

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

Đến tòa soạn 06 – 7 - 2015

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

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
III. DETERMINATION OF THE THIRD DISSOCIATION CONSTANT
OF PHOSPHORIC ACID**

The third dissociation constant of phosphoric acid was determined from experimental pH values which were obtained from potentiometric titrations of trisodium phosphate solutions. These results, according to an iterative approximation method using the least squares algorithm (with addition of ionic strength effect), are in good agreement with the values in reference literature.

This method is described as a simple, effectual and accurate way for determining the acid – base's equilibrium constants.

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

Từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ đo pH của dung dịch axit photphoric H_3PO_4 và dung dịch muối axit dihidophotphat H_2PO_4^- , thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu chỉ cho phép đánh giá được hằng số cân bằng (HSCB) nấc thứ nhất (K_{a1}) và nấc thứ hai (K_{a2}) của axit này. Vậy làm thế nào để có thể xác

định được giá trị HSCB K_{a3} của axit H_3PO_4 ? Cần lựa chọn các hệ nghiên cứu nào để có thể đánh giá được giá trị HSCB K_{a3} này? Đây chính là nhiệm vụ đặt ra cho nhóm nghiên cứu và cũng là nội dung của thông báo này.

Từ kết quả phân tích để bước đầu tìm được qui luật chọn hệ nghiên cứu thích hợp cho việc xác định HSCB axit-bazơ, cũng như từ nhận xét rút ra từ [1]: **đối với đơn axit rất**

yếu thì có thể xác định HSCB của đơn axit đó từ các giá trị pH của dung dịch đơn bazơ liên hợp hoặc từ pH của dung dịch đệm liên quan, chúng tôi thấy rằng vì HSCB K_{a3} của axit H_3PO_4 rất nhỏ, do đó để xác định được đại lượng này, cần tiến hành thực nghiệm đo pH và chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch Na_3PO_4 .

2. THỰC NGHIỆM

Cân chính xác 11,4370 gam muối $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (xuất xứ Nga, độ tinh khiết 99,5%), pha vào bình định mức 500 mL bằng nước cất 2 lần, được dung dịch gốc Na_3PO_4 có nồng độ $C_{0,PO_4^{3-}} = 0,0602$ (mol/L)

- Lấy chính xác từng thể tích xác định ($V_{0,PO_4^{3-}}$) dung dịch gốc Na_3PO_4 vừa pha

cho vào 10 bình định mức 100 mL; thêm tiếp vào mỗi bình chính xác 50 mL dung dịch KCl 2 M và định mức bằng nước cất 2 lần đến vạch để được 10 dung dịch Na_3PO_4 có nồng độ khác nhau (**hệ A**).

- Tiến hành chuẩn độ điện thế đo pH của 10 dung dịch **hệ A** ($V_{PO_4^{3-}} = 25,00$ mL) bằng

dung dịch HCl 0,03612 M (được chuẩn hóa bằng borax) nhằm mục đích: 1/ để xác định chính xác nồng độ đầu của các dung dịch **hệ A**; 2/ để ngoại suy đến điểm tương đương, xác định pH_{TD} (pH của hệ HPO_4^{2-}) và 3/ để lựa chọn các dung dịch đệm gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-} có các giá trị pH đã đo được. Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH 10 dung dịch **hệ A** được trình bày trong **bảng 1**:

Bảng 1: Kết quả chuẩn độ điện thế các dung dịch hệ A bằng dung dịch HCl 0,03612 M.

STT	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Dung dịch 3		Dung dịch 4		Dung dịch 5	
	$V_{HCl}(mL)$	pH	$V_{HCl}(mL)$	pH	$V_{HCl}(mL)$	pH	$V_{HCl}(mL)$	pH	$V_{HCl}(mL)$	pH
1	0,00	10,76	0,00	11,09	0,00	11,16	0,00	11,28	0,00	11,32
2	0,20	10,52	0,20	11,01	0,20	11,09	0,20	11,22	0,30	11,24
3	0,30	10,39	0,40	10,91	0,40	11,02	0,40	11,17	0,60	11,17
4	0,40	10,23	0,50	10,84	0,50	10,97	0,50	11,14	0,80	11,1
5	0,50	10,06	0,60	10,75	0,60	10,91	0,60	11,09	0,90	11,06
6	0,60	9,83	0,80	10,59	0,80	10,8	0,70	11,06	1,20	10,96
7	0,80	9,35	0,90	10,49	1,00	10,61	0,90	10,98	1,40	10,88
8	0,90	9,03	1,10	10,22	1,10	10,59	1,10	10,89	1,50	10,84
9	1,00	8,52	1,20	10,01	1,20	10,50	1,20	10,84	1,60	10,79
10	1,10	7,77	1,30	9,80	1,40	10,30	1,30	10,78	1,70	10,73
11	1,20	7,34	1,40	9,49	1,50	10,16	1,40	10,72	2,00	10,56
12	1,30	7,06	1,50	8,99	1,60	9,97	1,60	10,59	2,20	10,40

STT	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Dung dịch 3		Dung dịch 4		Dung dịch 5	
	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH
13	1,40	6,88	1,60	8,05	1,70	9,74	1,80	10,43	2,30	10,30
14	1,60	6,54	1,70	7,56	1,90	9,30	1,90	10,32	2,40	10,20
15	1,80	6,31	1,80	7,32	2,00	8,96	2,00	10,2	2,50	10,09
16	2,00	6,02	1,90	7,12	2,10	8,26	2,10	10,06	2,80	9,58
17	2,10	5,80	2,20	6,74	2,20	7,78	2,20	9,91	3,00	9,11
18	2,20	5,57	2,60	6,37	2,30	7,55	2,40	9,49	3,10	8,69
19			3,00	5,97	2,50	7,21	2,50	9,20	3,20	8,19
20			3,10	5,85	3,00	6,73	2,60	8,71	3,30	7,83
21					3,40	6,43	2,70	8,19	3,40	7,60
22					3,80	6,14	2,80	7,75	3,50	7,46
23							2,90	7,52	4,00	7,00
24							3,40	6,97	4,20	6,86
25							4,15	6,49	4,90	6,50

STT	Dung dịch 6		Dung dịch 7		Dung dịch 8		Dung dịch 9		Dung dịch 10	
	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH
1	0,00	11,36	0,00	11,40	0,00	11,43	0,00	11,44	0,00	11,49
2	0,30	11,29	0,50	11,23	0,50	11,33	0,50	11,36	0,50	11,41
3	0,60	11,23	0,80	11,15	0,80	11,28	1,00	11,27	1,00	11,34
4	0,80	11,18	1,00	11,10	1,00	11,23	1,20	11,23	1,30	11,29
5	0,90	11,15	1,10	11,07	1,10	11,21	1,30	11,19	1,50	11,26
6	1,90	10,85	1,20	11,04	1,20	11,19	1,40	11,15	1,60	11,23
7	3,00	10,08	1,50	10,95	1,30	11,17	2,00	10,99	1,70	11,21
8	3,30	9,67	2,00	10,79	1,80	11,05	2,30	10,90	2,00	11,16
9	3,50	9,24	2,10	10,74	2,00	11,00	2,50	10,84	2,50	11,06
10	3,60	8,92	2,20	10,68	2,20	10,94	2,60	10,81	3,00	10,95
11	3,70	8,49	2,30	10,64	2,30	10,90	2,70	10,77	3,10	10,92
12	3,80	8,07	2,80	10,35	2,40	10,87	2,80	10,73	3,20	10,89

STT	Dung dịch 6		Dung dịch 7		Dung dịch 8		Dung dịch 9		Dung dịch 10	
	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH	V _{HCl} (mL)	pH
13	3,95	7,68	3,00	10,20	2,50	10,83	3,30	10,51	3,30	10,86
14	4,00	7,60	3,20	10,02	3,00	10,64	3,80	10,2	3,40	10,82
15	4,16	7,03	3,30	9,92	3,30	10,47	3,90	10,13	4,00	10,63
16	5,50	6,59	3,40	9,82	3,50	10,34	4,00	10,03	4,50	10,39
17			3,80	9,32	3,70	10,17	4,10	9,93	4,70	10,26
18			4,00	8,96	3,80	10,08	4,50	9,49	4,80	10,19
19			4,20	8,29	4,00	9,87	4,80	8,81	4,90	10,10
20			4,30	8,01	4,20	9,61	4,90	8,43	5,00	10,03
21			4,40	7,80	4,50	8,98	5,00	8,15	5,50	9,49
22			4,50	7,66	4,70	8,24	5,10	7,91	6,00	8,33
23			5,20	7,08	4,80	7,95	5,20	7,74	6,10	8,01
24			6,30	6,61	5,00	7,65	5,30	6,98	6,20	7,84
25					5,80	7,05	7,50	6,57	6,30	7,71
26					6,00	6,58	7,60	6,53	7,00	7,22
27									7,50	7,00
28									8,50	6,69
29									9,00	6,55
30									9,20	6,50

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ kết quả chuẩn độ điện thế **hệ A (bảng I)**, tại thời điểm V_{HCl} = 0,00 mL chúng tôi thu được giá trị pH thực nghiệm (được bôi **vàng**, ghi ở dòng đầu tiên) của dung dịch muối PO₄³⁻ (pH_{PO₄³⁻(TN)}). Tương tự, để kiểm tra độ chính xác của kết quả thực nghiệm đo pH của dung dịch PO₄³⁻, chúng tôi tiến hành tính giá trị pH theo lý thuyết

(pH_{PO₄³⁻(LT)}) của 10 dung dịch **hệ A**, với sự chấp nhận các giá trị pK_{ai} của H₃PO₄ lấy theo tài liệu [2] trong trường hợp không chế lực ion I = 1.

Cũng từ kết quả chuẩn độ điện thế các dung dịch photphat của **hệ A** bằng axit clohidric, chúng tôi sử dụng phương pháp giải tích để ngoại suy đến điểm tương đương, thu được **hệ B** gồm 10 dung dịch monohidrophotphat (HPO₄²⁻) thông qua việc xác định thể tích

tương đương (V_{TD}) và pH tương đương (pH_{TD}) – chính là pH của dung dịch monohidrophotphat ($pH_{HPO_4^{2-}}$), được

ngoại suy từ các giá trị thực nghiệm được đánh dấu **tím nhạt** trong **bảng 1**.

Bảng 2: Kết quả tính nồng độ và kết quả xác định pH của các dung dịch hệ A (PO_4^{3-}) và của dung dịch hệ B (HPO_4^{2-})

Dung dịch	V_{TD} (mL)	Hệ A (PO_4^{3-})			Hệ B (HPO_4^{2-})	
		$C_{PO_4^{3-}} \cdot 10^{-3}$ (M)	$pH_{PO_4^{3-}(TN)}$	$pH_{PO_4^{3-}(LT)}$	$C_{HPO_4^{2-}} \cdot 10^{-3}$ (M)	$pH_{HPO_4^{2-}} (pH_{TD})$
1	1,04	1,5026	10,76	10,93	1,5002	8,20
2	1,55	2,2394	11,09	11,08	2,1087	8,53
3	2,06	2,9763	11,16	11,17	2,7497	8,53
4	2,63	3,7998	11,28	11,26	3,4381	8,57
5	3,14	4,5367	11,32	11,32	4,0304	8,51
6	3,69	5,3313	11,36	11,37	4,6456	8,53
7	4,13	5,9670	11,40	11,40	5,1210	8,51
8	4,61	6,6605	11,43	11,44	5,6235	8,58
9	4,84	6,9928	11,44	11,45	5,8586	8,65
10	6,02	8,6977	11,49	11,51	7,0097	8,28

Từ **bảng 2** cho thấy: kết quả thực nghiệm đo pH của các dung dịch **hệ A** ($pH_{PO_4^{3-}(TN)}$) – được ghi ở cột thứ 4 - gần như phù hợp hoàn toàn với kết quả tính theo lý thuyết ($pH_{PO_4^{3-}(LT)}$) – được ghi ở cột thứ 5 của bảng. Điều đó chứng tỏ các giá trị pH của **hệ A** đo được từ thực nghiệm là hoàn toàn tin cậy và sẽ được sử dụng để đánh giá HSCB của axit photphoric. Cũng từ các giá trị V_{TD} xác định được trong quá trình chuẩn độ điện thế các dung dịch muối photphat của **hệ A** (được ghi trong cột

Kết quả tính nồng độ cũng như kết quả xác định pH của các **hệ A** và **hệ B**, được tóm tắt trong **bảng 2**.

2 của **bảng 2**), chúng tôi lựa chọn các thời điểm của từng phép chuẩn độ, mà tại đó $V_{HCl} \approx \frac{V_{TD}}{2}$, tương ứng với giá trị pH thực nghiệm đã được xác định – được đánh dấu xanh trong **bảng 1**). Khi đó hệ thu được là hệ đệm gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-} (**hệ C**), trong đó $C_{PO_4^{3-}}$ và $C_{HPO_4^{2-}}$ được tính tương tự [1]. Kết quả xác định $C_{PO_4^{3-}}$ và $C_{HPO_4^{2-}}$ và pH của hệ đệm **C** được tóm tắt trong **bảng 3**:

Bảng 3: Kết quả tính nồng độ của các dung dịch HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} và kết quả xác định pH của hệ C

Dung dịch	V_{HCl} (mL)	$C_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot 10^3 (\text{M})$	$C_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 10^3 (\text{M})$	$\text{pH}_{\text{hệ đệm}}$
1	0,50	0,7082	0,7689	10,06
2	0,80	1,1200	1,0492	10,59
3	1,00	1,3892	1,4754	10,61
4	1,30	1,7854	1,8228	10,78
5	1,50	2,0445	2,2304	10,84
6	1,90	2,5512	2,4058	10,85
7	2,10	2,7989	2,7133	10,74
8	2,30	3,0430	3,0551	10,90
9	2,50	3,2836	3,0779	10,84
10	3,00	3,8700	3,8911	10,95

Từ các giá trị thực nghiệm đo pH của 3 hệ A, B và 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 hệ A (PO_4^{3-}), hệ B (HPO_4^{2-}) và hệ C (hệ đệm gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-}) theo phương pháp bình phương tối thiểu

Hệ A (PO_4^{3-})				Hệ B (HPO_4^{2-})				Hệ C (gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-})			
$\text{pH}_{\text{PO}_4^{3-}}$	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	$\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}}$ (pH_{TB})	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	$\text{pH}_{\text{hệ đệm}}$	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
10,76	Không xác định được	11,03 Không phù hợp	12,20	8,20	Không xác định được	Không xác định được	Không xác định được	10,06	Không xác định được	Không xác định được	12,15
11,09				8,53				10,59			
11,16				8,53				10,61			
11,28				8,57				10,78			
11,32				8,51				10,84			
11,36				8,53				10,85			
11,40				8,51				10,74			
11,43				8,58				10,90			
11,44				8,65				10,84			
11,49				8,28				10,95			
$\text{pK}_{\text{ai}} [3]$	$\text{pK}_{\text{a1}} = 2,15$			$\text{pK}_{\text{a2}} = 7,21$			$\text{pK}_{\text{a3}} = 12,32$				
$\Delta \text{pK}_{\text{ai}}$	-	3,82	0,12	$\Delta \text{pK}_{\text{ai}}$	-	-	-	$\Delta \text{pK}_{\text{ai}}$	-	-	0,17

Từ kết quả **bảng 4** chúng ta nhận thấy rằng: nếu sử dụng các giá trị pH thực nghiệm đo trực tiếp của **hệ A** (dung dịch PO_4^{3-}) và **hệ C** (hệ đệm gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-}) thì thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu chỉ cho phép xác định chính xác được giá trị hằng số phân li axit nấc 3 của H_3PO_4 (chỉ lệch 0,12 đến 0,17 đ.v.pK_a so với tài liệu [2]), mà không xác định được các giá trị K_{a1} và K_{a2}. Kết quả thu được hoàn toàn logic và hợp lý, bởi lẽ trong dung dịch đa bazơ PO_4^{3-} cũng như trong dung dịch đệm gồm PO_4^{3-} và HPO_4^{2-} thì cân bằng quyết định pH của hệ chính là cân bằng nhận proton của PO_4^{3-} phản ánh qua HSCB K_{b1}:



nghĩa là pH của 2 dung dịch trên bị ảnh hưởng trực tiếp bởi giá trị K_{b1}, do đó phương pháp nghiên cứu sẽ xác định chính xác được giá trị

$$K_{b1}, \text{ tức giá trị } K_{a3} = \frac{K_w}{K_{b1}}.$$

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết luận rút ra từ [1]: *từ giá trị pH đo được của một dung dịch, phương pháp bình phương tối thiểu 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 từ **bảng 4** chúng ta thấy: từ các giá trị **pH_{TĐ} của hệ B** ($\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}}$) thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế dung dịch PO_4^{3-} , chúng tôi không xác định được cả 3

giá trị HSCB của axit photphoric, bởi lẽ trong trường hợp này $\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}}$ thu được cũng chỉ dao động trong khoảng từ 8,20 đến 8,65 – lệch xa so với giá trị thực, khoảng 9,77

$$(\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx \frac{\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}}{2} = 9,77).$$

Như vậy một điều thật thú vị mà nhóm tác giả nhận thấy rằng: giá trị pH của dung dịch monohidrophotphat ($\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}}$) hoặc đo được trực tiếp, hoặc thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế dung dịch H_3PO_4 đến điểm tương đương 2, hoặc chuẩn độ điện thế một nấc dung dịch H_2PO_4^- bằng NaOH, hoặc chuẩn độ điện thế dung dịch PO_4^{3-} bằng HCl đến điểm tương đương 1 đều không thỏa mãn, do đó chúng tôi không sử dụng được giá trị $\text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}}$ để đánh giá HSCB của axit photphoric.

4. KẾT LUẬN

Đã lựa chọn được hai hệ nghiên cứu thích hợp để xác định hằng số phân li nấc 3 của axit photphoric bằng thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu từ dữ liệu thực nghiệm chuẩn độ đo pH dung dịch natri photphat. Đó là hệ đa bazơ PO_4^{3-} và hệ đệm gồm $\text{PO}_4^{3-} + \text{HPO}_4^{2-}$. Kết quả thu được phù hợp tốt với kết quả đã được công bố trong tài liệu tham khảo [2] và góp phần khẳng định tính đúng đắn của phương pháp nghiên cứu vừa đơn giản, vừa hiệu quả.

(Xem tiếp trang 251)