

XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA AXIT FOMIC TỪ GIÁ TRỊ THỰC NGHIỆM ĐO pH BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH LẬP

Đến tòa soạn 12 – 12 – 2014

Nguyễn Thị Thanh Mai, Đào Thị Phương Diệp

Khoa Hóa học, trường ĐHSP Hà Nội

SUMMARY

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS OF FOMIC AXIT FROM EXPERIMENTAL PH VALUE USING ITERATIVE APPROXIMATION METHOD

Acid dissociation constants of fomic acid were determined from pH values of potentiometric titration combined with an iterative approximation method using the least squares algorithm (with addition of ionic strength effect). The result shows a good correlation between experimentally determined pK_a values and the values made publicly in reference material. The programme was written in Pascal language.

Keywords. *equilibrium constants, least square methods, iterative approximation method, potentiometric titration.*

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp tính lập theo thuật toán bình phương tối thiểu và thuật toán đơn hình đã được áp dụng để xác định hằng số phân li axit của một số đơn axit [1], [2], [3] và một số đa axit [4], [5], từ dữ liệu thực nghiệm chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch đơn axit [2], hoặc hỗn hợp 2 đơn axit [1], hoặc pH của dung dịch bazơ [3]. Các kết quả thu được khá

phù hợp với các số liệu đã được công bố trong các tài liệu tham khảo tin cậy [6].

Để tiếp tục khai thác, khẳng định tính hiệu quả của phương pháp tính lập này, một lần nữa chúng tôi tiến hành đánh giá hằng số cân bằng (HSCB) của đơn axit fomic từ dữ liệu pH thực nghiệm thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế dung dịch axit fomic và dung dịch hỗn hợp gồm axit fomic và axit axetic, trong

đó lực ion được cố định bằng dung dịch muối trơ KCl. Đây chính là nội dung của thông báo này.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Việc thiết lập phương trình tính cũng như các bước tính lặp lại được thực hiện tương tự như tài liệu [1]. Hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình Davies và hệ số hoạt độ của các phân tử trung hòa được chấp nhận bằng 1.

Sự phù hợp giữa giá trị hằng số cân bằng xác định được từ dữ liệu thực nghiệm đo pH với giá trị hằng số cân bằng tra trong tài liệu [6] được coi là tiêu chuẩn đánh giá tính đúng đắn của phương pháp nghiên cứu và độ tin cậy của chương trình tính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Chúng tôi tiến hành pha chế bằng nước cất 2 lần 10 dung dịch axit fomic (**hệ A**) và 10 dung dịch hỗn hợp gồm axit fomic và axit axetic (**hệ B**) có nồng độ khác nhau tương tự như trong [1], trong đó C_{HCOOH} và $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ trong cả 2 hệ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ thể tích với dung dịch NaOH 0,050 M (được pha từ ống fixanal). Các dung dịch được không chế lực ion bằng muối trơ KCl với $C_{\text{KCl}} = 1\text{M}$.

2.2. Đo pH của các dung dịch nghiên cứu

Chúng tôi sử dụng máy đo pH hiện số, điện cực kép của Đức (Schott...) để đo pH của các dung dịch của cả 2 **hệ A** và

B ở nhiệt độ 25⁰C.

Để kiểm tra độ chính xác của kết quả thực nghiệm đo pH (pH_{TN}), chúng tôi tiến hành tính giá trị pH theo lý thuyết (pH_{LT}) của cả 20 dung dịch (có kể đến hiệu ứng lực ion), trong đó pH của các dung dịch axit fomic (**hệ A**) được tính theo định luật tác dụng khối lượng, còn pH của 10 dung dịch hỗn hợp của **hệ B** được tính lặp theo điều kiện proton (ĐKP), với sự chấp nhận giá trị $\text{p}K_{\text{ai}}$ của axit fomic và của axit axetic lấy theo tài liệu [6].

Kết quả so sánh giá trị pH đo được bằng thực nghiệm (pH_{TN}) và pH tính theo lý thuyết (pH_{LT}) của cả 2 hệ được tóm tắt trong **bảng 1** dưới đây.

Từ kết quả của **bảng 1** cho thấy có sự phù hợp tương đối tốt giữa các giá trị pH tính được theo lý thuyết (ở lực ion $I = 1$) và các giá trị pH đo được bằng thực nghiệm của dung dịch axit fomic (được ghi trong cột (3) và (4)), cũng như pH của dung dịch hỗn hợp (được ghi trong cột (8) và (9)). Điều đó chứng tỏ rằng độ nhạy của máy đo pH là tương đối tốt và việc không chế lực ion ($I = 1$) bằng muối trơ KCl là hợp lý. Như vậy có thể sử dụng các kết quả thực nghiệm đo pH của dung dịch axit fomic và dung dịch hỗn hợp để đánh giá HSCB của axit fomic.

Để có thêm các giá trị pH của các hệ khác nhau, chúng tôi tiến hành chuẩn độ điện thế đo pH của 10 dung dịch axit của **hệ A** và 10 dung dịch hỗn hợp của **hệ B**. Kết quả được trình bày trong **bảng 2** và **bảng 3**.

Bảng 1: So sánh kết quả đo pH_{TN} và kết quả tính pH_{LT} của các dung dịch của hệ A và hệ B

Dung dịch	Hệ A			Hỗn hợp	Hệ B			
	$C_{HCOOH} \cdot 10^1 M$	pH_{TN} (HCOOH)	$pH_{LT(HCOOH)}$		Nồng độ ($C_M \cdot 10^3$) của từng axit trong hỗn hợp		pH_{TN} (hỗn hợp)	pH_{LT} (hỗn hợp)
					C_{CH_3COOH}	C_{HCOOH}		
1	0,0227	3,26	$3,28295937 \approx 3,28$	1	1,4800	1,8300	3,26	3,31
2	0,0454	3,09	$3,10746084 \approx 3,11$	2	2,4667	1,8300	3,24	3,29
3	0,0681	3,00	$3,00827785 \approx 3,01$	3	3,9467	2,7450	3,13	3,19
4	0,0908	2,94	$2,93915328 \approx 2,94$	4	3,9467	5,0325	3,01	3,06
5	0,1135	2,89	$2,88615063 \approx 2,89$	5	6,9067	4,5750	3,00	3,06
6	0,1362	2,85	$2,84320033 \approx 2,84$	6	5,9200	6,4050	2,95	3,00
7	0,1589	2,82	$2,80711434 \approx 2,81$	7	6,4133	7,3200	2,91	2,97
8	0,1816	2,76	$2,77601154 \approx 2,78$	8	7,8933	7,3200	2,90	2,96
9	0,2043	2,73	$2,74868962 \approx 2,75$	9	7,8933	8,2350	2,90	2,94
10	0,2270	2,70	$2,72433374 \approx 2,72$	10	9,8667	7,7775	2,86	2,94

Bảng 2: Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của 10 dung dịch axit fomic HCOOH (hệ A) bằng dung dịch NaOH 0,050 M ($V_{HCOOH} = 25,00$ mL).

Dung dịch 1 $C_{HCOOH}=2,27 \cdot 10^{-3} M$		Dung dịch 2 $C_{HCOOH}=4,54 \cdot 10^{-3} M$		Dung dịch 3 $C_{HCOOH}=6,81 \cdot 10^{-3} M$		Dung dịch 4 $C_{HCOOH}=9,08 \cdot 10^{-3} M$		Dung dịch 5 $C_{HCOOH}=11,35 \cdot 10^{-3} M$	
V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,10	3,36	0,20	3,18	0,20	3,09	0,50	3,11	0,50	3,03
0,22	3,46	0,40	3,28	0,40	3,16	1,00	3,27	1,00	3,16
0,35	3,58	0,60	3,38	0,62	3,25	1,50	3,44	1,50	3,32
0,40	3,65	0,80	3,51	0,80	3,33	2,00	3,61	2,00	3,45
0,55	3,79	1,00	3,61	1,00	3,40	2,20	3,67	2,50	3,58
0,60	3,86	1,19	3,73	1,20	3,48	2,40	3,79	3,00	3,72
0,70	4,03	1,40	3,87	1,50	3,61	2,60	3,81	3,50	3,88
0,80	4,26	1,60	4,02	1,80	3,74	2,80	3,90	4,00	4,03
0,95	4,61	1,80	4,21	2,00	3,83	3,00	3,97	4,20	4,11
1,02	4,93	1,90	4,34	2,20	3,98	3,20	4,05	4,40	4,19
1,07	5,90	2,00	4,53	2,40	4,06	3,40	4,16	4,60	4,28
1,12	8,74	2,10	4,76	2,60	4,21	3,60	4,26	4,75	4,38
1,20	9,56	2,22	5,35	2,80	4,34	3,75	4,39	4,95	4,51
1,30	10,14	2,30	6,76	3,00	4,61	3,95	4,55	5,10	4,61
1,43	10,45	2,40	9,79	3,10	4,70	4,15	4,79	5,20	4,74
1,60	10,55	2,50	10,11	3,20	4,96	4,35	5,26	5,30	4,91
1,70	10,67	2,60	10,36	3,30	5,43	4,40	5,60	5,40	5,13
		2,85	10,66	3,40	7,87	4,50	8,35	5,55	5,53
		3,00	10,75	3,50	9,27	4,60	9,65	5,60	6,09
				3,60	9,91	4,70	9,86	5,70	9,12
				3,70	10,21	4,80	10,15	5,80	9,75
				4,00	10,61	5,00	10,44	5,90	10,05
				4,40	10,88			6,00	10,24

Dung dịch 6 $C_{\text{HCOOH}}=13,62 \cdot 10^{-3}\text{M}$		Dung dịch 7 $C_{\text{HCOOH}}=15,89 \cdot 10^{-3}\text{M}$		Dung dịch 8 $C_{\text{HCOOH}}=18,16 \cdot 10^{-3}\text{M}$		Dung dịch 9 $C_{\text{HCOOH}}=20,43 \cdot 10^{-3}\text{M}$		Dung dịch 10 $C_{\text{HCOOH}}=22,71 \cdot 10^{-3}\text{M}$	
V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
1,00	3,11	1,00	3,04	1,05	2,98	1,05	2,95	1,00	2,89
2,05	3,37	2,00	3,26	1,95	3,17	2,00	3,12	2,00	3,07
2,50	3,46	3,00	3,47	3,05	3,37	3,00	3,30	3,00	3,24
3,00	3,59	5,00	3,89	4,05	3,55	4,00	3,46	4,00	3,39
3,50	3,70	5,55	4,02	5,00	3,72	5,00	3,62	5,00	3,53
4,00	3,82	6,00	4,14	5,50	3,83	5,55	3,71	6,00	3,68
4,50	3,95	6,20	4,20	5,95	3,92	6,00	3,79	7,00	3,83
5,00	4,12	6,30	4,24	6,50	4,05	6,50	3,88	8,00	4,00
5,50	4,31	6,55	4,32	7,00	4,17	7,00	3,97	8,55	4,11
6,00	4,59	6,80	4,43	7,50	4,33	7,55	4,08	9,00	4,21
6,10	4,66	7,00	4,53	8,05	4,50	8,00	4,19	9,50	4,34
6,20	4,78	7,20	4,64	8,50	4,86	8,50	4,32	10,00	4,5
6,35	4,90	7,55	5,00	8,60	4,98	9,00	4,51	10,20	4,59
6,40	5,00	7,70	5,21	8,70	5,13	9,20	4,59	10,45	4,72
6,50	5,16	7,80	5,50	8,82	5,34	9,40	4,70	10,60	4,81
6,60	5,58	7,90	5,96	8,90	5,63	9,60	4,83	10,80	4,97
6,70	6,40	8,00	7,10	9,00	6,16	9,70	4,91	11,00	5,19
6,81	9,14	8,10	9,22	9,10	8,06	9,80	5,04	11,10	5,42
6,95	9,75	8,20	9,63	9,23	9,57	9,95	5,18	11,20	5,76
7,00	9,92	8,40	10,04	9,35	9,97	10,00	5,29	11,35	7,33
7,50	10,5								
	9	8,50	10,22	9,50	10,28	10,10	5,66	11,40	9,02
						10,21	8,00	11,60	10,1
									3
						10,30	9,32	12,00	10,6
						10,40	9,81		
						10,50	10,10		

Bảng 3: Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của 10 dung dịch hỗn hợp gồm axit fomic và axit axetic bằng dung dịch NaOH 0,050 M ($V_{\text{hỗn hợp}} = 25,00 \text{ mL}$)

Hỗn hợp 1		Hỗn hợp 2		Hỗn hợp 3		Hỗn hợp 4		Hỗn hợp 5	
V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,25	3,47	0,20	3,41	0,30	3,31	0,30	3,13	0,50	3,21
0,40	3,59	0,45	3,61	0,60	3,51	0,63	3,28	1,05	3,48
0,60	3,85	0,60	3,76	0,90	3,70	0,90	3,40	1,50	3,65
0,82	4,09	0,80	3,97	1,20	3,92	1,20	3,53	2,00	3,87
1,00	4,34	1,00	4,14	1,50	4,10	1,50	3,67	2,33	4,00
1,10	4,46	1,20	4,35	1,80	4,29	1,83	3,83	2,60	4,13
1,20	4,65	1,40	4,55	2,15	4,53	2,10	3,97	2,90	4,24
1,30	4,84	1,60	4,82	2,40	4,73	2,40	4,12	3,10	4,32
1,40	5,01	1,80	5,14	2,70	4,97	2,70	4,28	3,40	4,44
1,50	5,28	1,90	5,27	3,00	5,29	3,00	4,44	3,70	4,56
1,60	5,96	2,00	5,51	3,10	5,52	3,30	4,64	4,05	4,70
1,70	9,09	2,10	6,29	3,20	5,82	3,65	4,90	4,35	4,84
1,82	10,06	2,20	9,55	3,30	6,38	3,95	5,18	4,75	5,06
1,95	10,38	2,30	10,07	3,40	9,15	4,10	5,37	5,00	5,22
2,10	10,59	2,40	10,31	3,50	10,01	4,20	5,53	5,20	5,42
2,50	10,93	2,50	10,5	3,70	10,45	4,30	5,81	5,40	5,68
		3,00	10,87	4,00	10,74	4,40	6,30	5,50	5,83
						4,50	8,85	5,60	6,21
						4,60	9,80	5,70	6,97
						4,75	10,25	5,80	9,27
						4,90	10,47	5,90	9,78
						5,00	10,58	6,00	9,97
								6,50	10,66
Hỗn hợp 6		Hỗn hợp 7		Hỗn hợp 8		Hỗn hợp 9		Hỗn hợp 10	
V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,50	3,14	0,50	3,09	0,55	3,09	0,50	3,08	0,50	3,03
1,00	3,33	1,00	3,25	1,00	3,24	1,00	3,24	1,00	3,19
1,50	3,51	1,50	3,42	1,50	3,41	1,55	3,41	1,50	3,35
2,00	3,70	2,00	3,57	2,00	3,57	2,00	3,55	2,00	3,50
2,50	3,88	2,50	3,74	2,50	3,72	2,50	3,69	2,50	3,65
3,00	4,07	3,00	3,91	3,00	3,87	3,00	3,83	3,00	3,77
3,50	4,27	3,50	4,08	3,50	4,03	3,50	3,98	3,50	3,91
4,00	4,46	4,00	4,25	4,05	4,21	4,02	4,13	4,00	4,05
4,50	4,67	4,50	4,42	4,50	4,34	4,55	4,28	4,52	4,19
5,00	4,92	5,00	4,62	5,02	4,51	5,00	4,42	5,00	4,32
5,30	5,11	5,30	4,75	5,50	4,67	5,50	4,57	5,50	4,45
5,60	5,39	5,60	4,90	6,00	4,87	6,00	4,74	6,00	4,60

5,90	5,81	5,90	5,05	6,50	5,10	6,50	4,93	6,50	4,74
6,00	6,12	6,20	5,29	7,00	5,43	7,00	5,16	7,05	4,92
6,12	7,18	6,50	5,62	7,30	5,83	7,50	5,50	7,50	5,09
6,20	9,04	6,60	5,78	7,40	6,02	7,70	5,70	8,00	5,35
6,35	9,94	6,70	6,03	7,52	6,52	7,80	5,84	8,20	5,51
6,40	10,13	6,80	6,55	7,60	8,62	7,90	6,08	8,42	5,70
6,52	10,40	6,92	9,34	7,70	9,51	8,00	6,40	8,50	5,82
7,00	10,84	7,00	9,65	7,80	9,95	8,10	7,06	8,60	5,97
		7,10	10,15	7,93	10,24	8,20	9,08	8,70	6,22
		7,20	10,34	8,00	10,37	8,32	9,65	8,80	6,57
		7,50	10,69	8,50	10,82	8,40	9,89	8,90	7,32
						8,50	10,11	9,00	8,91
						9,02	10,75	9,15	9,65
								9,30	9,99
								9,50	10,29
								10,00	10,73

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hệ đơn axit fomic

Từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế 10 dung dịch HCOOH (*hệ A*) bằng NaOH (*bảng 2*), sử dụng phương pháp giải tích (tương tự [4]), chúng tôi xác định được các giá trị thể tích NaOH tiêu thụ tại điểm tương đương (V_{TD}) và các giá trị pH tương đương ($pH_{TD} = pH_{HCOO^-}$) tương ứng. Từ giá trị V_{TD} xác định được trong mỗi phép chuẩn độ, chúng tôi cũng tính được giá trị nồng độ của các dung dịch $HCOO^-$ thu được (*hệ C*) tương ứng:

$$C_{HCOO^-} = \frac{25 \cdot C_{HCOOH}}{25 + V_{TD}}$$

Kết quả xác định V_{TD} , pH_{TD} và C_{HCOO^-} của *hệ C* được ghi trong các cột (2), (3), (4) của *bảng 4*.

Cũng từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế 10 dung dịch HCOOH bằng NaOH (*bảng 2*), chúng tôi lựa chọn các

thời điểm của từng phép chuẩn độ, ứng với mỗi giá trị V_{NaOH} (tương ứng với một giá trị pH thực nghiệm đã đo được – được đánh dấu vàng trong *bảng 2*), mà tại đó $V_{NaOH} < V_{TD}$, khi đó hệ thu được là hệ đệm gồm HCOOH và $HCOO^-$ (*hệ D*), trong đó nồng độ của HCOOH và $HCOO^-$ được tính như sau:

$$C_{HCOOH} = \frac{25 \cdot C_{HCOOH} - V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{25 + V_{NaOH}} \quad \text{và}$$

$$C_{HCOO^-} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{25 + V_{NaOH}}$$

Kết quả tính C_{HCOOH} và C_{HCOO^-} trong *hệ D* được ghi trong cột (6) và (7) của *bảng 4*.

Bảng 4: Kết quả xác định V_{TD} , $pH_{TD}(pH_C)$, C_{HCOO^-} của hệ C và kết quả tính C_{HCOOH} , C_{HCOO^-} trong hệ D

Dung dịch	Hệ C			Hệ D			
	V_{TD} (mL)	C_{HCOO^-} (M)	pH_C	V_{NaOH} (mL)	$C_{HCOOH} \cdot 10^3$ (M)	$C_{HCOO^-} \cdot 10^3$ (M)	pH_D
1	1,10	0,0022	7,35	0,55	1,145	1,076	3,79
2	2,33	0,0042	7,80	1,40	1,648	2,652	3,87
3	3,37	0,0060	7,03	1,00	4,625	1,923	3,40
4	4,47	0,0077	7,40	3,60	1,643	6,294	4,26
5	5,65	0,0093	7,65	5,30	0,619	8,746	4,91
6	6,75	0,0107	7,75	6,00	1,306	9,677	4,59
7	8,04	0,0120	7,87	6,20	2,796	9,936	4,20
8	9,07	0,0133	7,45	5,00	6,800	8,333	3,72
9	10,18	0,0145	7,34	4,00	10,72	6,897	3,46
10	11,38	0,0156	8,19	3,00	14,91	5,357	3,24

3.2. Hệ hỗn hợp gồm axit fomic và axit axetic

Do axit fomic và axit axetic có hằng số phân li axit tương đương nhau nên không chuẩn độ riêng được từng axit. Tuy nhiên do $K_a(CH_3COOH) < K_a(HCOOH)$, do đó có thể coi khi thêm từ từ từng lượng nhỏ NaOH vào dung dịch hỗn hợp thì mới đầu HCOOH bị trung hòa trước, sau đó cả 2 axit cùng bị trung hòa và tùy thuộc vào mối quan hệ nồng độ của 2 axit và nồng độ NaOH, chúng ta có thể thu được các hệ khác nhau.

Tương tự từ kết quả chuẩn độ điện thế hỗn hợp 2 axit (**bảng 3**), chúng tôi dùng chương trình Microsoft Excel để tính nồng độ của CH_3COOH (C_1 M),

$HCOOH$ (C_2 M) và NaOH (C_3 M) sau từng thời điểm chuẩn độ, khi thêm một thể tích NaOH (V_{NaOH}) xác định, tương ứng với một giá trị pH đo được bằng thực nghiệm tại thời điểm đó, từ đó sẽ lựa chọn được 10 dung dịch (**hệ E**) (thỏa mãn điều kiện: $0 < C_3 < C_2$) gồm 1 axit yếu CH_3COOH và 1 hệ đệm $HCOOH - HCOO^-$ (ứng với các giá trị V_{NaOH} và pH thực nghiệm được đánh dấu vàng trong **bảng 3**) và 10 dung dịch (**hệ F**) (thỏa mãn điều kiện $C_2 < C_3 < C_2 + C_1$) gồm 1 bazơ yếu $HCOO^-$ và 1 hệ đệm $CH_3COOH - CH_3COO^-$ (ứng với các giá trị V_{NaOH} và pH thực nghiệm được đánh dấu xanh trong **bảng 3**). Kết quả lựa chọn **hệ E** và **hệ F** được ghi trong **bảng 5** và **bảng 6**.

Bảng 5: Kết quả xác định nồng độ các chất trong hệ E từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế hỗn hợp 2 axit

Dung dịch	V_{NaOH} (mL)	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^3$ (M)	$C_{\text{HCOOH}} \cdot 10^3$ (M)	$C_{\text{HCOO}^-} \cdot 10^3$ (M)	pH_E
1	0,60	1,4453	1,7871	1,1719	3,85
2	0,80	2,3902	1,7733	1,5504	3,97
3	0,60	3,8542	2,6807	1,1719	3,51
4	0,90	3,8096	4,8576	1,7375	3,40
5	1,50	6,5158	4,3160	2,8302	3,65
6	2,50	5,3818	5,8227	4,5455	3,88
7	2,00	5,9382	6,7778	3,7037	3,57
8	3,00	7,0476	6,5357	5,3571	3,87
9	3,50	6,9239	7,2237	6,1404	3,98
10	1,50	9,3082	7,3373	2,8302	3,35

Bảng 6: Kết quả xác định thành phần các chất trong hệ F từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế hỗn hợp 2 axit

Dung dịch	V_{NaOH} (mL)	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^3$ (M)	$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot 10^3$ (M)	$C_{\text{HCOO}^-} \cdot 10^3$ (M)	pH_F
1	1,20	1,4122	1,7462	2,2901	4,65
2	1,40	2,3359	1,7330	2,6515	4,55
3	2,15	3,6342	2,5276	3,9595	4,53
4	2,70	3,5620	4,5420	4,8736	4,28
5	4,05	5,9438	3,9372	6,9707	4,70
6	5,00	4,9333	5,3375	8,3333	4,92
7	5,90	5,1888	5,9223	9,5469	5,05
8	6,50	6,2645	5,8095	10,3175	5,10
9	7,70	6,0346	6,2959	11,7737	5,70
10	4,52	8,3559	6,5866	7,6558	4,19

Từ tập các giá trị pH của hệ A (pH_{HCOOH}), được ghi trong cột 3 của **bảng 1**; pH của hệ C ($\text{pH}_{\text{HCOO}^-}$), pH của hệ D (là hệ đệm HCOOH và HCOO⁻),

được ghi lần lượt ở cột 4 và cột 8 trong **bảng 4**; pH của hệ B (gồm 2 đơn axit CH₃COOH và HCOOH) được ghi trong cột 8 của **bảng 1**; pH của hệ E (gồm 1

đơn axit CH_3COOH và 1 hệ đệm HCOOH , HCOO^-) được ghi trong cột 6 của bảng 5 và pH của **hệ F** (gồm 1 hệ đệm CH_3COOH , CH_3COO^- và 1 đơn bazơ HCOO^-) được ghi trong cột 6 của bảng 6, chúng tôi sử dụng thuật toán tính

lập theo phương pháp bình phương tối thiểu (tương tự như [2]), áp dụng cho các hệ khác nhau để xác định hằng số phân li của axit fomic. Kết quả thu được, được trình bày trong **bảng 7**.

Bảng 7: Kết quả xác định chỉ số hằng số phân li axit của axit fomic (pK_a) từ giá trị thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau bằng phương pháp tính lập theo thuật toán bình phương tối thiểu

Hệ A (HCOOH)		Hệ C (HCOO^-)		Hệ D (HCOOH và HCOO^-)		Hệ B (CH_3COOH và HCOOH)		Hệ E (CH_3COOH , HCOOH , HCOO^-)		Hệ F (CH_3COOH , CH_3COO^- , HCOO^-)	
pH_A	pK_a	pH_C	pK_a	pH_D	pK_a	pH_B	pK_a	pH_E	pK_a	pH_F	pK_a
3,26	3,73	7,35	3,99	3,79	3,77	3,26	3,77	3,85	3,71	4,65	3,52
3,09		7,80		3,87		3,24		3,97		4,55	
3,00		7,03		3,40		3,13		3,51		4,53	
2,94		7,40		4,26		3,01		3,40		4,28	
2,89		7,65		4,91		3,00		3,65		4,70	
2,85		7,75		4,59		2,95		3,88		4,92	
2,82		7,87		4,2		2,91		3,57		5,05	
2,76		7,45		3,72		2,90		3,87		5,10	
2,73		7,34		3,46		2,90		3,98		5,70	
2,70		8,19		3,24		2,86		3,35		4,19	
						$\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,15$		$\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,35$		$\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,92$	
$\text{pK}_{a(\text{HCOOH})} = 3,75$; $\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76$ theo [6]											

Nhận xét:

Tương tự như kết quả xác định chỉ số hằng số phân li axit của axit axetic [2] từ dữ liệu thực nghiệm đo pH của các dung dịch đơn axit (CH_3COOH : $\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,88$), dung dịch đơn bazơ (CH_3COO^- : $\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,64$) và dung dịch đệm ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,86$), chúng ta thấy giá trị pK_a của axit fomic tính được từ 3 tập giá trị pH của **hệ A**, **hệ C** và **hệ D** (**bảng 7**) theo phương pháp bình phương tối thiểu cho kết quả khá tương đồng và cũng phù hợp tốt (chỉ sai lệch từ 0,02 đến 0,24 đ.v pK_a) so với số liệu

công bố trong tài liệu [6]. Như vậy đối với những axit không quá yếu (có pK_a tương đối nhỏ) thì kết quả xác định pK_a từ giá trị thực nghiệm đo pH của các dung dịch đơn axit hoặc pH của dung dịch đệm cho kết quả tốt hơn so với trường hợp sử dụng tập giá trị pH của hệ bazơ liên hợp. Nhận xét này hoàn toàn phù hợp với nhận xét rút ra từ [3].

Cũng từ **bảng 7** cho thấy: từ các giá trị pH (của **hệ B**, **hệ E** và **hệ F**) đo được trong quá trình chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch hỗn hợp gồm axit fomic và axit axetic (là 2 axit có HSCB khá gần nhau), thuật toán tính lập theo

phương pháp bình phương tối thiểu cũng cho phép xác định đồng thời và khá hợp lý HSCB của 2 axit này, trong đó axit nào mạnh hơn thì kết quả xác định HSCB chính xác hơn (hoàn toàn tương tự như kết quả đánh giá HSCB của axit axetic và axit benzoic trong [1]): Giá trị $pK_{a(HCOOH)}$ sai lệch từ 0,02 đến 0,23 kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch hỗn hợp gồm các đơn axit

thấy, giá trị pK_a của axit fomic được tính từ 6 tập giá trị pH khác nhau và kết quả thu được có sự. Trong đó có 5 giá trị pK_a được tính từ các tập pH đo thực nghiệm (cột 1,2,4,5,6 bảng 8) chỉ lệch rất ít so với giá trị tham khảo (từ 0,025 đến 0,079 đơn vị pK_a). Điều đó cho thấy thuật toán bình phương tối thiểu cho phép đánh giá tốt các pK_a và giá trị đo trên máy pH là rất phù hợp với thực nghiệm.

Giá trị pK_a tính từ tập pH tương đương được ngoại suy từ kết quả chuẩn độ điện thế, lệch 0,24 đơn vị so với giá trị tham khảo, tuy không được chính xác như 5 kết quả còn lại (do bộ pH này không đo được trực tiếp mà thông qua tính toán giải tích) nhưng vẫn có sự phù hợp tốt với giá trị tham khảo.

Kết quả pK_a thu được từ 3 bộ pH (cột 4, 5, 6 bảng 8) là của các dung dịch thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế hỗn hợp 2 axit fomic và axit axetic- 2 axit có lực axit tương đương nhau, đều có sự phù hợp rất tốt với tài liệu [6]. Qua đó một lần nữa khẳng định lại nhận định trong tài liệu [1]: từ hỗn hợp 2 axit có độ

mạnh tương đương nhau sẽ cho phép đánh giá tốt cả 2 giá trị pK_a của 2 axit này (xem thêm [7]).

Từ *bảng 9* chúng tôi cũng nhận thấy: kết quả xác định pK_a của axit fomic từ cùng một tập giá trị pH tính theo lý thuyết, nhưng trong 2 trường hợp giữ lại số chữ số thập phân khác nhau, cho kết quả có khác nhau (lệch 0,03 đơn vị pK_a). Mặc dù sự khác nhau là rất không đáng kể, nhưng điều đó có nghĩa là độ chính xác của kết quả xác định pK_a phụ thuộc rất nhiều vào độ chính xác của giá trị pH đo được. Trên thực tế các giá trị pH đo được trên máy đo pH thường chỉ đọc được với hai hoặc ba chữ số thập phân, mà kết quả đó lại phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện thực nghiệm như nhiệt độ, độ nhay và độ chính xác của máy đo pH... Hơn nữa do có sự chấp nhận gần đúng giá trị hệ số hoạt độ của các phân tử trung hòa bằng 1 và hệ số hoạt độ của các ion được tính gần đúng theo phương trình Davies, do đó cũng ảnh hưởng đến kết quả tính.

Từ các kết quả thu được trên cho thấy, thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu và chương trình tính pK_a từ giá trị pH thực nghiệm là rất đáng tin cậy, áp dụng rất tốt cho đơn axit trong hệ hỗn hợp cũng như hệ đơn cấu tử.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được thuật toán và chương trình tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu có kể đến ảnh hưởng của lực ion để xác định các hằng

số phân li axit của axit fomic từ dữ liệu thực nghiệm đo pH. Phương pháp tính đơn giản và hiệu quả. Kết quả thu được từ thực nghiệm rất phù hợp với kết quả đã được công bố trong tài liệu tham khảo [6].

Chương trình tính được viết theo cả hai ngôn ngữ Pascal và Matlab. Cả 2 chương trình đều cho kết quả như nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Tinh Dung, Đào Thị Phương Diệp, Mai Châu Phương, Trần Thị Xuyên (2010). *Sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu để xác định đồng thời hằng số cân bằng của axit axetic và axit benzoic trong hỗn hợp từ dữ liệu pH thực nghiệm*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.15, số 4, tr.96-104.
- [2] Đào Thị Phương Diệp, Tống Thị Sơn, Đào Văn Bảy, Nguyễn Thị Thanh Mai(2013). *Xác định hằng số cân bằng của axit axetic từ kết quả thực nghiệm đo pH theo phương pháp bình phương tối thiểu và phương pháp đơn hình*. Tạp chí Hóa học, T.51 (2C) tr. 702-709.
- [3] Đào Thị Phương Diệp, Đào Văn Bảy, Nguyễn Thị Thanh Mai (2013). *Sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu và phương pháp đơn hình để xác định hằng số cân bằng của đơn axit rất yếu từ dữ liệu thực nghiệm đo pH của dung dịch đơn axit và đơn bazơ liên hợp*. Tạp chí Hóa học, T. 51 (2AB), tr. 581-588.
- [4] Đào Thị Phương Diệp (2010). *Xác định hằng số cân bằng của axit oxalic từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu*. Tạp chí Hóa học, T. 48 (4C), tr. 590-596.
- [5] Đào Thị Phương Diệp, Nguyễn Thị Thanh Mai, Vũ Thị Tình. *Xác định hằng số cân bằng của axit taticric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu...*
- [6] Nguyễn Tinh Dung, Đào Thị Phương Diệp (2013). *Hoá học phân tích. Câu hỏi và bài tập. Cân bằng ion trong dung dịch*. NXB Đại học Sư phạm Hà Nội 2005; tái bản lần thứ ba, có sửa chữa và chỉnh lý.