

**XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ CÂN BẰNG CỦA AXIT PHOTPHORIC TỪ DỮ LIỆU pH
THỰC NGHIỆM BẰNG PHƯƠNG PHÁP BÌNH PHƯƠNG TỐI THIỂU
I. XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ PHÂN LY NẮC MỘT CỦA AXIT PHOTPHORIC**

Đến tòa soạn 06 – 7 - 2015

Đào Thị Phương Diệp, Vũ Thị Tình, Nguyễn Thị Thanh Mai

Khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

**DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS OF PHOSPHORIC ACID
FROM EXPERIMENTAL pH VALUE USING THE LEAST SQUARES METHOD
I. DETERMINATION OF THE FIRST DISSOCIATION CONSTANTS
OF PHOSPHORIC ACID**

The first acid dissociation constant of phosphoric acid was 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_{ai} values and the values made publicly in reference material. The programme was written in Pascal language.

Từ khóa: hằng số cân bằng, axit photphoric, thuật toán tính lặp, phương pháp bình phương tối thiểu, chuẩn độ điện thế.

1. MỞ ĐẦU

Để xây dựng phương pháp xác định hằng số cân bằng (HSCB) của các axit - bazơ, trong thời gian gần đây nhóm nghiên cứu cân bằng ion của khoa Hóa học trường ĐHSP Hà Nội đã tiến hành thực nghiệm đo pH và chuẩn độ đo pH của một số dung dịch đơn, đa axit và đơn bazơ khác nhau. Từ giá trị pH đo được chúng tôi tiến hành đánh giá HSCB của các axit theo các phương pháp tính lặp khác nhau. Kết quả thu được cho thấy trong các hệ nghiên cứu,

cân bằng nào quyết định giá trị pH của hệ thì phương pháp tính lặp cho phép xác định chính xác hằng số phân li axit tương ứng với cân bằng đó [1], [2], [3].

Với axit tetraxetic do có hằng số phân li axit nấc 1 và nấc 2 không nhỏ và xấp xỉ nhau (chỉ lệch nhau $10^{-3,036}/10^{-4,366} \approx 21$ lần) nên từ giá trị pH của dung dịch axit tetraxetic, phương pháp bình phương tối thiểu cho phép xác định đồng thời và chính xác HSCB cả nấc 1 (K_{a1}) và nấc 2 (K_{a2}) [4]. Trong khi đó đối với axit oxalic có K_{a1} và

K_{a2} cũng không nhỏ và chênh lệch nhau không quá nhiều (khoảng 1000 lần), nhưng từ giá trị pH của dung dịch axit, phương pháp nghiên cứu chỉ cho phép xác định chính xác giá trị K_{a1} [1].

Vấn đề đặt ra là đối với triaxit có các giá trị hằng số phân li axit từng nấc chênh lệch nhau rất nhiều (khoảng 10^5 lần) như axit photphoric thì phương pháp nghiên cứu có cho phép xác định được đồng thời và chính xác các giá trị HSCB của axit photphoric từ giá trị thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau hay không? Nếu không thì để đánh giá chính xác từng giá trị K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} cần phải lựa chọn các hệ nghiên cứu như thế nào cho hợp lý? Đây chính là những vấn đề chưa được nghiên cứu, cần được giải quyết và là nội dung của thông báo này.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Việc thiết lập phương trình tính được thực hiện tương tự như tài liệu [1], nhưng các bước tính lặp lại được tiến hành tương tự như trong [4], vì ở đây chúng tôi cũng cố định lực ion bằng muối trơ KCl 1,00 M. Hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình Davies:

$$\lg \varphi_i = 0,5115 \cdot Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right); \text{ hệ số}$$

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 [5] được coi là tiêu chuẩn đánh giá tính đúng đắn của phương pháp nghiên cứu và độ tin cậy của chương trình tính.

3. THỰC NGHIỆM

Hút 2,00 mL dung dịch axit photphoric (H_3PO_4) xuất xứ Anh có độ tinh khiết 84,6%, pha trong bình định mức 250 mL, thu được *dung dịch gốc*. Sử dụng dung dịch NaOH $4,4174 \cdot 10^{-2}$ M (được pha từ NaOH rắn của Merck và chuẩn hóa lại bằng axit oxalic rắn của Merck) để chuẩn độ *dung dịch gốc* (C_0 mol/L) theo phương pháp chuẩn độ thể tích, với 2 chất chỉ thị metyl da cam và phenolphthalein, cho kết quả $C_0 = 1,1586 \cdot 10^{-2}$ M.

Hút chính xác 10 thể tích khác nhau (được ghi trong **bảng 1** dưới đây) từ *dung dịch gốc*, cho lần lượt vào 10 bình định mức có dung tích 100 mL. Thêm vào mỗi bình 50,00 mL dung dịch KCl 2 M (được pha từ lượng cân chính xác). Định mức bằng nước cất 2 lần tới vạch, thu được 10 dung dịch H_3PO_4 có nồng độ khác nhau (**hệ A**).

Sử dụng máy đo pH hiện số của Đức (Schott-Lab 850) để đo pH của 10 dung dịch **hệ A**. Để kiểm tra độ chính xác của kết quả thực nghiệm đo pH của dung dịch H_3PO_4 ($pH_{H_3PO_4(TN)}$), đồng thời để kiểm tra việc khống chế lực ion trong hệ nghiên cứu bằng KCl 1M có hợp lý hay không, chúng tôi tiến hành tính giá trị pH theo lý thuyết ($pH_{H_3PO_4(LT)}$) của 10 dung dịch **hệ A**, với sự chấp nhận các giá trị pK_{ai} của H_3PO_4 lấy theo tài liệu [6] trong cả hai trường hợp:

- Trường hợp tính lặp lực ion (chạy theo chương trình tổng quát)
- Trường hợp khống chế lực ion $I = 1$ (tính theo cân bằng phân li nấc 1 của axit photphoric).

Kết quả thu được, được tóm tắt trong **bảng 1**.

Bảng 1: So sánh kết quả thực nghiệm đo pH của 10 dung dịch **hệ A** và giá trị pH tính theo lý thuyết trong 2 trường hợp: không chế lực ion $I = 1$ và tính lặp lực ion

Dung dịch	$C_{H_3PO_4} \cdot 10^3$ (M)	$pH_{H_3PO_4(TN)}$	$pH_{H_3PO_4(LT)} (I = 1)$	$pH_{H_3PO_4(LT)}$ (tính lặp lực ion)
1	1,8985	2,86	2,92	2,92
2	2,8647	2,73	2,76	2,76
3	4,6132	2,53	2,59	2,59
4	5,4350	2,48	2,53	2,53
5	7,1128	2,35	2,43	2,44
6	8,1760	2,31	2,39	2,39
7	9,7970	2,28	2,32	2,33
8	11,650	2,21	2,27	2,27
9	14,000	2,17	2,21	2,21
10	16,100	2,12	2,17	2,17

Nhận xét: Từ kết quả **bảng 1** ta thấy giá trị $pH_{H_3PO_4(LT)}$ của các dung dịch H_3PO_4 trong trường hợp không chế lực ion $I = 1$ (ghi trong cột 4) hoàn toàn trùng hợp với các giá trị $pH_{H_3PO_4(LT)}$ khi tính lặp lực ion (ghi trong cột 5) và chỉ chênh khoảng 0,03 – 0,08 đơn vị pH so với các giá trị $pH_{H_3PO_4(TN)}$ tương ứng (ghi trong cột 3).

Điều đó chứng tỏ rằng việc sử dụng muối

trơ KCl 1M để không chế lực ion $I = 1$ trong hệ nghiên cứu là hoàn toàn hợp lý và độ nhạy của máy đo pH là tốt, do đó có thể sử dụng kết quả thực nghiệm đo pH của các dung dịch axit photphoric để tính HSCB.

Để có được giá trị pH của nhiều hệ khác nhau, chúng tôi tiến hành chuẩn độ điện thế 10 dung dịch của **hệ A** bằng NaOH $4,4174 \cdot 10^{-2}$ M. Kết quả thu được, được ghi trong **bảng 2**.

Bảng 2: Kết quả chuẩn độ điện thế 10 dung dịch H_3PO_4 (**hệ A**) bằng dung dịch NaOH (thể tích dung dịch NaOH tính theo mL)

STT	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Dung dịch 3		Dung dịch 4		Dung dịch 5	
	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH
1	0,00	2,86	0,00	2,73	0,00	2,53	0,00	2,46	0,00	2,35
2	0,50	3,05	0,50	2,79	1,00	2,67	2,00	2,89	2,00	2,64
3	0,60	3,20	1,00	3,10	2,00	3,14	2,50	3,21	3,00	3,01
4	0,80	3,38	1,10	3,39	2,40	3,61	2,80	3,52	3,50	3,31
5	0,90	3,54	1,40	3,79	2,50	3,87	2,90	3,72	3,60	3,43
6	1,00	3,84	1,60	4,45	2,60	4,46	3,00	4,09	3,70	3,58
7	1,10	4,84	1,70	5,15	2,70	5,01	3,10	4,71	3,80	3,81

STT	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Dung dịch 3		Dung dịch 4		Dung dịch 5	
	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH
8	1,20	5,48	1,80	5,50	3,00	5,64	3,20	5,11	3,90	4,15
9	1,30	5,73	1,90	5,73	3,50	6,10	3,35	5,41	4,00	4,68
10	1,40	5,95	2,00	5,86	4,50	6,75	3,50	5,62	4,10	5,07
11	1,60	6,28	2,20	6,13	5,30	7,83	4,00	6,03	4,50	5,61
12	1,90	6,73	2,50	6,43	5,40	8,36	5,00	6,55	5,00	5,98
13	2,00	6,89	3,00	6,98	5,50	8,88	6,00	7,20	6,00	6,45
14	2,10	7,12	3,20	7,38	5,60	9,38	6,30	7,62	7,00	6,93
15	2,20	7,45	3,30	7,74	5,70	9,61	6,40	7,87	8,00	8,06
16	2,30	8,13	3,40	8,41	5,80	9,80	6,50	8,21	8,10	8,74
17	2,40	9,27	3,50	9,22	6,00	10,05	6,60	8,73	8,20	9,13
18	2,50	9,63	3,60	9,61	6,50	10,42	6,70	9,07	8,30	9,42
19	2,60	9,92	3,70	9,87	7,00	10,64	6,80	9,28	8,50	9,81
20	2,70	10,11	4,10	10,38	7,50	10,80	7,00	9,59	8,70	10,05
21	2,80	10,23	4,30	10,51			7,50	10,10	9,00	10,28
22	3,00	10,42	4,50	10,61			8,00	10,38	9,50	10,53
23	3,20	10,58	4,70	10,71			9,00	10,72	10,00	10,70

STT	Dung dịch 6		Dung dịch 7		Dung dịch 8		Dung dịch 9		Dung dịch 10	
	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH
1	0,00	2,31	0,00	2,28	0,00	2,21	0,00	2,17	0,00	2,12
2	1,00	2,53	2,00	2,50	3,00	2,45	4,00	2,45	4,00	2,36
3	2,50	2,76	4,00	3,29	4,00	2,62	6,00	2,81	7,00	2,82
4	4,00	3,25	4,10	3,48	5,00	2,86	7,00	3,21	7,50	3,09
5	4,40	3,65	4,30	3,81	6,00	3,39	7,50	3,53	8,00	3,15
6	4,50	3,89	4,40	4,20	6,30	3,72	7,60	3,69	8,50	3,44
7	4,60	4,33	4,50	4,69	6,40	3,93	7,70	3,88	8,70	3,67
8	4,70	4,81	5,00	5,56	6,50	4,23	7,80	4,17	8,80	3,84
9	5,00	5,38	7,00	6,52	6,60	4,66	7,90	4,48	8,90	4,06
10	6,00	6,05	8,00	6,92	6,70	4,92	8,00	4,78	9,00	4,35

STT	Dung dịch 6		Dung dịch 7		Dung dịch 8		Dung dịch 9		Dung dịch 10	
	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH
11	6,50	6,26	9,00	7,72	6,80	5,09	8,20	5,11	9,10	4,62
12	8,00	6,84	9,40	9,16	7,00	5,33	8,50	5,39	9,25	4,93
13	9,00	7,47	9,50	9,28	9,00	6,21	10,00	6,01	9,50	5,20
14	9,30	7,99	9,60	9,49	10,00	6,47	13,00	6,66	10,00	5,53
15	9,45	8,52	9,70	9,64	12,00	7,04	15,00	7,14	13,05	6,34
16	9,50	8,72	9,80	9,76	13,00	7,57	16,00	7,58	15,00	6,71
17	9,60	9,08	10,00	9,97	13,50	8,33	16,50	8,05	17,00	7,19
18	9,70	9,35	11,00	10,54	13,70	8,89	16,60	8,28	18,00	7,65
19	9,80	9,55	12,00	10,82	13,80	9,10	16,70	8,48	18,30	7,95
20	10,00	9,81			13,90	9,25	17,00	8,98	18,55	8,38
21	11,00	10,47			14,00	9,38	17,50	9,49	18,60	8,54
22	11,50	10,64			14,10	9,51	18,00	9,79	18,70	8,75
23	12,00	10,76			14,20	9,63	18,50	10,03	19,00	9,23
24					15,00	10,16	19,00	10,22	19,50	9,73
25					15,50	10,37	19,50	10,37	20,00	10,04
26					16,00	10,51	20,00	10,49	21,00	10,40
27					17,00	10,73	21,00	10,68	22,00	10,62
28					17,50	10,81				

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Do axit photphoric có các hằng số phân li kế tiếp chênh lệch nhau rất nhiều cho nên có khả năng chuẩn độ riêng được nấc 1 và nấc 2, nhưng không chuẩn độ được nấc 3 (do K_{a3} rất nhỏ). Từ kết quả chuẩn độ điện thế các dung dịch của *hệ A*, chúng tôi sử dụng phương pháp giải tích như đã trình bày trong [1] để xác định pH tương đương tại nấc 1 (pH_{TD1}), tương ứng với thể tích của dung dịch NaOH dùng để trung hòa H_3PO_4 đến điểm tương đương 1 (V_{TD1}) và pH tương đương tại nấc 2 (pH_{TD2}), tương ứng với thể tích của dung dịch NaOH dùng để trung hòa H_3PO_4 đến điểm tương đương

2 (V_{TD2}). Trong *bảng 2* các giá trị V_{TD1} và pH_{TD1} được ngoại suy từ các giá trị thực nghiệm được đánh dấu xanh; còn các giá trị V_{TD2} và pH_{TD2} được ngoại suy từ các giá trị thực nghiệm được đánh dấu tím nhạt.

Theo nhận xét rút ra từ [2] cho thấy: từ giá trị thực nghiệm đo pH của dung dịch hỗn hợp gồm 2 đơn axit có *HSCB chênh lệch nhau nhiều* như CH_3COOH và NH_4^+ thì thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu cũng như phương pháp đơn hình chỉ cho phép xác định được chính xác HSCB của axit mạnh hơn (CH_3COOH), do sự có mặt của axit yếu hơn (NH_4^+)

không ảnh hưởng đến pH của dung dịch hỗn hợp. Như vậy hoàn toàn tương tự: vì các giá trị HSCB từng nấc của axit photphoric cũng chênh lệch nhau rất nhiều, nên khó có khả năng xác định được đồng thời cả 3 HSCB của H_3PO_4 . Chính vì vậy, trước hết chúng tôi chọn 3 hệ trong đó có cân bằng quyết định pH của hệ liên quan trực tiếp đến hằng số K_{a1} : **hệ A** (dung dịch H_3PO_4), **hệ B** (hệ đệm gồm H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$) và **hệ C** (dung dịch muối axit $H_2PO_4^-$). Do đó, từ các giá trị V_{TD1} xác định được của 10 dung dịch **hệ A**, 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 $V_{NaOH} < V_{TD1}$, khi đó hệ thu được là hệ đệm gồm H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$ (**hệ B**), trong

đó $C_{H_3PO_4}$ và $C_{H_2PO_4^-}$ được tính tương tự [2]. Và cũng tương tự [4], từ giá trị V_{TD1} , chúng tôi tính được $C_{H_2PO_4^-}$ của các dung

dịch muối axit $H_2PO_4^-$ (**hệ C**) thu được tại nấc 1.

Cũng để kiểm tra độ chính xác của kết quả đo pH *trong quá trình chuẩn độ* điện thế, một lần nữa chúng tôi lại tính giá trị pH theo lý thuyết của **hệ B** và **hệ C** khi không chế lực ion $I = 1$.

Kết quả xác định $C_{H_3PO_4}$, $C_{H_2PO_4^-}$ của **hệ B**; $C_{H_2PO_4^-}$ của **hệ C** và kết quả so sánh giá trị thực nghiệm đo pH của **hệ B** ($pH_{B(TN)}$) và **hệ C** ($pH_{C(TN)}$) với giá trị pH tính toán lý thuyết của 2 hệ tương ứng ($pH_{B(LT)}$ và $pH_{C(LT)}$) được trình bày trong **bảng 3**, trong đó $pH_{C(TN)}$ chính là pH_{TD1} .

Bảng 3: So sánh giá trị thực nghiệm đo pH ($pH_{B(TN)}$, $pH_{C(TN)}$) với giá trị pH tính toán lý thuyết ($pH_{B(LT)}$, $pH_{C(LT)}$) của các hệ B và hệ C.

Dung dịch	Hệ đệm H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$ (hệ B)					Hệ muối axit $H_2PO_4^-$ (hệ C)			
	V_{NaOH} (mL)	$C_{H_3PO_4} \cdot 10^3 M$	$C_{H_2PO_4^-} \cdot 10^3 M$	$pH_{B(TN)}$	$pH_{B(LT)}$	V_{TD1} (mL)	$C_{H_2PO_4^-} \cdot 10^3 M$	$pH_{C(TN)}$	$pH_{C(LT)}$
1	0,60	0,8187	1,0350	3,20	3,29	1,07	1,8208	4,50	4,85
2	1,00	1,0550	1,6990	3,10	3,20	1,61	2,5739	4,51	4,79
3	2,00	0,9993	3,2720	3,14	3,26	2,59	4,1799	4,41	4,70
4	2,50	0,9251	4,0160	3,21	3,31	3,05	4,8435	4,42	4,68
5	3,00	1,6180	4,7330	3,01	3,09	3,95	6,0658	4,46	4,64
6	4,00	0,9553	6,0930	3,25	3,34	4,62	6,9521	4,43	4,62
7	4,10	0,6152	7,5150	3,48	3,55	4,45	8,0146	4,43	4,60
8	6,00	0,8453	8,5498	3,39	3,44	6,54	9,2333	4,42	4,58
9	7,00	1,2740	9,6630	3,21	3,28	7,87	10,649	4,38	4,56
10	7,50	2,1906	10,020	3,09	3,06	9,04	11,824	4,44	4,55

Từ **bảng 3** ta thấy sự sai lệch giữa giá trị pH thực nghiệm (ghi ở cột 5) và pH lý thuyết (cột 6) của **hệ B** là không đáng kể, chỉ chênh lệch từ 0,03 đến 0,12 đ.v.pH; trong khi đó sự khác nhau giữa 2 giá trị pH tương ứng (ghi ở cột 9 và 10) của **hệ C** là khá lớn: từ 0,16 đến 0,35 đ.v.pH. Nhưng điều đáng lưu ý là khác với sự *biến đổi hợp qui luật của các giá trị thực nghiệm đo pH của hệ A (bảng 1)*, ở đây các giá trị pH thực nghiệm của **hệ C không biến thiên theo qui luật**, mà *lúc tăng, lúc giảm theo chiều tăng của nồng độ dung dịch muối axit*, do đó chắc chắn sẽ ảnh hưởng và làm

sai lệch đến kết quả xác định HSCB của dung dịch axit H_3PO_4 . Chính vì vậy chúng tôi không sử dụng tập giá trị pH của các dung dịch HPO_4^{2-} thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế dung dịch H_3PO_4 đến điểm tương đương 2 (ứng với pH_{TD2})

Từ các giá trị thực nghiệm đo pH của 3 **hệ A, B, C**, chúng tôi sử dụng thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu để tính các giá trị HSCB của H_3PO_4 . Kết quả thu được được tóm tắt trong **bảng 4** như sau:

Bảng 4: Kết quả xác định chỉ số hằng số phân li từng nấc của axit photphoric từ giá trị thực nghiệm đo pH của các dung dịch đa axit (H_3PO_4), dung dịch đệm (H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$) và dung dịch muối axit ($H_2PO_4^-$) theo phương pháp bình phương tối thiểu

Hệ A (H ₃ PO ₄)				Hệ B (H ₃ PO ₄ và H ₂ PO ₄ ⁻)				Hệ C (H ₂ PO ₄ ⁻)			
pH _{A(TN)}	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pH _{B(TN)}	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pH _{C(TN)}	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
2,86	2,19	3,29	Không xác định được	3,20	2,08	5,54	Không xác định phù hợp	4,50	Không xác định được	Không xác định được	Không xác định được
2,73				3,10				4,51			
2,53				3,14				4,41			
2,48				3,21				4,42			
2,35				3,01				4,46			
2,31				3,25				4,43			
2,28				3,48				4,43			
2,21				3,39				4,42			
2,17				3,21				4,38			
2,12				3,09				4,44			
pK _{ai} [5]	pK _{a1} =2,15			pK _{a2} =7,21				pK _{a3} =12,32			
ΔpK _{ai}	0,04	3,92	-	ΔpK _{ai}	0,07	1,67	-	ΔpK _{ai}			

Nhận xét:

Từ kết quả **bảng 4** cho thấy: nếu sử dụng các giá trị pH thực nghiệm của dung dịch

axit photphoric (**hệ A**) thì thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu chỉ cho phép xác định chính xác (lệch 0,04

đ.v.pK_a so với tài liệu [5]) giá trị hằng số phân li nấc 1 của axit này. Điều này có thể giải thích là: đối với H₃PO₄ do tỉ số giữa các hằng số phân li kế tiếp chênh lệch nhau rất nhiều (khoảng 10⁵ lần), nên hầu như chỉ có cân bằng phân li nấc 1 của H₃PO₄ (tương ứng với HSCB K_{a1}) quyết định pH của **hệ A**, do đó giá trị K_{a2} mặc dù cũng xác định được, nhưng không thỏa mãn; còn giá trị K_{a3} thì hoàn toàn không tính được. Tương tự như vậy: từ các giá trị thực nghiệm đo pH của dung dịch đệm gồm H₃PO₄ và H₂PO₄⁻ (**hệ B**) thì phương pháp bình phương tối thiểu cũng chỉ cho phép xác định chính xác giá trị K_{a1} (lệch có 0,07 đ.v.pK_a so với tài liệu [5]), bởi lẽ pH của **hệ đệm B** chủ yếu cũng chỉ do K_{a1} quyết định. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết luận rút ra từ [2], [1]: *từ giá trị pH đo được của một dung dịch, phương pháp nghiên cứu thường chỉ xác định chính xác được giá trị hằng số cân bằng của quá trình nào ảnh hưởng trực tiếp đến pH của hệ.*

Cũng theo **bảng 4** ta thấy: từ các giá trị pH của dung dịch muối axit H₂PO₄⁻ (**hệ C**), chúng tôi không xác định được cả 3 giá trị HSCB của axit photphoric. Điều này “có vẻ” không phù hợp với qui luật chung và hoàn toàn trái ngược với kết quả thu được từ [1] và [4]: đối với axit oxalic và axit tetric, thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu cho kết quả *xác định đồng thời và chính xác nhất cả 2 giá trị HSCB K_{a1} và K_{a2} từ giá trị pH của dung dịch muối axit*, bởi vì đối với dung dịch muối axit thì cả 2 quá trình cho, nhận proton của chất điện li lưỡng tính này (liên quan trực tiếp đến cả **K_{a1}**, **K_{a2}**) đều quyết

định đến pH của dung dịch. Để giải thích hiện tượng “không bình thường” này, theo chúng tôi có thể do độ chính xác của kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế các dung dịch của **hệ A** để ngoại suy giá trị pH của **hệ C** bị ảnh hưởng bởi độ nhạy của máy đo pH trong quá trình chuẩn độ, cho nên mới có sự biến thiên không theo qui luật của các giá trị pH_{C(TN)} và mới có sự sai lệch khá lớn giữa giá trị pH thực nghiệm và pH lý thuyết (**bảng 3**). Điều này cũng đã được khẳng định: độ chính xác của kết quả xác định pK_a phụ thuộc nhiều nhất vào độ chính xác của giá trị pH đo được, mà kết quả đo pH lại phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện thực nghiệm như nhiệt độ, độ nhạy và độ chính xác của máy đo pH...[4]

Để có thể rút ra kết luận chính xác, chúng tôi sẽ tiến hành đánh giá các giá trị HSCB của axit photphoric từ kết quả đo trực tiếp các giá trị pH của các dung dịch muối axit riêng rẽ: muối H₂PO₄⁻ và muối HPO₄²⁻ trong thông báo tiếp theo.

Như vậy thêm một lần nữa có thể khẳng định rằng: trong các hệ axit - bazơ, cân bằng nào quyết định giá trị pH của hệ thì phương pháp tính lặp cho phép xác định chính xác hằng số phân li axit tương ứng với cân bằng đó. Nghĩa là, muốn xác định được HSCB của quá trình phân li nào thì cần phải lựa chọn được hệ nghiên cứu thích hợp, trong đó quá trình phân li này phải quyết định chủ yếu đến giá trị pH của hệ.

5. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được thuật toán và chương trình tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu cho hệ triaxit, có kể đến

ảnh hưởng của lực ion từ dữ liệu thực nghiệm đo pH.

Sử dụng thuật toán và chương tính chúng tôi đã đánh giá được HSCB K_{a1} của H_3PO_4 từ thực nghiệm đo pH của dung dịch H_3PO_4 và pH của dung dịch đệm $H_3PO_4 + H_2PO_4^-$. Kết quả thu được phù hợp tốt với kết quả đã được công bố trong tài liệu tham khảo [5] và góp phần khẳng định tính đúng đắn của thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu xác định hằng số phân li axit vừa đơn giản vừa hiệu quả.

Đã phân tích để bước đầu tìm được qui luật chọn hệ nghiên cứu thích hợp cho việc xác định HSCB axit-bazơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] 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.
- [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, Nguyễn Thị Thanh Mai, Vũ Thị Tình. (2014) *Xác định hằng số cân bằng của axit tetric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu*. Tạp chí Khoa học, Khoa học Tự nhiên T.59, Số 4, tr. 61-68.

- [5] 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.