MỘT SỐ BÀI TẬP VỀ CHUẨN ĐỘ DÀNH CHO HỌC SINH GIỎI

1. Bài tập về chất chỉ thị axit bazơ

Bài 1.1. Chất chỉ thị màu HInd có hằng số axit Ka = 1× 10-5. Dạng axit của chất chỉ thị có màu vàng và dạng bazơ liên hợp có màu xanh, hãy cho biết màu của dd chứa chất chỉ thị trên tại pH = 7,0? Giải thích.

Bài 1.2. Một chất chỉ thị axit- bazơ (HInd) có pKa = 3,5, dạng axit có màu đỏ, dạng bazơ liên hợp có màu vàng. Ta phân biệt được màu của dạng axit khi nồng độ của nó lớn hơn của dạng bazơ 3 lần và phân biệt được màu của dạng bazơ khi nồng độ của nó lớn hơn của dạng axit 8 lần. Tính khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị.

2. Bài tập chuẩn độ đơn axit mạnh.

Bài 2.1. Đun sôi 1,00 gam mẫu muối amoni thô với lượng NaOH dư. Toàn bộ khí NH_3 bay ra được hấp thụ hết trong 50 ml dd H_2SO_4 0,25M. Chuẩn độ lượng H_2SO_4 dư thấy hết 15,68 ml dd NaOH 0,05M.

(a) Tính % khối lượng của NH_3 có trong mẫu muối amoni.

(b) Hãy đề nghị một chất chỉ thị thích hợp cho phép chuẩn độ trên.

Bài 2.2. *(Trích đề thi HSG Belarus năm 2002)* dd axit clohidric đặc bán ngoài thị trường có phần mol của HCl là 0,221 và khối lượng riêng là 1,182 g/ml.

(a) Hãy tính nồng độ % của HCl trong dd.

(b) Hãy tính thể tích dd axit đặc cần dùng để điều chế 500 ml dd HCl 0,124 M.

(c) Hãy tính thể tích dd bari hiđroxit (chứa 4,89 g bari hidroxit octahydrat trong 500 ml dd) cần dùng để chuẩn độ 25,00 ml dd HCl 0,124 M.

Bài 2.3: *(Trích đề thi HSG Đức năm 2006)* Cho dd axit sunfuric có nồng độ nằm trong khoảng 95 -98 %, biết khối lượng riêng của dd là 1,84 gam/ ml. Để xác định nồng độ chính xác của dd trên, một sinh viên lấy 5 ml dd và pha loãng thành 500 ml dd. Sau đó sinh viên này lấy 5 mẫu, mỗi mẫu chứa 10,00 ml dd và tiến hành chuẩn độ bằng dd NaOH 0,1760 mol/l.

Mẫu	1	2	3	4	5
V_{NaOH}, ml	20,15	19,65	21,30	20,40	20,35

(a) Hãy tính nồng độ mol của axit sunfuric trong 500 ml dd.

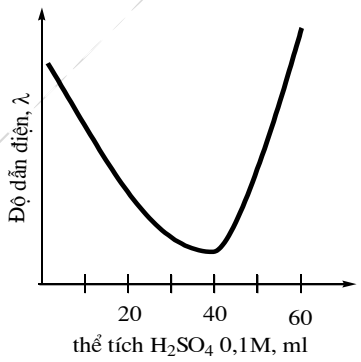
(b) Hãy tính nồng độ % của dd axit sunfuric ban đầu.

(c) Hãy tính phần mol của axit sunfuric trong dd ban đầu.

3. Bài tập chuẩn độ đơn bazơ mạnh.

Bài 3.1. Tiến hành chuẩn độ 50,00 mL dd NaOH 0,1M bằng dd HCl 0,1M. Tính pH tại các thời điểm thêm 0; 5; 25; 45; 49,5; 49,95; 50; 50,05; 50,5; 55 và 60 mL dd HCl.

Bài 3.2. Tiến hành chuẩn độ dd $Ba(OH)_2$ bằng dd H_2SO_4 0,1 M và đo độ dẫn điện của dd trong suốt quá trình chuẩn độ. Số liệu thu được được biểu diễn trên đồ thị bên.



(a) Hãy viết ptpư chuẩn độ dưới dạng ion rút gọn.

(b) Hãy giải thích tại sao độ dẫn điện của dd giảm dần, đi qua một cực tiểu sau đó lại tăng dần trong quá trình chuẩn độ.

(c) Hãy tính số mol bari hiđroxit trong dd ban đầu.

(d) Hãy giải thích tại sao độ dẫn điện lại không giảm đến không tại điểm tương đương.

Bài 3.3. Fomandehit phản ứng với NH_3 tạo thành hexametylen tetramin và nước. Phản ứng này được sử dụng để chuẩn độ fomandehit theo quy trình như sau:

Cân 0,300 gam mẫu chứa HCHO, hòa tan trong bình nón bằng nước tạo thành 20 ml dd. Thêm 0,3 gam NH_4Cl, thêm tiếp 40 ml dd NaOH 0,100 M. Đậy nắp bình nón và để yên 1 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Chuẩn độ dd thu được bằng dd HCl 0,100 M đến đổi màu chất chỉ thị đỏ trung tính (pH = 6,8) thấy hết 15,4 ml.

(a) Hãy viết các phương trình phản ứng xảy ra.

(b) Hãy tính % khối lượng fomandehit trong mẫu.

(c) Nếu mẫu andehit có chứa 0,2% HCOOH theo khối lượng, hãy tính % fomandehit trong mẫu.

(d) Tại sao phải kết thúc chuẩn độ ở pH = 6?

(e) Nếu lượng NH_4Cl sử dụng là 3 gam thì có thể sử dụng đỏ trung tính để xác định điểm tương đương được không?

Cho: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $pK_b = 4,7$

$(CH_2)_6N_4 + H_2O \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4H^+ + OH^-$ $pK_b = 8,9$

4. Chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh

Bài 4.1. Axit lactic ($C_3H_6O_3$) là một đơn axit yếu có trong sữa chua. Tiến hành chuẩn độ 100 mL dd axit lactic 0,10 M bằng dd NaOH 0,50 M. Biết pH của dd axit lactic trước khi chuẩn độ là 2,34.

(a) Hãy tính pH của dd khi đã tiến hành chuẩn độ được một nửa lượng axit lactic.

(b) Hãy tính pH của dd tại điểm tương đương và chọn chất chỉ thị thích hợp.

Bài 4.2. Chuẩn độ 40,0 mL dd CH_3COOH 0,100 M bằng dd NaOH 0,150 M. Cho K_a của axit axetic là $1,8.10^{-5}$.

(a) Hãy tính thể tích NaOH cần dùng để đạt tới điểm tương đương?

(b) Hãy tính nồng độ CH_3COO^- tại điểm tương đương?

(c) Hãy tính pH của dd tại điểm tương đương?

Bài 4.3. *(Đề thi HSG Mĩ năm 2009)* Axit butanoic là một đơn axit yếu có $K_a = 1,51.10^{-5}$. Tiến hành chuẩn độ 35,00 ml dd axit butanoic 0,500M bằng dd KOH 0,200M.

(a) Tính nồng độ ion H^+ trong dd axit butanoic ban đầu.

(b) Tính pH của dd thu được sau khi thêm 10,00 ml dd KOH.

(c) Xác định thể tích dd KOH cần cho vào đến điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

(d) Tính pH tại điểm tương đương.

5. Chuẩn độ đơn bazơ yếu bằng axit mạnh

Bài 5.1. Tính sai số chỉ thị mắc phải khi chuẩn độ V_0 ml dd NH_3 0,1M (pK_b= 4,75) bằng dd HCl 0,1M nếu dùng chất chỉ thị có pT= 4 và pT= 9. *(pT = 4, S = +0,2% ; pT = 9, S = -36%)*

Bài 5.2. Chuẩn độ 25 ml dd NH_3 0,05M bằng dd HCl 0,1M.

(a) Tính pH của dd tại điểm tương đương. Biết NH_4^+ có pK_a= 9,25.

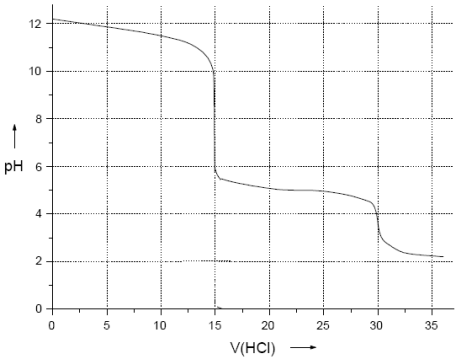
(b) Nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 4,0 thì số ml HCl đã tiêu tốn là bao nhiêu?

(c) Tính pH của dd sau khi thêm 12,30; 12,7 ml dd HCl.

(d) Tính sai số của phép chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 5,0.

Bài 5.3. *(Trích đề thi HSG Đức 2006)* Độ điện ly của một dd axit axetic là 10% .

(a) Hãy tính nồng độ đầu của axit axetic trong dung trên và tính pH của dd. Biết $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Hòa tan m gam natri propionat vào dd natri hidroxit và pha loãng bằng nước cất thành 250 ml dd A. dd A có pH = 12,18. Đường cong chuẩn độ 20 ml dd A bằng dd HCl chưa biết nồng độ được cho như hình bên



(b) Hãy tính m.

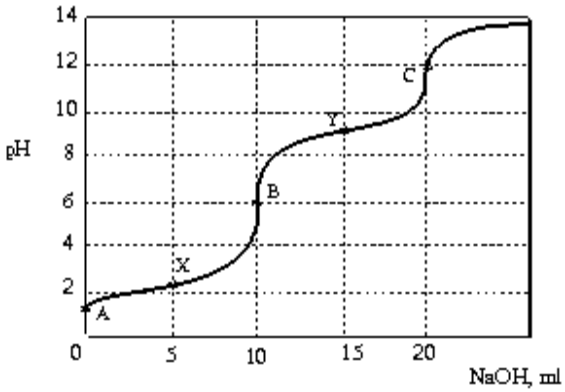
6. Chuẩn độ đa axit bằng bazơ mạnh

Bài 6.1. *(Trích đề thi HSG Đài Loan 2011)* Tính pH của dd thu được khi tiến hành chuẩn độ 25,00 ml dd axit maleic (H_2A) 0,1 M ($K_{a1}= 1 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6 \times 10^{-7}$) bằng dd NaOH 0,1 M tại các thời điểm thêm 25,0 và 50,0 ml dd NaOH.

Bài 6.2. *(Trích đề thi HSG Đức 2009)* Tiến hành chuẩn độ 100 ml dd điaxit H_2A ($K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 8,0 \cdot 10^{-7}$) 0,10 M bằng dd KOH đặc (để cho thể tích dd không thay đổi khi thêm KOH). Hãy tính pH tại các thời điểm 0%; 25%; 50%, 70% và 100% lượng axit đã được chuẩn độ.

Chú ý: 100% tương ứng với chuẩn độ hoàn toàn nấc 2.

Bài 6.3. *(Trích đề thi HSG Anh 2001)* Ion $^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}COOH$ có $pK_{a1} = 2,35$ và $pK_{a2} = 9,78$. Đường cong chuẩn độ $^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}COOH$ bằng NaOH như sau:



(a) Hãy cho biết những cấu tử chính có mặt trong dd tại các điểm A, B và C trên đường cong chuẩn độ?

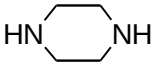
(b) Hãy viết các phương trình phân ly ứng với K_{a1} và K_{a2}.

(c) Hãy tính pH tại các điểm X và Y.

(d) Tính tỉ số: $[^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}COO^-]/[^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}COOH]$ tại pH= 4.

7. Chuẩn độ đa bazơ bằng axit mạnh

Bài 7.1: Piperazin có $pK_{a1} = 5,333$ và $pK_{a2} = 9,731$.



Piperazin

(a) Tiến hành chuẩn độ 10 ml dd piperazin 0,1M bằng dd HCl 0,05 M. Hãy tính pH tại các thời điểm thêm 0 mL, 5 ml, 20 ml, 35 ml, 40 ml và 45 mL HCl.

(b) Dựa trên các giá trị pH tính được ở phần a) hãy cho biết nên dùng chất chỉ thị nào để xác định điểm tương đương thứ nhất và điểm tương đương thứ hai?

(c) Căn cứ vào đường cong chuẩn độ được xây dựng dựa trên các phép tính ở phần (a) hãy cho biết những cấu tử nào tồn tại chủ yếu tại các giá trị pH: 7; 8; 9; 10; 11 và 12.

(d) Tại pH bằng bao nhiêu thì cấu tử mang điện tích +2, +1 và không mang điện chiếm chủ yếu?

Bài 7.2: Chuẩn độ 10,00 ml dd NaOH có lẫn Na_2CO_3 bằng dd HCl 0,120 mol/lít. Nếu dùng phenolphtalein (pT = 8,0) làm chỉ thị thì hết 11,20 ml, còn nếu dùng metyl da cam (pT = 4,0) làm chỉ thị thì cần dùng 13,40 ml dd HCl trên. Tính các giá trị pH tương đương và tính chính xác nồng độ NaOH và Na_2CO_3. Biết : H_2CO_3 có $pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,33$; độ tan CO_2 là 3.10-2 mol/l.

8. Chuẩn độ dd muối axit

Bài 8.1. Hoà tan 4,8215 gam hỗn hợp NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 vào 200 mL dd HCl 0,1982M. Chuẩn độ 20 mL dd thu được bằng NaOH 0,250M với chỉ thị phenolphtalein thấy hết 21,00 mL. Tính % khối lượng của từng chất trong hỗn hợp ban đầu.

Bài 8.2. 1,2-diaminoetan (EN) là một đi bazơ có $K_{b1} = 7,9.10^{-5}$ và $K_{b2} = 7,9.10^{-8}$.

(a) Tính pH của dd EN 0,02M.

(b) Tính pH của dd HEN^+ 0,02M.

(c) Tính pH của dd H_2EN^{2+} 0,02M.

(d) Thêm một lượng $(H_2EN)Cl_2$ vào 20mL dd EN thu được dd có pH = 10,2. dd này được chuẩn độ bằng HCl 0,100M với chỉ thị cresol đỏ ($pK_a = 8,2$) thấy hết 15mL. Tính số mol EN trong 20mL dd ban đầu.

Bài 8.3. *(Trích đề thi IChO 19)* Hòa tan 500 mg muối natri của axit photphoric ngậm nước vào 50,0 ml dd axit sunfuric 0,1 M. Pha loãng dd bằng nước cất thành 100,0 ml dd. Lấy 20,0 ml dd thu được đem chuẩn độ bằng dd NaOH 0,100 M với chất chỉ thị thymolphtalein thấy hết 26,53 ml dd NaOH để đạt tới điểm tương đương. Biết pH tại điểm tương đương là 10,00.

(a) Hãy tính phần mol của các dạng chứa photpho tại điểm cuối.

(b) Hãy cho biết công thức của muối ngậm nước.

Biết H_3PO_4 có $pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 6,9$ và $pK_{a3} = 11,7$.