

Đề thi môn Phân Tích Định Lượng

Lớp Hóa 2006A, 15/06/2008, 12:45

Thời gian: 120 phút (không tính 5 phút đọc đề)

1. Hãy xây dựng quy trình phân tích cho hỗn hợp H_2SO_4 ($\approx 20\%$) và H_3PO_4 ($\approx 25\%$). Biết rằng tỷ trọng của dung dịch mẫu là 1.4 g/mL. H_2SO_4 có $pK_{a2} = 2.0$, H_3PO_4 có $pK_{a1} = 2.12$; $pK_{a2} = 7.21$; $pK_{a3} = 12.36$. Các hóa chất và dụng cụ có đủ theo yêu cầu. (3 điểm)

Nồng độ M của mỗi acid trong mẫu: **0.25đ**

$$C_M = \frac{C\%.d.1000}{M_{H_2SO_4}} = \frac{20 \cdot 1.4 \cdot 1000}{100 \cdot 98} = \frac{280}{98} = 2.857M H_2SO_4$$

$$C_M = \frac{C\%.d.1000}{M_{H_3PO_4}} = \frac{25 \cdot 1.4 \cdot 1000}{100 \cdot 98} = \frac{280}{98} = 3.57M H_3PO_4$$

Phản ứng chuẩn độ: **0.25đ; 0.25đ**

- H_2SO_4 là acid mạnh nên khi chuẩn độ trong môi trường nước, sẽ chuẩn luôn cả hai nấc theo phương trình phản ứng $H_2SO_4 + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O$
- H_3PO_4 là acid 3 chức tương đối yếu nên mạnh nên khi chuẩn độ trong môi trường nước, các nấc sẽ lần lượt chuẩn như sau



Nếu giả sử nồng độ đầu của H_3PO_4 là 0.1M chuẩn với NaOH 0.1M thì

Điều kiện chuẩn độ nấc 1: **0.25đ**

$$pK_{a1} + pC_o + pD = 2.12 + 1 + 0.6 = 3.72 < 8 < 10$$

$$6 > pK_{a2} - pK_{a1} = 7.21 - 2.12 = 5.09 > 4$$

Như vậy không thể chuẩn độ riêng nấc 1 của H_3PO_4 với độ chính xác $>99.9\%$ mà chấp nhận ở độ chính xác mềm hơn là 99%

Tương tự điều kiện chuẩn độ nấc 2: **0.25đ**

$$8 < pK_{a2} + pC_o + pD = 7.21 + 1 + 0.7 = 8.91 < 10$$

$$6 > pK_{a3} - pK_{a2} = 12.36 - 7.21 = 5.15 > 4$$

Như vậy không thể chuẩn độ riêng nấc 2 của H_3PO_4 với độ chính xác $>99.9\%$ mà chấp nhận ở độ chính xác mềm hơn là 99% .

Nấc 3 có $pK_{a3} + pC_o + pD = 12.36 + 1 + 0.78 > 10 \rightarrow$ không thể chuẩn độ chính xác. **0.25đ**

Do H_2SO_4 có nấc 1 rất mạnh và nấc 2 có $pK_{a2} = 2$ tương đối yếu nên khi chuẩn độ hỗn hợp H_2SO_4 và H_3PO_4 , cả hai nấc H_2SO_4 và nấc 1 của H_3PO_4 được chuẩn đồng thời. Nấc 2 của H_3PO_4 được chuẩn riêng rẽ tiếp theo. Độ chính xác của phép chuẩn độ mỗi nấc bị lệ thuộc vào H_3PO_4 và chấp nhận là 99% . Xây dựng quy trình phân tích và tìm điều kiện chuẩn độ hỗn hợp H_2SO_4 và

H_3PO_4 tương tự như chuẩn độ riêng H_3PO_4 . Do nấc 2 của H_2SO_4 có độ mạnh tương đương với nấc 1 của H_3PO_4 nên khi xét điều kiện chuẩn độ ở gần điểm tương đương có thể xem 2 acid là như nhau và lấy theo H_3PO_4 nhưng có nồng độ C_0 bằng tổng nồng độ mol của hai acid. Trong mẫu, tỷ lệ nồng độ mol của hai acid là 2.857M/3.57M; nếu pha loãng sao cho nồng độ H_3PO_4 0.1M thì nồng độ H_2SO_4 sẽ là 0.08 M.

Các thời điểm quan trọng của chuẩn độ: **0.25đ; 0.25đ**

- $F = 0.99$; chuẩn hết 99% H_3PO_4 và 99.5% H_2SO_4 (tức 100% nấc 1 và 99% nấc 2) \rightarrow dung dịch chứa 1% H_3PO_4 và 1% NaHSO_4 , $\text{pH} = \text{pK}_a + 2 = 4.21$.
- $F = 1.00$; dung dịch chứa muối Na_2SO_4 và muối NaH_2PO_4 và pH tính gần đúng theo muối lưỡng tính NaH_2PO_4 : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 4.665$
- $F = 1.01$; dung dịch chứa muối Na_2SO_4 , 99% NaH_2PO_4 và 1% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ dung dịch đệm $\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a2} - 2 = 5.21$.
- $F = 1.99$; dung dịch chứa muối Na_2SO_4 1% NaH_2PO_4 và 99% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow$ dung dịch đệm $\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a2} + 2 = 9.21$.
- $F = 2.00$; dung dịch chứa muối Na_2SO_4 và muối Na_2HPO_4 và pH tính gần đúng theo muối lưỡng tính Na_2HPO_4 : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) = 9.785$
- $F = 2.01$; dung dịch chứa muối Na_2SO_4 , 1% Na_2HPO_4 và 99% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ dung dịch đệm $\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a3} - 2 = 10.36$.

Chọn chỉ thị: **0.25đ**

Khoảng bước nhảy 1: $4.12 \div 5.21 \rightarrow$ khá hẹp \rightarrow chọn chỉ thị hỗn hợp pT 5.1 \rightarrow sai số thừa

Khoảng bước nhảy 2: $9.21 \div 10.36 \rightarrow$ khá hẹp \rightarrow chọn chỉ thị hỗn hợp pT 10.2 \rightarrow sai số thừa.

Thực nghiệm: **0.25đ; 0.25đ**

- Pha loãng dung dịch mẫu đến nồng độ H_3PO_4 khoảng 0.1M, nồng độ H_2SO_4 khoảng 0.08M. Hệ số pha loãng: $3.57/0.1 = 35.7$ lần. Thể tích mẫu cần dùng khoảng 100 mL \rightarrow hút $V_{\text{mẫu}} = 3$ mL mẫu pha loãng thành 100 mL (có thể cân 4.2 g mẫu vào bình định mức 100 mL \rightarrow chính xác hơn), định mức đến vạch bằng nước cất.
- Dung dịch NaOH 0.15 M, pha từ NaOH rắn, định phân lại bằng dung dịch chất gốc acid oxalic 0.1000N chỉ thị phenolphthalein.
- Buret nạp NaOH: cần buret 25 mL
- Dùng pipet bầu 10 mL
- hút 10.00 mL mẫu vào erlen 250 mL,
 - thêm chỉ thị pT 5.1, chuẩn độ đến màu trung gian thì ngưng sẽ tốn khoảng $V_1 = 17-18$ mL NaOH 0.15 M.

- Thêm chỉ thị pT 10.2, chuẩn độ đến màu trung gian thì ngưng, sẽ tốn khoảng $V_{II} = 24-25$ mL NaOH 0.15 M.

- Mỗi chỉ thị nên chuẩn lập tối thiểu 3 lần để tăng độ chính xác phép chuẩn độ.

Tính toán: **0.25đ**

$$C_M^{H_3PO_4} = \frac{(V_{II} - V_I) * C_{NaOH}}{10} * \frac{100}{V_{mau}}$$

$$C_M^{H_2SO_4} = \frac{(2V_I - V_{II}) * C_{NaOH}}{10} * \frac{100}{V_{mau}}$$

2. (3 điểm) $Na_2S_2O_3$ được sử dụng rộng rãi như là một chất khử trong phương pháp iod. Tuy nhiên do $Na_2S_2O_3$ không phải là chất gốc nên phải xác định chính xác nồng độ của dung dịch $Na_2S_2O_3$ qua dung dịch $K_2Cr_2O_7$ có nồng độ chính xác (pha từ chất gốc). Cách thực hiện như sau: lấy 10 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0.1000N và erlen và thêm 2 mL H_2SO_4 đậm đặc, thêm 10 mL KI 10%. Để yên trong 10 phút rồi chuẩn độ I_2 sinh ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

Hãy viết tất cả phương trình phản ứng diễn ra trong quy trình chuẩn độ này kèm theo các hiện tượng quan sát thấy.

- Cho biết: $E_{Cr_2O_7^{2-}, H^+ / 2Cr^{3+}}^o = +1.33V$; $E_{S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-}}^o = +0.09V$; $E_{I_3^- / 3I^-}^o = +0.545V$

- Dung dịch KI không màu hoặc có màu vàng rất nhạt do KI bị oxy hóa một phần trong không khí **0.25đ**. Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ có màu cam. **0.25đ** Khi thêm lượng dư dung dịch KI vào dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường $H_2SO_4 \rightarrow$ màu cam chuyển sang màu vàng nâu **0.25đ** (dung dịch A) do có Iod sinh ra theo phản ứng:
 - $K_2Cr_2O_7 + 9KI_{dur} + 3H_2SO_4 \rightarrow 3KI_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$. **0.25đ**
- Khi chuẩn độ dung dịch A với $Na_2S_2O_3$, màu vàng nâu nhạt dần cho tới màu vàng rơm do Iod mất dần theo phương trình phản ứng: **0.25đ**
 - $KI_3^- + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow KI + 2NaI + Na_2S_4O_6$. **0.25đ**
- Thêm chỉ thị hồ tinh bột, dung dịch có màu xanh đen do ion I_3^- bị hấp phụ vào cấu trúc xoắn của phân tử hồ tinh bột, tổ hợp này có màu xanh đen. **0.25đ**
- Chuẩn độ đến hết màu xanh đen, dung dịch chuyển sang màu xanh lam của ion Cr^{3+} . **0.25đ**

Hãy giải thích tại sao:

- Không chuẩn độ trực tiếp $K_2Cr_2O_7$ bằng $Na_2S_2O_3$. 0.25đ; 0.25đ

$Na_2S_2O_3$ là một chất khử tương đối yếu trong đó nguyên tố có tính khử là S có số oxy hóa trung bình là +2. Ở trạng thái oxy hóa này, S có thể bị khử về 0 hay -2 và cũng có thể bị oxy hóa lên

+2.5 ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) hay +4 hay +6. Các quá trình này diễn ra tùy thuộc rất nhiều vào điều kiện phản ứng và thường không tỷ lệ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ là chất oxy hóa tương đối mạnh và sẽ oxy hóa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ về nhiều số oxy hóa khác nhau. Như vậy phản ứng này không thỏa cho điều kiện của một phản ứng chuẩn độ. Vì vậy người ta phải “giảm cấp” $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bằng cách biến nó thành một chất có tính oxy hóa yếu hơn là KI_3 để chỉ có thể oxy hóa tỷ lệ lượng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ thành $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

- Không cho chỉ thị hồ tinh bột lúc bắt đầu chuẩn độ mà cho chỉ thị khi gần hết iot trong dung dịch (màu vàng rơm). 0.25đ; 0.25đ

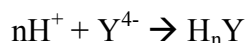
Khi cho chỉ thị hồ tinh bột vào dung dịch có chứa KI_3 , ion I_3^- sẽ chui vào cấu trúc xoắn của phân tử hồ tinh bột và làm cho cấu trúc này có màu. Màu của tổ hợp này mất đi chỉ khi có một lượng dư nhất định $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong dung dịch. Sự mất màu nhanh hay chậm tùy thuộc và lượng dư $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và mức độ thâm nhập của I_3^- nông hay sâu trong cấu trúc xoắn của phân tử hồ tinh bột. Nếu I_3^- quá nhiều, nó sẽ xâm nhập quá sâu vào hồ tinh bột và cần phải dùng một lượng khá dư $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ làm mất màu để hệ phản ứng đạt đến điểm cuối \rightarrow sai số thừa khá lớn.

3. Chuẩn độ Ca^{2+} bằng EDTA, dùng chỉ thị NET (4 điểm)

- Hãy xác định khoảng pH và khoảng nồng độ Ca^{2+} để phản ứng chuẩn độ trên có độ chính xác > 99.9%. 1.0đ

Phản ứng chuẩn độ: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CaY}^{2-}$

Phản ứng phụ: $\text{Ca}^{2+} + i\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca(OH)}_i$ phản ứng này không đáng kể trong khoảng pH < 12 nên có thể bỏ qua.



$$\frac{1}{\alpha_{\text{Y(H)}}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$$

Điều kiện chuẩn độ chính xác đến 99.9%: $\text{pK}_{\text{CaY}} - \text{pC}_o - \text{pD}_{\text{F=1}} - \text{p}\alpha_{\text{Y(H)}} - \text{p}\alpha_{\text{Ca(OH)}} > 6$; nếu ảnh hưởng của OH^- là không đáng kể, $[\text{Ca}] = [\text{Y}] \rightarrow \text{pD}_{\text{F=1}} = 0.3 \rightarrow \text{pK}_{\text{CaY}} - \text{pC}_o - \text{pD}_{\text{F=1}} - \text{p}\alpha_{\text{Y(H)}} - \text{p}\alpha_{\text{Ca(OH)}} = 10.7 - \text{pC}_o - 0.3 - \text{p}\alpha_{\text{Y(H)}} > 6 \rightarrow \text{pC}_o + \text{p}\alpha_{\text{Y(H)}} < 4.4$.

Sự phụ thuộc của giá trị $\text{p}\alpha_{\text{Y(H)}}$ vào pH ghi trong bảng sau:

pH	6	7	8	9	10	11	12
$\text{p}\alpha_{\text{Y(H)}}$	4.7	3.3	2.3	1.3	0.46	0.07	0.01

Dễ dàng nhận thấy khi nồng độ Ca^{2+} 0.1M thì có thể chuẩn độ định lượng trong khoảng pH từ 7-12. Nồng độ ion Ca^{2+} giảm đi 10 lần thì biên trái khoảng pH hữu hiệu tăng lên 1 đơn vị.

- Hãy vẽ đường cong chuẩn độ dung dịch Ca^{2+} 0.05M bằng EDTA 0.05M. 1.0đ

Trong trường hợp này, $\text{pC}_o = 1.3 \rightarrow$ chuẩn độ định lượng trong khoảng pH tương ứng với $\text{p}\alpha_{\text{Y(H)}} < 3.1$ tức là pH tính gần đúng từ 7-12.

- $F = 0.99$: $pCa = pC_o + pD + 2 = 1.3 + 0.3 + 2 = 3.6$ (giá trị này không thay đổi theo pH môi trường).
- $F = 1.00$: $pCa = \frac{1}{2} (pK_{CaY} + pC_o + pD - p\alpha_{Y(H)} + p\alpha_{Ca(OH)}) = \frac{1}{2} (10.7 + 1.3 + 0.3 - p\alpha_{Y(H)}) = 6.15 - \frac{1}{2} * p\alpha_{Y(H)}$. Giá trị này tùy thuộc vào pH môi trường, trong khoảng pH giới hạn đã tính từ 7-12 thì pCa dao động trong khoảng 4.5- 6.15.
- $F = 1.01$: $pCa = pK_{Ca} - p\alpha_{Y(H)} - 2 = 8.7 - p\alpha_{Y(H)}$. Trong khoảng pH đã tính từ 7-12 thì pCa dao động trong khoảng 5.4- 8.7

pH	7	8	9	10	11	12
$p\alpha_{Y(H)}$	3.3	2.3	1.3	0.46	0.07	0.01
Bước nhảy	3.6-5.4	3.6-6.4	3.6-7.4	3.6-8.24	3.6-8.63	3.6-8.69

- Hãy cho biết khả năng ứng dụng của chỉ thị NET trong phản ứng chuẩn độ này, có chứng minh bằng tính toán. 1.0đ

Khoảng pH sử dụng tốt nhất của chỉ thị NET là 7-11 do dạng tự do của chỉ thị NET có màu chàm tương phản với màu đỏ nho của phức CaNET. Tuy nhiên cần phải xét xem điểm cuối của phép chuẩn độ có nằm trong khoảng bước nhảy của đường cong chuẩn độ hay không.

Sự phụ thuộc của pH vào phản ứng phụ giữa chỉ thị NET và H^+ như sau:

pH	7	8	9	10	11
$p\alpha_{NET(H)}$	4.6	3.6	2.6	1.6	0.6
$pK'_{Ca(NET)}$	0.8	1.8	2.8	3.8	4.8

Đối chiếu với khoảng bước nhảy của đường cong chuẩn độ CaY trong khoảng pH 7-11, khi điểm cuối ở màu trung gian thì chỉ có các giá trị pH môi trường 10-11 thì điểm đổi màu của chỉ thị mới nằm trong khoảng bước nhảy. Vậy trong điều kiện phản ứng chuẩn độ như trên, chỉ dùng được chỉ thị NET trong khoảng pH từ 10-11 mà thôi.

- Hãy chứng minh tại sao khó chuẩn độ Ca^{2+} ở nồng độ thấp? Giải pháp đề ra là thêm MgY^{2-} . Hãy nêu cơ sở lý thuyết chứng minh tính hợp lý của giải pháp này. 1.0đ

Nhận thấy ở nồng độ Ca^{2+} thấp: pCa tại $F = 0.99$ sẽ tăng lên làm thu hẹp khoảng bước nhảy của phản ứng chuẩn độ \rightarrow điểm cuối nằm ngoài bước nhảy và mắc phải sai số thiếu. Ví dụ như khi $C_o = 0.001M$ thì $pCa_{F=0.99} = 3 + 0.3 + 2 = 5.3$, $pCa_{F=1.01} = pK_{Ca} - p\alpha_{Y(H)} - 2 = 8.7 - p\alpha_{Y(H)}$ ($=8.24$ ở pH 10 và 8.63 ở pH 11). Như vậy chỉ thị NET sẽ đổi màu trước điểm tương đương do $pCa_{cuối} = 4.8$. Ngoài ra chỉ thị màu sẽ khó nhận thấy do phức CaNET có màu đỏ nho yếu.

Giải pháp cần thiết là dùng MgY thêm vào dung dịch Ca^{2+} đã có thêm chỉ thị NET, lúc đó xảy ra phản ứng sau

$\text{CaNET (đỏ nho nhạt)} + \text{MgY} \rightarrow \text{CaY} + \text{MgNET (đỏ nho mạnh)}$; tại $\text{pH} = 10$, phản ứng này có $\text{pK}' = 10.24 + 5.4 - 8.24 - 3.8 = 3.6$.

Như vậy màu chỉ thị trong dung dịch là MgNET.

Khi chuẩn với EDTA, sẽ có những phản ứng sau đây: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}' \rightarrow \text{CaY}$,

Khi hết Ca^{2+} thì $\text{MgNET (đỏ nho mạnh)} + \text{Y}' \rightarrow \text{MgY} + \text{NET (xanh chàm)}$.

Như vậy điểm cuối của chuẩn độ là sự chuyển màu của phức MgNET thay vì CaNET,

Tuy nhiên khi thêm MgY vào dung dịch Ca^{2+} thì phải xét điểm cuối có nằm trong khoảng bước nhảy của chuẩn độ CaY hay không, tức là phải xét pCa.

Trường hợp chuẩn độ tại pH 10

- Màu trung gian: $\text{pMg} = \text{pK}'_{\text{MgNET}} = 7.0 - 1.6 = 5.4 \rightarrow \text{pCa}_{\text{cuoi}} = 7.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}}$
- Màu rõ rệt: $\text{pMg} = \text{pK}'_{\text{NET}} + 1 = 6.4. \rightarrow \text{pCa}_{\text{cuoi}} = 8.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}}$
- Nhận thấy pCa_{cuoi} tùy thuộc vào tỷ lệ nồng độ CaY/MgY \rightarrow nếu $\text{CaY/MgY} = 10/1 \rightarrow$
 $\text{pCa}_{\text{cuoi}} = 7.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}} = 6.4$ đối với điểm cuối ở màu trung gian và
 $\text{pCa}_{\text{cuoi}} = 7.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}} = 7.4$ đối với điểm cuối ở màu rõ rệt. Cả hai trường hợp này đều
 có pCa_{cuoi} nằm trong khoảng bước nhảy $5.3 \div 8.24$ ở pH 10

Trường hợp chuẩn độ tại pH 11

- Màu trung gian: $\text{pMg} = \text{pK}'_{\text{MgNET}} = 7.0 - 0.6 = 6.4 \rightarrow \text{pCa}_{\text{cuoi}} = 8.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}}$
- Màu rõ rệt: $\text{pMg} = \text{pK}'_{\text{NET}} + 1 = 6.4. \rightarrow \text{pCa}_{\text{cuoi}} = 9.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}}$
- Nhận thấy pCa_{cuoi} tùy thuộc vào tỷ lệ nồng độ CaY/MgY \rightarrow nếu $\text{CaY/MgY} = 10/1 \rightarrow$
 $\text{pCa}_{\text{cuoi}} = 7.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}} = 7.4$ đối với điểm cuối ở màu trung gian và
 $\text{pCa}_{\text{cuoi}} = 7.4 + p \frac{C_{\text{CaY}}}{C_{\text{MgY}}} = 8.4$ đối với điểm cuối ở màu rõ rệt. Cả hai trường hợp này đều
 có pCa_{cuoi} nằm trong khoảng bước nhảy $5.3 \div 8.63$ ở pH 11

Cho biết: EDTA có $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.0$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 2.67$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 6.7$ và $\text{pK}_4 = 10.33$; $\text{pK}_{\text{CaY}} = 10.7$; $\text{pK}_{\text{MgY}} = 8.7$; $\text{pK}_{\text{CaNET}} = 5.4$; $\text{pK}_{\text{MgNET}} = 7.0$; NET có $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.3$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.6$.