

# CHƯƠNG 1

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

## ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH

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

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

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

# CÁC GIAI ĐOẠN TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH

Download nhiều hơn tại [dehlinonglam.wordpress.com](http://dehlinonglam.wordpress.com)

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

# Các phương pháp phân tích định lượng

Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)

## Phân tích hóa học và phân tích dụng cụ

Hàm lượng

Kỹ thuật phân tích

1 – 10mg :vi lượng

$10^{-3}$ mg :siêu vi lượng

10- 100mg:bán vi lượng

> 100mg:đa lượng

} Phân tích dụng cụ

} Phân tích hóa học

# P.P hóa học

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

(Dùng thiết bị đơn giản)

PP khối lượng

PP thể tích

PP khối lượng

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



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

PP thể tích

(Các chất pur ở trạng thái dd)

+ Chuẩn độ acid – bazơ

+ Chuẩn độ phức chất

+ Chuẩn độ oxy hóa - khử.

+ Chuẩn độ kết tủa.

PP vật lý: Tín hiệu vật lý

Độ phát xạ  
Phổ phát xạ  
.....

PP dụng cụ:

PP hóa lý  
(Phổ hóa học +  
tín hiệu vật lý)

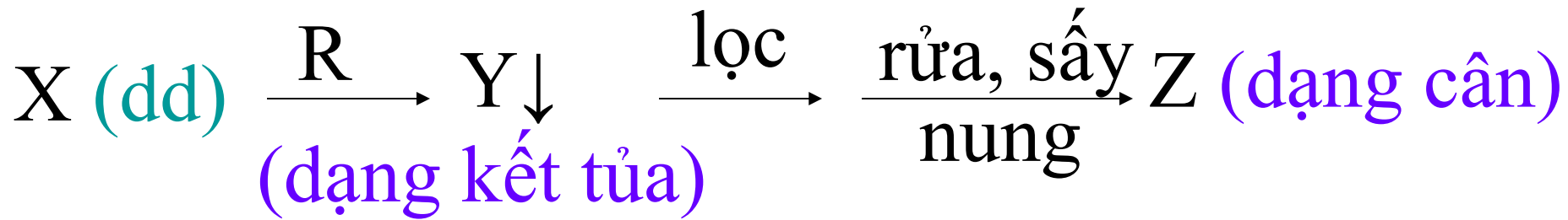
PP quang, pp điện  
PP điện thế  
PP hấp thụ phân tử

# CHƯƠNG II

## PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

# I. Nguyên tắc:

Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)



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

### 1. Dạng kết tủa:

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

### 2. Dạng cân:

- \* có thành phần đúng với cthh xác định.
- \* Không (hút ẩm, hấp thụ  $\text{CO}_2$ , bị phân hủy).
- \*  $m_Z > m_{\text{ng.tố cần phân tích}}$  càng nhiều  $\Rightarrow$  độ chính xác



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

Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

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

2. Hệ số pha loãng:

$$F = \frac{V_{đm}}{V_{xđ}}$$

\*  $V_{đm}$ : Thể tích dd (X) sau khi a gam chất cần phân tích hòa tan.

\*  $V_{xđ}$ : Thể tích dd(X) lấy đem phân tích



### 3. Tính kết quả:

Download miễn phí tại [dethimonline.com](http://dethimonline.com)

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

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

Nếu đem a gam hòa tan và định mức đến  $V_{đm}$ :

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

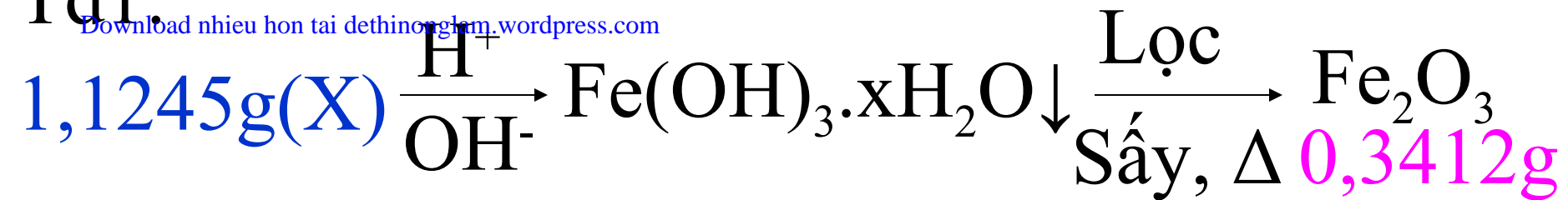
\* Để xác định độ ẩm của mẫu:

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

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

Td1:

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



a) Hàm lượng Fe dưới dạng Fe

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

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

b) Dưới dạng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

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

$$\%Fe_3O_4 = 0,9666 \cdot \frac{0,3412}{1,1245} \cdot 100 = 29,33\%$$

## CHƯƠNG III

# PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

# I. Nguyên tắc



A và B đều ở trạng thái dung dịch

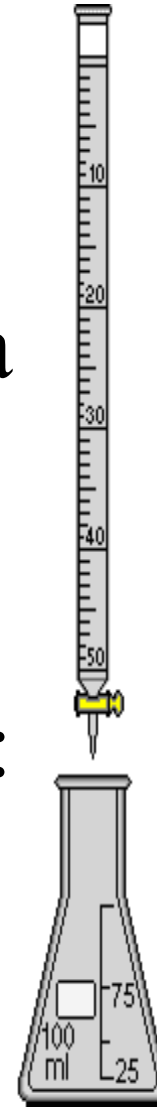
Dung dịch A có nồng độ  $C_0$  chưa biết

Dung dịch B có nồng độ  $C$  đã biết

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

Dd A: dd cần chuẩn độ.

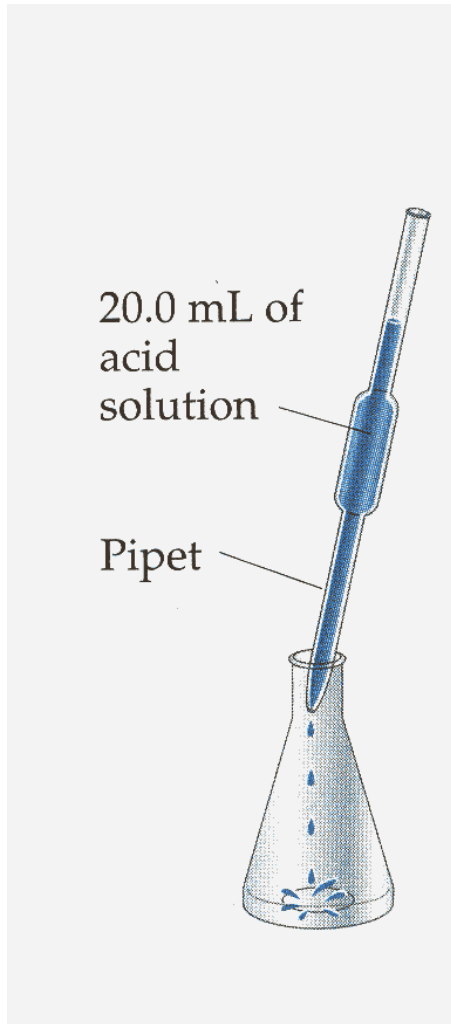
Dd B: dd chuẩn.



Dd  
chuẩn

Dd cần  
chuẩn  
độ

# TIẾN TRÌNH CHUẨN ĐỘ



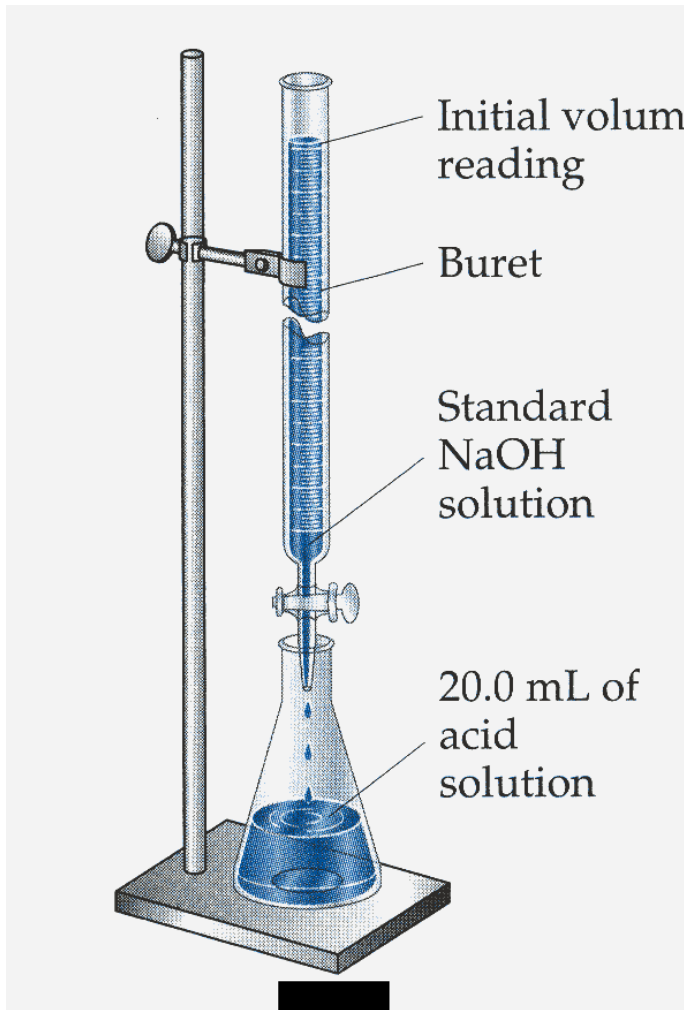
Lấy chính xác  $V_0$  ml dd A (có nồng độ  $C_0(C_N)$ ) cho vào bình  $\Delta$  (erlen)

Biết: Thể tích dd mẫu

Không biết: nồng độ dd mẫu

Download nhiều hơn tại [dethi.konglam.wordpress.com](http://dethi.konglam.wordpress.com)

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



Biết: Nồng độ của dd B.

Thể tích dd B tiêu tốn.

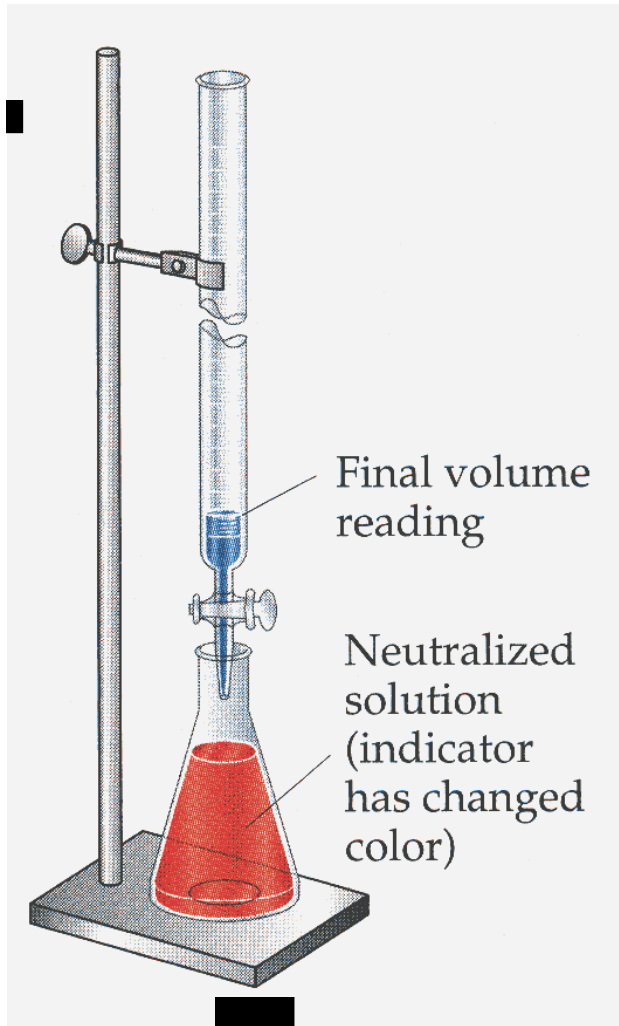
DD B : dd chuẩn

Điểm tương đương của quá

trình : thời điểm mà B tác dụng vừa hết với A

Nhận biết điểm tương đương: Chất chỉ thị

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



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

## ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Chất chuẩn tác dụng  
vừa hết với chất cần  
phân tích

## ĐIỂM CUỐI

Thời điểm kết thúc  
quá trình chuẩn độ

Sự khác nhau giữa điểm tương đương và điểm cuối .

Sai số chuẩn độ:

$$S = V_c - V_{td}$$

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

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



## II. YÊU CẦU CỦA PHẢN ỨNG DỪNG TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

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

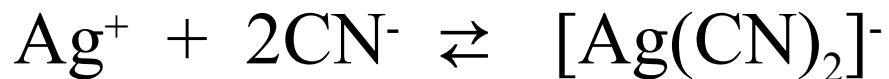
# III. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PTTT

Dựa vào bản chất của phản ứng chuẩn độ :

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



- 3.2. Phương pháp tạo phức



- \*3.3: Phương pháp oxy hóa – khử



- 3.4. Phương pháp kết tủa



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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

### 1. Chuẩn độ trực tiếp.

Chuẩn độ  $V_0$  ml dung dịch A phải dùng hết  $V$  ml dung dịch B có nồng độ  $C(N)$ . Tính nồng độ

dung dịch A và khối lượng A có trong  $V_0$  ml

Theo định luật đương lượng :  $V_0 \cdot C_0 = V \cdot C$

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

$\Rightarrow$  Số mg của A bằng :  $C_0 V_0 \cdot \text{Đ}_A$

$\Rightarrow$  Số gam của A bằng :  $a = C_0 V_0 \cdot \text{Đ}_A / 1000$

Download miễn phí tại [dehinhongtam.wordpress.com](http://dehinhongtam.wordpress.com)

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

Giải:

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

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

Khối lượng của NaOH

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

## 2. CHUẨN ĐỘ NGƯỢC

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

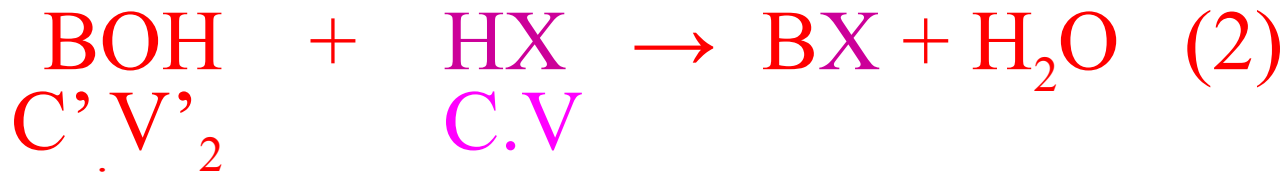
Chất cần chuẩn độ A tác dụng với thuốc thử B dư. Lượng B còn thừa được chuẩn bằng thuốc thử X.

### Sử dụng khi:

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



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



Từ (1) và (2)

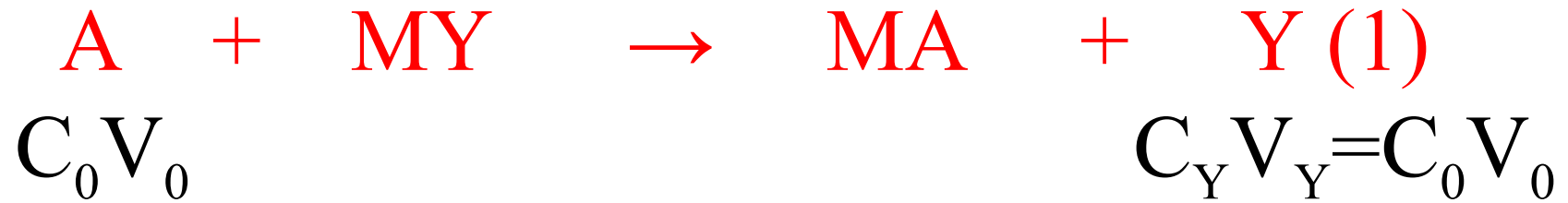
$$\Rightarrow C' \cdot V' = C' (V'_1 + V'_2) = C_0 \cdot V_0 + C \cdot V$$

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

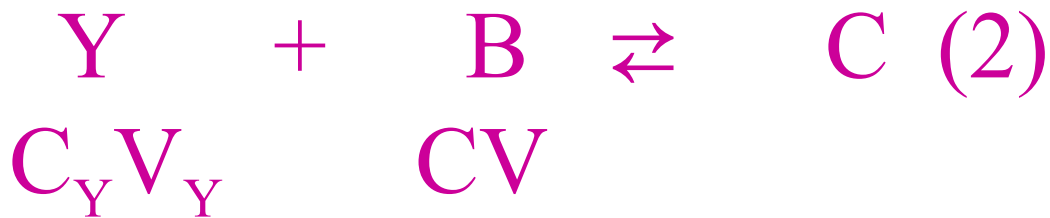
### 3. CHUẨN ĐỘ THAY THẾ

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

Cho **A** tác dụng với chất **MY** theo phương trình:



Sau đó chuẩn độ **Y** thoát ra bằng thuốc thử **B**



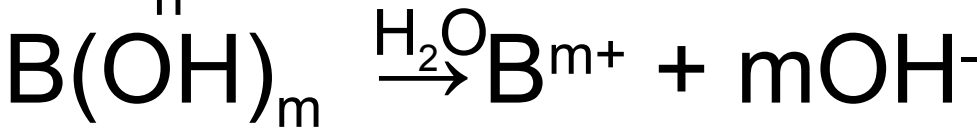
$$\mathbf{(1) \text{ Và } (2) \Rightarrow C_0V_0 = C_YV_Y = CV}$$

# A. CHUẨN ĐỘ ACID BAZ

## I. ACID - BAZ

### 1. Định nghĩa acid - baz

#### a. Thuyết Arrhenius:



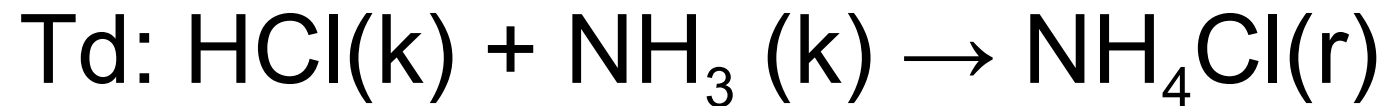
\* Dm = H<sub>2</sub>O

\* Acid n chức

\* Baz m chức

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

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

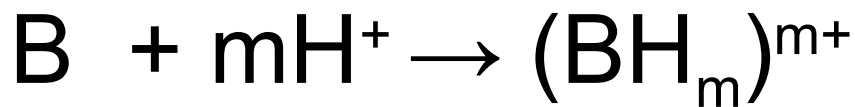


Không phải là phản ứng acid-baz vì không có H<sub>2</sub>O.

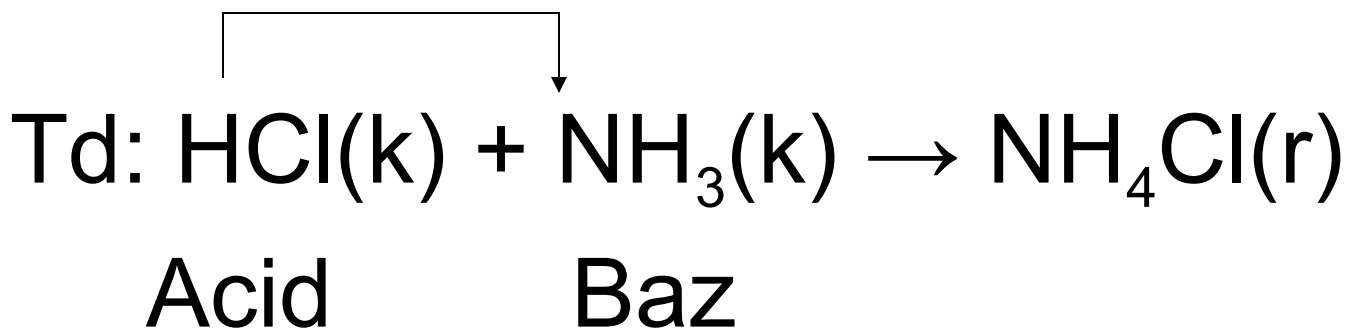
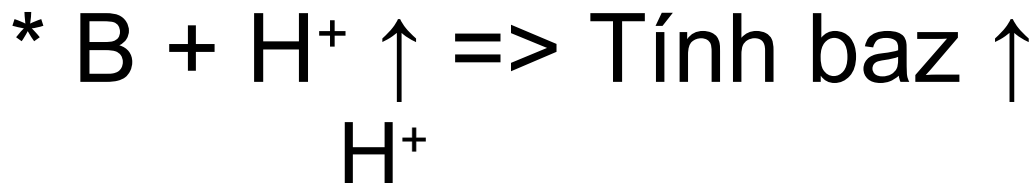
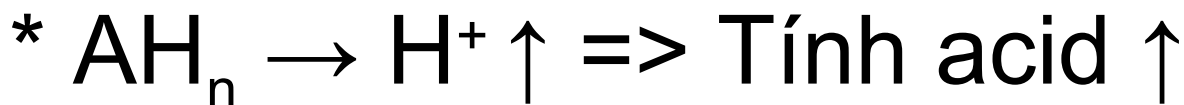


# b. Thuyết Bronsted: (Thuyết proton)

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



- \* Dm bất kỳ
- \* Acid n chức
- \* Baz m chức





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

[Download nhiều hơn tại dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

# a. pH của dd acid - baz

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

## α. pH của dd acid

### \* Dd acid mạnh



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

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

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

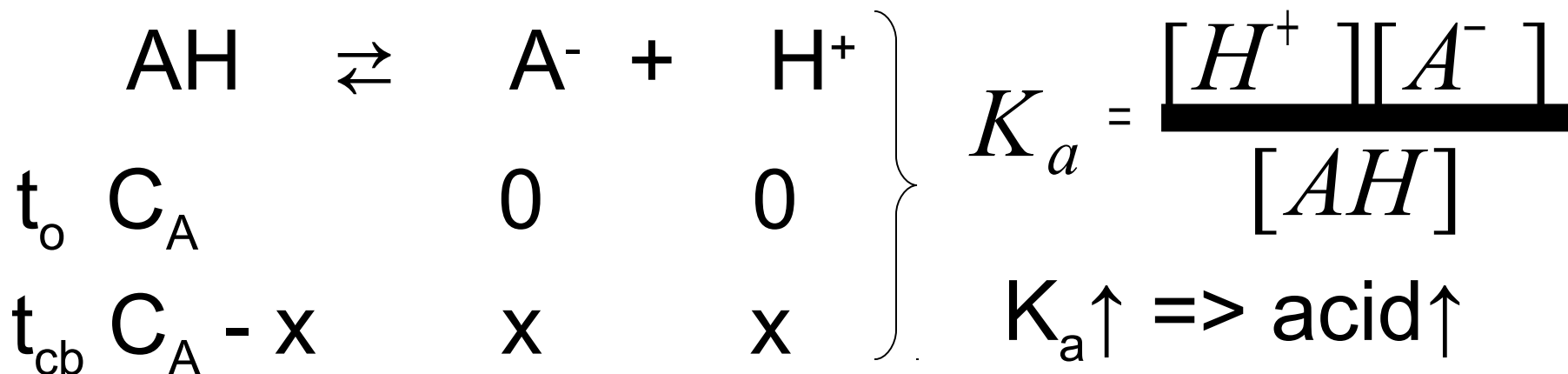
$$\text{Ta có } C_N = nC_A$$

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

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

# \* Dd acid yếu đơn chức

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



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

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

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

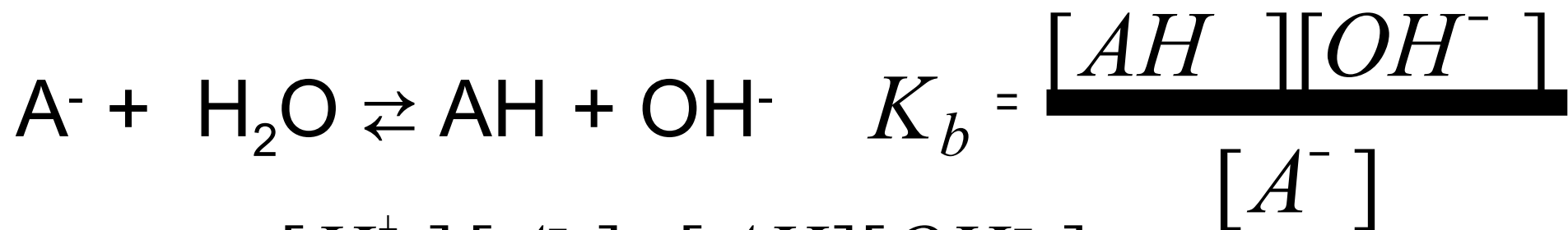
$$pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-5} - \lg 0,1) = 3$$

Xét cặp acid/baz liên hợp:

[Download miễn phí hơn tại dethihoa.com](http://dethihoa.com)



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



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

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

$K_a \uparrow \Rightarrow K_b \downarrow$   
 $K_a \downarrow \Rightarrow K_b \uparrow$

Acid càng mạnh  $\Rightarrow$  baz liên hợp càng yếu; và ngược lại

\*Acid yếu đa chức : Xem 1 acid yếu 3 chức:  
Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)



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

Xem  $\text{AH}_3$  như acid yếu đơn chức với  $K_a = K_{a1}$

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

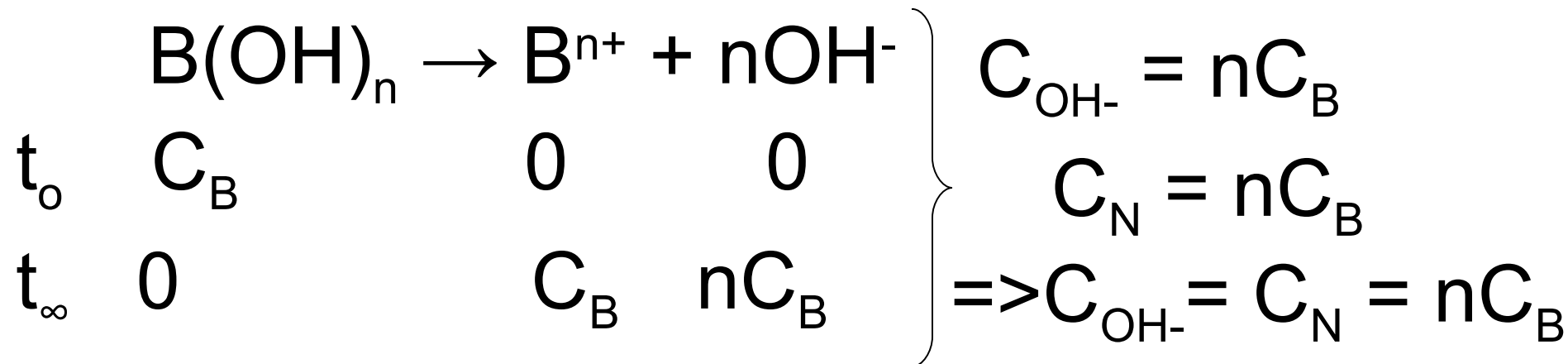
Td: dd  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1M); có  $K_{a1} = 10^{-2,1}$ ,  $K_{a2} = 10^{-7,2}$

$K_{a3} = 10^{-7,3}$ :  $K_{a1}/K_{a2}/K_{a3} = 10^5$

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

# $\beta$ ) Dd baz: \*Dd baz mạnh

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



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

Td: dd NaOH

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

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

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

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

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



## \* Dd baz yếu đơn chức:

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



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

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

Td: dd  $NH_4OH(0,1M)$ ;  $pK_b = 5$  có:

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

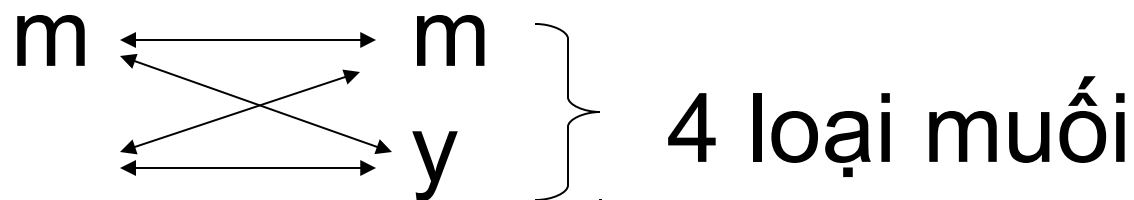
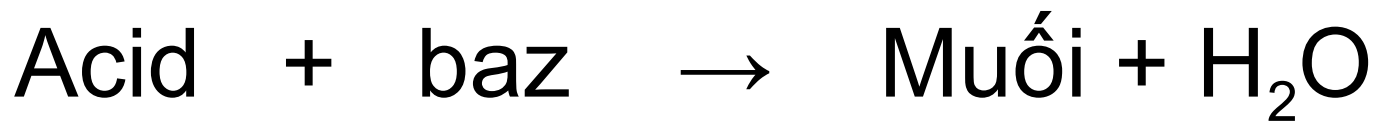
## \* Trường hợp dd baz yếu đa chức

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

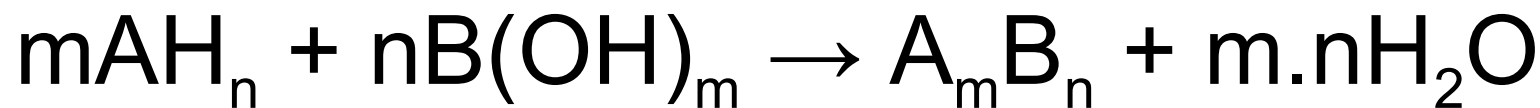
## b) Dd muối

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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



$\alpha$ ) Dd muối của acid mạnh và baz mạnh:

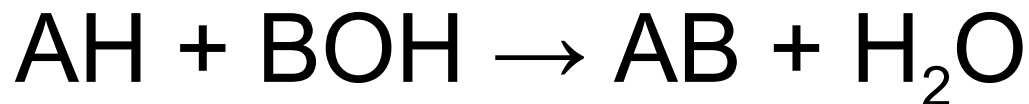


$\text{A}^{n-}$  và  $\text{B}^{m+}$  là gốc của acid, baz mạnh

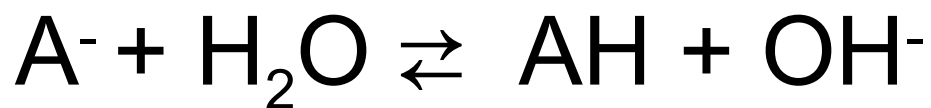
=> Không bị thủy phân =>  $\text{pH} = 7$

## β) Dd muối của acid yếu và baz mạnh:

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



$$pH > 7$$

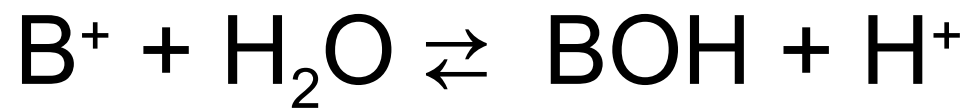


$$pH = \frac{1}{2}(pK_n + pK_a + \lg C_m)$$

## γ) Dd muối của acid mạnh và baz yếu:



$$pH < 7$$

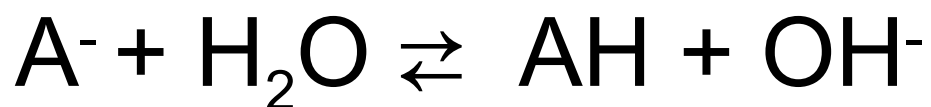


$$pH = \frac{1}{2}(pK_n - pK_b - \lg C_m)$$

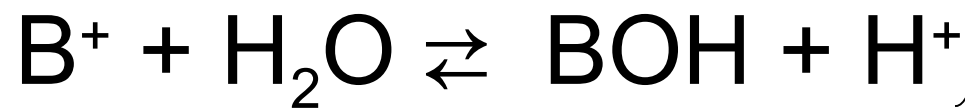
## δ) Dd muối của acid yếu và baz yếu:



pH tùy thuộc vào sự



so sánh giữa  $K_a$  và  $K_b$

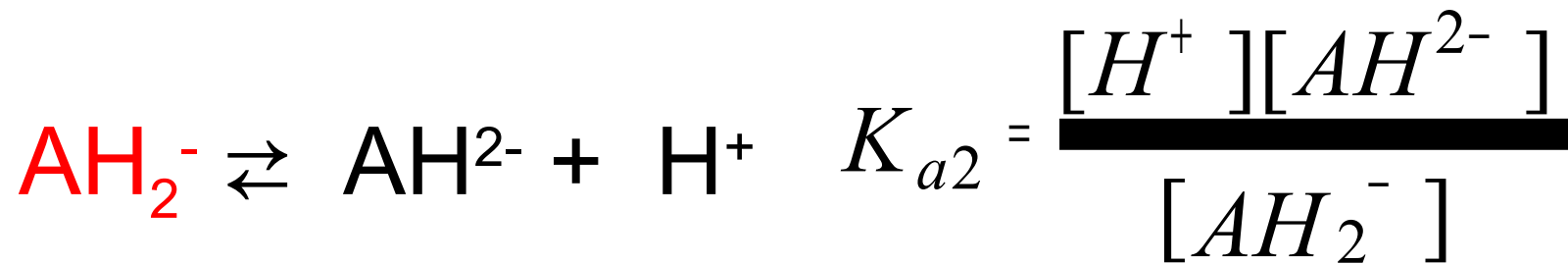
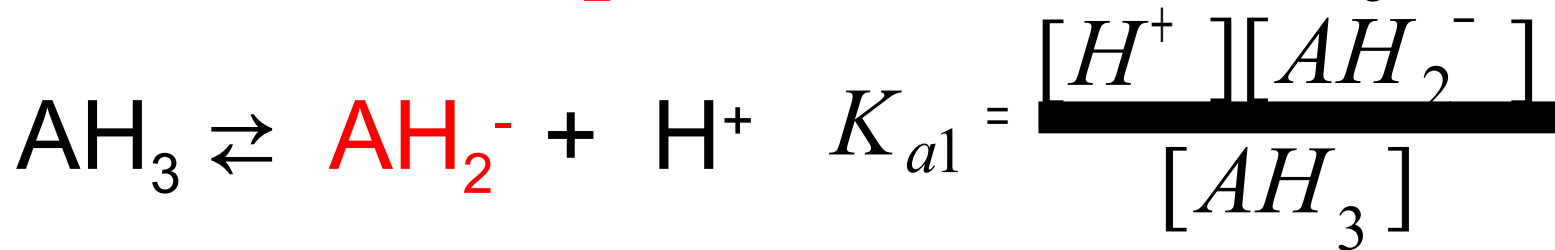


$$pH = \frac{1}{2}(pK_n + pK_a - pK_b)$$

# \* Trường hợp muối lưỡng tính ;

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

Xem muối  $AH_2^-$  của acid yếu  $AH_3$



$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+][AH_2^-]}{[AH_3]} \cdot \frac{[H^+][AH^{2-}]}{[AH_2^-]} = [H^+]^2$$

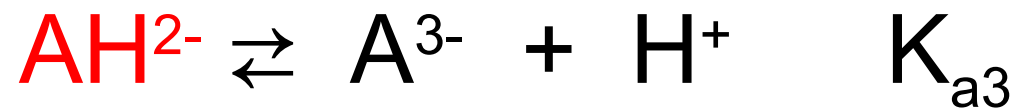
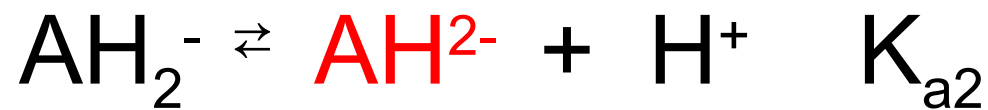
$$\Rightarrow [H^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2}$$

$$pH = \frac{1}{2}(-\lg K_{a1} - \lg K_{a2})$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Xem muối  $AH^{2-}$  của acid yếu  $AH_3$ :

[Download miễn phí tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



Tương tự, ta có:

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

Td:  $H_3PO_4$  có  $K_{a1} = 10^{-2,1}$ ;  $K_{a2} = 10^{-7,2}$ ;  $K_{a3} = 10^{-12,3}$

Dd  $H_3PO_4(0,1M)$ :  $pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-2,1} - \lg 0,1) = 1,55$

$NaH_2PO_4(0,1M)$   $pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-2,1} - \lg 10^{-7,2}) = 4,65$

$Na_2HPO_4(0.1M)$   $pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-7,2} - \lg 10^{-12,3})$

$$= 9,75$$

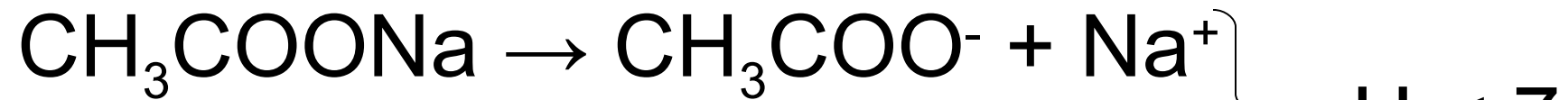
### c) Dd đệm:

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

$(CH_3COOH + CH_3COONa) \xrightarrow{H_2O}$  Dd đệm acid



$+H^+ \Rightarrow C_{H^+} \uparrow \Rightarrow cb \equiv \Rightarrow$  nghịch  $\Rightarrow H^+$  pư hết

$+OH^-; OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \Rightarrow C_{H^+} \downarrow \Rightarrow cb \equiv \Rightarrow$  thuận

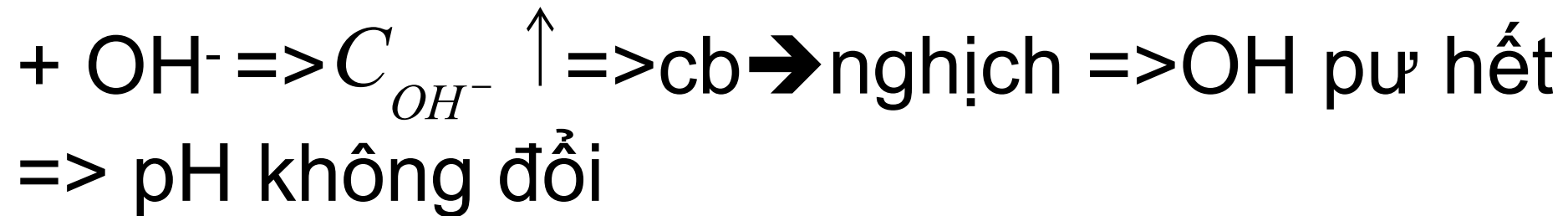
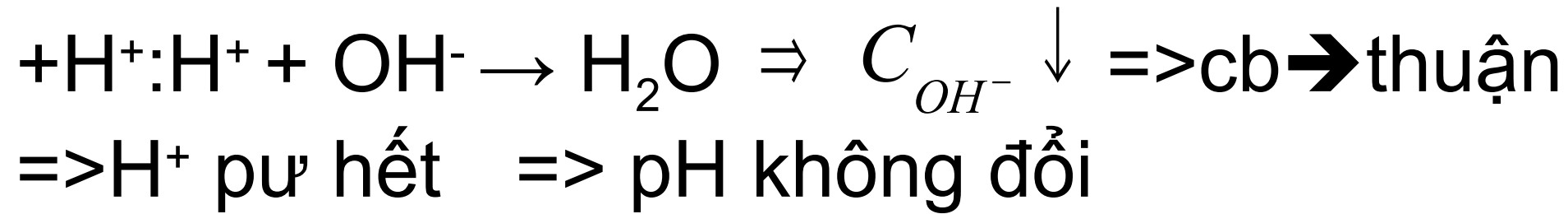
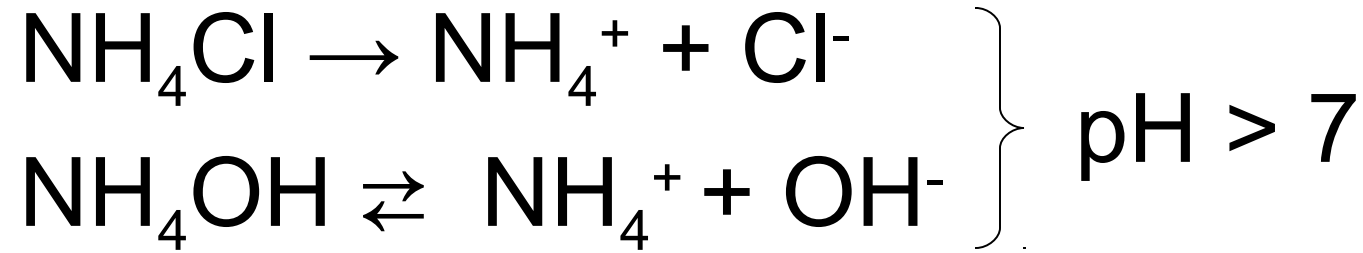
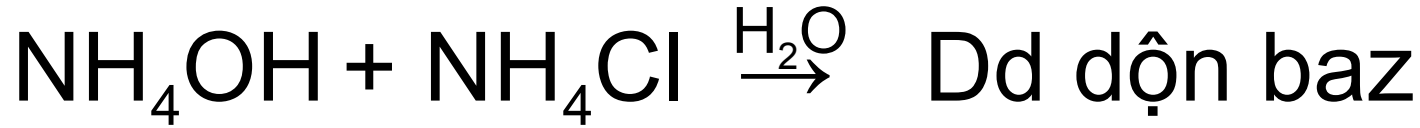
$\Rightarrow OH^-$  pư hết

Vậy: pH dd không đổi.

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

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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

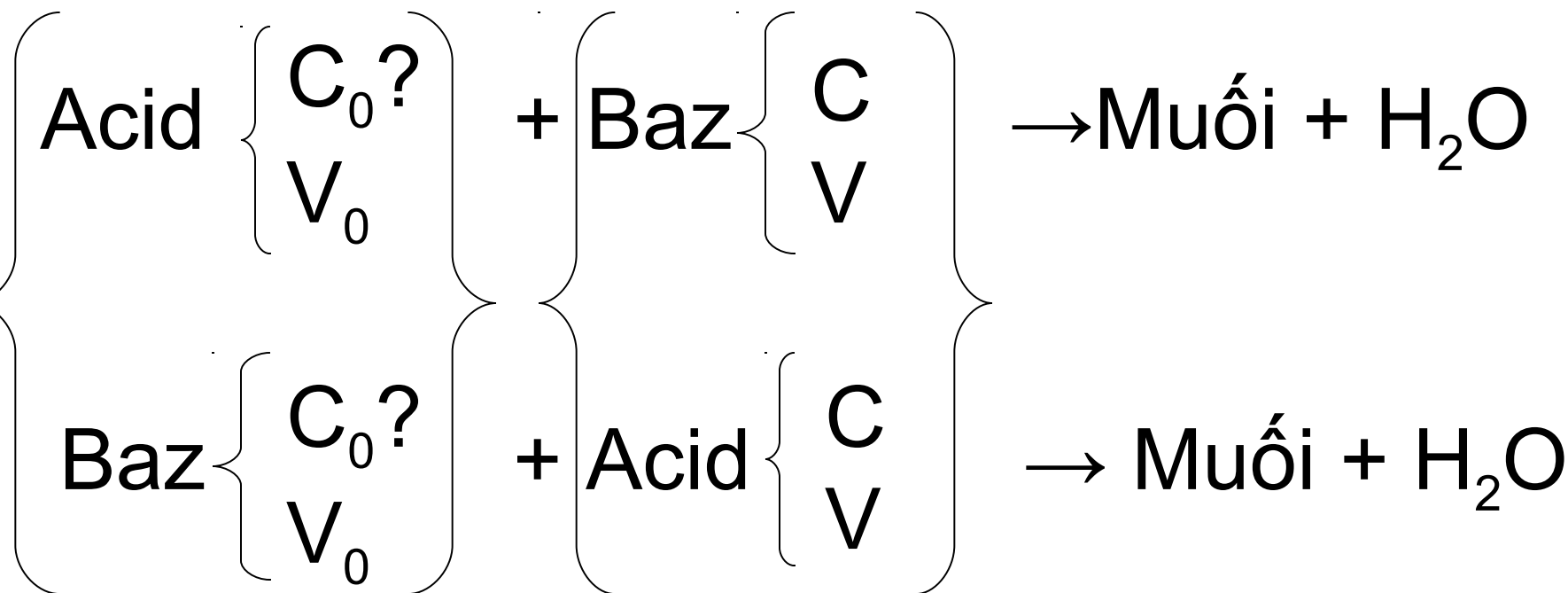


$$\text{pH} = 14 - \left( \text{p}K_b - \lg \frac{C_b}{C_m} \right)$$

# II. NGUYÊN TẮC:

Download nhiều hơn tại [demihonglam.wordpress.com](http://demihonglam.wordpress.com)

## 1. Phản ứng:



Dd cần chuẩn  
độ có thể  
mạnh hoặc  
yếu

Dd chuẩn:  
luôn mạnh

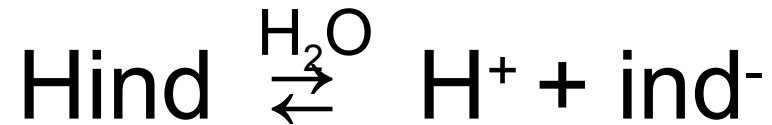


## 2. Chất chỉ thị màu:

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

Xem chất chỉ thị màu là 1 acid yếu Hind:



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

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

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

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

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

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

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

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

chất chỉ thị

Màu của Hind

$pK_a$

Màu của ind<sup>-</sup>

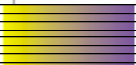
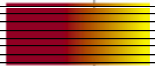
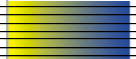
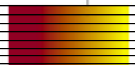
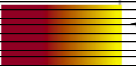
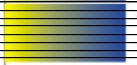

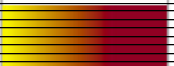
$pK_a - 1$

$pK_a + 1$

pH

# Các chất chỉ thị acid – baz thường dùng:

Download nhiều hơn tại [denhinhonglam.wordpress.com](http://denhinhonglam.wordpress.com)

	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

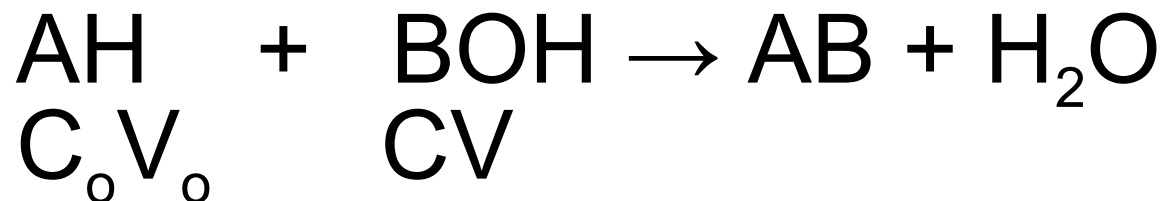
\* Mỗi c.c.t có 1 giá trị pT xác định

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

### 3. Đường cong chuẩn độ:

Download miễn phí tại [deunhonglam.wordpress.com](http://deunhonglam.wordpress.com)

Td: chuẩn độ dd AH bằng dd BOH



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

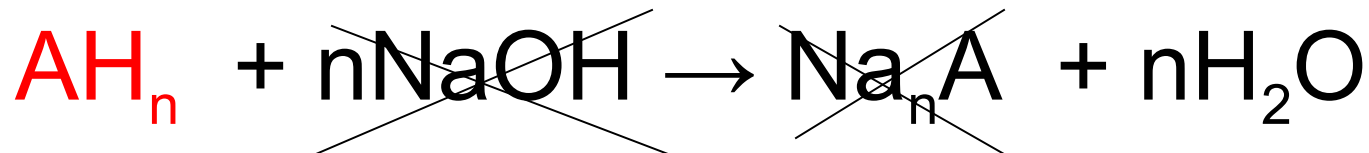
Để xác định chất chỉ màu dùng trong phép chuẩn độ. Ta phải vẽ đường biểu diễn pH của dd chuẩn độ, theo thể tích dd chuẩn thêm vào dd chuẩn độ (hoặc theo F) ở các thời điểm khác nhau.

# III. Chuẩn độ dd acid – baz mạnh

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

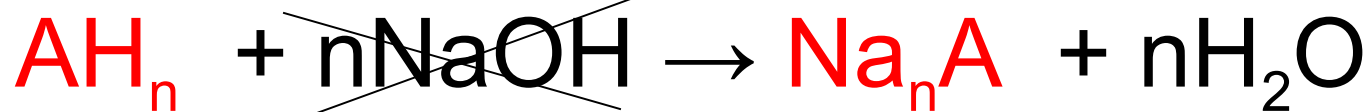
## 1. Chuẩn độ dd acid mạnh

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



Dd chỉ có  $AH_n$  (acid mạnh)  $\Rightarrow pH_0 = -\lg C_0$

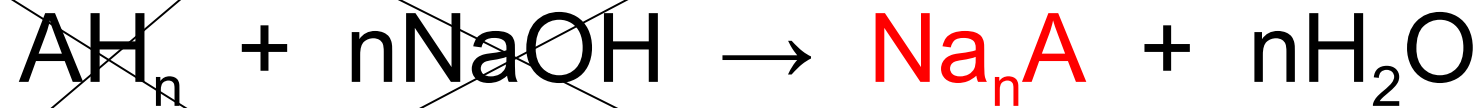
\*  $0 < CV < C_0 V_0 \Rightarrow 0 < F < 1 \Rightarrow$  Trước đtđ



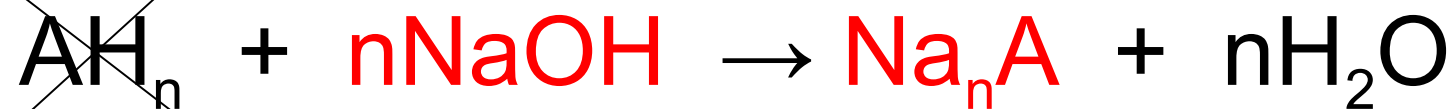
$$Dd \left\{ \begin{array}{l} AH_n: C_1 = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ Na_nA \end{array} \right\} \Rightarrow pH_1 = -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$$

~~\*  $C_0 V_0 = CV \Rightarrow F = 1$ : Đtđ~~

~~[Download nhiều hơn tại dehinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)~~

~~Dd chỉ có  $Na_nA \Rightarrow pH = 7$~~ 

\*  $C_0 V_0 > CV \Rightarrow F > 1$ : Sau đtđ



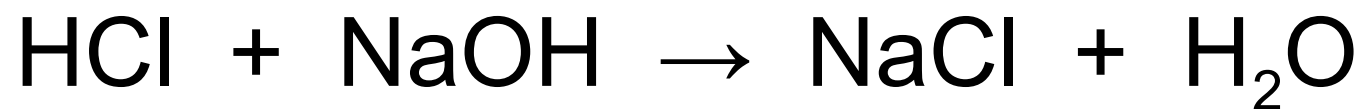
Dd gồm  $\left\{ \begin{array}{l} NaOH(\text{còn thừa}) \\ Na_nA \end{array} \right\}$  pH tính theo NaOH

$$C_{NaOH} = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V} \Rightarrow pH_2 = 14 - \left[ -\lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V} \right]$$

# Đường cong chuẩn độ

Download miễn phí tại [deinongtan.wordpress.com](http://deinongtan.wordpress.com)

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



$$C_0 V_0 = CV$$

$$* CV = 0 \Rightarrow F = 0 \quad \text{pH}_0 = -\lg 0,1 = 1$$

$$* C_0 V_0 = CV \Rightarrow F = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{pH}_{td} = 7 \\ V_{td} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,1} = 100\text{ml} \end{array} \right.$$

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

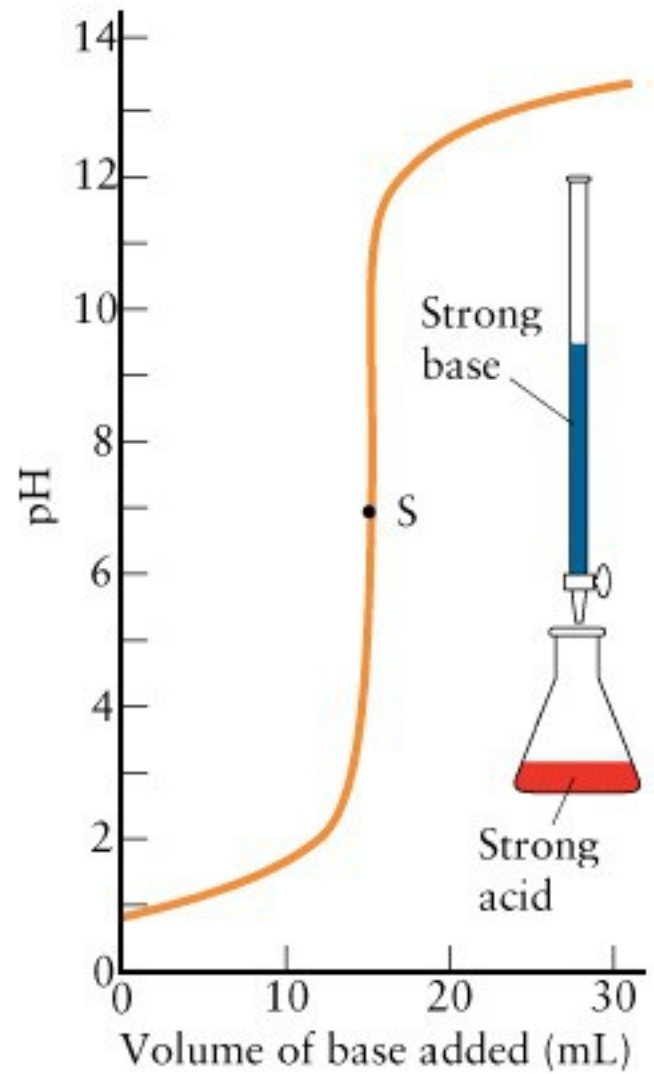
$$* V_1 = 99,9 \text{ ml} \Rightarrow F_1 = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 0,999$$

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

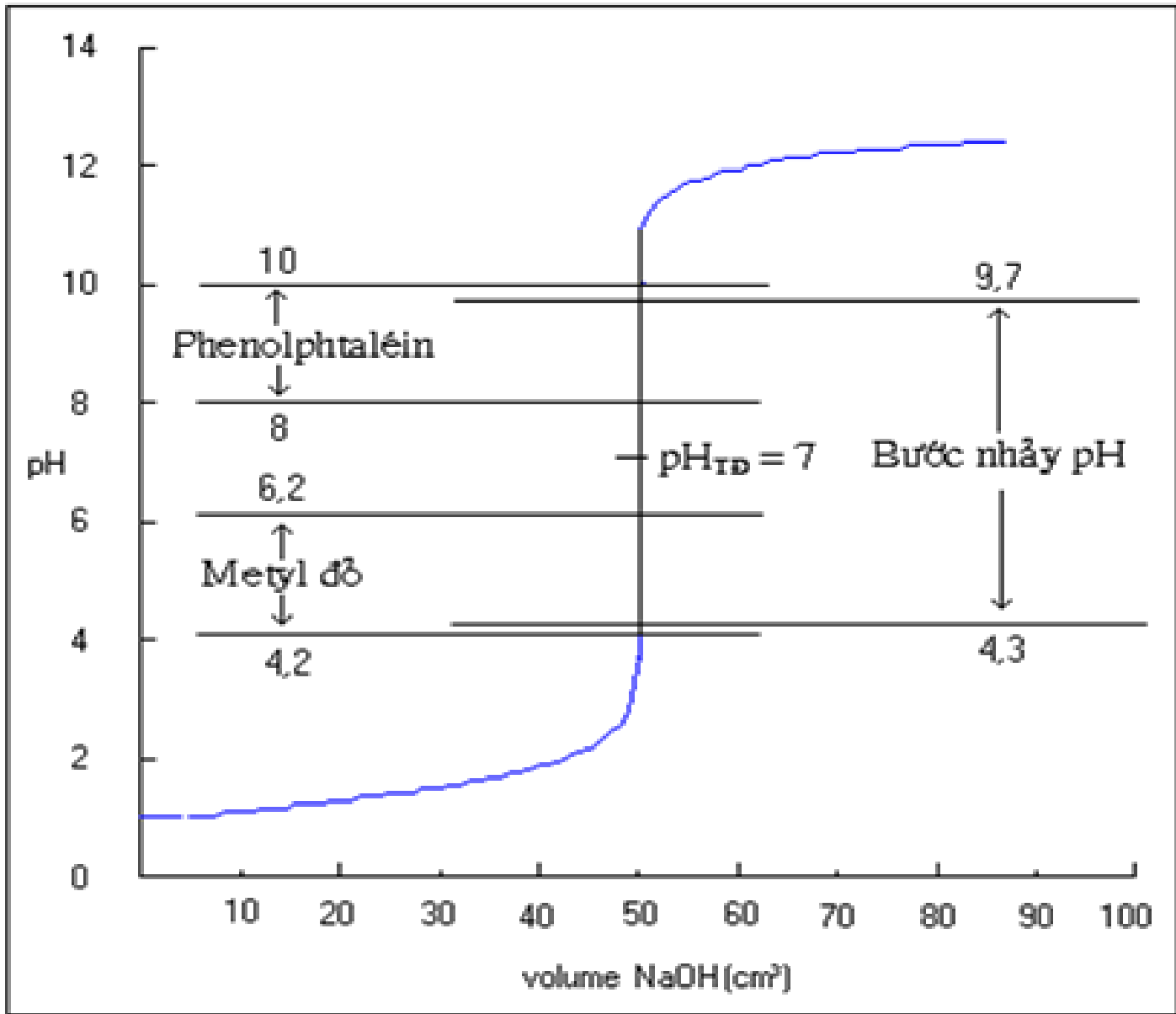
$$* V_2 = 100,1 \text{ ml} \Rightarrow F_2 = \frac{100,1 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 1,001$$

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





### Titration of strong acid HCl 0,1N (50 cm<sup>3</sup>) with strong base NaOH 0,1N



# Nhận xét:

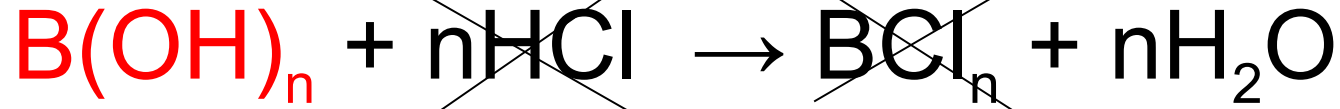
Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

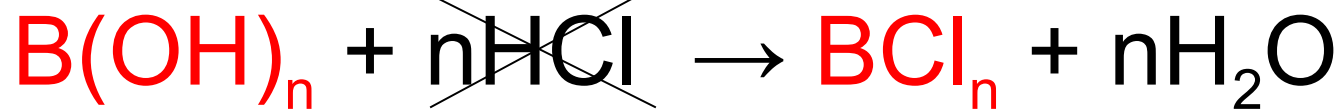
Download miễn phí tại [dethi.vietnam.wordpress.com](http://dethi.vietnam.wordpress.com)

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



$$\Rightarrow pH_0 = 14 - (-\lg C_0)$$

\*  $CV < C_0 V_0 \Rightarrow F < 1$  (trước đtđ)

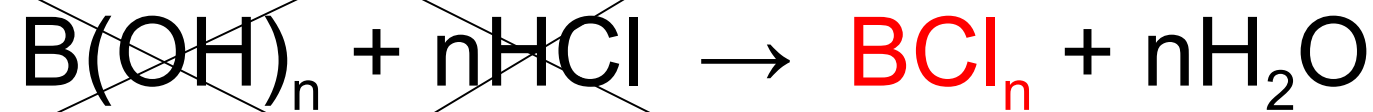


Dd gồm  $\left\{ \begin{array}{l} B(OH)_n \\ BCl_n \end{array} \right. \Rightarrow pH$  tính theo  $B(OH)_n$

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

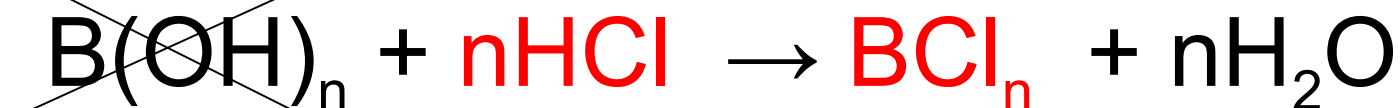
\*  $CV = C_0 V_0 \Rightarrow F = 1$  (đtđ)

[Download nhieu hon tai lethinhnglam.wordpress.com](http://Download nhieu hon tai lethinhnglam.wordpress.com)



Dd chỉ có  $BCl_n \Rightarrow pH = 7$

\*  $CV > C_0 V_0 \Rightarrow F > 1$  (sau dtđ)



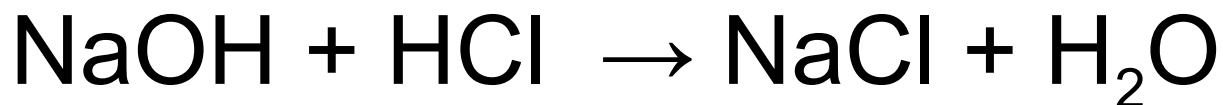
Dd gồm  $\left\{ \begin{array}{l} HCl \\ BCl_n \end{array} \right. \Rightarrow C_{HCl} = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V} \left\{ \begin{array}{l} pH \text{ tính} \\ \text{theo HCl} \end{array} \right.$

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

# Đường cong chuẩn độ

Download nhiều hơn tại [demongam.wordpress.com](http://demongam.wordpress.com)

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



$$C_0 V_0 \quad CV$$

$$* V_0 = 0\text{ml} \Rightarrow F=0 \Rightarrow \text{pH}_0 = 14 - (-\lg 0,1) = 13$$

$$* CV = C_0 V_0 \Rightarrow F=1 \left\{ \begin{array}{l} \text{pH}_{td} = 7 \\ V_{td} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,1} = 100\text{ml} \end{array} \right.$$

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

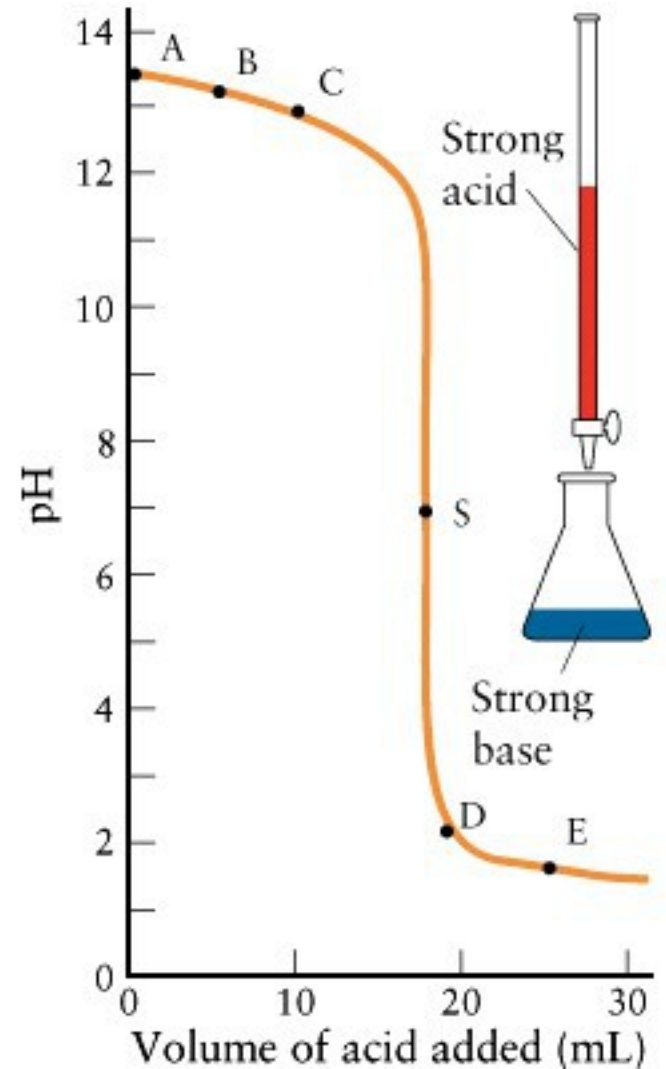
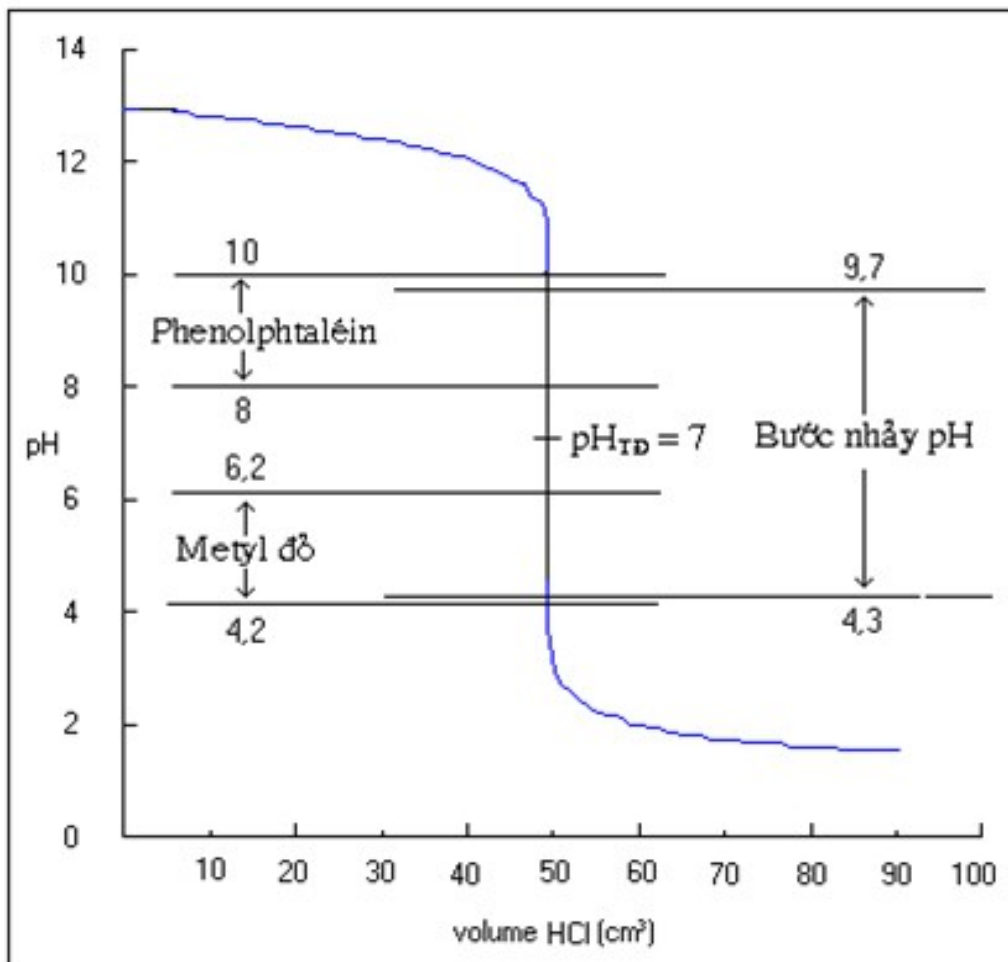
$$\Rightarrow \text{pH}_1 = 14 - \left[ -\lg \frac{100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{100 + 99,9} \right] = 9,7$$

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

Download nhiều hơn tại [dethmonglam.wordpress.com](http://dethmonglam.wordpress.com)

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

Titration of strong base (50 cm<sup>3</sup>) NaOH 0,1N with strong acid HCl 0,1N

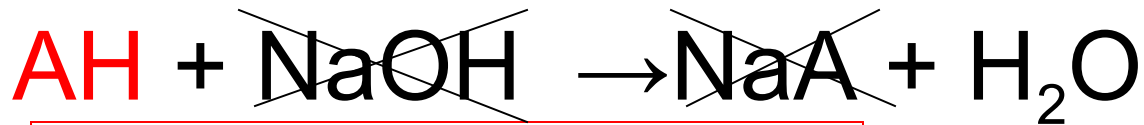


# IV. Chuẩn độ dd acid- baz yếu

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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



$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \lg C_0)$$



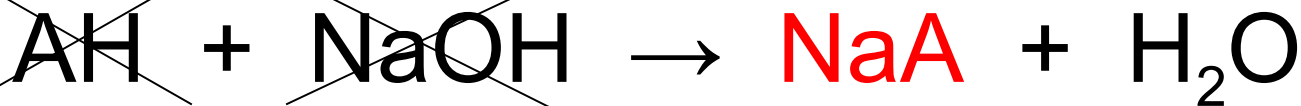
$$\text{Dd} \left\{ \begin{array}{l} \text{AH: } C_a = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ \text{NaA: } C_m = \frac{CV}{V_0 + V} \end{array} \right\} \text{pH}_1 = \text{pK}_a - \lg \frac{C_a}{C_m}$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_a - \lg \frac{C_0 V_0 - CV}{CV} = \text{pK}_a - \lg \frac{1 - F}{F}$$



\*  $CV = C_0 V_0 \Rightarrow F = 1$

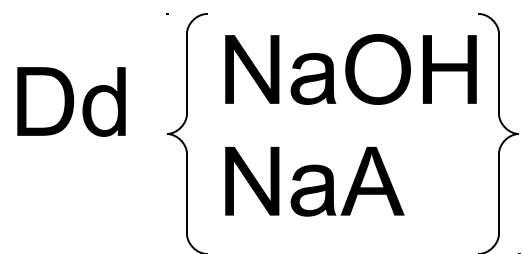
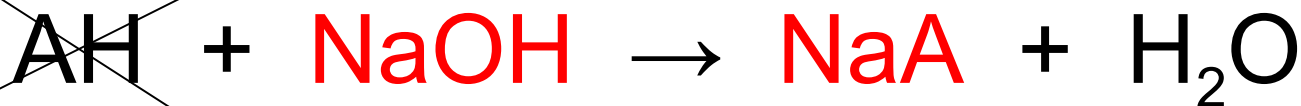
Download nhiều hơn tại [dehinonglam.wordpress.com](http://dehinonglam.wordpress.com)



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

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

\*  $CV > C_0 V_0 \Rightarrow F > 1$



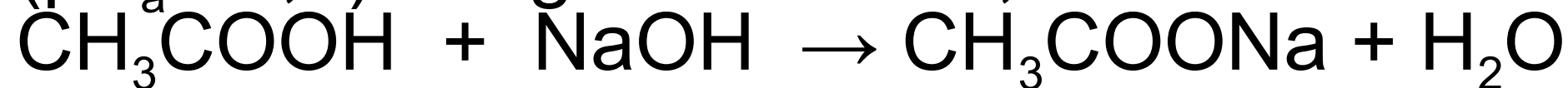
$$pH_2 = 14 - \left( - \lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V} \right)$$

# Đường cong chuẩn độ

Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)

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

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



$$* F = 0 \Rightarrow \text{pH}_0 = \frac{1}{2}(4,8 - \lg 0,1) = 2,9$$

$$* F = 0,5 \quad \text{pH}_{0,5} = \text{pK}_a - \lg \frac{1-0,5}{0,5} = \text{pK}_a = 4,8$$

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

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

[Download miễn phí tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

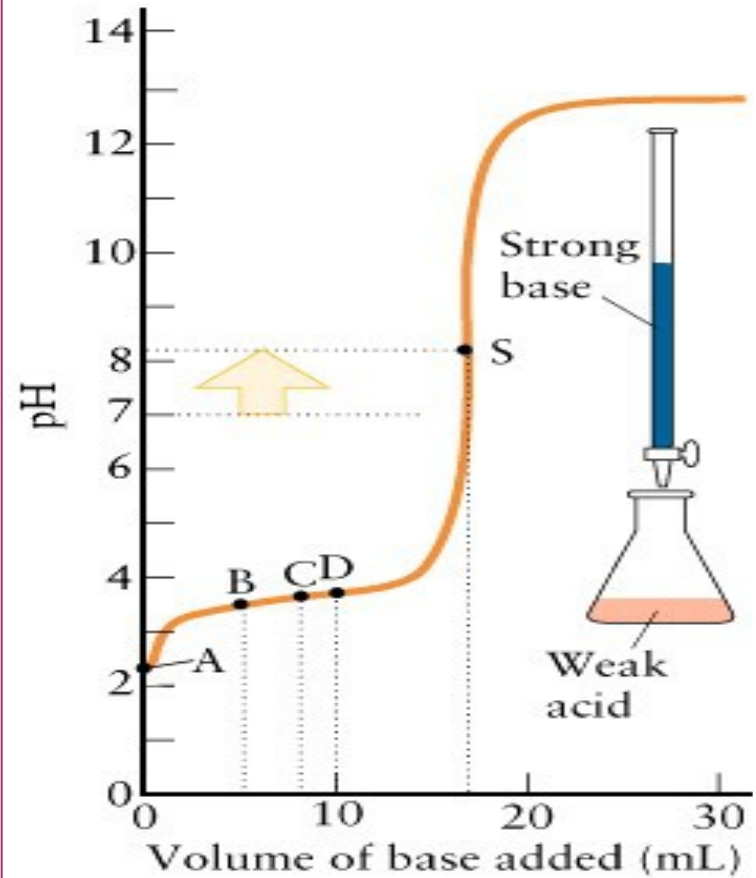


p.p

Bước nhảy pH

# Nhận xét

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



## b. Dd acid yếu đa chức:

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

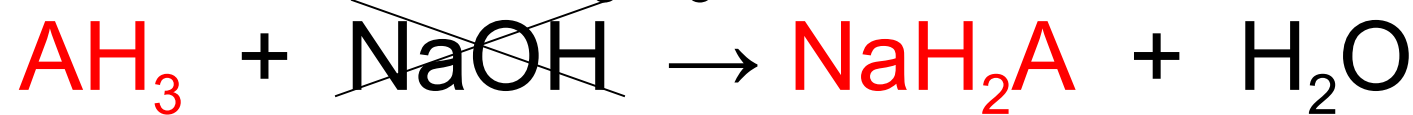
Td: xem acid yếu  $AH_3$ : Nếu:  $K_{a1}/K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$

Có thể chuẩn độ riêng từng chức



$$* CV = 0 \Rightarrow F = 0 \Rightarrow pH_0 = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg C_0)$$

$$* 0 < CV < C_0 V_0 \Rightarrow 0 < F < 1 \text{ (trước đtđ 1)}$$

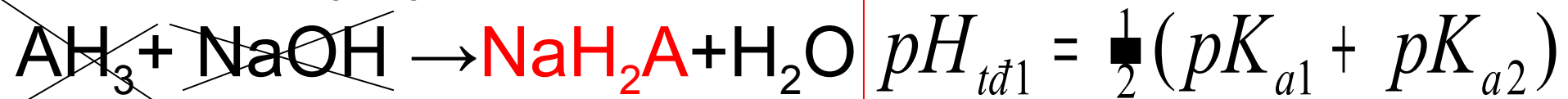


$$Dd \left\{ \begin{array}{l} AH_3: C_a = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ NaH_2A: C_m = \frac{CV}{V_0 + V} \end{array} \right\} \quad Dd \text{ độn } 1$$

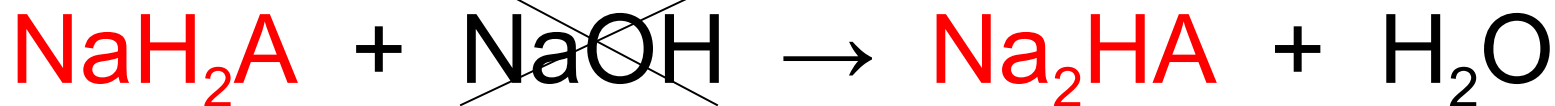
$$pH_1 = pK_{a1} - \lg\left(\frac{C_0 V_0 - CV}{CV}\right) = pK_{a1} - \lg\frac{1-F}{F}$$

\*  $CV = C_0V_0 \Rightarrow F = 1$  (điểm 1)

[Download nhiều hơn tại dethi.vietnam.wordpress.com](http://Download.nhiều.hơn.tại.dethi.vietnam.wordpress.com)



\*  $C_0V_0 < CV < 2C_0V_0 \Rightarrow 1 < F < 2$

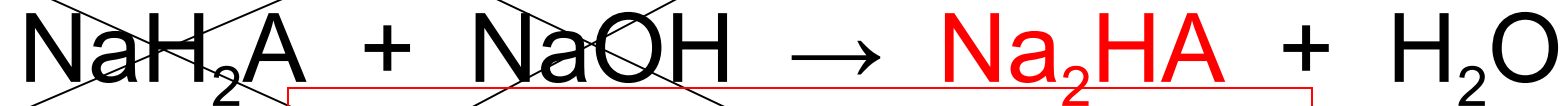


Dd  $\left\{ \begin{array}{l} \text{NaH}_2\text{A: } C_a = \frac{2C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \\ \text{Na}_2\text{HA: } C_m = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dd độ 2

$$pH_2 = pK_{a2} - \lg \frac{2C_0V_0 - CV}{CV - C_0V_0} = pK_{a2} - \lg \frac{2 - F}{F - 1}$$

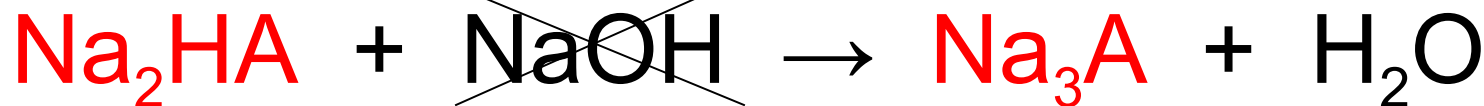
\*  $CV = 2C_0V_0 \Rightarrow F = 2$  (đđđ 2)

[Download nhiều hơn tại dethi.vn.com](http://dethi.vn.com)



$$\text{pH}_{\text{đđ2}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$$

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



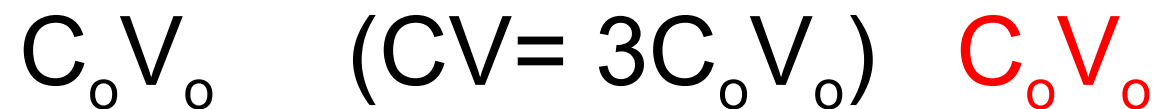
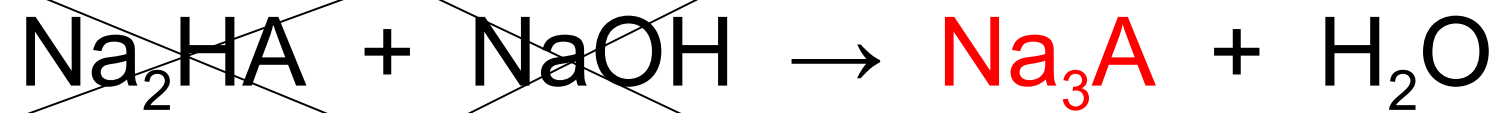
Dd  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{HA}: C_a = \frac{3C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \\ \text{Na}_3\text{A}: C_m = \frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dđ đđđ 3

$$\text{pH}_3 = \text{pK}_{a3} - \lg \frac{3C_0V_0 - CV}{CV - 2C_0V_0} = \text{pK}_{a3} - \lg \frac{3 - F}{F - 2}$$



\*  $CV = 3C_0V_0 \Rightarrow F = 3$  (đtđ 3)

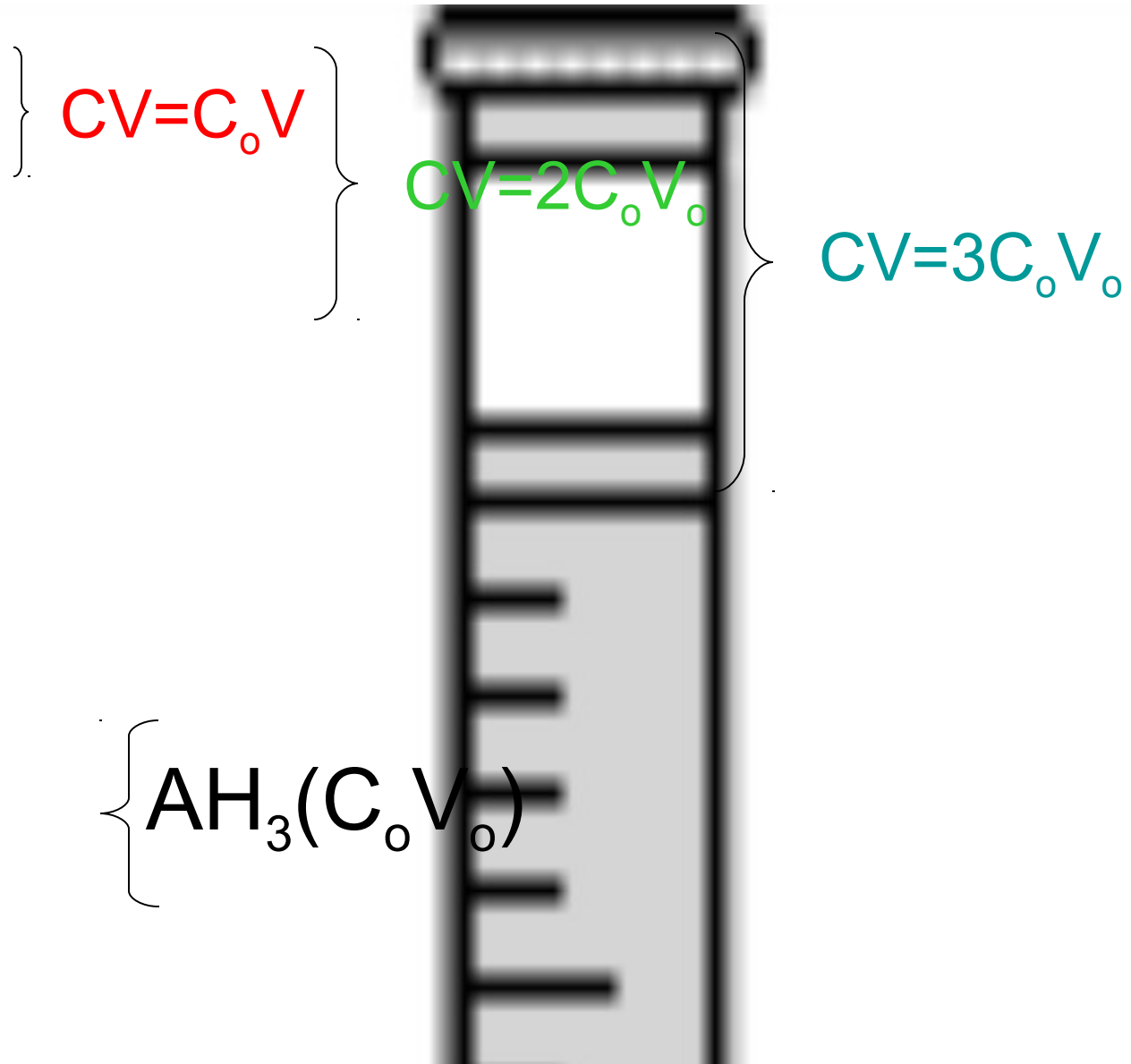
[Download nhiều hơn tại dethi.vnonglan.wordpress.com](http://dethi.vnonglan.wordpress.com)



$$\text{Dd} (\text{Na}_3\text{A}): C_m = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$\text{pH}_{\text{đtđ3}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_n + \text{pK}_{a3} + \lg C_m)$$

$$\text{pH}_{\text{đtđ3}} = \frac{1}{2}[\text{pK}_n + \text{pK}_{a3} + \lg\left(\frac{C_0V_0}{V_0 + V}\right)]$$



# Đường cong chuẩn độ:

Download nhiều hơn tại [demongain.wordpress.com](http://demongain.wordpress.com)

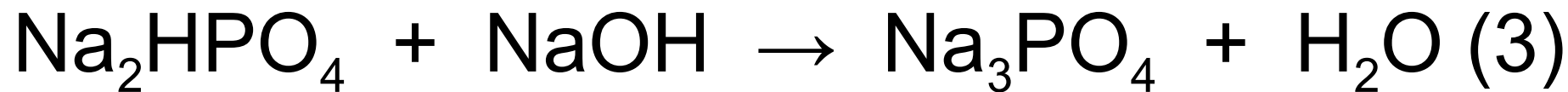
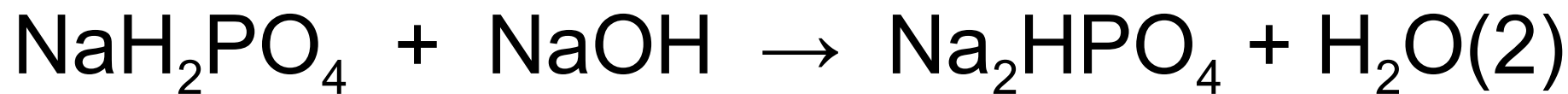
Td: chuẩn độ 50ml dd  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1M

( $\text{pK}_{a1}=2,1$ ;  $\text{pK}_{a2}=7,2$ ;  $\text{pK}_{a3}=12,3$ ) bằng dd

NaOH 0,1M

$$* K_{a1}/K_{a2}/K_{a3} = 10^5$$

Có thể chuẩn độ từng chức riêng biệt



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

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

$$Dd (H_3PO_4) \Rightarrow pH_o = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg C_o)$$

$$= \frac{1}{2}(2,1 - \lg 0,1) = 1,55$$

\*  $CV = \frac{1}{2}(C_o V_o) \Rightarrow F = 0,5$

$$pH_{0,5} = pK_{a1} - \lg \frac{1 - 0,5}{0,5} = pK_{a1} = 2,1$$

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

$$pH_{td1} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = 4,65$$

\*  $CV = 1,5C_o V_o \Rightarrow F = 1,5$

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

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

[Download nhieu hon tai dehinonglam.wordpress.com](http://Download nhieu hon tai dehinonglam.wordpress.com)

$pH_{tđ2} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) = \frac{1}{2}(7,2 + 12,3) = 9,75$

\*  $CV = 2,5C_0V_0 \Rightarrow F = 2,5$

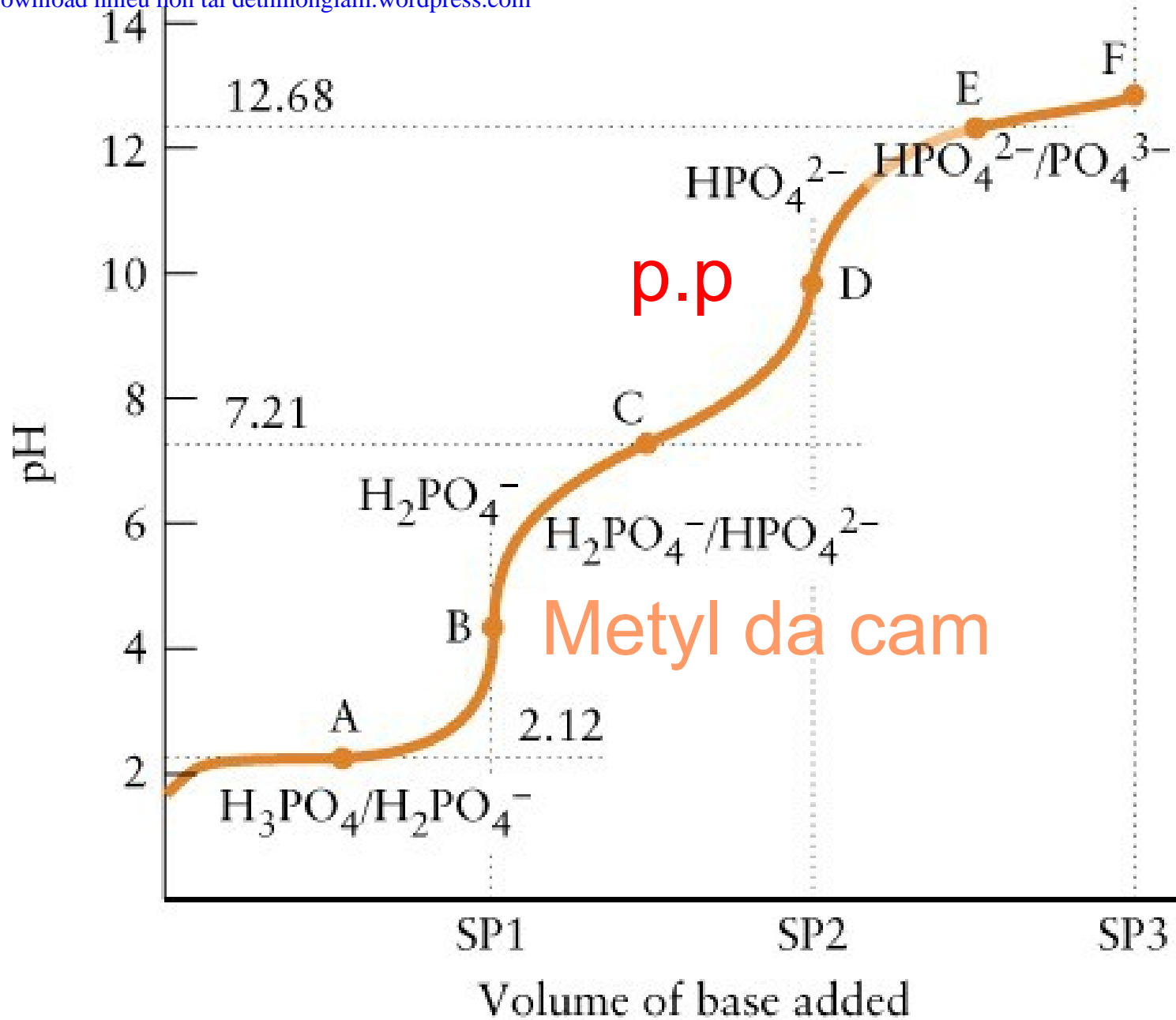
$$pH_{2,5} = pK_{a3} - \lg \frac{3 - 2,5}{2,5 - 2} = pK_{a3} = 12,3$$

\*  $CV = 3C_0V_0 \Rightarrow F = 3$  (Đtđ 3)

$$pH_3 = \frac{1}{2} \left( 14 + pK_{a3} + \lg \frac{0,1.50}{50 + 150} \right)$$

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

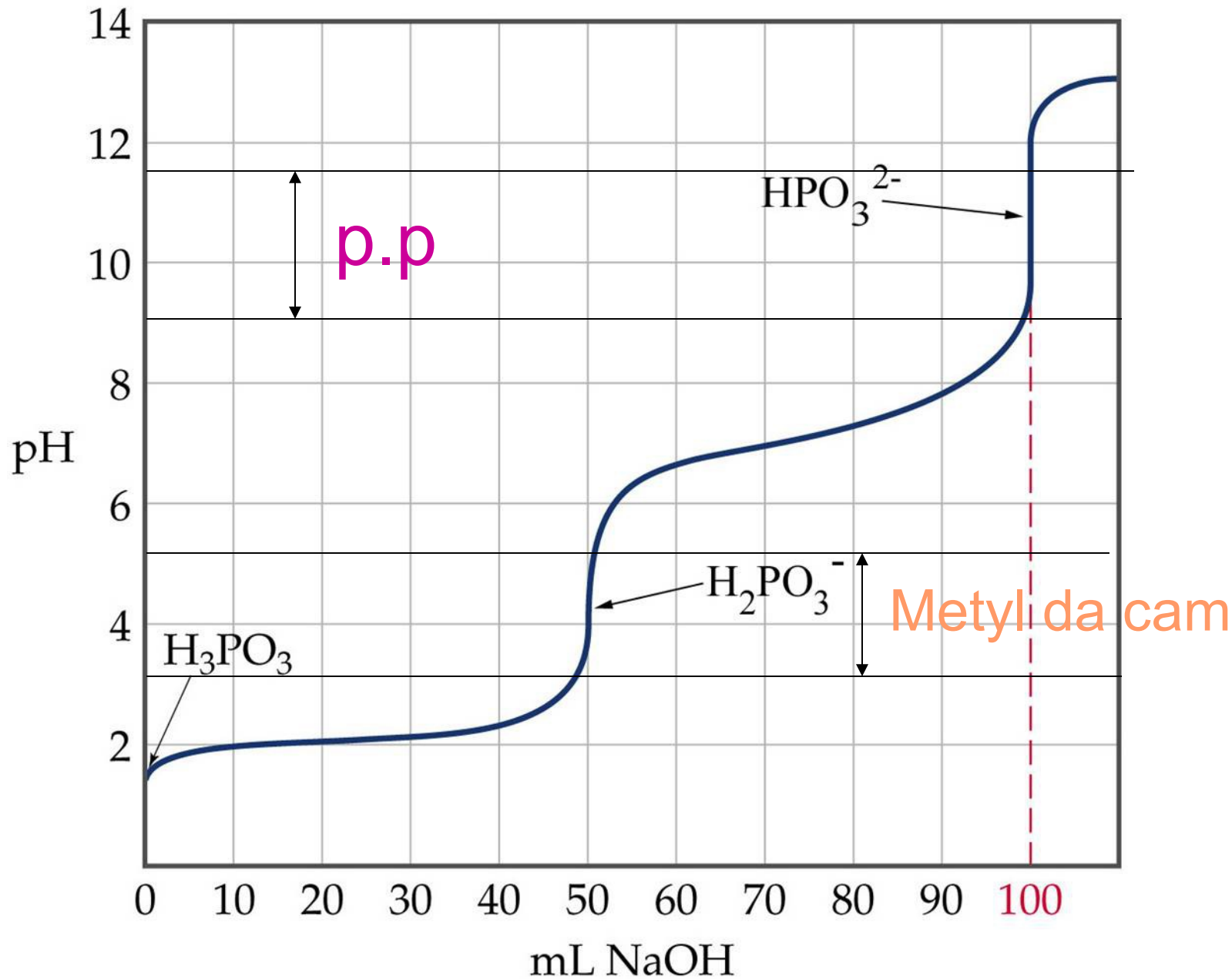
F	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	$\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(2,1 - \lg 0,1)$	1,55	Chưa chuẩn độ
0,5	$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_{a1} = 2,1$	2,1	
1	$\text{pH}_{\text{td1}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$	3,65	Đtđ 1
1,5	$\text{pH}_{3/2} = \text{pK}_{a2}$	7,2	
2,0	$\text{pH}_{\text{td2}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$	9,75	Đtđ 2
2,5	$\text{pH}_{5/2} = \text{pK}_{a3}$	12,3	
3,0	$\text{pH}_{\text{td3}} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_{a3} + \lg 0,1/4)$	12,34	Đtđ 3



p.p

Metyl da cam

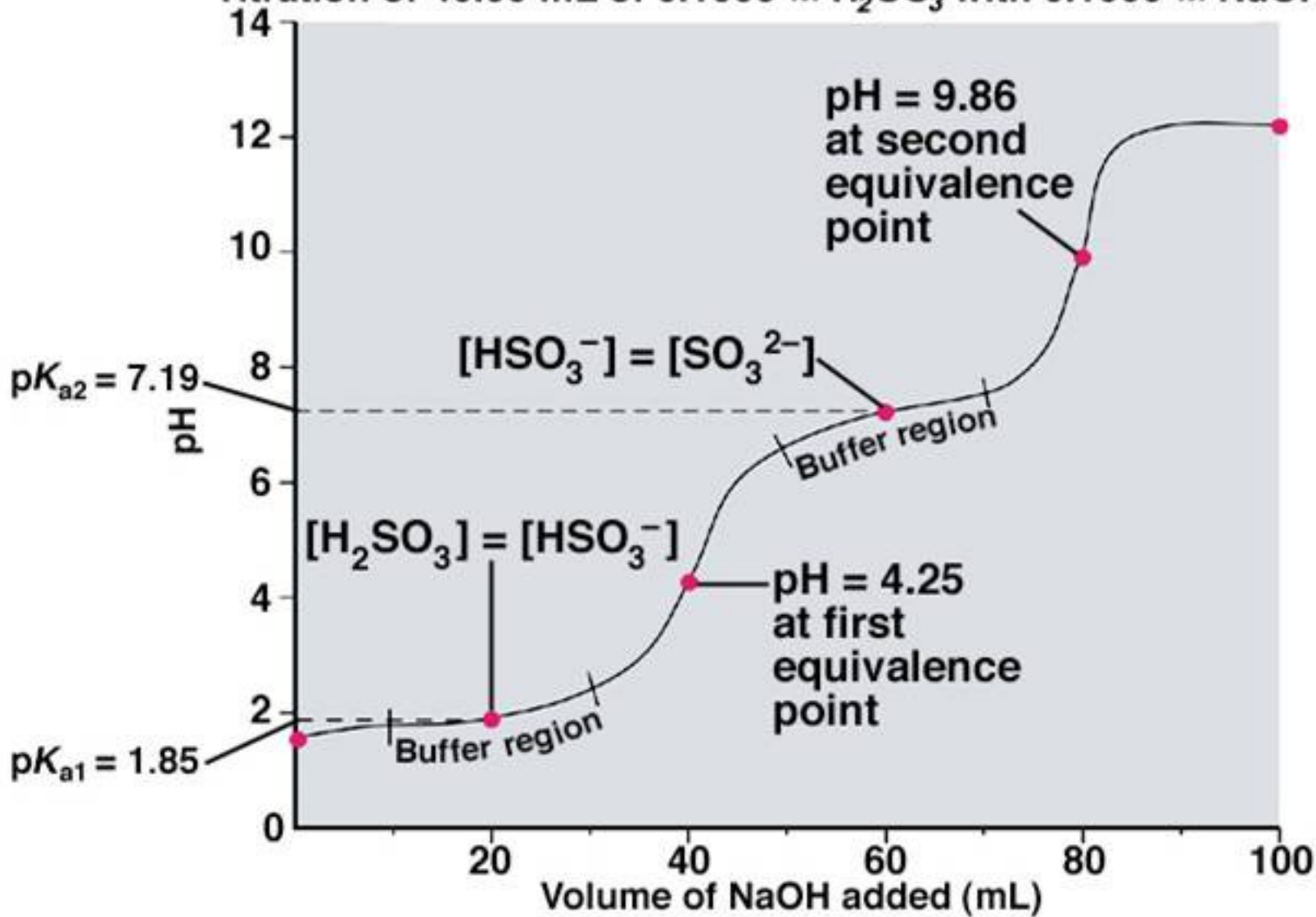
# Titration of 50.0 mL of 0.10 – M phosphorous acid with 0.10 – M NaOH





# Weak Polyprotic Acid Titration Curve

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M  $\text{H}_2\text{SO}_3$  with 0.1000 M NaOH

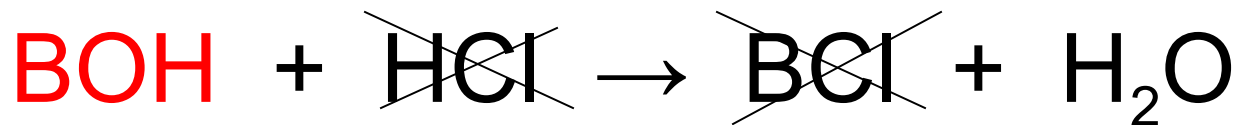


## 2. Chuẩn độ dd baz yếu

Download nhiều hơn tại [dethimonnglam.wordpress.com](http://dethimonnglam.wordpress.com)

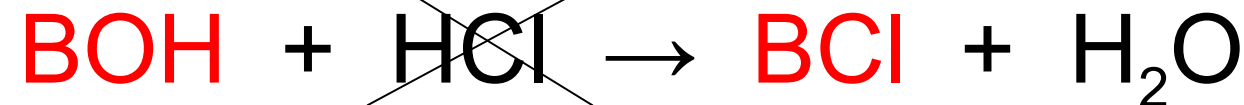
### a. dd baz yếu đơn chức

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



Dd (BOH)  $\Rightarrow \text{pH}_0 = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \lg C_0)$

\*  $0 < CV < C_0 V_0 \Rightarrow 0 < F < 1$



Dd  $\left\{ \begin{array}{l} \text{BOH: } C_b = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \\ \text{BCl: } C_m = \frac{CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dd độ baz yếu

$$\text{pH}_1 = 14 - \left( -\lg \frac{C_0 V_0 - CV}{CV} \right) = 14 - \left( -\lg \frac{1 - F}{F} \right)$$

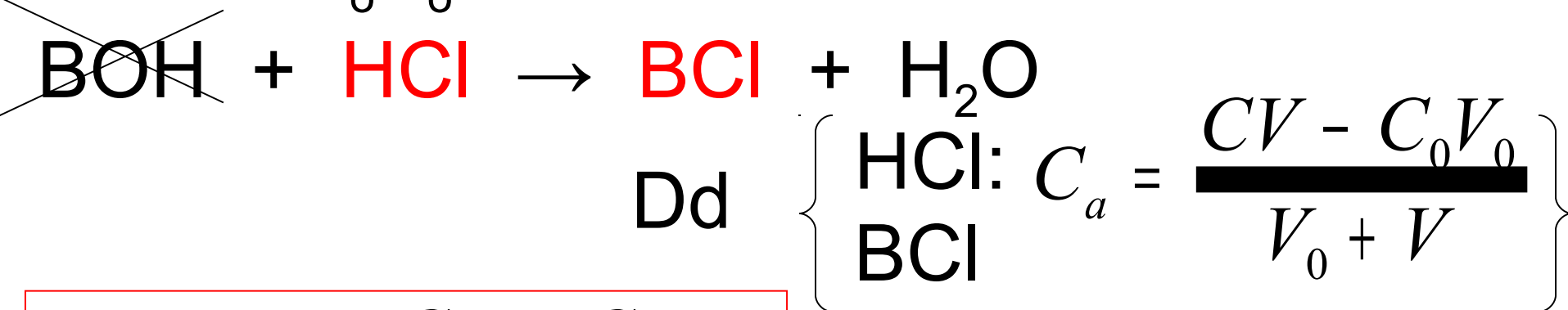
\*  $CV = C_0 V_0 \Rightarrow F = 1$

[Download nhieu hon tai dethinoglam.wordpress.com](http://Download.nhieu.hon.tai.dethinoglam.wordpress.com)



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

\*  $CV > C_0 V_0 \Rightarrow F > 1$

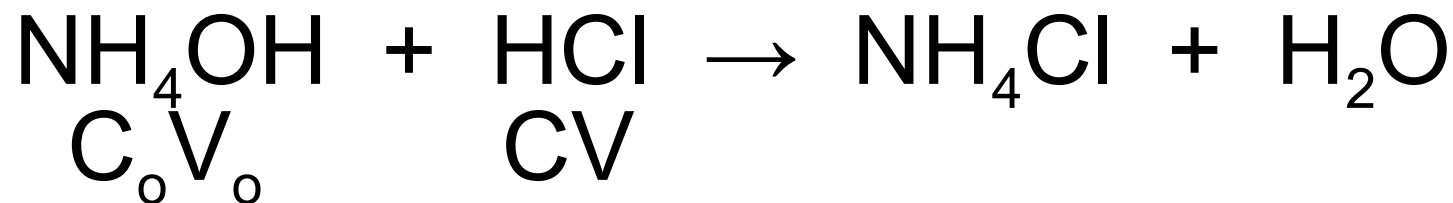


$$pH_2 = - \lg \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$$

# Đường cong chuẩn độ:

[Download nhiều hơn tại dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)

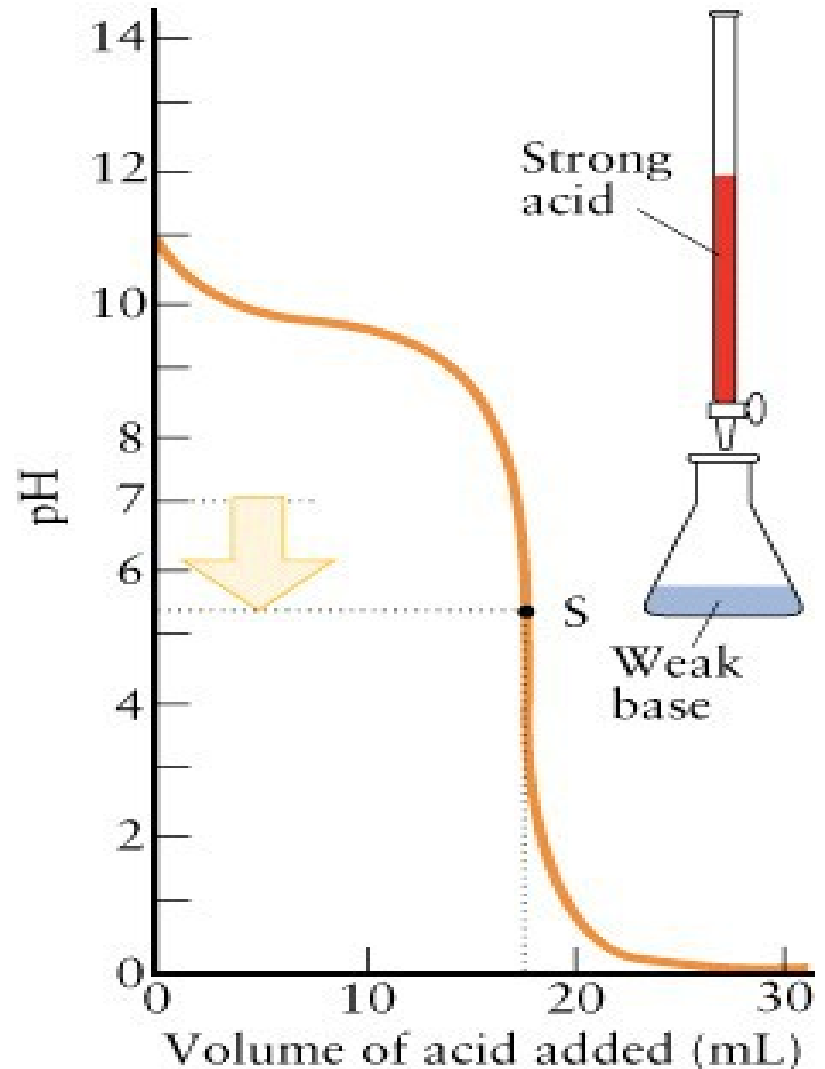
Td: Chuẩn độ 10ml dd  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M  
( $\text{pK}_b = 4,8$ ) bằng dd  $\text{HCl}$  0,1 M



F	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0,0	$\text{pH}_0 = 14 - \frac{1}{2}(4,8 - \lg 0,1)$	11,1	Chưa c.đ
0,5	$\text{pH}_{0,5} = 14 - (\text{pK}_b - \lg C_a / C_m)$	9,2	
1,0	$\text{pH}_{\text{td}} = \frac{1}{2}[14 - 4,8 - \lg(0,1)/2]$	5,25	Đtd
1,5	$\text{pH}_2 = -\lg[(15 \cdot 0,1 - 10 \cdot 0,1)/(10 + 15)]$	1,6	

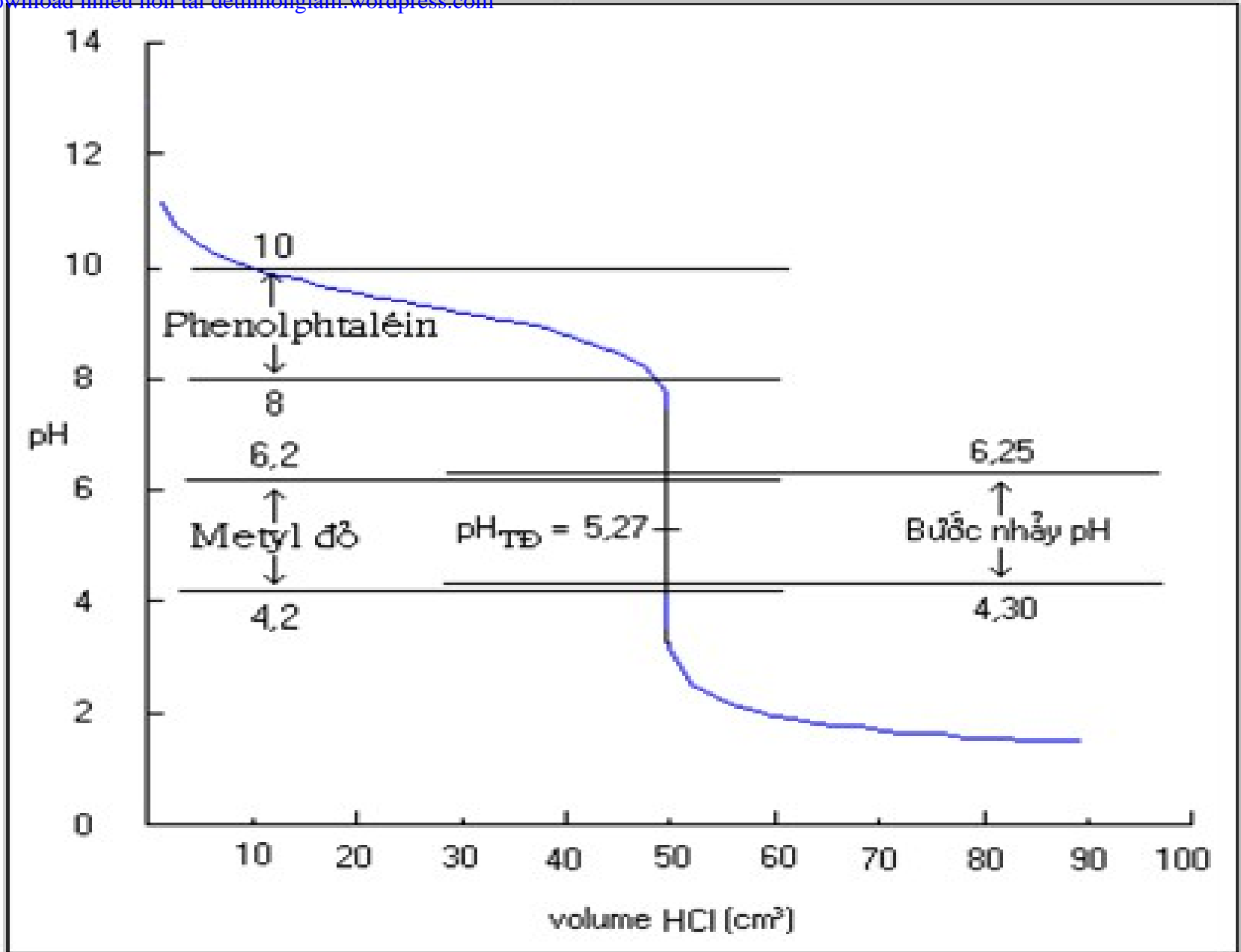
# Nhận xét

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



Titration of weak base (50 cm<sup>3</sup>) NH<sub>4</sub>OH 0,1N with strong acid HCl 0,1N

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



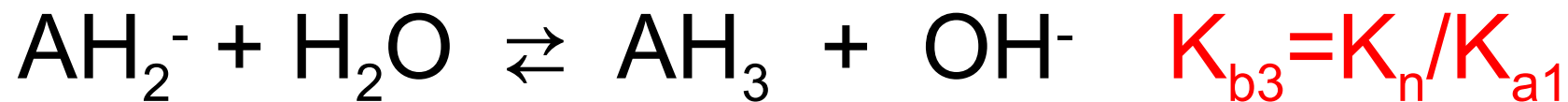
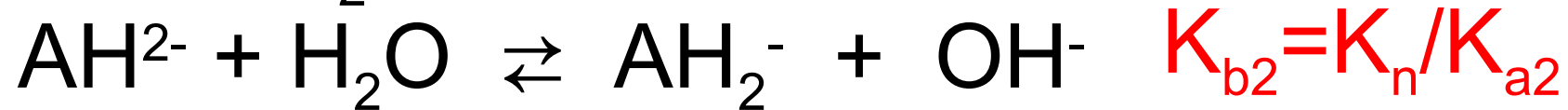
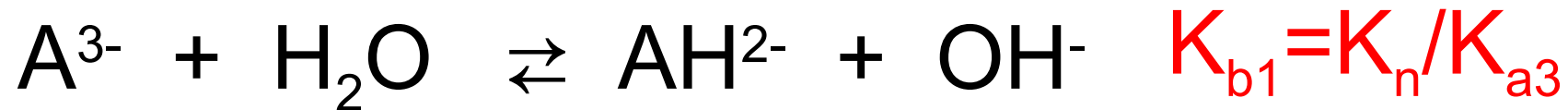
## b. Chuẩn độ dd baz yếu đa chức:

[Download nhiều hơn tại dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

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

Khi hòa tan  $A^{3-}$  vào nước:



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

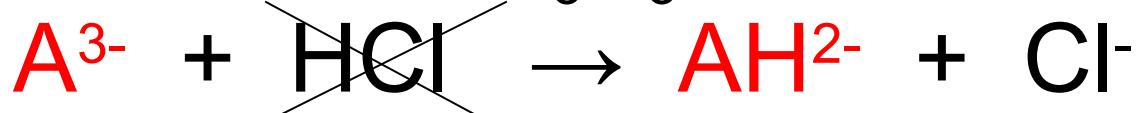
\*  $CV = 0 \Rightarrow F = 0$  (chưa chuẩn độ)

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



Dd ( $A^{3-}$ )  $\Rightarrow pH_0 = \frac{1}{2}(pK_n + pK_{a3} + \lg C_0)$

\*  $0 < CV < C_0 V_0 \Rightarrow 0 < F < 1$



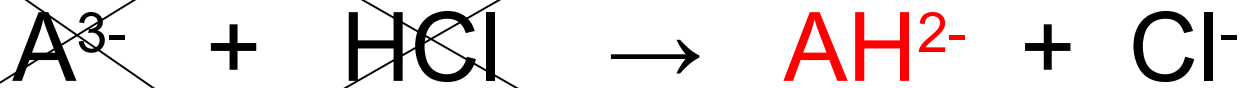
Dd  $\left\{ \begin{array}{l} AH^{2-}: C_a = \frac{CV}{V_0 + V} \\ A^{3-}: C_m = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dd độ 1

$$pH_1 = pK_{a3} - \lg \frac{CV}{C_0 V_0 - CV} = pK_{a3} - \lg \frac{F}{1 - F}$$



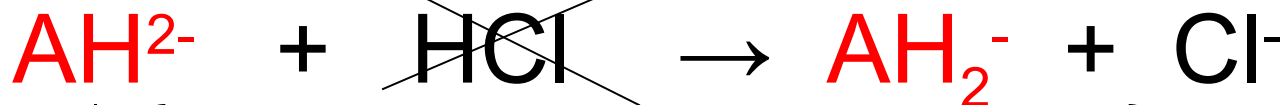
\*  $CV = C_0V_0 \Rightarrow F = 1$  (đtđ 1)

[Download nhiều hơn tại \[tailetinnglam.wordpress.com\]\(http://tailetinnglam.wordpress.com\)](http://Download.nhieu.hon.tailetinnglam.wordpress.com)



Dd ( $AH^{2-}$ )  $\Rightarrow pH_{\text{đđ1}} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$

\*  $C_0V_0 < CV < 2C_0V_0 \Rightarrow 1 < F < 2$

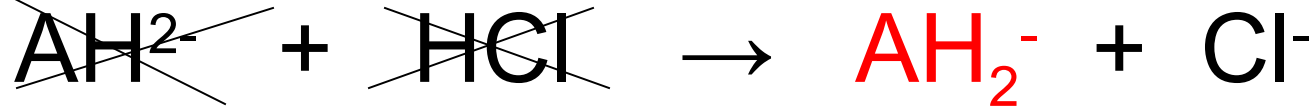


Dd  $\left\{ \begin{array}{l} AH_2^-: C_a = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \\ AH^{2-}: C_m = \frac{2C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dd độn

$pH_2 = pK_{a2} - \lg \frac{CV - C_0V_0}{2C_0V_0 - CV} = pK_{a2} - \lg \frac{F - 1}{2 - F}$

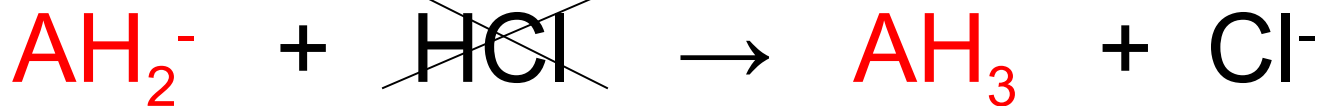
\*  $CV = 2C_0V_0 \Rightarrow F = 2$  ( đtđ 2)

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



Dđ ( $AH_2^-$ )  $\Rightarrow pH_{\text{đđ2}} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

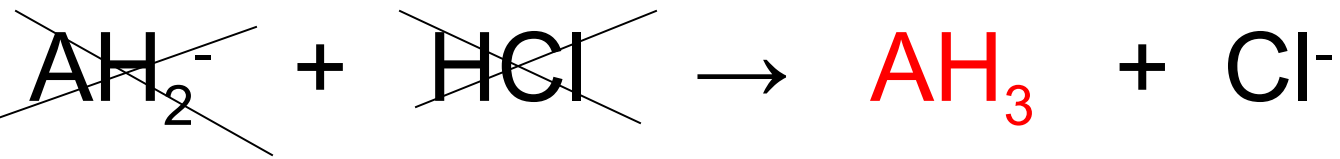
\*  $2C_0V_0 < CV < 3C_0V_0 \Rightarrow 2 < F < 3$



Dđ  $\left\{ \begin{array}{l} AH_3: C_a = \frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V} \\ AH_2^-: C_m = \frac{3C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \end{array} \right\}$  Dđ độn

$$pH_3 = pK_{a1} - \lg \frac{CV - 2C_0V_0}{3C_0V_0 - CV} = pK_{a1} - \lg \frac{F - 2}{3 - F}$$

\*  $C_0 V_0 = 3 C_0 V_0 \Rightarrow F = 3$  (điểm 3)



Dd ( $AH_3$ )

$$pH_{\text{đ3}} = \frac{1}{2} \left( pK_{a1} - \lg \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \right)$$



$$CV = C_0 V_0$$

$$CV = 2C_0 V_0$$

$$CV = 3C_0 V_0$$

$$A^3 - (C_0 V_0)$$

# Đường cong chuẩn độ

[Download mieu.vn tai dekhonglam.wordpress.com](http://download.mieu.vn tai dekhonglam.wordpress.com)

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

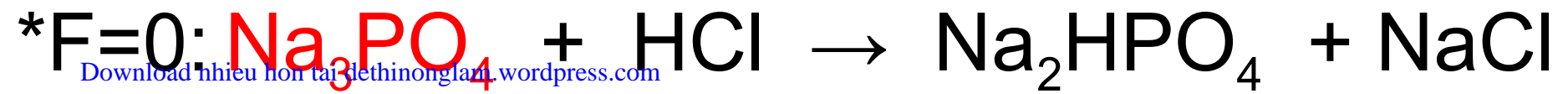
0,1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_{a1}=10^{-21,1}$ ;  $K_{a2}=10^{-7,2}$ ;  $K_{a3}=10^{-12,3}$ )

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

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

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

$\Rightarrow$  Có thể chuẩn độ riêng từng chức



Download nhiều hơn tại [lethinhonglam.wordpress.com](http://lethinhonglam.wordpress.com)

$$\Rightarrow \text{pH}_0 = \frac{1}{2}(14 + 12,3 + \lg 0,1) = 12,34$$

$$* F = 0,5 \quad \text{pH}_{0,5} = \text{pK}_{a3} - \lg \frac{F}{1-F}$$

$$\text{pH}_{0,5} = \text{pK}_{a3} - \lg \frac{0,5}{1-0,5} = \text{pK}_{a3} = 12,3$$

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

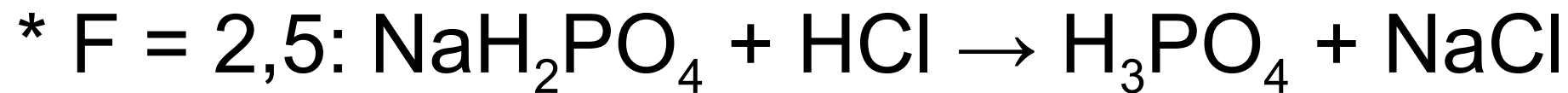


$$\text{pH}_{1,5} = \text{pK}_{a2} - \lg \frac{F-1}{2-F}$$

$$= \text{pK}_{a2} - \lg \frac{1,5-1}{2-1,5} = \text{pK}_{a2} = 7,2$$

\*  $F = 2 \Rightarrow \text{pH}_{\text{td}2} = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = 4,65$

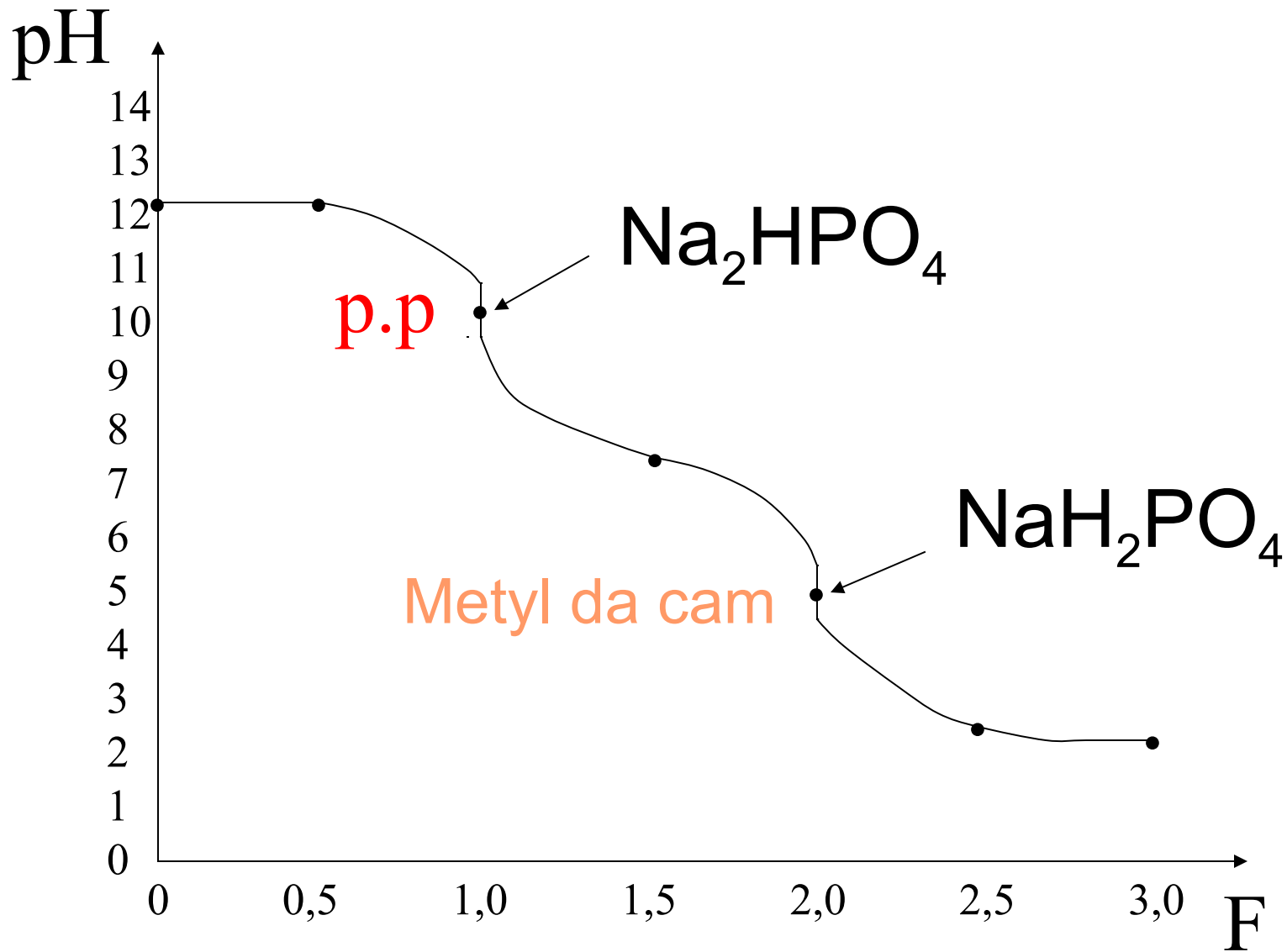
[Download nhieu hon tai dethmonglani.wordpress.com](http://Download.nhieu.hon.tai.dethmonglani.wordpress.com)



$$\text{pH}_{2,5} = \text{pK}_{a1} - \lg \frac{F - 2}{3 - F}$$

$$= \text{pK}_{a1} - \lg \frac{2,5 - 2}{3 - 2,5} = \text{pK}_{a1} = 2,1$$

\*  $F = 3 \Rightarrow \text{pH}_{\text{td}3} = \frac{1}{2}[2,1 - \lg(0,1/4)] = 1,85$





Td: chuẩn độ 10ml dd  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1M bằng dd

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

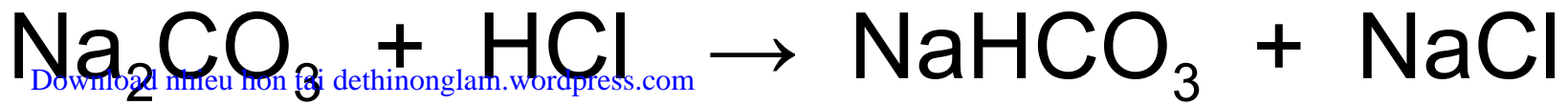
HCl 0,1M.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_{a1} = 10^{-6,35}$ ;  $K_{a2} = 10^{-10,33}$ )

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

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

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

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

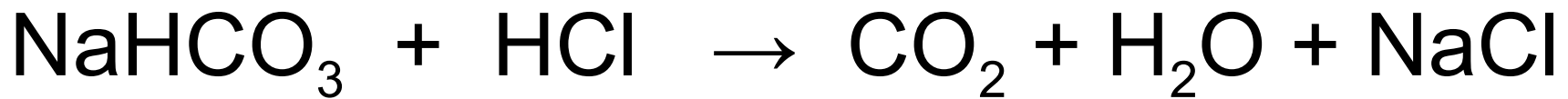


\*  $F = 0 \Rightarrow \text{pH}_0 = \frac{1}{2}(14 + 10,33 + \lg 0,1) = 11,65$

\*  $F = 0,5 \Rightarrow \text{pH}_{0,5} = \text{pK}_{a2} = 10,33$

\*  $F = 1 \Rightarrow \text{pH}_{\text{đ1}} = \frac{1}{2}(6,35 + 10,33) = 8,34$

\*  $F = 1,5$



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

\*  $F = 2 \Rightarrow \text{pH}_{\text{đ2}} = \text{đđ bão hòa } \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 4$

p.p ← đtd1

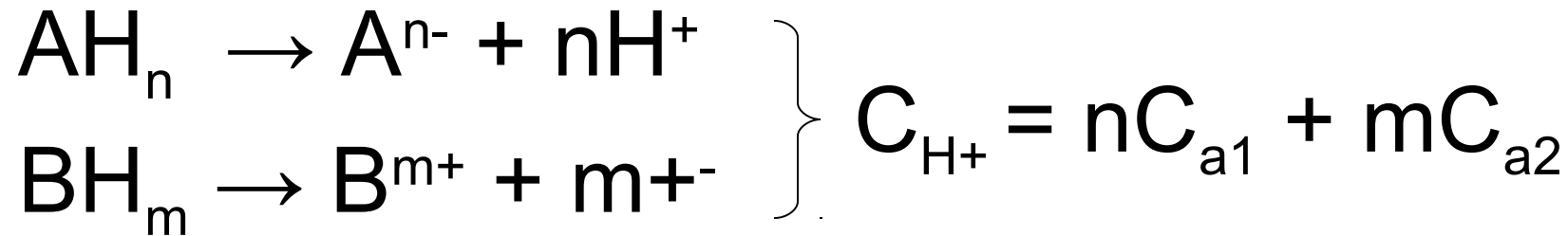
Metyl da cam ← đtd2

# V. Chuẩn độ dd hỗn hợp

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

## 1. Dd hỗn hợp nhiều acid

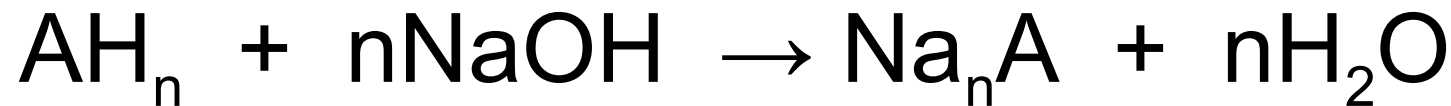
### a. dd hỗn hợp acid mạnh



Tại đtđ các acid đều chuẩn độ hết

### b. dd ( acid mạnh + acid yếu)

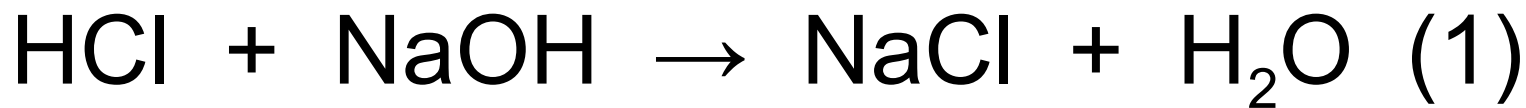
Acid mạnh chuẩn độ trước:



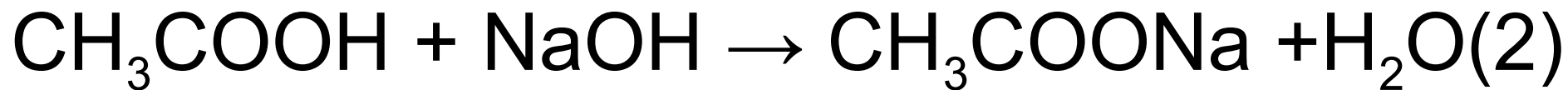
Khi hết acid mạnh, acid yếu mới chuẩn độ

Td: Chuẩn độ dd hỗn hợp HCl( $C_{01}$ ) và  $CH_3COOH(C_{02})$  bằng dd NaOH(C)

[Download nhiều hơn tại dethinonglaji.wordpress.com](http://dethinonglaji.wordpress.com)



$$C_{01}V_0 = CV_1$$



$$C_{02}V_0 = CV_2$$

\* Khi vừa hết HCl: (1)  $\Rightarrow C_{01}V_0 = CV_1$

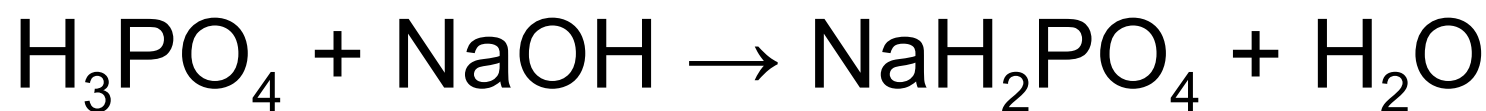
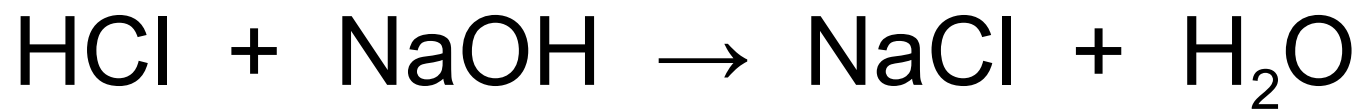
Tại đtđ: (2)  $\Rightarrow C_{02}V_0 = CV_2$

$$\Rightarrow C(V_1 + V_2) = CV = (C_{01} + C_{02})V_0$$

Chuẩn độ dd  $\{HCl(C_{o1}) + H_3PO_4(C_{o2})\}$  bằng

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

dd NaOH(C)

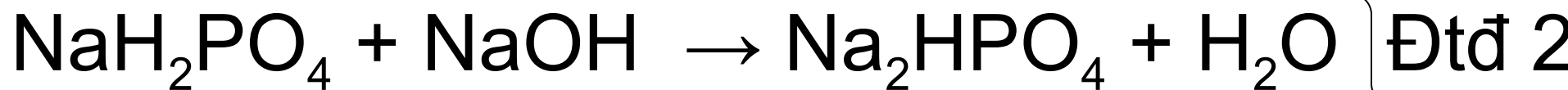


Đtđ 1

(metyl

đ

cam)



Đtđ 2

(p.p)

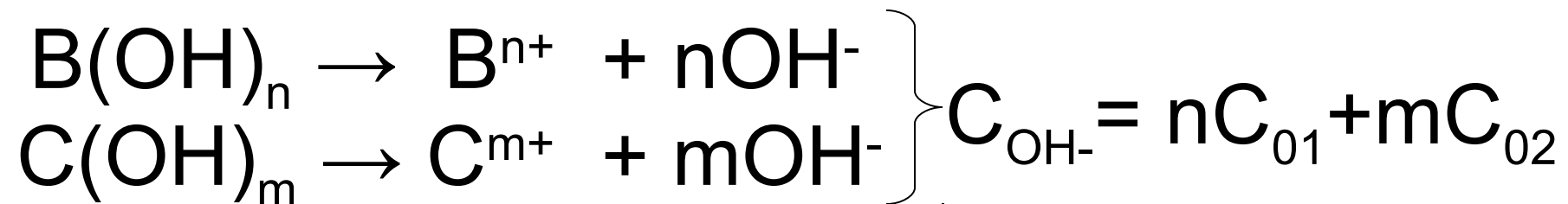
\* Metylđacam:  $CV_{\text{tđ1}} = C(V_1 + V_2) = (C_{o1} + C_{o2})V_o$

\* p.p:  $CV_{\text{tđ2}} = C(V_1 + V_2 + V_3) = (C_{o1} + 2C_{o2})V_o$

## 2) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz :

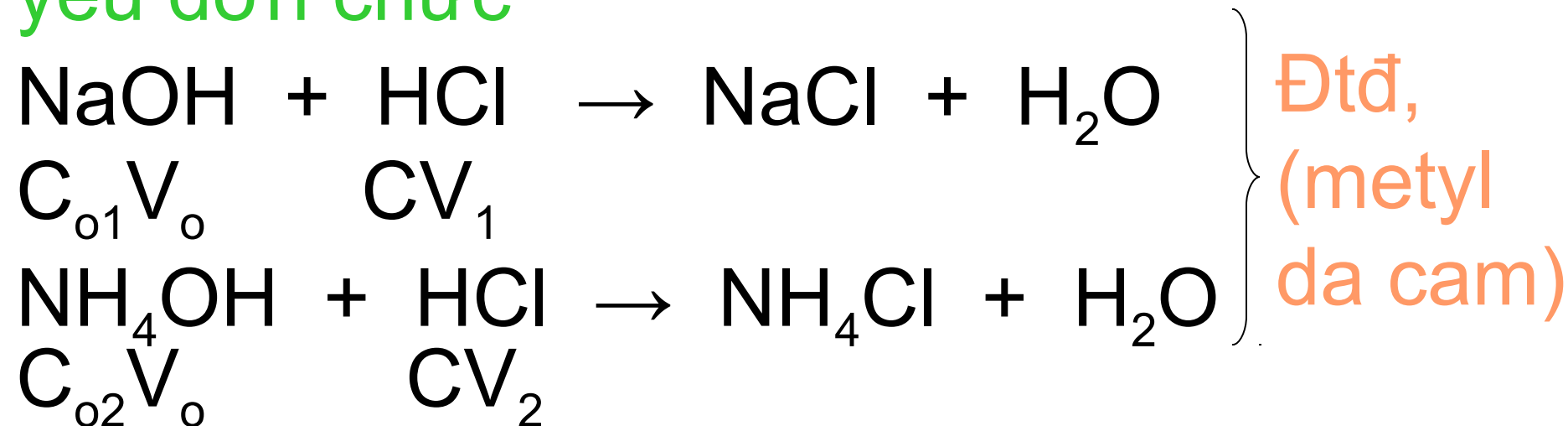
Download miễn phí tại [dethi.vnglam.wordpress.com](http://dethi.vnglam.wordpress.com)

### a) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz mạnh:



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

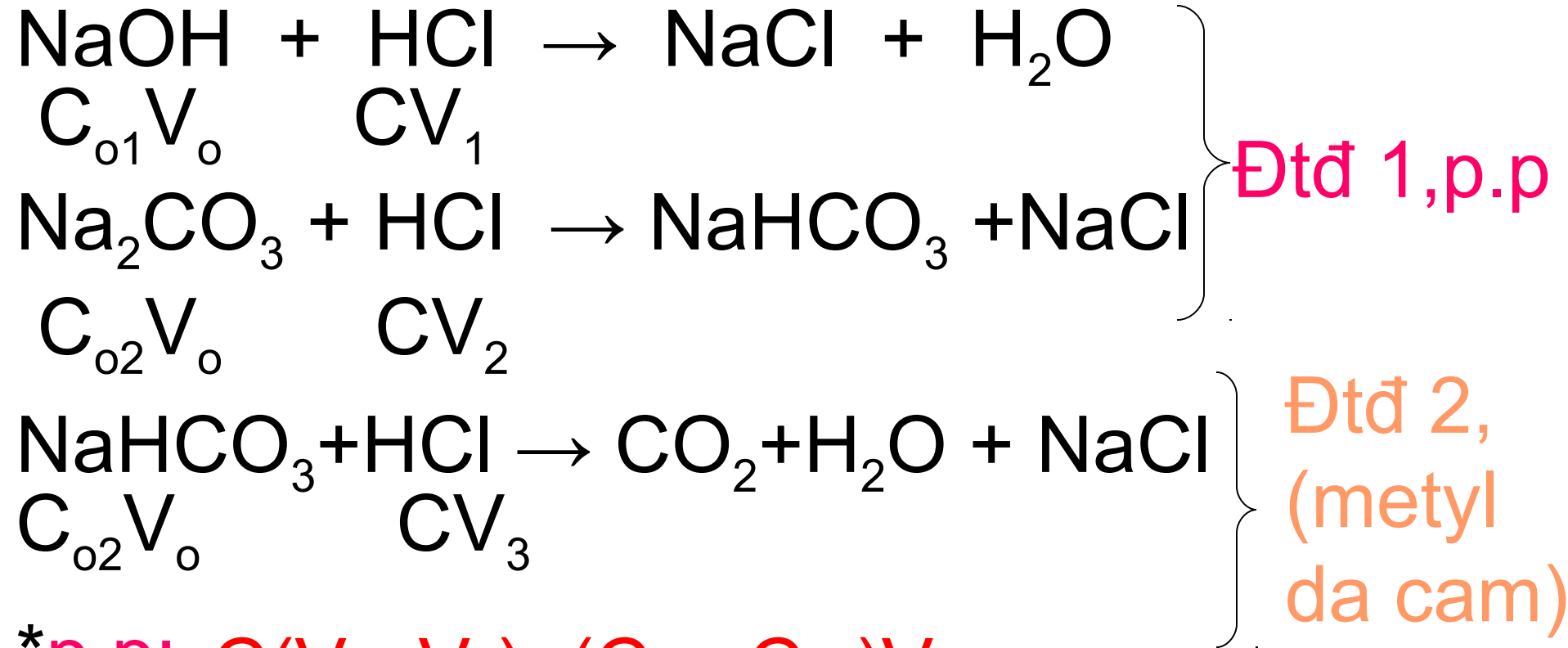
### b) Chuẩn độ dd hỗn hợp baz mạnh và baz yếu đơn chức



$$CV = C(V_1 + V_2) = (C_{01} + C_{02})V_0$$

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

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)



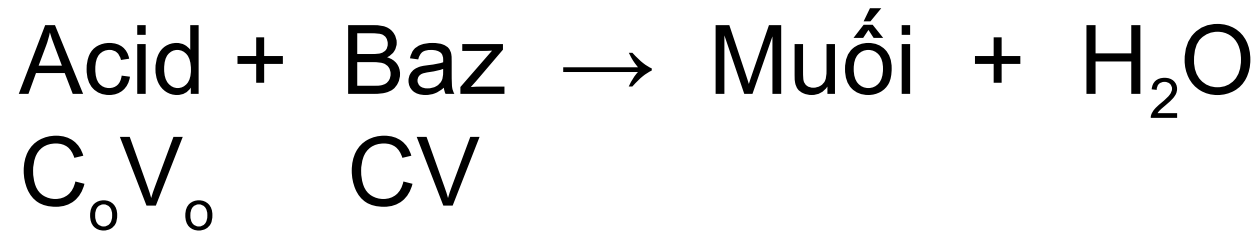
\* p.p:  $C(V_1 + V_2) = (C_{o1} + C_{o2})V_o$

\* metyl da cam  $C(V_1 + V_2 + V_3) = (C_{o1} + 2C_{o2})V_o$



# VI. Sai số chỉ thị:

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)



Đtđ:  $CV = C_0 V_0$ : xác định đtđ dùng ch.ch.thị

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

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

$\Rightarrow$  dùng chuẩn độ trước đtđ

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

$\Rightarrow$  Dùng chuẩn độ sau đtđ

# Công thức tính sai số chỉ thị:

Download tài liệu non tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

CV: lượng đã ch.độ

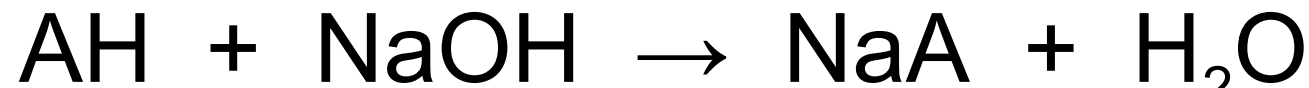
$C_0 V_0$ : lượng ban đầu

\*  $CV < C_0 V_0 \Rightarrow F < 1 \Rightarrow S\% < 0$ : SS(-)

\*  $CV > C_0 V_0 \Rightarrow F > 1 \Rightarrow S\% > 0$ : SS(+)

# 1. Chuẩn acid mạnh bằng baz mạnh:

Download nhiều hơn tại [deunhonglam.wordpress.com](http://deunhonglam.wordpress.com)



a.  $pT < pH_{td}$

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

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

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

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

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

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

b.  $pT > pH_0 \Rightarrow F > 1 \Rightarrow S\% > 0; SS(+)$

Download nhiều hơn tại [dethiunglam.wordpress.com](http://dethiunglam.wordpress.com)

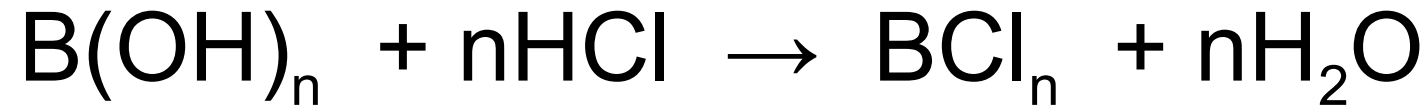
Dd (NaOH) thừa  $S\% = \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} \cdot 10^2$

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

$$S\%_{OH} = + \frac{10^{pT-14}(V_0 + V)}{C_0V_0} 10^2 = + \frac{10^{pT-14}(C_0 + C)}{C_0C} 10^2$$

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

Download miễn phí tại [detinhonglam.wordpress.com](http://detinhonglam.wordpress.com)



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

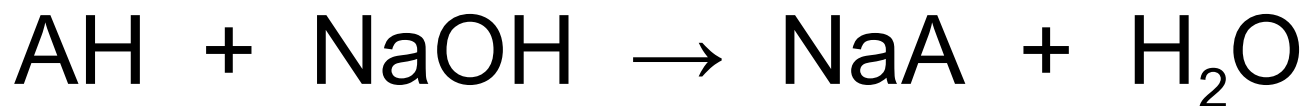
$$S\%_{OH} = - \frac{10^{pT-14} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

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

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

### 3. Chuẩn độ dd acid yếu đơn chức

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

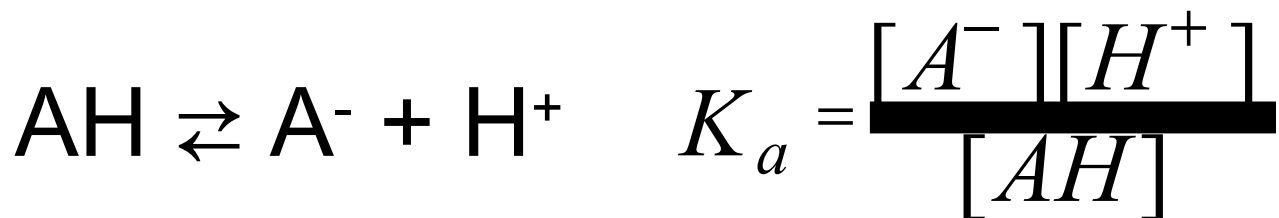


$$C_0 V_0 \quad CV$$

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

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

$$C_0 V_0 = [AH](V_0 + V) + [A^-](V_0 + V) = \{([AH] + [A^-])(V_0 + V)\}$$



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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

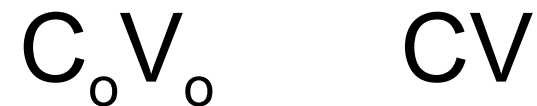
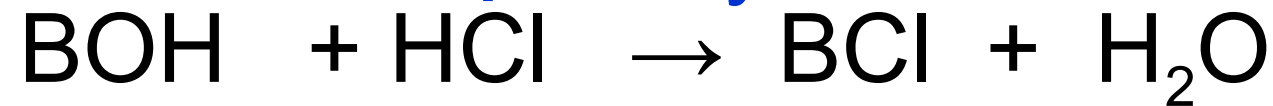
$$S\%_{AH} = - \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} 10^2 = - \frac{10^{-pT}}{K_a + [H^+]} 10^2$$

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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

#### 4. Chuẩn độ baz yếu đơn chức



a.  $pT > pH_{td} \Rightarrow F < 1$ ; dừng chuẩn độ trước đtđ

$\Rightarrow$  Dd thừa baz yếu

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



Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

b.  $pT < pH_{td} \Rightarrow F > 1$ ; dùng chuẩn độ sau đđ

$\Rightarrow$  Dd thừa HCl

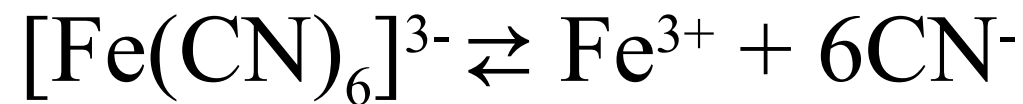
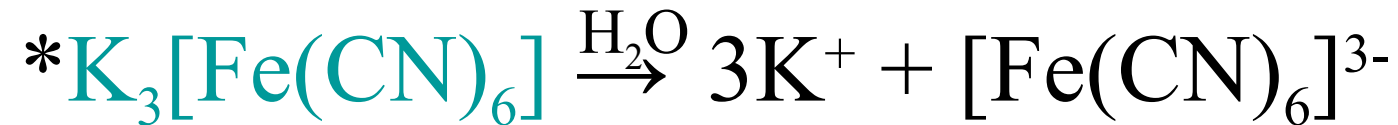
$$S\%_{H^+} = + \frac{10^{-pT} (C_0 + C)}{C_0 C} 10^2$$

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

## B. CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT

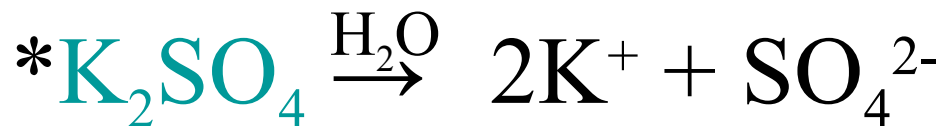
# I. Phức chất

[Download nhiều hơn tại dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)



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

$\Rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$  : ion phức;  $K_3[Fe(CN)_6]$ : phức chất



~~$SO_4^{2-} \rightleftharpoons S^{6+} + 4O^{2-}?$~~  :  $SO_4^{2-}$  không phân ly

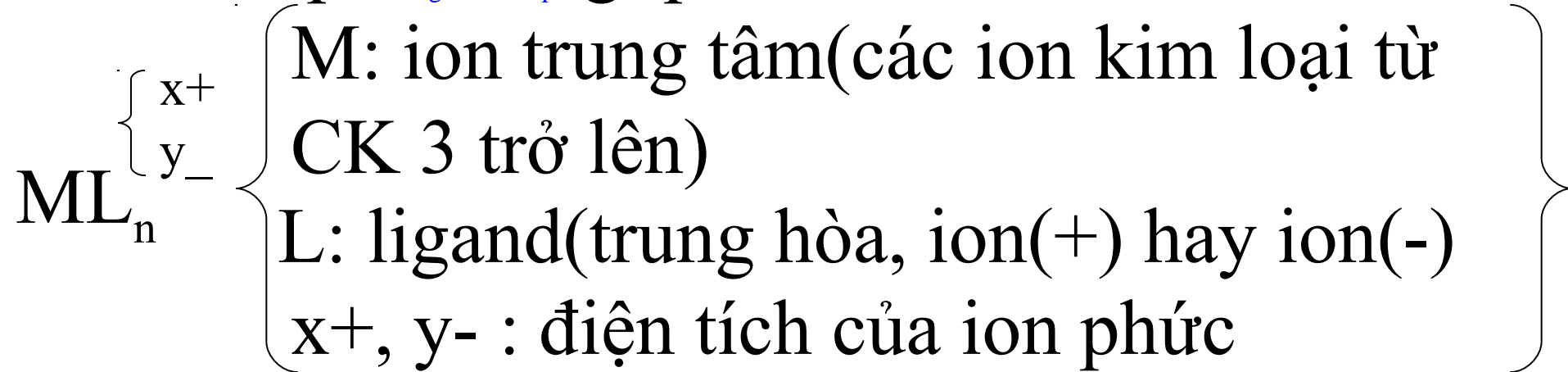
Lk giữa S và 4O là liên kết cộng hóa trị

$SO_4^{2-}$ : không phải là ion phức

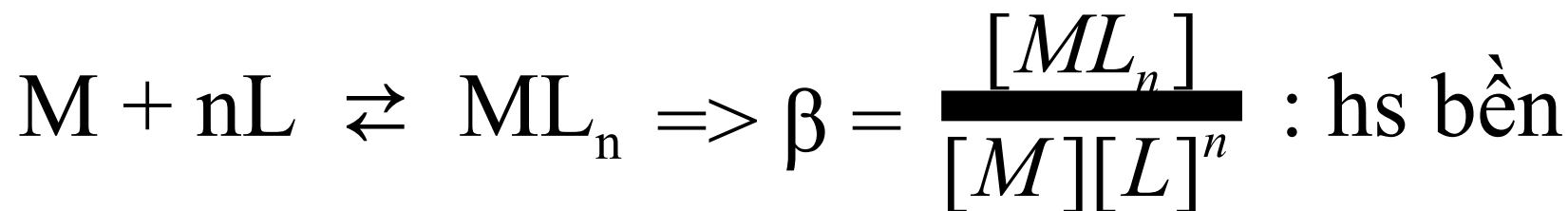
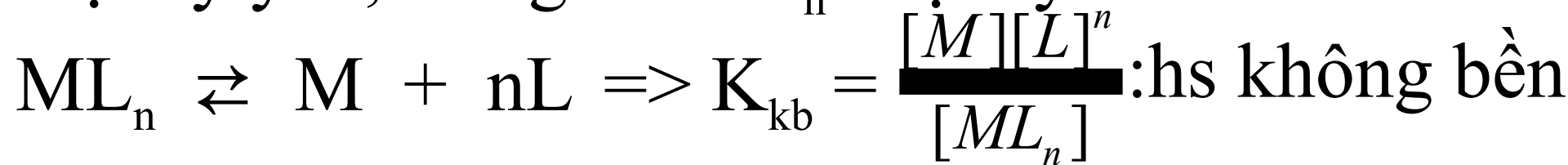
$K_2SO_4$  : không phải là phức chất

# Xem ion phức tổng quát:

Download nhiều hơn tại [deftinhonglam.wordpress.com](http://deftinhonglam.wordpress.com)



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



$$\Rightarrow \beta \cdot K_{kb} = 1$$

# DANH PHÁP

## Cách gọi tên phức chất

+ Gọi tên các ligand trước theo thứ tự

\*ligand gốc acid  $\rightarrow$  ligand phân tử...

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

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

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

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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

Một số ion khác gọi theo tên riêng.

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

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

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

1 : mono    2: di    3: tri    4 : tetra    5: penta

6: hexa    7: hepta    8: octa    9 : nona    10: deca

Ví dụ :

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

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

## II. Nguyên tắc chung và phân loại

[Download nhiều hơn tại deThiMongLam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

### 1. Nguyên tắc chung

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



### 2. Phân loại

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



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

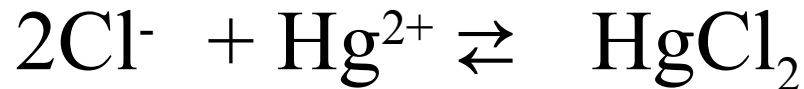




## b. Phương pháp thủy ngân

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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



Để nhận biết điểm tương đương dùng chỉ thị:

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

## c. Phương pháp Complexon

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

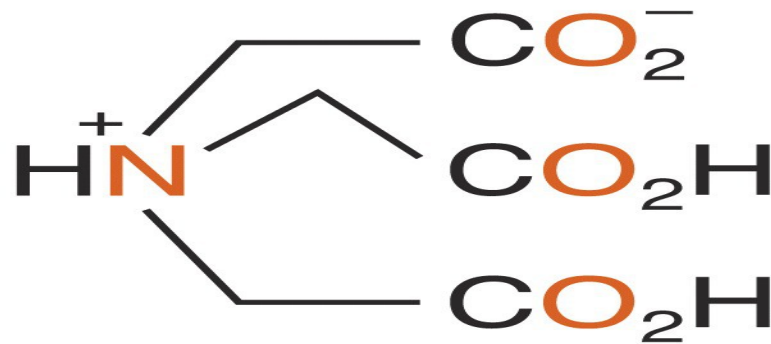
# III. Phương pháp chuẩn độ complexon

[Download nhiều hơn tại delamonglam.wordpress.com](http://delamonglam.wordpress.com)

## 1. Giới thiệu chung về các complexon

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

Acid Nitrylotriacetic (NTA) hay còn gọi là Chelaton I

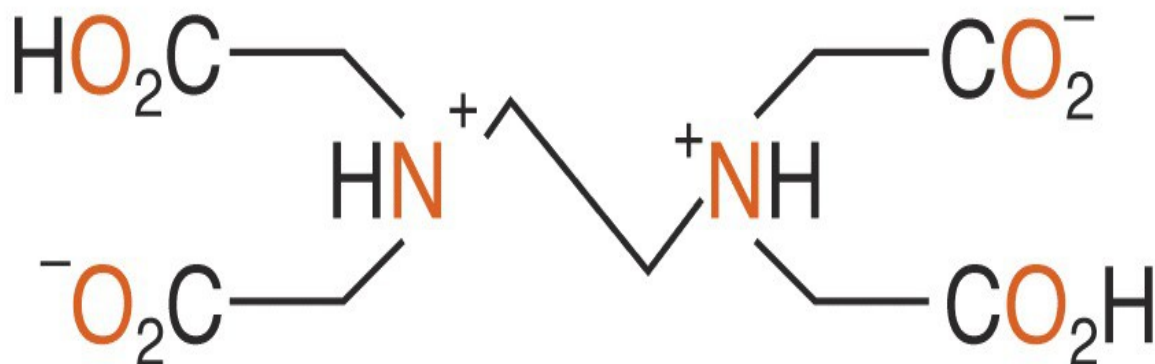


**NTA**

**Nitrylotriacetic acid**

# + Complexon II: (chelaton II) EDTA

- ethylenediaminetetraacetic acid  $H_4Y$

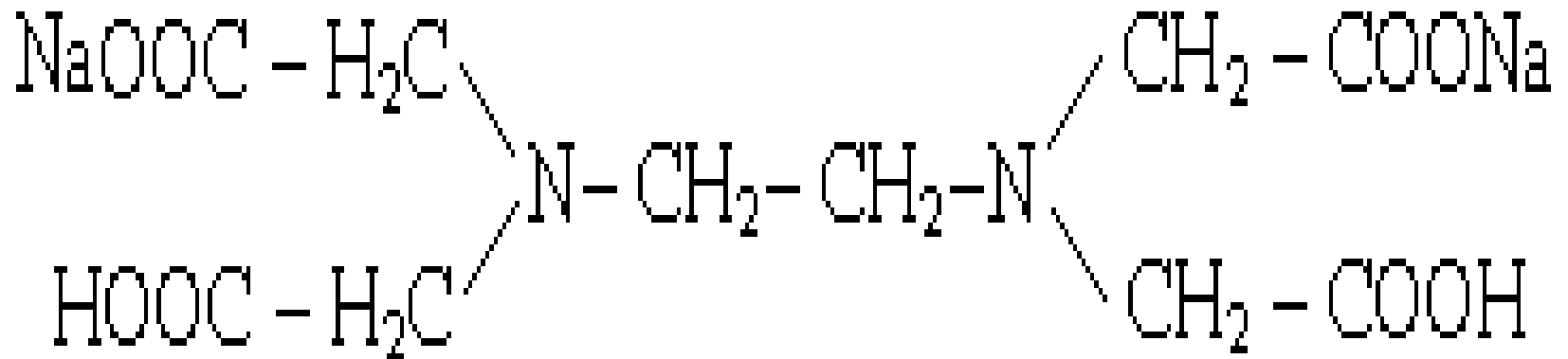


EDTA

Ethylenediaminetetraacetic acid

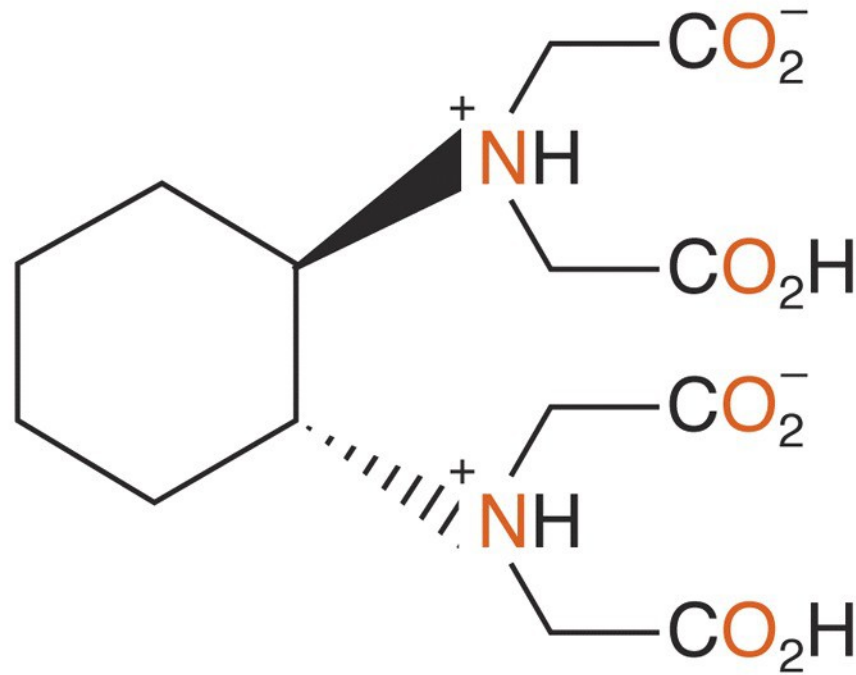
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)

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



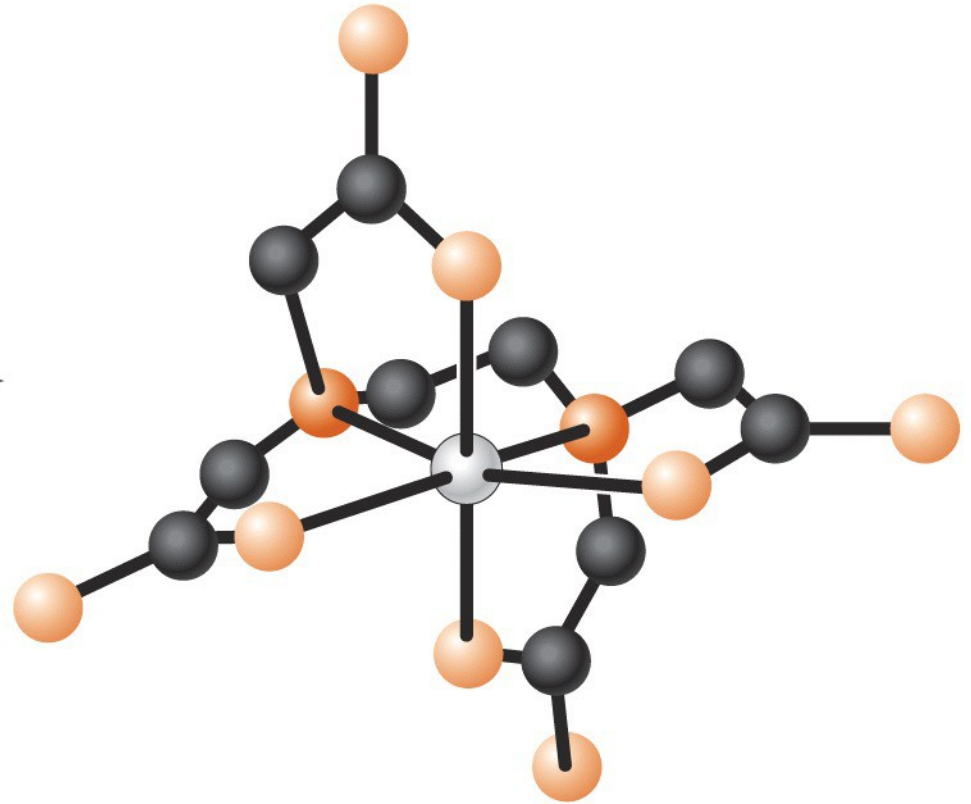
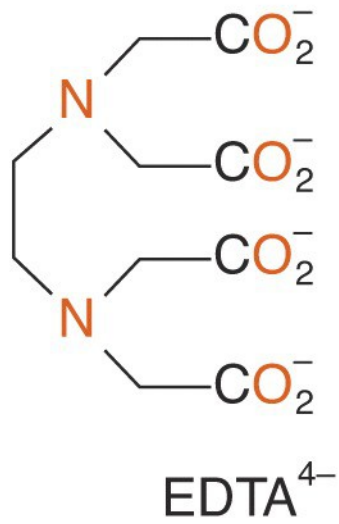
# + Complexon IV

Download nhiều hơn tại [dethienglam.wordpress.com](http://dethienglam.wordpress.com)



DCTA

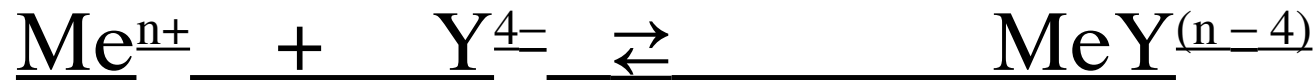
*trans*-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



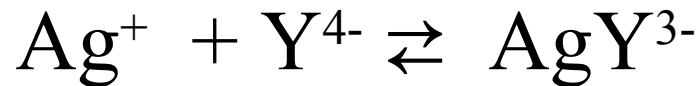
## 2. Sự tạo phức của Coplexon III với các ion kim loại

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

Trong dung dịch nước complexon III điện ly

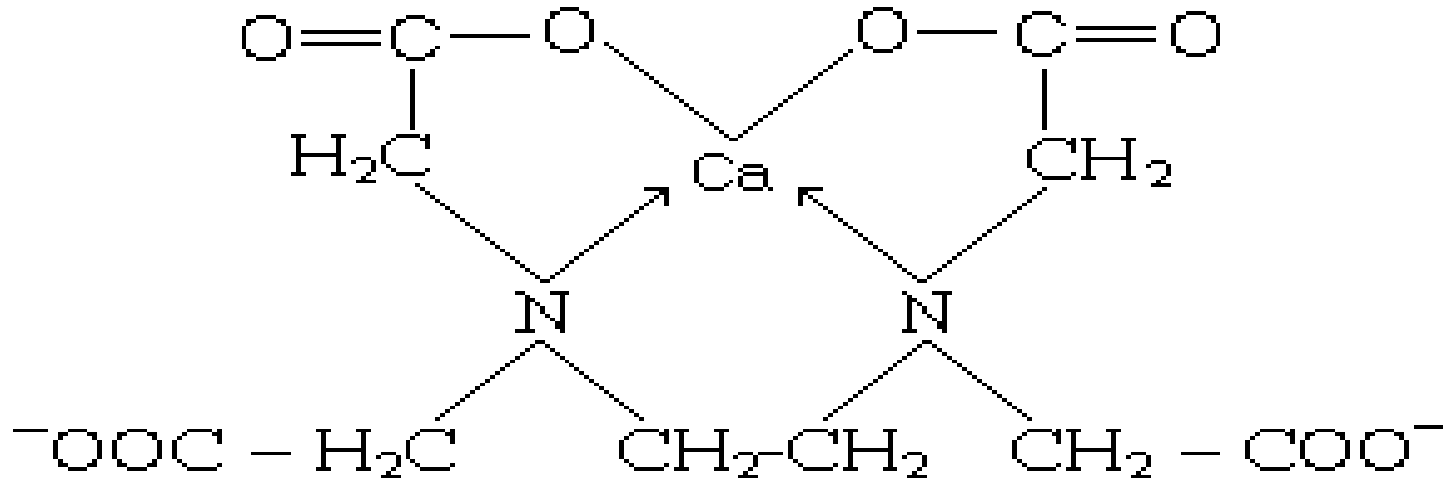


Ví dụ



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

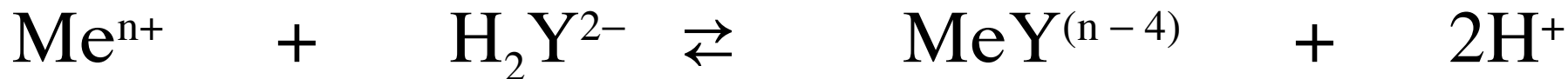
Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



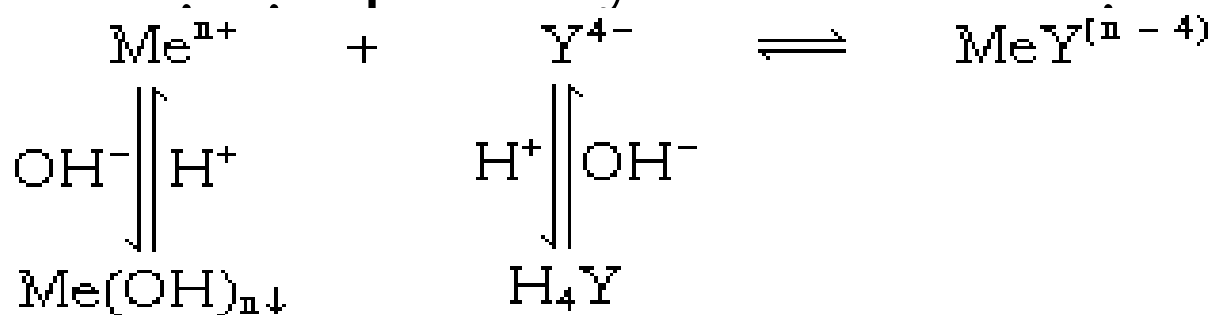


# \* Ảnh hưởng của pH đến độ bền của các complexonate

Download nhiều hơn tại [chimonglam.wordpress.com](http://chimonglam.wordpress.com)



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



Ở pH càng cao thì sự tạo phức hydroxo kim loại càng mạnh  $\Rightarrow$  sự tạo phức complexonate càng kém.

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

Hai yếu tố ảnh hưởng trái ngược  $\Rightarrow$  mỗi complexonate chỉ bền trong một khoảng pH nhất định.

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

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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

+ Các complexonate kim loại nhóm IIA lại bền trong môi trường kiềm hơn. Các phức này bền trong khoảng  $\text{pH} = 8 \div 10$ .

**Ví dụ :** Để ch.đ  $Pb^{2+}$  bằng ph.ph complexon, cần tiến hành ch.đ trong môi trường kiềm có  $pH = 9 \div 10$ .

Trong m.t này  $Pb^{2+} \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow$ , do đó cần cho vào dd chất tạo phức phụ với  $Pb^{2+}$  như muối tartrat ( $KHC_4H_4O_6$ ) hay Trietanolamin

**\* để ngăn ngừa ảnh hưởng của các ion cản trở**  
( $N(CH_2CH_2OH)_3$ )  
+ Chọn pH thích hợp sao cho EDTA chỉ tạo phức bền với ion kim loại cần chuẩn độ.

**Ví dụ :** Để ch.đ riêng ion  $Ca^{2+}$  khi có mặt  $Mg^{2+}$ ,

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

$Mg^{2+}$  sẽ kết tủa dưới dạng  $Mg(OH)_2$

$Ca^{2+}$  tồn tại ở dạng  $CaY^{2-}$ .

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

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

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

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

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

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

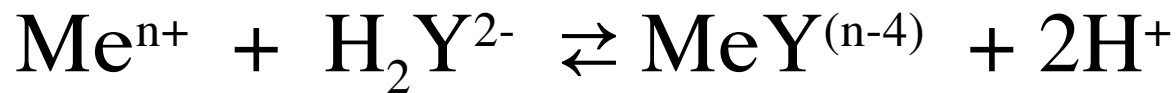
Chất chỉ thị màu kim loại cũng là những đa axit hay đa baz hữu cơ yếu thuộc loại thuốc nhuộm nên tùy theo pH của môi trường mà có thể tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau có màu khác nhau.

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

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



Khi nhỏ từ từ dung dịch chuẩn Trilon B vào:



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



**Làm thế nào để nhận biết được đtđ?**

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

# Để nhận ra điểm tương đương một cách rõ ràng

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

-Phản ứng (1) phải xảy ra hoàn toàn :

phức của chỉ thị và kim loại phải kém bền hơn nhiều so với phức complexonat kim loại.

–Chỉ thị phải có độ nhạy cao

Phức chỉ thị với kim loại cũng phải tương đối bền Thường chọn chỉ thị thỏa mãn yêu cầu :

$$10^4 < \beta_{\text{MeInd}}$$

$$10^4 \beta_{\text{MeInd}} < \beta_{\text{MeY}}$$

–Chọn pH sao cho

Phức MeY bền

Màu của phức MeInd phải khác hẳn màu của chỉ thị tự do HInd.

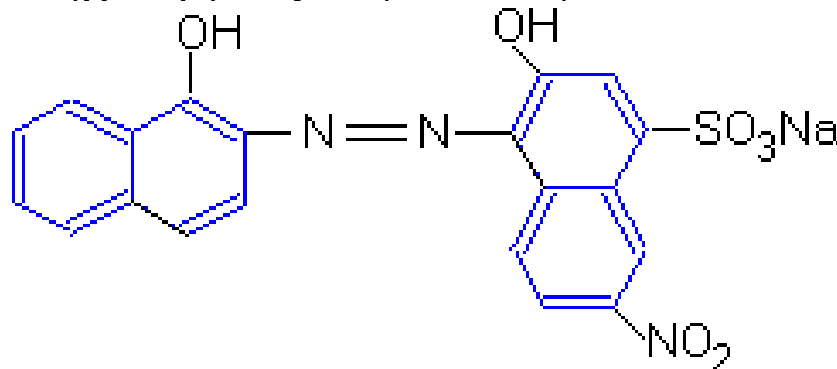
# MỘT SỐ CHẤT CHỈ THỊ THÔNG DỤNG

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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



Chỉ thị NET  
được dùng ở  
pH=7 ÷ 11

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





**Ví dụ :**

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

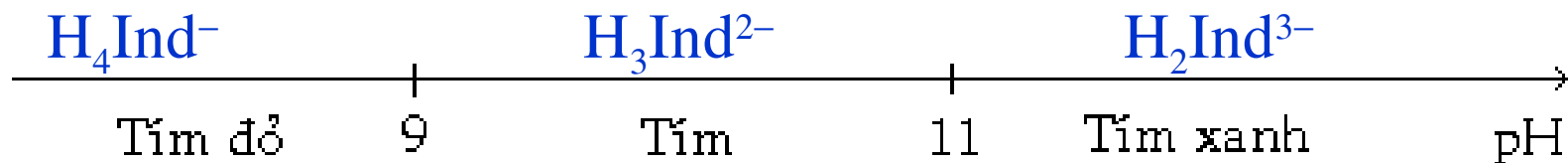
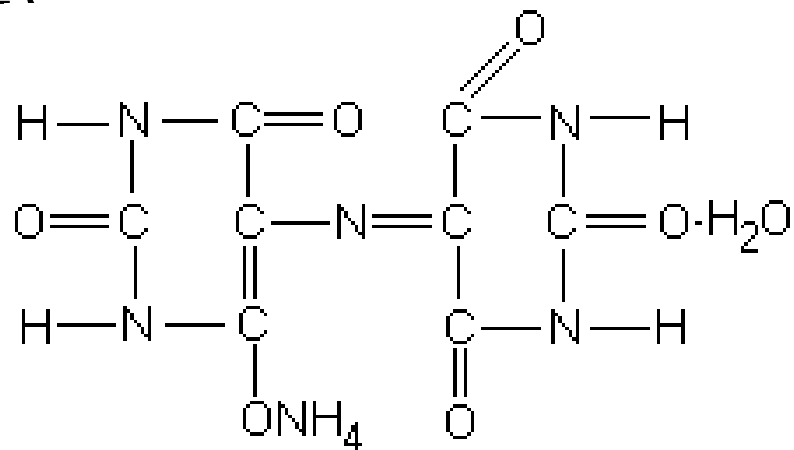
Điểm tương đương : dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh biếc.



+ **Murexid** :  $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$ ;  $M = 302,21$ .

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

Murexid là axit 4 nấc ( $H_4Ind^{-}$ )



– Xác định  $Ca^{2+}$  ở  $pH \geq 12$ . Đtđ ứng với khi dung dịch chuyển từ màu đỏ ( $CaInd^{3-}$ ) sang màu tím xanh ( chỉ thị tự do  $H_2Ind^{3-}$ ).

– Xác định  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ở  $pH = 8 \div 9$ . Đtđ ứng với khi dung dịch chuyển từ màu vàng ( $MeInd^{3-}$ ) sang màu tím đỏ ( chỉ thị tự do  $H_4Ind^{-}$ ).

## 4. Đường cong chuẩn độ complexon

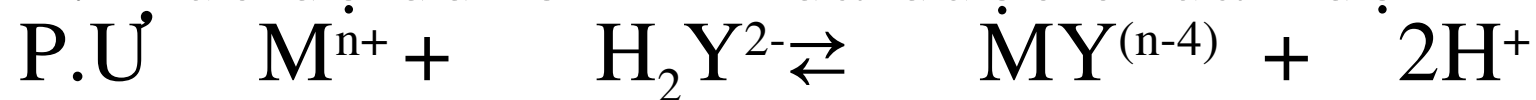
Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

Ch.đ  $V_0$  dd ion  $M^{n+}$   $C_0(M)$  bằng dd dịch Trilon B  $C(M)$

Gọi  $\beta_{MY}$  là hằng số bền của phức MY.

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

F: mức độ dd ion  $M^{n+}$  đã được chuẩn độ



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

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

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

$pM$  được quyết định bởi dd  $M^{n+}$  ban đầu.

$$pM = -\lg C_0$$

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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

pM được quyết định bởi dung dịch phức MY

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

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

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

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

+ Sau đtd ( $V_0 C_0 < VC, F > 1$ )

[Download nhiều hơn tại dethuonglam.wordpress.com](http://dethuonglam.wordpress.com)

pM được quyết định bởi Trilon B dư

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

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

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

## 5. Sai số chuẩn độ

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

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

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

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

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

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

a) Vẽ đường cong chuẩn độ

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

Phản ứng chuẩn độ:



Tại điểm tương đương  $V_Y$  chuẩn độ hết

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

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



[Download nhieu hon tai dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)



\_\_\_\_\_

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

\_\_\_\_\_



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

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

$$\mathbf{pM = 5,5}$$

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

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

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

# III. Các phương pháp tiến hành chuẩn độ complexon

Chuẩn độ trực tiếp

Chuẩn độ ngược

Chuẩn độ thay thế

+ Phản ứng chuẩn độ xảy ra nhanh.

+ Chất chỉ thị đổi màu rõ ràng.

Ví dụ:

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

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

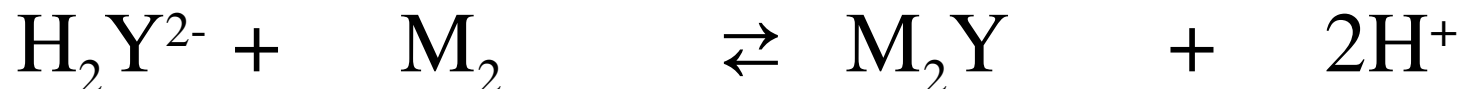
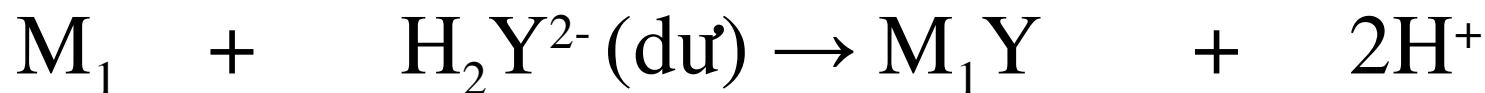
Chuẩn độ  $Fe^{3+}$  bằng Trilon B ở  $pH = 2 - 3$  với chỉ thị acid sunfosalisilic

## 2. Chuẩn độ Ngược: Sử dụng khi:

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

Ví dụ : Xác định  $M_1$



**Làm thế nào để nhận biết được điểm cuối?**

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

→ ...

Ví dụ: Xác định  $Pb^{2+}$  ở  $pH = 9 - 10$  bằng ch.đ ngược  
Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

$Pb^{2+} +$  Trilon B (dư)

pH :  $NH_4Cl + NH_3$  ; chỉ thị NET

Trilon B dư +  $Zn^{2+}$

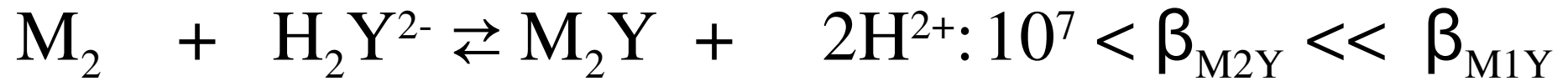
Điểm cuối:

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

xanh biết đỏ nhỏ

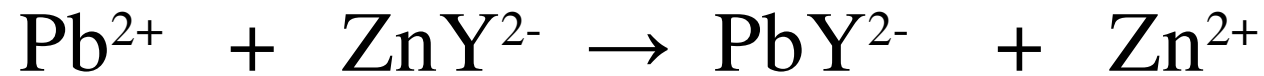
### 3. Chuẩn độ thay thế

Download nhiều hơn tại [dethinonglan.wordpress.com](http://dethinonglan.wordpress.com)



Điểm cuối : chuyển màu từ  $M_2Ind$  sang màu  $Hind$

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



Điểm cuối : chuyển từ màu đỏ nho ( $ZnInd^-$ ) sang xanh biếc ( $HInd^{2-}$ )

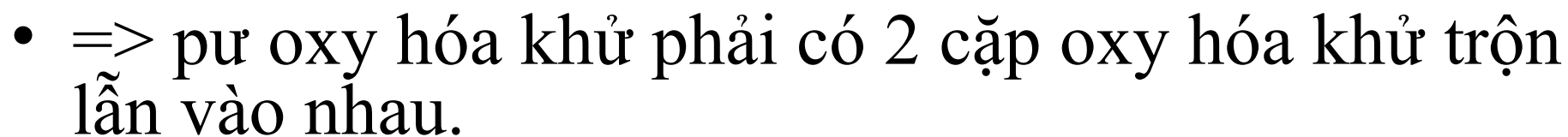
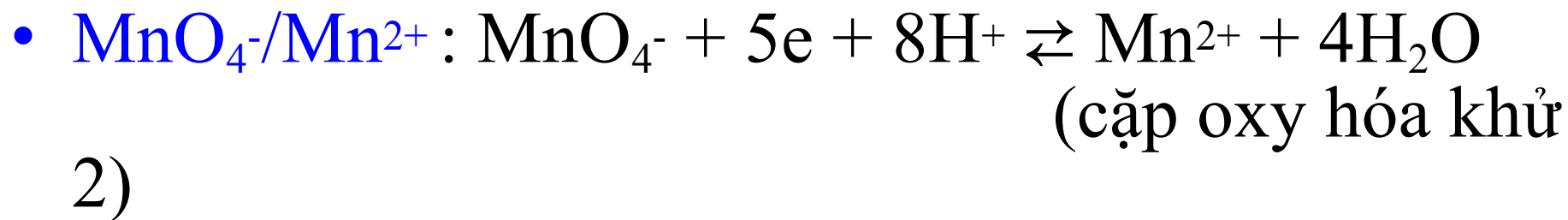
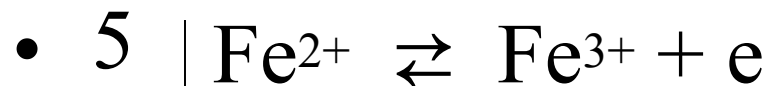
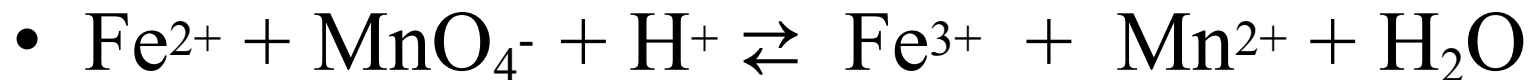


# C. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

# I. Phản ứng oxy hóa khử

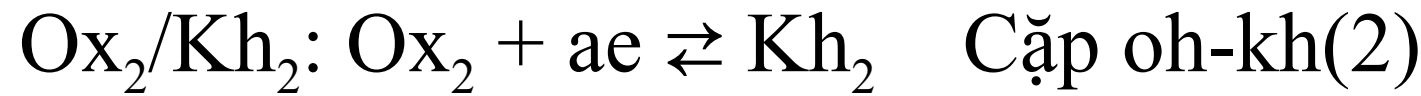
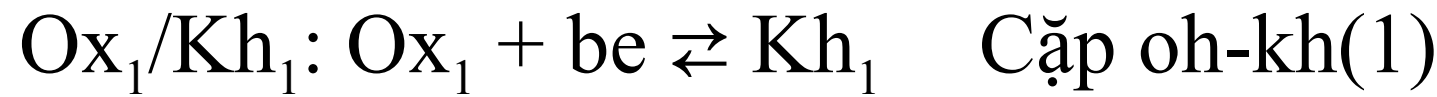
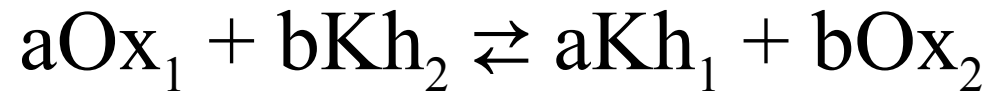
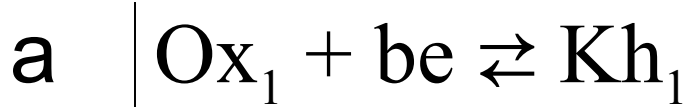
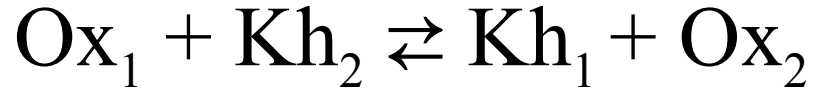
Download miễn phí tại [dehinhongtam.wordpress.com](http://dehinhongtam.wordpress.com)

## 1. Chất oxy hóa và chất khử:



# Xem phản ứng oxy hóa khử tổng quát

[Download file miễn phí tại dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)



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

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

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

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

xem cặp:  $Ox + ne \rightleftharpoons Kh$



$E^0$  : điện thế ở điều kiện chuẩn ( 1M ; 1 atm)

$E$  : điện thế ở điều kiện không chuẩn

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

**TABLE 18.1** Standard Reduction Potentials at 25°C

[Download abueu hon tai dethmonglam.wordpress.com](http://www.hon-tai-dethmonglam.wordpress.com)

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

# VÍ DỤ

**Viết biểu thức thế oxy hóa - khử của các cặp oxy hóa - khử sau ở 25°C**

a.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

b.  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

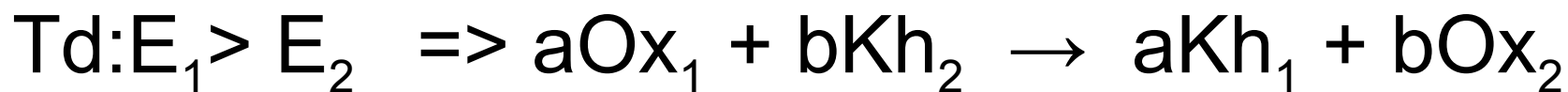
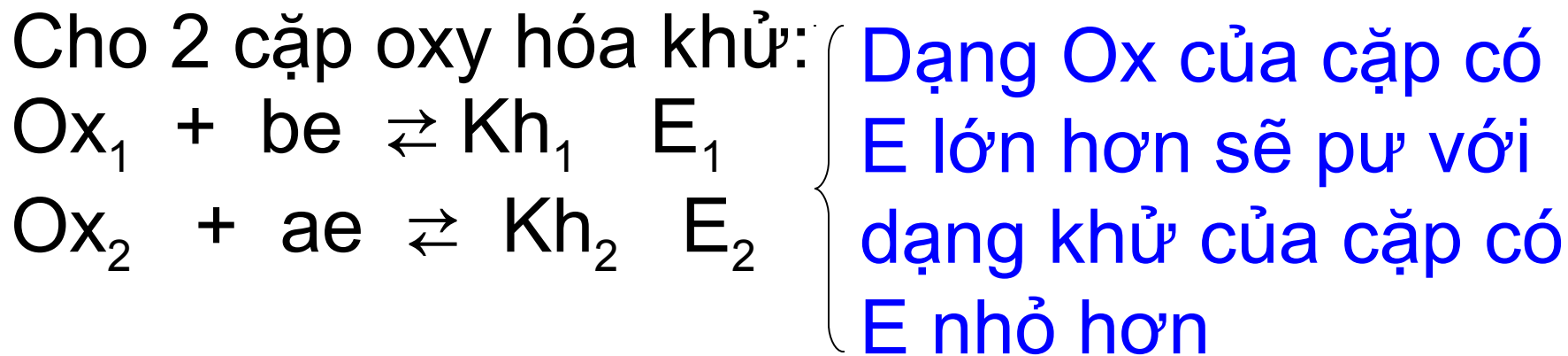


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

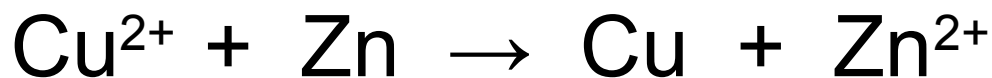


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

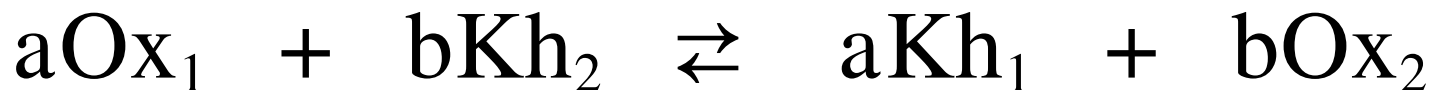
# Phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều nào?



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



## II. Nguyên tắc chung



Phản ứng phải thỏa mãn yêu cầu sau:

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



# 1. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

# Chỉ thị oxy hóa khử

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

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

# Khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị

Download nhiều hơn tại [dehmonglam.wordpress.com](http://dehmonglam.wordpress.com)



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

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

dịch có màu của dạng Ind<sub>Ox</sub> khi

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

dịch có màu của dạng Ind<sub>Kh</sub> khi

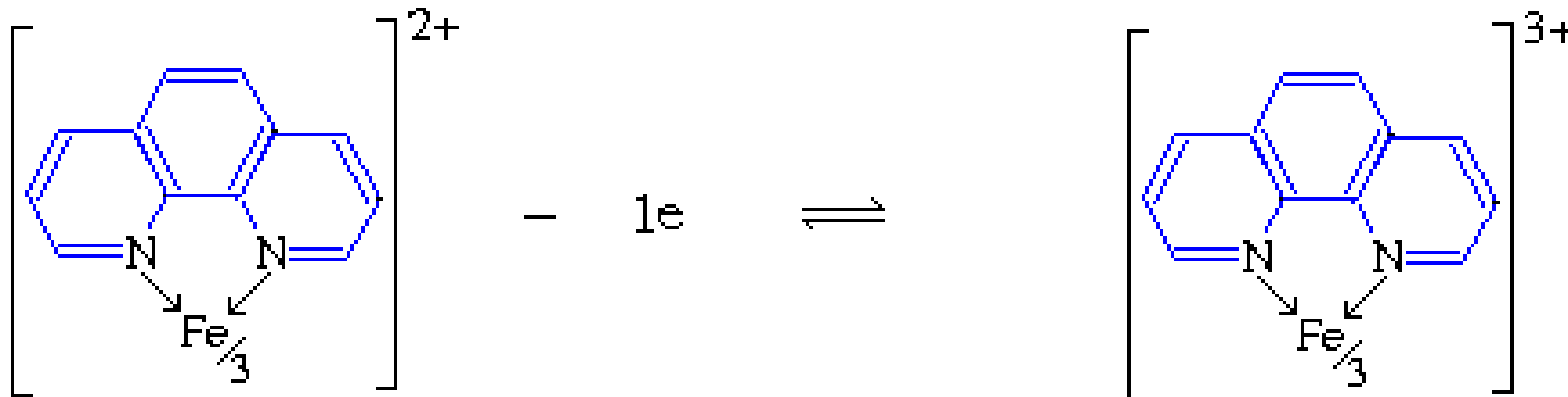
# Khoảng thế :

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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

V.d. Ferroin phức của  $Fe^{2+}$  với 1 10 phenantrolin



Màu đỏ

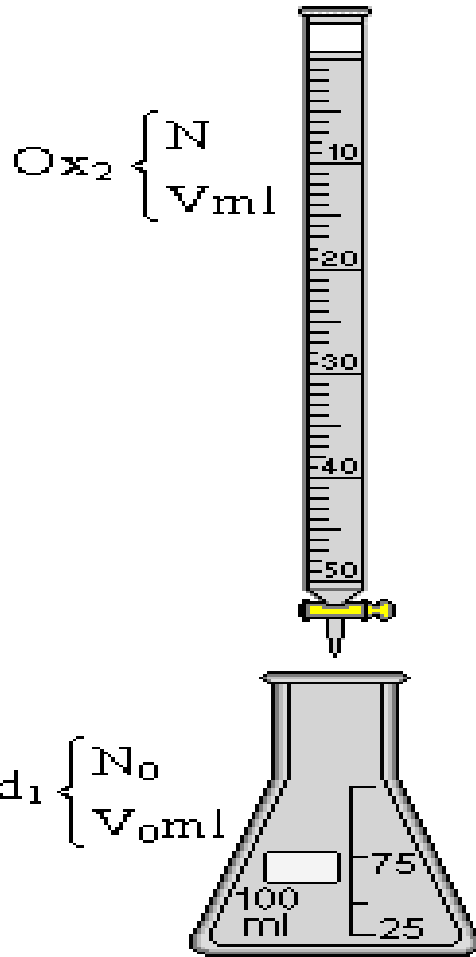
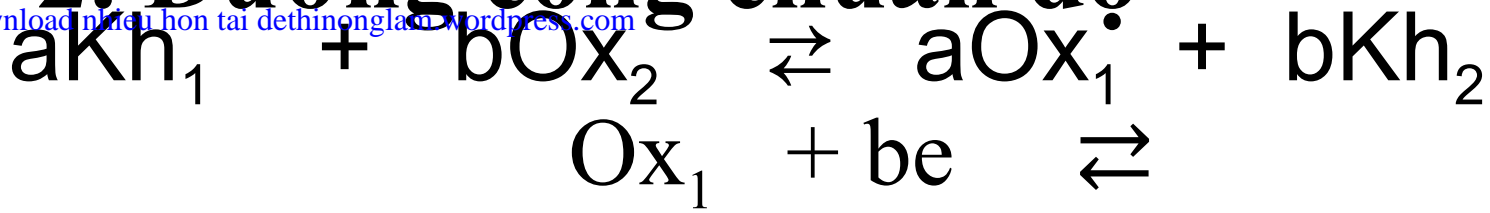
Màu xanh

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

# Một số chất chỉ thị oxy hóa khử

Chất chỉ thị	Màu		$E^0(V)$ tại pH = 0
	Ind <sub>Ox</sub>	Ind <sub>Kh</sub>	
Diphénylamin	Tím	Kh màu	0,76
Natri Diphénylamin Sulfonat	Đỏ tím	Kh màu	0,84
Acid Phénylanthranilic	Tím đỏ	Kh màu	1,08
Ferroin	Xanh nhạt	Đỏ	1,06
X... M... l	X... l... ã	Kh... ã	0,52

## 2. Đường cong chuẩn độ



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

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

$$F = \frac{CV}{C_0 V_0} \left. \vphantom{F} \right\} C_0 \text{ và } C: (C_N)$$

- **Trước đtd:** Tính thế dung dịch theo cặp  $Ox_1/ Kh_1$   
Download nhiều hơn tại [depinonglam.wordpress.com](http://depinonglam.wordpress.com)

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

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

$$[kh_1] = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$\Rightarrow E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{CV}{C_0V_0 - CV}$$

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

Tại đtd: Thế của hai cặp (1) và (2) cân bằng nên tính thế dung dịch theo cả hai cặp

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \quad E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$

$$bE = bE_1^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Kh_1]} \quad aE = aE_2^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_2]}{[Kh_2]}$$
$$aKh_1 + bOx_2 \rightleftharpoons aOx_1 + bKh_2$$

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

$$\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Kh_1].[Kh_2]} = 1 \quad E_{TD} = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$$



# Sau đtd: Tính thế dung dịch theo cặp $Ox_2/Kh_2$

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

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

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

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

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

# VÍ DỤ

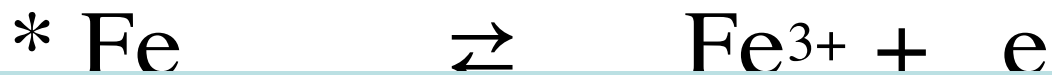
Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ 20 ml dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,1N trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có  $\text{pH} = 0$ .

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

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

# Phản ứng chuẩn độ :

[Download-mieu-hon-tai-technongtam.wordpress.com](http://Download-mieu-hon-tai-technongtam.wordpress.com)



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

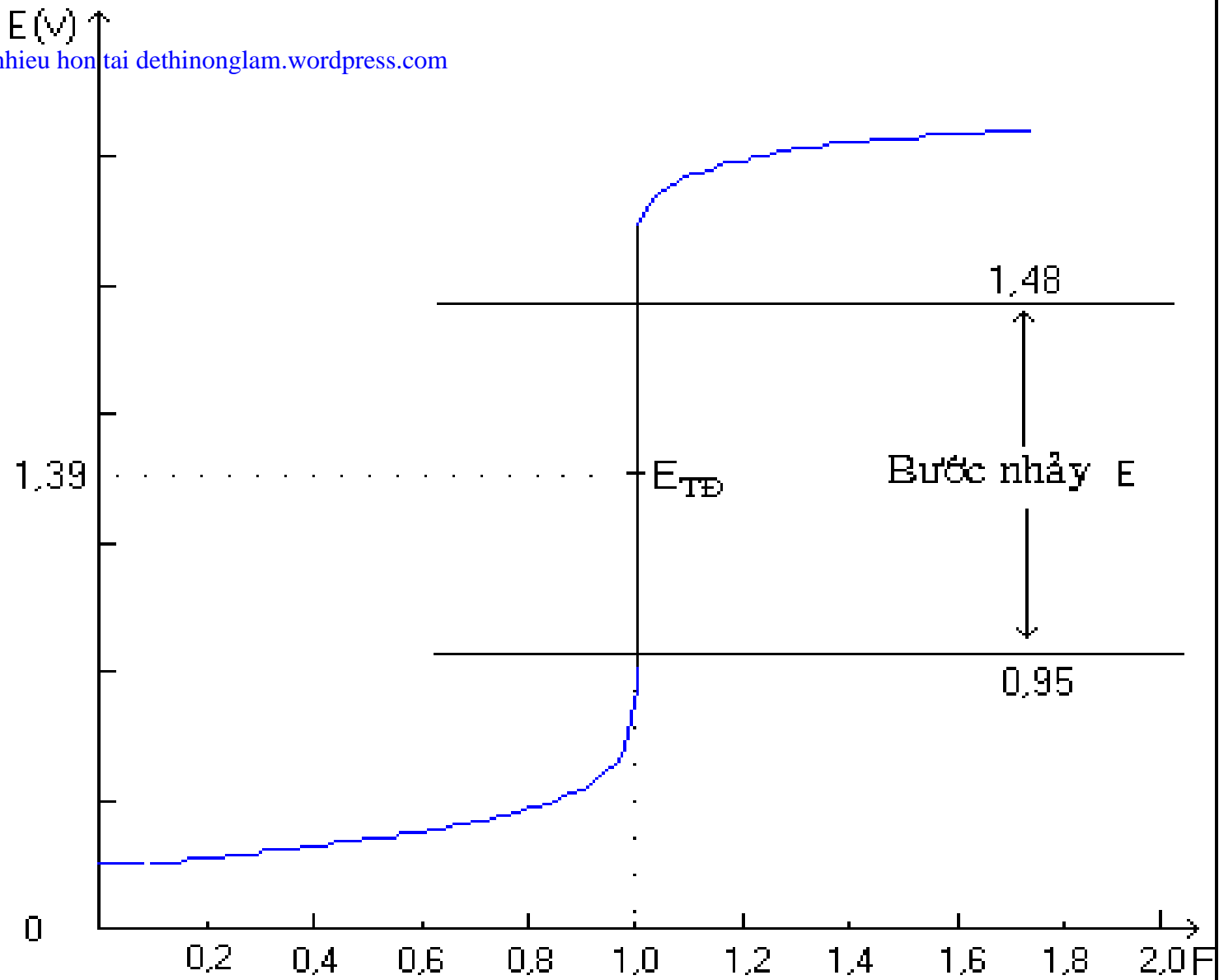


$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

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

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

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



# Cách chọn chất chỉ thị

Dựa vào khoảng thế đổi màu và bước nhảy

+ Khoảng thế đổi màu nằm trong bước nhảy

⇒ Chọn chất chỉ thị này

Dựa vào thế  $E^0$  của chất chỉ thị

+ Nếu  $E^0$  của chất chỉ nằm trong bước nhảy ⇒ Chọn chất chỉ thị này

+ Nếu  $E^0 \approx E_{\text{TĐ}}^0$  : Chọn chất chỉ thị này

# NHẬN XÉT

Trước và sau đtd E của dd thay đổi chậm.

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

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

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

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

# IV. SAI SỐ CHỈ THỊ

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



# VÍ DỤ

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

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

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

# GIẢI

$$E_{TD} = \frac{5,151 + 0,77}{6} = 1,387V$$

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

⇒ Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương

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

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

## VÍ DỤ

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

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

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

# GIẢI

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

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

⇒ Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương

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

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

## OXY HOÁ – KHỬ

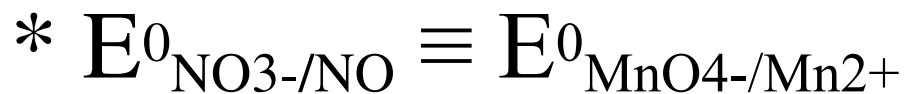
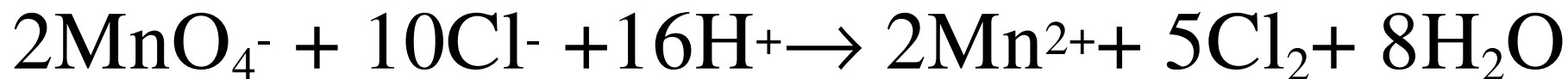
- 1. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá – khử bằng  $KMnO_4$*
- 2. Phương pháp chuẩn độ bằng  $Ce(SO_4)_2$*
- 3. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử bằng  $K_2Cr_2O_7$*
- 4. Phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử theo phương pháp Iốt - Thiosulfat*

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

Nguyên tắc



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

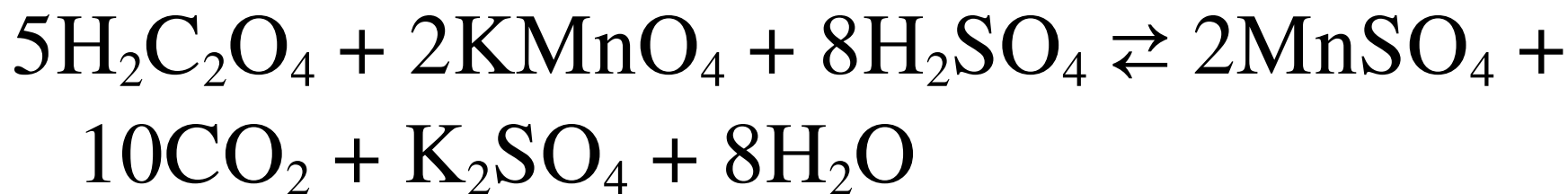


$HNO_3$  cũng oxy hóa chất khử

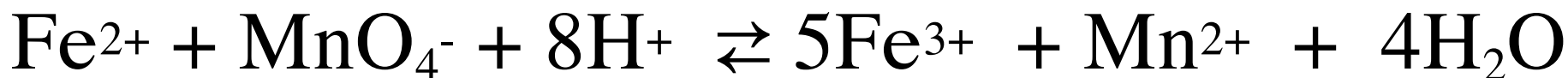
# *Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ oxy hoá – khử bằng $KMnO_4$*

Chuẩn độ trực tiếp các chất khử

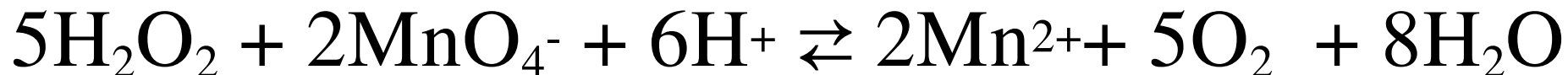
Xác định  $H_2C_2O_4$



Xác định  $Fe^{2+}$



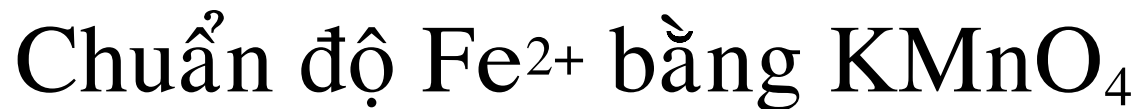
Xác định  $H_2O_2$



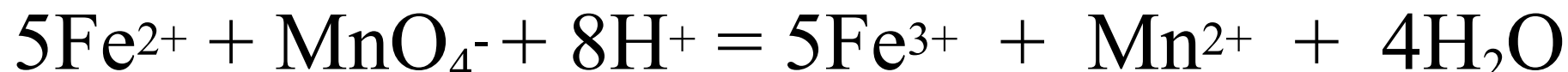
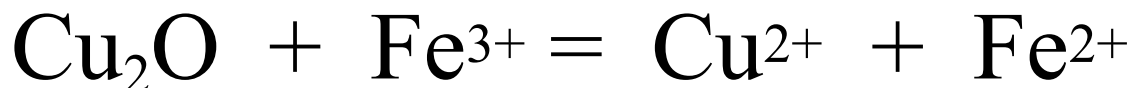
## *độ oxy hoá – khử bằng $KMnO_4$*

### *Chuẩn độ thay thế*

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



+ Xác định RCHO



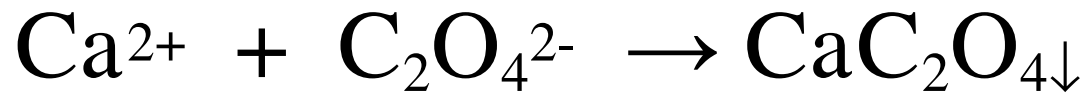


## + Xác định các ion tạo được tủa oxalat

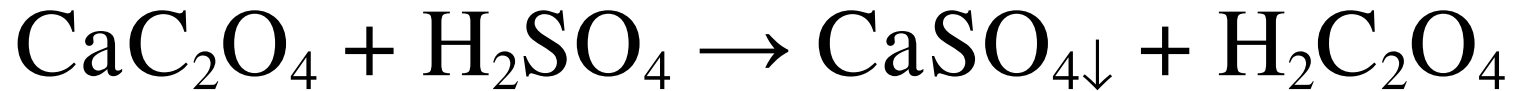
[Download miễn phí tại jeffmonglam.wordpress.com](http://jeffmonglam.wordpress.com)

$\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \dots$

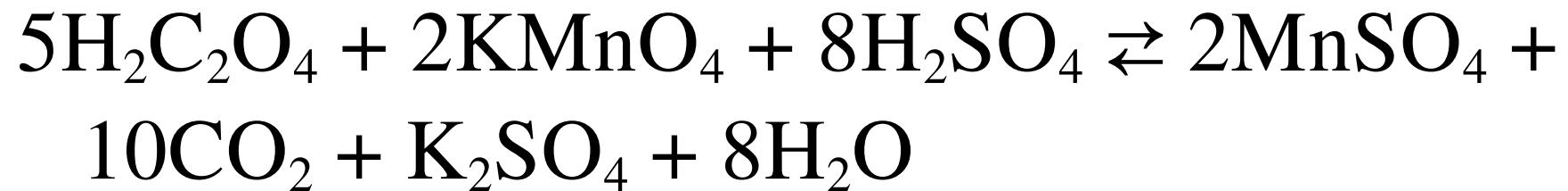
- Dùng  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  để kết tủa các ion kl trên



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



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



# Chuẩn độ ngược

Download tài liệu môn tin để học online: [www.vietjack.com](http://www.vietjack.com)

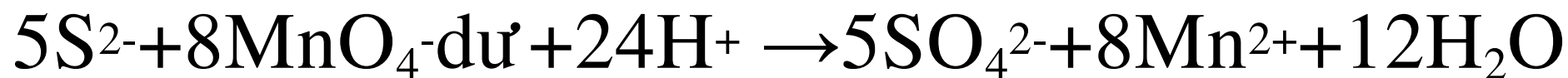
Áp dụng đối với: Chất khử phản ứng chậm với  $\text{MnO}_4^-$

Chất khử +  $\text{MnO}_4^-$  dư

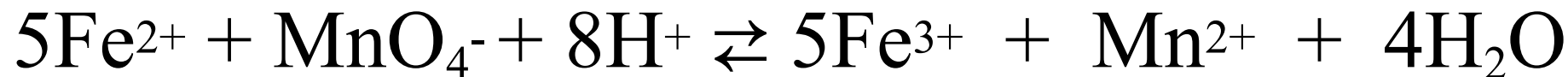
Chuẩn độ  $\text{KMnO}_4$  dư bằng chất khử khác

+ Xác định  $\text{S}^{2-}$

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



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



## 2. Phương pháp chuẩn độ



Màu cam

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

Thường dùng chỉ thị Feroin.

Tại điểm tương đương: màu xanh nhạt  $\rightarrow$   
màu đỏ.

# Ứng dụng của ph.ph chuẩn độ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Chất PT	Phản ứng	Điều kiện TH
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Ce}^{3+}$	Kh $\text{Sn}^{4+} = \text{Zn}$
Fe	$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	Kh $\text{Fe}^{3+}$ bằng Zn , $\text{SnCl}_2$
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+$	↓ các ion dưới dạng $\text{MC}_2\text{O}_4$ . Lọc, rửa kết tủa, hòa tan bằng $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1
$\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_2 + 2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}^+$	

Download nhạc non từ [dehmonlam.wordpress.com](http://dehmonlam.wordpress.com)

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



màu đỏ cam

$$E^0 = 1,33V$$

Để nhận biết điểm tương đương:

Chỉ thị Diphenylamin

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

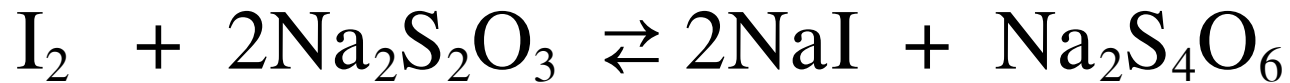
Có thể dùng HCl làm môi trường

## 4. Phương pháp chuẩn độ $I_2$ - $Na_2S_2O_3$

Nguyên tắc



Chuẩn  $I_2 + Na_2S_2O_3$



Chất chỉ thị : Hồ tinh bột

Điểm cuối : màu xanh tím  $\rightarrow$  không màu

**Chú ý:** Khi chuẩn độ  $I_2$  bằng  $Na_2S_2O_3$  nên:

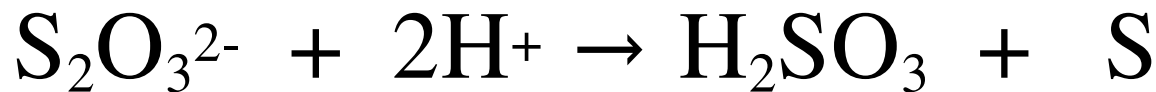
[Download miễn phí tại dehlmonglam.wordpress.com](http://dehlmonglam.wordpress.com)

+ Tiến hành ở nhiệt độ thường

Vì : ở  $T^0$  cao  $I_2$  bị thăng hoa và độ nhạy của hồ tinh bột bị giảm đi

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

Vì: Trong môi trường acid mạnh

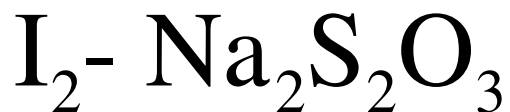


Trong môi trường kiềm

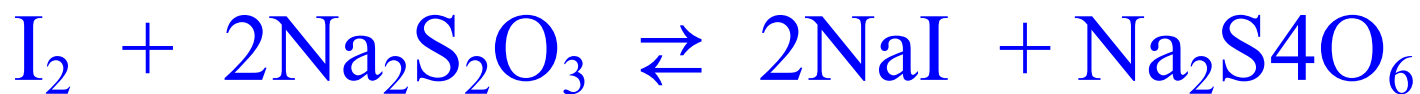


+ Chỉ cho hồ tinh bột vào ở gần cuối chuẩn độ

# Ứng dụng của phương pháp chuẩn độ



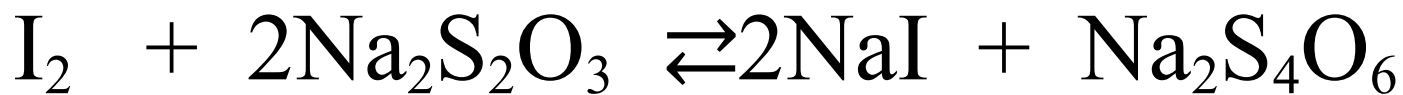
- Chuẩn độ trực tiếp:



$$C_0V_0 = CV$$

Chuẩn độ ngược:      Chất Khử + I<sub>2</sub> dư  
   C<sub>0</sub>V<sub>0</sub>            C'V<sub>1</sub>

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



$$C'V_2 = CV$$

$$\text{Đtđ: } C_0V_0 + CV = C'V' = C'(V_1 + V_2)$$

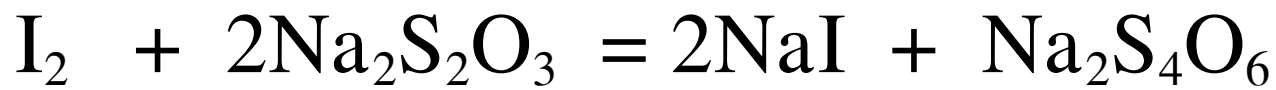
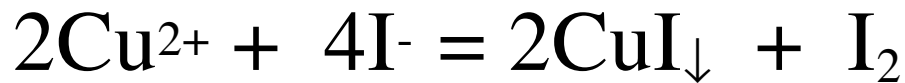


## \* Chuẩn độ thay thế

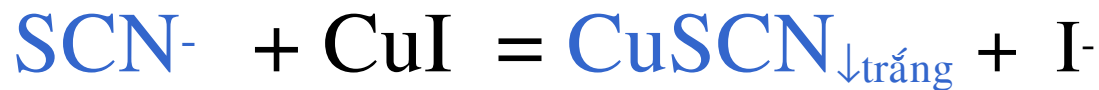
Chất oxy hóa + KI dư  $\rightarrow$  I<sub>2</sub>

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

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



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



Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

# D. CHUẨN ĐỘ KẾT TỬA

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

Download nhiều hơn tại [dehinonglam.wordpress.com](http://dehinonglam.wordpress.com)

## 1. Tích số tan.

Đem hòa tan chất khó tan  $A_m B_n(r)$  vào nước:

lượng đã hòa tan rất nhỏ,  $\rightarrow$  dd rất loãng:

phần đã hòa tan xem như điện ly hoàn toàn: có cb



$t_0$	a	0	0	} Nồng độ của dd bão hòa gọi là độ tan(S) của $A_m B_n$ .
$t_{cb}$	-S	mS	nS	

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

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

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_m B_n}}{m^m n^n}}$$

\*  $T_{AmBn} \uparrow \rightarrow S_{AmBn} \uparrow$   
Download nhiều hơn tại [dethinonglan.wordpress.com](http://dethinonglan.wordpress.com)

\* Các chất có công thức tương tự nhau ( $A_m B_n \equiv C_m D_n$ )  
 chất nào có  $T \uparrow \rightarrow S \uparrow$

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

$AgCl$                        $10^{-10}$                        $10^{-5}$

$AgBr$                        $10^{-13}$                        $10^{-6,5}$

$AgI$                        $10^{-16}$                        $10^{-8}$

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

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

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

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

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

**Table 16.2 Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C**[Download nhieu hon tai dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

Compound	$K_{sp}$	Compound	$K_{sp}$
Aluminum hydroxide [Al(OH) <sub>3</sub> ]	$1.8 \times 10^{-33}$	Lead(II) chromate (PbCrO <sub>4</sub> )	$2.0 \times 10^{-14}$
Barium carbonate (BaCO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-9}$	Lead(II) fluoride (PbF <sub>2</sub> )	$4.1 \times 10^{-8}$
Barium fluoride (BaF <sub>2</sub> )	$1.7 \times 10^{-6}$	Lead(II) iodide (PbI <sub>2</sub> )	$1.4 \times 10^{-8}$
Barium sulfate (BaSO <sub>4</sub> )	$1.1 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide (PbS)	$3.4 \times 10^{-28}$
Bismuth sulfide (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-72}$	Magnesium carbonate (MgCO <sub>3</sub> )	$4.0 \times 10^{-5}$
Cadmium sulfide (CdS)	$8.0 \times 10^{-28}$	Magnesium hydroxide [Mg(OH) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-11}$
Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	$8.7 \times 10^{-9}$	Manganese(II) sulfide (MnS)	$3.0 \times 10^{-14}$
Calcium fluoride (CaF <sub>2</sub> )	$4.0 \times 10^{-11}$	Mercury(I) chloride (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$3.5 \times 10^{-18}$
Calcium hydroxide [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	$8.0 \times 10^{-6}$	Mercury(II) sulfide (HgS)	$4.0 \times 10^{-54}$
Calcium phosphate [Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-26}$	Nickel(II) sulfide (NiS)	$1.4 \times 10^{-24}$
Chromium(III) hydroxide [Cr(OH) <sub>3</sub> ]	$3.0 \times 10^{-29}$	Silver bromide (AgBr)	$7.7 \times 10^{-13}$
Cobalt(II) sulfide (CoS)	$4.0 \times 10^{-21}$	Silver carbonate (Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-12}$
Copper(I) bromide (CuBr)	$4.2 \times 10^{-8}$	Silver chloride (AgCl)	$1.6 \times 10^{-10}$
Copper(I) iodide (CuI)	$5.1 \times 10^{-12}$	Silver iodide (AgI)	$8.3 \times 10^{-17}$
Copper(II) hydroxide [Cu(OH) <sub>2</sub> ]	$2.2 \times 10^{-20}$	Silver sulfate (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$1.4 \times 10^{-5}$
Copper(II) sulfide (CuS)	$6.0 \times 10^{-37}$	Silver sulfide (Ag <sub>2</sub> S)	$6.0 \times 10^{-51}$
Iron(II) hydroxide [Fe(OH) <sub>2</sub> ]	$1.6 \times 10^{-14}$	Strontium carbonate (SrCO <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-9}$
Iron(III) hydroxide [Fe(OH) <sub>3</sub> ]	$1.1 \times 10^{-36}$	Strontium sulfate (SrSO <sub>4</sub> )	$3.8 \times 10^{-7}$
Iron(II) sulfide (FeS)	$6.0 \times 10^{-19}$	Tin(II) sulfide (SnS)	$1.0 \times 10^{-26}$
Lead(II) carbonate (PbCO <sub>3</sub> )	$3.3 \times 10^{-14}$	Zinc hydroxide [Zn(OH) <sub>2</sub> ]	$1.8 \times 10^{-14}$
Lead(II) chloride (PbCl <sub>2</sub> )	$2.4 \times 10^{-4}$	Zinc sulfide (ZnS)	$3.0 \times 10^{-23}$

## 2. Điều kiện để có kết tủa

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

a. Hòa tan 1 lượng xác định chất khó tan  $A_m B_n$

\* Nếu tan hết:



$$t_{\infty} \quad -C'_0 \quad mC'_0 \quad nC'_0 \quad \text{Với } C'_0 = m_0/M_{AmBn}$$

$$T'_{AmBn} = (mC'_0)^m \cdot (nC'_0)^n$$

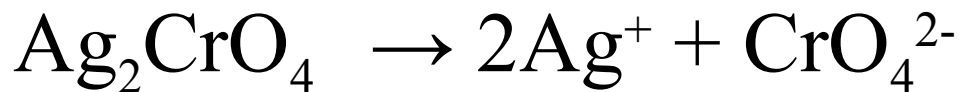
So sánh  $T'_{AmBn}$  và  $T_{AmBn}$ : ta có

$T' < T \rightarrow$  dd chưa bão hòa: tan hết

$T' = T \rightarrow$  dd bão hòa: tan hết

$T' > T \rightarrow$  dd quá bão hòa: tan 1 phần, có ( $r \rightleftharpoons 1$ )

Td: hòa tan  $10^{-3}$  mol  $Ag_2CrO_4(r)$  vào nước  $\rightarrow$  1l dd



$$C'_0 = 10^{-3} M \rightarrow T' = (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (10^{-3}) = 4 \cdot 10^{-9} > T \rightarrow \text{tan 1 phần}$$

## b. Trộn lẫn 2 dd:

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

dd(1)  $A^{n-}$   $\{C_1, V_1\}$  + dd(2)  $B^{m+}$   $\{C_2, V_2\}$   $\rightarrow$  dd(3) có  $\downarrow$ ?



Sau khi trộn lẫn nhưng chưa pư:

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

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

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

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

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

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

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

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

\*Có hình thành kết tủa không khi cho 2l dd 0,2 M

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

NaOH tác dụng với 1. l dd 0,1 M  $\text{CaCl}_2$ ?

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

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

Chỉ có thể hình thành kết tủa  $\text{Ca(OH)}_2$ .

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

$$C'_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1/3 \text{ M}; \quad C'_{\text{OH}^-} = (2 \cdot 10^{-1})/3 \text{ M}$$

$$T' = C'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot (C'_{\text{OH}^-})^2 = [0,1 \cdot (4 \cdot 10^{-1})^2] / 27 = [1,6 \cdot 10^{-2}] / 27$$

$T' > T$  hình thành kết tủa





# Ảnh hưởng của ion chung đến độ tan

Tính độ hòa tan của AgBr trong

a. Nước nguyên chất.

b. dung dịch 0,001M NaBr.



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

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

$$s^2 = T$$

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

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



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



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

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

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

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

# Ảnh hưởng của pH đến độ tan

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

Xem:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$$S_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{T_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 2s = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3,55 \Rightarrow \text{pH} = 10,45$$

Tại  $\text{pH} < 10,45$   $\text{OH}^- + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (l)$

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

Tại  $\text{pH} > 10,45$ :  $[\text{OH}^-] \uparrow \Rightarrow$  làm  $\downarrow$  độ tan của  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

# I. NGUYÊN TẮC VÀ PHÂN LOẠI

Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

## I. Nguyên tắc

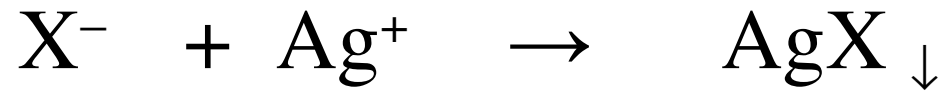
Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan

Các p.ư ch.đ kết tủa phải thỏa mãn:

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

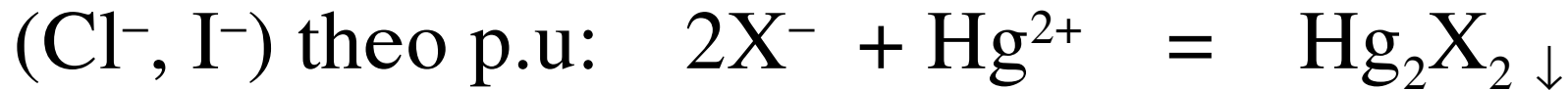
## 2. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA :

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



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

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



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



### 3. PHƯƠNG PHÁP ĐO BẠC

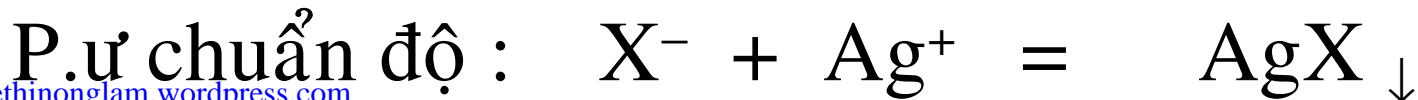
Download nhiều hơn tại [dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

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

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



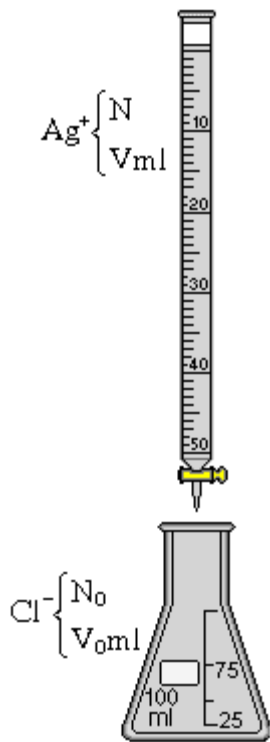
Đường ch.đ là đường biểu diễn sự thay đổi pX (hoặc pAg) theo thể tích của dd chuẩn  $\text{AgNO}_3$  thêm vào :  $pX = f(V)$

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

pX được quyết định bởi dd  $X^-$  có nồng độ là  $C_0 \Rightarrow pX = -\lg C_0$ .  
\* **Trước đtd** ( $V_0 C_0 > VC$ ),  $F < 1$  :

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

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



Tại đtd ( $V_0C_0 = VC, F=1$ ) :  $AgX_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + X^-$

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

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

Sau đtd ( $V_0C_0 < VC, F > 1$ ) :

pX được quyết định bởi lượng  $AgNO_3$  dư

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

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

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

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

Biết rằng  $T_{AgCl} = 1,0 \cdot 10^{-10}$

Phản ứng chuẩn độ:



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

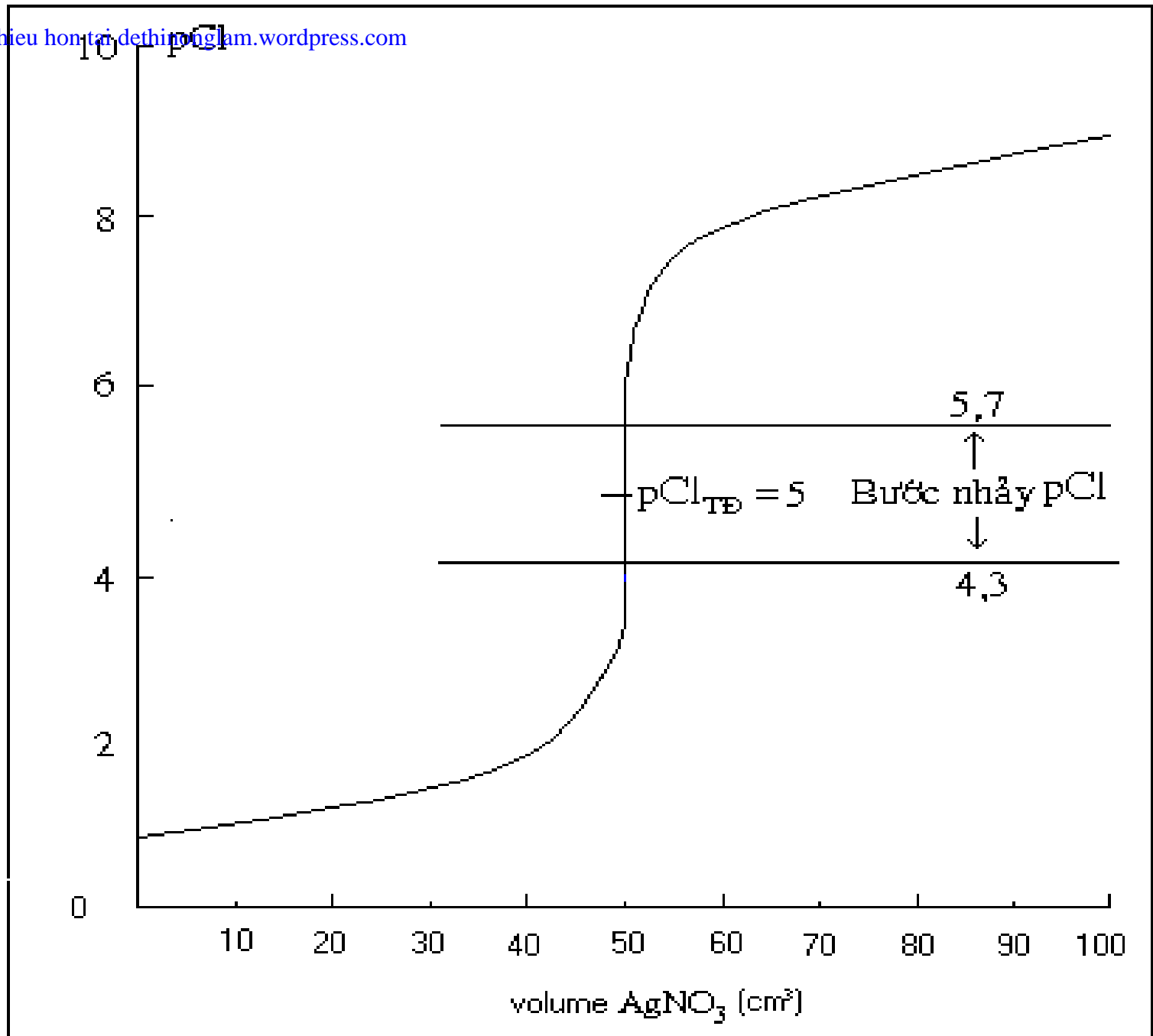
$$V_{DTD} = V_{AgNO_3} = \frac{50 \times 0,1}{0,1} = 50ml$$



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

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

Download nhiều hơn tại [dethiunglam.wordpress.com](http://dethiunglam.wordpress.com)



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

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  $S\%_{X^-}$

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

**Nếu kết thúc ở  $pX > pX_{TD}$  :**

Download nhiều hơn tại [dethimonglam.wordpress.com](http://dethimonglam.wordpress.com)

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

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

**Ví dụ** : Chuẩn độ 100ml dung dịch NaI 0,1M bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  có cùng nồng độ.

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

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

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

# Giải

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

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

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

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

- $10^{\text{pl}-16} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pl} = 11$
- $\Rightarrow$  bước nhảy  $\text{pl} = 5 \rightarrow 11$

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

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

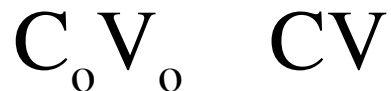
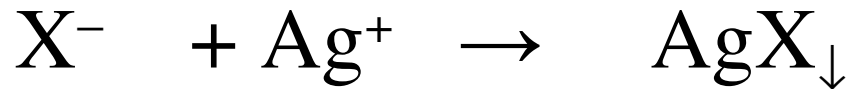
### *a. Phương pháp Mohr*

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



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

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



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



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



# A Precipitation Titration

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

Dd màu  
vàng

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

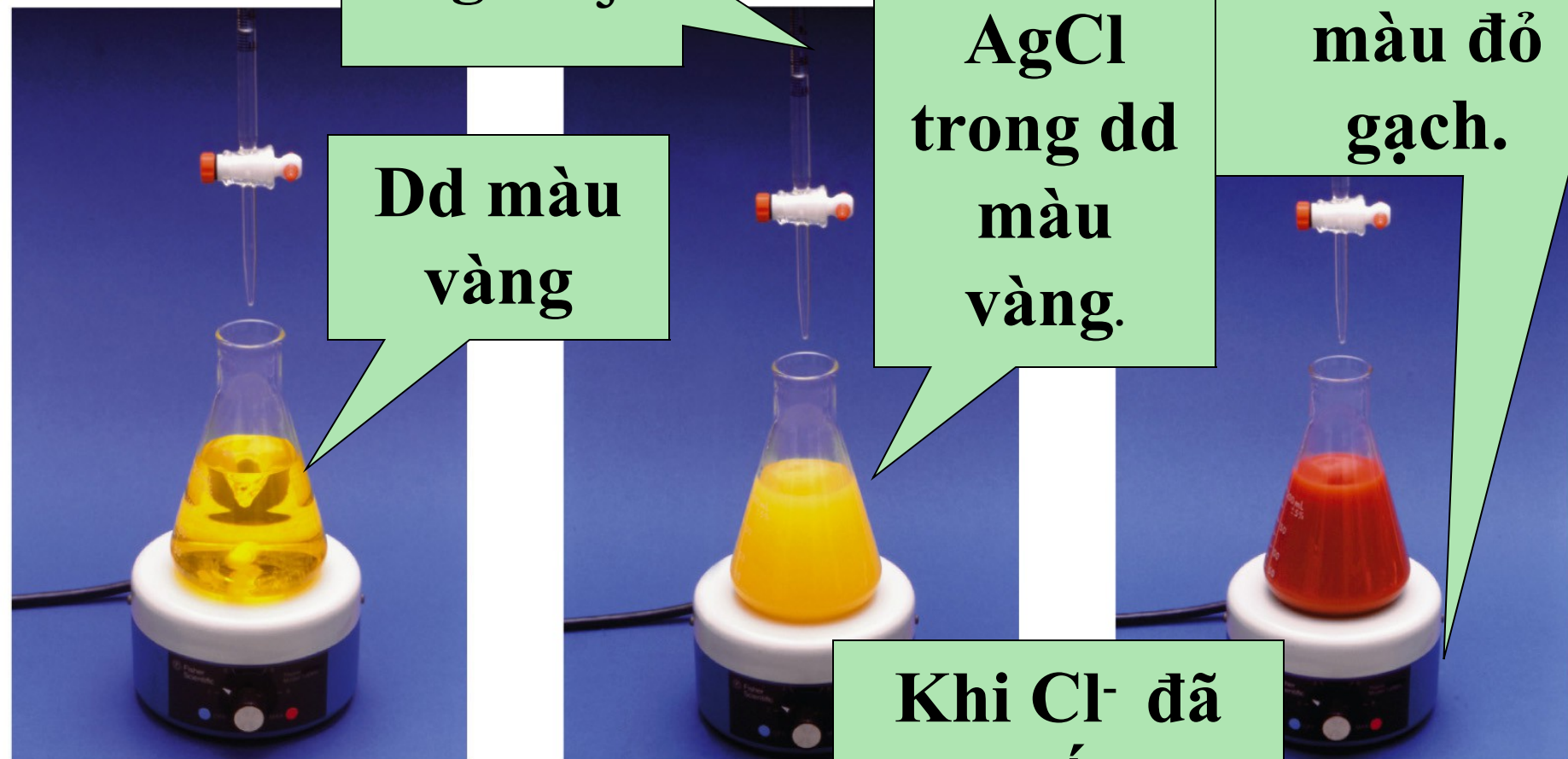
... Kết tủa  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   
màu đỏ  
gạch.

Khi  $\text{Cl}^-$  đã  
phư hết ...

(a)

(b)

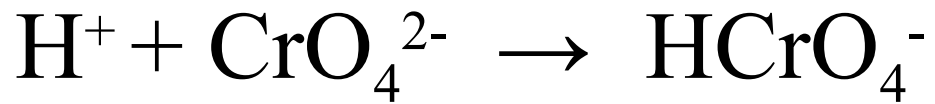
(c)



[Download miễn phí tại delhihonglam.wordpress.com](http://delhihonglam.wordpress.com)  
Pp Mohr được dùng để định lượng  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$   
nhưng không dùng để định lượng  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  vì  
 $\text{AgI} \downarrow$  và  $\text{AgSCN} \downarrow$  hấp phụ mạnh ion do đó sẽ  
quan sát thấy sự chuyển màu trước t rất xa,  
phép chuẩn độ mắc sai số lớn.

P.P Moh cần tiến tiến hành trong môi trường có  
Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)  
 $\text{pH} = 6,5 \rightarrow 8,5$  vì:

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



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

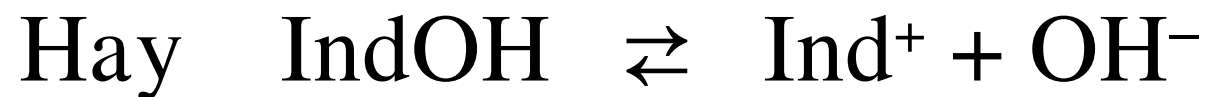
\* Ngược lại trong môi trường kiềm mạnh sẽ xảy  
ra phản ứng:



## *b. Phương pháp Fajans*

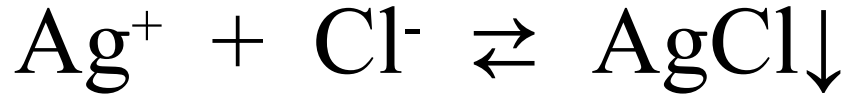
Dựa trên khả năng thay đổi màu của 1 loại chỉ thị ặc biệt khi hấp phụ lên bề mặt kết tủa tích điện(ct hấp phụ).

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

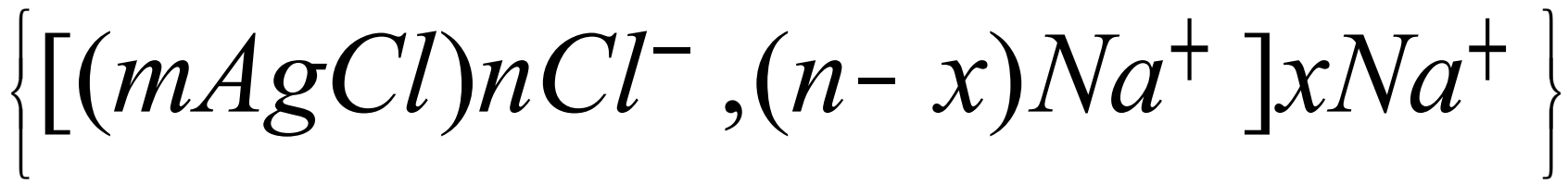


Ch. độ  $\text{Cl}^-$  bằng  $\text{Ag}^+$  với chỉ thị hấp phụ HInd

Download nhiều hơn tại [dehinhonglam.wordpress.com](http://dehinhonglam.wordpress.com)



\* Trước đtđ tạo hệ keo âm:



Hạt kết tủa âm nên không hấp phụ  $\text{Ind}^- \Rightarrow$  dd có màu của chỉ thị tự do.

\* Sau đt tạo hệ keo dương  $\text{AgCl}/\text{AgNO}_3$

$$\left\{ [(m\text{AgCl})_n \text{Ag}^+, (n-x)\text{NO}_3^-]_x \text{NO}_3^- \right\}$$

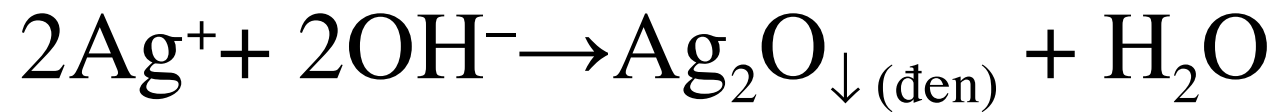
Hạt kết tủa tích điện dương nên hấp phụ anion

$\text{Ind}^-$  do đó hạt kết tủa có màu.

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)  
**Các chất chỉ thị thường dùng là:**

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

pH mt  $\leq 10$  để tránh xảy ra pư



tốt nhất là chuẩn độ ở pH = 6,5 ÷ 10.

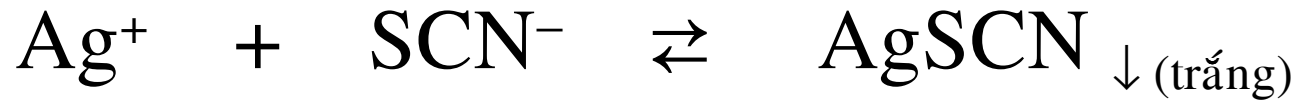
Download miễn phí tại [dethionline.com](http://dethionline.com)

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

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

## C. Phương pháp Volhard

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



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

\*Cho một lượng dư, chính xác dd  $\text{AgNO}_3$  vào dd  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) :  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX} \downarrow$

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



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



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

[Download nhiều hơn tại dethinonglam.wordpress.com](http://dethinonglam.wordpress.com)

– Khi xác định  $\text{I}^-$  bằng pp này cần cho  $\text{AgNO}_3$  dư trước để kết tủa hết  $\text{I}^-$  rồi mới thêm chỉ thị  $\text{Fe}^{3+}$  để tránh phản ứng :

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

– Khi xác định  $\text{Cl}^-$  bằng pp này ở điểm cuối sẽ xảy ra pư :

$$\text{AgCl}_{\downarrow} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}_{\downarrow} + \text{Cl}^-$$