

Đề thi môn Phân Tích Định Lượng

Lớp Hóa 2007B, 07/01/2010

Thời gian: 90 phút (không tính 5 phút đọc đề)

1. **4 điểm** Cr trong dung dịch xi mạ crom thường được pha từ CrO_3 . Cần xác định hàm lượng CrO_3 trong một dung dịch xi mạ crom người ta làm như sau.

- Dùng pipet bầu hút 10 mL dung dịch xi mạ crom cho vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất đến vạch (dung dịch A). Hút 10 mL dung dịch A (cũng dùng chính cây pipet bầu 10 mL) vào erlen 250 mL, thêm 1 mL acid sulfuric đặc, 10 mL dung dịch KI 10%, lắc nhẹ, đậy kín trong tối 30 phút. Chuẩn độ lượng I_2 sinh ra trong erlen bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.1\text{N}$, dùng chỉ thị hồ tinh bột. Điểm cuối chuẩn độ khi màu dung dịch trong erlen chuyển từ xanh sang không màu và dung dịch không xanh trở lại sau 30s. Lặp lại thí nghiệm 5 lần thu được các thể tích như sau: 24.20; 24.25; 24.35; 24.30; 24.5 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.1\text{N}$.
- Nồng độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được xác định chính xác bằng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0.100000 \pm 0.000035)\text{N}$ (pha từ chất gốc), quy trình chuẩn độ tương tự như trên. Lặp lại thí nghiệm 5 lần thu được các thể tích như sau: 8.90; 8.95; 8.95; 8.90; 8.95 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.1\text{N}$.

✚ Hãy viết các phương trình phản ứng trong quy trình phân tích này.

- ✓ Pha vào nước CrO_3 : $\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{HCrO}_4$. (1) **0.25điểm**
- ✓ Thêm KI dư: $2\text{CrO}_4^- + 16\text{H}^+ + 9\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_3^- + 8\text{H}_2\text{O}$. (2) **0.25điểm**
- ✓ Chuẩn độ với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$. (3) **0.25điểm**
- ✓ Với dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.100000 \text{ N}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 9\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$. (4) **0.25điểm**
- ✓ Nhận thấy rằng chuỗi phản ứng xác định lại nồng độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có cùng bản chất với chuỗi phản ứng xác định nồng độ CrO_3 trong dung dịch xi mạ. Ta dễ dàng thấy rằng I^- thực sự không tham gia vào phản ứng mà nó chỉ là chất trung gian (vì được hoàn trả lại ở phản ứng 3). đương lượng của CrO_3 là 3, đương lượng của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ là 1. **0.25điểm**

✚ Hãy tính nồng độ đương lượng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và nồng độ (g/L) CrO_3 trong dung dịch xi mạ. Lưu ý: Kết quả phân tích được biểu diễn có kèm theo sai số, với $P = 0.95$.

✚ Xác định nồng độ chính xác dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.1\text{N}$.

- ✓ Trung bình thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.1\text{N}$ tiêu tốn cho 10 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0.100000 \pm 0.000035)\text{N}$: $\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8.93 \text{ mL}$, **0.25điểm**
- ✓ Độ lệch chuẩn $S_{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = 0.02739 \text{ mL}$ **0.25điểm**
- ✓ Nồng độ đương lượng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = 0.100000 * \frac{10}{8.93} = 0.111982 (\text{N}) \quad \mathbf{0.5điểm}$$

$$\frac{\varepsilon_{N_{Na_2S_2O_3}}}{N_{Na_2S_2O_3}} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{N_{K_2Cr_2O_7}}}{N_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{K_2Cr_2O_7}}}{V_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{Na_2S_2O_3}}}{V_{Na_2S_2O_3}}\right)^2}$$

$$\begin{aligned} \checkmark \text{ Sai số: } &= \sqrt{\left(\frac{0.000035}{0.100000}\right)^2 + \left(\frac{0.02 * 1.96}{10 * \sqrt{5}}\right)^2 + \left(\frac{0.02739 * 2.776}{8.93 * \sqrt{5}}\right)^2} \\ &= 0.0042 \rightarrow \varepsilon_{N_{Na_2S_2O_3}} = 0.0042 * 0.11198 = 0.00047 (N) \end{aligned}$$

$$\checkmark N_{Na_2S_2O_3} = 0.11198 \pm 0.00047 (N) \rightarrow \text{Độ chính xác: 99.58\% 0.25điểm}$$

✚ **Xác định nồng độ chính xác CrO₃ trong dung dịch xi mạ.**

✓ **Trung bình thể tích dung dịch Na₂S₂O₃ ~0.1N tiêu tốn cho 10 mL dung dịch xi mạ đã pha loãng $\bar{V}_{Na_2S_2O_3} = 24.32 \text{ mL}$, 0.25điểm**

✓ **Độ lệch chuẩn $S_{V_{Na_2S_2O_3}} = 0.115 \text{ mL}$ 0.25điểm**

✓ **Nồng độ CrO₃ trong dung dịch xi mạ: 0.5điểm**

$$\begin{aligned} C_{CrO_3} (g/L) &= C_{M(CrO_3)} * M_{CrO_3} = \frac{N_{CrO_3}}{3} * M_{CrO_3} = \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{3} * \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{CrO_3}} * M_{CrO_3} * \frac{V_{250}}{V_{10}} \\ &= \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{3} * \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{CrO_3}} * (M_{Cr} + 3 * M_O) * \frac{V_{250}}{V_{10}} \\ &= \frac{0.11198}{3} * \frac{24.32}{10} * 99.9943 * \frac{250}{10} = 226.93 (g/L) \end{aligned}$$

$$\checkmark \text{ Sai số: } \varepsilon_{M_{CrO_3}} = \sqrt{(\varepsilon_{M_{Cr}})^2 + (3 * \varepsilon_{M_O})^2} = \sqrt{(0.0006)^2 + (3 * 0.0003)^2} = 0.0011 \text{ 0.25điểm}$$

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{C_{CrO_3}}}{C_{CrO_3}} &= \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{V_{CrO_3}}}{V_{CrO_3}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{N_{Na_2S_2O_3}}}{N_{Na_2S_2O_3}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{Na_2S_2O_3}}}{V_{Na_2S_2O_3}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{M_{CrO_3}}}{M_{CrO_3}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{250}}}{V_{250}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{10}}}{V_{10}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0.02 * 1.96}{10 * \sqrt{5}}\right)^2 + \left(\frac{0.00047}{0.11198}\right)^2 + \left(\frac{0.115 * 2.776}{24.32 * \sqrt{5}}\right)^2 + \left(\frac{0.0011}{99.9943}\right)^2 + \left(\frac{0.25 * 1.96}{250}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{10} * 1.96\right)^2} \\ &= \sqrt{(0.001753)^2 + (0.004197)^2 + (0.00587)^2 + (0.000011)^2 + (0.00196)^2 + (0.00196)^2} \\ &= 0.0079 \rightarrow \varepsilon_{C_{CrO_3}} = 0.0079 * 226.93 = 1.79 (g/L) \end{aligned}$$

0.25điểm

$$\checkmark C_{CrO_3} = 226.9 \pm 1.8 (g/L) \rightarrow \text{Độ chính xác: 99.21\%}$$

Cho biết: $\sigma_{pipet} = 0.01 \text{ mL}$, $\sigma_{binhdinhmuc} = 0.25 \text{ mL}$, $Cr = 51.9961 \pm 0.0006$, $O = 15.9994 \pm 0.0003$. Các số liệu khác có thể tra trong bảng tóm tắt công thức.

2. **3 điểm** Pha đệm borate, pH 9 từ muối sodium tetraborate ngậm 10 H₂O và acid HCl hoặc NaOH. Hãy tính khối lượng các loại hóa chất cần thiết để pha được 1L dung dịch đệm borate pH 9 có đệm năng $\pi = 0.1$. Cho biết acid boric có $pK_a = 9.24$. (giả thiết các hóa chất có độ tinh khiết 100% theo công thức ghi trên nhãn), cho trọng lượng phân tử của Na: 22.98977; B: 10.811, O: 15.9994, Cl: 35.4527, H: 1.00794.

- Dung dịch đệm Borate có thành phần như sau: acid boric H₃BO₃ và baz liên hợp H₂BO₃⁻.
- Hòa sodium tetraborate Na₂B₄O₇·10 H₂O và nước:

Na₂B₄O₇ + 5H₂O → 2H₃BO₃ + 2 NaH₂BO₃. Như vậy dung dịch sodium tetraborate có thành phần H₃BO₃/NaH₂BO₃ tỷ lệ 1:1, đây chính là dung dịch đệm có **0.5điểm**

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NaH_2BO_3]}{[H_3BO_3]} = 9.24 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

- Dung dịch đệm borate có đệm năng $\pi=0.1$ có: **0.5điểm**

$$\pi = 2.303 * C_{buffer} * \frac{K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} = 2.303 * C_{buffer} * \frac{10^{-9.24} * 10^{-9}}{(10^{-9.24} + 10^{-9})^2} = 0.53393 * C_{buffer}$$

$$\rightarrow C_{buffer} = \frac{\pi}{0.53393} = 0.187 (M)$$

Như vậy để pha 1L đệm có đệm năng $\pi=0.1$ cần phải dùng lượng sodium tetraborate tương đương với 0.187 mol B, tức là phải dùng $0.187/4 = 0.0468$ mol Na₂B₄O₇·10 H₂O. **0.25điểm**

$$M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 2 * 22.98977 + 4 * 10.811 + 17 * 15.9994 + 20 * 1.00794 = 381.372 M$$

Khối lượng muối cần lấy: $m = 0.0468 * 381.372 = 17.848$ g. **0.25điểm**

Do dung dịch này có pH = 9.24 tức là [NaH₂BO₃] = [H₃BO₃] = 0.187/2 = 0.0935 M **0.25điểm** nên cần phải dùng HCl để chỉnh pH về 9, tức là thay đổi tỷ lệ [NaH₂BO₃]/[H₃BO₃] sao cho pH = 9 theo phản ứng NaH₂BO₃ + HCl → H₃BO₃ + NaCl **0.25điểm**

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NaH_2BO_3]}{[H_3BO_3]} \rightarrow 9 = 9.24 + \lg \frac{[NaH_2BO_3]}{[H_3BO_3]} \rightarrow \frac{[NaH_2BO_3]}{[H_3BO_3]} = 10^{-0.24} = 0.575 \quad \mathbf{0.5điểm}$$

Lại có [NaH₂BO₃] + [H₃BO₃] = 0.187 M → [NaH₂BO₃] = 0.068 M; [H₃BO₃] = 0.119 M. Vậy cần dùng 0.0935 – 0.0683 = 0.0352 mol HCl. **0.5điểm**

Nếu giả thiết nồng độ HCl đậm đặc là 12M thì thể tích HCl cần lấy là $V = 0.0352 * 1000 / 12 = 2.1$ mL

3. **3 điểm** Chuẩn độ Ba^{2+} 0.05M bằng EDTA 0.05 M tại pH = 10.9 và chỉ thị NET. Hãy thiết lập điều kiện chuẩn độ. Hãy tính sai số của phép chuẩn độ khi lấy điểm cuối ở màu trung gian và màu rõ rệt. Hãy cho nhận xét về phép chuẩn độ này. Cho biết $pK_{BaY} = 7.8$, $pK_{BaNET} = 3.0$, chỉ thị NET có $pK_{a2} = 6.3$, $pK_{a3} = 11.6$, EDTA có $pK_1 = 2$, $pK_2 = 2.67$, $pK_3 = 6.7$ và $pK_4 = 10.26$.

Phương trình chuẩn độ: 0.25điểm



Phản ứng chỉ thị tại điểm tương đương: 0.25điểm



Phản ứng phụ: giữa Y và H^+ : $Y^{4-} + nH^+ \rightarrow H_nY^{(4-n)-}$.

Tại pH = 10.9:

$$\frac{1}{\alpha_{Y(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} = 1 + \frac{10^{-10.9}}{10^{-10.26}} = 10^{0.09} = 1.23 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

Giữa Ind và H^+ : $Ind^{3-} + mH^+ \rightarrow H_mY^{(4-m)-}$.

$$\text{Tại pH = 10.9: } \frac{1}{\alpha_{NET(H)}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_3 K_2 K_1} = 1 + \frac{10^{-10.9}}{10^{-11.6}} = 10^{0.78} = 6.01 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

$$pK'_{BaY} = 7.8 - 0.09 = 7.7$$

$$pK'_{BaNET} = 3.0 - 0.78 = 2.22 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

Điều kiện chuẩn độ $\epsilon_{NQ} < 0.001 \rightarrow pK'_{BaY} - pC_o - pD_{F=1} = 7.7 + \lg 0.05 - \lg 2 = 6.1 > 6 \rightarrow$ có thể chuẩn độ chính xác đến 99.9% (mặc dù khoảng bước nhảy hơi hẹp). **0.25điểm**

$$F = 0.99 \rightarrow 99\% Ba^{2+} \text{ đã chuẩn độ} \rightarrow C_{Ba} = \frac{1}{100} C_o D_F \Rightarrow pBa = pC_o + pD_F + 2 = 3.6 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

$$F = 1.00 \rightarrow 100\% Ba^{2+} \text{ thành BaY} \rightarrow pBa = 0.5(pC_o + pD_F + pK_{BaY} - p\alpha_{Y(H)}) = 4.65 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

$$F = 1.01 \rightarrow \text{dư } 1\% Y' \text{ so với Ba} \rightarrow pBa = pK_{BaY} - p\alpha_{Y(H)} - p(F-1) = 7.7 - 2 = 5.7 \quad \mathbf{0.25điểm}$$

Khoảng bước nhảy: pBa: 3.6 – 5.7

Sai số chỉ thị:

✓ **Màu trung gian: $pBa = pK'_{BaNET} = 2.22 \rightarrow$ nằm ngoài bước nhảy, sai số thiếu rất lớn**

$$\Delta_{Ind}^{\%} \approx - \frac{10^{-pBa_{cuoi}}}{C_o D} \frac{1}{\alpha_{Ba(L,OH)}} * 100 = - \frac{10^{-2.22}}{0.05 \frac{1}{2}} * 100 = -24\% \quad \mathbf{0.25điểm}$$

✓ **Màu rõ rệt: $pBa = pK'_{BaNET} + 1 = 3.22 \rightarrow$ nằm ngoài bước nhảy, sai số thiếu**

$$\Delta_{Ind}^{\%} \approx - \frac{10^{-pBa_{cuoi}}}{C_o D} \frac{1}{\alpha_{Ba(L,OH)}} * 100 = - \frac{10^{-3.22}}{0.05 \frac{1}{2}} * 100 = -2.4\% \quad \mathbf{0.25điểm}$$

Nhận xét: phép chuẩn độ này luôn mắc sai số thiếu do chỉ thị quá kém bền dẫn đến điểm cuối luôn luôn sớm hơn điểm tương đương. \rightarrow chỉ thị không phù hợp. **0.25điểm**