

ÔN TẬP PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Nội dung 1: HỆ THỐNG PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Câu hỏi

1. Trình bày hệ thống phân tích các cation ?
2. Trình bày hệ thống phân tích các anion ?

1. Các hệ thống PTĐT

- Phần lớn các chất vô cơ tồn tại trong dung dịch dưới dạng các chất điện ly. Các chất này phân ly hoàn toàn hay một phần thành các ion, do đó phản ứng giữa các chất với thuốc thử là phản ứng ion
- Trong PTĐT, các ion được chia thành nhóm dựa trên đặc tính của chúng đối với thuốc thử: tạo tủa, giống nhau và khác nhau về độ tan, ...

1.1. Hệ thống phân tích các cation

1.1.1. Hệ thống H_2S (hệ thống phân tích sulfur)

- Các cation được chia thành 5 nhóm dựa trên cơ sở độ tan của các sulfur, clorid và carbonat. Cho phép thực hiện phân tích theo một trật tự xác định
- Ít sử dụng vì thời gian phân tích quá dài 25 – 30 giờ, việc tìm các ion của nhóm cuối không chính xác do dung dịch bị pha loãng, cần phòng phân tích có thiết bị đặc biệt

1.1.2. Hệ thống acid - base

- Các cation được chia thành 6 nhóm tùy theo phản ứng của chúng đối với HCl, H_2SO_4 , kiềm, amoniac
- *Ưu điểm*: sử dụng được những tính chất cơ bản của các nguyên tố, quan hệ giữa các nguyên tố với acid và kiềm, tính lưỡng tính của các hydroxyd, khả năng tạo phức, ...

Nhóm	Ion	Thuốc thử nhóm	Đặc điểm
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl 6M	Tủa clorid trắng, không tan trong HNO_3
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	H_2SO_4 3M/cồn 90°	Tủa sulfat, không tan trong acid vô cơ, acid acetic
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}	NaOH 3M dư	Hydroxyd lưỡng tính, tan trong kiềm dư
IV	Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+}	NaOH và H_2O_2	Hydroxyd không tan trong kiềm dư

V	Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}	NH_4OH dư	Hydroxyd, tạo phức tan trong NH_4OH dư
VI	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Không có thuốc thử nhóm	

1.1.3. Hệ thống phosphat – amoniac

- Các cation được phân thành 5 nhóm dựa trên thuốc thử nhóm là phosphat và amoniac
- Phương pháp tiến hành phức tạp, ít sử dụng thuốc thử riêng biệt

1.2. Hệ thống phân tích các anion

1.2.1. Các phương pháp phân loại anion

- Chưa tìm được các thuốc thử nhóm thật tốt như cation
- Thuốc thử áp dụng cho anion thường chỉ dùng để thử sơ bộ sự hiện diện của các anion hay không
- Các thuốc thử nhóm của anion được phân loại như sau:
 - Thuốc thử làm phân hủy và giải phóng chất khí: HCl và H_2SO_4 loãng
 - Thuốc thử tạo tủa: BaCl_2 trong môi trường trung tính, AgNO_3 trong HNO_3
 - Thuốc thử là chất oxy hóa: KMnO_4 , HNO_3 đặc, H_2SO_4
 - Thuốc thử là chất khử: KI

1.2.2. Các phương pháp phân tích anion

- Có 3 phương pháp: phân tích hệ thống, nửa hệ thống và riêng biệt
- Tiến hành phân tích nửa hệ thống đối với các anion trong đó một số được thử thẳng từ dung dịch phân tích, một số được chia thành nhóm

Nhóm	Ion	Thuốc thử	Đặc điểm
I	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	AgNO_3 trong HNO_3 loãng	Tủa
II	SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , CO_3^{2-}	BaCl_2 trong môi trường trung tính hay kiềm nhẹ	Tủa trắng tan trong acid trừ BaSO_4
III	NO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Không có thuốc thử nhóm	

Nội dung 2: PHÂN TÍCH CATION NHÓM I (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Câu hỏi

1. Trình bày đặc tính chung và phản ứng định tính chung của cation nhóm I ?
2. Viết công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của các phản ứng định tính đối với các ion Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} và viết phương trình ion minh họa ?
3. Dựa vào phản ứng nào để phân biệt Ag^+ và Hg_2^{2+} ?
4. Làm thế nào để tách Pb^{2+} ra khỏi hỗn hợp các cation nhóm I ?
5. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm I ?

1. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA NHÓM

- Trong dung dịch nước các ion Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} không màu
- Một số muối của ion này là những hợp chất có màu.
- Hợp chất có màu của bạc (bromid, iodid: vàng), (cromat, dicromat: đỏ)
- Hợp chất có màu của thủy ngân I là bromid có màu vàng, iodid có màu xanh lục
- Hợp chất có màu của chì như iodid có màu vàng nghệ, sulfur có màu đen, cromat có màu vàng tươi
- Trong các phản ứng oxy hóa – khử: ion bạc và ion thủy ngân I thể hiện tính oxy hóa. Chúng bị khử đến trạng thái nguyên tố

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM I

2.1. Với HCl

Các cation nhóm I tác dụng với HCl loãng trong môi trường HNO_3 đậm đặc tạo tủa clorid trắng AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 ít tan trong nước

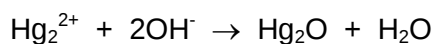
HCl là thuốc thử nhóm của cation nhóm I

Dùng thuốc thử này để tách các cation nhóm I ra khỏi các nhóm khác

- AgCl tan trong dung dịch NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tạo thành phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- PbCl_2 tan được trong nước nóng. Dùng phản ứng này để tách Pb^{2+} ra khỏi hỗn hợp có chứa Ag^+ và Hg_2^{2+}
- Hg_2Cl_2 phản ứng với NH_4OH cho tủa đen Hg và phức NH_2HgCl (mercuri amido clorid)

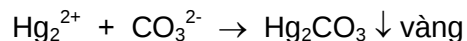
2.2. Với kiềm NaOH hay KOH

Các cation nhóm I tác dụng với NaOH hay KOH tạo tủa hydroxyd và oxyd: Ag_2O màu đen, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ trắng, Hg_2O đen



2.3. Với kali hay natri carbonat

- K_2CO_3 và Na_2CO_3 phản ứng với cation nhóm I tạo tủa Ag_2CO_3 và Hg_2CO_3 có màu trắng, $Pb_2(OH)_2CO_3$ (chì carbonat kiềm) kết tủa trắng
- Hg_2CO_3 bị phân hủy nhanh theo phương trình

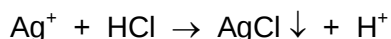


3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Ag^+

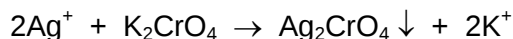
3.1.1. Với HCl

Cho tủa $AgCl$ trắng vón, không tan trong acid, kể cả các acid vô cơ đậm đặc như HNO_3 , H_2SO_4 . Với HCl đậm đặc có thể tan một phần. Ngoài ánh sáng, tủa bị đen một phần do Ag^+ bị khử thành Ag .

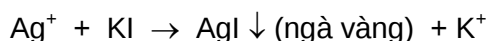


3.1.2. Với kalicromat

Ag^+ phản ứng với K_2CrO_4 tạo kết tủa đỏ gạch. Phản ứng phải tiến hành trong môi trường trung tính, nếu là môi trường kiềm sẽ tạo tủa Ag_2O , môi trường acid mạnh phản ứng không xảy ra

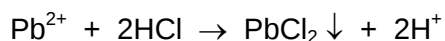


3.1.3. Với KI

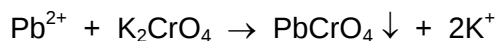


3.2. Ion Pb^{2+}

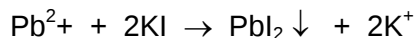
3.2.1. Với HCl: tạo tủa $PbCl_2$ trắng, hình kim, tan trong nước nóng, để nguội, kết tinh trở lại, tan một phần trong HCl đậm đặc



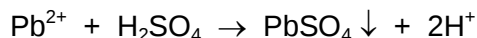
3.2.2. Với kalicromat: tạo tủa vàng tươi, tan trong NaOH. Phản ứng này dùng để phân biệt với tủa $BaCrO_4$



3.2.3. Với KI: tạo tủa PbI_2 vàng nghệ, tan trong nước nóng, để nguội kết tinh thành vẩy vàng óng ánh



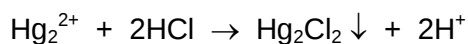
3.2.4. Với H_2SO_4 loãng: tạo tủa $PbSO_4$ trắng, tan trong NaOH đậm đặc do chì là kim loại lưỡng tính



3.3. Ion Hg_2^{2+}

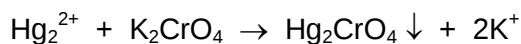
3.3.1. Với HCl

Tạo tủa Hg_2Cl_2 trắng vụn như bột. Với NH_4OH cho hỗn hợp NH_2HgCl và Hg có màu đen xám



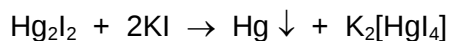
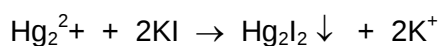
3.3.2. Với kalicromat

Tạo tủa đỏ gạch



3.2.3. Với KI

Tạo tủa vàng xanh, tạo tủa đen trong thuốc thử dư



Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm I

Thuốc thử	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl loãng	Tủa trắng AgCl , tan trong NH_4OH dư	Tủa trắng PbCl_2 , tan trong nước nóng	Tủa trắng Hg_2Cl_2 , tác dụng với NH_4OH tạo hỗn hợp NH_2HgCl + Hg^0 đen xám
H_2SO_4 loãng		Tủa trắng PbSO_4	Tủa trắng Hg_2SO_4
NaOH/KOH	Tủa đen Ag_2O	Tủa trắng Pb(OH)_2 , tan trong kiềm dư tạo PbO_2^{2-}	Tủa đen Hg_2O
NH_4OH dư	Tạo phức $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$	Tủa trắng Pb(OH)_2	Tủa $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3$ + Hg^0
$\text{K}_2\text{CO}_3/$ Na_2CO_3	Tủa trắng Ag_2CO_3	Tủa trắng $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$\text{Hg}_2\text{CO}_3 = \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$
K_2CrO_4	Tủa đỏ nâu Ag_2CrO_4	Tủa vàng PbCrO_4 , tan trong kiềm dư	Tủa đỏ Hg_2CrO_4
KI	Tủa vàng AgI	Tủa vàng PbI_2 , tan trong nước nóng	Tủa vàng xanh Hg_2I_2 , nếu dư thuốc thử tạo thành Hg^0 + HgI_4^{2-}

Nội dung 3: PHÂN TÍCH CATION NHÓM II (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

Câu hỏi

1. Trình bày đặc tính chung và phản ứng định tính chung của cation nhóm II ?
2. Viết công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của các phản ứng định tính đối với các ion Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} và viết phương trình ion minh họa ?
3. Làm thế nào để tách Ba^{2+} ra khỏi hỗn hợp các cation nhóm II ?
4. Muốn tách Ca^{2+} ra khỏi Sr^{2+} thì dùng thuốc thử nào ?
5. Giải thích tại sao Ca^{2+} tủa được với H_2SO_4 khi thêm cồn 96° vào ?
6. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm II ?

1. ĐẶC TÍNH CỦA CATION NHÓM II

- Tạo tủa trắng sulfat với H_2SO_4 loãng
- Phần lớn các hợp chất của cation nhóm II là không màu và ít tan, hợp chất có màu là cromat, dicromat
- Bari là kim loại kiềm thổ mạnh nhất. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dễ tan trong nước. Muối khó tan thường gặp là sulfat, carbonat, phosphat, oxalat
- Stronti cho các muối tan như halogenid, nitrat, acetat, ... và các muối khó tan như sulfat, carbonat, oxalat, cromat
- Calci cho muối dễ tan như nitrat, acetat, ... và các muối khó tan như carbonat, phosphat, oxalat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ có độ tan là 0,17 g/l
- **Tính acid – base:** tăng từ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ đến $\text{Ba}(\text{OH})_2$. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dễ tan trong nước và tính kiềm khá mạnh (so với các hydroxyd của kim loại kiềm)
- **Tính tạo phức:** Ca^{2+} có thể tạo với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bão hòa một phức dễ tan $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Tính chất này được sử dụng để tách Ca^{2+} ra khỏi Sr^{2+}
- **Độ tan của muối:** Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} tạo nhiều muối giống nhau nên dựa vào sự chênh lệch về độ tan các muối để phân tích

Ion	Độ tan tính mol/lít				
	Cromat	Sulfat	Oxalat	Carbonat	Hydroxyd
Ca^{2+}	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Sr^{2+}	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ba^{2+}	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$

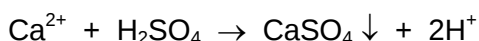
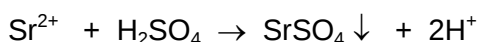
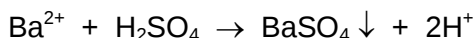
Nhận xét

- Độ tan của muối oxalat giảm từ Ba^{2+} đến Ca^{2+} → ứng dụng để xác định Ca^{2+}
- Độ tan của muối sulfat giảm từ Ca^{2+} đến Ba^{2+} → dùng phản ứng này để xác định Sr^{2+} sau khi loại Ba^{2+}
- Độ tan của hydroxyd giảm từ Ba^{2+} đến Ca^{2+}

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM II

2.1. Với H_2SO_4

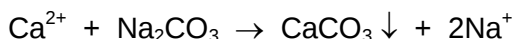
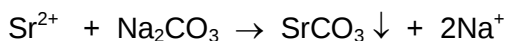
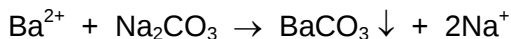
Các cation nhóm II phản ứng với H_2SO_4 tạo thành tủa sulfat tinh thể trắng



Bari sulfat ít tan nhất, calci sulfat tan nhiều nhất trong nước. Do đó khi thêm H_2SO_4 vào hỗn hợp cation nhóm II thì BaSO_4 sẽ tách ra trước, tinh thể rất nhỏ, SrSO_4 kết tủa chậm hơn, CaSO_4 chỉ tách ra khi nồng độ cao hoặc thêm ethanol để làm giảm độ tan của CaSO_4

2.2. Với Na_2CO_3

Các cation nhóm II tạo tủa carbonat tan trong acid vô cơ như HCl , HNO_3 ; trong acid acetic và giải phóng CO_2



2.3. Với amoni oxalat

- Cho các kết tủa oxalat, trong đó calci oxalat ít tan nhất
- Các kết tủa này đều tan trong acid vô cơ trừ H_2SO_4
- Trong acid acetic: calci oxalat không tan, stronti oxalat tan một ít, bari oxalat tan (trong acid acetic nóng)

2.4. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

- Ba^{2+} cho ngọn lửa vàng lục
- Ca^{2+} cho ngọn lửa đỏ gạch
- Sr^{2+} cho ngọn lửa đỏ thẫm

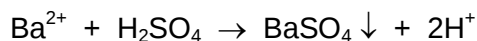
Do các muối khó bay hơi nên cần làm khan, tắm ướt bằng HCl đậm đặc trước khi đốt

3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Ba^{2+}

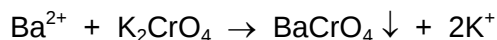
3.1.1. Với H_2SO_4

Tạo tủa trắng BaSO_4 , không tan trong acid vô cơ và acid acetic



3.1.2. Với *kalicromat*

Tạo tủa vàng tươi, không tan trong NaOH 3M và acid acetic



3.1.3. Với $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ (phản ứng Wohlers)

Tạo tủa BaSO_4 với H_2SO_4 khi có sự hiện diện KMnO_4 . BaSO_4 và KMnO_4 kết tủa đồng hình làm cho tủa BaSO_4 có màu hồng

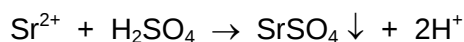
3.1.4. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

Các muối bari dễ bay hơi nhuộm ngọn lửa không màu thành vàng lục

3.2. Ion Sr^{2+}

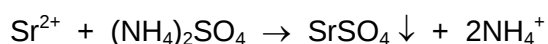
3.2.1. Với H_2SO_4

Tạo tủa trắng SrSO_4 . Tủa kết tinh chậm, sau 5 – 10 phút phản ứng mới xảy ra



3.2.2. Với *amonit sulfat*

Tạo tủa SrSO_4 . Phản ứng này dùng để tách Ca^{2+} ra khỏi hỗn hợp Sr^{2+} sau khi đã tách Ba^{2+}



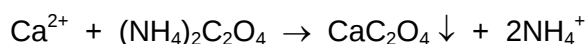
3.2.3. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

Các muối stronti nhuộm ngọn lửa không màu thành đỏ thẫm

3.3. Ion Ca^{2+}

3.3.1. Với *amonit oxalat*

Tạo tủa trắng, tủa này không tan trong acid acetic, tan trong HNO_3 , HCl , H_2SO_4



3.3.2. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

Các muối calci dễ bay hơi nhuộm ngọn lửa không màu của đèn khí thành đỏ gạch

3.3.3. Phản ứng soi tinh thể

Với nồng độ Ca^{2+} tương đối cao, có thể tạo thành tinh thể $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ có hình sao khi soi dưới kính hiển vi, phân biệt với tủa BaSO_4 và SrSO_4

Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm II

Thuốc thử	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
H ₂ SO ₄ loãng	Tủa trắng BaSO ₄	Tủa trắng SrSO ₄	Tủa trắng CaSO ₄ tan nhiều trong nước
Na ₂ CO ₃	Tủa trắng BaCO ₃	Tủa trắng SrCO ₃	Tủa trắng CaCO ₃
K ₂ CrO ₄			
- Trung tính	- Tủa vàng BaCrO ₄	- Tủa vàng SrCrO ₄	
- Acid	- Tủa vàng BaCrO ₄		
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Tủa trắng BaC ₂ O ₄	Tủa trắng SrC ₂ O ₄	Tủa trắng CaC ₂ O ₄
Thử màu ngọn lửa	Vàng lục	Đỏ thẫm	Đỏ gạch

Nội dung 4: PHÂN TÍCH CATION NHÓM III (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+})

Câu hỏi

1. Trình bày đặc tính chung và phản ứng định tính chung của cation nhóm III ?
2. Viết công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của các phản ứng định tính đối với các ion Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} và viết phương trình ion minh họa ?
3. So sánh sự giống nhau và khác nhau của Al^{3+} và Zn^{2+} khi tác dụng với các thuốc thử và viết phương trình ion minh họa ?
4. Làm thế nào để tách Al^{3+} ra khỏi hỗn hợp cation nhóm III ?
5. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm III ?

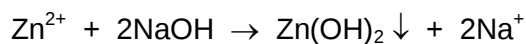
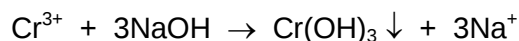
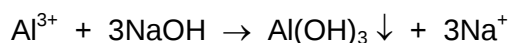
1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA CATION NHÓM III

- Phản ứng với kiềm tạo tủa trắng hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ và $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Tủa tan trong kiềm dư tạo thành aluminat AlO_2^- , cromit CrO_2^- và zincat ZnO_2^{2-}
- NaOH dư là thuốc thử nhóm
- Trong dung dịch: Zn^{2+} và Al^{3+} không màu, Cr^{3+} màu xanh tím
- Zn^{2+} tồn tại dưới 2 dạng Zn^{2+} và ZnO_2^{2-}
- Al^{3+} tồn tại dưới dạng Al^{3+} hay AlO_2^-
- Cr^{3+} tạo tủa xanh đen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ở pH 5, tan trong kiềm dư. Ở pH 12,5 cho cromit màu xanh nhạt

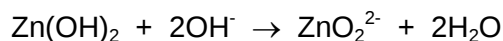
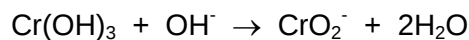
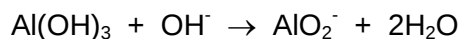
2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM III

Với NaOH hay KOH

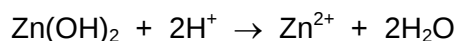
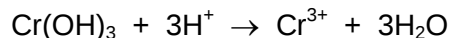
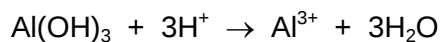
Tạo tủa trắng hydroxyd



Các hydroxyd có tính lưỡng tính, tan trong kiềm thể hiện tính acid



Và tan trong acid thể hiện tính base

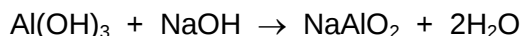
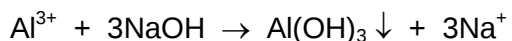


3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Al^{3+}

3.1.1. Với NaOH

Tạo tủa keo $\text{Al}(\text{OH})_3$, tan trong NaOH dư tạo thành muối aluminat



Khi thêm NH_4Cl vào dung dịch aluminat sẽ xuất hiện tủa trở lại. Đây là phản ứng thủy phân aluminat, **được dùng để tách Al^{3+} ra khỏi hỗn hợp cation nhóm III**

3.1.2. Với thuốc thử Aluminon (amonit aurintricarboxylat)

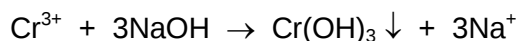
Tạo muối nội phức có màu đỏ. Tùy nồng độ của Al^{3+} sẽ có tủa bông đỏ hay dung dịch màu đỏ. Phản ứng thực hiện trong môi trường acid yếu pH 4 – 5 với đệm acetat



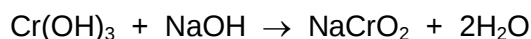
3.2. Ion Cr^{3+}

3.2.1. Với NaOH

Tạo tủa crom hydroxyd màu xanh đen



Crom hydroxyd tan trong NaOH dư tạo thành cromit màu xanh nhạt



Cromit khi đun sôi sẽ bị thủy phân cho lại tủa crom hydroxyd

3.2.2. Với tác nhân oxy hóa H_2O_2

Với H_2O_2 trong môi trường kiềm tạo cromat có màu vàng đặc trưng



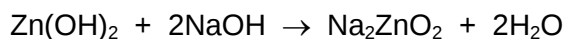
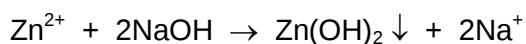
3.2.3. Phản ứng tạo ngọc có màu

Cr^{3+} tạo ngọc có màu khác nhau với một số muối như natri borat hay natri hydrophosphat tạo ngọc có màu xanh lá mạ hoặc khi nung chảy mẫu chứa Cr^{3+} với hỗn hợp bột Na_2CO_3 và KNO_3 tạo ngọc có màu vàng

3.3. Ion Zn^{2+}

3.3.1. Với NaOH

Tạo tủa hydroxyd kẽm, tan trong kiềm dư tạo muối zincat không màu

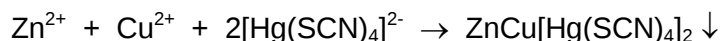


3.3.2. Với NH_4OH

Tạo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tan trong NH_4OH dư tạo thành phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]$. Phản ứng này dùng để tách nhôm ra khỏi hỗn hợp có kẽm trong cation nhóm III

3.3.3. Với thuốc thử MTA (Mercuri Thiocyanat Amoni) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Trong môi trường trung tính hay acid nhẹ, Zn^{2+} cho tủa trắng $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Nếu thêm 1 giọt Cu^{2+} , khi cho MTA vào sẽ tạo tủa tím sim



Màu của tủa tùy thuộc vào lượng Cu^{2+} thêm vào: ít $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ tím nhạt, hơi thừa $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ tím đen, thừa nhiều $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ xanh vàng của Cu^{2+}

Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của Al^{3+} và Zn^{2+}

Thuốc thử	Al^{3+}	Zn^{2+}
NaOH dư	AlO_2^-	ZnO_2^{2-}
Na_2CO_3	Tủa keo trắng $\text{Al}(\text{OH})_3$	Tủa trắng $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
NH_4OH dư	Tủa keo trắng $\text{Al}(\text{OH})_3$	Phức tan $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
MTA		- Có mặt vết Cu^{2+}: tạo tủa tím - Có mặt vết Co^{2+}: tạo tủa lục
Aluminon	Tủa bông đỏ	

Nội dung 5: PHÂN TÍCH CATION NHÓM IV (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+})

Câu hỏi

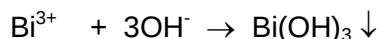
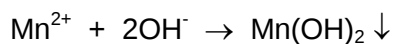
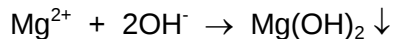
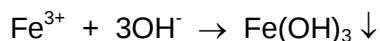
1. Trình bày tên, công thức hóa học của thuốc thử nhóm IV, nêu các hiện tượng đặc trưng khi cation nhóm IV tác dụng với thuốc thử nhóm và viết phương trình ion minh họa ?
2. Viết công thức hóa học, phản ứng đặc trưng của Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} ?
3. Cho biết cation nào trong nhóm có tính oxy hóa, tính khử. Viết phương trình phản ứng minh họa của Mn^{2+} và Bi^{3+} ?
4. Áp dụng tính chất nào để tách Mg^{2+} ra khỏi hỗn hợp cation nhóm IV ?
5. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm IV ?

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA CATION NHÓM IV

- Tác dụng với kiềm cho tủa hydroxyd không tan trong kiềm dư.
- NaOH 3M và H_2O_2 là thuốc thử nhóm
- Trong dung dịch các ion không màu trừ Fe^{3+} có màu vàng nâu
- Các cation nhóm IV tham gia phản ứng oxy hóa – khử
 - ✓ Fe^{3+} là chất oxy hóa, bị khử thành Fe^{2+}
 - ✓ Mn^{2+} là chất khử bị oxy hóa thành Mn^{7+} có màu tím
 - ✓ Mg^{2+} là chất oxy hóa, bị khử về Mg
 - ✓ Bi^{3+} là chất oxy hóa, bị khử thành Bi có màu đen

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM IV

Với KOH , NaOH , NH_4OH

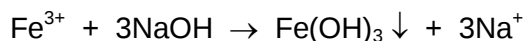


3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Fe^{3+}

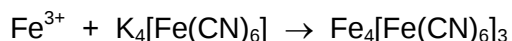
3.1.1. Với NaOH

Tạo tủa đỏ nâu, không tan trong NaOH dư, tan trong acid vô cơ



3.1.2. Với kali ferrocyanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

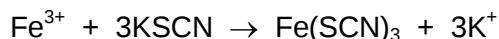
Trong môi trường acid, Fe^{3+} tạo tủa keo xanh phổ



Phản ứng này rất nhạy, lượng tối thiểu tìm thấy (1 – 2 giọt): 0,05 µg, nồng độ giới hạn 1/(1x10⁶), độ loãng giới hạn 10⁶

3.1.3. Với kali sulfocyanid KSCN

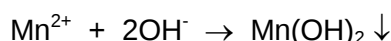
Tạo phức màu đỏ máu. Thành phần phức thay đổi tùy theo nồng độ SCN⁻



3.2. Ion Mn²⁺

3.2.1. Với NaOH, NH₄OH

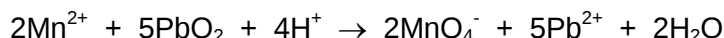
Tạo tủa trắng Mn(OH)₂, tan ít trong kiềm dư do tạo phức hydroxo Mn(OH)₃⁻, tan trong acid vô cơ



Mn(OH)₂ dễ bị oxy hóa trong không khí tạo thành MnO(OH)₂ (dihydroxido oxidomanganat (IV)) có màu nâu

3.2.2. Phản ứng oxy hóa

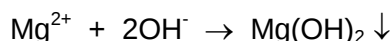
Oxy hóa Mn²⁺ bằng PbO₂ trong môi trường acid tạo thành Mn⁷⁺ có màu tím đỏ



3.3. Ion Mg²⁺

3.3.1. Với NaOH

Tạo tủa trắng Mg(OH)₂, không tan trong kiềm dư, tan trong NH₄Cl

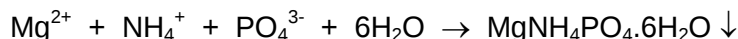


3.3.2. Với NH₄OH

Cho tủa trắng Mg(OH)₂, nếu có sự hiện diện của NH₄Cl thì Mg(OH)₂ không kết tủa được

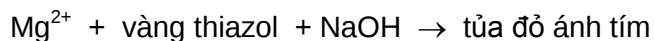
3.3.3. Với Na₂HPO₄

Tạo tủa vô định hình, nếu có sự hiện diện của NH₄OH – NH₄Cl sẽ cho tủa trắng tinh thể hình sao MgNH₄PO₄·6H₂O



3.3.4. Với vàng thiazol

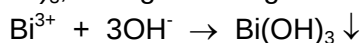
Tạo tủa đỏ ánh tím trong môi trường kiềm



3.4. Ion Bi³⁺

3.4.1. Với NaOH

Tạo tủa keo trắng Bi(OH)₃, không tan trong kiềm dư, tan trong acid. Đun sôi tủa sẽ có màu vàng do bị mất nước



3.4.2. Phản ứng thủy phân

Pha loãng dung dịch Bi^{3+} tạo thành tủa trắng bismutyl, tan trong acid loãng



3.4.3. Với kali iodid

Tạo tủa đen BiI_3 , tan trong KI tạo thành phức $\text{K[BiI}_4]$ màu đỏ cam



3.4.4. Với thioure

Tạo phức màu vàng $\text{Bi}^{3+} + 2\text{SC(NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Bi(NH}_2\text{-CS-NH}_2)_3]^{3+}$

3.4.5. Với $\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ (phản ứng stanit kiềm)

Tạo Bi có màu đen $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{SnO}_2^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Bi} \downarrow + 3\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm IV

Thuốc thử	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Bi^{3+}
NaOH	Tủa nâu Fe(OH)_3	Tủa trắng Mn(OH)_2 , hóa nâu trong không khí	Tủa trắng Mg(OH)_2	Tủa trắng Bi(OH)_3
Na_2CO_3	Tủa trắng Fe(OH)CO_3	Tủa trắng MnCO_3	Tủa trắng MgCO_3	Tủa trắng Bi(OH)CO_3
Na_2HPO_4	Tủa vàng nhạt FePO_4	Tủa trắng $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	Tủa MgHPO_4 hoặc trong môi trường $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ cho tủa MgNH_4PO_4	Tủa trắng BiPO_4
KI				Tủa đen BiI_3 , nếu dư KI tạo KBiI_4 màu cam
KSCN	Tủa đỏ máu Fe(SCN)_3 hoặc dư SCN^- tạo phức tan đỏ máu $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$			
$\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$	Tủa xanh phổ $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$			

Nội dung 6: PHÂN TÍCH CATION NHÓM V (Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+})

Câu hỏi

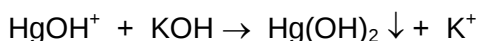
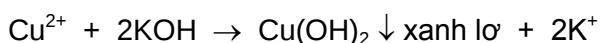
1. Trình bày đặc điểm chung và phản ứng chung của cation nhóm V ?
2. Viết công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của các phản ứng định tính Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} và viết phương trình ion minh họa ?
3. Phân biệt Cu^{2+} và Hg^{2+} bằng thuốc thử nào ? Viết phương trình phản ứng ?
4. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm V ?

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA CATION NHÓM V

- Tác dụng với kiềm cho những hydroxyd không tan trong kiềm dư nhưng tan trong NH_4OH hoặc hỗn hợp $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ thành các amoniat.
- NH_4OH 3M là thuốc thử nhóm
- KOH và NaOH cho tủa hydroxyd lưỡng tính với dung dịch chứa Cu^{2+} (vì dễ tan trong acid loãng và tan trong NH_4OH để tạo phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), cho oxyd với Hg^{2+} , cho muối có tính kiềm với Co^{2+}
- Các cation nhóm V được đặc trưng bởi khả năng tạo phức
- Trong dung dịch muối Hg^{2+} không màu, muối Cu^{2+} , Co^{2+} có màu

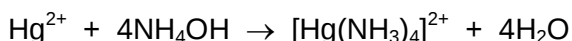
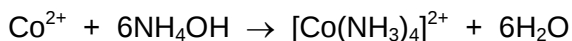
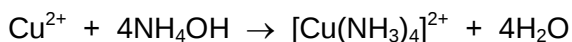
2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM V

2.1. Với KOH , NaOH



2.2. Với NH_4OH

Dung dịch amoniac dư phản ứng với cation nhóm V tạo ra các phức amoniat



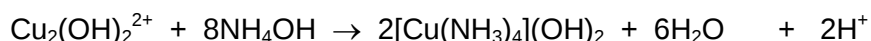
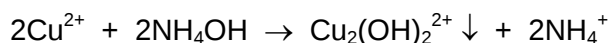
Các amoniat bền trừ amoniat cobalt, dưới tác dụng của oxy không khí sẽ chuyển thành Co^{3+} có màu đỏ tím

3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Cu^{2+}

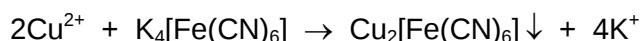
3.1.1. Với NH_4OH

Tạo tủa xanh lơ, tủa tan khi cho NH_4OH dư, tạo phức xanh lam đậm



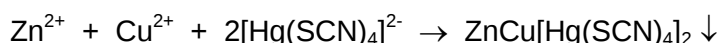
3.1.2. Với kali ferrocyanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Tạo tủa đồng ferrocyanid đỏ thẫm



3.1.3. Với thuốc thử MTA

Tạo tủa xanh vàng $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Nếu thêm Zn^{2+} tạo tủa tím sim



3.1.4. Với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

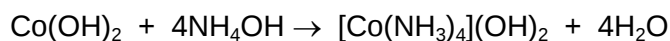
Trong dung dịch muối Cu^{2+} đã được acid hóa sẽ làm mất màu dung dịch do tạo thành tủa đen CuS không tan trong HCl , H_2SO_4 đặc, tan trong HNO_3



3.2. Ion Co^{2+}

3.2.1. Với NH_4OH

Tạo muối kiềm CoOH^+ màu xanh lam, khi đun nóng tạo thành $\text{Co}(\text{OH})_2$ màu hồng, tan trong NH_4OH dư tạo thành phức màu vàng nâu



3.2.2. Với NH_4SCN

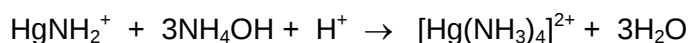
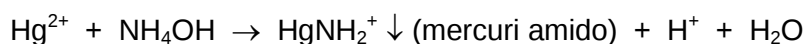
Cho màu xanh đậm do tạo thành phức chất dễ phân hủy trong nước và trong acid loãng. Tan trong dung môi hữu cơ như acetone



3.3. Ion Hg^{2+}

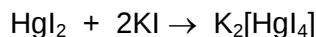
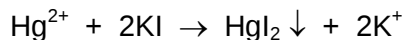
3.3.1. Với NH_4OH

Tạo tủa trắng HgNH_2^+ , tan trong NH_4OH dư thành phức



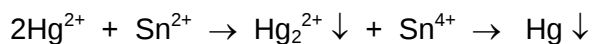
3.3.2. Với kali iodid

Tạo tủa đỏ cam HgI_2 , tan khi cho KI dư, tạo phức màu vàng nhạt



3.3.3. Với dung dịch SnCl_2 mới pha

Tạo tủa trắng thủy ngân I sau đó chuyển thành Hg màu xám đen



3.3.4. Với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Trong môi trường acid, khi đun nóng tạo tủa đen HgS không tan trong HCl, H_2SO_4 , HNO_3



Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation Cu^{2+} và Hg^{2+}

Thuốc thử	Cu^{2+}	Hg^{2+}
NaOH	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ xanh $\rightarrow$ tủa đen CuO	Tủa vàng HgO
NH_4OH dư	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ xanh lam đậm	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tủa đen CuS tan trong HNO_3	Tủa đen HgS, không tan trong HNO_3
KI	Tủa trắng $\text{CuI} + \text{I}_2$	Tủa đỏ cam HgI_2 , nếu dư KI tạo phức tan màu vàng nhạt $[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$		Tủa đen Hg
NH_4SCN	Tủa đen $\text{Cu}(\text{SCN})_2$	Tủa trắng $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, nếu dư NH_4SCN thì tạo phức $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

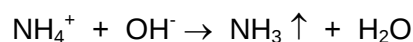
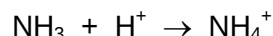
Nội dung 7: PHÂN TÍCH CATION NHÓM VI (NH_4^+ , K^+ , Na^+)

Câu hỏi

1. Trình bày đặc điểm chung của cation nhóm VI ?
2. Kể tên, công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của các phản ứng định tính NH_4^+ , K^+ , Na^+ và viết phương trình ion minh họa ?
3. Giải thích nguyên nhân phải xác định NH_4^+ trước ?
4. Hãy cho biết sự khác nhau cơ bản giữa cation nhóm VI và cation 5 nhóm đầu khi tác dụng với thuốc thử natri carbonat ?
5. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích cation nhóm VI ?

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA CATION NHÓM VI

- Các Na^+ , K^+ là các ion kim loại kiềm, NH_4^+ do phân tử NH_3 và H^+ tạo nên, không bền vững trong dung dịch kiềm và ở nhiệt độ cao



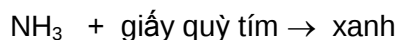
- Các hợp chất hydroxyd (NaOH , KOH , NH_4OH), các muối (clorid, sulfat, carbonat) đều dễ tan trong nước. Do đó khi dùng acid hoặc kiềm làm thuốc thử nhóm thì các cation của 5 nhóm đầu đều kết tủa, còn cation nhóm VI không cho tủa
- Cation nhóm VI không có thuốc thử nhóm
- Để xác định các cation nhóm VI, tiến hành xác định trực tiếp cation mà không phân tích theo hệ thống

2. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

2.1. Ion NH_4^+

2.1.1. Với NaOH

Tạo thành amoniac, khí bay ra có thể nhận biết bằng giấy tẩm phenolphtalein (giấy sẽ có màu hồng) hoặc dùng giấy quỳ tím sẽ hóa xanh



2.1.2. Với thuốc thử Nessler

Trong môi trường kiềm, cho tủa đỏ nâu



Lưu ý:

- Một số cation kim loại chuyển tiếp (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}) cản trở phản ứng do tạo hydroxyd có màu hoặc làm hư thuốc thử. Loại bằng kiềm mạnh và carbonat hoặc khóa trong phức kali natri tartrat.
- Cả hai phản ứng đều phải dương tính khi định tính NH_4^+

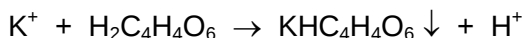
2.2. Ion K^+

2.2.1. Với acid perchloric

Tạo tủa trắng kali perchlorat: $\text{K}^+ + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 \downarrow + \text{H}^+$

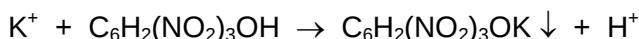
2.2.2. Với acid tartric

Tạo tủa trắng trong môi trường trung tính hay acid (pH 5 – 7)



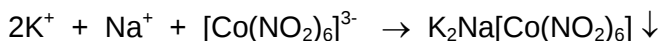
2.2.3. Với acid picric

Tạo kết tủa vàng. NH_4^+ cũng cho tủa vàng nên phải loại bằng kiềm



2.2.4. Với thuốc thử Garola $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Tạo tủa tinh thể vàng.



Lưu ý:

- NH_4^+ cho phản ứng tương tự. Loại NH_4^+ bằng kiềm và đun nóng, sau đó điều chỉnh pH về trung tính. I^- gây cản trở. Loại I^- bằng HNO_3 hoặc H_2O_2 . Ag^+ làm tăng độ nhạy phản ứng

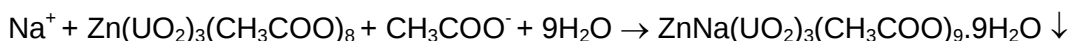
2.2.5. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

Đốt các muối K^+ trên ngọn lửa không màu thì ngọn lửa sẽ có màu tím

2.3. Ion Na^+

2.3.1. Với thuốc thử Kontop (kẽm uranyl acetat)

Tạo tủa tinh thể vàng (hình mặt nhẫn khi soi kính hiển vi)



Điều kiện:

- Môi trường trung tính hay hơi acid (sử dụng acid acetic), môi trường acid mạnh $\rightarrow$ tủa tan. Các NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} gây trở ngại. Các Ag^+ , Hg_2^{2+} , Sb^{3+} cũng tạo tủa tinh thể hình kim dài với thuốc thử

2.3.2. Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa

Đốt các muối Na^+ trên ngọn lửa không màu thì ngọn lửa sẽ có màu vàng. Phản ứng rất nhạy nên phải rửa dây bạch kim thật sạch trước khi tiến hành phản ứng và chỉ kết luận có Na^+ khi ngọn lửa vàng tồn tại vài giây trở lên.

Nội dung 8: PHÂN TÍCH ANION NHÓM I (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-)

Câu hỏi

1. Trình bày đặc điểm chung và phản ứng chung của các halogenid trong anion nhóm I ?
2. Kể tên công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của thuốc thử xác định Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- và viết phương trình ion minh họa ?
3. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích anion nhóm I ?

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA HALOGENID

- Các halogenid thường không màu, có thể tạo thành các acid mạnh HCl , HBr , HI
- Hầu hết các halogenid đều dễ tan trừ halogenid chì. Độ tan của muối halogenid giảm từ clorid đến iodid
- Các halogen là những chất oxy hóa, tính oxy hóa tăng từ I_2 đến Cl_2 , các halogenid là những chất khử, tính khử tăng từ Cl^- đến I^- . Vì vậy Cl^- chỉ có thể bị oxy hóa bằng các tác nhân oxy hóa mạnh như KMnO_4 , HNO_3
- Các tác nhân oxy hóa được Cl^- , Br^- và I^- gồm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3 đậm đặc, $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$
- Các tác nhân oxy hóa được Br^- và I^- gồm H_2SO_4 đậm đặc (với Br^- phải đun nóng), $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- Các tác nhân chỉ oxy hóa được I^- là nước clor, nước brom, $\text{NaNO}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA HALOGENID

2.1. Với thuốc thử nhóm AgNO_3

Tạo tủa halogenid bạc trong môi trường acid nitric đậm đặc. AgCl tủa trắng, AgBr tủa trắng ngà, AgI tủa vàng nhạt. Độ tan của các muối giảm từ AgCl đến AgI . Các muối này đều không tan trong các acid

2.2. Với tác nhân oxy hóa

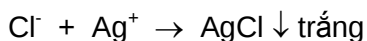
- Cl^- là chất khử yếu, chỉ phản ứng với chất oxy hóa mạnh như $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, khi đun nóng tạo thành Cl_2
- Br^- bị oxy hóa trong môi trường acid bởi MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2SO_4 đặc nóng, Cl_2 và HClO
- I^- có thể bị oxy hóa bởi Cl_2 , Br_2 , Fe^{3+} , NO_2^- trong môi trường acid mạnh

3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion Cl^-

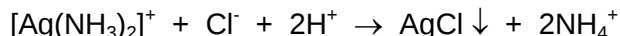
3.1.1. Với AgNO_3

Tạo tủa trắng vón AgCl , đen dần ngoài không khí, không tan trong HNO_3 , tan trong NH_4OH tạo thành phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, tan trong $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



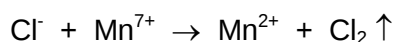


Khi acid hóa dung dịch, AgCl tái tạo lại



3.1.2. Phản ứng oxy hóa

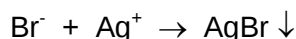
Cl^- bị oxy hóa thành Cl_2 , tác nhân oxy hóa là $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Cl_2 sinh ra được nhận biết bằng giấy tẩm ortho toludin



3.2. Ion Br^-

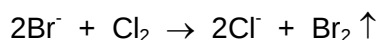
3.2.1. Với AgNO_3

Tạo tủa trắng ngà AgBr, không tan trong HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (khác với AgCl) nhưng tan trong NH_4OH tạo thành phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$



3.2.2. Phản ứng oxy hóa

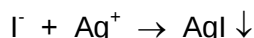
Với các tác nhân oxy hóa như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 và nước clor, Br^- bị oxy hóa thành Br_2 màu đỏ nâu. Khí Br_2 sinh ra làm hồng giấy tẩm fluorescein hoặc làm lớp cloroform có màu nâu



3.3. Ion I^-

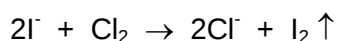
3.3.1. Với AgNO_3

Tạo tủa vàng AgI, không tan trong HNO_3 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



3.3.2. Phản ứng oxy hóa

I^- là chất khử mạnh, dễ bị oxy hóa bởi các tác nhân như Cl_2 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 . Khác với Cl^- và Br^- , I^- còn bị NO_2^- , Cu^{2+} và Fe^{3+} oxy hóa



Khí I_2 bay ra có màu nâu hoặc tan vào lớp cloroform cho màu tím

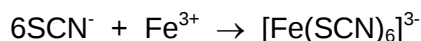
3.4. Ion SCN^-

3.4.1. Với AgNO_3

Tạo tủa trắng, tan trong NH_4OH : $\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$

3.4.2. Với Fe^{3+}

Tạo phức màu đỏ máu



Nội dung 9: PHÂN TÍCH ANION NHÓM II (SO_4^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-})

Câu hỏi

1. Trình bày hiện tượng đặc trưng của anion nhóm II khi tác dụng với muối bari, bạc nitrat và viết các phương trình ion minh họa ?
2. Kể tên công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của thuốc thử xác định SO_4^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} và viết phương trình ion minh họa ?
3. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích anion nhóm II ?

1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA ANION NHÓM II

- Kết tủa được với muối Ba^{2+}
- Trừ BaSO_4 , các muối khác đều tan được trong HNO_3 , HCl và CH_3COOH

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA ANION NHÓM II

2.1. Với muối Ba^{2+}

Tạo tủa trắng. $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ tan nhiều nhất, chỉ tách ra từ dung dịch đậm đặc

2.2. Với AgNO_3

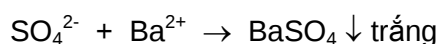
Tạo tủa bạc tan trong acid vô cơ (khác với anion nhóm I)

3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ION

3.1. Ion SO_4^{2-}

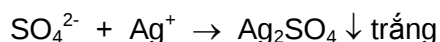
3.1.1. Với BaCl_2

Tạo tủa trắng BaSO_4 , không tan trong HCl , HNO_3



3.1.2. Với AgNO_3

Dung dịch muối sulfat đậm đặc phản ứng với AgNO_3 cho tủa Ag_2SO_4 , tan khi cho thêm nước



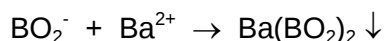
3.1.3. Với BaCl_2 và KMnO_4

Tạo tủa BaSO_4 màu hồng do hấp phụ thuốc tím

3.2. Ion BO_2^-

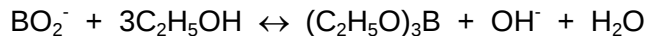
3.2.1. Với BaCl_2

Tạo tủa $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, tan trong acid vô cơ



3.2.2. Với rượu ethylic

BO_2^- trong H_2SO_4 tác dụng với rượu ethylic cho ester borat ethyl. Chất này cháy cho ngọn lửa màu xanh lục



Để phản ứng xảy ra theo chiều thuận, cần thực hiện trong môi trường khan bằng cách làm bay hơi đến khô dung dịch và thêm H_2SO_4 để nước được tạo thành trong quá trình phản ứng

3.3. Ion PO_4^{3-}

Các muối phosphat tồn tại dưới dạng PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-

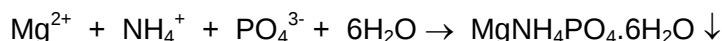
3.3.1. Với BaCl_2

Tạo tủa trắng BaHPO_4 , tan trong HCl , HNO_3 và CH_3COOH . Khi đun nóng lại cho $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$



3.3.2. Với hỗn hợp muối Mg^{2+} , NH_4Cl và NH_4OH

Tạo tủa trắng tinh thể hình sao $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



3.3.3. Với amoni molybdat

Tạo tủa vàng, tan trong NH_4OH . AsO_4^{3-} cho phản ứng tương tự

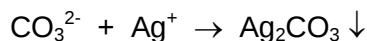


3.4. Ion CO_3^{2-}

- CO_2 hòa tan trong nước cho H_2CO_3 là một acid yếu
- H_2CO_3 cho hai loại muối: carbonat và hydrocarbonat (bicarbonat)
- Các carbonat đều tan trong acid, chỉ có carbonat kiềm, hydrocarbonat kiềm và kiềm thổ là tan trong nước

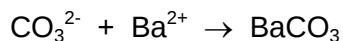
3.4.1. Với AgNO_3

Tạo tủa trắng Ag_2CO_3 , tan trong HNO_3 và NH_4OH



3.4.2. Với BaCl_2

Tạo tủa BaCO_3 , tan trong acid vô cơ và acid acetic



Nội dung 10: PHÂN TÍCH ANION NHÓM III (NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Câu hỏi

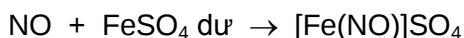
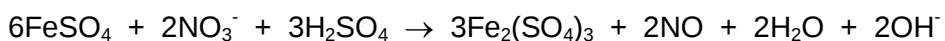
1. Kể tên công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của thuốc thử xác định NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ và viết phương trình ion minh họa ?
2. Vẽ sơ đồ lý thuyết phân tích anion nhóm III ?

1. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH ANION NITRAT

- Muối nitrat ở thể rắn khi đốt nóng là chất oxy hóa rất mạnh và dễ bị phân hủy
- Dung dịch nitrat trong nước không có khả năng oxy hóa

1.1. Với FeSO_4

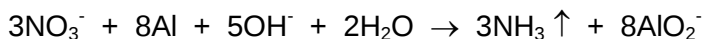
Trong môi trường H_2SO_4 , NO_3^- bị khử thành oxyd nitơ, chất này tạo với FeSO_4 dư thành phức sulfat nitrozil có màu nâu xuất hiện ở mặt tiếp xúc giữa H_2SO_4 đậm đặc và nước



Phức tạo thành không bền, bị phân hủy khi lắc ống nghiệm hay đun. Nên tiến hành phản ứng khi nguội

1.2. Với Al nguyên tố

Trong môi trường kiềm, nhôm khử NO_3^- thành NH_3 , làm xanh giấy quỳ đỏ



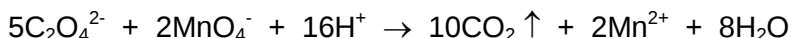
1.3. Với diphenylamin (C_6H_5)₂NH

Trong môi trường acid sulfuric đặc, NO_3^- tác dụng với diphenylamin tạo hợp chất xanh lơ

2. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH ANION OXALAT

Với $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

Trong môi trường H_2SO_4 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ khử Mn^{7+} về Mn^{2+} làm mất màu thuốc tím và phóng thích CO_2



Nội dung 11: PHÂN TÍCH ANION VÀ CATION

Câu hỏi

1. Trình bày trình tự xác định cation và anion trong dung dịch phân tích ?
2. Hãy mô tả lại quá trình tiến hành và viết phương trình ion minh họa khi xác định được dung dịch đầu là BaCl_2 ?
3. Yêu cầu thử một lọ hóa chất (thể rắn) có dán nhãn “Magnesi clorid tinh khiết” thì phải làm thế nào ?

1. THỬ SƠ BỘ

1.1. Xác định đặc tính của mẫu

- **Rắn:** áp dụng một số đặc tính riêng để xác định. Phần lớn mẫu rắn được hòa tan với dung môi thích hợp rồi mới phân tích
- **Lỏng:** dung dịch trong suốt. Phân tích trực tiếp

1.2. Thử pH của dung dịch

Dùng giấy quỳ hay giấy thử vạn năng

- **pH trung tính:** không có ion dễ bị thủy phân như Bi^{3+} , Hg^{2+} , ...
- **pH < 7:** nếu dung dịch có phản ứng với acid mạnh thì không có CO_3^{2-} , HCO_3^- . Không thể có đồng thời ion có tính oxy hóa và ion có tính khử như MnO_4^- với I^- , Fe^{3+} với I^-
- **pH > 7:** có thể có các cation lưỡng tính như Al^{3+} , Zn^{2+} , hầu hết các anion; không có các ion dễ bị tủa ở môi trường kiềm như Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}

1.3. Màu của dung dịch

- **Xanh lam:** tùy nồng độ, có thể có Cu^{2+}
- **Hồng:** có Co^{2+}
- **Vàng:** tùy nồng độ, có thể có Fe^{3+} , I^- (chuyển thành I_2)
- **Xanh rêu:** có Cr^{3+}
- Một số ion có màu nhưng ở trạng thái phức chất thì không màu hay có màu khác. Ví dụ: Fe^{3+} có màu vàng nhưng khi tạo thành phức $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ có màu đỏ máu. Do đó nếu dung dịch không màu thì loại các ion có màu nhưng phải kiểm tra sự có mặt của các phức không màu của các ion đó
- Trong dung dịch nếu có nhiều ion có màu thì dung dịch sẽ có màu phối hợp giữa các màu riêng lẻ. Ví dụ: nếu trong dung dịch có Cu^{2+} và Co^{2+} thì dung dịch có thể có màu tím hồng, xanh tím

1.4. Mùi của dung dịch

- **Mùi giấm:** có acid acetic. **Mùi khai:** có NH_4OH

1.5. Các phản ứng nhận diện sơ bộ

1.5.1. Các ion tạo hydroxyd ít tan

Dung dịch phân tích + NaOH 3M từng giọt. Kết tủa có màu:

- **Rì sắt:** có Fe^{3+} . **Trắng hóa nâu:** có Mn^{2+} . **Xanh:** có Cu^{2+}

1.5.2. Các ion có tính oxy hóa hay khử

- 1 giọt DDPT + 1 giọt $\text{HCl}_{\text{đđ}}$ + 1 giọt KI → **dung dịch nâu** → có thể có ion có tính oxy hóa
- 1 giọt DDPT + 1 giọt KMnO_4 loãng + 1 giọt $\text{HNO}_{3\text{đđ}}$ → **màu tím mất** → có thể có ion có tính khử

2. PHÂN TÍCH ANION VÀ CATION

- Việc xác định cation và anion tiến hành độc lập với nhau. Tuy nhiên có 1 số cation gây trở ngại cho việc xác định anion và ngược lại. Để khắc phục trở ngại trên và tránh nhầm lẫn cần tiến hành xác định cation và anion theo một trình tự sau:
 - ✓ Nếu dung dịch phân tích có màu thì xác định cation có màu tương ứng trước, xác định anion sau
 - ✓ **Nếu dung dịch phân tích không có màu thì tiến hành thử anion trước, cation sau**
- Biết được anion có thể giúp loại trừ một số cation
 - Có nhóm halogenid thì không có cation nhóm I
 - Có SO_4^{2-} thì không có cation nhóm II
- Phân tích theo hệ thống dựa vào thuốc thử nhóm
- Có một vài ion có thể tìm trực tiếp từ dung dịch đầu. Ví dụ: Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , ...

ÔN TẬP VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

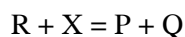
Câu hỏi

1. Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích thể tích (PTTT) ?
2. Điểm tương đương và điểm kết thúc ?
3. Các kỹ thuật chuẩn độ ?
4. Nồng độ dung dịch dùng trong PTTT ?
5. Cách tính kết quả trong PTTT ?
6. Pha dung dịch chuẩn độ ?

1. Nguyên tắc chung của phương pháp PTTT

Phương pháp PTTT là phương pháp định lượng hóa học dựa vào thể tích thuốc thử (đã biết chính xác nồng độ) dùng để phản ứng vừa đủ với một thể tích chính xác dung dịch chất cần xác định. Từ thể tích, nồng độ của dung dịch thuốc thử và thể tích của dung dịch chất cần định lượng tính được nồng độ của dung dịch cần định lượng.

Giả sử để xác định nồng độ của dung dịch X, thuốc thử là dung dịch R có nồng độ đã biết được sử dụng. Phản ứng giữa X và R phải xảy ra hoàn toàn:



Tiến hành bằng cách nhỏ từ từ từng giọt dung dịch R xuống một thể tích chính xác dung dịch X đến khi lượng thuốc thử R nhỏ xuống tương đương hóa học với lượng X thì dừng lại, đọc thể tích dung dịch R đã phản ứng trên buret. Dựa vào thể tích dung dịch R, nồng độ của R và thể tích dung dịch X đã lấy, tính được nồng độ của X. Quá trình tiến hành như vậy gọi là sự chuẩn độ hay sự định phân bằng phương pháp thể tích. Dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ (dung dịch R) gọi là dung dịch chuẩn độ.

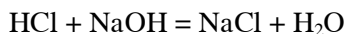
So với phương pháp PTKL thì phương pháp PTTT có độ chính xác không cao, nhưng vẫn đạt được mức yêu cầu cần thiết. Mặt khác phương pháp PTTT đơn giản và nhanh hơn nên được sử dụng rộng rãi.

2. Điểm tương đương và điểm kết thúc

2.1. Điểm tương đương

Điểm tương đương là thời điểm mà lượng thuốc thử đã phản ứng tương đương hóa học với lượng chất cần xác định, nói cách khác điểm tương đương là thời điểm mà số đương lượng gam thuốc thử đã phản ứng bằng số đương lượng gam của chất cần xác định. Điểm tương đương còn gọi là điểm kết thúc của sự chuẩn độ lý thuyết hay điểm kết thúc của sự định phân lý thuyết.

Ví dụ: khi chuẩn độ dung dịch acid hydrocloric bằng dung dịch chuẩn độ natri hydroxyd

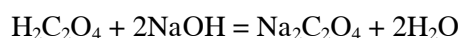


Khi số đương lượng gam HCl bằng số đương lượng gam NaOH thì trong dung dịch chỉ có NaCl và H₂O, pH của dung dịch là 7, điểm tương đương ứng với pH = 7.

2.2. Cách xác định điểm tương đương

Có nhiều cách xác định điểm tương đương, nhưng đơn giản và thường dùng nhất là dùng chất chỉ thị. Chất chỉ thị là những chất có khả năng biến đổi màu hoặc tạo kết tủa hoặc phát huỳnh quang hoặc gây ra một dấu hiệu nào đó ở lân cận điểm tương đương, nhờ vậy điểm tương đương được xác định.

Ví dụ: khi định lượng acid oxalic bằng dung dịch natri hydroxyd có thể chọn chỉ thị phenolphthalein vì trước điểm tương đương trong dung dịch còn acid, nên phenolphthalein không màu. Sau điểm tương đương dung dịch dư kiềm, phenolphthalein có màu hồng. Do đó ở thời điểm tương đương dung dịch từ không màu chuyển sang màu hồng (tại thời điểm này ta kết thúc sự chuẩn độ).



2.3. Điểm kết thúc

Điểm kết thúc là thời điểm mà ở đó chất chỉ thị có những biến đổi giúp ta kết thúc sự chuẩn độ. Trong trường hợp lý tưởng điểm kết thúc chuẩn độ trùng với điểm tương đương, trong thực tế điểm kết thúc chuẩn độ thường sai lệch với điểm tương đương.

Ví dụ: khi định lượng acid hydrochloric bằng dung dịch chuẩn độ natri hydroxyd dùng chỉ thị phenolphthalein, điểm tương đương ứng với pH = 7, nhưng chỉ thị phenolphthalein lại chuyển màu ở pH = 9, nên thường kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương.

Sự sai lệch giữa điểm tương đương và điểm kết thúc gây ra sai số của phép định lượng, nên cần chọn chỉ thị sao cho sai số nhỏ nhất (trong phạm vi cho phép).

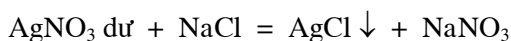
3. Các kỹ thuật chuẩn độ

3.1. Chuẩn độ trực tiếp

Chuẩn độ bằng cách nhỏ trực tiếp dung dịch chuẩn độ vào một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng.

3.2. Chuẩn độ thừa trừ

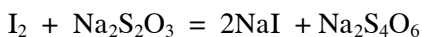
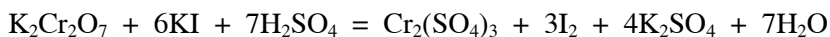
Cho một thể tích chính xác và quá dư dung dịch chuẩn độ tác dụng với một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng. Sau đó chuẩn độ thuốc thử dư bằng một dung dịch chuẩn độ khác. Ví dụ: định lượng clorid, trước hết cho AgNO₃ dư để kết tủa hoàn toàn AgCl. Sau đó chuẩn độ AgNO₃ thừa bằng KSCN.



3.3. Chuẩn độ thế

Cho một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng tác dụng với một lượng dư thuốc thử nào đó, phản

ứng sinh ra một lượng chất mới tương đương hóa học với lượng chất cần xác định. Dùng dung dịch chuẩn độ để định lượng chất mới sinh ra. Ví dụ: định lượng $K_2Cr_2O_7$ bằng cách cho tác dụng với KI trong môi trường acid. Định lượng iod sinh ra bằng $Na_2S_2O_3$.



4. Nồng độ dung dịch dùng trong PTTT

Trong PTTT thường dùng các nồng độ sau:

4.1. Nồng độ phần trăm (%)

Nồng độ phần trăm là nồng độ biểu thị bằng số gam chất tan có trong 100 gam dung dịch (ký hiệu %).

Ví dụ: dung dịch acid hydrochloric 10% có nghĩa là trong 100 gam dung dịch này có chứa 10 gam HCl nguyên chất.

Công thức tính

$$C = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} 100 \quad (1)$$

C là nồng độ % của dung dịch.

m_{ct} là khối lượng chất tan (g).

m_{dd} là khối lượng dung dịch (g).

$$\text{Vì } m_{dd} = dV_{dd}$$

d là khối lượng riêng của dung dịch (g/ml).

V_{dd} là thể tích dung dịch (ml).

Công thức (1) có dạng:

$$C = \frac{m_{ct}}{dV_{dd}} 100 \quad (2)$$

Trong HHPTĐL và ngành Dược, lượng chất tan chứa trong các dung dịch quá nhỏ so với lượng dung môi, nên khi tính toán thường coi khối lượng riêng của dung dịch bằng khối lượng riêng của nước ở 4°C.

$$d_{dd} = d_{H_2O} = 1 \text{ (g/ml)}$$

Công thức (2) có dạng:

$$C = \frac{m_{ct}}{V_{dd}} 100 \quad (3)$$

Ap dụng công thức

Ví dụ 1: tính thể tích dung dịch acid hydrochloric 37,23% (d = 1,19) cần lấy để pha 100 g dung dịch acid hydrochloric 10%?

Cách tính như sau:

+ Khối lượng HCl nguyên chất có trong 100 g dung dịch acid hydrochloric 10%:

$$C = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C m_{dd}}{100} \Rightarrow m_{ct} = 10 \frac{100}{100} = 10 \text{ gam}$$

+ Thể tích dung dịch acid hydrochloric 37,23% (d = 1,19%) cần lấy để pha:

$$C = \frac{m_{ct}}{d V_{dd}} 100 \Rightarrow V_{dd} = \frac{m_{ct}}{d C} 100 \Rightarrow V_{dd} = \frac{10}{1,19 \times 37,23} 100 = 22,5 \text{ ml}$$

Ví dụ 2: tính lượng natri clorid nguyên chất để pha được 3000 ml dung dịch natri clorid 10%?

Vì dung môi là nước nên d = 1, cách tính như sau:

$$C = \frac{m_{ct}}{V_{dd}} 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C V_{dd}}{100}$$
$$m_{ct} = \frac{10 \times 3000}{100} = 300 \text{ gam}$$

4.2. Nồng độ đương lượng

4.2.1. Đương lượng gam

Đương lượng gam của một chất là khối lượng tính ra gam của chất đó phản ứng vừa đủ với một đương lượng gam hydro hay với một đương lượng gam của một chất bất kỳ nào khác, ký hiệu là E.

4.2.2. Cách tính đương lượng gam

Công thức tính

$$E = \frac{M}{n}$$

E là đương lượng gam của chất cần xác định (g).

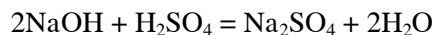
M là khối lượng mol phân tử của chất cần xác định (g).

n là một số, tùy theo loại hợp chất mà có giá trị khác nhau:

- Đối với base thì n là số nhóm OH⁻ tham gia phản ứng của một phân tử base.
- Đối với acid thì n là số proton H⁺ tham gia phản ứng của một phân tử acid.

- Đối với muối thì n là tổng hóa trị của các nguyên tử kim loại tham gia phản ứng của một phân tử muối.
- Đối với chất oxy hóa và chất khử thì n là số electron (e) thu hay mất của một phân tử chất oxy hóa hay một phân tử chất khử khi tham gia phản ứng.

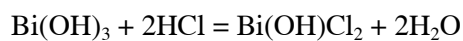
Ví dụ 1:



$$E_{\text{NaOH}} = \frac{M}{n} = \frac{40}{1} = 40\text{g}$$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{98}{2} = 49\text{g}$$

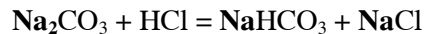
Ví dụ 2:



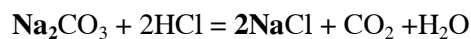
$$E_{\text{Bi}(\text{OH})_3} = \frac{M}{n} = \frac{260}{2} = 130\text{g}$$

$$E_{\text{HCl}} = \frac{M}{n} = \frac{36,5}{1} = 36,5\text{g}$$

Ví dụ 3:

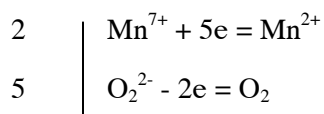
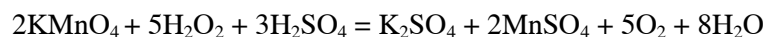


$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106}{1} = 106\text{g}$$



$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106}{2} = 53\text{g}$$

Ví dụ 4:



$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{158}{5} = 31,6\text{g}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M}{n} = \frac{34}{2} = 17\text{g}$$

4.2.3. Dung dịch đương lượng

Dung dịch đương lượng là dung dịch có nồng độ biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan có trong 1000 ml dung dịch (ký hiệu C_N).

Ví dụ: dung dịch natri hydroxyd 0,1 N có nghĩa là trong 1000 ml dung dịch này có chứa 0,1 đương lượng gam NaOH hay chứa $0,1 \times 40 = 4$ g NaOH (vì $E_{\text{NaOH}} = 40$ g).

Công thức tính:

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} 1000$$

C_N là nồng độ đương lượng của dung dịch (N).

m_{ct} là khối lượng chất tan của dung dịch (g).

E là đương lượng gam chất tan (g).

V_{dd} là thể tích dung dịch (ml).

Ví dụ 1: tính lượng natri hydroxyd nguyên chất cần lấy để pha 100 ml dung dịch NaOH 0,1 N ?

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} 1000 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_N EV_{dd}}{1000}$$

$$m_{ct} = \frac{0,1 \times 40 \times 100}{1000} = 0,4\text{g}$$

Ví dụ 2: tính nồng độ đương lượng của dung dịch acid sulfuric 14,35% ($d = 1,1$; $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49$) ?

+ Khối lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong V ml dung dịch acid sulfuric 14,35% là:

$$C = \frac{m_{ct}}{dV_{dd}} 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{CdV_{dd}}{100} \quad (1)$$

+ Nồng độ đương lượng của dung dịch acid sulfuric 14,35% là:

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} 1000 \quad (2)$$

+ Thay (1) vào (2) ta có:

$$C_N = \frac{CdV_{dd}}{100 EV_{dd}} 1000 \Rightarrow C_N = \frac{Cd}{100 E} 1000 = \frac{C}{E} \times d \times 10$$

$$C_N = \frac{14,35 \times 1,1}{100 \times 49} \times 1000 = 3,22\text{N}$$

Vậy dung dịch acid sulfuric 14,35% ($d = 1,1$) có nồng độ đương lượng là 3,22 N.

4.2.4. Tác dụng giữa các dung dịch đương lượng

Theo định luật tác dụng đương lượng có thể rút ra kết luận: trong các phản ứng hóa học cứ bao nhiêu đương lượng gam của chất này thì phản ứng vừa đủ với bấy nhiêu đương lượng gam của chất kia hay hai chất có số đương lượng gam bằng nhau thì tác dụng vừa đủ với nhau.

Từ kết luận trên suy ra:

- Khi 2 dung dịch có nồng độ đương lượng bằng nhau thì chúng tác dụng với nhau theo những thể tích bằng nhau. Ví dụ: 10 ml dung dịch bạc nitrat 0,1 N tác dụng đủ với 10 ml dung dịch natri clorid 0,1 N.
- Khi 2 dung dịch có nồng độ đương lượng khác nhau mà tác dụng vừa đủ với nhau thì thể tích của chúng tỉ lệ nghịch với nồng độ.

Giả sử dung dịch A có nồng độ là N_1 và thể tích là V_1 . Dung dịch B có nồng độ là N_2 và thể tích là V_2 . Nếu dung dịch A tác dụng vừa đủ với dung dịch B thì:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Ví dụ: xác định nồng độ đương lượng của dung dịch acid acetic, biết rằng 10 ml dung dịch này tác dụng vừa đủ với 20 ml dung dịch natri hydroxyd 0,1 N ?

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

$$N_1 = \frac{0,1 \times 20}{10} = 0,2N$$

4.3. Độ chuẩn

4.3.1. Độ chuẩn của dung dịch

Độ chuẩn của dung dịch được biểu thị bằng số gam chất tan có trong 1 ml dung dịch (ký hiệu là T)

Ví dụ: $T_{H_2SO_4} = 0,0098$ g/ml có nghĩa là trong 1 ml dung dịch acid sulfuric này có chứa 0,0098 gam H_2SO_4 nguyên chất.

Công thức tính T: $T = \frac{m_{ct}}{V_{dd}}$

T là độ chuẩn của dung dịch (g/ml)

m_{ct} là khối lượng chất tan (g)

V_{dd} là thể tích của dung dịch (ml)

4.3.2. Độ chuẩn theo chất cần xác định

Độ chuẩn của **dung dịch A (dung dịch chuẩn độ)** theo **chất cần xác định B (chất cần định lượng)** là số gam chất B tác dụng vừa đủ với 1 ml dung dịch chất A (ký hiệu là $T_{A/B}$)

Ví dụ: $T_{HCl/Na_2CO_3} = 0,0053$ g/ml có nghĩa là 1 ml dung dịch acid hydrocloric tác dụng vừa đủ với 0,0053 g Na_2CO_3 nguyên chất (hay 1 ml HCl tương đương 0,0053 g Na_2CO_3).

Công thức tính:

$$T_{A/B} = \frac{N_A E_B}{1000}$$

$T_{A/B}$ là độ chuẩn của dung dịch A đối với chất cần xác định B

N_A là nồng độ đương lượng của dung dịch A

E_B là đương lượng gam của chất cần xác định B

Ví dụ: tính độ chuẩn của dung dịch acid hydrochloric đối với natri hydroxyd, biết rằng khi định lượng dung dịch natri hydroxyd dùng dung dịch chuẩn độ là acid hydroclorid 0,1 N ?

$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = \frac{0,1 \times 40}{1000} = 0,004 \text{ g/ml}$$

5. Cách tính kết quả trong PTTT

5.1. Với kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp hoặc chuẩn độ thế

Ví dụ: hút chính xác V ml chế phẩm A (hoặc cân chính xác a gam chế phẩm A) pha thành V_{dm} ml trong bình định mức. Lấy V_1 ml dung dịch này đem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ B có nồng độ N_2 hết V_2 ml. Xác định nồng độ % của chế phẩm (hoặc hàm lượng % của chế phẩm)?

❖ Cách 1: Tính theo nồng độ đương lượng

- Tính nồng độ của dung dịch A trong bình định mức:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

- Tính khối lượng chất tan A có trong 1 lít dung dịch (đã pha trong bình định mức), ký hiệu là P (g/l):

$$P(\text{g/l}) = N_1 E_A$$

- Tính khối lượng chất tan A có trong V ml chế phẩm (hoặc trong V_{dm} dung dịch)

$$m_{ct} = \frac{P}{1000} V_{dm}$$

- Tính nồng độ % (hoặc hàm lượng %) của chế phẩm

$$C = \frac{m_{ct}}{V} 100 \quad \text{hoặc} \quad C = \frac{m_{ct}}{a} 100$$

❖ Cách 2: Tính theo độ chuẩn

- Tính độ chuẩn

$$T_{B/A} = \frac{N_B E_A}{1000} \quad (\text{g/ml})$$

- Tính lượng chất tan A có trong V_1 ml dung dịch:

$$m_1 = V_2 T_{B/A} \text{ (g)}$$

- Tính lượng chất tan có trong V_{dm} ml dung dịch (hay có trong V ml mẫu)

$$m_{ct} = \frac{m_1}{V_1} V_{dm} \text{ (g)}$$

- Tính nồng độ % (hay hàm lượng) của chế phẩm:

$$C = \frac{m_{ct}}{V} 100 \quad \text{hoặc} \quad C = \frac{m_{ct}}{a} 100$$

5.2. Với kỹ thuật chuẩn độ thừa trừ

Ví dụ: hút chính xác V ml chế phẩm A (hoặc cân chính xác a gam chế phẩm A) pha thành V_{dm} ml trong bình định mức. Lấy V_1 ml dung dịch này cho tác dụng với V_2 ml dung dịch B có nồng độ N_2 (lượng B dư so với lượng A). Để chuẩn độ lượng B dư phải dùng hết V_3 ml dung dịch C có nồng độ N_3 . Xác định nồng độ % chế phẩm A?

$$N_1 V_1 + N_3 V_3 = N_2 V_2$$

$$N_1 = \frac{N_2 V_2 - N_3 V_3}{V_1}$$

Sau đó tính kết quả như trường hợp chuẩn độ trực tiếp.

6. Pha dung dịch chuẩn độ

Dung dịch chuẩn độ là những dung dịch đã biết nồng độ chính xác dùng để xác định nồng độ các dung dịch khác.

Pha dung dịch chuẩn độ có 3 cách:

6.1. Dùng ống chuẩn

Ống chuẩn là ống thủy tinh có chứa một lượng chính xác hóa chất tinh khiết được hàn kín. Trên ống có nhãn in tên, công thức hóa chất và nồng độ dung dịch chuẩn độ pha được. Khi pha dùng dụng cụ đục ống, chuyển hết lượng hóa chất trong ống vào bình định mức có dung tích 1000 ml, thêm nước cất vừa đủ, lắc đều, được dung dịch chuẩn độ có nồng độ như đã ghi trên nhãn.

6.2. Dùng hóa chất tinh khiết

Dùng những hóa chất tinh khiết đã được qui định ở phần “Các thuốc thử” trong ĐBVN IV.

Để pha dung dịch chuẩn độ từ hóa chất tinh khiết phải tiến hành các bước sau:

Tính lượng hóa chất cần lấy để pha

Áp dụng công thức:

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} 1000 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_N EV_{dd}}{1000}$$

m_{ct} là khối lượng chất tan cần lấy

C_N là nồng độ dung dịch cần pha (N)

V_{dd} là thể tích dung dịch cần pha (ml)

E là đương lượng gam chất tan

Pha dung dịch

Cân chính xác hóa chất đã tính trên, chuyển hết vào bình định mức, hòa tan bằng nước cất rồi thêm nước cất vừa đủ thể tích muốn pha, lắc đều sẽ được dung dịch chuẩn độ có nồng độ cần pha.

6.3. Pha gần đúng rồi điều chỉnh nồng độ

Để pha dung dịch chuẩn độ từ hóa chất không tinh khiết (hoặc điều chỉnh lại nồng độ dung dịch có thay đổi trong quá trình bảo quản) cần tiến hành các bước:

6.3.1. Tính lượng hóa chất cần lấy để pha

Áp dụng công thức và cách tính ở mục 6.2 nhưng do hóa chất không tinh khiết nên khi pha cần phải cân lượng hóa chất lớn hơn lượng tính toán.

6.3.2. Pha dung dịch

Cân chính xác một lượng hóa chất lớn hơn lượng hóa chất đã tính, hòa tan trong bình định mức có dung tích bằng thể tích muốn pha, thêm nước vừa đủ, lắc đều sẽ được dung dịch có nồng độ xấp xỉ bằng nồng độ dung dịch muốn pha.

6.3.3. Xác định hệ số hiệu chỉnh của dung dịch

Muốn điều chỉnh nồng độ dung dịch vừa pha (hoặc điều chỉnh lại nồng độ của dung dịch chuẩn độ có thay đổi trong quá trình bảo quản) phải xác định được hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch.

Hệ số hiệu chỉnh là tỉ số giữa nồng độ thực của dung dịch chuẩn độ với nồng độ lý thuyết của nó. Hệ số hiệu chỉnh cho biết nồng độ thực lớn hơn hay nhỏ hơn nồng độ lý thuyết bao nhiêu lần.

Nếu gọi nồng độ thực của dung dịch là N_T và nồng độ lý thuyết của dung dịch là N_{LT} ta có:

$$K = \frac{N_T}{N_{LT}}$$

Theo ĐBVN IV nên sử dụng những dung dịch chuẩn độ có $0,970 \leq K \leq 1,030$.

Xác định K của dung dịch thường sử dụng một trong hai cách sau:

Cách 1: Áp dụng đối với trường hợp dùng dung dịch chuẩn độ để xác định độ chuẩn của dung dịch pha, K được tính theo công thức:

$$K = \frac{V_0}{V} K_0$$

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha.

V_0 là thể tích của dung dịch chuẩn độ (ml).

V là thể tích của dung dịch pha (ml).

K_0 là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch chuẩn độ.

Cách 2: Áp dụng với trường hợp dùng hóa chất tinh khiết để xác định độ chuẩn dung dịch pha, K được tính theo công thức:

$$K = \frac{a}{VT}$$

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha.

a là khối lượng hóa chất tinh khiết (g).

V là thể tích của dung dịch pha (ml).

T là độ chuẩn lý thuyết của dung dịch hóa chất tinh khiết (g/ml).

K được xác định đến ba chữ số thập phân, chữ số thứ tư phải làm tròn.

Để xác định K phải tiến hành ít nhất 2 mẫu chuẩn, các mẫu khác nhau không quá 0,05 ml.

6.3.4. Điều chỉnh nồng độ dung dịch

Căn cứ vào trị số K tính được để tiến hành điều chỉnh nồng độ dung dịch pha:

- Nếu $K = 1,000$; nghĩa là $N_T = N_{LT}$; dung dịch chuẩn pha đúng không cần phải hiệu chỉnh.
- Nếu $K > 1,000$ nghĩa là $N_T > N_{LT}$; dung dịch pha có nồng độ lớn hơn nồng độ cần pha, trường hợp này phải hiệu chỉnh bằng cách thêm nước.

Thể tích nước cần thêm được tính theo công thức:

$$V_{H_2O} = (K - 1,000)V_{dc}$$

V_{H_2O} là thể tích nước cần thêm (ml).

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha.

V_{dc} là thể tích dung dịch pha cần điều chỉnh (ml).

- Nếu $K < 1,000$ nghĩa là $N_T < N_{LT}$; dung dịch pha có nồng độ nhỏ hơn nồng độ cần pha, trường hợp này phải hiệu chỉnh bằng cách thêm hóa chất.

Lượng hóa chất cần pha được tính theo công thức:

$$m = \frac{(1,000 - K)a}{1000} V_{dc}$$

m là khối lượng hóa chất cần thêm (g)

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha

a là khối lượng hóa chất có trong 1000 ml dung dịch lý thuyết: $a = NE \text{ (g)}$

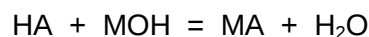
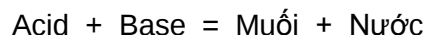
V_{dc} là thể tích dung dịch pha cần điều chỉnh (ml)

ÔN TẬP PHƯƠNG PHÁP ACID - BASE

Câu hỏi

1. Phương pháp định lượng acid – base: nguyên tắc, điểm tương đương, cách xác định điểm tương đương, lựa chọn chỉ thị ?
2. Phép định lượng bằng base: nguyên tắc, cách xác định điểm tương đương ?
3. Phép định lượng bằng acid: nguyên tắc, cách xác định điểm tương đương ?
4. Thế nào là chỉ thị acid – base ? Cho biết khoảng pH chuyển màu của 3 chỉ thị thông dụng phenolphthalein, đỏ methyl, methyl da cam ?
5. Hãy chọn chỉ thị cho các trường hợp định lượng sau:
 - Acid mạnh bằng base mạnh hoặc ngược lại
 - Acid yếu bằng base mạnh
 - Base yếu bằng acid mạnh
 - Na_2CO_3 bằng HCl

1. Nguyên tắc



2. Điểm tương đương

- Quá trình định lượng: quá trình biến đổi $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$
- pH của dung dịch thay đổi liên tục
- Điểm tương đương ứng với 1 giá trị pH xác định
- pH ĐTD: phụ thuộc vào bản chất acid, base và nồng độ
- Thực hành: gần điểm tương đương
 - pH dung dịch thay đổi đột ngột
 - Bước nhảy pH của phép chuẩn độ
 - Điểm giữa bước nhảy = pH điểm tương đương

3. Cách xác định điểm tương đương

- Thường dùng chỉ thị màu pH (chỉ thị acid – base): đỏ methyl, methyl da cam, phenolphthalein
- Khoảng pH đổi màu của chỉ thị: nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ
- Ví dụ: định lượng HCl bằng dung dịch chuẩn độ NaOH
 - Bước nhảy pH: 4 – 10
 - Chọn 1 trong 3 chỉ thị đỏ methyl, methyl da cam, phenolphthalein

4. Chỉ thị màu pH – Yêu cầu chung

- Tan được trong nước hoặc trong cồn
- Bền trong điều kiện thường: không bị oxy, khí carbonic, nhiệt độ, của môi trường làm ảnh hưởng
- Màu xuất hiện khá rõ ở nồng độ thấp ($10^{-5} - 10^{-4}$ M)
- Chuyển màu nhanh, rõ trong một khoảng pH hẹp
- Khoảng pH đổi màu của chỉ thị: nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ

Một số chỉ thị màu pH và khoảng pH chuyển màu

Chỉ thị	Nồng độ (%)	Dung môi	Đặc tính chỉ thị	Màu		Khoảng pH chuyển màu
				Dạng acid	Dạng base	
Phenolphthalein	0,1 và 1	Cồn 90%	Acid	Không	Hồng	8,0 - 10,0
Phenolphthalein	0,05	Cồn 20%	Acid	Không	Hồng	7,4 - 9,0
Đỏ methyl	0,1 và 0,2	Cồn 60%	Base	Đỏ	Vàng	4,2 - 6,2
Methyl da cam	0,1	Nước	Base	Hồng	Vàng	3,1 - 4,4
Lục bromocresol	0,02	Cồn 20%	Acid	Vàng	Xanh	4,0 - 5,4
Tropeolin 00	0,1 và 0,01	Nước	Base	Đỏ	Vàng	1,4 - 3,2

5. Định lượng acid bằng base

5.1. Nguyên tắc

- Dung dịch chuẩn độ: base mạnh
- Thường sử dụng để định lượng
 - Acid mạnh: HCl, H_2SO_4 , ...
 - Acid yếu: CH_3COOH , ...
 - Muối của acid mạnh và base yếu: NH_4Cl , novocain HCl, ...

5.2. Cách xác định điểm tương đương

- Sử dụng chỉ thị màu pH
- Định lượng acid mạnh: phenolphthalein, đỏ methyl, methyl da cam
- Định lượng acid yếu, muối có tính acid: phenolphthalein (bước nhảy pH của phép chuẩn độ nằm trong vùng có pH > 7)

6. Định lượng base bằng acid

6.1. Nguyên tắc

- Dung dịch chuẩn độ: acid mạnh
- Thường sử dụng để định lượng
 - Base mạnh: NaOH, KOH, ...
 - Base yếu: NH_4OH , CH_3NH_2 , ...
 - Muối của base mạnh và acid yếu: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ...

6.2. Cách xác định điểm tương đương

- Sử dụng chỉ thị màu pH
- Định lượng base mạnh: phenolphthalein, đỏ methyl, methyl da cam
- Định lượng base yếu, muối có tính base: đỏ methyl, methyl da cam (bước nhảy pH của phép chuẩn độ nằm trong vùng có $\text{pH} < 7$)

Lưu ý

- Trong thực tế phân tích, không áp dụng định lượng
 - Acid quá yếu bằng base mạnh
 - Base quá yếu bằng acid mạnh
 - Acid yếu bằng base yếu hoặc ngược lại
- Do lân cận ĐTĐ pH biến đổi quá nhỏ (coi như không có bước nhảy) nên không chọn được chỉ thị, sai số rất lớn khi định lượng
- Khắc phục: định lượng trong môi trường khan

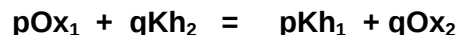
ÔN TẬP PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ

Câu hỏi

1. Trình bày nguyên tắc chung của phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử ?
2. Nêu các điều kiện của phản ứng oxy hóa – khử dùng trong phân tích định lượng ?
3. Trình bày nguyên tắc, điều kiện, xác định điểm tương đương và một số ứng dụng của phương pháp định lượng bằng kali permanganat ?
4. Thiết lập công thức nồng độ theo thể tích oxy của dung dịch H_2O_2 khi định lượng theo phương pháp kali permanganat ?
5. Trình bày nguyên tắc, các kỹ thuật định lượng, xác định điểm tương đương, điều kiện tiến hành và một số ứng dụng của phương pháp định lượng bằng iod ?
6. Trình bày nguyên tắc, điều kiện, xác định điểm tương đương và một số ứng dụng của phương pháp định lượng bằng nitrit ?

1. Nguyên tắc

- Phương pháp định lượng thể tích dựa vào phản ứng oxy hóa – khử



- Ứng dụng định lượng các chất có tính oxy hóa hoặc có tính khử
- Có thể áp dụng để định lượng những hợp chất không có tính oxy hóa – khử nhưng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hóa hay chất khử (tạo tủa hoặc phức chất)
- Định lượng chất khử (Fe^{2+} , Mn^{2+} , I^- , SO_3^{2-} , H_2O_2 , $C_2O_4^{2-}$, ...): dung dịch chuẩn độ là chất oxy hóa
- Định lượng chất oxy hóa (Fe^{3+} , Cu^{2+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , IO_3^- , H_2O_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^- , ...): dung dịch chuẩn độ là chất khử

2. Điều kiện phản ứng

- Phải xảy ra hoàn toàn
- Phải xảy ra tương đối nhanh
- Dễ xác định điểm tương đương

3. Phương pháp định lượng bằng kali permanganat

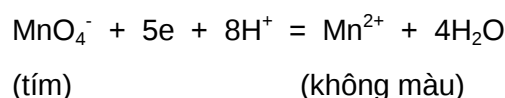
3.1. Nguyên tắc

- Dựa vào khả năng oxy hóa mạnh của kali permanganat
- Dung dịch chuẩn độ $KMnO_4$ 0,1 N hay 0,05 N (ĐBVN IV)
- Định lượng chất có tính khử

3.2. Điều kiện tiến hành

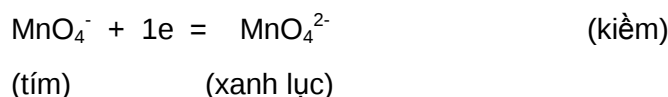
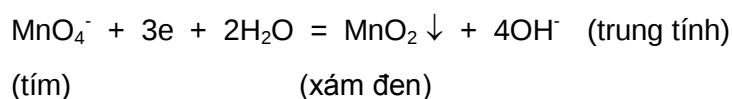
- Môi trường acid sulfuric

- KMnO_4 thể hiện tính oxy hóa cao nhất
- Phản ứng xảy ra nhanh
- Sản phẩm phản ứng không màu
- Ion sulfat không cản trở

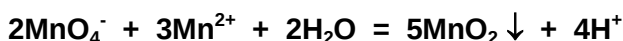


- Không định lượng trong môi trường base, trung tính hoặc acid yếu vì

- KMnO_4 thể hiện tính oxy hóa yếu hơn
- Phản ứng xảy ra chậm hơn
- Sản phẩm có màu
- Khó xác định ĐTĐ
- Kết quả định lượng kém chính xác



- Phải duy trì nồng độ acid sulfuric cao trong khi định lượng để tránh phản ứng phụ



- Không tiến hành trong môi trường HCl vì Cl^- khử KMnO_4
- Không tiến hành trong môi trường HNO_3 vì oxy hóa chất cần định lượng gây sai số

3.3. Xác định điểm tương đương

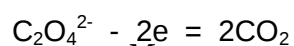
- Tại điểm tương đương

$$N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{CPT}} V_{\text{CPT}}$$

- 1 giọt KMnO_4 dư $\rightarrow$ dung dịch màu hồng nhạt (Phép định lượng tự chỉ thị)

3.4. Một số ứng dụng

3.4.1. Định lượng acid oxalic

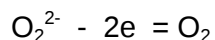
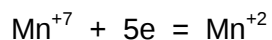
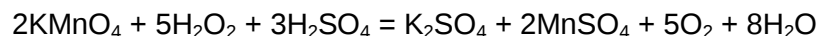


$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{n} = \frac{90}{2} = 45g \quad T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000} = \frac{0,1 \times 45}{1000} = 0,0045 g / ml$$

(1 ml dung dịch kali permanganat 0,1 N tương đương với 0,0045 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

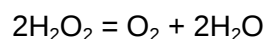
3.4.2. Định lượng nước oxy già

- H_2O_2 vừa có tính oxy hóa, vừa có tính khử



$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n} = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}$$

- Đường lượng thể tích của H_2O_2 là số lít oxy giải phóng ra do 1 đường lượng gam H_2O_2 bị phân hủy hoàn toàn



$$34 \text{ g} \quad 11,2 \text{ lít}$$

$$17 \text{ g} \rightarrow x = \frac{17 \times 11,2}{34} = 5,6 \text{ lít}$$

- Số lít oxy giải phóng do 1 lít dung dịch H_2O_2 có nồng độ N:

$$V_{\text{O}_2} = 5,6N_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (lít oxy)}$$

4. Phương pháp định lượng bằng iod

4.1. Nguyên tắc

- Iod có tính oxy hóa mạnh, định lượng chất khử



- Ion iodid (I^-) có tính khử, định lượng chất oxy hóa



Dược điển Việt Nam IV qui định tùy đối tượng phân tích mà sử dụng một trong ba kỹ thuật định lượng

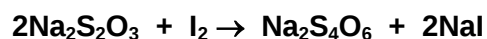
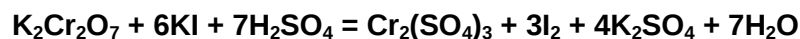
4.2. Định lượng trực tiếp

- **Định lượng một số chất khử:** $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CN^- , AsO_3^{3-} , vitamin C, ...
- Không định lượng chất oxy hóa theo kỹ thuật trực tiếp vì không có chỉ thị để xác định điểm kết thúc (giữa iodid với chất oxy hóa)
- Iod oxy hóa trực tiếp chất cần chuẩn độ: $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$
- Môi trường: pH 5 – 8
- Chỉ thị: hồ tinh bột, dung dịch không màu $\rightarrow$ xanh
- Tính nồng độ dung dịch cần định lượng

$$N_x V_x = N_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2}$$

4.3. Định lượng thế (gián tiếp)

- **Định lượng một số chất oxy hóa:** halogen, hypohalogenic, iodat, ferricyanid, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_2 , H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ...
- Thêm lượng thừa KI vào mẫu chứa chất oxy hóa cần định lượng, I^- bị oxy hóa tạo lượng I_2 tương đương với chất cần định lượng và được chuẩn độ bằng natri thiosulfat

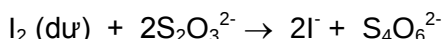


- Chỉ thị: hồ tinh bột, dung dịch xanh $\rightarrow$ không màu (hoặc màu của muối trong dung dịch)
- Tính nồng độ dung dịch cần định lượng

$$N_x V_x = N_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

4.4. Định lượng thừa trừ

- **Định lượng một số chất khử:** lưu huỳnh hữu cơ có nhóm thiol, hydrazin, glucose, aldehyd acetic, aldehyd formic, phenol, methyl hydroxybenzoat, propyl hydroxybenzoat, phenidion, sản phẩm mở vòng lactam từ penicillin, ...
- Thêm một thể tích chính xác và quá dư dung dịch chuẩn độ iod
- Định lượng iod dư bằng natri thiosulfat (cùng nồng độ dung dịch iod)
- Từ thể tích dung dịch natri thiosulfat đã dùng suy ra thể tích dung dịch iod dư, thể tích dung dịch iod đã tác dụng với chất khử



- Chỉ thị: hồ tinh bột, dung dịch xanh $\rightarrow$ không màu
- Tính nồng độ dung dịch cần định lượng

$$N_x V_x = N_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

4.5. Cách xác định điểm tương đương

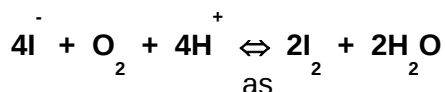
- Chọn chỉ thị hồ tinh bột
 - Tính khử yếu, tác dụng với chất oxy hóa mạnh
 - I_2 + hồ tinh bột $\rightarrow$ phức xanh dương (hấp phụ nhanh và giải phóng iod chậm)
 - Đun nóng mất xanh, để nguội màu xanh tái hiện
 - Không cho màu với iodid
 - **ĐTĐ:** lượng thừa iod $\rightarrow$ dung dịch màu vàng $\Rightarrow$ không cần chỉ thị. Khi $[\text{I}_2]$ thấp, nên thêm hồ tinh bột

- **Định lượng trực tiếp:** pH 5 -8. Nếu pH > 9



IO^- (hypoiodid) có tính oxy hóa mạnh hơn iod, chuyển $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ thành $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ dẫn đến sai số

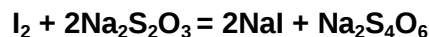
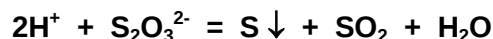
- **Nhiệt độ phòng.** Nếu nhiệt độ cao iod bị thăng hoa, độ nhạy chỉ thị giảm
- **Định lượng thế và thừa trừ:** cho hồ tinh bột vào thời điểm gần tương đương (dung dịch vàng nhạt). Nếu cho sớm, tinh bột hấp phụ một phần iod và giải phóng iod chậm
- **Định lượng thế:**
 - Phản ứng giữa KI và với chất oxy hóa cần định lượng cần thời gian 10' – 15' để xảy ra hoàn toàn
 - Tránh ánh sáng để KI không bị phân hủy thành iod



4.6. Một số ứng dụng

4.6.1. Định lượng natri thiosulfat

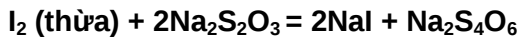
- Định lượng trực tiếp
- Chỉ thị hồ tinh bột: dung dịch không màu → xanh
- Môi trường trung tính hay base yếu
- Không tiến hành trong môi trường acid vì



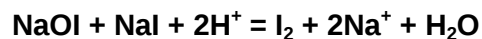
$$E_{\text{I}_2} = \frac{M_{\text{I}_2}}{n} = \frac{253}{2} = 126,5g; \quad E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{n} = \frac{158}{1} = 158g$$

4.6.2. Định lượng glucose

- Glucose có nhóm aldehyd nên có tính khử
- Định lượng thừa trừ
- Chỉ thị hồ tinh bột: dung dịch xanh → không màu (cho chỉ thị khi dung dịch có màu vàng nhạt)



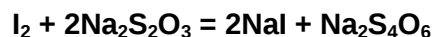
- **Phản ứng phụ:** $2\text{NaOH} + \text{I}_2 = 2\text{NaOI} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- Phải acid hóa bằng acid sulfuric để trung hòa kiềm và giải phóng iod thừa từ IO^-



$$E_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{M}{n} = \frac{180}{2} = 90g$$

4.6.3. Định lượng kali permanganat trong thuốc tím được dụng

- Kali permanganat có tính oxy hóa
- Định lượng thể
- Môi trường acid sulfuric
- Chỉ thị hồ tinh bột: dung dịch xanh → không màu (cho chỉ thị khi dung dịch có màu vàng nhạt)



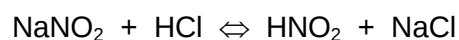
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n} = \frac{158,036}{5} = 31,607 \text{ g}$$

- **Lưu ý**
 - Phản ứng giữa thuốc tím và KI thực hiện ít nhất 10 phút và phải tránh ánh sáng
 - Lượng acid sulfuric cho vào vừa đủ nên không cần trung hòa bằng kiềm hay natri carbonat

5. Phương pháp định lượng bằng nitrit

5.1. Nguyên tắc

- Phương pháp định lượng thể tích, oxy hóa khử
- Xác định nồng độ hoặc hàm lượng các chất hữu cơ có nhóm amin thơm bậc 1
- Dung dịch chuẩn độ: NaNO_2 0,1 N



5.2. Điều kiện tiến hành

- Môi trường acid hydrochloric và loãng
- Nhiệt độ thấp, khoảng 10°C (làm lạnh trong nước đá)
- Khuấy đều dung dịch cần chuẩn độ sao cho không tạo ra dòng xoáy không khí trong dung dịch (sử dụng máy khuấy từ)
- Lúc đầu nhỏ dung dịch chuẩn độ khoảng 2 ml /phút, đến trước điểm tương đương khoảng 1 ml thì nhỏ từng 0,1 ml một và để yên ít nhất 1' sau mỗi lần thêm dung dịch

5.3. Cách xác định điểm tương đương

Chỉ thị nội

- **Tropeolin 00**: 1 giọt thừa dung dịch natri nitrit sẽ phản ứng với chỉ thị tạo sản phẩm nitroso có màu vàng (dung dịch đỏ → vàng nhạt)
- Hỗn hợp tropeolin (4 giọt) và xanh methylen (2 giọt): dung dịch tím → xanh ngọc

Chỉ thị ngoại: giấy tẩm hồ tinh bột và KI (ít sử dụng)

5.4. Một số ứng dụng

Amin thơm bậc nhất (benzocain, dapson, primaquin, procainamid, procain, sulfacetamid, sulfadoxin, sulfaguanidin, sulfamethoxazol, sulfaxylum, sulfathiazol, sulfapyridin, sulfamethizol)

ÔN TẬP PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Câu hỏi

1. Nguyên tắc chung của phương pháp kết tủa ?
2. Phân loại phương pháp kết tủa và đại cương về phép đo bạc ?
3. Phép đo bạc trong môi trường trung tính - phương pháp Mohr và phương pháp Fajans ?
4. Phép đo bạc trong môi trường acid - phương pháp Charpentier Volhard ?
5. Nêu một vài ứng dụng của phương pháp kết tủa ?

1. Nguyên tắc chung của phương pháp kết tủa

Phương pháp kết tủa dựa vào sự tạo thành chất kết tủa ít tan trong các phản ứng trao đổi. Những phản ứng tạo thành kết tủa được dùng trong phương pháp kết tủa phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Kết tủa phải rất ít tan.
- Sự kết tủa phải xảy ra nhanh.
- Kết tủa tạo thành trong quá trình định lượng không bị phân hủy với một mức độ nhất định đáng kể.
- Phải có khả năng xác định được điểm tương đương.

Phương pháp kết tủa thường được dùng để xác định nồng độ các anion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- ... và các cation Ag^+ , Hg^{2+} ...

2. Phân loại phương pháp kết tủa và đại cương về phép đo bạc

Phương pháp kết tủa được phân loại như sau

- Phép đo bạc: dùng khả năng tạo tủa muối của ion bạc với những anion khác nhau (clorid, bromid, iodid, cyanid, sulfocyanid).
- Phép đo thủy ngân: dựa vào phản ứng hóa học tạo muối thủy ngân ít tan (clorid, bromid, iodid).

Phổ biến nhất là phép đo bạc.

Phép đo bạc

- *Đo trong môi trường acid:*

Halogenid (trừ F^-) và thiocyanat tạo tủa không tan với Ag^+ trong môi trường acid. Acid thường được dùng là HNO_3 vì:

- HNO_3 tạo với Ag^+ một muối AgNO_3 rất tan.
- Làm hạ pH của môi trường.

- Đo trong môi trường trung tính:

Một vài anion có thể hòa tan ít hoặc nhiều trong môi trường acid do vậy phải đo bạc trong môi trường trung tính

Ví dụ: CN^- và S^{2-} hòa tan trong môi trường acid đậm đặc

Oxalat và chromat hòa tan trong môi trường acid loãng

Vài hợp chất hữu cơ (barbituric)

Chất gốc (chất chuẩn hóa học, chemical standard)

- Halogenid: nhiều muối halogen được dùng làm chất gốc như NaCl ($M = 58,45$), KCl ($M = 74,55$), KBr ($M = 119,01$). Người ta hay dùng các chất gốc này để xác định độ chuẩn của dung dịch chuẩn độ bạc nitrat.

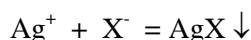
Dung dịch chuẩn độ

- Dung dịch chuẩn độ bạc nitrat 0,1 N: chứa 16,989 g bạc nitrat /lít.
- Dung dịch thiocyanat (ammonium, Na hay K) 0,1 N: Muối này có độ tinh khiết cao nhưng lại hay hút ẩm. Do đó, khi pha dung dịch chuẩn phải pha cao hơn độ chuẩn mong muốn và khi dùng thì định lượng lại bằng bạc nitrat chuẩn.

3. Phép đo bạc trong môi trường trung tính

3.1. Phương pháp Mohr

- Nguyên tắc: cho dung dịch bạc nitrat vào dung dịch halogenid cần định lượng, lắc cẩn thận sau mỗi lần thêm dung dịch bạc nitrat. Kết thúc định lượng khi thêm dung dịch bạc nitrat vào mà không xuất hiện thêm tủa.



- Chỉ thị: dung dịch kali cromat trung tính. Kali cromat cho tủa cromat bạc đỏ gạch khi nồng độ bạc cao hơn nồng độ clorid.



- Tiến hành: phải thêm từ từ dung dịch bạc nitrat vào dung dịch Cl^- ban đầu đã được thêm 1 ít chỉ thị cromat.

- Việc chọn pH rất quan trọng:

- $\text{pH} < 6$: cromat muối acid yếu sẽ tự hòa tan: $2\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{CrO}_4$
- $\text{pH} > 10,5$: bạc nitrat sẽ phân hủy thành bạc oxyd kết tủa đen làm cho kết quả định lượng thiếu chính xác.

- Nồng độ chỉ thị: thường là 0,003 M.

- Phạm vi sử dụng và giới hạn

- Áp dụng định lượng Cl^- và Br^- .
- Không áp dụng để định lượng iodid và thiocyanat vì khó nhận biết lúc phản ứng kết thúc do hiện tượng hấp phụ và tạo thành hệ keo.
- Không thể chuẩn độ dung dịch có màu vì màu của dung dịch che màu của Ag_2CrO_4 ở điểm tương đương.
- Áp dụng định lượng những ion tạo muối bạc 1 chất kém tan trong môi trường trung tính.
- Các cation tạo tủa với ion cromat phải được khử trước khi định lượng. Ví dụ: Pb^{2+} và Ba^{2+} phải khử thành dạng sulfat.
- Dung dịch acid phải được trung tính hóa bởi phản ứng của carbonat calci, lọc lượng thừa và khử anhydrid carbonic bằng đun sôi.

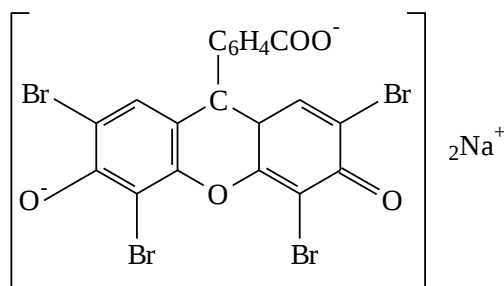
3.2. Phương pháp Fajans

- Nguyên tắc: tất cả halogenid bạc đều có một khả năng hấp phụ nào đó, tăng từ Cl^- , Br^- , I^- .

Ví dụ: định lượng halogenid bằng AgNO_3 .

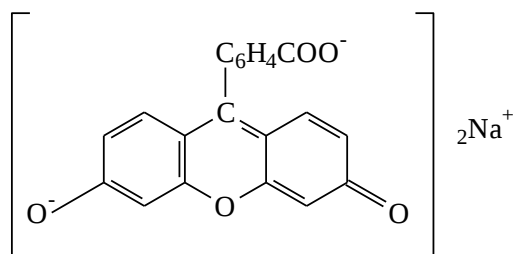
- Khi chưa đến điểm tương đương, tủa tạo thành trong dung dịch thừa ion halogenid hấp phụ những điện tích âm của halogenid. Điện tích này đẩy những ion khác và lôi kéo một ít cation khác mà halogenid hòa tan (H^+ , Na^+ , K^+ , ...).
- Vừa khi vượt qua điểm tương đương, tủa tiếp xúc với dung dịch chứa một lượng thừa Ag^+ . Chính Ag^+ hấp phụ vào tủa gây tích điện dương kéo những ion khác để tạo thành muối tương đối ít tan (như anion của fluorescein hay dẫn chất của brom (eosin)) hay clor (dichlorofluorescein).

Eosin là Tetrabromofluorescein



Eosin (muối dinatri màu đỏ)

Fluorescein



Muối dinatri màu đỏ

- Cơ chế chuyển màu của chỉ thị fluorescein

- Trước điểm tương đương, chỉ thị màu có điện tích giống chất hấp phụ trên tủa sẽ bị đẩy vào dung dịch nên dung dịch có màu hồng vàng phát quang.
- Vừa khi vượt qua điểm tương đương, Ag^+ hấp phụ vào tủa làm tủa mang điện tích dương của

Ag^+ . Fluoresceinat bạc hòa tan yếu hơn bạc nitrat, sự hấp phụ của chỉ thị anion mang màu trên tủa làm tủa trở nên màu hồng đậm.

- Chỉ thị màu của phương pháp:
 - Eosin: để định lượng I^- , Br^- , CN^- (pH # 2) và không định lượng Cl^- vì eosinat bị tủa AgCl hấp phụ sớm nên tủa đỏ trước điểm tương đương.
 - Fluorescein và dichlorofluorescein: để định lượng Br^- , I^- , Cl^- , SCN^- .
 - Khi thay đổi chỉ thị thì có thể định lượng hỗn hợp Cl^- và 1 halogenid khác như Br^- hoặc I^- .

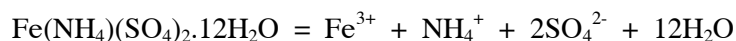
Chú ý: thường dùng môi trường acid yếu (thêm lượng nhỏ CH_3COOH để sự hấp phụ dễ dàng) và để tránh sự đóng vón kết tủa hoàn toàn thường thêm hồ tinh bột, dextran để bảo vệ keo.

4. Phép đo bạc trong môi trường acid – Phương pháp Charpentier Volhard

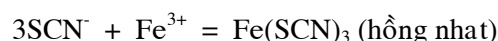
Trong môi trường acid mạnh (HNO_3): ion Ag^+ tạo tủa chuyên biệt hơn, do đó dùng định lượng Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , và CN^- kể cả khi có mặt những ion gây cản trở ở môi trường trung tính.

Khi định lượng những halogenid trong môi trường acid không có chỉ thị chuyên biệt nên phải thực hiện *phương pháp thừa trừ*. Tiến hành qua 2 bước:

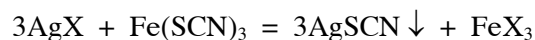
- Cho lượng thừa AgNO_3 vào dung dịch halogenid cần định lượng để tạo dẫn chất tủa bạc không tan.
- Định lượng Ag^+ thừa bằng dung dịch chuẩn độ thiocyanat với chỉ thị phen sắt amoni, môi trường acid nitric.
- Trong dung dịch, phen sắt amoni phân ly như sau:



- Tại điểm tương đương một giọt dung dịch thiocyanat thừa làm cho dung dịch có màu hồng nhạt.



- Màu hồng nhạt của dung dịch sẽ mất dần do phản ứng:



Độ chính xác của phương pháp

- Sự chuyển màu khó xác định và thay đổi theo muối cần định lượng.
- Độ chính xác tùy vào sự hấp phụ Ag^+ trên tủa. Do đó, khi thực hành phải dùng dung dịch pha loãng và thao tác lắc kỹ.
- Độ chính xác tùy vào sự khác biệt về độ tan giữa halogenid bạc và thiocyanat bạc
 - $S_{\text{AgSCN}} > S_{\text{AgX}}$: không sai số nhiều. Trường hợp I^- và Br^-
 - $S_{\text{AgSCN}} < S_{\text{AgX}}$: sai số nhiều. Trường hợp Cl^-

(do lượng thừa thiocyanat dịch chuyển halogenid đã tủa nên sản phẩm hòa tan thiocyanat 170 lần yếu

hơn sản phẩm của Cl^-).

Khắc phục bằng 1 trong những cách sau

- Lọc loại tủa AgCl .
- Tích tụ tủa bằng cách đun sôi.
- Thêm dung môi hữu cơ (ether, nitrobenzen) để tủa AgCl đóng vón lại ở mặt phân cách của nước và dung môi hữu cơ và như vậy không tác dụng với SCN^- .
- Thực hành nhanh (vùng chuyển sang hồng chỉ kéo dài ½ phút và kể đến là thiocyanat dịch chuyển Cl^-).

Ứng dụng

- Phương pháp này thường định lượng Cl^- và Br^- khi tủa trong môi trường acid nitric.
- Định lượng iodid có hai khó khăn do iodid bạc hấp phụ nhiều và acid nitric oxy hóa những iodid. Để khắc phục sẽ tủa trước trong môi trường trung tính (để tránh oxy hóa), kế tiếp thêm acid nitric.
- Phương pháp này còn dùng định lượng những hợp chất tạo muối bạc không tan trong môi trường trung tính hay amoniac như methyl arsinat, barbituric, cafein. Chú ý là sau khi tạo tủa, lọc tủa và chỉ thêm acid nitric vào dung dịch lọc trước khi định lượng bằng thiocyanat.

5. Một vài ứng dụng của phương pháp kết tủa

5.1. Trong Dược điển Việt Nam IV

- Định lượng kali clorid: cho 10 ml dung dịch vào bình nón + 50 ml nước + 5 ml HNO_3 13% (TT) + 25 ml dung dịch AgNO_3 0,1 M + 2 ml dibutylphthalat (hoặc 2 ml nitrobenzen) (TT). Chuẩn độ bằng amoni thiocyanat 0,1 M. Một ml dung dịch amoni thiocyanat 0,1 M tương đương với 0,007455 g KCl .
- Định lượng natri bromid: chỉ thị là dung dịch sắt (III) amonisulfat 10%.
- Định lượng natri clorid: chỉ thị là dung dịch sắt (III) amonisulfat 10%.

5.2. Một số ứng dụng khác của phương pháp kết tủa

Đối tượng định lượng	Phương pháp
Cl^- , Br^-	Pp Mohr (Ag_2CrO_4)
BH_4^-	Pp Volhard Chuẩn độ thừa trừ Ag^+ sau khi phản ứng với BH_4^- $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
K^+	Pp Volhard: K^+ đầu tiên được tạo tủa với 1 lượng thừa $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Br}^-$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Br}^-$ thừa được tạo tủa với 1 lượng thừa đã biết Ag^+ . Ag^+ không

	phản ứng được chuẩn độ bằng SCN^-
Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ với Ag^+ . Chỉ thị fluorescein, dichloro-fluorescein, eosin, xanh bromophenol
F^-	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ bằng $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ để tạo ThF_4 . Chỉ thị đỏ alizarin
Zn^{2+}	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ bằng $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ để tạo $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Chỉ thị diphenylamin.
SO_4^{2-}	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ bằng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ trong nước methanol 50%. Chỉ thị đỏ alizarin
Hg_2^{2+}	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ bằng NaCl để tạo Hg_2Cl_2 . Chỉ thị xanh bromophenol
PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<i>Pp Fajans</i> Chuẩn độ bằng $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ để cho $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ hay PbC_2O_4 . Chỉ thị: dibromofluorescein (PO_4^{3-}) hay fluorescein ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

ÔN TẬP PHƯƠNG PHÁP TẠO PHỨC

Câu hỏi

1. Phức chất: định nghĩa, phân loại, phân biệt phức chất với muối
2. Giới thiệu về complexon ?
3. Nguyên tắc định lượng bằng phương pháp complexon ?
4. Dung dịch chuẩn độ và dung dịch gốc trong phương pháp complexon ?
5. Chỉ thị kim loại trong phương pháp complexon ?
6. Các kỹ thuật chuẩn độ trong phương pháp complexon ?
7. Nêu một số ứng dụng của phương pháp complexon ?

1. Phức chất

1.1. Định nghĩa

Phức chất là những hợp chất phân tử xác định, được tạo thành do một kim loại (nguyên tử trung tâm) như Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Hg... nối với các phối tử có thể là ion âm hay phân tử (NH_3 , H_2O , Cl^- , F^- , CN^- , ...). Nguyên tử trung tâm và phối tử tạo thành cầu nội phức và được viết trong dấu $[]$, các ion trái dấu với cầu nội phức gọi là cầu ngoại phức viết ở ngoài dấu $[]$.

Ví dụ : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

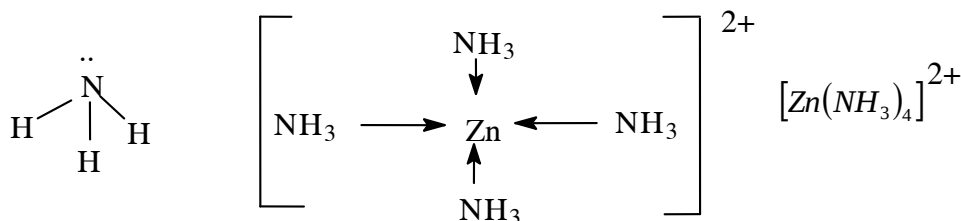
Cầu nội phức / cầu ngoại phức. Chỉ số phối trí: 2

1.2. Phân loại

Phức chất thường chia làm 2 loại: phức chất cộng và nội phức.

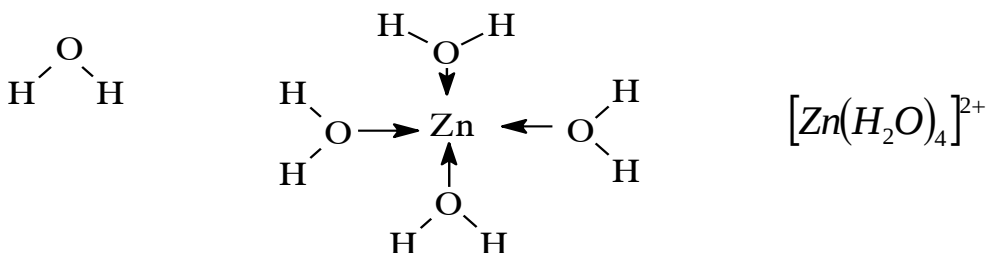
1.2.1. Phức chất cộng (liên kết phối trí)

Phức chất cộng gồm một nguyên tử trung tâm liên kết phối trí với những tiểu phân phân cực. Ví dụ : Zn^{2+} có thể phối trí với 4 phân tử NH_3 để tạo thành ion phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ mà công thức khai triển là



Phân tử NH_3 lưỡng cực, cực âm quay về phía ion kim loại và tạo thành liên kết phối trí bằng 2 điện tử tự do ở lớp ngoài cùng của nitơ.

Trong dung dịch nước tất cả những ion đều hydrat hóa, chúng tạo thành những phức chất với nước (phân tử lưỡng cực) theo cơ chế giống như đối với NH_3 .



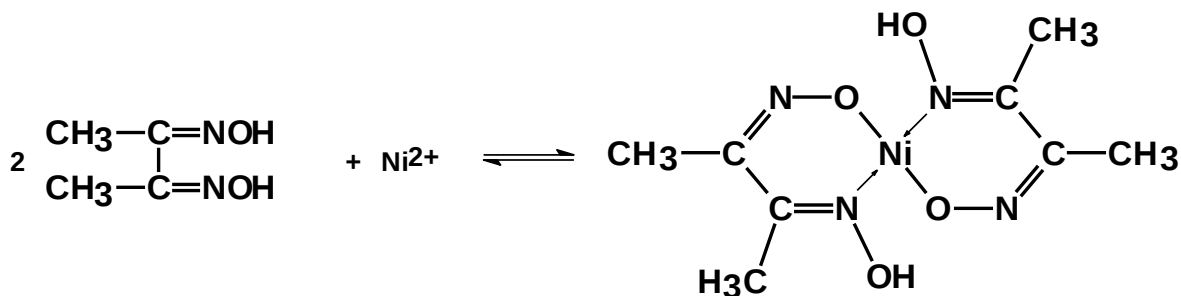
Nhưng để đơn giản, nước hydrat hóa thường không ghi vào trong công thức của các ion.

Số tiểu phân tối đa có thể gắn với nguyên tử trung tâm gọi là chỉ số phối trí thường là 6, 4, 2 hoặc 8.

1.2.2. Nội phức

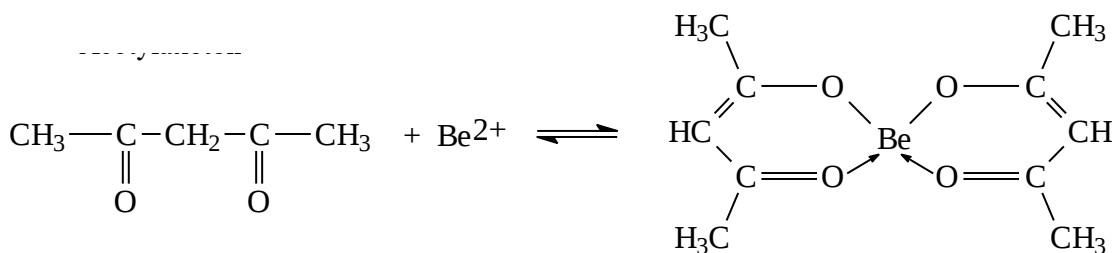
Trong nội phức, kim loại tạo thành với phối tử (thường là phân tử hữu cơ) vừa bằng liên kết phối trí vừa bằng liên kết chính.

Ví dụ :



Dimethylglioxin

Niken dimethylglioximat



Acetylaceton

Beri acetylacetonat

- Từ các công thức cấu tạo trên cho thấy các hợp chất nội phức được đặc trưng bằng sự tồn tại các cụm vòng chủ yếu là các vòng 5 hoặc 6 cạnh. Những phức chất mà phối tử chứa nhiều nguyên tử liên kết với ion trung tâm gọi là phức đa càng. Các ion trung tâm (ion kim loại) bị kẹp chặt trong

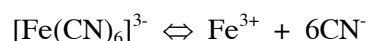
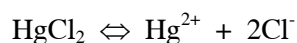
các vòng bởi các phối tử như trong “ gọng kìm “. Do đó phối tử tạo với ion trung tâm một vòng kín gọi là phức càng cua (phức chelat).

- Các hợp chất nội phức có nhiều tính chất đặc trưng, trong đó các tính chất quan trọng nhất là: độ bền cao, độ tan nhỏ trong nước, độ điện ly yếu, độ tan lớn trong một số dung môi hữu cơ (thuốc thử Garola với K^+).

1.3. Phân biệt phức chất với muối

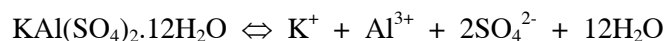
- Trong dung dịch nước, phân tử phức chất hoặc ion phức chất phân ly một phần thành các cation, anion hoặc phân tử.

Ví dụ: $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$



- Các muối thông thường và muối kép trong dung dịch nước phân ly hoàn toàn thành các ion đơn giản.

Ví dụ: $NaNO_3 \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-$

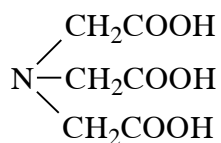


- Các ion như SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ... tuy có cấu tạo giống ion phức nhưng có độ phân ly vô cùng nhỏ (gần như không phân ly) nên coi chúng là các ion đơn.

2. Giới thiệu về complexon

Các dẫn xuất của acid amin polycarboxylic thường gọi là các complexon.

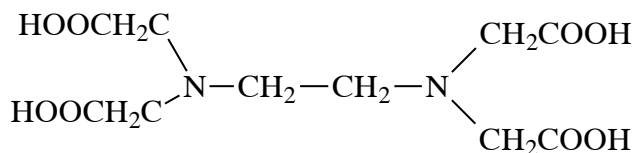
- Complexon I (chelation I, Trilon A), viết tắt là H_3Y



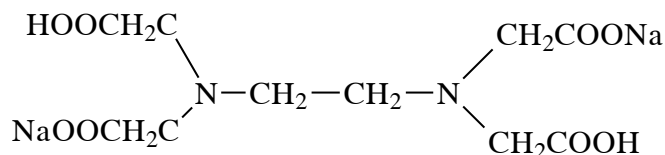
Acid nitril triacetic (NTA). Ký hiệu H_3X

- Complexon II (chelaton II, Trilon BS)

Acid etylen diamin tetra acetic (EDTA), viết tắt là H_4Y . Đây là acid 4 nấc. Trong dung dịch của EDTA có thể tồn tại các dạng: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} và tùy thuộc vào pH của môi trường dạng nào sẽ là chủ yếu. $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,73$, $pK_3 = 6,24$, $pK_4 = 10,34$.



- Complexon III (Chelaton III, Trilon B)

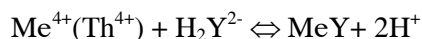
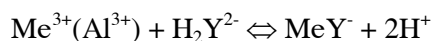
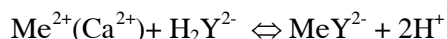
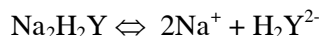


Muối dinatri của EDTA. Viết tắt là $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Trong nước, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ phân ly thành Na^+ và H_2Y^{2-} , thành phần của dung dịch complexon III phụ thuộc vào pH cũng giống như thành phần của dung dịch EDTA. Vì vậy, ngoài phân tử lượng ra tất cả các tính chất đối với complexon II đều đúng với complexon III và ngược lại. Nhưng vì complexon III dễ điều chế được dưới dạng tinh khiết nên hay dùng hơn cả.

3. Nguyên tắc định lượng bằng phương pháp complexon

- Phương pháp complexon là phương pháp định lượng dựa vào phản ứng tạo phức của các complexon với ion kim loại tạo thành các muối nội phức vô cùng bền ít phân ly, tan trong nước.
- Khi chuẩn độ, các ion kim loại tạo phức với EDTA xảy ra các phản ứng sau trong giai đoạn kết thúc sự xác định



- Theo các phương trình trên một ion kim loại bất kỳ hóa trị đều phản ứng với một phân tử EDTA nên trong phương pháp complexon nồng độ đương lượng hoặc nồng độ mol đều có thể sử dụng.
- 1 mol cation phản ứng với EDTA không phụ thuộc vào hóa trị của nó liên kết với 1 mol Na-EDTA.

4. Dung dịch chuẩn độ và dung dịch gốc trong phương pháp complexon

4.1. Dung dịch complexon III

- **Nếu có Complexon III tinh khiết:** chỉ cần cân chính xác một lượng complexon đem pha trong nước thành dung dịch với thể tích xác định. Ví dụ để pha một lít dung dịch complexon III 0,1 M, cân chính xác 37,22 g complexon III hòa tan trong nước cho đủ 1 lít. Nếu complexon III có bị hút ẩm thì đem sấy khô ở 150°C trước khi cân.

- Nếu không có complexon III tinh khiết thì ta chỉ pha được dung dịch có nồng độ xấp xỉ. Sau đó xác định lại nồng độ (xem phần dưới).
- Nếu không có complexon III mà chỉ có complexon II (EDTA) thì pha như sau : cân 29,21 g complexon II và 8 g NaOH hòa tan trong một ít nước, sau đó thêm nước và lắc đều cho đủ 1 lít nước, được dung dịch complexon III 0,1 M.

4.2. Dung dịch gốc

- Dung dịch MgCl_2 0,1 M : cân 4,032 g MgO hòa tan trong 1 ít HCl đặc, thêm nước cho đủ 1 lít, lắc đều.
- Dung dịch ZnSO_4 0,1 M : cân 6,538 g Zn kim loại tinh khiết, hòa tan trong 1 ít H_2SO_4 tinh khiết, rồi thêm nước cho đủ 1 lít, lắc đều.

Chú ý:

- Nước cất phải tinh khiết vì nếu có những ion kim loại thì có thể tạo những phức complexonat tan trong nước.
- Hóa chất phải chứa trong những bao bì bằng thủy tinh tinh khiết hoặc lọ nhựa.

5. Chỉ thị kim loại trong phương pháp complexon

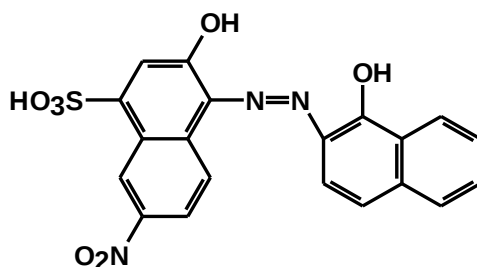
- Là những chất thay đổi màu tùy vào sự có mặt của chúng ở dạng ion kim loại tự do hay đã tạo phức.
- Thường thường, màu của phức kim loại là màu của anion tự do và sự đổi màu do 1 hay nhiều proton được thay thế bằng những ion kim loại.
- Giống như trường hợp của chỉ thị pH, người ta sắp xếp theo nhóm mang màu chủ yếu:
 - Màu do anion là các nhóm mang màu gồm các azoic, phtalein, dẫn chất của triphenyl-methan hay của anthraquinon hay dẫn chất của phenol có những tính chất gần giống như những chỉ thị của phương pháp trung hoà.
 - Màu do cation là các nhóm mang màu như các ion thiocyanat, sulfosalicylat hay thioglycolat ... trường hợp này cần lượng chỉ thị cao.

Sau đây là các chỉ thị kim loại hay được sử dụng:

5.1. Chỉ thị là dẫn chất azoic

- **Chỉ thị Đen Eriocrom T** (chỉ thị NET)
 - Là acid (hydroxy-1' naptylazo-2') -1 nitro – 6 naphtol 2 sulfonic – 4. (Ngoài ra, còn có những đồng phân eriocrom A, B...). Ở pH định lượng, nhóm acid sulfonic thường bị ion hóa toàn bộ.
 - Trong môi trường kiềm chỉ thị này có màu xanh, khi tác dụng với ion Ca^{++} , Mg^{++} tạo phức màu đỏ.

- Đen Eriocrom T được dùng để định lượng đồng thời Ca^{++} và Mg^{++} trong một dung dịch hoặc dùng khi định lượng ion Mg^{++} .
- Khi pH = 7-10, màu chỉ thị thay đổi từ xanh dương sang đỏ dưới sự hiện diện của nhiều cation kim loại. Ví dụ như khi định lượng Mg^{2+} màu chỉ thị chuyển rõ do tạo thành phức càng cua. Đây là phức được nhuộm màu đỏ và hằng số phân ly của nó (10^{-7}) lớn hơn hằng số phân ly của phức Mg-EDTA (10^{-8}). Khoảng chênh lệch hằng số phân ly này cho phép sử dụng chỉ thị để phát hiện Zn^{2+} , Cd^{2+} .

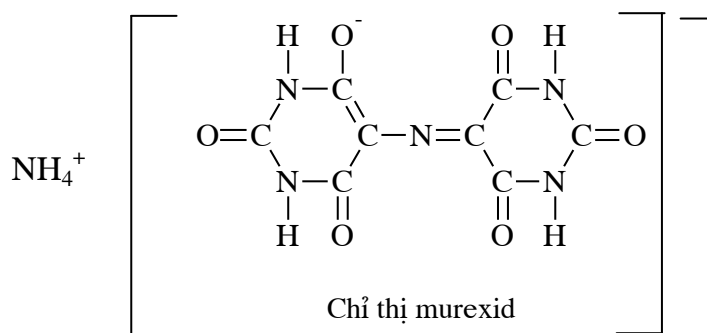


Chỉ thị NET

5.2. Chỉ thị không azoic

- **Chỉ thị murexid**

- Là muối amoni của acid purpuric - một hợp chất giàu nitơ và nhóm carbonyl. Khoảng đổi màu từ xanh tím sang đỏ khi có mặt của nhiều ion ở pH từ 9 – 11.
- Thuận lợi: điều kiện thực hành rất rõ, có thể thấy rõ khoảng đổi màu chuyên biệt của Ca^{2+} ngay cả khi dung dịch có lẫn những ion Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} với lượng tương đương.



5.3. Cơ chế của sự đổi màu

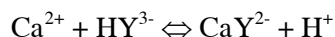
Các chỉ thị kim loại là các chất hữu cơ có khả năng tạo phức màu với ion kim loại. Các phức này kém bền hơn phức của ion kim loại với complexon. Màu của chỉ thị tạo phức với ion kim loại khác màu của chỉ thị ở dạng tự do. Gần điểm tương đương, complexon lấy kim loại ở chỉ thị đẩy chỉ thị ra ở dạng tự do nên dung dịch thay đổi màu và báo cho ta biết điểm kết thúc định lượng.

Ví dụ: định lượng Ca^{2+} với chỉ thị murexid, pH = 9 - 11

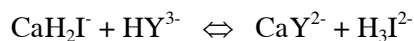


Đỏ tím Đỏ

Khi nhỏ complexon xuống:



Gần điểm tương đương có sự cạnh tranh tạo phức



Đỏ Tím

5.4. Các điều kiện đối với chỉ thị kim loại

- Phản ứng tạo phức với ion kim loại là phản ứng thuận nghịch và màu của dạng tự do phải khác với màu của dạng phức

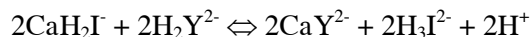
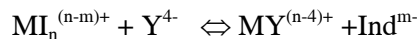


Không màu Màu 1 Màu 2



Không màu Đỏ tím Hồng đỏ

- Phức của chỉ thị với kim loại phải kém bền hơn phức của complexon với kim loại.



Hồng đỏ Tím

Thường các chỉ thị kim loại đồng thời cũng là chỉ thị acid base, nên khi sử dụng ta phải cố định pH của dung dịch bằng các hệ đệm thích hợp.

6. Các kỹ thuật chuẩn độ trong phương pháp complexon

6.1. Chuẩn độ trực tiếp

- Áp dụng: các cation được định lượng ở pH bắt buộc để thu được một phức bền hoàn toàn (pH = 9 - 10 đối với cation hoá trị 2). Rất nhiều ion kim loại có thể định lượng trực tiếp như Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , ...
- Tiến hành: cho dung dịch trilon B và chỉ thị màu thích hợp tác dụng trực tiếp với một thể tích chính xác dung dịch muối kim loại cần định lượng.

Hàm lượng (hoặc nồng độ) muối kim loại được tính theo công thức:

$$P = \frac{T_{tr/A} V}{a} 100$$

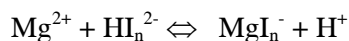
P là nồng độ (hay hàm lượng) muối kim loại (%).

$T_{tr/A}$ là độ chuẩn của dung dịch trilon B theo muối kim loại A.

V là thể tích của dung dịch trilon B đã phản ứng.

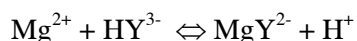
a là khối lượng mẫu thử.

Ví dụ: định lượng Mg^{2+} bằng EDTA với chỉ thị đen Eriocrom T, pH = 10. Lúc đầu trong dung dịch có màu đỏ vang do phản ứng của Mg^{2+} với chỉ thị



Đỏ vang

Khi nhỏ EDTA xuống, Mg^{2+} tự do sẽ phản ứng trước



Lúc ấy màu chưa biến đổi, gần điểm tương đương ta có sự cạnh tranh tạo phức

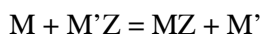


Xanh

Kết thúc định lượng khi màu chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn.

6.2. Chuẩn độ thế

- Áp dụng: các cation tạo với chỉ thị một phức quá kém bền dẫn đến sự đổi màu không rõ.
- Tiến hành: cho một lượng thừa phức chất của trilon B với một muối kim loại M' tác dụng với một thể tích chính xác dung dịch muối kim loại M cần định lượng, khi đó xảy ra phản ứng:



Sau đó định lượng muối kim loại M' giải phóng ra bằng các phương pháp trực tiếp hay thừa trừ, từ đó tính được hàm lượng (hoặc nồng độ) muối kim loại cần định lượng.

Ví dụ: dùng chỉ thị NET khi định lượng Ca^{2+} rất kém chính xác vì phức $Ca^{2+} + NET$ kém bền. Trong trường hợp này thêm một ít complexonat Mg thì sự chuyển màu sẽ rõ. Xét pK lần lượt của các phức khác nhau, theo thứ tự độ bền:

- | | | | |
|-------------------------|---------------|--|-----------------|
| • $Ca^{2+} + NET$ | (M+I) pK = 5 | <div style="display: inline-block; width: 10px; height: 100px; border-left: 1px solid black; position: relative;"> ↓ </div> | độ bền tăng dần |
| • $Mg^{2+} + NET$ | (M'+I) pK = 7 | | |
| • Complexon + Mg^{2+} | (Z+M') pK = 8 | | |
| • Complexon + Ca^{2+} | (Z+M) pK = 10 | | |

- Trong hỗn hợp đầu, phức complexonat Mg bị phân hủy, phóng thích Mg^{2+} cùng lúc tạo nên phức complexonat Ca. Mỗi Ca^{2+} được thay bằng 1 Mg^{2+} .
- Mg^{2+} được phóng thích sẽ đẩy Ca^{2+} của phức $[Ca^{2+} + NET]$ cho màu bền vững hơn của phức $[Mg^{2+} + NET]$.

- Tiếp tục nhỏ EDTA xuống như trong phương pháp trực tiếp.

Như vậy đối với hai tác nhân tạo phức Y_1 và Y_2 , nếu $pK_{Y_2} > pK_{Y_1}$ thì Y_2 sẽ đẩy Y_1 khỏi phức của nó.

6.3. Chuẩn độ thừa trừ

- Áp dụng: dùng cho những cation tạo hydroxyd không tan ở pH thực hiện. Đó là trường hợp của Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} và tổng quát là tất cả các muối không tan trong môi trường kiềm.
- Phương pháp này thường dùng trong các trường hợp:
 - Không chọn được chỉ thị kim loại thích hợp cho ion cần xác định, chẳng hạn không thể chuẩn độ trực tiếp Co^{2+} , Al^{3+} với chỉ thị NET được vì chỉ thị này tạo với Co^{2+} , Al^{3+} các phức bền vững đến nỗi không bị EDTA phá vỡ.
 - Ion cần xác định nằm trong tủa ($BaSO_4$, $PbSO_4$..) làm phản ứng với EDTA xảy ra chậm.
- Tiến hành: cho một thể tích chính xác và quá thừa dung dịch chuẩn độ trilon B cùng với chỉ thị màu thích hợp tác dụng với một thể tích chính xác dung dịch muối kim loại cần định lượng, xác định lượng trilon B thừa bằng dung dịch chuẩn độ của muối kim loại khác. Từ đó tính được thể tích dung dịch trilon B đã phản ứng ban đầu.

Ví dụ: định lượng bằng cách cho EDTA dư chính xác vào dung dịch chứa ion cần xác định, khi đó có phản ứng:



Sau khi phản ứng xong, định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+} hay Zn^{2+} đã biết nồng độ. Từ đó tính ra lượng M^{n+} .

7. Một số ứng dụng của phương pháp complexon

7.1. Xác định độ cứng của nước

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối Ca^{2+} và Mg^{2+} tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị đen eriocrom T.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocrom T vào, chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi nhỏ EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+} , giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

7.2. Định lượng Fe^{3+}

Trong môi trường acid (pH 2 – 3), EDTA tác dụng với Fe^{3+} một phức chất màu vàng nhạt FeY^- . Nếu dùng chỉ thị là acid salicylic hay acid sulfosalicylic ở pH đó nó tác dụng với Fe^{3+} tạo thành phức có màu hồng. Tại điểm tương đương màu hồng biến mất và dung dịch có màu vàng nhạt.

7.3. Định lượng Ba^{2+}

Cho Ba^{2+} cần định lượng tác dụng với một lượng dư chính xác EDTA. Định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+} .