

## Đề thi môn Phân Tích Định Lượng

Lớp Hóa 2006A, 26/06/2008, 6:45

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

### Câu 1. 3 điểm

Các xí nghiệp dệt nhuộm có nhu cầu giám sát chất lượng nước lò hơi qua việc xác định độ cứng của nước lò hơi. Các thông tin sơ bộ sau: hàm lượng tổng ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  của nước lò hơi trong khoảng  $10^{-3}$  đến  $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , các ion kim loại khác có nồng độ rất nhỏ so với nồng độ tổng  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ , độ cứng tính bằng số mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  nước.

Hãy giúp các xí nghiệp này thiết lập quy trình phân tích độ cứng của nước lò hơi bằng phương pháp chuẩn độ complexon, cụ thể như sau:

- Thiết lập quy trình phân tích bao gồm các phần chính sau đây:
  - + Điều kiện chuẩn độ, đường cong chuẩn độ, pH đệm, chọn chỉ thị.
  - + Thực hành: pha chế các dung dịch EDTA, dung dịch đệm có pH và đệm năng thích hợp, chỉ thị, các bước thí nghiệm có hướng dẫn cụ thể về các dụng cụ đo, thể tích mẫu, đệm ... cần dùng trong mỗi thí nghiệm.
- Thiết lập công thức tính toán độ cứng và sai số phép chuẩn độ.

*Biết rằng các hóa chất và dụng cụ đều có sẵn trong phòng thí nghiệm, các hằng số vật lý của các hóa chất tra theo sổ tay hóa phân tích.*

- Theo giả thiết thì trong nước cứng chứa chủ yếu hai ion calcium và magnesium với nồng độ khá thấp, vì vậy khi chuẩn độ hai ion này bằng EDTA thì cần phải lấy thể tích mẫu khá lớn (100 mL), dùng nồng độ thuốc thử là EDTA có nồng độ cao hơn để hạn chế sự pha loãng dung dịch. **0.25 đ**
- Nước lò hơi vẫn chứa các ion có thể gây cản trở đến phép chuẩn độ (gây cản trở đến phản ứng chỉ thị) như  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Mn}^{2+}$  → cần phải thêm hydroxylamin và cyanide.
- Các hằng số bền  $pK_{\text{CaY}} = 10.7$ ,  $pK_{\text{MgY}} = 8.7$  **0.25 đ**
- Điều kiện chuẩn độ định lượng:  $pK' > 6$ : nhận thấy phức  $\text{MgY}$  kém bền hơn  $\text{CaY}$  nên chỉ cần chọn pH chuẩn độ sao cho  $pK'_{\text{MgY}}$  là đủ, tức là  $p\alpha_{\text{Y(H)}} < 2.64$

- $\frac{1}{\alpha_{Y(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$
- $pK_1 = 2.00; pK_2 = 2.67; pK_3 = 6.16; pK_4 = 10.26.$
- $p\alpha_{Y(H)} < 2.64 \rightarrow pH > 7.7.$  Thực tế người ta thường chọn  $pH = 10$  làm môi trường phản ứng chuẩn độ  $\rightarrow p\alpha_{Y(H)} = 0.46 \rightarrow pK'_{CaY} = 10.24, pK'_{MgY} = 8.24.$  **0.25 đ**
- Điều kiện chuẩn độ chính xác đến 99%:  $pCa' - pC_o - pD = 10.24 - 3 = 7.24 > 4; pMg' - pC_o - pD = 8.24 - 3 = 5.24 > 4.$  Đây là phép chuẩn độ ở nồng độ thấp nên chấp nhận độ chính xác 99%. **0.25 đ**
- Chỉ thị thường dùng cho chuẩn độ complexon xác định  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  là NET. Tài liệu tham khảo cho hằng số bền của phức giữa  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  với NET  $pK_{CaInd} = 5.4, pK_{MgInd} = 7.0.$
- Tại  $pH = 10$ :  $\frac{1}{\alpha_{Ind(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_3 K_3 K_1} \approx 1 + \frac{[H^+]}{K_3} = 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-11.6}} = 10^{1.6}$
- $\rightarrow pK'_{CaInd} = 3.8, pK'_{MgInd} = 5.4 \rightarrow$  phức chỉ thị với  $Mg^{2+}$  bền hơn, phức  $MgY^{2-}$  kém bền hơn  $CaY^{2-} \rightarrow$  khi thêm NET vào hỗn hợp  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  thì hình thành phức  $MgInd$  **0.25 đ**
- khi chuẩn độ hỗn hợp này với EDTA thì thứ tự chuẩn độ như sau:
- Phản ứng chuẩn độ: **0.25 đ**



Đỏ nho

xanh chàm

Kết thúc chuẩn độ, sự chuyển màu của chỉ thị là do  $Mg^{2+}$  quyết định. **0.25 đ**

Đường cong chuẩn độ của  $Ca^{2+}$ : **0.25 đ**

- $F = 0.99 \rightarrow pCa = pC_o + 2 = 3 + 2 = 5$
- $F = 1.00 \rightarrow pCa = 0.5(pC_o + pD_F + pK_{CaY} - p\alpha_{Y(H)}) = 0.5(3 + 10.7 - 0.46) = 6.62$
- $F = 1.01 \rightarrow pCa = pK_{CaY} - p\alpha_{Y(H)} - p(F-1) = 10.7 - 0.46 - 2 = 8.24$

Đường cong chuẩn độ của  $Mg^{2+}$ : **0.25 đ**

- $F = 0.99 \rightarrow pMg = pC_o + 2 = 3 + 2 = 5$
- $F = 1.00 \rightarrow pMg = 0.5(pC_o + pD_F + pK_{MgY} - p\alpha_{Y(H)}) = 0.5 (3+8.7-0.46) = 5.62$
- $F = 1.01 \rightarrow pMg = pK_{CaY} - p\alpha_{Y(H)} - p(F-1) = 8.7 - 0.46 - 2 = 6.24$

Chuyển màu của chỉ thị:

Màu trung gian:  $pMg_{cuối} = pK'_{MgInd} = 5.4$  (nằm trong bước nhảy của đường cong chuẩn độ Mg)

$pCa_{cuối} = 7.4 + p([CaY]/[MgY]) \rightarrow pCa_{cuối}$  phụ thuộc vào tỷ lệ  $([CaY]/[MgY])$ .  $\rightarrow$

$\rightarrow -2.4 < p([CaY]/[MgY]) < 0.84 \rightarrow 2.4 > \lg([CaY]/[MgY]) > -0.84 \rightarrow 251 > ([CaY]/[MgY]) > 0.14$  khoảng nồng độ này khá rộng và thực tế nên chuẩn tới màu trung gian. **0.25 đ**

Thực hành: **0.25 đ**

- Đệm pH 10: pha từ  $NH_4Cl$  và  $NH_3$ , do nồng độ  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  trong nước cứng không nhiều và vì vậy thể tích EDTA 0.01M cần chuẩn độ không lớn nên đệm năng của dung dịch đệm không cao. Có thể tạm dùng dung dịch đệm có chỉ số đệm bằng 1, mỗi lần sử dụng 10 mL là được (phần này có thể tính toán cụ thể nhưng trong phạm vi bài này sẽ không tính điểm, nếu SV tính toán chi tiết thì có điểm thưởng).
- EDTA: nồng độ 0.01 M
- Mẫu: thể tích mẫu mỗi lần chuẩn độ 100 mL
- KCN 10% 1 mL
- $NH_2OH.HCl$  5%: 1mL
- Chỉ thị NET dạng dung dịch hoặc pha trong KCl theo hướng dẫn trong tài liệu: dùng lượng vừa đủ để cho màu thích hợp theo phân tích viên
- Chuẩn độ đến khi chỉ thị đổi màu hồng tím sang màu chàm có ánh tím (màu trung gian).
- Chuẩn độ mẫu trắng: lấy 100 mL nước cất, thêm các hóa chất khác tương tự như mẫu thật. Chuẩn độ với EDTA, ghi thể tích  $V_{blank}$

Công thức tính toán: **0.25 đ**

Độ cứng tổng  $\sum H$  là số mg  $CaCO_3$  chứa trong 1 L mẫu được tính theo công thức:

$$\sum H = \frac{(V_{EDTA} - V_{blank}) \cdot C_{EDTA}}{V_{mẫu}} * M_{CaCO_3} * 1000 \text{ (mg / L)}$$

$$\varepsilon_{0.95, \sum H} = \sum H \sqrt{\left( \frac{\sqrt{\varepsilon_{V_{EDTA}}^2 + \varepsilon_{V_{blank}}^2}}{\bar{V}_{EDTA} - V_{blank}} \right)^2 + \left( \frac{\varepsilon_{C_{EDTA}}}{C_{EDTA}} \right)^2 + \left( \frac{\varepsilon_{V_{mau}}}{V_{mau}} \right)^2 \left( \frac{\sigma_{M_{CaCO_3}} * 1.96 *}{M_{CaCO_3}} \right)^2}$$

$$= \sum H \sqrt{\left( \frac{\varepsilon * t_{P,f}}{\sqrt{n} * (\bar{V}_{EDTA} - V_{blank})} \right)^2 + \left( \frac{\varepsilon_{C_{EDTA}}}{C_{EDTA}} \right)^2 + \left( \frac{\varepsilon_{binhdinhmuc100mL}}{V_{100mL}} \right)^2 \left( \frac{\sigma_{M_{CaCO_3}} * 1.96 *}{M_{CaCO_3}} \right)^2}$$

### Câu 2.3 điểm

Để xác định hàm lượng acid HCl trong mẫu HCl kỹ thuật có tỷ trọng  $1.10005 \text{ g.mL}^{-1}$ , hai phòng thí nghiệm đã thực hiện như sau:

#### Phòng thí nghiệm 1:

- Dùng pipet bầu hút 2 mL mẫu định mức 100 mL bằng nước cất (dung dịch A).
- Lấy 10 mL (bằng pipet bầu) dung dịch A chuẩn độ với chất chuẩn là NaOH  $\approx 0.1N$ , chỉ thị phenolphthalein. Lặp lại thí nghiệm 4 lần, thể tích NaOH tiêu tốn lần lượt là: 10.25; 10.30; 10.25 và 10.30 mL..
- Chuẩn hóa dung dịch NaOH  $\approx 0.1N$ : 10 mL (bằng pipet bầu) dung dịch acid oxalic ( $0.1000 \pm 0.0002$ )N chuẩn với NaOH  $\approx 0.1N$  trên buret, chỉ thị phenolphthalein. Lặp lại 4 lần, thể tích NaOH tiêu tốn lần lượt là: 9.80; 9.80; 9.85; 9.80 mL.

#### Phòng thí nghiệm 2:

- Cân 5.0000 g mẫu, định mức 250 mL bằng nước cất (dung dịch B). Nạp mẫu lên cột buret 25 mL.
- Cân 0.3814g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 381.372$ ) vào erlen. Thêm 10 mL nước để hòa tan rồi chuẩn bằng HCl trên buret với chỉ thị pT 5.4. Lặp lại 4 lần, thể tích HCl tiêu tốn lần lượt là 19.10, 19.10; 19.05 và 19.10 mL.

(Sử dụng các hệ số Student và Gauss, các giá trị  $\sigma$  của pipet và buret cho trong giáo trình,  $\sigma_{\text{cân}} = 0.0002$ . Lấy xác suất là 95%.)

*Hãy nhận xét về quy trình phân tích của hai phòng thí nghiệm (có chứng minh bằng số liệu tính toán và giải thích).*

*Một số đặc điểm của hai phòng thí nghiệm **0.75 đ***

Phòng thí nghiệm A	Phòng thí nghiệm B
<p><b>Lấy mẫu</b></p> <p>-pipet bầu 2 mL, 10 mL: sai số pipet (hệ thống, ngẫu nhiên)</p> <p>- Định mức 100 mL: sai số hệ thống bình định mức, sai số ngẫu nhiên do nhiều nguyên nhân: dẫn nở nhiệt, tay nghề phân tích viên.</p> <p><b>Chuẩn độ:</b></p> <p>- Qua NaOH và acid oxalic: lan truyền sai số giữa hai lần chuẩn.</p>	<p>- Cân chất chuẩn R và chất định phân X: sai số do cân (mắc 2 lần)</p> <p>- Bình định mức 250 mL: sai số hệ thống bình định mức, sai số ngẫu nhiên do nhiều nguyên nhân: dẫn nở nhiệt, tay nghề phân tích viên.</p> <p>-Chuẩn độ trực tiếp qua chất gốc</p>

Nhận thấy: **0.5 đ**

- Sai số hệ thống của dụng cụ phải được hiệu chỉnh trước, công đoạn này tốn nhiều thời gian.
- Sai số do cân thường rất nhỏ so với sai số của bình định mức.
- Sai số do dùng dụng cụ có thể tích nhỏ sẽ lớn hơn so với dụng cụ lớn.
- Quy trình nào càng qua trung gian nhiều bước thì độ đúng (sai số hệ thống) và độ chính xác (sai số ngẫu nhiên) càng lớn.

Tính toán nồng độ HCl trong mẫu từ hai phòng thí nghiệm

Phòng thí nghiệm 1: **0.75 đ**

$$N_{NaOH} = \frac{V_{acid\ oxalic} * N_{acid\ oxalic}}{\bar{V}_{NaOH}} = \frac{10 * 0.1000}{9.8125} = \frac{1}{9.8125} = 0.10191$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{N_{NaOH}} &= N_{NaOH} \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{N_{acid\ oxalic}}}{N_{acid\ oxalic}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{acid\ oxalic}}}{V_{acid\ oxalic}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{\bar{V}_{NaOH}}}{\bar{V}_{NaOH}}\right)^2} \\
 &= \frac{1}{9.8125} \sqrt{\left(\frac{0.0002}{0.1000}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{10\sqrt{3}} * 1.96\right)^2 + \left(\frac{0.025 * 3.18}{9.8125\sqrt{4}}\right)^2} \\
 &= \frac{1}{9.8125} \sqrt{0.002^2 + (0.001358)^2 + (0.004051)^2} \\
 &= 0.00048
 \end{aligned}$$

$$C_{HCl} = \frac{\bar{V}_{NaOH} N_{NaOH}}{V_A} * \frac{V_{BDM100mL}}{V_{pipet 2mL}} = \frac{10.275 * 0.10191}{10} * \frac{100}{2} = 5.2356 N$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{C_{HCl}} &= C_{HCl} \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{N_{NaOH}}}{N_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{mau}}}{V_{mau}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{NaOH}}}{V_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{BDM100mL}}{V_{BDM100mL}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{pipet 2mL}}{V_{pipet 2mL}}\right)^2} \\ &= 5.2356 \sqrt{\left(\frac{0.00048}{0.10191}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{10\sqrt{3}} * 1.96\right)^2 + \left(\frac{0.028868}{10.275}\right)^2 + \left(\frac{0.046 * 1.96}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.0035 * 1.96}{2}\right)^2} \\ &= 5.2356 \sqrt{0.0047^2 + 0.001358^2 + 0.00447^2 + 0.0009^2 + 0.00343^2} \\ &= 0.039(N)\end{aligned}$$

$$C_{HCl} = (5.236 \pm 0.039)N$$

**Phòng thí nghiệm 2: 0.75 đ**

$$C_{HCl} = \frac{m_{borax} * 2 * 1000}{M_{borax} V_B} * \frac{V_{BDM 250mL} * d_{HCl}}{m_{HCl}} = \frac{0.3814 * 2 * 1000}{381.372 * 19.0875} * \frac{250 * 1.10005}{5} = 5.7636(N)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{C_{HCl}} &= C_{HCl} \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{m_{borax}}}{m_{borax}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{mau}}}{V_{mau}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{BDM 250mL}}{V_{BDM 250mL}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{cân}}{m_{HCl}}\right)^2} \\ &= 5.7636 \sqrt{\left(\frac{0.0002 * 1.96}{0.3814\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{0.025 * 3.18}{19.0875\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{0.069 * 1.96}{250}\right)^2 + \left(\frac{0.0002 * 1.96}{5}\right)^2} \\ &= 5.7636 \sqrt{0.000514^2 + 0.00208^2 + 0.000541^2 + 0.0000784^2} \\ &= 0.013(N)\end{aligned}$$

$$C_{HCl} = (5.764 \pm 0.013)N$$

Nhận thấy phòng thí nghiệm 2 đạt độ chính xác tốt hơn phòng thí nghiệm 1 do phòng thí nghiệm 2 bỏ qua một số giai đoạn gây sai số. (đã biểu diễn trong công thức và trên phần nhận xét so sánh). **0.25 đ**

### Câu 3. 3 điểm

Dung dịch mẫu chứa hỗn hợp  $Fe^{3+}$  và  $Al^{3+}$  có thể phân tích chọn lọc  $Fe^{3+}$  bằng cách chuẩn độ với EDTA tại pH = 2. Phân tích tổng  $Fe^{3+}$  và  $Al^{3+}$  bằng EDTA tại pH = 5 bằng cách thêm lượng dư đã biết EDTA vào hỗn hợp  $Fe^{3+}$  và  $Al^{3+}$  và chuẩn lượng dư EDTA bằng dung dịch chuẩn  $Zn^{2+}$ .

- (a) Hãy chứng minh rằng tại pH = 2 có thể phân tích định lượng và chọn lọc Fe<sup>3+</sup> trong khi không thể chuẩn độ định lượng Al<sup>3+</sup>.
- (b) Chuyển 50.00-mL dung dịch mẫu chứa Fe<sup>3+</sup> và Al<sup>3+</sup> vào erlen 250- mL và chỉnh đệm pH = 2. Thêm chỉ thị acid salicylic, phức Fe<sup>3+</sup>–acid salicylic màu đỏ. Dung dịch này được chuẩn hết 24.82 mL EDTA 0.05002 M, (mất màu đỏ của phức Fe<sup>3+</sup>– acid salicylic. Một thí nghiệm khác, lấy 50 mL dung dịch chứa Fe<sup>3+</sup> và Al<sup>3+</sup> vào erlen 250- mL và chỉnh đệm pH = 5, thêm 50 mL EDTA 0.05002 M. Đun mẫu sôi nhẹ, thêm chỉ thị xylenol cam rồi chuẩn lượng dư EDTA bằng Zn<sup>2+</sup> 0.04109 M đến khi chỉ thị chuyển từ vàng chanh sang hồng tím tốn hết 17.84 mL. Hãy viết các phương trình phản ứng , giải thích ý nghĩa các bước tiến hành và tính toán nồng độ Fe<sup>3+</sup> và Al<sup>3+</sup> trong mẫu.

Theo tài liệu tham khảo ta có:

- $pK_{FeY} = 25.1$ ;  $pK_{AlY} = 16.1$ ;  $pK_{ZnY} = 16.5$ .
- $pK_1 = 2.00$ ;  $pK_2 = 2.67$ ;  $pK_3 = 6.16$ ;  $pK_4 = 10.26$ .

Tại pH = 2:  $\frac{1}{\alpha_{Y(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} = 10^{13.17}$ . **0.25 đ**

→  $pK'_{FeY} = 11.93 > 6$ ;  $pK_{AlY} = 2.93 < 4$ : như vậy chỉ có thể chuẩn độ định lượng Fe tại pH này. Hằng số bền điều kiện của phức AlY quá nhỏ tức là phức này rất kém bền nên không thể chuẩn độ định lượng Al tại pH 2. **0.25 đ**

Mặc khác do  $\Delta pK' = 11.93 - 2.93 = 8 > 6$ : có thể chuẩn độ chọn lọc Fe<sup>3+</sup>. **0.25 đ**

Tại pH 5:  $\frac{1}{\alpha_{Y(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} = 10^{6.45}$ .

→  $pK'_{FeY} = 18.65 > 6$ ;  $pK_{AlY} = 9.65 > 6$ ,  $pK_{ZnY} = 10.05 > 6$ : như vậy có thể chuẩn độ định lượng Fe và Al tại pH 5 **0.25 đ**.

Tuy nhiên tại pH này, Al và Al tồn tại ở dạng phức hydroxo nên phản ứng với EDTA thường xảy ra chậm. Thực tế không thể chuẩn độ trực tiếp mà phải chuẩn độ ngược, tức là thêm một lượng dư EDTA vào hỗn hợp Al+Fe, đun nóng cho phản ứng xảy ra hoàn toàn và chuẩn độ lượng dư EDTA bằng Zn<sup>2+</sup>, nhận biết điểm cuối bằng chỉ thị xylenol cam. **0.25 đ**

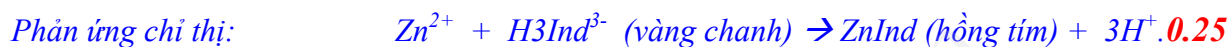
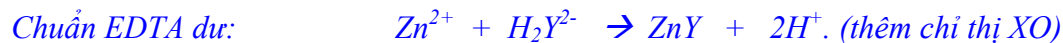
Do hai phức AlY và ZnY có độ bền gần nhau nên Zn<sup>2+</sup> không thể phá hủy phức FeY và AlY. **0.25 đ**

Các phương trình phản ứng diễn ra như sau:

Chuẩn riêng Fe tại pH 2: **0.25 đ**



Chuẩn tổng  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$ :



**đ**

Tính toán:

- Nồng độ  $Fe^{3+}$ :  $C_{Fe} = \frac{V_{EDTA} C_{EDTA}}{V_{mau}} = \frac{24.82 * 0.05002}{50} = 0.02483(M)$  **0.25 đ**

- Nồng độ tổng  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$ :

$$C_{Al+Fe} = \frac{\left( V_{\Sigma EDTA} - \frac{V_{Zn} C_{Zn}}{C_{EDTA}} \right) C_{EDTA}}{V_{mau}} = \frac{\left( 50 - \frac{17.84 * 0.04109}{0.05002} \right) * 0.05002}{50} = 0.03536(M)$$
 **0.25 đ**

- Nồng độ  $Al^{3+}$ :  $0.03536 - 0.02483 = 0.01053 (M)$  **0.25 đ**