

Đề thi môn Phân Tích Định Lượng

Lớp Hóa 2006, 15/06/2008, 12:45

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

1. Chuẩn độ kết tủa xác định ion Cl^- bằng phương pháp Fajans. (3 điểm)

Hãy:

- Xác định điều kiện chuẩn độ?

- Vẽ đường cong chuẩn độ khi nồng độ Ag^+ là 0.1N và Cl^- là 0.1N?

- Chỉ thị sử dụng là các chất hấp phụ phát quang có tính acid yếu như fluorescence ($\text{pK}_a=8$) hoặc các dẫn xuất của fluorescence như dichlorofluorescence ($\text{pK}_a=4$) hay eosin ($\text{pK}_a=2$).

Hãy cho biết điều kiện môi trường của phản ứng chuẩn độ? Phản ứng chỉ thị diễn ra thế nào và cách nhận điểm cuối?

1.0đ Phương pháp Fajans chuẩn độ Ag^+ bằng Cl^- sử dụng chỉ thị hấp phụ.

Phương trình phản ứng: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

Phản ứng phụ: $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} \downarrow$ đen, phản ứng này xảy ra khi pH môi trường > 11 .

Điều kiện chuẩn độ định lượng $\epsilon_{\text{NQ}} < 0.001 \rightarrow$

$$\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{cuoi}}}{C_o D} < 0.001 \Rightarrow \frac{\sqrt{T_{\text{AgCl}}}}{C_o D} < 0.001 \Rightarrow pC_o + pD < 1.875$$

Nếu chấp nhận hệ số pha loãng là 2 thì $pD = 0.3 \rightarrow pC_o < 1.575 \rightarrow C_o > 0.0266\text{M}$

1.0đ Chuẩn độ dung dịch Ag^+ là 0.1N và Cl^- là 0.1N nếu chiếu theo các điều kiện bên trên thì thấy thỏa mãn điều kiện chuẩn độ chính xác đến 99.9%.

Các điểm quan trọng:

- $F = 0.99 \rightarrow p\text{Cl} = pC_o + pD + 2 = 3.3$
- $F = 1.00 \rightarrow p\text{Cl} = \frac{1}{2} pT_{\text{AgCl}} = 4.875$
- $F = 1.01 \rightarrow p\text{Ag} = pC_o + pD + p(F-1) = 3.3 \rightarrow p\text{Cl} = 9.75 - 3.3 = 6.45$.

* Sinh viên nhận xét được ý này sẽ được đủ số điểm mà không cần tính toán khoảng bước nhảy:

“thực tế việc dựng đường cong chuẩn độ là để tìm chỉ thị thích hợp có điểm đổi màu nằm trong khoảng bước nhảy, phép chuẩn độ này dùng chỉ thị hấp phụ tức là khi dùng dư Ag^+ nên luôn mắc sai số thừa, vậy nên không cần thiết phải xây dựng đường cong chuẩn độ”.

1.0đ Sự đổi màu của chỉ thị là do sự hấp phụ của chỉ thị ở dạng ion FI^- lên hạt keo dương

$(\text{AgCl})_n\text{Ag}^+$ khi dư Ag^+ (quá điểm tương đương). Như vậy để có hiện tượng hấp phụ trên phải có đồng thời hai điều kiện: có hạt keo dương $(\text{AgCl})_n\text{Ag}^+$ và chỉ thị phải hiện diện dạng phân ly FI^- .

Đối với các chỉ thị huỳnh quang như fluorescence hay dichlorofluorescence hay eosin là các acid

yếu (HFI), dạng FI^- xuất hiện đáng kể khi $\text{pH} \geq \text{pK}_a$ và phải kèm theo điều kiện để không xảy ra phản ứng phụ sinh AgOH kết tủa. Như vậy đối với các chỉ thị sau, khoảng pH cần thiết nên là:

- Fluorescence ($\text{pK}_a = 8$): khoảng pH $8 \div 11$, sử dụng đệm NaHCO_3 pH 8.3 là phù hợp nhất.
- Dichlorofluorescence ($\text{pK}_a = 4$): khoảng pH $4 \div 11$, chuẩn độ trong môi trường trung tính
- Eosin ($\text{pK}_a = 2$): khoảng pH $2 \div 11$, chuẩn độ trong môi trường tương đối acid

2. Chuẩn độ H_3PO_4 0.1M bằng NaOH 0.1M. (4 điểm)

Biết acid phosphoric có $\text{pK}_{a1} = 2.12$; $\text{pK}_{a2} = 7.21$; $\text{pK}_{a3} = 12.36$.

- Hãy xây dựng điều kiện chuẩn độ?

H_3PO_4 là acid 3 nấc

Phương trình phản ứng: **0.25đ**



Điều kiện chuẩn độ riêng từng nấc:

Điều kiện chuẩn độ nấc 1: **0.5đ**

$$\text{pK}_{a1} + \text{pC}_o + \text{pD} = 2.12 + 1 + 0.3 = 3.42 < 8 < 10$$

$$6 > \text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 7.21 - 2.12 = 5.09 > 4$$

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: **0.5đ**

$$8 < \text{pK}_{a2} + \text{pC}_o + \text{pD} = 7.21 + 1 + 0.5 = 8.71 < 10$$

$$6 > \text{pK}_{a3} - \text{pK}_{a2} = 12.36 - 7.21 = 5.15 > 4$$

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 $\text{pK}_{a3} + \text{pC}_o + \text{pD} = 12.36 + 1 + 0.78 > 10 \rightarrow$ không thể chuẩn độ chính xác. **0.25đ**

- Hãy tính các giá trị ϵ_{NQ} tại $F=1.00$ và $F=2.00$? **0.5đ**

Tại $F = 1.00$, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 4.665$ chuẩn độ hết nấc 1 tức chuyển toàn bộ H_3PO_4 thành H_2PO_4^- , \rightarrow

$$\epsilon_{\text{NQ}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-4.665}}{10^{-2.12}} + \frac{10^{-7.21}}{10^{-4.665}} = 10^{-2.545} + 10^{-2.545} = 0.0057$$

Tại F = 2.00, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) = 9.785$ chuẩn độ hết nấc 1 tức chuyển toàn bộ H_2PO_4^- thành HPO_4^{2-} , \rightarrow

$$\varepsilon_{NQ} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]_{F=2}}{K_{a2}} + \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]_{F=2}} = \frac{10^{-9.785}}{10^{-7.21}} + \frac{10^{-12.36}}{10^{-9.785}} = 10^{-2.575} + 10^{-2.575} = 0.0053$$

- Hãy vẽ đường cong chuẩn độ (có giải thích cách áp dụng các công thức)? 1.0đ

Các thời điểm quan trọng của chuẩn độ:

- F = 0.99; chuẩn hết 99% $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ dung dịch chứa 1% H_3PO_4 , dung dịch đệm $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + 2 = 4.21$.
- F = 1.00; dung dịch chứa 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 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 % 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 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 1% Na_2HPO_4 và 99% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ dung dịch đệm $\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a3} - 2 = 10.36$.

- Tính sai số chỉ thị nếu dùng các chỉ thị có pT 5.1 cho nấc 1 và chỉ thị pT 10.2 cho nấc 2.

1.0đ

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

$$\Delta_{\text{Ind}, \text{H}_2\text{PO}_4}^{\%} \approx \frac{K_{a2}}{10^{\text{pT}}} 100\% = \frac{10^{-7.21}}{10^{-5.1}} 100 = 0.78\%$$

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.

$$\Delta_{\text{Ind}, \text{H}_2\text{PO}_4}^{\%} \approx \frac{1}{2} \frac{K_{a3}}{10^{\text{pT}}} 100\% = \frac{1}{2} \frac{10^{-12.36}}{10^{-10.2}} 100 = 0.35\%$$

3. (2 điểm) Một công ty về lĩnh vực xi mạ cần kiểm tra hàm lượng Cr(VI) của một dung dịch xi mạ mới nhập về. Nhà sản xuất dung dịch xi mạ này tuyên bố đã pha 220 g CrO_3/L . Sinh viên hãy vận dụng các hiểu biết đã thu được qua phần thực tập phân tích định lượng để thiết lập quy trình phân tích hàm lượng Cr(VI) trong mẫu này. (Thiết lập điều kiện chuẩn độ, đường cong chuẩn độ, chọn chất chỉ thị, lượng cân mẫu, thể tích định mức, công thức định lượng...). Các dụng cụ và hóa

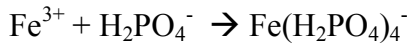
chất trong phòng thí nghiệm đều có đủ theo yêu cầu. Cho biết $E_{Cr_2O_7^{2-}, H^+ / 2Cr^{3+}}^o = +1.33V$;

$$E_{S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-}}^o = +0.09V ; E_{I_3^- / 3I^-}^o = +0.545V$$

Dung dịch CrO_3 trong nước sẽ chuyển thành $HCrO_4 \leftrightarrow H_2Cr_2O_7$. Xác định hàm lượng $Cr(VI)$ bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử thực hiện trong môi trường acid H_2SO_4 .

Có hai phương án thực hiện: (sinh viên chỉ làm 1 trong 2 phương án là được)

1. **Phương án 1:** Chuẩn độ trực tiếp $Cr(VI)$ bằng $Fe(II)$ chỉ thị diphenylamine có mặt H_3PO_4 và môi trường acid có $[H^+] = 1N$, lúc này sẽ có phản ứng phụ tạo phức:

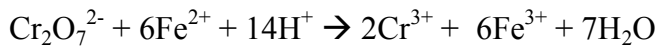


Phản ứng này làm giảm thể tiêu chuẩn

$$E_{Fe(H_2PO_4)_4^- / Fe^{2+}}^{o'} \approx 0.5V$$

$$\rightarrow E_{Cr_2O_7^{2-}, H^+ / Cr^{3+}}^{o'} = E_{Cr_2O_7^{2-}, H^+ / Cr^{3+}}^o = 1.33V$$

Phản ứng chuẩn độ:



$$n = 6, m = 6, p = 1, q = 2$$

Điều kiện chuẩn độ:

$$\varepsilon_{NQ} = \frac{[X_R]_{F=1}}{[X_{Ox}]_{F=1}} < 0.001 \Rightarrow \Delta E^{o'} = E_R^{o'} - E_{Ox}^{o'} > \left(\frac{0.0591}{n_x} + \frac{0.0591}{n_R} \right) * 3$$

$$\Delta E^{o'} = 1.33 - 0.5 = 0.83V > (0.0591/1 + 0.0591/6) * 3$$

$$\bullet \quad F=0.99 \rightarrow E = E_X^{o'} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{F}{1-F} = 0.5 + \frac{0.0591 * 6}{6} \lg \frac{0.99}{1-0.99} = 0.62V$$

$$\bullet \quad F=1 \rightarrow$$

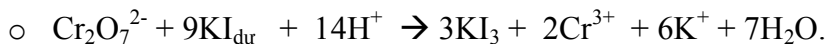
$$\begin{aligned} E_{td} &= \frac{pE_X^{o'} + mE_R^{o'}}{(m+p)} + \frac{mp \left(1 - \frac{q}{p} \right)}{n(m+p)} 0.0591 \lg \frac{p}{m} ND_F \\ &= \frac{0.5 + 6 * 1.37}{1+6} + \frac{6 * 1(1-2)}{6(6+1)} 0.0591 \lg \frac{1}{6} * 0.1 * 2 \\ &= 1.211 - 0.0873 = 1.124V \end{aligned}$$

$$\bullet \quad F > 1 \rightarrow$$

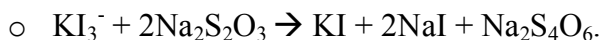
$$\begin{aligned} E &= E_R^{o'} + \frac{0.0591}{n} p \left(1 - \frac{q}{p} \right) \lg \frac{q}{m} N_o D_F + \frac{0.0591}{n} p \lg \frac{p}{q} (F-1) \\ &= 1.33 + \frac{0.0591}{6} (1-2) \lg \frac{2}{6} * 0.1 * 2 + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{1}{2} (1.01-1) = \\ &= 1.33 - 0.116 - 0.02266 = 1.3V \end{aligned}$$

Nếu dùng chỉ thị diphenylamin có $E^0 = 0.76V$ thì vẫn nằm trong khoảng bước nhảy, màu chỉ thị đổi từ không màu sang xanh tím.

2. **Phương án 2:** Thêm một lượng dư KI vào dung dịch mẫu chứa Cr(VI). Khi thêm lượng dư dung dịch KI vào dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ trong môi trường $H_2SO_4 \rightarrow$ màu cam chuyển sang màu vàng nâu (dung dịch A) do có Iod sinh ra theo phản ứng:



- Khi chuẩn độ KI_3 sinh ra với $Na_2S_2O_3$ có nồng độ biết chính xác, màu vàng nâu nhạt dần cho tới màu vàng rom do Iod mất dần theo phương trình phản ứng:



- Thêm chỉ thị hồ tinh bột, tiếp tục chuẩn độ cho đến hết màu xanh đen, lúc đó $Na_2S_2O_3$ vừa dư, dung dịch chuyển sang màu xanh lam của ion Cr^{3+} thì dừng chuẩn độ.
- Trường hợp này không cần tính toán và vẽ đường cong chuẩn độ

Thực hành:

- $C_{CrO_3} = \frac{220}{100} = 2.2M = 6.6N$ do đương lượng của Cr trong phản ứng chuẩn độ là 3.
- Đương lượng của $Na_2S_2O_3$ là 1 hay của Fe^{2+} là 1
- Nồng độ của $Na_2S_2O_3$ dùng để chuẩn độ là 0.1N xác định chính xác qua dung dịch chất gốc $K_2Cr_2O_7$ 0.1000N.
- Dung dịch Fe^{2+} 0.1000N được pha từ chất gốc là muối Mohr có thêm 1 mL H_2SO_4 đậm đặc làm môi trường bảo quản.
- Dung dịch mẫu CrO_3 cần được pha loãng để có nồng độ xấp xỉ 0.1N. Cần 100 mL dung dịch mẫu đã pha loãng, như vậy cần lấy khoảng 2 mL (bằng pipet bầu chính xác cho vào bình định mức 100 mL, định mức bằng nước cất đến vạch. Dung dịch này có nồng độ Cr(VI) khoảng 0.13N.
- Trường hợp dùng $Na_2S_2O_3$ 0.1 N làm chất chuẩn
 - o Hút 10 mL dung dịch mẫu đã pha loãng vào erlen, thêm 2 mL H_2SO_4 đậm đặc, 5 mL KI 10%, đậy erlen, để yên trong tối 15 phút.
 - o Chuẩn độ KI_3 sinh ra trong erlen bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0.1 N, cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng nhạt, thêm 10 giọt chỉ thị hồ tinh bột, tiếp tục chuẩn độ cho đến khi mất màu, thể tích tiêu tốn khoảng 13 mL ($V_{Na_2S_2O_3}$). Lặp lại phép chuẩn độ ít nhất 3 lần để tăng độ chính xác phép phân tích.
- Trường hợp dùng Fe^{2+} 0.1000 N làm chất chuẩn
 - o Hút 10 mL dung dịch mẫu đã pha loãng vào erlen, thêm 2 mL H_2SO_4 đậm đặc và 2 mL H_3PO_4 đậm đặc vào erlen chứa mẫu. Thêm chỉ thị diphenylamine. Thêm 50 mL nước để pha loãng mẫu, chuẩn độ cho đến khi xuất hiện màu xanh ánh tím thì dừng,

ghi thể tích dung dịch Fe^{2+} tiêu tốn. Lặp lại phép chuẩn độ ít nhất 3 lần để tăng độ chính xác phép phân tích.

Tính toán:
$$C_{\text{CrO}_3} (\text{g} / \text{L}) = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{10} * 3 * \frac{100}{2} M_{\text{CrO}_3}$$

Trong đó: 10: thể tích hút mẫu đem chuẩn độ

3: đương lượng Cr

100: thể tích bình định mức pha loãng mẫu

2: thể tích mẫu ban đầu đem pha loãng

M_{CrO_3} : trọng lượng phân tử CrO_3 .

Công thức tính toán nồng độ CrO_3 khi dùng Fe^{2+} làm chất chuẩn cũng tương tự

$$C_{\text{CrO}_3} (\text{g} / \text{L}) = \frac{V_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{Fe}^{2+}}}{10} * 3 * \frac{100}{2} M_{\text{CrO}_3}$$