

# CHƯƠNG 4

## HẰNG SỐ ĐẶC TRƯNG ĐIỀU KIỆN CỦA CÁC CÂN BẰNG HÓA HỌC TRONG NƯỚC

# **NỘI DUNG CHÍNH**

## **(3LT+2BT)**

**I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU**

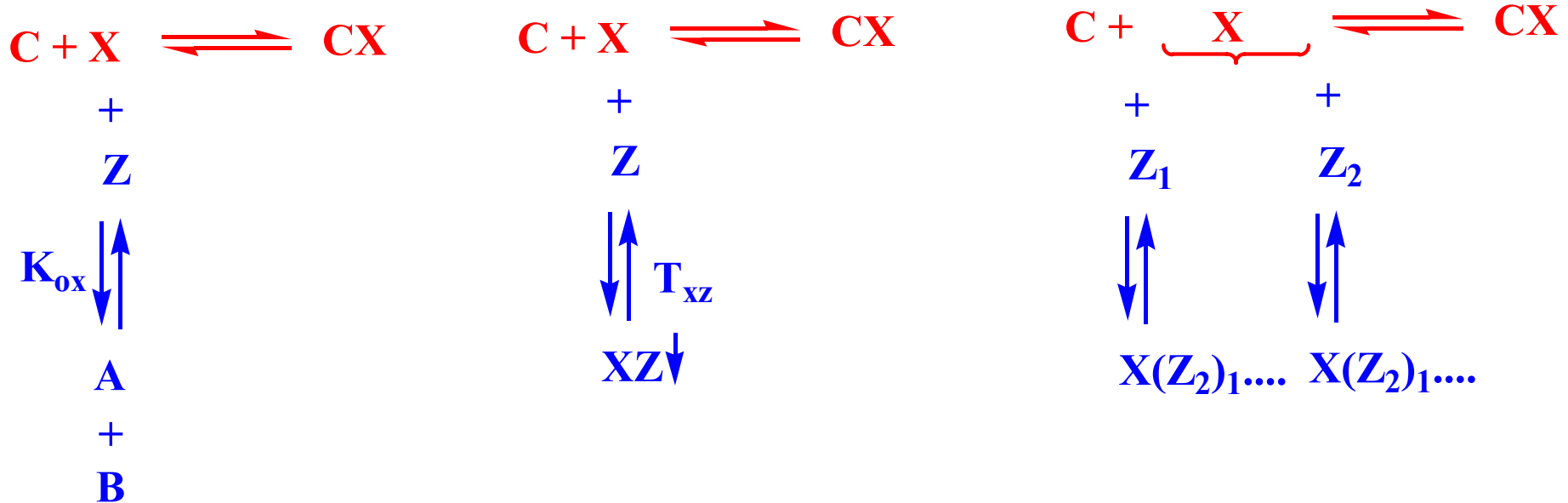
**II. HẰNG SỐ ĐẶC TRƯNG ĐIỀU KIỆN CỦA CÂN BẰNG TRAO ĐỔI ĐIỆN TỬ**

**III. HẰNG SỐ ĐẶC TRƯNG ĐIỀU KIỆN CỦA BÁN CÂN BẰNG TRAO ĐỔI TIỂU PHÂN**

**IV. ỨNG DỤNG**

# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

Xét phản ứng giữa **cấu tử X** và **thuốc thử C** → đây là cân bằng chính.



# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỄU

- Cân bằng phụ xảy ra trên C, X, CX riêng lẻ hay đồng thời → cân bằng nhiều → làm thay đổi nồng độ các cấu tử ở thời điểm cân bằng → thay đổi mức độ của cân bằng chính.
- Cấu tử nhiều được ký hiệu là **Z (H<sup>+</sup>; OH<sup>-</sup>)**:
  - \* Cân bằng nhiều oxy hóa khử:
  - \* Cân bằng nhiều tạo tủa:
  - \* Cân bằng nhiều tạo phức:

# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

## Quy ước :

- Cân bằng chính biểu diễn theo hàng ngang, cân bằng phụ biểu diễn theo hàng dọc.
- Nếu ghép các cân bằng chính, phụ với nhau  $\rightarrow$  hằng số đặc trưng cho toàn hệ là **hằng số đặc trưng điều kiện.**

Vd:  $K \rightarrow K'$ ;  $E^0 \rightarrow E^{0'}$ ;  $T_{st} \rightarrow T'_{st}$ ;  $\beta \rightarrow \beta'$

- $K' = f(K, K_{\text{nhiều}})$

# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

- + Sự dịch chuyển của cân bằng chính vẫn tuân theo nguyên lý **Le Chatelier**: cân bằng dịch chuyển theo chiều chống lại sự thay đổi.



# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

- $[X]_0$  = nồng độ ban đầu của X
- $[X']$  = nồng độ còn lại của X sau khi tham gia cân bằng chính  
(tổng nồng độ X ở tất cả các dạng trừ phần nằm trong hợp chất chính CX).
- $\alpha_{X(C)}$  = hệ số điều kiện của X khi có C

# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

- $[X]$  = nồng độ tự do của X trong dd tại CB (sau khi tham gia cân bằng chính lẫn cân bằng phụ)
- $\alpha_{X(Z)}$  = hệ số điều kiện của X khi có Z



# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

- $\alpha_{X(Z)} = 1$  (giá trị tối thiểu)  $\rightarrow [X'] = [X]$  :
- Để biết  $Z$  có gây nhiễu lên  $X$  hay không  $\rightarrow$  tra bảng hằng số bền từ các số tay phân tích.
- Trong thực tế :

# I. KHÁI NIỆM CÂN BẰNG NHIỀU

# II. HẰNG SỐ ĐẶC TRƯNG ĐIỀU KIỆN CỦA CÂN BẰNG TRAO ĐỔI ĐIỆN TỬ

## 1. Hằng số đặc trưng điều kiện của bán cân bằng

1.1. Ảnh hưởng của pH

1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức

1.3. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo tủa

1.4. Các ảnh hưởng khác

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

# 1. Hằng số đặc trưng điều kiện của bán cân bằng

Khi xuất hiện cân bằng nhiều:



- Khả năng oxy hóa hay khử của 2 dạng oxy hóa - khử thay đổi.
- Hằng số đặc trưng điều kiện là **thế oxy hóa chuẩn điều kiện  $E^{\circ'}$** .

## 1.1. Ảnh hưởng của pH



# 1.1. Ảnh hưởng của pH

## 1.1. Ảnh hưởng của pH

**Thế oxy hóa chuẩn điều kiện của cân bằng oxy hóa khử nhiều bởi H<sup>+</sup>:**

$$E^{0'} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [H^{+}]^m$$

# Ví dụ:

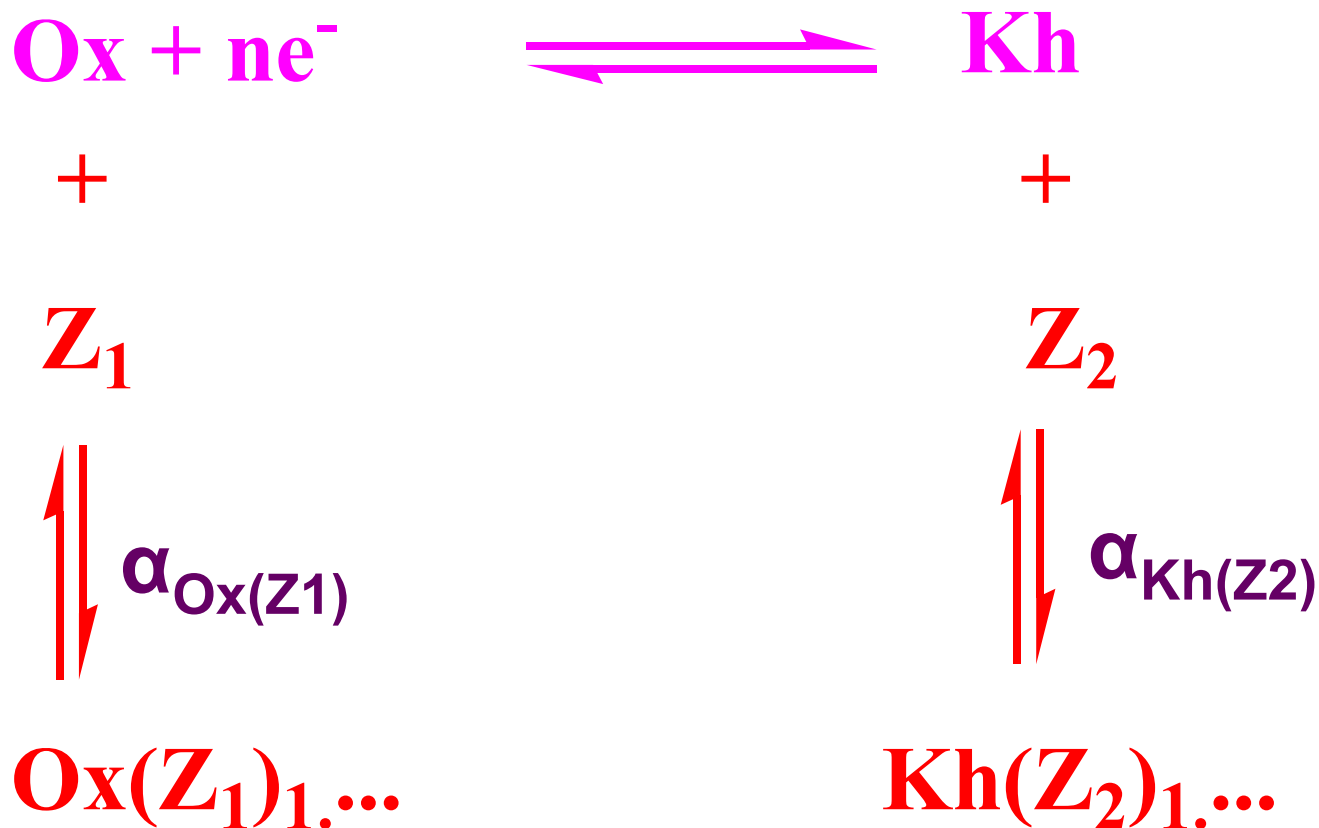
- Tính thế oxy hóa chuẩn điều kiện ở pH = 3 của bán CB



(biết ở pH = 0:  $E^0 = 1,33\text{V}$  )



## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức

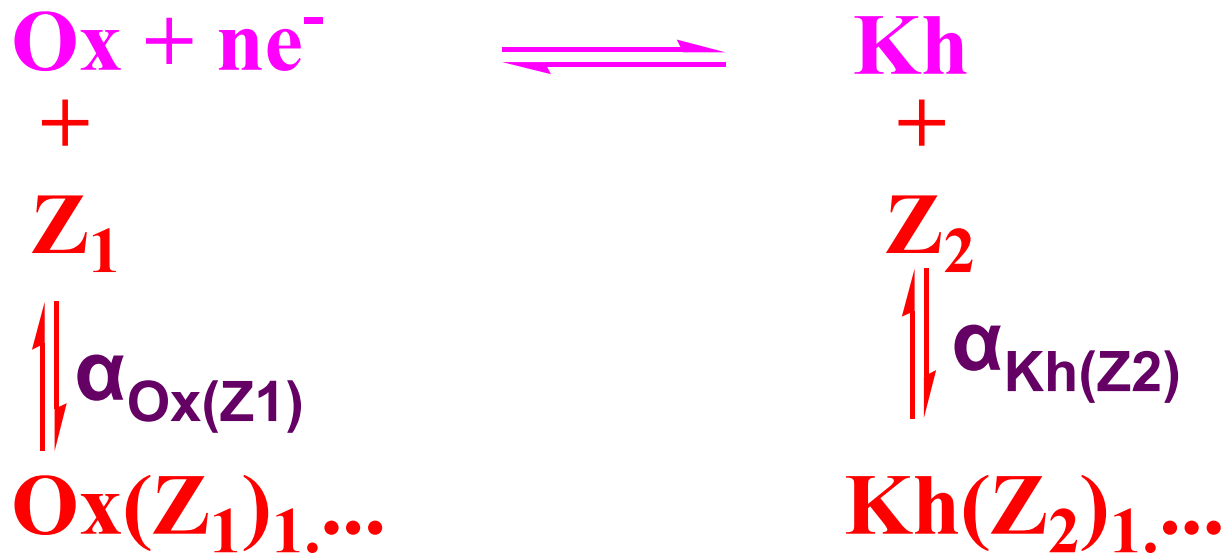


## ***1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức***

## ***1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức***

## ***1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức***

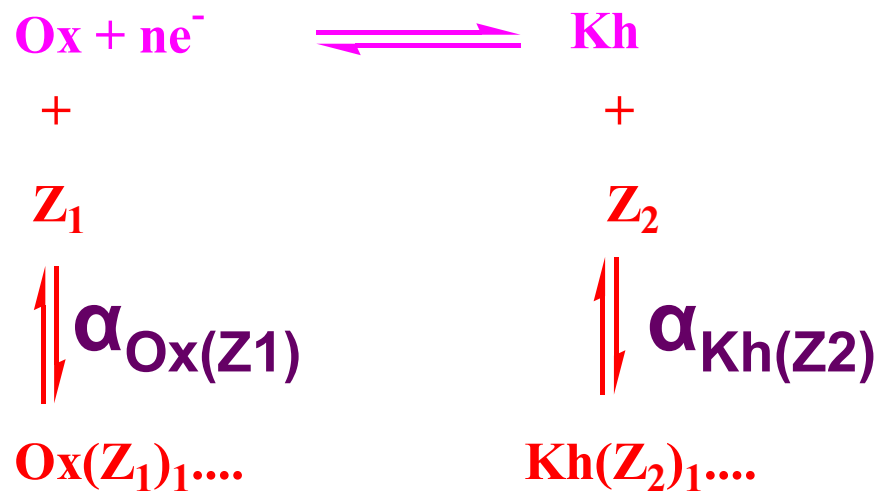
## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức



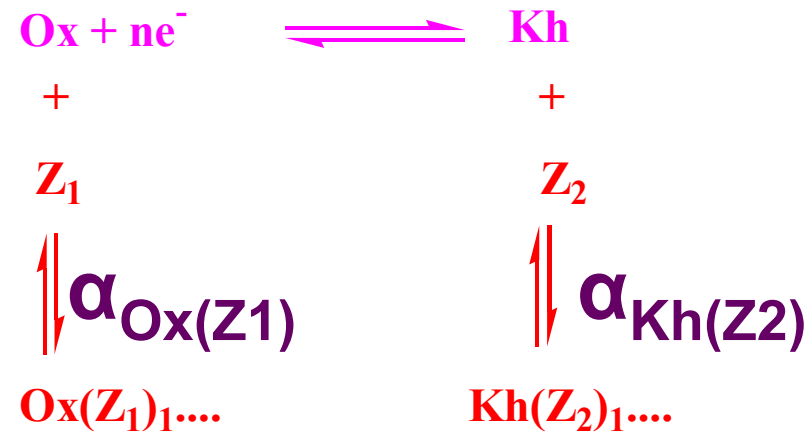
Nhận xét:

- Nếu cả hai hệ số trên đều khác 1, cân bằng chính có thể dịch chuyển hay không dịch chuyển tùy thuộc vào giá trị của chúng.

## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức



## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức



## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức

- Nếu trường hợp  $Z_1$  thừa nhiều so với dạng Ox hay  $Z_2$  thừa nhiều so với dạng khử  $\rightarrow$  tạo ra phức có số ligand cao nhất và bền nhất  $\rightarrow \alpha$  được thay thế bởi  $\beta$  tương ứng phức bền nhất. Ta có:



## 1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức

Ví dụ: Khảo sát tính chất của đôi  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  ( $E^0 = 1,84\text{V}$ ) trong môi trường dư  $\text{CN}^-$ .

## ***1.2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo phức***

# 1.3. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo tử



+

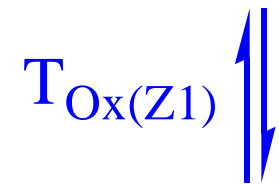
$Z_1$

+

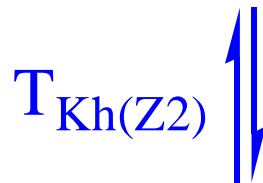
$Z_2$

$$T_{\text{Ox}(Z_1)} = [\text{Ox}][Z_1]$$

$$T_{\text{Kh}(Z_1)} = [\text{Kh}][Z_2]$$



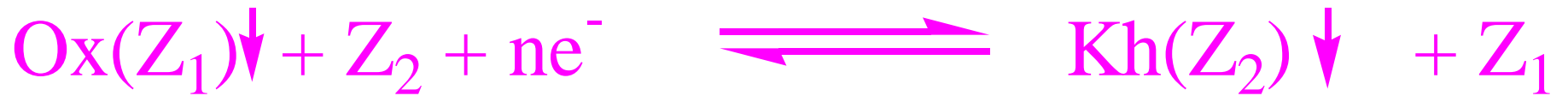
$\text{Ox}(Z_1)_1 \downarrow$



$\text{Kh}(Z_2)_1 \downarrow$



Khi ghép chung cân bằng phụ vào cân bằng chính:



## 1.3. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo tử

- Ví dụ: Xác định tính chất oxy hóa khử của đôi  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  trong môi trường pH7. ( $E^0 = 0,8\text{V}$ )

# *1.3. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều tạo tử*

## 1.4. Các ảnh hưởng khác

- Dạng Ox và Kh bị ảnh hưởng bởi những cân bằng nhiều khác tính chất.
- Thiết lập cách tính tương tự, bỏ qua các ảnh hưởng có giá trị nhỏ hơn **1000 lần** các ảnh hưởng khác khi chúng cùng nhiều lên đối tượng đang xét.



## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

Hằng số đặc trưng của bán cân bằng thay đổi  $E^0 \rightarrow E^{0'}$   $\rightarrow$  làm hằng số đặc trưng của cân bằng thay đổi

$K \rightarrow K'$

$E_{td} \rightarrow E_{td}'$

## Hằng số cân bằng điều kiện:

- Cặp 1: Ox1/Kh1  $E^0_1$
- Cặp 2: Ox2/Kh2  $E^0_2$



# Thể tương đương điều kiện:

- Chỉ có đôi  $Ox_1/Kh_1$  bị ảnh hưởng của  $H^+$

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

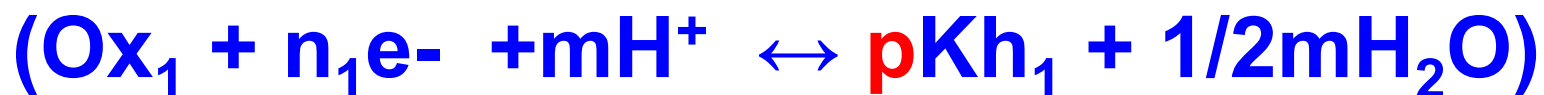
- Ngoài ảnh hưởng của  $H^+$  đôi Ox1/Kh1 còn chịu ảnh hưởng cân bằng phụ khác:

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

Đôi  $Ox1/Kh1$  chịu ảnh hưởng  $H^+$ , cân bằng phụ, đôi  $Ox2/Kh2$  cũng chịu ảnh hưởng nào đó:

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

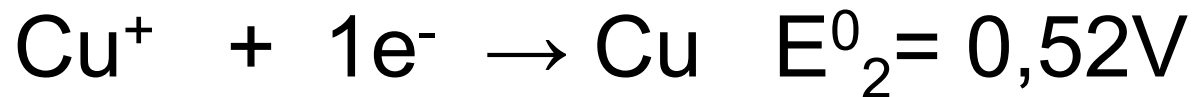
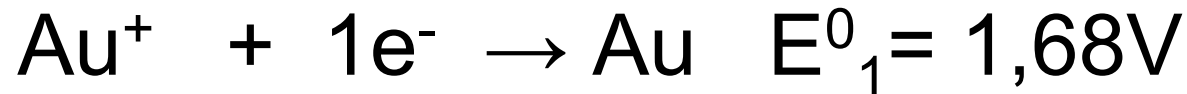
Ngoài các yếu tố trên, nếu:



thì :

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

- Ví dụ: Cho hai đôi oxy hóa khử



Xét chiều của pứ và tính hằng số cân bằng của pứ khi trộn hai đôi oxy hóa khử nói trên trong 2 trường hợp:

- Không có  $\text{CN}^-$
- Có lượng thừa  $\text{CN}^-$

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử



## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

## 2. Hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng trao đổi điện tử

# III. HẰNG SỐ ĐẶC TRƯNG ĐIỀU KIỆN CỦA BÁN CÂN TRAO ĐỔI TIỂU PHẦN

## 1. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều lên bán cân bằng tạo phức

1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

1.2. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo tủa

## 2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều lên bán cân bằng tạo tủa:

2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

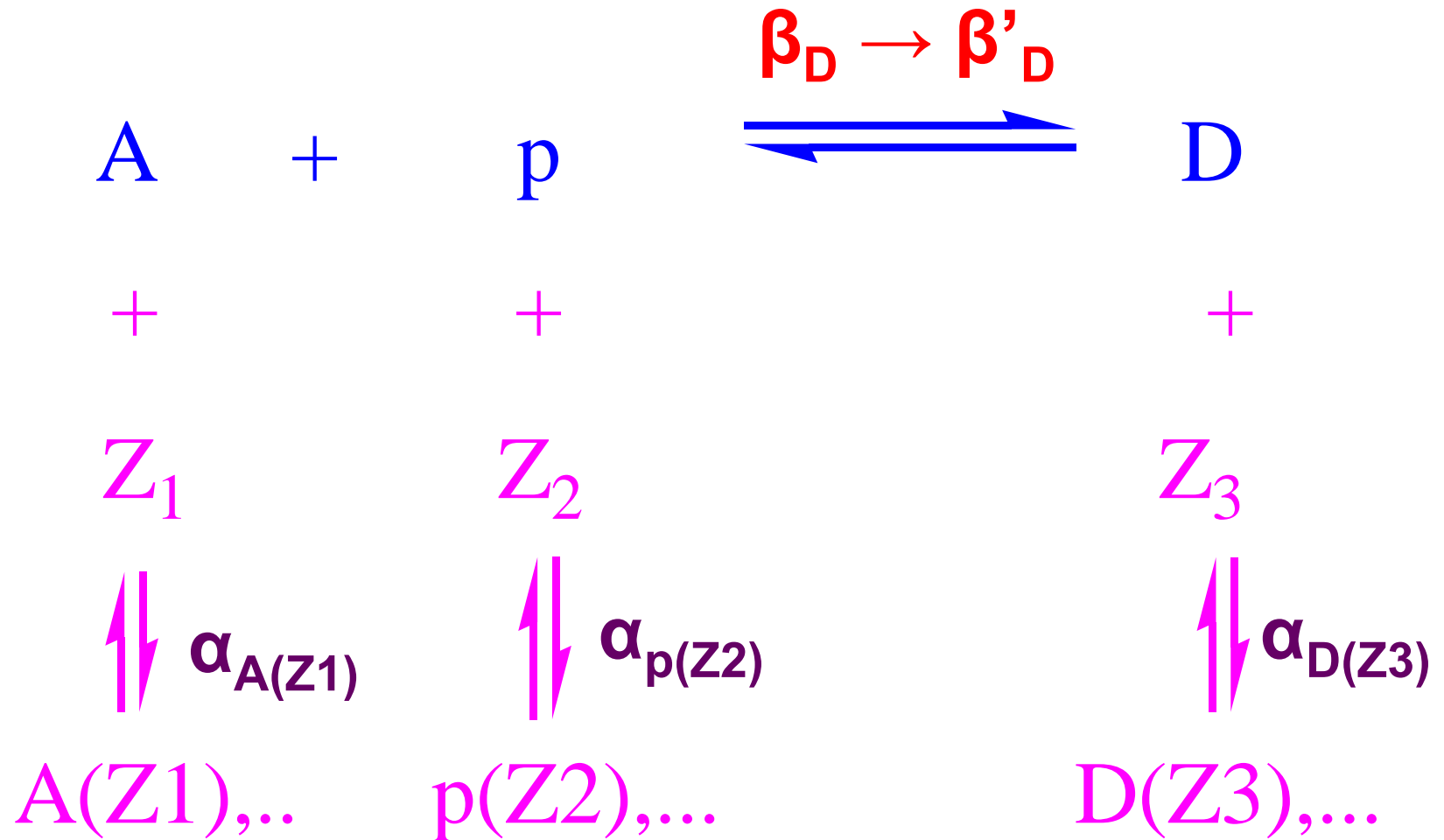
2.2. Cân bằng nhiều là cân bằng oxy hóa khử

2.3. Các ảnh hưởng khác

## 3. Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử

# ***1. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều lên bán cân bằng tạo phức***

# 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức



## 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

- $\beta'$ : hằng số bền điều kiện của phức D.
- $\beta'$ : diễn tả ảnh hưởng chung của cân bằng chính lẫn phụ.

$$\beta' = \frac{[D']}{[A'][p']}$$

## 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

- Sau khi tham gia cân bằng chính, tổng nồng độ của **A**, **p**, **D** ở tất cả các dạng là **[A']**, **[p']**, **[D']**

$$\square [A'] = \alpha_{A(Z1)} [A]$$

$$\square [p'] = \alpha_{p(Z2)} [p]$$

$$\square [D'] = \alpha_{D(Z3)} [D]$$

# 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

**Nên:**



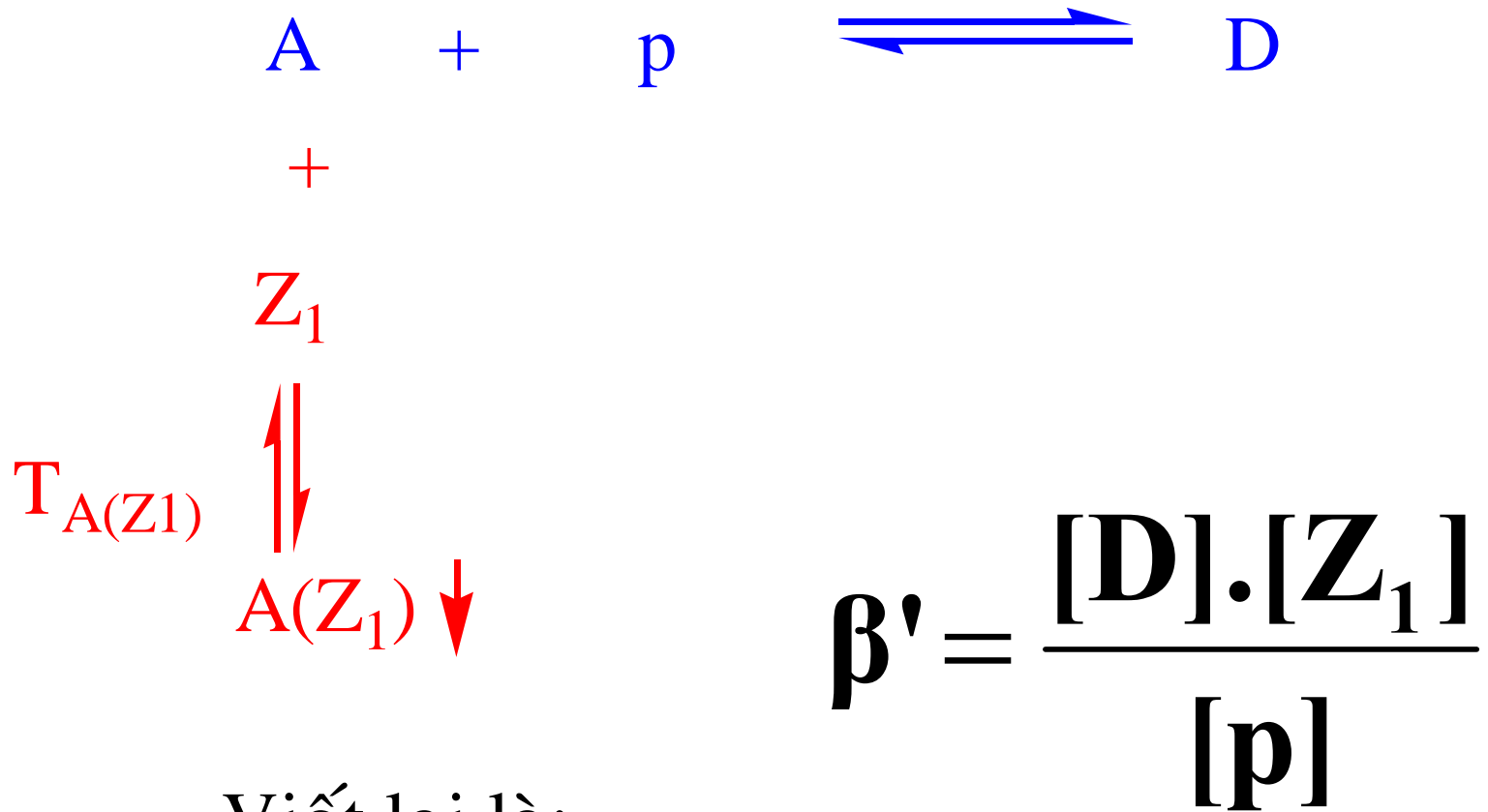
## 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

- VD: Tính hằng số bền điều kiện của phức  $\text{CuY}^{2-}$  ở pH 10. Biết rằng  $\text{CuY}^{2-}$  tạo với  $\text{OH}^-$  phức  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Y}^{3-}$  có  $\beta = 10^{2,5}$ .

# 1.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

**Nên:**

## 1.2. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo tử



Viết lại là:



## ***1.2. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo tử***

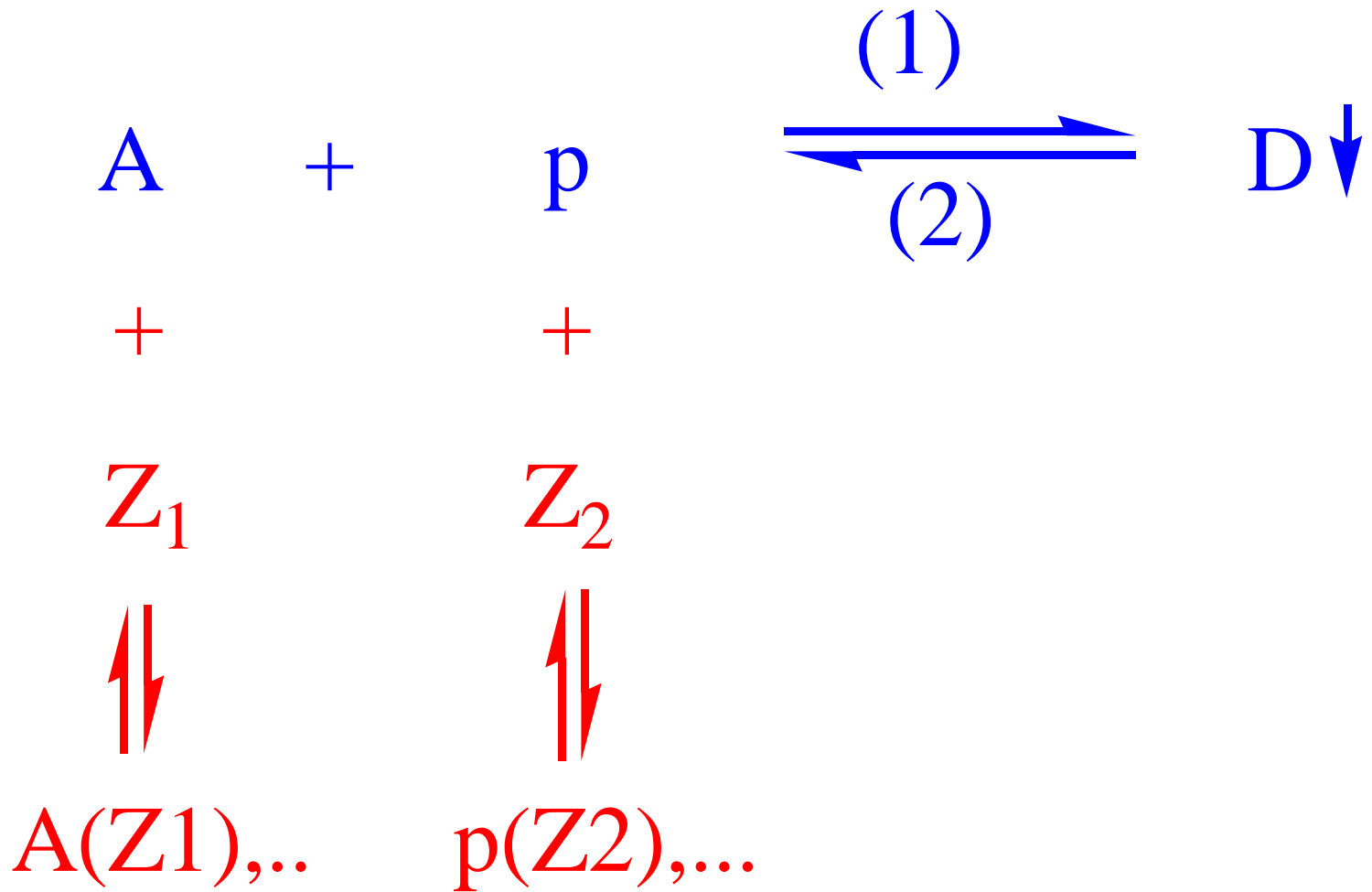
## 1.2. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo tử

- VD: Tính hằng số bền điều kiện của phức  $\text{BaY}^{2-}$  trong môi trường pH13. Biết ảnh hưởng của CB nhiều của  $\text{OH}^-$  lên  $\text{Ba}^{2+}$  là CB tạo tử.

## ***1.2. Cân bằng nhiều là cân bằng tựa***

## ***2. Ảnh hưởng của cân bằng nhiều lên bán cân bằng tạo tử***

## 2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức





## 2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

- Hằng số đặc trưng điều kiện theo **chiều 2** nếu ghép chung cân bằng chính và cân bằng phụ là **tích số tan điều kiện T'**

$$T' = [A'][p'] = [A] [p] \alpha_{A(Z1)} \cdot \alpha_{p(Z2)}$$

$$\rightarrow T' = T \cdot \alpha_{A(Z1)} \cdot \alpha_{p(Z2)}$$

## 2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

- Nếu D tạo thành từ nA và mp ta có:



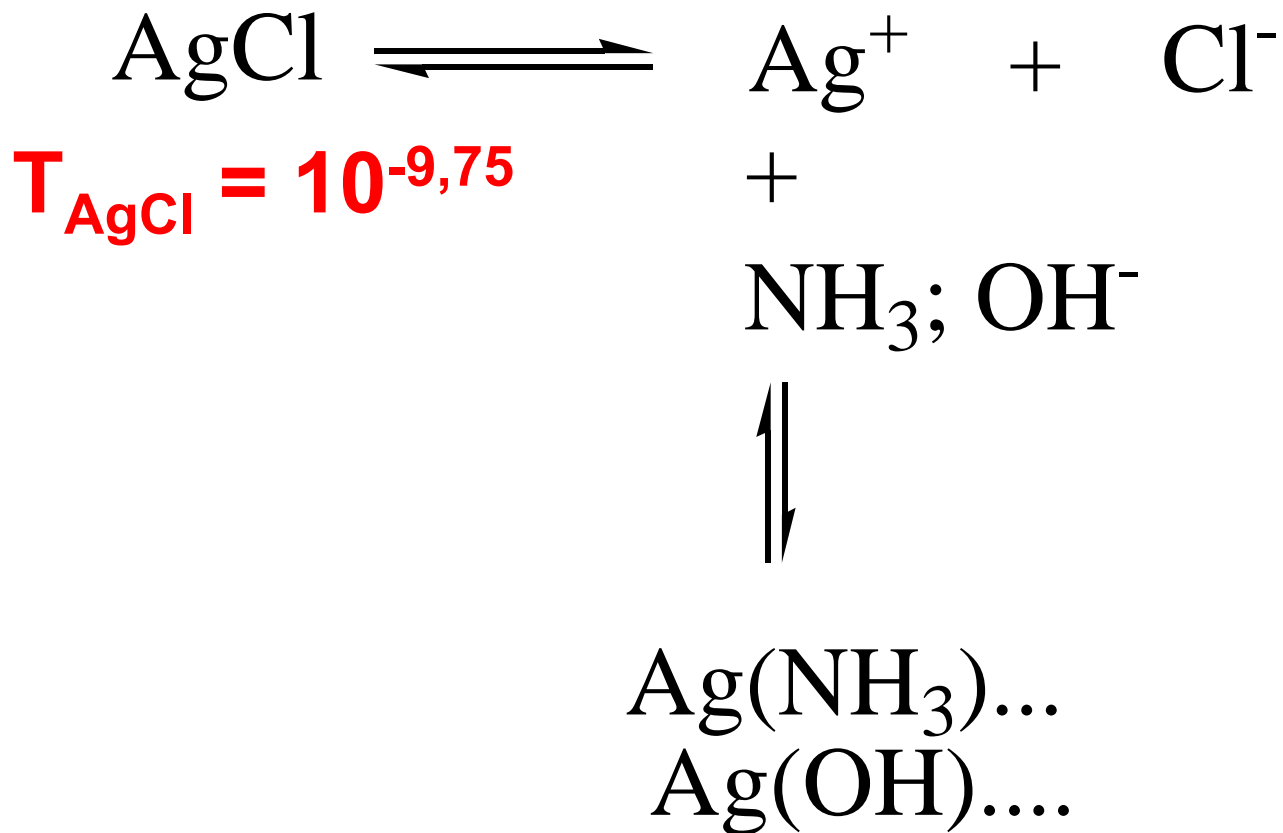
$$T' = T \cdot \alpha^n_{A(Z1)} \cdot \alpha^m_{p(Z2)}$$

## 2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức

VD: Tính độ tan của  $\text{AgCl}$  ( $T_{\text{AgCl}} = 10^{-9,75}$ ) trong môi trường  $[\text{NH}_3] = 0,1\text{M}$  trong 2 trường hợp:

- Không xét ảnh hưởng của  $\text{OH}^-$
- Có xét ảnh hưởng của  $\text{OH}^-$ , pH dd do lượng  $\text{NH}_3$  thừa quyết định

## 2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức



## ***2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức***

- **Không xét ảnh hưởng của  $\text{OH}^-$ :**

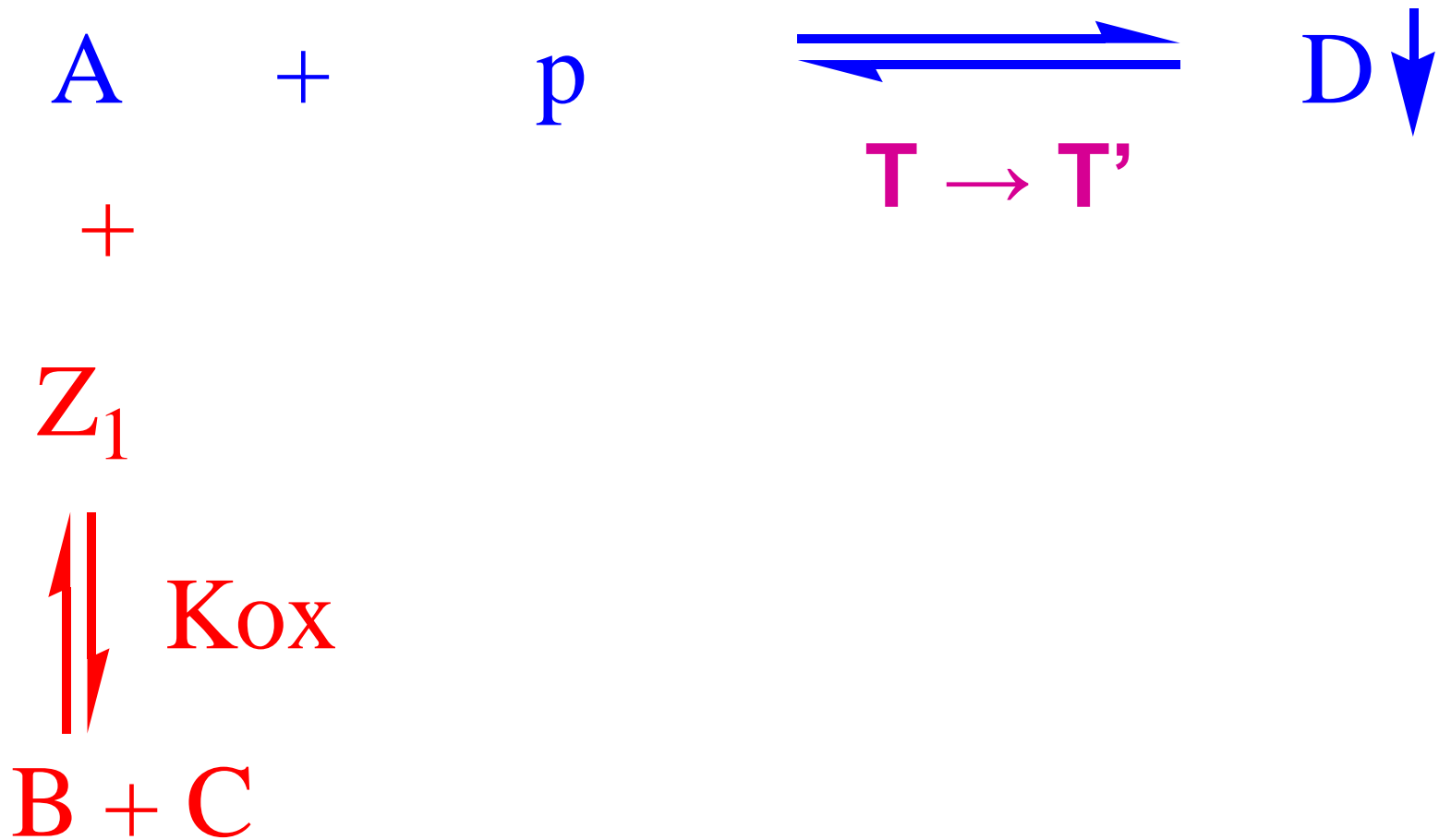
## ***2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức***

### **■ Xét ảnh hưởng của $\text{OH}^-$ :**

## ***2.1. Cân bằng nhiều là cân bằng tạo phức***

### **■ Xét ảnh hưởng của $\text{OH}^-$ :**

## 2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử





## 2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử

- Tương tự ta có:

$$T' = T \cdot K_{\text{ox}}$$

- Nếu D tạo thành từ nA và mp.

$$T' = T \cdot K_{\text{ox}}^n$$

## 2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử

■ Độ tan điều kiện:

Đối với hợp chất  $A_m B_n$

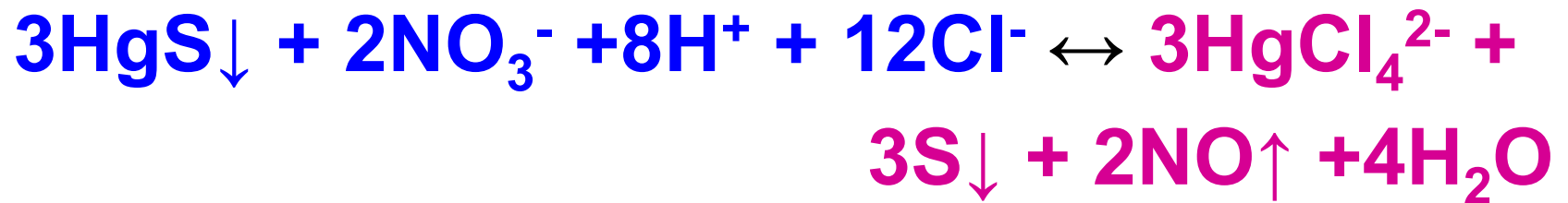
$$S' = \sqrt[m+n]{\frac{T'_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

## 2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử

VD: Chứng minh rằng HgS tan trong nước cường thủy ( $1V_{\text{HNO}_3\text{đđ}}:3V_{\text{HClđđ}}$ ). Cho biết  $\text{Hg}^{2+}$  tạo phức với  $\text{Cl}^-$  và  $\text{S}^{2-}$  bị oxy hóa bởi  $\text{NO}_3^-$ .

## 2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử

- Cân bằng trên tương đương:



## ***2.2. Cân bằng nhiều là CB oxy hóa khử***

## 2.3. Các ảnh hưởng khác

- Trong thực tế, các thành phần của bán cân bằng trao đổi tiểu phân có thể bị ảnh hưởng bởi những cân bằng nhiều **khác tính chất**.
- Thiết lập cách tính tương tự, bỏ qua các ảnh hưởng có giá trị nhỏ hơn **1000 lần** các ảnh hưởng khác khi chúng cùng nhiều lên đối tượng đang xét.

### 3. Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử

$$[X'] = \frac{[X]_0}{\alpha_{X(C)}} \quad [X] = \frac{[X']}{\alpha_{X(Z)}}$$

Đây chỉ là cách tính gần đúng vì **giả thiết cân bằng chính xảy ra trước cân bằng phụ**. Trong thực tế không như vậy, đa số cân bằng chính và phụ có mối quan hệ hỗ tương **lẫn nhau**.

# IV. ỨNG DỤNG

1. Tăng tính định lượng của cân bằng chính

2. Hòa tan tửa khó tan bằng cân bằng phụ

3. Tính pH của dd



# 1. Tăng tính định lượng của CB chính

- Khi cân bằng chính có  $K < 10^7$  → nghĩa là không có tính định lượng trong phân tích → sai số đáng kể
- → tạo cân bằng nhiều trên sản phẩm →  $K$  thay đổi và tăng lên thành  $K'$ .
- $K'$ : hằng số đặc trưng điều kiện của cân bằng mới ( $> 10^7-10^8$ ).

→ cân bằng mới có tính định lượng.

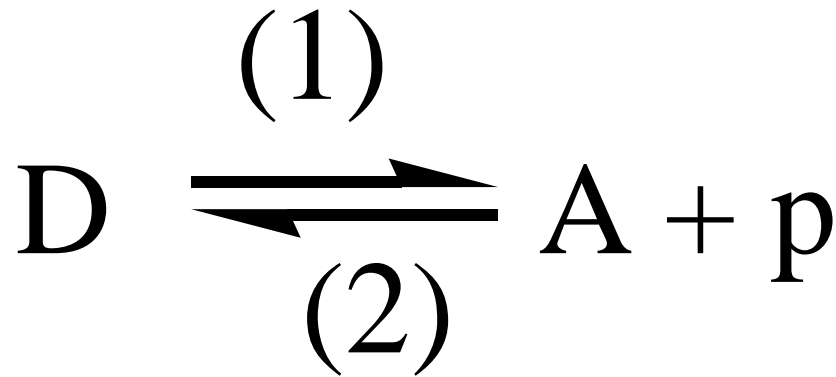
# 1. Tăng tính định lượng của CB chính

- VD: acid boric  $\text{H}_3\text{BO}_3$  được xem là đơn acid có  $k_a = 10^{-9,24}$ . Biết rằng  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  dễ tạo phức với mannitol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  (ký hiệu M). Tính acid của  $\text{H}_3\text{BO}_3$  trong môi trường  $[\text{M}]_{\text{cb}} = 1\text{M}$  thay đổi như thế nào?

# ***1. Tăng tính định lượng của CB chính***

# ***1. Tăng tính định lượng của CB chính***

## 2. Hòa tan tửa khó tan bằng cân bằng phụ



- Tủa tan hoàn toàn nếu  **$K(1)$  (tích số tan)  $> 10^7-10^8$** .
- Tuy nhiên tích số tan thực tế rất bé  $\rightarrow$  **phải có tác động bên ngoài thì tủa mới tan hoàn toàn được.**

## 2. Hòa tan tửa khó tan bằng cân bằng phụ

- Tác động cân bằng nhiều lên **A**, **p** ( $H^+$ ,  $OH$ , tạo phức hay oxy hóa...) hoặc cả hai theo hằng số  $K_{\text{nhiều}}$ . Tác động này làm tan D
- $\rightarrow$  dựa vào  $K' = K \cdot K_{\text{nhiều}}$  để xét khả năng tan của D.

## 2. Hòa tan tửa khó tan bằng cân bằng phụ

- VD: tính độ tan của CuS trong cả hai trường hợp không và có tính đến ảnh hưởng của  $H^+$  và  $OH^-$ . Biết  $T_{CuS} = 10^{-35,2}$ .

## ***2. Hòa tan tử khó tan bằng cân bằng phụ***



## 2. Hòa tan tử khó tan bằng cân bằng phụ

- Độ tan của  $\text{CuS}$  không kể ảnh hưởng của  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  là:

## 2. Hòa tan tửa khó tan bằng cân bằng phụ

- Độ tan của  $\text{CuS}$  không kể ảnh hưởng của  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  là:

## ***3. Tính pH của dd***

***3.1. pH dd chứa acid yếu và baz yếu (HA và B-)***

***3.2. pH dd chứa n acid yếu và 1 baz yếu***

***3.3. pH của dd chứa n baz yếu và 1 acid yếu***

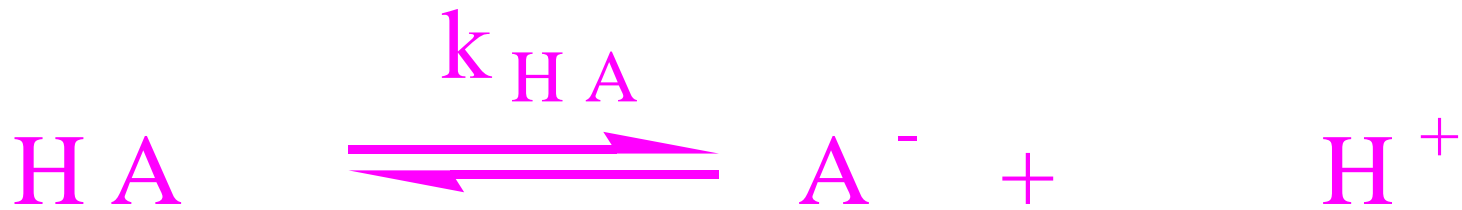
***3.4. pH của dd chứa n acid yếu và m baz yếu***

***3.5. pH của dd chứa chất lưỡng tính acid – baz***

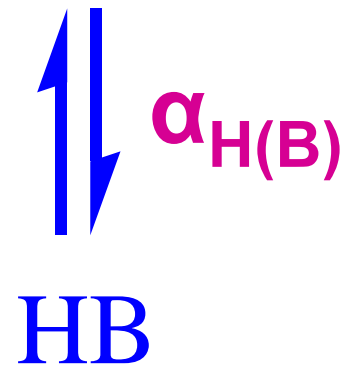
### 3.1. pH dd chứa acid yếu và baz yếu (HA và B<sup>-</sup>)

- DD có **tính acid** hay **baz** tùy theo độ mạnh của acid yếu và baz yếu
- **DD có tính acid:** cân bằng chính là cân bằng của acid yếu, baz B<sup>-</sup> gây nhiễu lên ion H<sup>+</sup> do HA phân ly ra.  
→ pH tăng do [H<sup>+</sup>] giảm.

### 3.1. pH dd chứa acid yếu và baz yếu (HA và B-)



$$k'_{HA} = k_{HA} * \alpha_{H(B)}$$



## ***3.1. pH dd chứa acid yếu và baz yếu (HA và B-)***

### 3.1. pH dd chứa acid yếu và baz yếu (HA và B-)

- DD có tính baz: ngược lại. Tính tương tự ta có:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{\alpha_{\text{OH}(\text{HA})}} k_B C_B = \frac{k_B C_B}{1 + \beta_{\text{A}^-} [\text{HA}]}$$

## **3.2. pH dd chứa $n$ acid yếu và 1 baz yếu**



### **3.3. pH của dd chứa $n$ baz yếu và 1 acid yếu**

### 3.4. pH của dd chứa $n$ acid yếu và $m$ baz yếu

- **DD thể hiện tính acid yếu:**

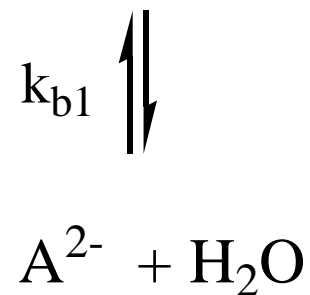
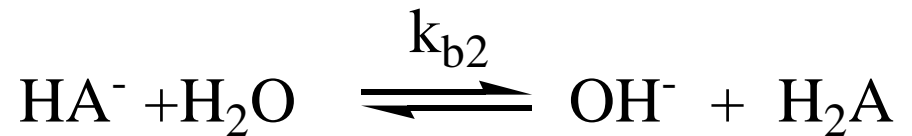
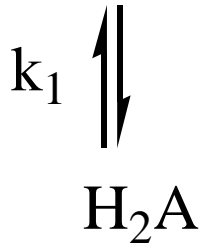
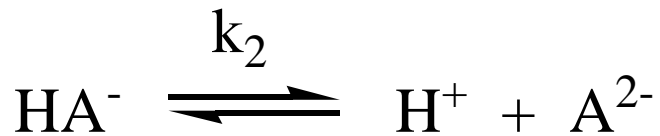
$$[\text{H}^+]^2 = \frac{\sum_1^n K_{\text{HA}_i} \cdot C_{\text{HA}_i}}{1 + \sum_1^m \beta_{\text{HB}_j} [\text{B}_j^-]}$$

### 3.4. pH của dd chứa $n$ acid yếu và $m$ baz yếu

- DD thể hiện tính baz yếu:

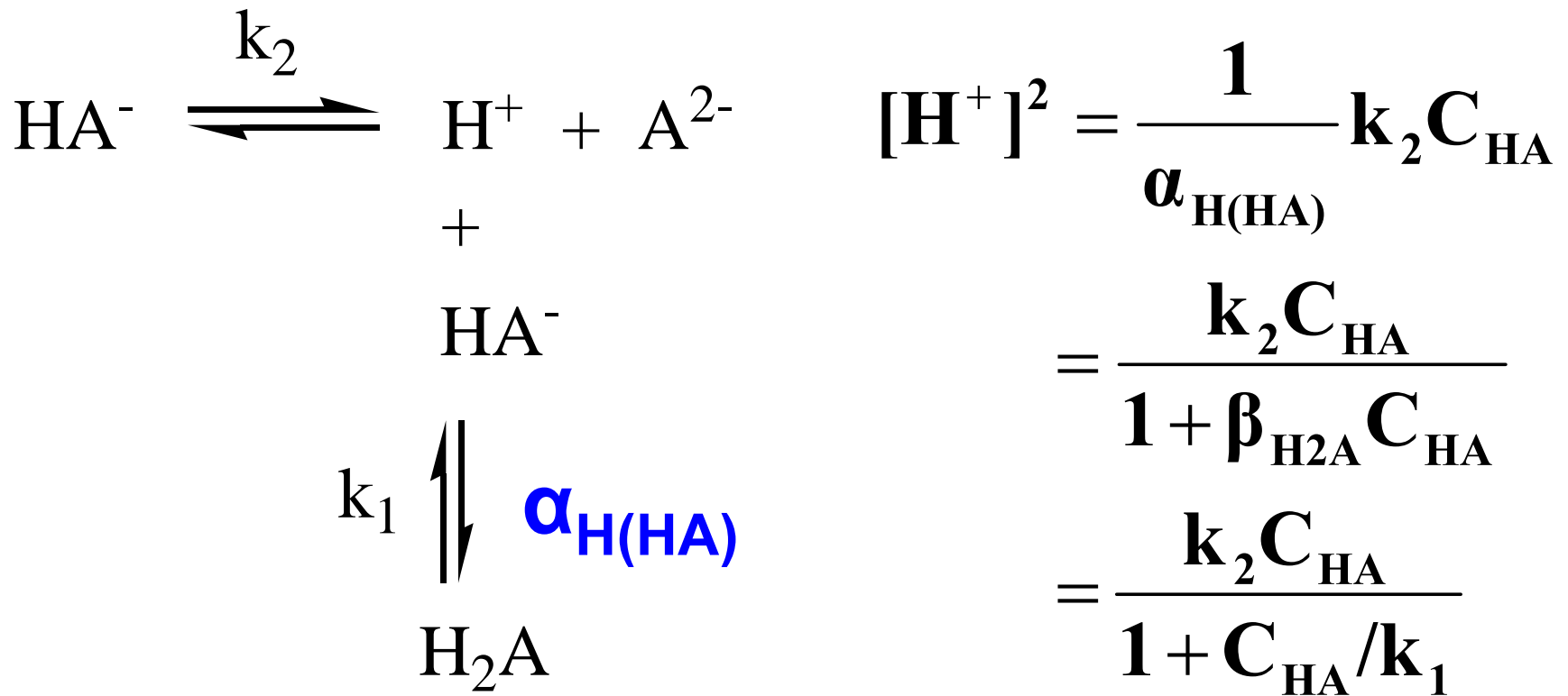
$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{\sum_1^m k_{\text{B}_i} \cdot C_{\text{B}_i}}{1 + \sum_1^n \beta_{\text{A}_j^-} [\text{HA}_j]}$$

### 3.5. pH của dd chứa chất lưỡng tính acid – baz



## 3.5. pH của dd chứa chất lưỡng tính acid – baz

### ■ Nếu tính acid mạnh hơn tính baz



### 3.5. pH của dd chứa chất lượng tính acid – baz

- **Nếu tính acid mạnh hơn tính baz**

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_2 C_{\text{HA}}}{1 + C_{\text{HA}}/k_1}$$

- **Nếu  $C_{\text{HA}}/k_1 \gg 1$**

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pk}_1 + \text{pk}_2)$$



### 3.5. pH của dd chứa chất lượng tính acid – baz

- *Nếu tính acid yếu hơn tính baz*

$$[OH^-]^2 = \frac{k_{b2} C_{HA}}{1 + C_{HA} / k_{b1}}$$

- $C_{HA} / k_{b1} \gg 1$  thì

$$pH = 1/2 (pk_1 + pk_2)$$



## 3.5. pH của dd chứa chất lượng tính acid – baz

### Nhận xét:

- $k_1 \cdot k_2 > 10^{-14} \rightarrow \text{pH} < 7$  : dd có tính acid yếu  
→ cân bằng chính là cân bằng của acid, cân bằng phụ là cân bằng của baz.
- $k_1 \cdot k_2 < 10^{-14} \rightarrow \text{pH} > 7$  : dd có tính baz → ngược lại.
- $k_1, k_2$  : hằng số acid tương ứng nấc 1 và nấc 2 của acid  $\text{H}_2\text{A}$  hoặc của acid yếu và acid liên hợp của baz yếu.