

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

HOÀNG MINH CẢNH

**SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP BÌNH PHƯƠNG TỐI THIỂU
ĐỂ XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG
CỦA AXIT TACTRIC TỪ DỮ LIỆU pH THỰC NGHIỆM**

Chuyên ngành: HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

Max số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS Đào Thị Diệp

Thái Nguyên, năm 2013

LỜI CẢM ƠN

Luận văn được hoàn thành tại phòng thí nghiệm Hoá phân tích Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội.

Bằng tấm lòng trân trọng, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Đào Thị Phương Diệp - người Thầy đã tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình hoàn thành luận văn.

Em xin trân trọng cảm ơn Ban chủ nhiệm khoa Hoá học và các Thầy Cô giáo trong tổ bộ môn Hoá phân tích Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội đã giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình làm thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn BGH Trường THPT Chuyên Tuyên Quang, các đồng nghiệp, bạn bè và người thân đã ủng hộ và động viên tôi hoàn thành luận văn.

Thái Nguyên, ngày 10 tháng 4 năm 2013

HOÀNG MINH CẢNH

MỤC LỤC

	Trang
Mục lục.....	i
Danh mục các từ viết tắt.....	iii
Danh mục các bảng	iv
MỞ ĐẦU	1
NỘI DUNG	5
Chương 1. TỔNG QUAN	5
1.1. Cân bằng và hoạt độ [9]	5
1.1.2. Các phương trình kinh nghiệm đánh giá hệ số hoạt độ của ion.....	8
1.1.3. Phương pháp thực nghiệm đánh giá hệ số hoạt độ ion - Phương pháp Kamar.	11
1.2. Các phương pháp xác định hằng số cân bằng.....	14
1.2.1. Phương pháp bình phương tối thiểu [11].....	14
1.2.2. Phương pháp đơn hình [4]	17
1.2.4. Tính hằng số cân bằng nồng độ β_c sau đó ngoại suy về lực ion.....	20
1.2.5. Phương pháp Kamar đánh giá hằng số phân li axit [5].....	21
1.2.6. Phương pháp độ dẫn điện [5]	24
1.2.7. Phương pháp đo điện thế [5].....	24
1.2.8. Phương pháp quang học [5]	26
Chương 2. THỰC NGHIỆM	26
2.1. Hoá chất và dụng cụ.....	26
2.2. Tiến hành thí nghiệm	27
2.2.1. Pha chế dung dịch.	27
2.2.2. Chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch axit tactic ($C_4H_4O_6$) bằng dung dịch NaOH.....	27

Chương 3. XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ CÂN BẰNG TỪNG NẮC CỦA AXIT TACTRIC TỪ GIÁ TRỊ pH ĐO ĐƯỢC BẰNG THỰC NGHIỆM.....	32
3. 1. Thuật toán tính lặp hằng số cân bằng phân li axit theo phương pháp BPTT kết hợp với ĐKP.....	32
3.1.1. Hệ đa axit	32
3.1.2. Hệ đa bazơ.....	37
3.1.3. Hệ muối axit.....	39
3.2. Kết quả và thảo luận.....	45
3.2.1. Kết quả tính hằng số phân li của axit tactric từ pH của dung dịch axit tactric.....	45
3.2.2. Kết quả tính hằng số phân li của axit tactric từ pH của dung dịch muối tactrat.....	54
3.2.3. Kết quả tính hằng số phân li của axit tactric từ pH của dung dịch muối axit	55
KẾT LUẬN	58
TÀI LIỆU THAM KHẢO	59
PHỤ LỤC	61

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

BPTT	: Bình phương tối thiểu
ĐKP	: Điều kiện proton
ĐTĐ	: Điểm tương đương
HSCB	: Hằng số cân bằng
I	: Lực ion
[i]	: Nồng độ cân bằng của cấu tử i
h	: Hoạt độ của ion H ⁺
pH	: Giá trị pH của dung dịch
pH ^{LT}	: pH lí thuyết
pH ^{TN}	: pH thực nghiệm
TPGH	: Thành phần giới hạn

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1: Kết quả chuẩn độ thể tích xác định nồng độ chất gốc.....	28
Bảng 2.2: Giá trị pH của hệ axit tauric (H_2A).....	29
Bảng 2.3: Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch axit tauric.....	30
Bảng 2.4: Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch axit tauric.....	31
Bảng 3.1: Kết quả tính đạo hàm bậc nhất và bậc hai của phép chuẩn độ điện thế đo pH của dung dịch axit tauric (mẫu 1)	47
Bảng 3.2: Giá trị pH của hệ muối taurat (A^{2-}).....	49
Bảng 3.3: Giá trị pH của hệ muối hidrotaurat (HA^-)	49
Bảng 3.4: Kết quả tính lặp hằng số phân li axit từng nấc của axit tauric theo phương pháp BPTT từ các giá trị pH đo được bằng thực nghiệm của hệ đa axit	50
Bảng 3.5: So sánh giá trị pK_a tính theo pH^{LT} (giữ nguyên 14 chữ số thập phân) và giá trị pK_a tính theo pH^{LT} (làm tròn 3 đến chữ số thập phân)	53
Bảng 3.6: Kết quả tính lặp hằng số phân li axit từng nấc của axit tauric theo phương pháp BPTT kết hợp với ĐKP từ các giá trị pH đo được bằng thực nghiệm (Hệ đa bazơ)	54

MỞ ĐẦU

Trong hướng nghiên cứu về cân bằng ion nhiều năm gần đây đã tập trung nghiên cứu các phương pháp lí thuyết kết hợp với việc ứng dụng công nghệ thông tin để lập các chương trình tính toán đánh giá các hằng số cân bằng (HSCB) axit-bazơ từ giá trị pH đã biết.

Mở đầu cho hướng nghiên cứu này, các tác giả đã sử dụng giá trị pH tính theo lý thuyết bằng phương pháp tính lặp theo ĐKP, kết hợp với **phương pháp bình phương tối thiểu** [1], [8], [12], **thuật toán đơn hình** [10] và **thuật giải di truyền** [5] bước đầu khai thác khả năng sử dụng các phương pháp này để xác định HSCB của các đơn, đa axit. Các kết quả thu được phù hợp với số liệu tra được từ tài liệu [6]. Cũng theo hướng này tác giả trong [8] cũng tính được các hằng số tạo phức hidroxơ đơn nhân của các ion kim loại từ các giá trị pH tính được theo lý thuyết áp dụng điều kiện proton. Kết quả tính cũng thỏa mãn.

Để khai thác ứng dụng của **phương pháp bình phương tối thiểu**, tác giả trong [11] đã tiến hành đo pH của hỗn hợp axit axetic và axit fomic bằng phương pháp chuẩn độ điện thế. Kết quả xác định HSCB (thông qua việc tính lặp lực ion) của axit axetic là thỏa mãn, còn giá trị HSCB của axit fomic tính được dựa vào pH thực nghiệm có bị lệch nhưng không nhiều so với số liệu lí thuyết.

Cũng theo hướng này, trong [7], các tác giả đã sử dụng **phương pháp bình phương tối thiểu** để đánh giá HSCB của axit axetic và axit benzoic trong hỗn hợp từ dữ liệu pH thực nghiệm. Kết quả thu được là tương đối thỏa mãn. Điểm chung của [7] và [11] là xác định hằng số phân li axit của các đơn axit

từ giá trị pH đo được của dung dịch gồm hỗn hợp hai đơn axit có HSCB tương đương nhau.

Để xác định hằng số phân li axit của các đơn axit có HSCB chênh lệch nhau nhiều như axit axetic và amoni, tác giả trong tài liệu [2] và [3] đã tiến hành thực nghiệm đo pH và chuẩn độ đo pH của dung dịch hỗn hợp gồm axit axetic và amoni; đo pH của dung dịch từng đơn axit riêng rẽ và đối với amoni là axit rất yếu, do đó tác giả đã đo pH của dung dịch đơn bazơ liên hợp là NH_3 . Từ các giá trị pH đo được của các hệ khác nhau tác giả [2] và [3] đã sử dụng đồng thời cả 2 phương pháp: phương pháp bình phương tối thiểu và phương pháp đơn hình để đánh giá HSCB của axit axetic và amoni. Kết quả thu được là hợp lý.

Tiếp tục theo hướng nghiên cứu này, trong [4] đã nghiên cứu ứng dụng phương pháp bình phương tối thiểu để đánh giá HSCB từng nấc của axit oxalic từ giá trị thực nghiệm đo pH và chuẩn độ đo pH của dung dịch axit oxalic. Kết quả nghiên cứu cho thấy: từ tập giá trị pH của các dung dịch axit oxalic (dung dịch đa axit) chỉ cho phép đánh giá khá chính xác HSCB nấc 1 (K_{a1}). Ngược lại, từ tập giá trị pH của các dung dịch muối oxalat (dung dịch đa bazơ) chỉ cho phép đánh giá khá chính xác HSCB nấc 2 (K_{a2}). Còn nếu sử dụng giá trị pH của các dung dịch muối axit thì có khả năng xác định được cả hai giá trị HSCB K_{a1} và K_{a2} .

Vấn đề đặt ra ở đây là đối với các đa axit khác, nhận xét trên còn phù hợp không. Hay nói cách khác: **phương pháp tính lập theo nguyên lý bình phương tối thiểu** có cho phép xác định được đồng thời hằng số phân li từng nấc của đa axit từ kết quả thực nghiệm đo pH của dung dịch đa axit hay không? Đây chính là điều mà chúng tôi đang cần quan tâm. Vì vậy, chúng tôi

chọn đề tài: **“Sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu để đánh giá hằng số cân bằng của axit tauric từ dữ liệu pH thực nghiệm”**.

Trong khuôn khổ của một luận văn tốt nghiệp, chúng tôi đặt ra các nhiệm vụ như sau:

1. Tổng quan các phương pháp xác định HSCB của các axit, bazơ
2. Xây dựng thuật toán và chương trình tính theo phương pháp bình phương tối thiểu để xác định hằng số cân bằng của axit tauric từ giá trị pH đo bằng thực nghiệm, trong đó hệ số hoạt độ của các ion được tính theo phương trình Davies [14], [15].
3. Từ các giá trị pH đo được, sử dụng phương pháp nghiên cứu để xác định HSCB từng nấc của đa axit tauric.
4. Kết luận về khả năng ứng dụng của phương pháp nghiên cứu trong việc khai thác dữ liệu đo pH.

Để đánh giá kết quả nghiên cứu, chúng tôi sử dụng phương pháp đối chứng để so sánh giá trị HSCB của đa axit xác định được từ giá trị thực nghiệm đo pH với các HSCB tra trong tài liệu tham khảo [6]. Sự phù hợp giữa giá trị HSCB tính được từ dữ liệu thực nghiệm đo pH với giá trị HSCB 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.

Để kiểm tra khả năng hội tụ chúng tôi giữ lại ở kết quả tính số chữ số có nghĩa tối đa mà chưa chú ý đến ý nghĩa thực tế của các số liệu.

Chương trình tính được viết bằng ngôn ngữ Pascal [13]. Trong các phép tính chúng tôi chọn độ hội tụ nghiệm là $\varepsilon = 1.10^{-9}$.

