightleftharpoons B_{\text{kh}}$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

**Trường hợp 2:** giả sử  $B_{\text{kh}}$  tham gia vào phản ứng tạo phức

$$B_{\text{kh}} + X' \rightleftharpoons BX \quad \beta_1'$$

$$BX' + X' \rightleftharpoons BX_2' \quad \beta_2$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$BX_{n-1}' + X' \rightleftharpoons BX_n' \quad \beta_n$$

Đặt  $[B_{\text{kh}}]' = [B_{\text{kh}}] + [BX'] + [BX_2'] + \dots + [BX_n']$   
 $\rightarrow [B_{\text{kh}}]' = [B_{\text{kh}}] (1 + \beta_1'[X'] + \beta_{1,2}[X']^2 + \dots + \beta_{1,n}'[X']^n)$

31

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

$$A_{\text{oxh}} + ne \rightleftharpoons B_{\text{kh}}$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

**Trường hợp 3:** giả sử cả  $A_{\text{oxh}}$  và  $B_{\text{kh}}$  cùng tham gia phản ứng tạo phức phụ

$$\text{Tương tự, } E_{A/B}^0 = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_B}{\alpha_A}$$

**Trường hợp 3 nếu có dư phối tử và tạo phức bền với cả  $A_{\text{oxh}}$  và  $B_{\text{kh}}$  thì tương tự có:**

$$E_{A/B}^0 = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta'}{\beta}$$

34

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

$$\alpha_B = 1 + \beta_1[X'] + \beta_{1,2}[X']^2 + \dots + \beta_{1,n}[X']^n$$

$$\rightarrow [B_{\text{kh}}]' = \alpha_B[B_{\text{kh}}]$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_B + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]}$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]'}$$

$$\rightarrow E_{A/B}^0 = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_B$$

32

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

**Ví dụ 3:** Tính  $E^0$  của cặp  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  khi dung dịch có dư lượng amoniac để tạo phức  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  với  $\beta_{1,6} = 10^{35,2}$  và phức  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  với  $\beta_{1,6}' = 10^{4,4}$ . Biết:  $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ V}$ .

35

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức**

**Trường hợp 2 nếu có dư phối tử và tạo phức bền:**

$$A_{\text{oxh}} + ne \rightleftharpoons B_{\text{kh}}$$

$$B_{\text{kh}} + nX' \rightleftharpoons BX_n' \quad \beta' = \frac{[BX_n']}{[B_{\text{kh}}][X']^n}$$

$$A_{\text{oxh}} + ne + nX' \rightleftharpoons BX_n'$$

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}][X']^n}{[BX_n']}$$

Mặt khác,

$$E_{A/B} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A_{\text{oxh}}]}{[B_{\text{kh}}]} = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta' [A_{\text{oxh}}][X']^n}{[BX_n']}$$

$$\rightarrow E_{A/B}^0 = E_{A/B}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta'$$

33

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**c. Ảnh hưởng của phản ứng tạo kết tủa**

Nếu 1 trong 2 dạng oxy hoá hoặc khử có tham gia vào phản ứng tạo kết tủa thì cân bằng của phản ứng oxy hoá khử bị ảnh hưởng.

**Ví dụ:** Tính  $E^0$  của cặp  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  khi có dư  $\text{I}^-$  để tạo kết tủa  $\text{CuI}$ . Cho biết:  $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$  và  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ .

Nếu dự đoán chiều của phản ứng oxi hoá-khử theo  $E^0$  thì phản ứng (2) xảy ra theo chiều từ trái sang phải:

$$2\text{Cu}^+ + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \quad (2)$$

Tuy nhiên, thực tế phản ứng xảy ra theo chiều từ phải sang trái.

36

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử**  
**c. Ảnh hưởng của phản ứng tạo kết tủa**  
 Khi có dư I<sup>-</sup>, có cân bằng:  

$$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+} + e &\rightleftharpoons \text{Cu}^+ \\ \text{Cu}^+ + \text{I}^- &\rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow \\ \text{Cu}^{2+} + e + \text{I}^- &\rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow \end{aligned} \quad T_{\text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$$
  

$$E_h = E^0 + 0,0591 \lg [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]$$
  
 Mặt khác,  

$$E_h = E^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{T_{\text{CuI}}}$$
  

$$\rightarrow E^0' = E^0 + 0,0591 \lg \frac{1}{T_{\text{CuI}}} = 0,878 \text{ (V)}$$
  
 $\rightarrow$  Phản ứng (2) xảy ra theo chiều từ phải sang trái

37

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxy hóa – khử**  
**c. Ảnh hưởng của chất xúc tác**  
*Vi dụ: Mn<sup>2+</sup> là chất xúc tác cho phản ứng*  

$$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$
  

$$\text{MnO}_4^- \xrightarrow{\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}} \text{Mn}^{4+} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{Mn}^{3+} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{Mn}^{2+}$$

40

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxy hóa – khử**  
**a. Ảnh hưởng của nhiệt độ**  
 Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng tăng, thực nghiệm đã chứng minh rằng khi nhiệt độ tăng lên 10°C thì V<sub>ph</sub> tăng từ 2 - 3 lần.  
*Vi dụ:*  

$$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$
  
 Ở nhiệt độ thường phản ứng xảy ra chậm (V<sub>ph</sub> nhỏ), tăng nhiệt độ đến khoảng 70 - 80°C (<100°C) phản ứng xảy ra nhanh hơn nhiều lần.

38

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxy hóa – khử**  
**d. Phản ứng liên hợp**  
 Phản ứng liên hợp: là các phản ứng xảy ra đồng thời, trong đó có 1 phản ứng đóng vai trò làm tăng tốc độ của các phản ứng khác.  
*Cơ chế:* người ta thường cho rằng phản ứng tạo thành những sản phẩm trung gian có tính oxy hóa hoặc khử mạnh hơn các chất ban đầu.

41

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxy hóa – khử**  
**b. Ảnh hưởng của nồng độ**  

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$
  
 Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ các chất tham gia phản ứng:  

$$V = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$$
  
*Vi dụ:* K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 6KI + 7H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ⇌ 4K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3I<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O  
 Tốc độ phản ứng xảy ra chậm, tăng nồng độ của KI để tăng tốc độ phản ứng (tăng KI khoảng 20%).  
 Trường hợp này sử dụng khi:  
 - Dung dịch có chất dễ bay hơi.  
 - Chất dễ bị phân huỷ nhiệt  
 (tức là không thể tăng tốc độ phản ứng bằng cách tăng nhiệt độ)

39

**V.1. Cân bằng oxy hóa – khử trong dung dịch**  
**V.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxy hóa – khử**  
**d. Phản ứng liên hợp**  
*Vi dụ:* Khi chuẩn độ dung dịch Fe<sup>2+</sup> bằng dung dịch KMnO<sub>4</sub> trong môi trường H<sup>+</sup>:  

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
  
 Nếu trong dung dịch có lẫn Cl<sup>-</sup> thì:  

$$10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
  
 Bình thường phản ứng (2) xảy ra chậm do:  

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ (V)}; E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ (V)}$$
  
 nhưng khi có phản ứng (1) xảy ra kéo theo phản ứng (2) xảy ra mạnh hơn làm sai kết quả phân tích. Vì vậy khi chuẩn độ dung dịch Fe<sup>2+</sup> bằng KMnO<sub>4</sub> nếu dung dịch có lẫn Cl<sup>-</sup> thì phải cho vào dung dịch Fe<sup>2+</sup> một lượng hỗn hợp Zimecman (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>).

42





**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2. Xác định ĐTD trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2.3. Chất chỉ thị oxy hóa – khử**

$$\frac{\text{Ind}_{\text{kh}}}{\text{màu B}} \left| \begin{array}{c} \text{Khoảng đổi màu} \\ E_{\text{ind}}^0 - \frac{0,059}{n} \end{array} \right| \frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{màu A}} \xrightarrow{E}$$

Vì giá trị  $0,059/n$  thực tế khá nhỏ nên coi CCT đổi màu qua  $E^0$

$$\frac{\text{Ind}_{\text{kh}}}{\text{màu B}} \left| \begin{array}{c} \text{Khoảng đổi màu} \\ E_{\text{ind}}^0 \end{array} \right| \frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{màu A}} \xrightarrow{E}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 49

49

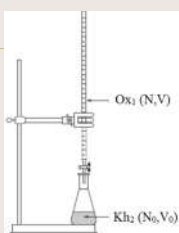
**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

Xét sự định phân dung dịch chất  $\text{Kh}_2$  ( $N_0, V_0$ ) bằng dung dịch chuẩn  $\text{Ox}_1$  ( $N, V$ )

\* Phản ứng chuẩn độ:  
 $a\text{Ox}_1 + b\text{Kh}_2 \rightleftharpoons a\text{Kh}_1 + b\text{Ox}_2$

$$\begin{cases} \text{Ox}_1 + be \rightleftharpoons \text{Kh}_1 \\ \text{Kh}_2 - ae \rightleftharpoons \text{Ox}_2 \end{cases}$$

\*  $V_{\text{td}} = \frac{N_0 V_0}{N}$   
 $F = \frac{NV}{N_0 V_0}$

$$\begin{cases} E_{\text{ox}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Kh}_1}^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Kh}_1]} \\ E_{\text{kh}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} \end{cases}$$


NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 52

52

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2. Xác định ĐTD trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2.3. Chất chỉ thị oxy hóa – khử**  
**Một số CCT oxy hóa – khử thường dùng**

Indicator	Oxidized Color	Reduced Color	E° (V)
indigo tetrasulfonate	blue	colorless	0.36
✓ methylene blue	blue	colorless	0.53
✓ diphenylamine	violet	colorless	0.75
✓ diphenylamine sulfonic acid	red-violet	colorless	0.85
tris(2,2'-bipyridine)iron	pale blue	red	1.120
✓ ferroin	pale blue	red	1.147
tris(5-nitro-1,10-phenanthroline)iron	pale blue	red-violet	1.25

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 50

50

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

• Trước điểm tương đương ( $0 < V < V_{\text{td}}$ ): tính thế của dung dịch theo cặp  $\text{Ox}_2/\text{Kh}_2$ .

$$E_{\text{kh}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]}$$

$$[\text{Ox}_2] = \frac{1}{a} \frac{NV}{(V + V_0)}$$

$$[\text{Kh}_2] = \frac{1}{a} \frac{N_0 V_0 - NV}{(V + V_0)}$$

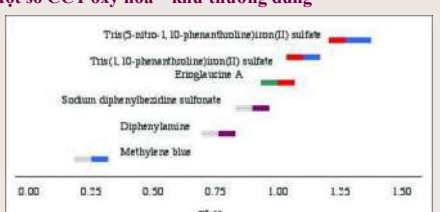
$$\rightarrow E_{\text{kh}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{NV}{N_0 V_0 - NV}$$

$$\rightarrow E_{\text{kh}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{F}{1 - F}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 53

53

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2. Xác định ĐTD trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.2.3. Chất chỉ thị oxy hóa – khử**  
**Một số CCT oxy hóa – khử thường dùng**



NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 51

51

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

• Tại ĐTD ( $V = V_{\text{td}}$ ): tính  $E_{\text{td}}$  theo 2 cặp  $\text{Ox}_1/\text{Kh}_1$  và  $\text{Ox}_2/\text{Kh}_2$ .  
 Tại ĐTD có:

$$\begin{cases} a[\text{Ox}_2] = b[\text{Kh}_1] \\ a[\text{Kh}_2] = b[\text{Ox}_1] \end{cases} \rightarrow \frac{[\text{Ox}_2][\text{Ox}_1]}{[\text{Kh}_2][\text{Kh}_1]} = 1$$

$$\begin{cases} aE_{\text{eq}} = aE_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} \\ bE_{\text{eq}} = bE_{\text{Ox}_1/\text{Kh}_1}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Kh}_1]} \end{cases} \Rightarrow E_{\text{eq}} = \frac{bE_{\text{Ox}_1/\text{Kh}_1}^0 + aE_{\text{Ox}_2/\text{Kh}_2}^0}{a + b}$$

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 54

54

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

- Sau điểm tương đương ( $V > V_{td}$ ): tính thế của dung dịch theo cặp  $Ox_1/Kh_1$ .

$$E_{ox} = E_{Ox_1/Kh_1}^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]}$$

$$[Ox_1] = \frac{1}{b} \frac{NV - N_0V_0}{(V + V_0)}$$

$$[Kh_1] = \frac{1}{b} \frac{N_0V_0}{(V + V_0)}$$

$$\rightarrow E_{Ox} = E_{Ox_1/Kh_1}^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{NV - N_0V_0}{N_0V_0}$$

$$\rightarrow E_{Ox} = E_{Ox_1/Kh_1}^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{F-1}{1}$$

55

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
 - **Chất chỉ thị:**  
 Chọn CCT có  $E^0$  thuộc bước nhảy thế: feroin, ...

58

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

**Ví dụ 1:**  
 Xây dựng đường định phân khi chuẩn độ 100,0 ml dung dịch ion  $Fe^{2+}$  0,1N bằng dung dịch ion  $Ce^{4+}$  0,1N. Cho biết  $E^0 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44$  V;  $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V.

**Giải**

**-Phản ứng chuẩn độ:**  
 $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

$$V_{td} = \frac{N_0V_0}{N} = 100,0 \text{ ml}$$

**- Xây dựng đường định phân:**  $E_{dd} - V (Ce^{4+})$  hoặc F

56

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.1. Phản ứng đối xứng**

**Ví dụ 2:**  
 Xây dựng đường định phân khi chuẩn độ 50,0 ml dung dịch ion  $Fe^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $KMnO_4$  0,1N trong môi trường axit  $H_2SO_4$  có pH = 0. Cho biết  $E^0 (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$  V;  $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V.

**Ví dụ 3:**  
 Xây dựng đường định phân khi chuẩn độ 50,0 ml dung dịch ion  $Fe^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $KMnO_4$  0,1N trong môi trường axit  $H_2SO_4$  có pH = 1. Cho biết  $E^0 (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$  V;  $E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V.

59

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**

V(Ce <sup>4+</sup> ) ml	E <sub>dd</sub> (V)	F
10	0,714	0,1
50	0,770	0,5
90	0,826	0,9
99	0,888	0,99
99,9	0,947	0,999
100	1,105	1
100,1	1,263	1,001
101	1,322	1,01
110	1,381	1,1
150	1,422	1,5
190	1,437	1,9

Độ dài của bước nhảy thế phụ thuộc vào  $\Delta E^0$  của 2 cặp oxy hoá khử liên hợp.

57

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**  
**3.3.3. Đường định phân**  
**3.3.3.2. Phản ứng bất đối xứng**  
 Xét sự định phân dung dịch chất  $Kh_2$  ( $N_0, V_0$ ) bằng dung dịch chuẩn  $Ox_1$  ( $N, V$ )

\* Phản ứng chuẩn độ:  
 $aOx_1 + mKh_2 \rightleftharpoons bKh_1 + nOx_2$

$$Ox_1 + me \rightleftharpoons \frac{b}{a} Kh_1$$

$$Kh_2 - ae \rightleftharpoons \frac{n}{m} Ox_2$$

$$E_{ox} = E_{Ox_1/Kh_1}^0 + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]^{b/a}}$$

$$E_{Kh} = E_{Ox_2/Kh_2}^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[Ox_2]^{n/m}}{[Kh_2]}$$

\*  $V_{td} = \frac{N_0V_0}{N} F = \frac{NV}{N_0V_0}$

60

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**

**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**

**3.3.3. Đường định phân**

**3.3.3.1. Phản ứng bất đối xứng**

*Ví dụ 4:*  
 Xây dựng đường định phân khi chuẩn độ 100,0 ml dung dịch ion  $Fe^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0,1N trong môi trường axit  $H_2SO_4$  có pH = 0. Cho biết  $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = 1,36$  V;  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V.

NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG - ANACHEM - SCE - HUST 61

61

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**

**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**

**3.3.3. Đường định phân**

- Tại ĐTD ( $V = V_{td}$ ): tính  $E_{td}$  theo 2 cặp  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  và  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

Tại ĐTD có:

$$\begin{cases} [Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] & \rightarrow \frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2} = \frac{1}{2} \\ [Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ 6E_{eq} = 6E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \end{cases}$$

$$\rightarrow 7E_{eq} = (E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 6E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[H^+]^{14}}{2[Cr^{3+}]}$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{1}{3}[Fe^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{N_0V_0}{(V+V_0)}$$

64

64

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**

**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**

**3.3.3. Đường định phân**

**3.3.3.2. Phản ứng bất đối xứng**

\* Phản ứng chuẩn độ:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ Fe^{2+} - 1e \rightleftharpoons Fe^{3+} \end{cases}$$

\*  $V_{td} = \frac{N_0V_0}{N} = 100,0$  ml

$$\begin{cases} E_{ox} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \\ E_{kh} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \end{cases}$$

62

62

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**

**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**

**3.3.3. Đường định phân**

- Sau điểm tương đương ( $V > V_{td}$ ): tính thế của dung dịch theo cặp  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ .

$$\begin{cases} E_{ox} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \\ [Cr_2O_7^{2-}] = \frac{1}{6} \frac{NV - N_0V_0}{(V+V_0)} \\ [Cr^{3+}] = \frac{1}{3}[Fe^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{N_0V_0}{(V+V_0)} \end{cases}$$

$$\rightarrow E_{ox} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3(NV - N_0V_0)(V+V_0)[H^+]^{14}}{2(N_0V_0)(N_0V_0)}$$

hay  $E_{ox} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3(F-1)(V+V_0)[H^+]^{14}}{2N_0V_0}$

65

65

**Chương 5: Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử**

**III.3. Chuẩn độ oxy hóa – khử**

**3.3.3. Đường định phân**

- Trước điểm tương đương ( $0 < V < V_{td}$ ): tính thế của dung dịch theo cặp  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

$$\begin{cases} E_{kh} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ [Fe^{3+}] = \frac{NV}{(V+V_0)} \\ [Fe^{2+}] = \frac{N_0V_0 - NV}{(V+V_0)} \end{cases}$$

$$\rightarrow E_{kh} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{NV}{N_0V_0 - NV} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{F}{1-F}$$

63

63