

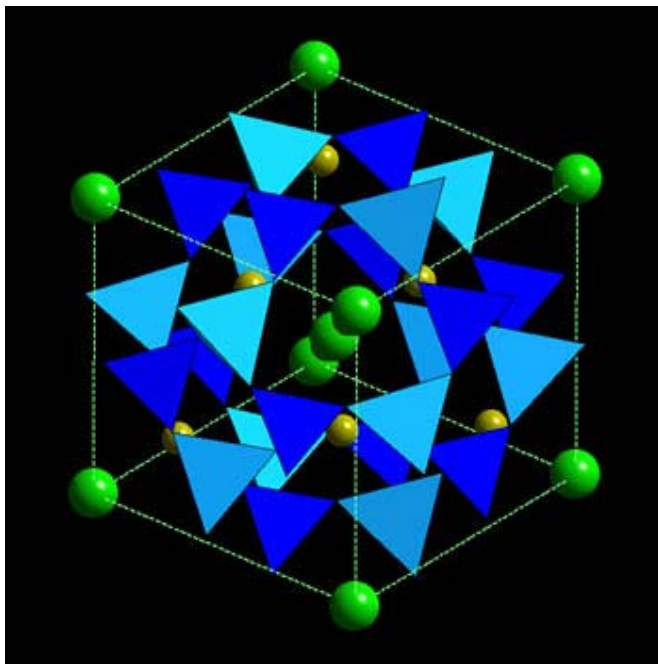


TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HCM

KHOA HÓA



THỰC HÀNH



PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Trần Thị Yến (chủ biên)

Th S. Ngô Tấn Lộc – Th S. Nguyễn Hiền Hoàng

Th S. Đỗ Văn Huê - Th S. Nguyễn Thị Minh Huệ

CN. Lê Ngọc Tứ

Tài liệu lưu hành nội bộ - 2004

LỜI MỞ ĐẦU

Bộ môn Hóa phân tích Trường Đại học Sư Phạm TP.HCM biên soạn giáo trình THỰC HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG nhằm giúp cho sinh viên thuận tiện trong việc thực hiện các bài thí nghiệm phần Phân tích định lượng tại phòng thí nghiệm bộ môn Hóa phân tích trường Đại học Sư Phạm TP.HCM. Do chưa có kinh nghiệm nên chắc hẳn giáo trình còn nhiều thiếu sót, rất mong quý vị độc giả góp ý giúp chúng tôi có thể hoàn thiện giáo trình được tốt hơn.

Chân thành cảm ơn.

Tập thể bộ môn Hóa phân tích
ĐHSP TP.HCM

BÀI 1:

CHUẨN ĐỘ AXÍT MẠNH – BAZƠ MẠNH

Nội dung chính:

- Giới thiệu phương pháp phân tích thể tích.
 - Sử dụng dụng cụ đo thể tích.
 - Chuẩn độ axít mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại.
-

I. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp xác định hàm lượng theo thể tích dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ chính xác (gọi là dung dịch chuẩn) được thêm từ buret vào dung dịch chất định phân vừa tác dụng đủ với tất cả lượng chất định phân đó.

Ví dụ: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (phản ứng trung hòa)

– Dựa vào phản ứng này có thể định lượng chất định phân (là HCl hay NaOH) theo thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn (là NaOH hay HCl).

– Sự thêm từ từ dung dịch chuẩn bằng buret vào dung dịch chất định phân, gọi là quá trình chuẩn độ.

– Thời điểm đã thêm lượng thuốc thử tác dụng vừa đủ với toàn bộ chất định phân gọi là điểm tương đương.

– Để nhận biết điểm tương đương có thể dùng các chất gây ra những hiện tượng mà ta có thể quan sát được bằng mắt thường (như: sự đổi màu, sự kết tủa...) xảy ra ở rất gần điểm đó. Những chất này gọi là chất chỉ thị. Thời điểm tại đó sự chuẩn độ kết thúc được gọi là điểm cuối chuẩn độ.

– Sự chuẩn độ mắc sai số là do điểm cuối chuẩn độ không trùng với điểm tương đương. (Nếu dừng chuẩn độ trước điểm tương đương thì mắc sai số âm, nếu dừng chuẩn độ sau điểm tương đương thì mắc sai số dương).

2. Phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Các phản ứng dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây:

- Phải xảy ra hoàn toàn, đúng tỉ lượng theo một phương trình phản ứng xác định.

- Phải xảy ra nhanh và không có phản ứng phụ (có độ chọn lọc cao).

- Phải có chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối chuẩn độ với sai số có thể chấp nhận.

3. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Theo bản chất của các phản ứng chuẩn độ có thể chia ra các phương pháp sau:

- Phương pháp axit-bazơ (phản ứng trung hòa)
- Phương pháp chuẩn độ ôxy hóa khử.
- Phương pháp chuẩn độ tạo phức (chuẩn độ complexon).
- Phương pháp chuẩn độ kết tủa.

4. Các phương pháp tiến hành chuẩn độ thể tích

a. Chuẩn độ trực tiếp:

Thêm từ từ chất chuẩn R vào dung dịch cần định phân X, thuốc thử R tác dụng trực tiếp với chất cần định phân X. Dựa vào V_R , C_R và phản ứng hóa học mà tính hàm lượng của X.

b. Chuẩn độ gián tiếp:

Nếu chất X không xác định trực tiếp được bằng thuốc thử R. Ta chuyển X vào một hợp chất XA bằng thuốc thử A với điều kiện A có thể xác định trực tiếp được bằng thuốc thử R.

c. Chuẩn độ ngược:

Cho dư một lượng chính xác thuốc thử R vào dung dịch chất cần định phân X, sau đó xác định lượng dư R bằng thuốc thử R' thích hợp. Dựa vào C_R , V_R và $C_{R'}$, $V_{R'}$ để xác định hàm lượng X.

d. Chuẩn độ thay thế:

Cho chất cần định phân X tác dụng với một hợp chất MA nào đó để tạo MX và giải phóng A. Chuẩn độ lượng chất A bằng thuốc thử R thích hợp. Dựa vào C_R , V_R để tính lượng X.

e. Chuẩn độ phân đoạn:

Chuẩn độ X, Y, Z... trong cùng một dung dịch bằng một hoặc hai dung dịch chuẩn.

5. Nồng độ

Các cách biểu diễn nồng độ:

a. *Nồng độ thể tích*: là tỉ số thể tích của chất lỏng đó và thể tích của dung môi.

– Ví dụ: HCl 1: 2 là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đậm đặc ($d = 1,85 \text{ g/cm}^3$) và 2 thể tích dung môi.

b. *Nồng độ phần trăm khối lượng*: là số gam chất tan trong 100 gam dung dịch

– Ví dụ: Dung dịch NaOH 10% là dung dịch gồm 10 gam NaOH trong 100gam dung dịch. Cách tính nồng độ phần trăm:

– Ký hiệu: a : số gam chất tan; q : số gam dung môi.

a + q = Q gam dung dịch; P: nồng độ phần trăm.

$$P\% = \frac{a \cdot 100}{a + q} = \frac{a \cdot 100}{Q}$$

c. *Nồng độ mol*: là số mol chất tan trong một lít dung dịch. Nồng độ mol được ký hiệu bằng chữ M hoặc mol/lít đặt sau chữ số chỉ nồng độ.

– Ví dụ: Dung dịch NaOH 0,1 M là dung dịch chứa 0,1 mol NaOH (tức là 0,1 .40 = 4,0 gam NaOH) trong 1 lít dung dịch. Cách tính nồng độ mol/lít:

– Ký hiệu: C_M là nồng độ mol / lít

a : số gam chất tan.

V lít dung dịch.

M:khối lượng mol chất tan.

Ta có: $C_M = \frac{a}{M \cdot V}$; Nếu V tính bằng ml thì $C_M = \frac{a \cdot 1000}{M \cdot V}$

d. *Nồng độ đương lượng*:

Nồng độ đương lượng là số mol đương lượng của chất tan (n_D) trong 1 lít dung dịch hoặc số milimol đương lượng của chất tan trong 1 mililit dung dịch. Nồng độ đương lượng được ký hiệu bằng chữ N đặt sau chữ số chỉ nồng độ .

– Ví dụ: Dung dịch HCl có nồng độ 0,5 N có nghĩa trong 1 lít dung dịch HCl có 0,5 mol đương lượng HCl hoặc nếu tính ra khối lượng thì sẽ là: 0,5 x 36,5 g = 18,25 g HCl

– Cách tính nồng độ đương lượng:

Nếu ký hiệu: C_N : nồng độ đương lượng, a: sốgam chất tan; V: thể tích dung dịch (tính bằng lít); Đ: khối lượng mol đương lượng chất tan (còn gọi là đương lượng gam, đương lượng mol chất tan). Thì nồng độ đương lượng được tính theo công thức:

$$C_N = \frac{a}{Đ \cdot V}$$

Nếu V tính bằng ml thì: $C_N = \frac{a \cdot 1000}{Đ \cdot V}$

Chú ý:

– Đương lượng của một chất chỉ lượng chất đó tương đương hóa học với một mol nguyên tử hoặc một mol ion hidro.

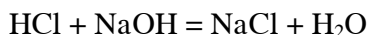
– Khối lượng mol đương lượng là số gam của một đương lượng chất. Nếu ký hiệu khối lượng mol đương lượng là Đ thì :

$$Đ = \frac{\text{Khối lượng mol}}{n}$$

trong đó n là số mol ion (hay nguyên tử) hidro, số mol ion hóa trị một, hay số electron được cung cấp bởi (hoặc kết hợp với) 1 mol chất trong phản ứng mà ta đang xét.

– đương lượng mol của một chất không phải là một hằng số như khối lượng mol mà thay đổi phụ thuộc vào phản ứng mà chất ấy tham gia.

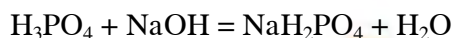
– Ví dụ: Trong phản ứng trung hòa:



Khối lượng mol đương lượng của HCl bằng khối lượng mol của HCl.

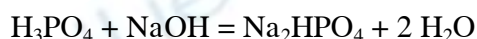
Khối lượng mol đương lượng của NaOH bằng khối lượng mol của NaOH

– Trong phản ứng trung hòa nấc 1 của H_3PO_4 :



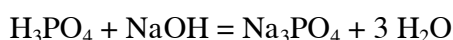
Khối lượng mol đương lượng của H_3PO_4 bằng khối lượng mol của H_3PO_4

– Khi trung hòa hai nấc của H_3PO_4 bằng NaOH:



Khối lượng mol đương lượng của H_3PO_4 bằng $\frac{1}{2}$ khối lượng mol của H_3PO_4

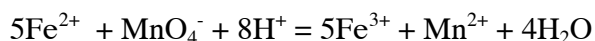
– Khi trung hòa ba nấc của H_3PO_4 bằng NaOH



Khối lượng mol đương lượng của H_3PO_4 bằng $\frac{1}{3}$ khối lượng mol của H_3PO_4

– Trong phản ứng oxy hóa khử: Khối lượng mol đương lượng của chất oxy hóa hay khử được tính bằng tỉ số $\frac{M}{n}$, với M là khối lượng mol của chất oxy hóa hay của chất khử, và n là số electron mà một mol chất đó tham gia trong bán phản ứng.

Ví dụ:



Khối lượng mol đương lượng của $\text{Fe}^{2+} = M(\text{Fe}^{2+})$

Khối lượng mol đương lượng của $\text{MnO}_4^- = \frac{M}{5}$

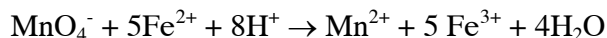
e. *Độ chuẩn của một dung dịch*: là số gam (hay miligam) chất tan trong một mililit dung dịch.

$$T = \frac{a(\text{gam})}{V(\text{ml})}$$

– Độ chuẩn theo chất định phân: là số gam chất cần định phân (nguyên tử, phân tử, ion) phản ứng hết với 1 mililit dung dịch chuẩn.

- Ký hiệu là $T_{R/X}$ với R là dung dịch chuẩn, và X là chất cần định phân.

Ví dụ: Tính độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 0,02 M theo sắt khi chuẩn độ Fe^{2+} theo phản ứng:



Theo phương trình phản ứng trên, ta có: 1 mol MnO_4^- phản ứng hết với 5 mol Fe^{2+} . Trong 1 ml dịch chuẩn KMnO_4 0,02 M có chứa $0,02 : 1000 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol - ion MnO_4^- và như vậy 1 ml MnO_4^- đó phản ứng hết với $5 \times 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$ mol Fe^{2+} , tức là với $10^{-4} \cdot 56 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ gam Fe^{2+} . Do đó độ chuẩn T (KMnO_4 0,02 M/ Fe^{2+}) = 5,600 mg/ml có nghĩa là 1ml KMnO_4 tác dụng vừa hết với 5,600 mg Fe^{2+} .

g. *Nồng độ (hàm lượng) phần triệu (ppm,) và phần tỉ (ppb):*

- Đối với các dung dịch rất loãng hoặc các hàm lượng rất nhỏ người ta thường dùng các khái niệm này.

- Phần triệu (kí hiệu là ppm : parts per milion) là số microgam chất cần xác định có trong 1 gam chất mẫu hoặc 1 microgam chất tan trong 1 gam dung dịch.

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Khối lượng chất tan (microgam)}}{\text{Khối lượng dung dịch (gam)}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

Ví dụ: Dung dịch Au^{3+} nồng độ 1 ppm, tức là dung dịch có chứa 1 microgam Au trong 1 gam dung dịch, hoặc 1 miligam Au trong 1 kg dung dịch. Đối với các dung dịch nước rất loãng thì có thể coi gần đúng khối lượng riêng của nước bằng 1 g/ ml hoặc 1 kg / l. Do đó 1 ppm = 1 microgam / ml hoặc 1 mg / l.

- Đối với các dung dịch loãng hơn, người ta dùng phần tỉ (kí hiệu là ppb : parts per bilion)

$$C_{\text{ppb}} = \frac{\text{Khối lượng chất tan (microgam)}}{\text{Khối lượng dung dịch (gam)}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

6. Cách tính kết quả trong phân tích thể tích

- Nguyên tắc: dựa vào nồng độ (và thể tích) các chất tham gia phản ứng, phương pháp phân tích và quy tắc đương lượng để lập công thức tính toán.

- Đối với trường hợp chuẩn độ trực tiếp:

a. *Tính theo nồng độ đương lượng:*

Nếu chuẩn độ V_X ml chất định phân có nồng độ đương lượng là $C_{N(X)}$ hết V_S ml chất chuẩn có nồng độ $C_{N(S)}$ thì theo quy tắc đương lượng ta có công thức :

$$V_X \cdot C_{N(X)} \cdot 10^{-3} = V_S \cdot C_{N(S)} \cdot 10^{-3}$$

(Tức là: Tại điểm tương đương số đương lượng gam chất X trong thể tích V_X phản ứng hết với số đương lượng gam của chất chuẩn trong thể tích V_S).

- Từ đây tính được nồng độ đương lượng của chất định phân: $C_{N(X)} = \frac{V_S \cdot C_{N(S)}}{V_X}$. Tính số gam của chất định phân trong V_X ml theo công thức:

$$a(\text{gam}) = V_S \cdot C_{N(S)} \cdot 10^{-3} \cdot D_X.$$

b. Nếu lấy a gam mẫu phân tích có chứa chất X hòa tan thành V_0 ml dung dịch rồi lấy V_X ml đem chuẩn độ hết V_S ml của chất chuẩn có nồng độ $C_{N(S)}$ thì hàm lượng chất X có trong a gam mẫu sẽ là:

$$\text{Hàm lượng m (gam)} = V_S \cdot C_{N(S)} \cdot 10^{-3} \cdot D_X \cdot \frac{V_0}{V_X}$$

– Ví dụ: Tính nồng độ và số gam HCl. Biết rằng khi chuẩn độ 20ml HCl phải dùng hết 22,75 ml dung dịch NaOH nồng độ 0,1060 N.

$$C_{N(\text{HCl})} = \frac{0.1060 \times 22.75}{20} = 0.1206$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{0.1060 \times 22.75 \times 35.5}{1000} = 0.08564 \text{ g/20 ml}$$

Chú ý:

– Nếu nồng độ biểu diễn bằng nồng độ mol thì chuyển thành nồng độ đương lượng rồi tính kết quả (tuy nhiên trong một số trường hợp có thể tính theo nồng độ mol).

II. CÁC DỤNG CỤ ĐO THỂ TÍCH

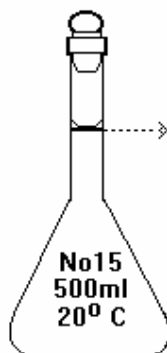
Trong phân tích thể tích chúng ta thường xuyên sử dụng các dụng cụ như buret, pipet và bình định mức... do đó cần thiết phải biết cách sử dụng các dụng cụ này.

1. Bình định mức

– Bình định mức là bình hình quả lê hay hình tròn, cổ hẹp, thường có nút nhám. Trên cổ có một vạch để định mức. Trên bầu quả lê (hay tròn) của bình có ghi rõ thể tích và nhiệt độ tương ứng để chất lỏng đựng trong bình có được thể tích như đã ghi. Người ta thường sản xuất các loại bình định mức 1000 mililit (ml), 500 ml, 250 ml, 200 ml, 100 ml, 50 ml, 25 ml, 10 ml.

– Bình định mức thường được dùng để pha chế các dung dịch cần có nồng độ chính xác. Người ta cho chất lỏng hoặc chất rắn có khối lượng xác định vào bình và thêm dần nước (hoặc dung môi thích hợp) vào độ nửa thể tích bình và cẩn thận lắc xoay tròn bình để hòa tan hoàn toàn chất, và sau khi đã cân bằng nhiệt độ thì thêm dần nước (hoặc dung môi) cho đến cách vạch của bình chừng 0,1– 1 cm, sau đó dùng ống nhỏ giọt thêm từng giọt dung môi cho đến vạch định mức.

– Để tránh sai số, khi quan sát phải để mắt ở cùng mặt phẳng ngang với vạch và thêm dung môi sao cho mặt khum của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch.



H1. Một dạng bình định mức

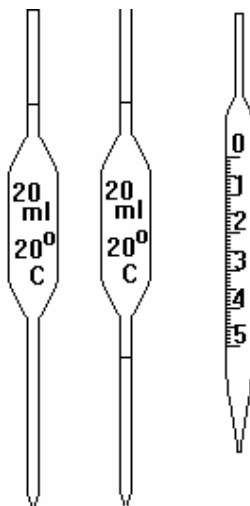
2. Pipet

Pipet là dụng cụ để chuyển một thể tích xác định chất lỏng từ bình này sang bình khác. Có hai loại pipet: pipet thường và pipet chia độ.

a. Pipet thường: là một ống thủy tinh, ở giữa là một bầu có hình cầu hay hình trụ. Ở phía trên và phía dưới là ống thủy tinh nhỏ, đầu mút phía dưới được vuốt nhọn có lỗ hẹp sao cho chất lỏng chảy ra khỏi pipet với một tốc độ thích hợp.

- Pipet thường cũng chia làm hai loại: một loại chỉ có một vạch ở ống thủy tinh phía trên, loại thứ hai có thêm một vạch nữa ở ống thủy tinh phía dưới. Khi hút chất lỏng vào pipet phải cố định sao cho mặt khum của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch phía trên (nếu dung dịch cần lấy có màu sáng) và cho chất lỏng chảy hoàn toàn ra khỏi pipet hoặc cho chảy đến khi mặt khum tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch phía dưới (nếu pipet có hai vạch) thì thể tích chất lỏng lấy ra bằng đúng thể tích ghi trên pipet ở nhiệt độ xác định đã cho.

b. Pipet chia độ: là một ống hình trụ, phía dưới vuốt nhọn để có lỗ có kích thước thích hợp. Trên pipet có chia thành nhiều vạch tương ứng với các thể tích chất lỏng lấy ra khác nhau. Các loại pipet có chia độ hay dùng là 10 ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml.



H.2. Các loại pipet thường gặp

3. Buret

Buret là một ống hình trụ phía trên có chia độ, phía dưới là vòi có khóa

- Buret được dùng chủ yếu trong chuẩn độ khi cần lấy từng ít một thể tích chất lỏng. Các loại buret thường dùng là 10 ml, 25ml, 50 ml, chia độ đến 0,1 ml và có thể đọc đến 0,01 ml (bằng ước lượng). Đối với các mục đích phân tích vi lượng người ta còn dùng các microburet 1ml, 2 ml.



H.3. Một dạng buret thường gặp

4. Rửa dụng cụ

- Dụng cụ thủy tinh được coi là sạch nếu nước thấm đều bề mặt phía trong của dụng cụ mà không tạo thành giọt hoặc thành đám. Nếu thủy tinh bị dính các chất béo thì khi đổ nước ra khỏi dụng cụ, nước lập tức biến đi rất nhanh ở vùng bị bẩn.

Trước hết rửa các dụng cụ như bình định mức, buret, pipet...bằng nước máy. Đổ nước ra, quan sát xem thành bình phía trong có bị mờ không. Nếu có thì tráng đều các dụng cụ đó bằng dung dịch bão hòa $K_2Cr_2O_7$ trong H_2SO_4 đậm đặc (dung dịch rửa) bằng cách dùng pipet cho từng giọt dung dịch rửa vào dụng cụ và xoay dụng cụ để dung dịch rửa chảy láng hết thành bình. Đổ dung dịch rửa vào bình chứa trở lại. Rửa kỹ dụng cụ bằng nước máy rồi tráng lại bằng nước cất (ít nhất 3 lần). Quan sát xem còn vết mờ ở thành bình không. Nếu còn thì lặp lại quá trình rửa như trên.

- Có thể sử dụng các dung dịch rửa khác như : dung dịch Na_2CO_3 bão hòa, dung dịch NaOH, dung dịch KOH trong rượu, dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm. . . Dung dịch KOH trong rượu, dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm đều là những chất rửa có hiệu quả, nhưng không nên để tiếp xúc lâu với dụng cụ vì thủy tinh dễ bị kiềm ăn mòn. Khi rửa bằng dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm thì sau khi rửa xong phải tráng lại dụng cụ bằng dung dịch HCl đậm đặc để hòa tan hết các vết MnO_2 còn bám lại trên thành dụng cụ. Nếu rửa bằng các hóa chất không có kết quả thì có thể sử dụng các biện pháp cơ học như dùng chổi lông nhỏ có cán dài để rửa buret bằng nước xà phòng, lắc các mảnh giấy lọc hoặc cát với nước xà phòng để rửa bình định mức, súc pipet bằng dung dịch xà phòng nóng. Tuy