

Bài 1:

MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT VÀ KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HÓA PHÂN TÍCH

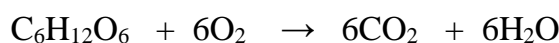
Mục tiêu

1. Giải thích được nội dung và ý nghĩa của ba định luật: Định luật bảo toàn khối lượng, Định luật thành phần không đổi và Định luật đương lượng.
2. Trình bày được các định nghĩa về ba loại nồng độ dung dịch: nồng độ phần trăm, nồng độ mol/L, nồng độ đương lượng và cách vận dụng để giải các bài toán chuyển đổi giữa các loại nồng độ ấy.
3. Trình bày được khái niệm pH và sự hình thành thang pH; khái niệm chỉ thị màu và cách xác định pH bằng chỉ thị màu.
4. Nêu được điều kiện kết tủa-hòa tan một chất dựa trên khái niệm tích số tan
5. Chỉ ra và đọc tên được các thành phần của phức chất. Giải thích được ý nghĩa của hằng số không bền hoặc hằng số tạo phức nấc và tổng cộng.

1. CÁC ĐỊNH LUẬT

1.1. Định luật bảo toàn khối lượng

“Khối lượng tổng cộng của các chất không đổi trong một phản ứng hóa học”. Số lượng các chất và tính chất của chúng có thể thay đổi, nhưng khối lượng của các chất thì giữ nguyên không đổi trước và sau phản ứng. Ngay cả những biến đổi sinh học phức tạp trong cơ thể có liên quan đến nhiều phản ứng thì khối lượng vẫn được bảo toàn:



180g glucose + 192g khí oxy \rightarrow 264g carbon dioxyd + 108g nước

(372g nguyên liệu trước phản ứng \rightarrow 372g chất sau biến đổi)

* Nhờ định luật bảo toàn khối lượng mà chúng ta có thể cân bằng các phương trình hóa học và tính được khối lượng của các chất tham gia phản ứng và các chất sản phẩm theo tương quan tỷ lệ thuận khi dựa vào phương trình phản ứng đã cân bằng.

1.2. Định luật thành phần không đổi

“Một hợp chất dù được điều chế bằng cách nào thì vẫn bao gồm cùng một loại các nguyên tố và cùng tỷ số khối lượng của các nguyên tố trong hợp chất”. Các kết

quả sau đây thu được về thành phần khối lượng của các nguyên tố trong 20,0 g calci carbonat:

Phân tích theo khối lượng	Số phần khối lượng	Phần trăm khối lượng
8,0g calci	0,40 calci	40%
2,4g carbon	0,12 carbon	12%
9,6g oxy	0,48 oxy	48%
20,0 g	1,00 phần khối lượng	100% khối lượng

Định luật thành phần không đổi cho ta biết rằng, calci carbonat tinh khiết thu được từ bất kỳ một nguồn nào đi nữa thì vẫn tìm thấy cùng các loại nguyên tố tạo thành (calci, carbon, oxy) và cùng một số phần trăm như đã cho biết ở bảng trên.

Như vậy, nhờ định luật thành phần không đổi mà mỗi hợp chất xác định được biểu thị bằng một công thức hóa học nhất định. Có thể suy ra khối lượng nguyên tố từ tỷ lệ khối lượng của nó trong hợp chất:

$$\text{Khối lượng nguyên tố} = \text{Khối lượng hợp chất} \times \frac{\text{Số phần KL nguyên tố}}{1 \text{ phần KL hợp chất}}$$

Chúng ta có thể biểu diễn phần khối lượng theo bất kỳ đơn vị đo khối lượng nào nếu tiện dùng cho tính toán. Cũng cần chú ý là thành phần không đổi chỉ hoàn toàn đúng cho những hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ ở trạng thái khí và lỏng. Đối với chất rắn hoặc polymer, do những khuyết tật trong mạng tinh thể hoặc trong chuỗi dài phân tử, thành phần của hợp chất thường không ứng đúng với một công thức hóa học xác định. Ví dụ, tỷ lệ oxy/titan trong titan oxyd điều chế bằng các phương pháp khác nhau dao động từ 0,58 đến 1,33; công thức của sắt sulfid có thể viết Fe_{1-x}S với x dao động từ 0 đến 0,005; phân tử glycogen trong các tế bào gan và cơ có thể gồm 1000 đến 500000 đơn vị glucose; v.v...

1.3. Định luật đương lượng

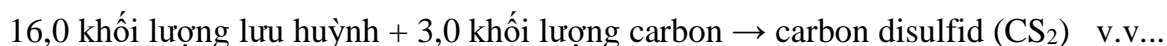
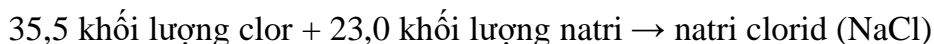
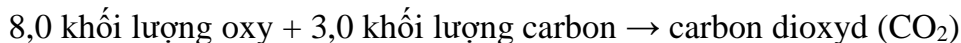
Từ định luật thành phần không đổi ta thấy rằng các nguyên tố kết hợp với nhau theo các tỷ lệ về lượng xác định nghiêm ngặt. Do đó, người ta đưa vào hóa học khái niệm đương lượng, tương tự như khái niệm khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử.

1.3.1. Định nghĩa

Thực nghiệm hóa học xác định rằng: 1,008 khối lượng hydro tác dụng vừa đủ với:

8,0	khối lượng	oxy	để tạo thành	nước (H ₂ O)
35,5	-	clor	-	hydro clorid (HCl)
23,0	-	natri	-	natri hydrid (NaH)
16,0	-	lưu huỳnh	-	hydro sulfid (H ₂ S)
3,0	-	carbon	-	methan (CH ₄)

Số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro lại tác dụng vừa đủ với nhau để tạo thành các hợp chất khác. Ví dụ:



Người ta gọi số phần khối lượng mà các nguyên tố tác dụng vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro (và lại tác dụng vừa đủ với nhau) là đương lượng của các nguyên tố, ký hiệu là E (equivalence), và viết: $E_H = 1,008$; $E_O = 8$; $E_{Cl} = 35,5$; $E_S = 16$; v.v.. chú ý rằng, đương lượng là số phần khối lượng tương đương giữa các chất trong phản ứng nên có thể sử dụng bất kỳ đơn vị khối lượng nào để biểu thị nó (mg, g, kg...).

Do chính từ khái niệm đương lượng nêu trên mà việc xác định đương lượng của một nguyên tố hay của một hợp chất không nhất thiết phải xuất phát từ hợp chất của chúng với hydro. Ví dụ: để tìm đương lượng của kẽm (Zn) không thể xuất phát từ phản ứng của kẽm với hydro, vì ở điều kiện thường phản ứng này không xảy ra. Tuy nhiên, thực nghiệm dễ dàng cho thấy: 32,5 khối lượng kẽm tác dụng vừa đủ với 8 khối lượng oxy ($1E_O$) để tạo thành kẽm oxyd (ZnO), vậy, $E_{Zn} = 32,5$. Hoặc để tìm đương lượng H₂SO₄ không thể bằng cách cho acid này tác dụng với hydro hoặc oxy, nhưng thực nghiệm cho biết: 49 khối lượng H₂SO₄ tác dụng vừa đủ với 32,5 khối lượng kẽm ($1E_{Zn}$), vậy $E_{H_2SO_4} = 49$. Từ đây, có thể đưa ra định nghĩa chung cho đương lượng:

Đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là số phần khối lượng của nguyên tố hay hợp chất đó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro hoặc 8 phần khối lượng oxy hoặc với một đương lượng của bất kỳ chất nào khác đã biết.

Trong thực tế người ta thường dùng đương lượng gam, với quy ước:

Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó được tính bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.

$$\begin{aligned} \text{Nhu vậy,} \quad E_H &= 1,008 \text{ g} ; & E_O &= 8 \text{ g} ; & E_{Na} &= 23 \text{ g} \\ E_{Zn} &= 32,5 \text{ g} ; & E_{H_2SO_4} &= 49 \text{ g} \end{aligned}$$

1.3.2. Định luật đương lượng của Dalton

Các chất tác dụng với nhau theo các khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng. Nói cách khác: Số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau.

Định luật được thể hiện qua hệ thức đơn giản:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B} \quad \text{hoặc} \quad \frac{m_A}{E_B} = \frac{m_B}{E_A}$$

Ở đây: m_A, m_B là khối lượng tính bằng gam của chất A và chất B trong phản ứng

E_A, E_B là đương lượng gam của chất A và B

- Định luật đương lượng cho phép tính khối lượng một chất trong phản ứng nếu biết đương lượng của các chất và khối lượng tác dụng của chất kia. Ví dụ, tính khối lượng khí clor tác dụng hết với 3,45g natri, biết $E_{Na} = 23$; $E_{Cl} = 35,5$. Áp dụng hệ thức nêu trên dễ dàng tìm thấy:

$$\frac{3,45g}{23} = \frac{m_{Cl}}{35,5} \rightarrow m_{Cl} = \frac{3,45g \times 35,5}{23} = 5,33g$$

- Với khái niệm nồng độ đương lượng là số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít dung dịch (ký hiệu N viết sau trị số đương lượng), định luật đương lượng được sử dụng rộng rãi trong phép phân tích chuẩn độ. Chẳng hạn, cần bao nhiêu mL dung dịch kiềm B (đặt là V_B) để trung hòa hết V_A ml dung dịch acid A có nồng độ đương lượng là N_A . Biết

nồng độ đương lượng của dung dịch kiềm B là N_B . áp dụng định luật đương lượng: số đương lượng của các chất trong phản ứng phải bằng nhau, ta có:

$$\frac{V_A}{1000} \cdot N_A = \frac{V_B}{1000} \cdot N_B \rightarrow V_B = \frac{V_A \cdot N_A}{N_B}$$

Phương trình trên được áp dụng cho tất cả các phương pháp phân tích thể tích (phương pháp acid - base; phương pháp kết tủa; phương pháp phức chất; phương pháp oxy hóa - khử).

1.3.3. Ý nghĩa hóa học:

Khái niệm đương lượng liên quan trực tiếp đến khái niệm hóa trị của các nguyên tố. Trước đây, người ta coi hóa trị là khả năng của một nguyên tử của nguyên tố có thể kết hợp hoặc thay thế bao nhiêu nguyên tử hydro hoặc bao nhiêu nguyên tử khác tương đương.

Như vậy, đương lượng của một nguyên tố là số đơn vị khối lượng (số phần khối lượng) của nguyên tố ấy tương ứng với một đơn vị hóa trị. Giữa đương lượng (E), hóa trị (n) và khối lượng nguyên tử (A) của nguyên tố có mối tương quan sau:

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

Ví dụ: oxy có hóa trị 2, khối lượng nguyên tử 16, nên:

$$E_o = \frac{16}{2} = 8$$

Nếu nguyên tố có nhiều hóa trị thì đương lượng của nó cũng thay đổi tùy thuộc vào hóa trị mà nó thể hiện trong sản phẩm tạo thành sau phản ứng.

Ví dụ: Carbon có hóa trị 2 và 4. Tuy nhiên trong phản ứng: $2C + O_2 = 2CO$, carbon thể hiện hóa trị 2, nên $E_C = 12/2 = 6$. Còn ở phản ứng: $C + O_2 = CO_2$, carbon thể hiện hóa trị 4, nên $E_C = 12/4 = 3$.

Mở rộng khái niệm đương lượng cho các hợp chất, ta vẫn nhận ra ý nghĩa hóa học của nó là phần khối lượng tương ứng với một đơn vị hóa trị mà hợp chất đem trao đổi hoặc kết hợp với các hợp chất khác trong phản ứng. Chẳng hạn, $H_3PO_4 = 98$. Nếu trong phản ứng, phân tử H_3PO_4 chỉ trao đổi 1 proton, hợp chất được xem như thể hiện hóa trị 1, thì $E_{H_3PO_4} = 98/1 = 98$; nếu trao đổi 2 proton, hợp chất được xem như thể hiện hóa trị 2, thì $E_{H_3PO_4} = 98/2 = 49$; còn nếu trao đổi cả 3 proton thì hợp chất H_3PO_4 được coi là có hóa trị 3 và phần khối lượng tương ứng với 1 đơn vị hóa trị (tức đương lượng của nó) trong trường hợp này là: $E_{H_3PO_4} = 98/3 = 32,7$.

Các nhà hóa học hiện tại quan niệm: hóa trị của một nguyên tố là số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó có thể tạo ra để kết hợp với các nguyên tử khác trong phân tử.

Cùng với khái niệm hóa trị, người ta cũng dùng khái niệm số oxy hóa cho các ion hoặc cho các nguyên tố trong hợp chất. Tuy không có ý nghĩa vật lý rõ ràng, nhất là trong các phân tử phức tạp, nhưng số oxy hóa khá tiện dụng cho nhiều mặt thực hành hóa học.

2. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

2.1. Nồng độ dung dịch.

Nồng độ là cách biểu thị thành phần định lượng của một dung dịch. Nó có thể biểu thị lượng chất tan trong một thể tích xác định của dung dịch, hoặc lượng chất tan trong một khối lượng xác định của dung dịch hoặc của dung môi. Lượng chất tan trong dung dịch càng lớn thì nồng độ càng lớn và ngược lại.

2.1.1. Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/khối lượng

a. Nồng độ %:

Nồng độ % của một chất là số gram chất tan trong 100 gram dung dịch

Ví dụ: Dung dịch KNO_3 10% có nghĩa là có 10g KNO_3 trong 100g dung dịch. Dung dịch các acid đặc H_2SO_4 , HNO_3 và HCl bán trên thị trường có nồng độ tương ứng bằng 96%, 65% và 36%.

Đối với những chất ở dạng lỏng thường người ta ghi khối lượng riêng kèm theo cho loại dung dịch này, để chuyển đổi từ khối lượng chất cần lấy sang thể tích dung dịch cần dùng. Ví dụ, HCl 36% có $D = 1,179\text{g/mL}$ (ở 20°C).

b. Nồng độ ‰

Nồng độ ‰ của một chất là số gram chất tan trong 1000 gram dung dịch

Ví dụ: Dung dịch NaCl 9‰ có nghĩa là có 9g NaCl trong 1000g dung dịch.

2.1.2. Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/thể tích (thường được viết g/100 mL; g/L...):

a. Nồng độ %

Nồng độ % theo khối lượng/thể tích là số mL chất tan trong 100mL dung dịch

Ví dụ: dung dịch glycerin 10g/100mL, có nghĩa là có 10g glycerin trong 100 mL dung dịch,

b. Nồng độ ‰

Nồng độ ‰ theo khối lượng/thể tích là số mL chất tan trong 1000mL dung dịch

Ví dụ: dung dịch glucose 50g/L có nghĩa là có 50g glucose trong 1 lít dung dịch

2.1.3. Nồng độ mol/L (M)

Nồng độ mol là số mol chất tan trong 1 L dung dịch

Ví dụ: dung dịch NaOH 2M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch này có 2 mol hay 2 mol x 40 g/mol = 80 g NaOH .

Mol là một lượng chất chứa số hạt cùng kiểu cấu trúc (phân tử, nguyên tử, ion, electron, proton...) bằng số Avogadro 6,022.1023. Thường sử dụng là mol/L, số phân tử gam/L.

Các dung dịch có nồng độ mol bằng nhau thì chứa cùng số lượng hạt chất tan trong những thể tích dung dịch bằng nhau (chú ý: hạt chất tan phải cùng kiểu cấu trúc).

2.1.4. Nồng độ đương lượng (N)

Nồng độ đương lượng là số đương lượng gam chất tan trong 1 L dung dịch

Ví dụ: H₂SO₄ 0,5N là dung dịch chứa 0,5 đương lượng gam H₂SO₄ trong 1 lít dung dịch.

Khái niệm đương lượng của một chất xuất phát từ định luật đương lượng của Dalton nêu ra năm 1792. Gọi đương lượng của một chất là E, ta có thể nêu các công thức tính E trong các phản ứng trao đổi và oxy hóa khử như sau:

a. Đương lượng gram của một nguyên tố

$$E_{\text{nguyên tố}} = \frac{\text{Khối lượng nguyên tử}}{\text{Hóa trị}}$$

Ví dụ: $E_{\text{oxy}} = 16/2 = 8$

b. Đương lượng gram của một ion

$$E_{\text{ion}} = \frac{\text{Khối lượng ion}}{|\text{Điện tích ion}|}$$

Ví dụ: $E_{\text{Al}^{3+}} = \frac{27}{3} = 9$ $E_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{96}{2} = 48$

c. Đương lượng gram của một acid

$$E_{\text{acid}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử acid}}{\text{Số ion H}^+ \text{ điện ly (trao đổi) từ một phân tử}}$$

Ví dụ: $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49$ $E_{\text{HCl}} = \frac{36,5}{1} = 36,5$

d. Đương lượng gram của một base

Ví dụ: $E_{\text{base}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử base}}{\text{Số ion OH}^- \text{ điện ly (trao đổi) từ một phân tử base}}$

$E_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$ $E_{\text{KOH}} = \frac{56}{1} = 56$

e. Đương lượng gram của một muối

$$E_{\text{muối}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử muối}}{\text{Tổng hóa trị của các nguyên tử kim loại tham gia phản ứng của một phân tử muối}}$$

Ví dụ: $E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{3 \times 2} = 57$ $E_{\text{NaCl}} = \frac{58,5}{1 \times 1} = 58,5$

f. Đương lượng gram của chất oxy hóa khử

Ở đây, E_{OX(Kh)} là đương lượng của dạng oxy hóa, hoặc của dạng khử.

$$E_{\text{OX(Kh)}} = \frac{\text{Khối lượng (phân tử, nguyên tử, ion)}}{\text{số electron (e) nhận (thu) hay cho (mất) của một phân tử oxy hóa hay một phân tử chất khử khi tham gia phản ứng}}$$

Ví dụ: tìm đương lượng của chất oxy hóa và chất khử trong phản ứng:



Căn cứ theo số electron mà một phân tử KMnO_4 nhận bằng 5 và số electron mà một phân tử FeSO_4 cho bằng 1, ta xác định được đương lượng của chất oxy hóa là

$$E_{\text{KMnO}_4} = 158/5 = 31,6$$

và đương lượng của chất khử là:

$$E_{\text{FeSO}_4} = 151,8/1 = 151,8$$

Vì hóa trị của nguyên tố, số H^+ hay OH^- điện ly của acid hay base, số electron nhận hoặc cho của chất oxy hóa hoặc chất khử có thể thay đổi tùy theo điều kiện của phản ứng, nên đương lượng của một chất cũng có những giá trị biến đổi.

Đương lượng là một đại lượng không có thứ nguyên. Trong hóa học người ta thường dùng:

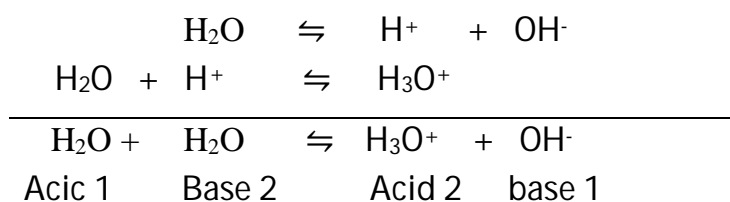
- Đương lượng gam của một chất là khối lượng của chất đó biểu diễn bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.

- Mili đương lượng gam, ký hiệu mE, bằng 1/1000 đương lượng gam và lấy đơn vị khối lượng là miligam.

2.2. Sự điện ly của nước và chất chỉ thị Acid - base

2.2.1. Sự điện ly của nước

Nước là dung môi lưỡng tính, vừa cho và vừa nhận proton:



và tương ứng với 2 cặp acid - base liên hợp theo thuyết Bronsted - Lowry: $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ và $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

Mặc dù sự điện ly của nước rất bé, người ta vẫn đo được độ dẫn điện của nó và xác định được giá trị của hằng số cân bằng theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1000}{18}\right)^2 = K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Hằng số K_n gọi là tích số ion của nước. Tích số này thay đổi theo nhiệt độ.

Vì một ion H_3O^+ và một ion OH^- được phân ly từ một phân tử H_2O , do đó trong nước nguyên chất:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(Nồng độ nước nguyên chất = $1000/18,02 \approx 55,5M$, vậy cứ mỗi 555 triệu phân tử nước chỉ có 1 phân tử điện ly ra các ion). Dựa vào cân bằng điện ly của nước, người ta định nghĩa dung dịch acid, base và trung tính tùy theo độ lớn tương đối giữa $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$:

Bảng 1: Khoảng giới hạn xác định môi trường Acid, base và trung tính

Dung dịch	Giới hạn chung	ở 25°C
Acid	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ $[OH^-] < 10^{-7}$
Trung tính	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$
Base	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ $[OH^-] > 10^{-7}$

Vì K_n là hằng số ở nhiệt độ nhất định, nên khi biết nồng độ của một trong hai ion, ta có thể tính được nồng độ ion kia.

Ví dụ: Biết $[H_3O^+]$ của một dung dịch bằng $3,0 \cdot 10^{-4}M$. Tính $[OH^-]$ và cho biết dung dịch là acid, trung tính hay base?

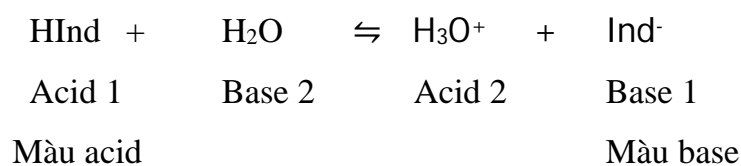
Giải: $[OH^-] = \frac{K_n}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,0 \times 10^{-4}} = 3,3 \times 10^{-11} M$

Đây là dung dịch acid vì $[H_3O^+] > [OH^-]$.

2.2.2. Chất chỉ thị acid - base

Chất chỉ thị acid-base là những thuốc thử đặc biệt có màu sắc thay đổi tùy theo pH của môi trường. Nói chung, có thể xem chất chỉ thị màu là một acid hữu cơ yếu mà dạng acid (ký hiệu HInd) có màu, gọi tắt là màu acid, khác với màu của dạng base liên hợp với nó (Ind⁻), gọi tắt là màu base. Như vậy, sự thay đổi màu của chỉ thị là do sự biến đổi cấu trúc phân tử giữa hai dạng acid và base.

Trong dung dịch, sự biến đổi giữa hai dạng đó thể hiện qua cân bằng điện ly phụ thuộc vào pH:



Trong vùng pH chuyển màu, màu của dạng acid và dạng base đang trong quá trình chuyển đổi nhau: màu của dạng này dần dần sang màu của dạng kia, hoặc ngược lại. Bảng 2 cho biết khoảng pH chuyển màu của một số chỉ thị acid - base thường gặp.

Bảng 2 : Màu, khoảng pH chuyển màu của một số chỉ thị acid - base hay gặp

Chất chỉ thị	Màu	Khoảng pH chuyển màu
	Acid - base	
Da cam methyl (Heliantin)	Hồng – vàng	3,1-4,4
Quỳ	Đỏ - Xanh	5,0-8,0
Phenolphthalein	Không màu – Đỏ	8,2-10,0
Vàng Alizarin	Vàng - Tím	10,0-12,0

2.3. Điều kiện kết tủa và hòa tan. Tích số tan

- *Khái niệm về Tích số tan*

Khi hòa tan một chất điện ly ít tan M_mX_n vào nước sẽ tạo ra một dung dịch bão hòa, trong đó tồn tại cân bằng dị thể giữa lượng chất rắn còn dư và các ion của nó trong dung dịch:



Lượng M_mX_n đã tan vào dung dịch rất ít, gọi là độ tan S, được coi là điện ly hoàn toàn thành các ion M_n^+ và X_m^- . Giống như các hệ cân bằng khác, đối với dung dịch bão hòa của chất đang xét ta có biểu thức tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n}{[M_mX_n]_{(r)}}$$

Nồng độ pha rắn là hằng số, nên:

$$[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = K[M_mX_n]_{(r)} = T_{M_mX_n}$$

Ký hiệu sau cùng gọi là tích số tan của M_mX_n . Như vậy:

Tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch bão hòa, mỗi nồng độ được lũy thừa tương ứng với hệ số trong phương trình điện ly, là một hằng số ở nhiệt độ nhất định gọi là tích số tan, ký hiệu T.

Các giá trị của T cho biết độ tan tương đối của các hợp chất ion. Khi các chất điện ly ra cùng số ion, nghĩa là m+n như nhau, thì T của chất nào càng lớn, độ tan của nó càng lớn, và ngược lại. Điều này được thể hiện qua Bảng 3.

Bảng 3. Quan hệ giữa T và độ tan ở 25°C của một số hợp chất.

Số ion	Công thức	Cation/anion	T	Độ tan (M)
2	MgCO ₃	1/1	3,5 x 10 ⁻⁸	1,9 x 10 ⁻⁴
2	PbSO ₄	1/1	1,6 x 10 ⁻⁸	1,3 x 10 ⁻⁴
2	BaCrO ₄	1/1	1,2 x 10 ⁻¹⁰	1,4 x 10 ⁻⁵
3	Ca(OH) ₂	1/2	6,5 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻²

3	BaF ₂	1/2	1,5 x 10 ⁻⁶	7,2 x 10 ⁻³
3	CaF ₂	1/2	3,2 x 10 ⁻¹¹	2,0 x 10 ⁻⁴
3	Ag ₂ CrO ₄	2/1	1,1 x 10 ⁻¹²	8,7 x 10 ⁻⁵

- Điều kiện để kết tủa hay hòa tan một chất điện ly ít tan:

Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan. Ngược lại, khi tích số nồng độ các ion còn bé hơn tích số tan thì chất đó ch-a kết tủa, hoặc nếu đã có tủa thì tủa sẽ tan ra.

Ví dụ:

Cho biết kết tủa có hình thành hay không trong các trường hợp sau:

- a) Trộn lẫn 0,100 L Ca(NO₃)₂ 0,30 M với 0,200 L NaF 0,060 M.
- b) Trong nước một dòng sông tìm thấy [Ca²⁺] = [PO₄³⁻] = 1,0 x 10⁻⁹ M.

Cho biết T_{CaF} = 3,2 x 10⁻¹¹ ; T_{Ca₃(PO₄)₂} = 1,2 x 10⁻²⁹

Giải:

a) Các ion có mặt trong hỗn hợp là Ca²⁺, Na⁺, NO₃⁻ và F⁻. Chỉ có CaF₂ là có thể kết tủa theo cân bằng:

$$\text{CaF}_2 (r) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$$

Tính nồng độ mol/L cho các ion:

Số mol Ca²⁺ đưa vào hỗn hợp = 0,30M Ca²⁺ x 0,100L = 0,030 mol Ca²⁺

và $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,030\text{mol}}{0,100\text{L} + 0,200\text{L}} = 0,10\text{M}$ Ca²⁺

Số mol F⁻ đưa vào hỗn hợp = 0,060M x 0,200L = 0,012 mol F⁻

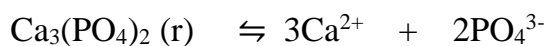
và $[\text{F}^-] = \frac{0,012\text{mol}}{0,100\text{L} + 0,200\text{L}} = 0,040\text{M}$ F⁻

Trong hỗn hợp, ta có tích số nồng độ các ion, ký hiệu Q_m, là:

$$Q_m = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 0,10 \times 0,040^2 = 1,6 \times 10^{-4} > T_{\text{CaF}_2} = 3,2 \times 10^{-11}$$

Vậy, kết tủa CaF₂ phải được tạo thành

b) Tìm Q_m của Ca₃(PO₄)₂ theo cân bằng:



và sử dụng các dữ liệu đã cho, ta được:

$$Q_m = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (1,0 \times 10^{-9})^3 (1,0 \times 10^{-9})^2 = 1,0 \times 10^{-45} . \quad T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}$$

Vậy, chưa thể hình thành kết tủa Ca₃(PO₄)₂ ở dòng sông đang xét.

2.4. Phản ứng oxy hóa - khử

2.4.1. Các định nghĩa

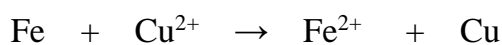
- Phản ứng oxy hóa - khử là phản ứng có sự chuyển dịch electron giữa các chất phản ứng, do đó làm biến đổi số oxy hóa của các nguyên tố.

- Chất oxy hóa (phân tử, nguyên tử, ion) là chất nhận electron và giảm số oxy hóa, nó là chất bị khử.

- Chất khử (phân tử, nguyên tử, ion) là chất cho electron và tăng số oxy hoá, nó là chất bị oxy hóa.

- Theo đó suy ra: sự khử là sự nhận electron, sự oxy hóa là sự cho đi electron.

Ví dụ: trong dung dịch nước xảy ra phản ứng:



Ion Cu^{2+} nhận electron (từ Fe) là chất oxy hóa, số oxy hóa của nó giảm từ +2 đến 0, nó bị khử và gọi là sự khử ion Cu^{2+} (bởi Fe). Sắt cho electron nên là chất khử, số oxy hóa của nó tăng từ 0 đến +2, nó bị oxy hóa và gọi là sự oxy hóa sắt (bởi Cu^{2+}).

2.4.2. Số oxy hóa (S.O)

- Số oxy hóa (còn gọi là mức oxy hóa, trạng thái oxy hóa) là điện tích hình thức của nguyên tố trong đơn chất, ion hay hợp chất khi qui ước các cặp electron dùng chung lệch hoàn toàn về nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

Chú ý rằng, S.O của nguyên tố có giá trị đại số khác hóa trị. S.O có thể là số âm, số dương hoặc bằng không. Trái lại, hóa trị tính theo số electron tham gia liên kết nên chỉ có giá trị dương.

- Số S.O của một nguyên tố được xác định theo những quy tắc sau:

+ *Quy tắc chung:*

1. Nguyên tố trong đơn chất (Na, Cu, O_2 , N_2 , S): S.O = 0.

2. Nguyên tố trong ion đơn nguyên tử: S.O = điện tích ion.

3. Tổng đại số S.O của các nguyên tố trong phân tử = 0, còn trong ion nhiều nguyên tử = điện tích ion.

+ *Quy tắc cụ thể cho các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tố trong Bảng tuần hoàn:*

1. Nhóm IA: S.O = +1 trong tất cả các hợp chất.

2. Nhóm IIA: S.O = +2 trong tất cả các hợp chất.

3. Hydro: S.O = +1 trong các hợp chất với phi kim

S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại và Bor

4. Fluor: S.O = -1 trong mọi hợp chất

5. Oxy: S.O = -1 trong các hợp chất peroxyd

S.O = -2 trong tất cả các hợp chất khác (trừ với fluor)

6. Nhóm VIIA: S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại, với phi kim (trừ với oxy) và với các halogen khác phía dưới nhóm.

+ Lưu ý:

1. S.O dương cao nhất của các nguyên tố trong các nhóm chính A bằng số thứ tự của nhóm (trừ O và F).

2. S.O âm thấp nhất của các phi kim và một số á kim bằng số thứ tự của nhóm trừ 8.

Ví dụ: Lưu huỳnh có S.O dương cao nhất là +6 (vì nguyên tố S ở nhóm VI A) như trong hợp chất SF₆; và có S.O âm thấp nhất = 6 - 8 = -2 như trong FeS.

3. Về nguyên tắc, để xác định số oxy hóa cần phải biết cấu tạo phân tử và độ âm điện của các nguyên tố. Độ âm điện có thể suy ra gần đúng từ vị trí của nguyên tố trong Bảng tuần hoàn. Còn nếu không biết rõ cấu tạo phân tử thì S.O xác định được từ các nguyên tắc đã nêu có thể là S.O giả.

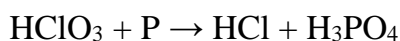
Chẳng hạn, đặt S.O của Lưu huỳnh là x, tìm được S.O của nó trong S₂O₈²⁻ qua phương trình: (x.2) + (-2.8) = -2 t x = +7. Đây là số oxy hóa giả, vì Lưu huỳnh ở nhóm VIA, S.O cao nhất của nó chỉ là +6 phù hợp với công thức cấu tạo:



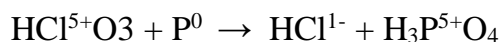
Hơn nữa, còn gặp số oxy hóa giả và lẻ, như S trong Na₂S₄O₆ có S.O = +2,5. Tuy nhiên, S.O thật hay giả đều có giá trị như nhau trong cân bằng phương trình của phản ứng Ox-Kh.

2.4.3. Cân bằng phản ứng oxy hóa khử theo phương pháp S.O được thực hiện theo các bước sau:

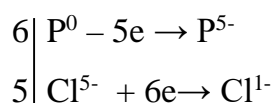
1. Viết các chất đầu (chất phản ứng) và các sản phẩm. Ví dụ:



2. Xác định S.O của các nguyên tố trước và sau phản ứng. ở ví dụ trên, tìm thấy:

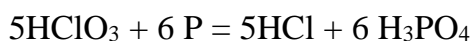


3. Tìm số electron mà một phân tử chất khử cho và số electron mà một phân tử chất oxy hóa nhận, từ đó lập phương trình trao đổi electron để tìm hệ số chính của chất khử và chất oxy hóa. Tiếp ví dụ trên, thành lập:

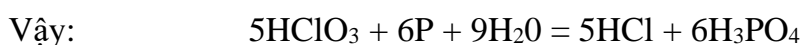


Chú ý: các hệ số chính phải có một bội số chung nhỏ nhất biểu thị tổng số electron mà chất khử cho bằng tổng số electron mà chất oxy hóa nhận.

4. Đặt hệ số chính phù hợp vào các chất khử và chất oxy hóa ban đầu, kiểm tra số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở 2 vế phương trình để cân bằng chúng nhưng ch-a cần chú ý đến số nguyên tử H và O (nếu 2 nguyên tố này không trực tiếp là chất khử hay chất oxy hoá). Tiếp theo ví dụ trên, thu được:



5. Kiểm tra số nguyên tử H ở 2 vế để tìm số phân tử nước tham gia hoặc tạo thành. Với ví dụ đang xét, cần 9 phân tử H₂O tham gia phản ứng.



6. Kiểm tra lại số nguyên tử O ở 2 vế và tin rằng thực chất phương trình đã được cân bằng.

Với 6 bước tiến hành như trên, mọi phương trình phản ứng oxy hóa - khử viết dưới dạng phân tử đều có thể được cân bằng. Tuy nhiên, nhiều trường hợp không cần thực hiện đủ các bước và khi đã quen thì chỉ cần nhắm tính trên một phương trình phản ứng.

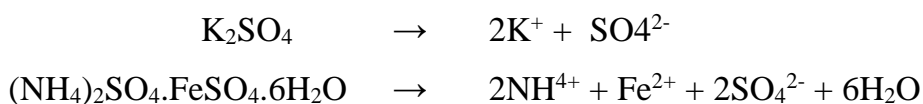
Lưu ý: Khi viết phương trình phản ứng đã cân bằng dưới dạng phương trình ion thì điện tích 2 vế phải bằng nhau

2.5. Phức chất

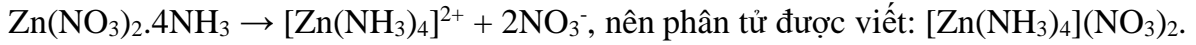
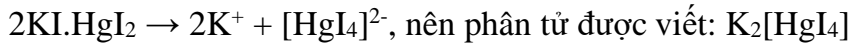
2.5.1. Định nghĩa

Bên cạnh các muối đơn giản như K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, KI, HgI₂, KCN, Fe(CN)₂... còn có các muối kép (gọi là phèn) như: K₂SO₄.Al₂(SO₄)₃.24H₂O (phèn chua), (NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O (phèn sắt amoni hay muối Mohr)...

Muối đơn giản và muối kép giống nhau ở chỗ, khi hòa tan trong nước, chúng điện ly hoàn toàn ra các ion đơn giản. Ví dụ:



Từ lâu, người ta cũng biết nhiều hợp chất phức tạp khác có thành phần giống muối kép, như $2\text{KI} \cdot \text{HgI}_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, nhưng trong nước chúng điện ly cho những ion phức tạp, ví dụ:

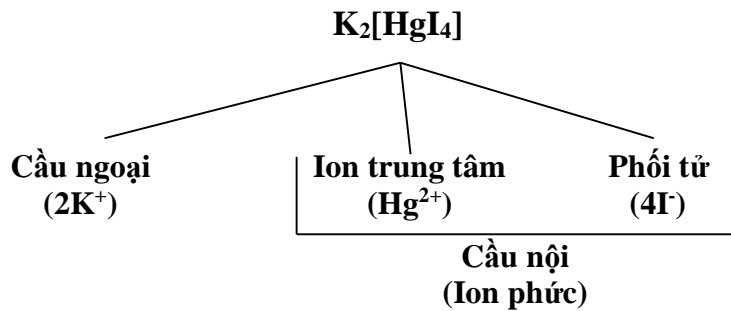


Các hợp chất kiểu này được đặt tên là phức chất với định nghĩa:

Phức chất là những hợp chất phân tử mà trong sự tổ hợp các cấu tử của chúng tạo nên những ion phức tích điện dương hay âm, những ion này có khả năng tồn tại trong dung dịch cũng như trong tinh thể.

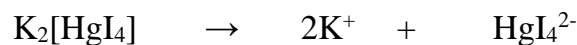
2.5.2. Cấu tạo, danh pháp và các hằng số của phức chất

- Các thành phần của phức chất được thể hiện qua sơ đồ, ví dụ với $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, như sau:

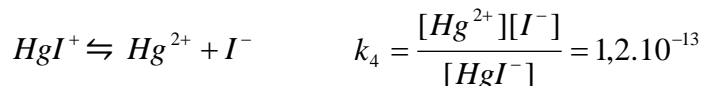
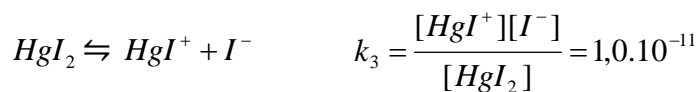
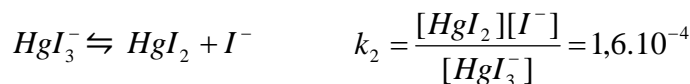
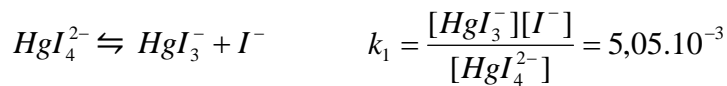


- Cách đọc tên phức chất phải tuân theo quy định chặt chẽ, được trình bày ở phần phụ lục (cuối giáo trình này).

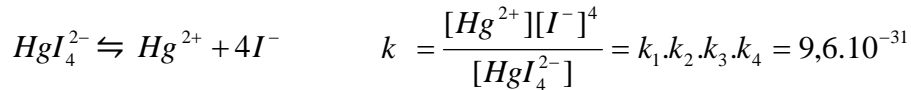
- Trong dung dịch nước, phức chất điện ly hoàn toàn thành các ion cầu ngoại và cầu nội. Ví dụ:



Sau đó, cầu nội có thể điện ly yếu từng nấc ra các phối tử ứng với các hằng số cân bằng điện ly, thường gọi là hằng số không bền k của phức. Ví dụ:

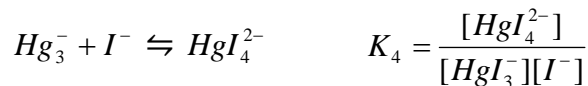
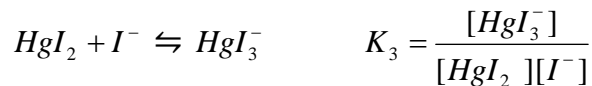
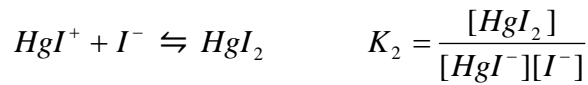
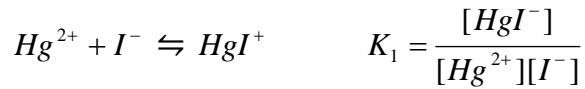


Phương trình điện ly tổng cộng

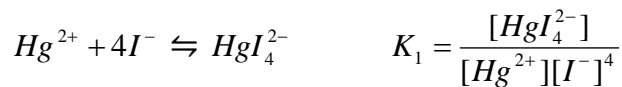


k_1, k_2, k_3, k_4 là hằng số không bền nấc, còn k là hằng số không bền tổng cộng. k càng lớn, phức càng không bền, và ngược lại.

Nếu xét quá trình hình thành, sự tạo thành phức cũng theo từng nấc và tồn tại các cân bằng. Ví dụ:



Phương trình tạo phức tổng cộng



K_1, K_2, K_3, K_4 là hằng số bền hay hằng số tạo phức nấc, còn K là hằng số tạo phức tổng cộng. K càng lớn, phức chất càng bền, và ngược lại.

Giữa hằng số bền và hằng số không bền có mối quan hệ nghịch đảo, do đó:

$$k_1 \cdot K_4 = k_2 \cdot K_3 = k_3 \cdot K_2 = k_4 \cdot K_1 = k \cdot K = 1$$

Chú ý: Dấu ngoặc vuông [] trong phức chất để chỉ cầu nội, còn trong các biểu thức của k hoặc K để chỉ nồng độ mol/L của các cấu tử.

BÀI TẬP (BÀI 1)

1.1. Carbon monooxyd chứa 43% carbon theo khối lượng. Hãy viết công thức hóa học của oxyd ấy và biểu thị tỷ lệ carbon/oxyd theo các đơn vị kg, g và khối lượng nguyên tử.

$$\frac{25\text{molS}}{100\text{molSO}_3}$$

a)

$$\frac{25\text{kgS}}{100\text{kgSO}_3}$$

b)

$$\frac{25\text{litS}}{100\text{LitSO}_3}$$

c)

1.2. Lưu huỳnh (VI) oxyd chứa 25% mol lưu huỳnh. Cách biểu thị tỷ lệ nào sau đây là đúng, vì sao?

1.3. Xác định tỷ lệ % của mỗi nguyên tố trong Trimagnesi phosphat.

1.4. Tính tỷ lệ % của H và C trong:

a. Benzen C_6H_6

b. Acetylen C_2H_2

c. So sánh kết quả tính a) với b) và giải thích

d. Đại lượng nào để phân biệt benzen và acetylen.

1.5. Tính số nguyên tử oxy trong 300 gam $CaCO_3$?

1.6. Tìm công thức thực nghiệm của các chất có tỷ lệ % của các nguyên tố như sau:

a) Fe = 63,53%; S = 36,4% b) Fe = 46,55%; S = 53,45%

c) Fe = 53,73%; S = 46,27%

1.7. Định nghĩa đương lượng trong phản ứng trung hòa và trong phản ứng oxy hóa-khử khác nhau như thế nào?

1.8. Tính thể tích của dung dịch 0,232 N chứa:

a. 3,17 E chất tan

b. 6,5 E chất tan.

1.9. Tính nồng độ đương lượng của mỗi dung dịch sau:

a. 7,88 g HNO_3 trong mỗi lít dung dịch. b. 26,5 g Na_2CO_3 trong mỗi lít dung dịch.

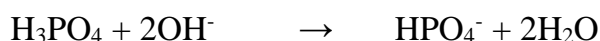
1.10. Có bao nhiêu đương lượng chất tan trong:

a. 1L dung dịch 2 N

b. 1L dung dịch 0,5 N

c. 0,5 L dung dịch 0,2 N

1.11. Cho biết nồng độ đương lượng của dung dịch H_3PO_4 0,300M trong phản ứng sau:



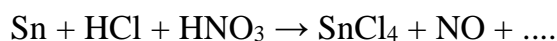
1.12. Tính thể tích nước cần thêm vào 250mL dung dịch 1,25 N để thu được dung dịch có nồng độ 0,500 N.

1.13. Cần mấy mL dung dịch NaOH 6,0 N để trung hòa hết 30mL dung dịch HCl 4,0 N?

1.14. Xác định nồng độ đương lượng của dung dịch H_3PO_4 nếu 40,0mL dung dịch này trung hòa vừa đủ 120mL dung dịch NaOH 0,531 N.

1.15. Một dung dịch $KMnO_4$ 1,752 N bị khử thành MnO_2 . Tính nồng độ mol/L của dung dịch đó.

1.16. Cân bằng phương trình phản ứng sau:

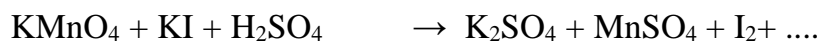


Và cho biết:

a. 1mol Sn chứa mấy đương lượng?

b. 1mol HNO_3 chứa mấy đương lượng?

1.17. Cân bằng phương trình phản ứng sau:



Và cho biết:

- Cần bao nhiêu gam KMnO_4 để pha 500mL dung dịch KMnO_4 0,250 N?
- Cần bao nhiêu gam KI để pha 25,0mL dung dịch KI 0,360 N?

1.18. Tìm số oxy hóa của mỗi nguyên tố (trừ oxy) trong mỗi hợp chất sau:

- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$;
- C_3O_2 ;
- MnO_4^- ;
- MnO_4^{2-} ;
- VO^{2+} ;
- UO_2^{2+} ;
- ClO_3^- ;
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- CS_2 ;
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$;
- S_2Cl_2

1.19. Cân bằng các phương trình phản ứng sau:

- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \dots$
- $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \dots$
- $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{HgCl}_4 + \text{NO} + \text{S} + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
- $\text{CrI}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \dots$

Hãy đọc và viết tên tất cả các chất có trong các phản ứng trên theo Danh pháp của Dược điển Việt Nam.

1.20. a) Điền những giá trị thích hợp vào tất cả các ô còn trống của bảng sau:

Dung dịch	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH
1	$5 \cdot 10^{-4}$			
2		$3 \cdot 10^{-5}$		
3			6	
4				12

b) Cho 3,31 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vào 1 lít dung dịch thì ở những dung dịch nào trong bảng trên có kết tủa $\text{Pb}(\text{OH})_2$?

Cho biết: $\text{TT}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 10^{-12}$

1.21. Tính pH của dung dịch $1,0 \cdot 10^{-3}$ M của mỗi chất sau, giả thiết các chất tan là điện ly hoàn toàn.

- HCl
- NaOH
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- NaCl

1.22. Tính pH và pOH của mỗi dung dịch sau, giả thiết các chất là điện ly hoàn toàn.

- HNO_3 0,00345 M
- HCl 0,000775 M
- NaOH 0,00886 M

1.23. Tính pH của 500mL dung dịch chứa 0,050 mol NaOH .

1.24. Tính $[H_3O^+]$ ở các dung dịch có pH bằng:

- a) 4 b) 7 c) 2,50 d) 8,26

1.25. Cho biết giá trị T_{AgCl} , nếu độ tan của AgCl trong nước bằng $1,0 \cdot 10^{-5} M$.

1.26. Tìm độ tan S của $Mg(OH)_2$ trong nước. Biết $TT_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

1.27. Dung dịch bão hòa $Mg(OH)_2$ trong nước có pH bằng mấy? Biết $TT_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

1.28. Hãy tính độ tan của AgCl trong dung dịch $AgNO_3$ 0,20M.

1.29. Độ tan của $PbSO_4$ trong nước là 0,038 g/L. Tính T_{PbSO_4} .

1.30. Độ tan của Ag_2CrO_4 trong nước bằng 0,044g/L. Tính $T_{Ag_2CrO_4}$.

1.31. Tính độ tan của $Fe(OH)_3$ trong dung dịch nước có pH = 8,0. Biết $TT_{Fe(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-36}$.

1.32. Xác định độ tan của AgCl trong dung dịch $BaCl_2$ 0,10M. Biết $T_{AgCl} = 1,0 \cdot 10^{-10}$.

1.33. Độ tan của $Fe(OH)_2$ trong nước là $2 \cdot 10^{-5} mol/L$. Tính giá trị của $T_{Fe(OH)_2}$.

1.34. Tính khối lượng (theo gam) của PbI_2 hòa tan trong:

- a. 500mL nước
b. 500mL dung dịch KI 0,10 M
c. 500mL dung dịch chứa 1,33 g $Pb(NO_3)_2$

Cho biết $T_{PbI_2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

1.35. Biết các hợp chất phân tử dưới đây đều là phức chất:

- a. $CaF_2 \cdot ZnF_2$ với Ca^{2+} ở cầu ngoại.
b. $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ với $3Cl^-$ ở cầu ngoại
c. $4NaCN \cdot Fe(CN)_2$ với tất cả CN^- ở cầu nội
d. $3KCN \cdot Fe(CN)_3$ với cả $6CN^-$ ở cầu nội

Hãy viết công thức phân tử của các hợp chất trên dưới dạng phức chất (cầu nội được đặt trong dấu ngoặc vuông []). Xác định điện tích của ion trung tâm và điện tích của cầu nội.

1.36. Đọc tên các phức chất ở bài 35.

1.37. Viết phương trình điện ly và biểu thức của các hằng số không bền nấc và tổng cộng của các phức sau:

- a) $NH_4[Ag(CN)_2]$ b) $K_3[Fe(SCN)_6]$

1.38. So sánh các hằng số để biết phức nào bền hơn trong mỗi cặp sau đây:

- a. $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ và $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ có hằng số không bền lần lượt là 10^{-10} và 10^{-13} .
b. $Na[Ag(CN)_2]$ và $K[Ag(SCN)_2]$ có hằng số tạo phức K lần lượt bằng $10^{21,1}$ và $10^{11,3}$.
c. $HgBr^+$ và HgI^+ có hằng số tạo phức nấc K_1 lần lượt bằng 10^9 và $10^{12,9}$.

Bài 2:

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC ION TRONG DUNG DỊCH

Mục tiêu

1. Trình bày được các phương pháp phân tích định tính
2. Các phản ứng dùng trong hóa phân tích định tính
3. Nêu được các hệ thống phân tích cation và anion

Nhiệm vụ của phân tích định tính là sử dụng các phương pháp phân tích (hóa học hay vật lý - hóa lý) để cho biết: có những nguyên tố, phân tử, nhóm nguyên tử trong phân tử, hay ion nào trong một mẫu vật cần nghiên cứu. trong phạm vi giáo trình này chủ yếu chỉ giới thiệu phần phân tích định tính các ion vô cơ trong dung dịch.

1. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

1.1. Phương pháp hóa học:

Là phương pháp định tính dựa trên các phản ứng hóa học. Phương pháp này không cần trang thiết bị phức tạp nên tiết kiệm và dễ thực hiện. Tuy nhiên, nó đòi hỏi thời gian tương đối dài và lượng chất phân tích tương đối lớn.

1.2. Phương pháp vật lý - hóa lý:

Là phương pháp phân tích định tính dựa trên các tính chất vật lý và hóa lý của mẫu vật cần kiểm nghiệm. Ví dụ, các phương pháp thường dùng là:

1.2.1. Phương pháp soi tinh thể:

Dùng kính hiển vi để phát hiện các tinh thể có màu sắc và hình dạng đặc trưng của một hợp chất. Chẳng hạn, ion Na^+ tạo tinh thể hình mặt nhẵn màu vàng lục nhạt với thuốc thử Streng.

1.2.2. Phương pháp so màu ngọn lửa:

Đốt các hợp chất dễ bay hơi của các nguyên tố trên ngọn lửa đèn gas không màu rồi quan sát. Chẳng hạn, ngọn lửa strontium cho màu đỏ son, kali màu tím, natri màu vàng, bari màu lục nhạt.

1.2.3. Các phương pháp dụng cụ:

Là những phương pháp dùng các máy, thiết bị hoạt động theo những nguyên lý xác định để phân tích định tính. Ví dụ, sắc ký, quang phổ phát xạ, quang phổ hấp thụ, huỳnh quang, cực phổ.

Các phương pháp vật lý – hóa lý có độ nhạy và độ chính xác cao, nhưng đòi hỏi trang thiết bị phức tạp.

1.3. Phân tích ướt và phân tích khô

1.3.1. Phân tích ướt:

Là phương pháp định tính được tiến hành với các dung dịch. Mẫu vật rắn cần kiểm nghiệm phải được hòa tan trong nước, trong acid, các dung môi hữu cơ... sau đó cho dung dịch tác dụng với thuốc thử thích hợp.

Ví dụ: Để phát hiện được ion Cl^- (ion clorid) ta hòa tan một lượng NaCl trong nước sau đó cho vài giọt thuốc thử AgNO_3 vào sẽ thấy kết tủa trắng xuất hiện.

1.3.2. Phân tích khô: Chất khảo sát và thuốc thử đều ở dạng rắn

- Thử màu trên ngọn lửa:

Ví dụ: Khi đốt muối Sr^{2+} hoặc dung dịch chứa ion Sr^{2+} , xuất hiện ngọn lửa màu đỏ son. Tương tự muối Natri cho ngọn lửa màu vàng, Kali cho màu tím xanh, Strontium cho màu đỏ cam, Barium cho màu xanh lá.

Kết hợp hóa chất và nhiệt :

Ví dụ: Điều chế ngọc màu với natri borat: ngọc màu lam là có muối cobalt, ngọc màu lục là có muối crom.

1.4. Phân tích riêng biệt và phân tích hệ thống

1.4.1. Phân tích riêng biệt:

Là xác định trực tiếp một ion trong hỗn hợp nhiều ion bằng một phản ứng đặc hiệu – phản ứng chỉ xảy ra với riêng ion đó. Ta có thể lấy từng phần dung dịch phân tích để thử riêng từng ion mà không cần theo một thứ tự nhất định nào. Chẳng hạn, xác định Iod (cũng ở dạng ion I_3^-) trong dung dịch bằng hồ tinh bột, phản ứng đặc hiệu cho màu xanh.

Thực tế, không nhiều ion có phản ứng thật đặc hiệu. Do đó, phân tích riêng biệt chỉ được sử dụng trong sự kết hợp với phân tích hệ thống

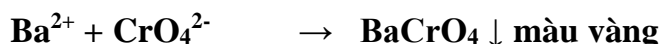
1.4.2. Phân tích hệ thống:

Là tiến hành xác định ion theo một thứ tự nhất định. Trước khi xác định một ion phải loại bỏ hoặc khóa lại các ion cản trở – là các ion có phản ứng với thuốc thử giống như ion cần tìm.

Chẳng hạn, người ta thường dùng thuốc thử amoni oxalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ để xác định ion Ca^{2+} qua phản ứng:



Tuy nhiên, Ba^{2+} cũng cho phản ứng tương tự, do đó trước hết cần phải loại ion này (nếu có) khỏi dung dịch nhờ phản ứng với cromat trong môi trường acid acetic:



Để phân tích hệ thống một hỗn hợp nhiều ion, người ta thường dùng các thuốc thử nhóm để chia các ion thành nhiều nhóm, mỗi nhóm có thể lại chia thành các phân nhóm, và cuối cùng được tách thành từng ion riêng biệt để xác định. Trình tự tiến hành như vậy tạo nên những sơ đồ phân tích tổng quát và sơ đồ phân tích nhóm.

2. CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

2.1. Các loại phản ứng

2.1.1. Phản ứng theo bản chất hóa học:

- Phản ứng hòa tan. Ví dụ: $\text{CaCl}_2/\text{nước} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- Phản ứng kết tủa. Ví dụ: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$
- Phản ứng trung hòa. Ví dụ: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Phản ứng tạo chất bay hơi. Ví dụ: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Phản ứng oxy-hóa khử. Ví dụ: $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Phản ứng tạo phức. Ví dụ: $\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$

2.1.2. Phản ứng theo mục đích phân tích:

- Phản ứng tách: Nhằm chia các chất, các ion thành những nhóm nhỏ, hay để tách riêng một ion, một chất dùng cho phản ứng xác định.
- Phản ứng đặc trưng hay xác định: Nhằm tìm một ion khi nó đã được cô lập hay khi còn trong hỗn hợp.
- Phản ứng tạo điều kiện cho tách và xác định, như:
 - + Phản ứng “khóa” hay loại ion cản trở.
 - + Phản ứng “mở khóa” hoặc phá phức để giải phóng ion cần tìm.
 - + Phản ứng điều chỉnh pH môi trường để hòa tan, kết tủa hoặc trung hòa chất cần phân tích.

2.2. Độ nhạy và tính đặc hiệu của phản ứng

Các phản ứng dùng trong phân tích định tính cần phải nhanh, nhạy, đặc hiệu, có dấu hiệu dễ nhận biết (như kết tủa, tạo màu, màu thay đổi trong các dung môi hay điều kiện phản ứng, sinh khí có đặc điểm riêng ...), xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, tùy theo

mục đích phân tích mà phản ứng được lựa chọn chỉ cần đạt một vài yêu cầu cụ thể, không nhất thiết phải có đủ các đặc tính đã nêu. Chẳng hạn, khi tách riêng một ion bằng cách kết tủa thì phản ứng phải hoàn toàn. Nhưng chỉ để định tính ion đó thì không cần phải như vậy.

Hai yêu cầu quan trọng đối với một phản ứng định tính là độ nhạy và tính đặc hiệu.

2.2.1. Độ nhạy của phản ứng:

Là lượng chất tối thiểu có thể phát hiện được bằng phản ứng đó trong những điều kiện xác định. Có 2 cách biểu thị độ nhạy:

- *Độ nhạy tuyệt đối hay giới hạn phát hiện*: Là lượng chất nhỏ nhất, thường tính bằng microgam ($1 \text{ mcg} = 10^{-6} \text{ g}$) trong một mẫu đem thử, còn được phát hiện bằng một phản ứng nào đó.

- *Độ nhạy tương đối*: Là nồng độ giới hạn (hay độ pha loãng giới hạn), thường tính theo g/mL, còn được phát hiện bằng một phản ứng trong điều kiện xác định.

Ví dụ: Phản ứng kết tủa xác định Na^+ bằng thuốc thử Streng trong ống nghiệm có độ nhạy tuyệt đối là 10 mcg, nghĩa là tối thiểu phải có 10 mcg Na^+ trong một mẫu đem thử. Mặt khác, để quan sát được rõ ràng trong ống nghiệm thì thể tích dung dịch mẫu đem thử ít nhất là 0,5 mL. Vì vậy, độ nhạy tương đối bằng $2 \cdot 10^{-5} \text{ g (Na}^+)/\text{mL}$.

Cũng phản ứng đó nhưng thực hiện bằng cách soi tinh thể dưới kính hiển vi, thì thể tích dung dịch mẫu thử chỉ cần 0,001 mL, theo đó độ nhạy tương đối vẫn là $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/mL}$ (hay độ pha loãng là 1/50.000 so với đơn vị nồng độ g/mL), nhưng độ nhạy tuyệt đối sẽ là 0,02 mcg (nhạy hơn 500 lần so với phản ứng trong ống nghiệm).

Ví dụ trên đây cho thấy, độ nhạy phụ thuộc cách thực hiện phản ứng. Ngoài ra, độ nhạy còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, nồng độ thuốc thử, sự có mặt của các ion lạ...

Có một số cách để làm tăng độ nhạy của phản ứng. Chẳng hạn, dung dịch iod rất loãng trong nước có màu vàng khó nhận biết, nhưng khi chiết iod vào cloroform màu tím xuất hiện rất rõ ràng.

2.2.2. Tính đặc hiệu của phản ứng:

Là trong những điều kiện xác định, có thể dùng phản ứng (hay thuốc thử) đó để xác định một chất khi có mặt các chất khác. Tính đặc hiệu của một phản ứng có thể biểu thị bằng giá trị:

$$F = \frac{\text{Lượng ion cần phát hiện}}{\text{Lượng ion lạ cùng phát hiện}}$$

Tất nhiên, F càng nhỏ, phản ứng càng đặc hiệu.

Ví dụ: KI là thuốc thử đặc hiệu của ion Hg^{2+} vì nó cho tủa màu đỏ son HgI_2 rất dễ nhận ra, dù nồng độ Hg^{2+} rất nhỏ nằm lẫn trong nhiều ion khác. Hơn nữa màu đỏ dễ dàng biến mất nếu cho dư KI do tạo thành phức $[\text{HgI}_4]^{2-}$ tan và không màu.

2.3. Thuốc thử trong các phản ứng định tính

2.3.1. Yêu cầu của thuốc thử trong phân tích: Phải tinh khiết, nhạy và đặc hiệu. Độ tinh khiết là yêu cầu quan trọng nhất. Các thuốc thử hóa học xếp theo độ tinh khiết tăng dần như sau:

- Loại kỹ thuật thường để làm nguyên liệu ban đầu.
- Loại tinh khiết để thử nghiệm hóa học nói chung.
- Loại tinh khiết để phân tích.
- Loại tinh khiết hóa học để làm chất chuẩn.
- Loại tinh khiết quang học để dùng trong phân tích quang phổ.

2.3.2. Thuốc thử theo tác dụng phân tích: gồm các loại

- **Thuốc thử nhóm:** Là thuốc thử có tác dụng giống nhau lên một nhóm các ion.

Ví dụ, HCl là thuốc thử của nhóm Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

- **Thuốc thử chọn lọc:** Là thuốc thử có tác dụng giống nhau trên một số ion mà các ion này có thể thuộc các nhóm phân tích khác nhau. Chẳng hạn, NH_3 có thể tạo phức tan và không màu với một số ion ở nhiều nhóm phân tích.

- **Thuốc thử đặc hiệu hay thuốc thử riêng:** Là thuốc thử chỉ cho phản ứng đặc hiệu với một ion hoặc với một chất. Ví dụ, hồ tinh bột cho màu xanh chỉ với iod, dimethylglyoxim trong môi trường amoniac tạo thành chỉ với ion Ni^{2+} một kết tủa màu đỏ hồng.

3. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION THEO PHƯƠNG PHÁP ACID - BASE

Để phân tích định tính các cation, người ta có thể dùng đường lối phân tích riêng biệt hay phân tích hệ thống, thông thường là kết hợp cả hai cách này.

Có hai đường lối chủ yếu để phân tích hệ thống các cation là đường lối theo phương pháp dùng H_2S và đường lối theo phương pháp acid-base.

3.1. Phương pháp dùng H₂S:

Phương pháp này dựa trên sự khác nhau về độ tan của các sulfur, clorid và carbonat. Cho phép thực hiện phân tích theo một trật tự xác định để tách các cation thành 5 nhóm tùy theo thuốc thử chung của nhóm

Ưu điểm: đường lối này khá chặt chẽ, cho kết quả chính xác, phát hiện triệt để các cation kể cả khi chúng nằm trong phức chất.

Nhược điểm: H₂S rất độc hại, mùi khó chịu và trong quá trình phân tích thường gặp các dung dịch keo của S rất khó xử lý. Vì thế, ngày nay, phương pháp dùng H₂S hầu như không còn được sử dụng.

3.2. Phương pháp acid-base

Phương pháp này chủ yếu dựa trên khả năng tạo kết tủa, tạo phức với các acid HCl, H₂SO₄ hay các base là NaOH, NH₄OH.

Ưu điểm: ít độc hại, sử dụng những tính chất cơ bản của các nguyên tố: quan hệ của các nguyên tố này với các acid, base, tính lưỡng tính của các hydroxyd và khả năng tạo phức của các nguyên tố

Thời gian thực hiện phân tích ngắn hơn từ 30-40% so với hệ thống H₂S

Nhược điểm: Phân chia nhóm không chặt chẽ bằng phương pháp H₂S

Bảng 4: Sự hình thành 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base

	Nhóm	Thuốc thử	Các cation thuộc nhóm	Kết quả
Nhóm acid	I	HCl	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺	Tủa clorid
	II	H ₂ SO ₄ loãng	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , (Pb ²⁺)	Tủa Sulfat
Nhóm base	III	NaOH dư + H ₂ O ₂	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺	Hydroxyd tan/ kiềm dư
	IV	NaOH	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ Bi ³⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺	Hydroxyd không tan/ kiềm dư
Nhóm base	V	NH ₄ OH đặc, dư	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ Co ²⁺ , Ni ²⁺	Phức tan/NH ₄ OH dư
	VI	Không có	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	

4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH ANION

Do không có thuốc thử nhóm thật rõ ràng, nên cũng không thể phân chia một cách chặt chẽ toàn bộ các anion thành những nhóm riêng để phân tích hệ thống giống như các cation. Dựa vào những phản ứng của thuốc thử trên nhóm anion- chủ yếu là phản ứng kết tủa và oxy hóa khử, chúng ta có thể nhận biết chính xác sự có mặt hay vắng mặt nhiều ion.

Ví dụ: Một phản ứng kết tủa không xảy ra với thuốc thử nhóm $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ 2N, có nghĩa là các anion tương ứng Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- không có mặt trong dung dịch cần phân tích.

Còn nếu, một phản ứng oxy hóa khử xảy ra làm mất màu dung dịch I_2 thì chắc chắn là dung dịch phân tích có một hay nhiều anion của nhóm S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

Nhờ chỉ dẫn của thuốc thử nhóm, các anion trong một nhóm được xác định bằng thuốc thử đặc hiệu, hoặc sau phản ứng tách, được xác định bằng một vài phản ứng đặc trưng.

Lưu ý: Vì có nhiều cation gây rối phản ứng nhóm và phản ứng xác định, nên các cation đó cần được loại bỏ trước khi tiến hành phân tích anion. Điều này có thể thực hiện được bằng cách chuyển dung dịch phân tích thành nước soda (dung dịch chứa Na_2CO_3). Trong nước soda, hầu hết các cation gây rối (thường là kim loại kiềm thổ, kim loại nặng) bị kết tủa dạng carbonat hoặc hydroxyd. Cách tạo nước soda thông thường là: 1 thể tích dung dịch phân tích (vài mL) + 1 thể tích dung dịch Na_2CO_3 (vài mL) + vài giọt NaOH đặc. Lọc hoặc ly tâm. Dung dịch trong suốt chứa các anion dùng cho phân tích gọi là nước soda; và cách pha chế như vậy gọi tắt là làm nước soda.

Tuy nhiên nếu dung dịch gốc để phân tích, hoặc dung dịch ở điều kiện tiến hành phản ứng đặc trưng, đã có đủ tính chất của nước soda thì có thể thực hiện ngay các bước phân tích mà không cần làm nước soda nữa.

Ở mức độ giáo trình này, số anion được quan tâm chỉ chia thành 2 nhóm:

Nhóm I: gồm Cl^- ; Br^- ; I^- ; SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ được tách riêng bằng thuốc thử nhóm $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ 2N

Nhóm II: gồm CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; AsO_3^{3-} ; AsO_4^{3-} ; PO_4^{3-} ; CH_3COO^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} được xác định theo phương pháp phân tích nửa hệ thống và phân tích trực tiếp.

Bảng 5: Phân loại thuốc thử theo nhóm anion

STT	Thuốc thử nhóm	Nhóm anion	Sản phẩm hoặc dấu hiệu phản ứng
1	HCl 2N hay H_2SO_4 2N	CO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , ClO^-	Tạo các khí tương ứng: CO_2 (không màu, làm đục nước vôi trong); HCN (mùi hạnh nhân); H_2S (mùi thối); SO_2 (mùi sốc mạnh); SO_2 và S; NO và NO_2 (màu nâu đỏ, khó thở); Cl_2 (màu vàng lục, khó thở)
2	$\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ trong môi trường trung tính	AsO_3^{3-} ; AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ClO^- ; MnO_4^- , SO_4^{2-}	Tạo kết tủa tương ứng: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ trắng; $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ trắng; BaCrO_4 vàng; $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ đỏ; BaSO_4 trắng; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

		PO_4^{3-} , BrO_3^- , IO_3^- ; F^- .	trắng; $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ trắng; $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ trắng; CaF_2 trắng;...
3	$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ 2N	SCN^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-	Tạo kết tủa tương ứng: AgSCN trắng; AgCl trắng; AgBr vàng nhạt; AgI vàng rõ
4	Hỗn hợp Mg ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2$)	AsO_3^{3-} , PO_3^{3-}	Tạo kết tủa tương ứng: $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ trắng; MgNH_4PO_4 trắng
5	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 2N	CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , MnO_4^- , ClO^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , NO_2^-	Giải phóng I_2 (Nhận biết iod bằng màu trong dung dịch nước hoặc trong cloroform, hoặc thử bằng hồ tinh bột)
6	Dung dịch I_2	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Làm mất màu I_2
7	Dung dịch $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 2N	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO^{2-} , AsO_3^{3-} , Cl^- ; Br^- , I^- , CN^- , SCN^-	Làm mất màu KMnO_4
8	Không có thuốc thử nhóm	NO_3^- , ClO_4^-	

BÀI TẬP (BÀI 2)

2.1. Chọn một trả lời đúng nhất: (đánh dấu \surd vào trả lời đúng nhất)

a. Phương pháp hóa học trong phân tích định tính là phương pháp dựa trên:

- A. Các tính chất vật lý của mẫu kiểm nghiệm B. Đo phổ hấp thụ nguyên tử, phân tử
C. Các phản ứng hóa học D. Soi tinh thể dưới kính hiển vi

b. Phân tích ướt là phương pháp phân tích định tính tiến hành với:

- A. Dung dịch B. Chất rắn
C. Dung dịch bằng đường lối khô D. Cả dung dịch và chất rắn

c. Phân tích riêng biệt là phân tích:

- A. Xác định một ion bằng phản ứng đặc trưng
B. Xác định một ion bằng thuốc thử đặc hiệu
C. Xác định ion bằng thuốc thử nhóm
D. Xác định một nhóm ion bằng thuốc thử đặc hiệu

d. Phân tích hệ thống là phương pháp:

- A. Xác định ion trong hỗn hợp nhiều ion bằng thuốc thử đặc hiệu
B. Xác định các ion theo thứ tự nhất định
C. Xác định ion bằng thuốc thử nhóm
D. Xác định ion bằng phản ứng xác định

2.2. Phân biệt đúng (Đ), sai (S): (Đánh dấu v vào ô thích hợp)	Đ	S
a. Phản ứng tách là phản ứng khóa 1 ion cản trở	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. Phản ứng để chia các ion thành từng nhóm nhỏ hoặc để tách riêng 1 ion gọi là phản ứng tách	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c. Phản ứng xác định là phản ứng để tìm 1 ion đã cô lập hoặc còn trong hỗn hợp với các ion khác	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d. Độ nhạy tuyệt đối là giới hạn nồng độ còn được phát hiện bằng một phản ứng	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
e. Lượng chất nhỏ nhất tính bằng mcg trong một mẫu kiểm nghiệm còn được phát hiện bằng một phản ứng gọi là độ nhạy tuyệt đối	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
f. Độ nhạy tương đối là nồng độ nhỏ nhất tính theo g/mL còn được phát hiện bởi một phản ứng	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
g. Độ nhạy của một phản ứng xác định phụ thuộc điều kiện tiến hành	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

2.3. Đường lối phân tích hệ thống các cation theo phương pháp acid-base dựa trên nguyên tắc nào?

2.4. Kể ra các thuốc thử nhóm và tên các cation trong nhóm phân tích theo phương pháp acid-base

2.5. Vẽ sơ đồ phân tích tổng quát 6 nhóm cation theo phương pháp acid-base

2.6. Kể tên các thuốc thử nhóm anion và đọc tên các anion theo mỗi thuốc thử tương ứng

2.7. Phản ứng giữa thuốc thử nhóm anion và anion trong nhóm thuộc những loại phản ứng nào và cho những sản phẩm gì? Nhận biết các sản phẩm ấy như thế nào?

2.8. Phân chia các anion thành 2 nhóm (theo giáo trình này) là dựa trên đường lối phân tích hệ thống? Nửa hệ thống? Hay phân tích trực tiếp? Giải thích.

Bài 3:

CATION NHÓM I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm I.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm I.

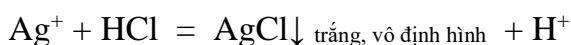
1. TÍNH CHẤT CHUNG

Các cation nhóm này có khả năng tạo kết tủa với hầu hết các acid (trừ HNO_3), nhưng chỉ có HCl 6N thì tạo tủa với nhóm này mà không tạo tủa với các cation nhóm khác. Vì thế, HCl chính là thuốc thử để tách nhóm cation Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ra khỏi các cation khác.

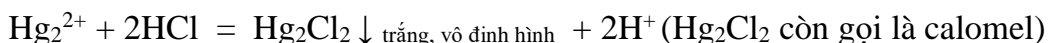
Từ các muối kết tủa này, người ta lại tách chúng ra và nhận biết từng cation nhóm I dựa vào các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM I

HCl là thuốc thử nhóm của cation nhóm I, Dùng thuốc thử này để tách các cation nhóm I ra khỏi các nhóm khác



Tủa AgCl tan trong dung dịch NH_4OH

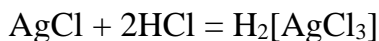


Tủa Hg_2Cl_2 hóa đen trong dung dịch NH_4OH



Tủa PbCl_2 không tan trong dung dịch NH_4OH

AgCl và đặc biệt là PbCl_2 tan được trong HCl đặc và các dung dịch muối clorid đậm đặc, nhất là khi đun nóng:

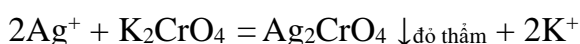


Khi pha loãng các dung dịch này thì AgCl và PbCl_2 sẽ kết tủa trở lại.

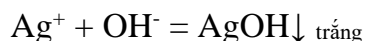
3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG CATION

3.1. Thuốc thử của Cation Ag^+

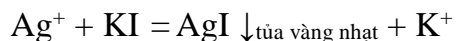
+ Kali cromat (K_2CrO_4): Ag^+ tạo kết tủa đỏ thẫm với Kali cromat



+ *Natri hydroxyd (NaOH) hay kali hydroxyd (KOH)*: Ag^+ tạo kết tủa màu đen, tủa này không tan trong kiềm dư, nhưng dễ tan trong HNO_3 , NH_4OH và dễ bị ánh sáng phân huỷ tạo thành Ag.



+ *Kali iodid (KI)*: Ag^+ tạo kết tủa vàng nhạt với Kali iodid

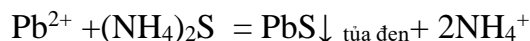


+ *Natri Carbonat (Na_2CO_3)*: Ag^+ tạo kết tủa trắng để lâu hóa xám (do phân huỷ thành Ag_2O)



3.2. Thuộc thủ của Cation Pb^{2+}

+ *Với Amoni sulfur (NH_4) $_2$ S hay hydrosulfur (H_2S)*: Pb^{2+} tạo kết tủa màu đen



+ *Kali cromat (K_2CrO_4)*: Pb^{2+} tạo kết tủa màu vàng tươi, tủa này tan trong dung dịch acid nitric, dung dịch natri hydroxyd, tuy nhiên không tan trong dung dịch acid acetic



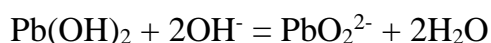
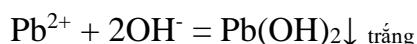
+ *Kali iodid (KI)*: Pb^{2+} tạo kết tủa vàng với Kali Iodid, tủa này tan trong nước nóng, khi để nguội kết tủa trở lại và tủa có màu vàng óng ánh



+ *Acid sulfurid loãng (H_2SO_4 3M)*: Pb^{2+} tạo kết tủa màu trắng, tủa này không tan trong các acid loãng, nhưng tan trong H_2SO_4 đặc, HCl đặc, NaOH đặc



+ *Natri hydroxyd (NaOH) hay kali hydroxyd (KOH)*: Pb^{2+} tạo tủa màu trắng, tủa này tan trong kiềm dư

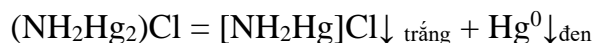


+ *Natri Carbonat (Na_2CO_3)*: Pb^{2+} tạo kết tủa trắng



3.3. Thuộc thủ của Cation Hg_2^{2+}

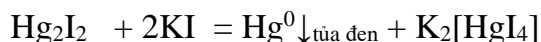
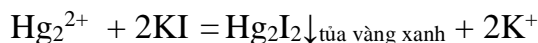
+ *Amoni hydroxyd (NH_4OH)*: Hg_2Cl_2 tạo tủa màu xám đen (do tạo thành Hg^0)



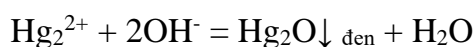
+ *Kali cromat* (K_2CrO_4): Hg_2^{2+} tạo kết tủa màu đỏ gạch



+ *Kali iodid* (KI): Hg_2^{2+} tạo kết tủa màu vàng xanh, nếu dư thuốc thử thì chuyển thành màu đen (Hg^0 nguyên tố)



+ *Natri hydroxyd* (NaOH) hay *kali hydroxyd* (KOH): Hg_2^{2+} tạo kết tủa màu đen, tủa này tan được trong HNO_3 và CH_3COOH đặc.



+ *Natri Carbonat* (Na_2CO_3): Hg_2^{2+} tạo kết tủa xám đen



Bảng 6: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm I

Thuốc thử	Cation		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl loãng	$\text{AgCl} \downarrow$ trắng, tan trong NH_4OH dư do tạo phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{PbCl}_2 \downarrow$ trắng, tan trong nước nóng	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ trắng, tác dụng với NH_4OH tạo $\text{Hg}^0 + \text{NH}_2\text{HgCl}$
H_2SO_4 loãng	-	$\text{PbSO}_4 \downarrow$ trắng	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 \downarrow$ trắng
NaOH hay KOH	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ đen	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$ trắng, tan trong kiềm dư, tạo PbO_2^{2-}	$\text{Hg}_2\text{O} \downarrow$ đen
NH_4OH dư	Tạo phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$ trắng	$[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3 \downarrow + \text{Hg}^0$
K_2CO_3 hay Na_2CO_3	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ trắng	$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow$ trắng	$\text{Hg}_2\text{CO}_3 = \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$
K_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ đỏ nâu	$\text{PbCrO}_4 \downarrow$ vàng tan trong kiềm dư	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ đỏ
KI	$\text{AgI} \downarrow$ vàng	$\text{PbI}_2 \downarrow$ vàng tan trong nước nóng	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ vàng xanh, nếu dư thuốc thử sẽ tạo thành: $\text{HgI}_4^{2-} + \text{Hg}^0$
H_2S	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ đen	$\text{PbS} \downarrow$ đen	$\text{HgS} \downarrow$ đen + $\text{Hg}^0 \downarrow$

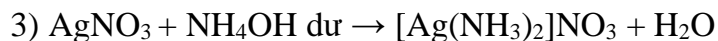
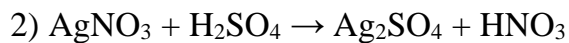
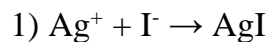
BÀI TẬP (BÀI 3)

3.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:





3.2. Hãy cân bằng và lựa chọn một phản ứng để phát hiện ion Ag^+ trong dung dịch phân tích:



3.3. Hãy giải thích vì sao có thể hòa tan PbCl_2 từ hỗn hợp AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 bằng cách đun nóng?

3.4. Khi dùng NH_4OH đặc để hòa tan hỗn hợp AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 thì chất nào sẽ bị tan, vì sao ?

3.5. Vì sao rửa tủa T_1 (ở sơ đồ 1) bằng nước lại phải thêm HCl 2N ?

Bài 4:

CATION NHÓM II: Ca^{2+} , Ba^{2+}

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm II.
2. Viết một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm II.

1. TÍNH CHẤT CHUNG

Các cation Ca^{2+} , Ba^{2+} dễ dàng tạo kết tủa bền vững với acid H_2SO_4 loãng, nên acid này là thuốc thử nhóm để tách cation kim loại kiềm thổ ra khỏi các cation khác. Tuy nhiên, các kết tủa sulfat này khó tan hoặc không tan trong acid hoặc kiềm, nên cần chuyển chúng thành tủa carbonat. Sau đó hòa tan tủa carbonat bằng CH_3COOH rồi nhận biết từng cation nhóm II nhờ các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM II

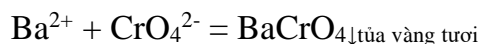
Các cation nhóm II tác dụng với thuốc thử acid sulfuric 3M tạo ra kết tủa trắng. Trong phản ứng này muốn tủa ion Ca^{2+} thì cần môi trường aceton hoặc ethanol 96⁰. Tuy nhiên acid sulfuric ở nồng độ cao thì Ca^{2+} có thể tạo tủa với SO_4^{2-} mà không cần môi trường aceton hoặc ethanol 96⁰



3. PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH TỪNG CATION

3.1. Thuốc thử cation Ba^{2+}

+ *Kali cromat* (K_2CrO_4): Ba^{2+} tạo kết tủa màu vàng tươi, tủa này không tan trong NaOH 3M và CH_3COOH



+ *Acid sulfuric/KMnO₄* (phản ứng voller): Ba^{2+} tạo tủa barisulfat trong môi trường thuốc tím, tủa barisulfat hấp phụ màu của thuốc tím nên có màu hồng. Sau đó dùng oxy già trong môi trường H_2SO_4 để khử màu tím hồng của dung dịch, còn phần tủa vẫn màu hồng



+ *Natri carbonat* (Na_2CO_3): Ba^{2+} tạo kết tủa màu trắng



3.2. Thuốc thử cation Ca^{2+}

+ *Amoni oxalat* $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$: Ca^{2+} tạo kết tủa màu trắng, kết tủa này không tan trong CH_3COOH , tan trong HNO_3 , HCl , H_2SO_4



Lưu ý: Ion Ba^{2+} cũng cho kết quả tương tự, do đó ta cần tiến hành xác định ion Ba^{2+} trước rồi mới xác định ion Ca^{2+} .

+ *Natri carbonat* (Na_2CO_3): Ca^{2+} tạo kết tủa màu trắng



Bảng 7: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của cation nhóm II

Thuốc thử	Cation	
	Ba^{2+}	Ca^{2+}
H_2SO_4 loãng	$\text{BaSO}_4\downarrow$ tủa trắng	$\text{CaSO}_4\downarrow$ tủa trắng tan nhiều trong nước
K_2CrO_4	$\text{BaCrO}_4\downarrow$ tủa vàng tươi	Không phản ứng
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{BaC}_2\text{O}_4\downarrow$ tinh thể trắng	$\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ tinh thể trắng
Na_2CO_3	$\text{BaCO}_3\downarrow$ tủa trắng	$\text{CaCO}_3\downarrow$ tủa trắng

BÀI TẬP (BÀI 4)

4.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \dots + \dots$
- 3) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \dots + \dots$
- 4) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \dots + \dots$

4.2. Hãy giải thích vì sao có thể dùng Na_2CO_3 bão hòa để chuyển kết tủa BaSO_4 , CaSO_4 thành kết tủa BaCO_3 , CaCO_3 ?

4.3. Hãy giải thích vì sao có thể dùng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ để nhận biết sự có mặt của ion Ca^{2+} trong dung dịch?

Bài 5:

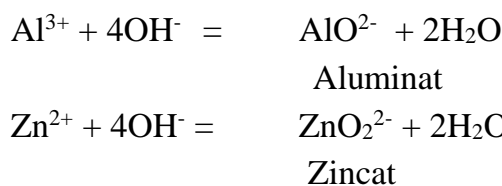
CATION NHÓM III: Al^{3+} , Zn^{2+}

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm III.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm III.

1. TÍNH CHẤT CHUNG

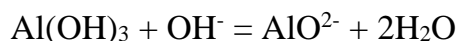
Các cation nhóm III đều có khả năng tạo thành các muối tan trong môi trường kiềm dư:



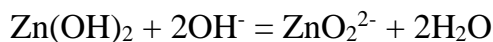
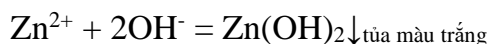
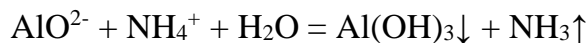
Vì vậy thuốc thử để tách cation nhóm III ra khỏi các nhóm khác là NaOH hoặc KOH dư. Sau đó nhận biết từng cation nhóm III bằng các phản ứng đặc trưng của chúng.

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM III

Các Cation nhóm III tác dụng với Natri hydroxyd hoặc Kali hydroxyd tạo kết tủa màu trắng



Muốn thu được kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ thì dùng acid yếu:

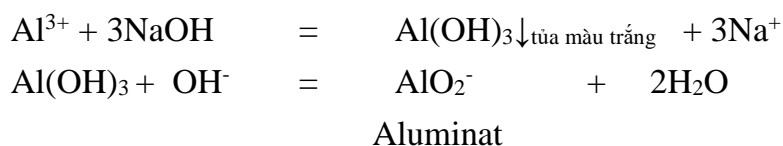


Muốn thu được kết tủa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ thì dùng acid yếu, nhưng không dùng NH_4^+ vì tạo thành phức tan $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3. PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH TỪNG CATION

3.1. Thuốc thử cation Al^{3+}

+ Với Natri hydroxyd (NaOH): Al^{3+} tạo kết tủa màu trắng, tủa này tan trong NaOH thừa tạo thành Aluminat



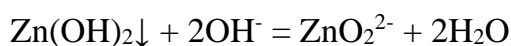
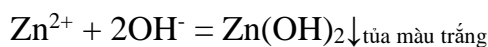
Khi thêm NH_4Cl vào dung dịch aluminat sẽ xuất hiện tủa trở lại. Phản ứng này được gọi là phản ứng thủy phân aluminat. Đây là phản ứng được dùng để tách Al^{3+} ra khỏi hỗn hợp cation nhóm III.

+ *Aluminon (amonium aurintricarboxylat – $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9$)*: Al^{3+} tạo muối nội phức coa màu đỏ. Tùy nồng độ của Al^{3+} sẽ có bông đỏ hay dung dịch màu đỏ. Phản ứng được thực hiện trong môi trường acid yếu (pH =4 - 5) với đệm acetat - acetic

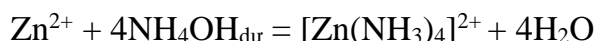


3.2. Thuốc thử cation Zn^{2+}

+ *Natri hydroxyd (NaOH)*: Ion Zn^{2+} phản ứng với NaOH cho tủa kẽm hydroxyd, tủa này tan trong kiềm dư tạo thành Zincat không màu



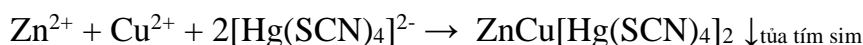
+ *Amoni hydroxyd (NH_4OH)*: Ion Zn^{2+} phản ứng với NH_4OH cho tủa kẽm hydroxyd, tủa này tan trong NH_4OH dư tạo thành phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]$. Đây là phản ứng dùng để tách ion Al^{3+} ra khỏi hỗn hợp có kẽm trong cation nhóm III.



+ *Với thuốc thử MTA (Mercuri Thiocyanat Amoni) (NH_4)₂[Hg(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



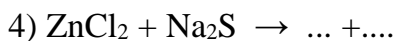
Màu của tủa tùy thuộc vào lượng Cu^{2+} thêm vào: ít Cu^{2+} tủa có màu tím nhạt, hơi thừa Cu^{2+} tủa có màu tím đen, thừa nhiều Cu^{2+} tủa có màu xanh vàng của Cu^{2+}

Bảng 8: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của Al^{3+} và Zn^{2+}

Thuốc thử	Cation	
	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	

BÀI TẬP (BÀI 5)

5.1. Hãy hoàn thành các ph-ong trình phản ứng sau:



5.2. Hãy giải thích vì sao có thể dùng hỗn hợp NH_4Cl bão hòa và NH_4OH đặc để tách riêng AlO_2^- và ZnO_2^{2-} ?

5.3. Để nhận biết sự có mặt của ion Al^{3+} trong dung dịch, có thể dùng thuốc thử nào trong số các chất sau, vì sao?

1) Dung dịch NH_4OH đặc

2) Dung dịch Na_2S

3) Dung dịch Aluminon

5.4. Làm thế nào để tách các cation nhóm III ra khỏi hỗn hợp các cation nhóm I và II

5.5. Nêu đặc tính quan trọng của các cation nhóm III.

5.6. Viết công thức hóa học, phản ứng đặt trung của các cation Al^{3+} , Zn^{2+}

Bài 6:

CATION NHÓM IV: Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm IV.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm IV.

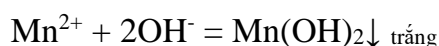
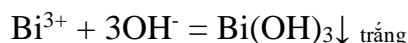
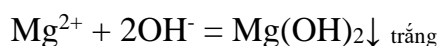
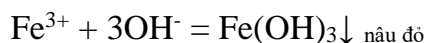
1. TÍNH CHẤT CHUNG

Các 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^0
 - + Bi^{3+} là chất oxy hóa, bị khử thành Bi^0 có màu đen

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM IV

+ Với KOH, NaOH, NH_4OH

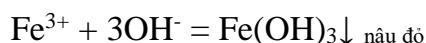


Sau khi tách riêng được các kết tủa hydroxyd của cation nhóm IV thì hòa tan bằng acid rồi nhận biết từng cation bằng các phản ứng đặc trưng của chúng.

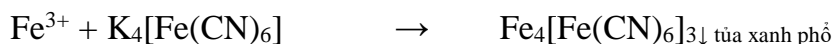
3. CÁC PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG CỦA CATION NHÓM IV

3.1. Thuốc thử cation Fe^{3+}

+ Natri hydroxyd (NaOH): Fe^{3+} tạo tủa đỏ nâu, không tan trong NaOH dư, tan trong acid vô cơ

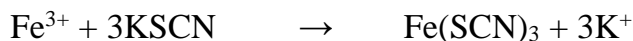


+ Kali ferrocyanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Trong môi trường acid, Fe^{3+} tạo tủa keo xanh phổ. Đây là phản ứng đặc trưng để nhận biết Cation Fe^{3+}



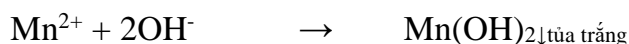
Lưu ý: Phản ứng này rất nhạy, lượng tối thiểu tìm thấy (1 – 2 giọt): 0,05 àg, nồng độ giới hạn $1/(1 \times 10^6)$, độ loãng giới hạn 10^6

+ *Kali sulfocyanid KSCN*: Fe^{3+} Tạo phức màu đỏ máu. Thành phần phức thay đổi tùy theo nồng độ SCN^-



3.2. Thuốc thử cation Mn^{2+}

+ *Natri hydroxyd (NaOH) hay Amoni hydroxyd (NH₄OH)*: Mn^{2+} Tạo tủa trắng $\text{Mn}(\text{OH})_2$, tan ít trong kiềm dư do tạo phức hydroxo $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, tan trong acid vô cơ

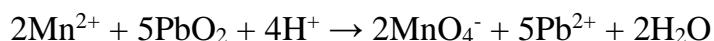


- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dễ bị oxy hóa để tạo thành MnO_2 màu nâu đen bởi tác nhân H_2O_2 :



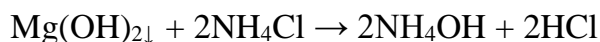
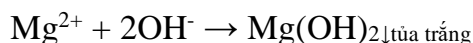
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ cũng dễ bị oxy hóa trong không khí tạo thành $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (dihydroxydo oxydomanganat (IV)) có màu nâu

+ *Phản ứng oxy hóa bằng PbO₂*: Oxy hóa Mn^{2+} bằng PbO_2 trong môi trường acid tạo thành Mn^{7+} có màu tím đỏ



3.3. Thuốc thử cation Mg^{2+}

+ *Natri hydroxyd (NaOH)*: Mg^{2+} Tạo tủa trắng $\text{Mg}(\text{OH})_2$, không tan trong kiềm dư, tan trong NH_4Cl



+ *Amoni hydroxyd (NH₄OH)*: Mg^{2+} tạo tủa trắng $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nếu có sự hiện diện của NH_4Cl thì $\text{Mg}(\text{OH})_2$ không kết tủa được

+ *Disodium hydrogen phosphate (Na₂HPO₄)*: Mg^{2+} Tạo tủa vô định hình, nếu có sự hiện diện của NH_4OH – NH_4Cl sẽ cho tủa trắng tinh thể hình sao $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

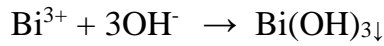


+ *Vàng thiazol*: Mg^{2+} Tạo tủa đỏ ánh tím trong môi trường kiềm

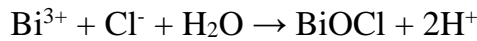


3.4. Thuốc thử cation Bi^{3+}

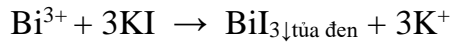
+ *Natri hydroxyd (NaOH)*: Bi^{3+} Tạo tủa keo trắng $\text{Bi}(\text{OH})_3$, không tan trong kiềm dư, tan trong acid. Đun sôi tủa sẽ có màu vàng do bị mất nước



+ *Phản ứng thủy phân*: Pha loãng dung dịch Bi^{3+} tạo thành tủa trắng bismutyl, tan trong acid loãng



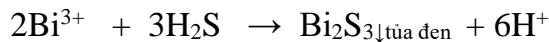
+ *Kali iodid (KI)*: Bi^{3+} Tạo tủa đen BiI_3 , tan trong KI dư tạo thành phức $\text{K}[\text{BiI}_4]$ màu đỏ cam



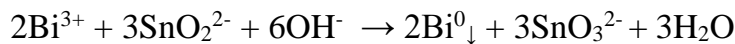
+ *Thioure [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$]*: Bi^{3+} Tạo phức màu vàng



+ *Hydro sulfua (H_2S)*: Bi^{3+} tạo tủa màu đen với H_2S trong môi trường acid HNO_3 loãng nóng và HCl đặc



+ *$\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ (phản ứng stanit kiềm)*: Bi^{3+} bị khử thành Bi^0 có màu đen



Bảng 9: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của Cation nhóm IV

Thuốc thử	Cation			
	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Bi^{3+}
NaOH	Tủa nâu $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Tủa trắng $\text{Mn}(\text{OH})_2$, hóa nâu trong không khí	Tủa trắng $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Tủa trắng $\text{Bi}(\text{OH})_3$
Na_2HPO_4	Tủa vàng nhạt FePO_4	Tủa trắng $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	Tủa MgHPO_4 hoặc trong môi trường NH_4OH - NH_4Cl cho tủa MgNH_4PO_4	Tủa trắng BiPO_4
KI				Tủa đen BiI_3 , nếu dư KI tạo KBiI_4 màu cam
H_2O (thủy phân)				$\text{BiOCl}\downarrow$ hoặc $\text{BiONO}_3\downarrow$ trắng
KSCN	Tủa đỏ máu $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ hoặc dư SCN^- tạo phức tan đỏ máu $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$			
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Tủa xanh phớt $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$			
H_2S trong môi trường acid				$\text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow$ đen
PbO_2 trong môi trường acid		MnO_4^- màu tím		

BÀI TẬP (BÀI 6)

6.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:

- 1) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} ? \dots + \dots$
- 2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] ? \dots + \dots$
- 3) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} ? \dots + \dots$
- 4) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] ? \dots + \dots$
- 5) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{S} ? \dots + \dots$
- 6) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{KI}_{\text{đư}} ? \dots + \dots$
- 7) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 ? \dots + \dots$
- 8) $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 ? \dots + \dots$
- 9) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} ? \dots + \dots$
- 10) $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} ? \dots + \dots$

6.2. Hãy giải thích vì sao có thể hòa tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bằng dung dịch NH_4Cl bão hòa? Có thể thay dung dịch NH_4Cl bão hòa bằng chất nào?

6.3. Có thể dùng dung dịch KSCN để nhận biết sự có mặt của ion Fe^{3+} trong dung dịch không? Vì sao?

Bài 7

CATION NHÓM V: Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được phản ứng của thuốc thử nhóm với các cation nhóm V.
2. Viết được một số phản ứng đặc trưng của các cation nhóm V.

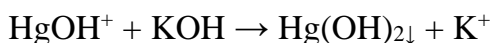
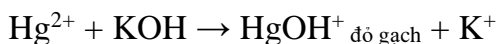
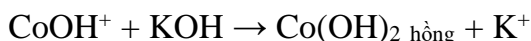
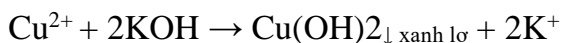
1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CATION NHÓM V

- 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 amoniacat.

- 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

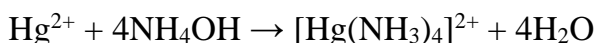
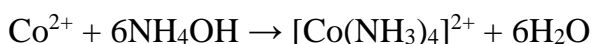
2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CATION NHÓM V

2.1. Với Kali hydroxyd (KOH) hoặc Natri hydroxyd (NaOH)



2.2. Với Amoni hydroxyd (NH_4OH)

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

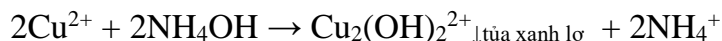


Các amoniacat bền trừ amoniacat cobalt, dưới tác dụng của oxy không khí sẽ chuyển thành Co^{3+} có màu đỏ tím

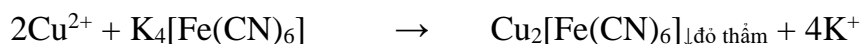
3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG CATION

3.1. Thuốc thử cation Cu^{2+}

+ *Amoni hydroxyd* (NH_4OH): Cu^{2+} Tạo tủa xanh lơ, tủa tan khi cho NH_4OH dư tạo phức có màu xanh lam đậm

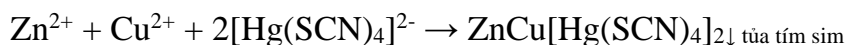


+ *Kali ferrocyanid* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Cu^{2+} Tạo tủa đồng ferrocyanid màu đỏ thẫm



+ *Mercuri Thiocyanat Amoni* (*M.T.A*): Cu^{2+} Tạo tủa xanh vàng $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Nếu thêm Zn^{2+} tạo tủa tím sim. Đây là phản ứng đặt trưng để nhận biết Cu^{2+}

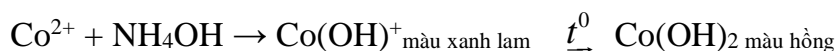


+ *Natri thiosulfat* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$): Cu^{2+} Trong dung dịch muối Cu^{2+} đã được acid hóa sẽ làm mất màu dung dịch do tạo thành tủa đen CuS không tan trong HCl , H_2SO_4 đặc, tan trong HNO_3

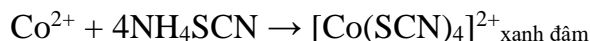


3.2. Thuốc thử cation Co^{2+}

+ *Amoni hydroxyd* (NH_4OH): Co^{2+} Tạo muối kiềm CoOH^+ màu xanh lam, khi đun nóng tạo thành $\text{Co}(\text{OH})_2$ sẽ có màu hồng, tan trong NH_4OH dư tạo thành phức có màu vàng nâu

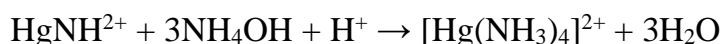
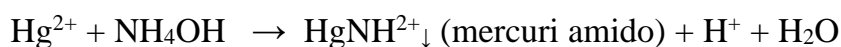


+ *Amoni Thiocyanat* (NH_4SCN): Co^{2+} Cho màu xanh đậm do tạo thành phức chất dễ phân hủy trong nước và trong acid loãng. Tan trong dung môi hữu cơ như acetone

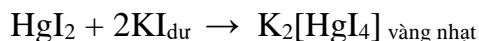
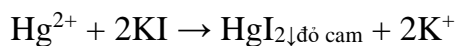


3.3. Thuốc thử cation Hg^{2+}

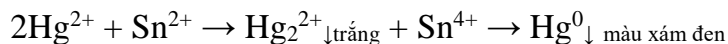
+ *Amoni hydroxyd* (NH_4OH): Hg^{2+} Tạo tủa trắng HgNH_2^+ , tan trong NH_4OH dư thành phức



+ *Kali iodid* (*KI*): Hg^{2+} Tạo tủa đỏ cam HgI_2 , tan khi cho *KI* dư, tạo phức màu vàng nhạt



+ *Kẽm clorid* (SnCl_2): Hg^{2+} Tạo tủa trắng thủy ngân I sau đó chuyển thành Hg nguyên tố có màu xám đen



+ *Natri thiosulfat* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$): Hg^{2+} trong môi trường acid, khi đun nóng tạo tủa HgS màu đen không tan trong HCl, H_2SO_4 , HNO_3

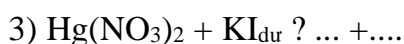


Bảng 10: Tóm tắt các phản ứng đặc trưng của Cation nhóm V

Thuốc thử	Cation		
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Hg^{2+}
NaOH	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ xanh \rightarrow tủa đen CuO	CoOH^+ xanh lam \rightarrow $\text{Co}(\text{OH})_2$ màu hồng	Tủa vàng $\text{HgO} \downarrow$
NH_4OH dư	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ xanh lam đậm	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ vàng nâu	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	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 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$	Phức $\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2+}$ xanh đậm	Tủa trắng $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, nếu dư NH_4SCN thì tạo phức $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ đỏ thẫm		
M.T.A thêm Zn^{2+}	$\text{ZnCu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2 \downarrow$ tủa tím sim		

BÀI TẬP (BÀI 7)

7.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:



7.2. Có thể dùng dung dịch KI dư để phân biệt hai ion Cu^{2+} và Hg^{2+} không? Vì sao?

7.5. Có thể dùng dung dịch NH_4OH dư để phân biệt hai ion Cu^{2+} và Hg^{2+} không? Vì sao?

Bài 8

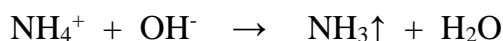
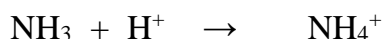
CATION NHÓM VI: Na⁺, K⁺, NH₄⁺

Mục tiêu

1. Trình bày được tính chất chung của cation nhóm VI
2. Viết được các phản ứng đặc trưng để tìm các cation nhóm VI.
3. Biết cách xác định các cation nhóm VI từ hỗn hợp các cation nhóm I, II, III, IV, V và trong hỗn hợp ion bất kỳ

1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CATION NHÓM VI

- Các Na⁺, K⁺ là các ion kim loại kiềm, NH₄⁺ do phân tử NH₃ và H⁺ tạo nên, không bền vững trong dung dịch kiềm và ở nhiệt độ cao



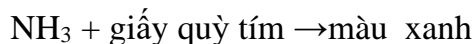
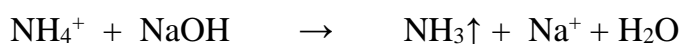
- Các hợp chất hydroxyd (NaOH, KOH, NH₄OH), các muối (clorid, sulfat, carbonat) đều dễ tan trong nước. Do đó khi dùng acid hoặc kiềm làm thuốc thử nhóm thì các cation của 5 nhóm đầu đều kết tủa, còn cation nhóm VI không cho tủa

- 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 CATION

2.1. Thuốc thử cation NH₄⁺

+ *Natrihydroxyd (NaOH)*: NH₄⁺ 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



+ *Thuốc thử Nessler*: NH₄⁺ Trong môi trường kiềm, cho kết tủa có màu đỏ nâu



Lưu ý:

- Một số cation kim loại chuyển tiếp (Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺) cản trở phản ứng do tạo hydroxyd có màu hoặc làm hư thuốc thử. Loại các cation trên 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. Thuốc thử cation K^+

+ Acid percloric (HClO_4): K^+ Tạo tủa trắng kali perclorat:



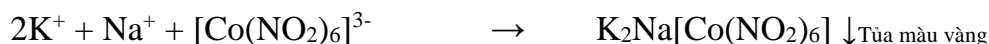
+ Acid tartric ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$): K^+ Tạo tủa trắng trong môi trường trung tính hay acid (pH 5 – 7)



+ Acid picric ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$): K^+ Tạo kết tủa vàng. NH_4^+ cũng cho tủa vàng nên phải loại bằng kiềm



+ Thuốc thử Garola $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: K^+ Tạo tủa tinh thể vàng.



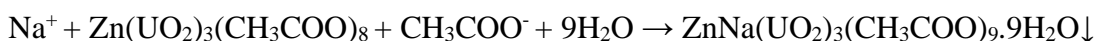
Lưu ý:

- NH_4^+ cũng cho phản ứng tương tự. Do đó cần 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

+ Phản ứng nhuộm màu ngọn lửa : Đốt các muối K^+ trên ngọn lửa không màu thì ngọn lửa sẽ có màu tím

2.3. Thuốc thử cation Na^+

+ Thuốc thử Kontop(*Streng*)(kẽm uranyl acetat): Na^+ Tạo tủa tinh thể vàng (hình mặt nhẫn khi soi kính hiển vi)



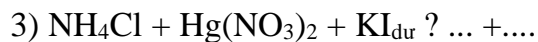
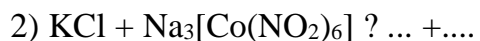
Điều kiện:

- 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

+ 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.

BÀI TẬP (BÀI 8)

8.1. Hãy hoàn thành các ph-ong trình phản ứng sau:



8.2. Hãy giải thích vì sao cần cho dung dịch kali natri tartrat đặc trước khi cho thuốc thử Nessler vào dung dịch gốc để nhận biết ion NH_4^+ ?

8.3. Có thể cho dung dịch K_2CO_3 bão hòa và NaOH đặc vào dung dịch gốc trước khi nhận biết ion Na^+ bằng thuốc thử Streng? Vì sao?

8.4. Có thể cho dung dịch Na_2CO_3 bão hòa và KOH đặc vào dung dịch gốc trước khi nhận biết ion K^+ bằng thuốc thử Garola? Vì sao?

Bài 9:

ANION NHÓM I: Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻

Mục tiêu

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 ?

1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA HALOGENID

- Các anion nhóm I tạo kết tủa với Ag⁺ trong môi trường acid HNO₃ loãng. Muối bạc của các anion nhóm này không tan trong acid HNO₃. Vì thế AgNO₃ + HNO₃ được gọi là thuốc thử nhóm để tách riêng anion nhóm I ra khỏi hỗn hợp phân tích. Sau đó dựa vào các phản ứng đặc trưng của từng anion để tách và phát hiện chúng

- 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 I₂ đến Cl₂, 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 KMnO₄, HNO₃

- Các tác nhân oxy hóa được Cl⁻, Br⁻ và I⁻ gồm K₂Cr₂O₇/H₂SO₄, HNO₃ đậm đặc, KMnO₄/H₂SO₄

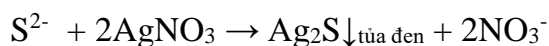
- Các tác nhân oxy hóa được Br⁻ và I⁻ gồm H₂SO₄ đậm đặc (với Br⁻ phải đun nóng), PbO₂/H₂SO₄

- Các tác nhân chỉ oxy hóa được I⁻ là nước clor, nước brom, NaNO₂/CH₃COOH

2. PHẢN ỨNG CHUNG CỦA HALOGENID

2.1. Với thuốc thử nhóm AgNO₃

Tạo tủa halogenid bạc trong môi trường acid nitric đậm đặc. AgCl tủa trắng, AgBr tủa trắng ngà, AgI tủa vàng nhạt, Ag₂S tủa màu đen. Độ tan của các muối giảm từ AgCl đến Ag₂S. 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

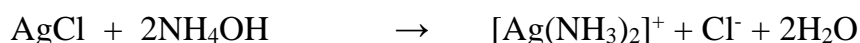
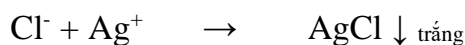
- Br^- bị oxy hóa trong môi trường acid bởi MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2SO_4 đặc nóng, Cl_2 và HClO

- I^- có thể bị oxy hóa bởi Cl_2 , Br_2 , Fe^{3+} , NO_2^- trong môi trường acid mạnh

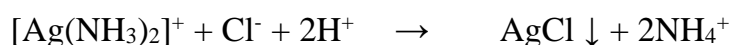
3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ANION

3.1. Thuốc thử Anion Cl^-

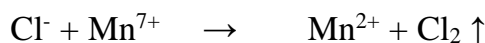
+ Bạc nitrat (AgNO_3): Cl^- Tạo tủa trắng vón AgCl , tủa này đen dần ngoài không khí, không tan trong HNO_3 , tan trong NH_4OH tạo thành phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, tan trong $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Khi acid hóa dung dịch, AgCl tủa trở lại

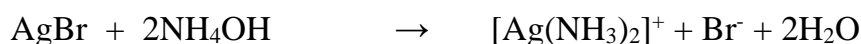
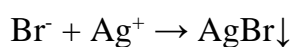


+ *Phản ứng oxy hóa*: Cl^- bị oxy hóa thành Cl_2 , tác nhân oxy hóa là $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Cl_2 sinh ra được nhận biết bằng giấy tẩm ortho toluidin

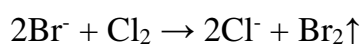


3.2. Thuốc thử Anion Br^-

+ Bạc Nitrat (AgNO_3): Br^- 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 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$

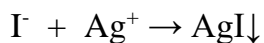


+ *Phản ứng oxy hóa*: Br^- tác dụng với các tác nhân oxy hóa như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 và nước clor, Br^- bị oxy hóa thành Br_2 màu đỏ nâu. Khí Br_2 sinh ra làm hồng giấy tẩm fluorescein hoặc Brom hòa tan trong cloroform làm lớp cloroform có màu vàng nâu

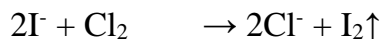


3.2. Thuốc thử Anion I^-

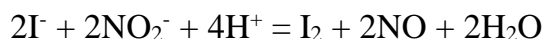
+ Bạc nitrat (AgNO_3): I^- Tạo tủa vàng AgI , không tan trong HNO_3 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



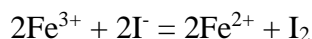
+ *Phản ứng oxy hóa*: I⁻ là chất khử mạnh, dễ bị oxy hóa bởi các tác nhân như Cl₂, Br₂, K₂Cr₂O₇, KMnO₄. Khác với Cl⁻ và Br⁻, I⁻ còn bị NO₂⁻ trong môi trường acid, Cu²⁺ và Fe³⁺ oxy hóa



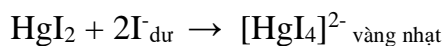
Khí I₂ bay ra có màu nâu hoặc tan vào lớp cloroform cho màu tím



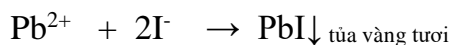
I₂ làm xanh hồ tinh bột.



+ *Thủy ngân clorid (HgCl₂)*: I⁻ tác dụng với thủy ngân clorid tạo kết tủa đỏ, tủa này tan trong dung dịch I⁻ dư.

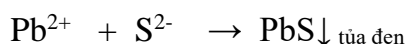


+ *Chì acetate [Pb(CH₃COOH)₂]*: I⁻ tác dụng với chì acetate tạo kết tủa vàng tươi



3.2. Thuốc thử Anion S²⁻

+ *Chì acetate [Pb(CH₃COOH)₂]*: S²⁻ tác dụng với chì acetate tạo kết tủa đen

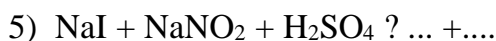
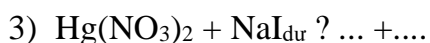
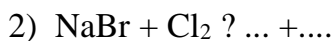
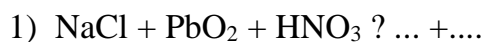


+ *Acid vô cơ mạnh (HCl, H₂SO₄)*: S²⁻ tác dụng với acid vô cơ mạnh tạo thành khí hydro sulfua có mùi trứng thối

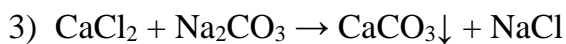
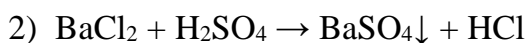
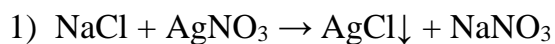


BÀI TẬP (BÀI 9)

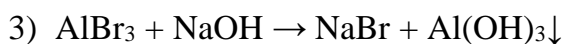
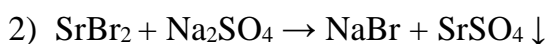
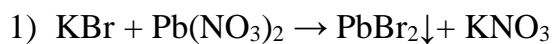
9.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:



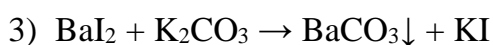
9.2. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion Cl^- trong dung dịch? Vì sao?



9.3. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion Br^- trong dung dịch? Vì sao?



9.4. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện ion I^- trong dung dịch? Vì sao?



9.7. Vì sao có thể dùng nước Javel hoặc nước clor vừa đủ để phát hiện I^- , sau đó cho dư nước Javel hoặc dư nước clor để phát hiện tiếp Br^- ?

Bài 10:

ANION NHÓM II : SO_4^{2-} , BO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}

Mục tiêu:

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

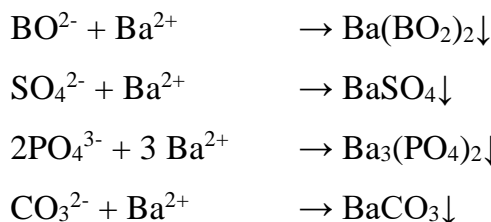
1. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA ANION NHÓM II

- 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

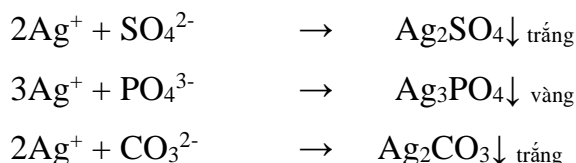
2.1. Với muối Ba^{2+}

Các Anion nhóm II tác dụng với Ba^{2+} tạo tủa trắng. Riêng $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ tan nhiều nhất, chỉ tách ra từ dung dịch đậm đặc



2.2. Với AgNO_3

Các Anion nhóm II tạo tủa với Ag^+ , tủa này tan trong acid vô cơ (khác với anion nhóm I)

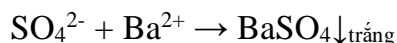


Lưu ý: Ag_2CO_3 để lâu bị phân hủy thành Ag_2O có màu xám

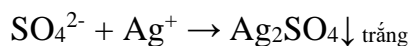
3. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH TỪNG ANION

3.1. Thuốc thử với Anion SO_4^{2-}

+ Bari clorid (BaCl_2): SO_4^{2-} Tạo tủa trắng BaSO_4 , không tan trong HCl , HNO_3



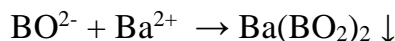
+ Bạc Nitrat (AgNO_3): Dung dịch muối sulfat đậm đặc phản ứng với AgNO_3 cho tủa Ag_2SO_4 , tủa này tan khi cho thêm nước



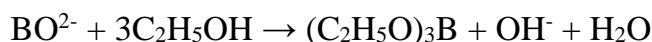
+ Với BaCl_2 và KMnO_4 : Tạo tủa BaSO_4 có màu hồng do hấp phụ thuốc tím

3.2. Thuốc thử với Anion BO_2^-

+ Bari clorid (BaCl_2): BO_2^- Tạo tủa $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, tan nhiều trong acid vô cơ



+ Rượu ethylic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) trong môi trường H_2SO_4 : BO_2^- trong môi trường 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

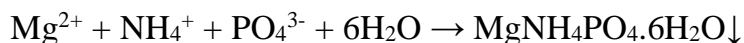
3.3. Thuốc thử với Anion PO_4^{3-}

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

+ Bari clorid (BaCl_2): PO_4^{3-} tạo tủa trắng BaHPO_4 , tan trong HCl , HNO_3 và CH_3COOH . Khi đun nóng lại cho $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$



+ Hỗn hợp muối Mg^{2+} , NH_4Cl và NH_4OH : PO_4^{3-} Tạo tủa trắng tinh thể hình sao $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



+ Amoni molybdat ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$): PO_4^{3-} tạo tủa vàng, tan trong NH_4OH .



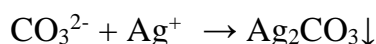
3.4. Thuốc thử với Anion CO_3^{2-}

- CO_2 hòa tan trong nước cho H_2CO_3 là một acid yếu

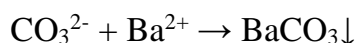
- H_2CO_3 cho hai loại muối: carbonat và hydrocarbonat (bicarbonat)

- Các carbonat đều tan trong acid, chỉ có carbonat kiềm, hydrocarbonat kiềm và kiềm thổ là tan trong nước

+ Bạc nitrat (AgNO_3): CO_3^{2-} tạo tủa trắng Ag_2CO_3 , tan trong HNO_3 và NH_4OH



+ Bari clorid (BaCl_2): CO_3^{2-} tạo tủa BaCO_3 , tan trong acid vô cơ và acid acetic

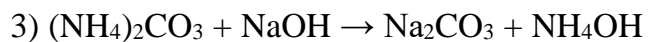
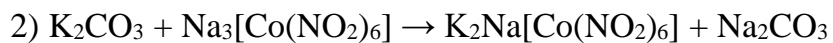
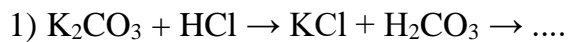


BÀI TẬP (BÀI 10)

10.1. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau:



10.2. Cân bằng các phản ứng sau và cho biết phản ứng nào có thể dùng để phát hiện anion CO_3^{2-} trong dung dịch? Vì sao?



Bài 11:

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

Mục tiêu

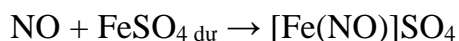
Kể tên công thức hóa học, hiện tượng đặc trưng của thuốc thử xác định NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ và viết phương trình ion minh họa

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. Phản ứng với dung dịch sắt sulfat 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. Do đó nên tiến hành phản ứng khi nguội

1.2. Phản ứng với Al nguyên tố

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



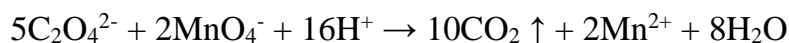
1.3. Phản ứng với diphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$

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

2. PHẢN ỨNG ĐỊNH TÍNH ANION OXALAT

Phản ứng 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



Bài 12:

PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION VÀ ANION TRONG DUNG DỊCH

Mục tiêu

1. Trình bày và giải thích được các cách thử sơ bộ đối với dung dịch gốc trước khi tiến hành phân tích hệ thống
2. Nêu được các khía cạnh cần nhận xét và ý nghĩa của chúng đối với kết quả phân tích cuối cùng.

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:

- Rỉ 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+} , ...

- Thử mở đầu với Natricarbonat

+ Nếu dung dịch gốc + Na_2CO_3 không có tủa, xác định Anion trước, xác định Cation nhóm VI (NH_4^+ , K^+ , Na^+) sau.

+ Nếu dung dịch gốc + Na_2CO_3 có tủa (trắng, màu) xác định cation 5 nhóm đầu trước, xác định Anion sau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Y tế (2002). *Dược điển Việt Nam III*. NXB Y học Hà Nội.
- [2] Bộ Y tế (2009). *Dược điển Việt Nam IV*. NXB Y học Hà Nội.
- [3] PGS.TSKH. Lê Thành Phước - CN. Trần Tích (2007) – *Hóa Phân tích lý thuyết và thực hành*. NXB Y học Hà Nội.
- [4] Bộ môn Hóa phân tích – Kiểm Nghiệm - Trường Đại học Dược Tp.HCM (2009), *Hóa phân tích 1 (phần định tính)*. Tài liệu lưu hành nội bộ
- [5] TS. Nguyễn Đăng Đức – Trường Đại Học Thái Nguyên (2008)- *Giáo trình hóa học Phân tích*. Tài liệu lưu hành nội bộ