

Đề thi môn Phân Tích Định Lượng

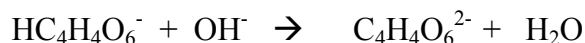
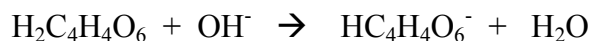
Lớp Hóa 2006, 26/06/2008, 6:45

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

Câu 1. (2 điểm)

Acid tartaric, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ($M = 150.087$), là một acid yếu 2 chức có $\text{pK}_{a1}=3.0$ và $\text{pK}_{a2} = 4.4$. Cần định lượng acid này trong một mẫu chứa khoảng 80% acid tartaric bằng dung dịch NaOH 0.1M xác định điểm cuối bằng một chỉ thị màu. Hãy thiết lập quy trình phân tích hàm lượng acid tartaric 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...)

- Đây là acid yếu có $\Delta\text{pK} = 1.4 < 4$ nên không thể chuẩn độ riêng rẽ hai nấc \rightarrow chuẩn tổng hai nấc. **0.25 đ**
- Phản ứng chuẩn độ: **0.25 đ**



- Xây dựng đường cong chuẩn độ: chỉ xét nấc 2.
- Điều kiện chuẩn độ: $\epsilon_{\text{NQ}} < 0.001$: $\text{pK}_{a2} + \text{pC}_o + \text{pD} = 4.4 + \text{pC}_o + \text{pD} < 8 \rightarrow \text{pC}_o + \text{pD} < 3.6$. Chấp nhận hệ số pha loãng = 2 tức $\text{pD} = 0.3 \rightarrow \text{pC}_o < 3.3$. tức $\text{C}_o > 5 \cdot 10^{-4}\text{N}$.
- Thực tế để nâng cao độ chính xác, nên chọn $\text{C}_o \geq 0.05 \text{ M} \rightarrow$ thỏa điều kiện chuẩn độ. **0.25 đ**

- Đường cong chuẩn độ: **0.25 đ**

o $F = 1.99 \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a2} + 2 = 6.4$

o $F = 2.00 \rightarrow \text{pH} = 14 - 0.5 (\text{pK}_b + \text{pC}_o + \text{pD}_{F=2}) = 14 - 0.5 (9.6 + 1.3 + 0.3) = 8.4$

o $F = 2.01 \rightarrow \text{pH} = 14 - (\text{pC}_o + 2 + \text{pD}_{F=2.01}) = 10.4$

- Chọn chất chỉ thị: vì là chuẩn độ tổng hai nấc nên có thể xem trường hợp này tương tự như chuẩn độ acid yếu đơn chức vì vậy có thể xét đến việc chọn chỉ thị có pT thích hợp có độ chính xác cao nhất có thể, tức là giữa $F_{0.999}$ và $F_{1.001}$, tức là $7.4 < \text{pT} < 9.4$. Các chỉ thị phù hợp gồm có: chỉ thị hỗn hợp $\text{pT} = 8.3$ và phenolphthalein và một số chỉ thị hỗn hợp khác có pT 7.5, 8.9 và 9.0 (tham khảo cách pha chỉ thị hỗn hợp này trong sổ tay hóa phân tích). **0.25 đ**

- Pha chế:

o thể tích dung dịch mẫu: cần 100 mL.

o Lượng acid: $m = \frac{C_{tartaric\ acid} * V_{tartaric\ acid}}{1000} * M * \frac{100}{80} = 0.9380\text{ g}$. (chọn nồng độ mẫu xấp xỉ 0.05M). **0.25 đ**

o Chuẩn độ: Nạp NaOH vào buret, chuẩn độ lặp 10 mL dung dịch acid tartaric hút từ bình định 100 mL, ghi các thể tích V_{NaOH} tiêu tốn (sau khi đã lấy trung bình). **0.25 đ**

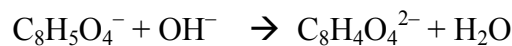
o Công thức định lượng: đương lượng của acid này bằng 2.

% acid tartaric trong mẫu tính như sau:

$$\% acid\ tartaric = \frac{V_{NaOH} N_{NaOH}}{V_{Acid\ tartaric}} * \frac{1}{2} * \frac{100}{1000} * M_{Acid\ tartaric} * 100 \quad \mathbf{0.25\ đ}$$

Câu 2. (3.5 điểm)

Chuẩn độ dung dịch NaOH bằng chất chuẩn “gốc” potassium hydrogen phthalate (KHP), $pK_{a1} = 2.93$; $pK_{a2} = 5.41$; được thực hiện bằng cách cân trực tiếp một lượng xác định KHP rắn thay vì hút một thể tích xác định KHP 0.1000N vào erlen. Quy trình này có thể mắc sai số từ nhiều nguồn gây sai số khác nhau. Hãy phân định (có giải thích) các trường hợp sau đây, nguồn gây sai số là sai số ngẫu nhiên, sai số hệ thống hay không gây sai số. Nếu có gây sai số thì dự đoán nồng độ NaOH xác định được như thế nào so với nồng độ NaOH không mắc sai số. Phản ứng chuẩn độ như sau



(a) Cân dùng để lấy KHP không được hiệu chuẩn phù hợp và khối lượng cân luôn lệch âm 0.15g.

Do cân luôn lệch âm, tức là khối lượng hóa chất hiển thị trên cân luôn thấp hơn khối lượng thực tế là 0.15 g (ví dụ: đọc trên cân là 5g nhưng thực tế là 5.15g) làm cho phân tích viên luôn lấy lượng hóa chất nhiều hơn 0.15 g so với lượng hóa chất muốn lấy. → nồng độ KHP luôn cao hơn nồng độ muốn lấy → thể tích NaOH cần để chuẩn KHP luôn cao hơn thực tế → nồng độ NaOH tính ra (tỷ lệ nghịch với thể tích NaOH) luôn thấp hơn thực tế → sai số hệ thống, và là sai số âm (thiếu). 0.5 đ

(b) Chỉ thị sử dụng trong phản ứng chuẩn độ luôn đổi màu giữa pH 3 và 4.

KHP là acid yếu, chuẩn độ bằng NaOH, điểm tương đương nằm ở môi trường kiềm nhẹ, ($\text{pH} \approx 14 - 0.5 \cdot (\text{pK}_{b1} + \text{pC}_0) = 9.05$) nếu chỉ thị đổi màu trong khoảng pH 3-4 thì chắc chắn điểm cuối nằm trước điểm tương đương. Sai số hệ thống, và là sai số âm. **0.5 đ**

(c) Có bọt khí kẹt trong đầu buret lúc bắt đầu chuẩn độ nhưng mất đi lúc kết thúc chuẩn độ.

Bản thân bọt khí chiếm một thể tích nhất định nào đó, bọt khí kẹt ở đầu buret nhưng bị mất và thay thế bằng dung dịch chất chuẩn \rightarrow thể tích dung dịch NaOH đọc trên buret lớn hơn thể tích NaOH thực tế dùng để chuẩn lượng KHP trong erlen \rightarrow nồng độ NaOH tính toán được sẽ thấp hơn nồng độ dung dịch thực tế \rightarrow sai số hệ thống, âm (thiếu). **0.5 đ**

(d) KHP sử dụng trong các lần chuẩn lập được cân riêng trong các erlen khác nhau và chỉ chỉnh zero lúc cân erlen thứ nhất.

Khối lượng của các erlen trong những lần lập đều khác nhau, khối lượng những erlen của những lần lập sau có thể lớn hơn hay nhỏ hơn khối lượng erlen đầu tiên \rightarrow nếu chỉ zero trong lần cân đầu tiên thì sai số mắc phải trong những lần cân sau là sai số hệ thống, có thể âm hay dương, và như vậy sẽ không phân định được sai số từng erlen là âm hay dương. **0.5 đ**

(e) Không sấy khô KHP trước khi dùng.

Do không sấy khô, có một lượng nước tồn tại trong KHP nên hàm lượng KHP trong mẫu thấp hơn thực tế, thể tích dung dịch KHP sử dụng trong phản ứng chuẩn độ sẽ cao hơn thực tế \rightarrow tính ra hàm lượng NaOH sẽ lớn hơn thực tế \rightarrow sai số dương. **0.5 đ**

(f) Không sấy khô NaOH trước khi dùng.

Do không sấy khô, có một lượng nước tồn tại trong NaOH nên hàm lượng NaOH trong mẫu thấp hơn so với hàm lượng NaOH trong mẫu khan nhưng kết quả của phép chuẩn độ không ảnh hưởng (không gây sai số) do nồng độ NaOH tính được từ phép chuẩn độ chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất gốc KHP. **0.5 đ**

(g) Quy trình chuẩn độ yêu cầu pha loãng KHP bằng nước đến 25 mL nhưng phân tích viên lã pha loãng đến 35 mL ở 1 trong số mẫu chuẩn lập.

Độ pha loãng không làm thay đổi số mol hay số đương lượng của KHP trong erlen, và không ảnh hưởng đáng kể tới khoảng bước nhảy của đường cong chuẩn độ → không ảnh hưởng đến điểm cuối của phản ứng chuẩn độ trong trường hợp này → không có sai số. 0.5 đ

Câu 3. (3.5 điểm)

Hàm lượng Fe trong một mẫu thiên thạch được xác định bằng chuẩn độ oxyhóa khử với KMnO_4 . Hòa tan 0.4185-g mẫu trong acid và dùng cột Walden khử định lượng Fe^{3+} về Fe^{2+} . Chuẩn độ bằng KMnO_4 0.02500 M, với hỗn hợp bảo vệ Zymmerman, tốn 41.27 mL. Cho $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.77\text{V}$, $E_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1.51\text{V}$, $[\text{H}^+] = 2\text{N}$

✓ Hãy nêu cấu tạo và cách sử dụng cột Walden:

Chứa Ag kim loại trong môi trường HCl ở một nồng độ phù hợp có tính toán trước → thế oxyhóa khử của cột phụ thuộc vào nồng độ HCl. Khi sử dụng, nồng độ HCl dung dịch mẫu phải bằng với nồng độ HCl trong cột theo như tính toán. 0.5 đ

✓ Viết các phương trình phản ứng. 0.5 đ

Trong ống khử Walden: $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{AgCl} + \text{H}^+$.

Khi chuẩn độ: $\text{KMnO}_4 + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{K}^+ + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

✓ Vẽ đường cong chuẩn độ.

Điều kiện chuẩn độ:

$$E_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ'} = E_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \lg[\text{H}^+]^8 = 1.51 + \frac{0.0591 \cdot 8}{5} \lg 2 = 1.538\text{V} \quad \mathbf{0.25 \text{ đ}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{NQ}} = \frac{[\text{X}_R]_{F=1}}{[\text{X}_{\text{Ox}}]_{F=1}} < 0.001 \Rightarrow \Delta E^{\circ'} = E_R^{\circ'} - E_{\text{Ox}}^{\circ'} > \left(\frac{0.0591}{n_x} + \frac{0.0591}{n_R} \right) * 3 \quad \mathbf{0.25 \text{ đ}}$$

$$\Delta E^{\circ'} = 1.538 - 0.771 = 0.767\text{V} > (0.0591/1 + 0.0591/5) * 3 \quad \mathbf{0.25 \text{ đ}}$$

$$\bullet \quad \mathbf{F=0.99} \rightarrow E_{0.99} = E_X^{\circ'} + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{F}{1-F} = 0.771 + 0.0591 * 2 = 0.89\text{V} \quad \mathbf{0.25 \text{ đ}}$$

$$\bullet \quad \mathbf{F=1} \rightarrow E_{F=1} = \frac{n_X E_X^{\circ'} + n_R E_R^{\circ'}}{n_X + n_R} = \frac{1 * 0.771 + 5 * 1.538}{6} = 1.41\text{V} \quad \mathbf{0.25 \text{ đ}}$$

- $F > 1 \rightarrow E_{F=1.01} = E_R' - \frac{0.0591}{n_R}(F - 1) = 1.538 - \frac{0.0591 * 2}{5} = 1.514V$ **0.25 đ**

✓ Tính % theo khối lượng Fe_2O_3 trong mẫu thiên thạch.

- Số đương lượng của $KMnO_4$ tiêu tốn trong phản ứng chuẩn độ: $41.27 * 0.0250 * 5 = 5.15875$ mili đương lượng. Đây cũng chính là số mol của Fe có trong 0.4185 g thiên thạch. **0.5 đ**

- % Fe_2O_3 trong thiên thạch:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{5.15875 * 55.847}{1000 * 0.4185} * \frac{159.6882}{2 * 55.847} * 100 = 98.4219 \approx 98.42\% \quad \mathbf{0.5 \text{ đ}}$$