

CHƯƠNG 3: CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

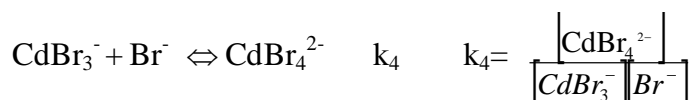
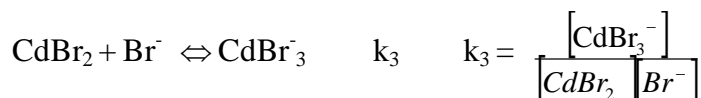
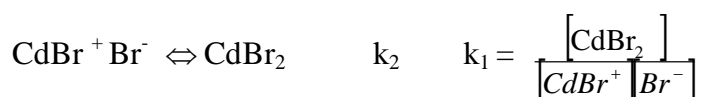
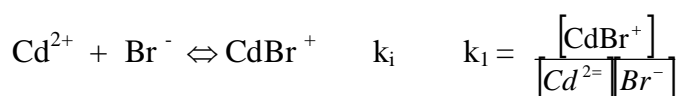
I: MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG VỀ PHỨC CHẤT

Bài tập có lời giải hướng dẫn

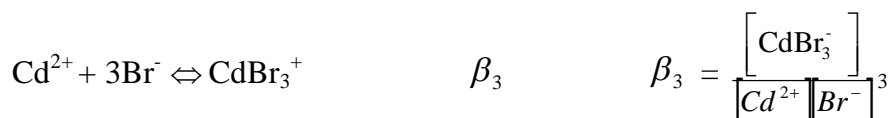
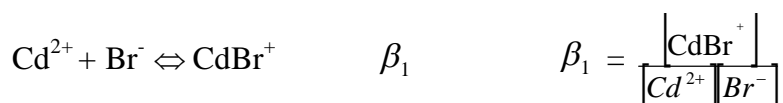
III.1.1. Viết các quá trình tạo phức từng nấc và tạo phức tổng hợp giữa Cd^{2+} và Br^- (có ghi kèm các hằng số cân bằng tương ứng). Viết biểu thức ĐLBTKL cho các cân bằng xảy ra.

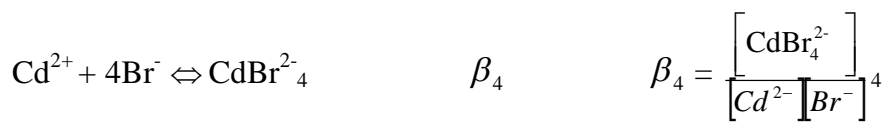
Hướng dẫn:

Quá trình tạo phức từng nấc :



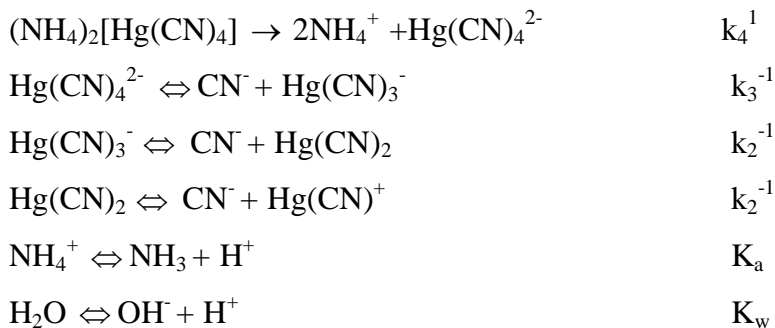
Quá trình tạo phức tổng hợp :





III.1.2. Hãy mô tả các quá trình xảy ra trong dung dịch nước của $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$

Hướng dẫn:



III.1.3. Cho logarit hằng số tạo phức tổng hợp của các phức xiano cadimi là:

$$\lg \beta_1 = 6,01; \lg \beta_2 = 11,12; \lg \beta_3 = 15,65; \lg \beta_4 = 17,92$$

Hãy tính hằng số cân bằng của các quá trình sau:

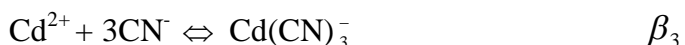


Hướng dẫn

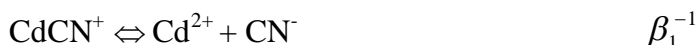
Các quá trình tạo phức tổng hợp:

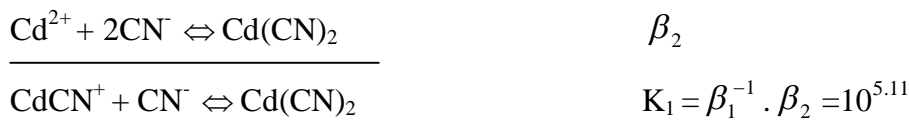


a) Tổng hợp (3) và (4):

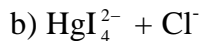


b) Tổng hợp (1) và (2) :

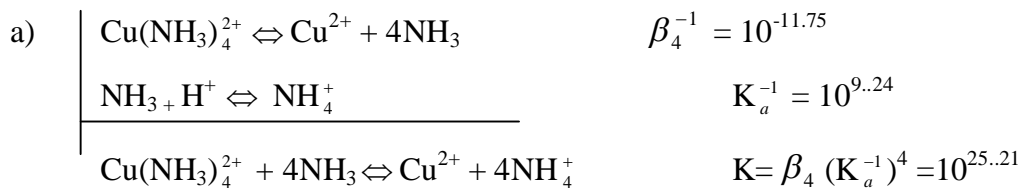




III.1.4. Trong các trường hợp sau phản ứng nào xảy ra



Hướng dẫn



K rất lớn \rightarrow Phản ứng có thể xảy ra.



K bé, phản ứng khó xảy ra.

Bài tập vận dụng

III.1.5. Nhỏ từng giọt dung dịch NH_3 vào dung dịch gồm Cu^{2+} và Cd^{2+} đến dư. Thêm vài giọt KCN, sau đó thêm Na_2S . Hãy cho biết hiện tượng và viết phương trình phản ứng ion để minh họa.

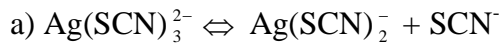
Trả lời: Mới đầu xuất hiện phức chất $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (xanh đậm) và $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (không màu) sau chuyển sang phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ không màu rất bền và phức $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ kém bền hơn. Cho Na_2S chỉ có kết tủa CdS màu vàng.

III.1.6. Nhỏ dần dung dịch NaOH vào dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ cho đến dư có kết tủa trắng xuất hiện sau đó kết tủa ta thu được dung dịch không màu. Nếu thêm tiếp NH_4Cl rắn vào dung dịch và đun nóng thấy có mùi khi bay lên. Hãy viết phương trình phản ứng để giải thích hiện tượng.

III.1.7. Nhỏ dần dung dịch NH_4SCN vào dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ cho đến dư thấy xuất hiện màu đỏ nhạt đến màu đỏ máu. Thêm dung dịch NaF vào hỗn hợp trên ta thấy mất màu đỏ, thu được dung dịch không màu. Thêm tiếp dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ màu đỏ xuất hiện trở lại. hãy viết phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng.

Hướng dẫn: Phức FeF_6^{3-} không màu bền hơn phức $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ và kém bền hơn phức AlF_6^{3-}

III.1.8. Tính hằng số cân bằng của các quá trình sau:

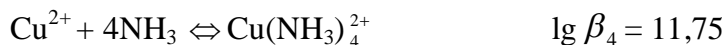
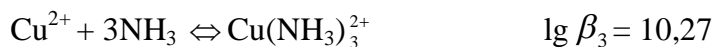
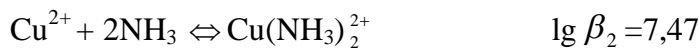
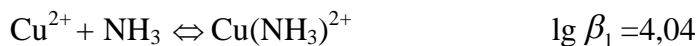


Biết rằng logarit hằng số bền tổng hợp của các phức thioxiano bạc là:

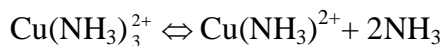
$$\lg \beta_1 = 4,8; \lg \beta_2 = 8,23; \lg \beta_3 = 9,50; \lg \beta_4 = 9,52$$

Trả lời: a) $10^{-1.27}$ b) $10^{4.7}$ c) $10^{1.29}$ d) $10^{0.02}$

III.1.9. Trong dung dịch $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3$ có các cân bằng sau:



a) Tính hằng số cân bằng của các phản ứng



b) Tính nồng độ các dạng phức trong dung dịch nếu:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}; [\text{NH}_3] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

c) Tính nồng độ ban đầu của Cu^{2+} và NH_3 trước khi xảy ra phản ứng tạo phức (bỏ qua các quá trình phụ)

III.1.10. Glixin (axit α - amino cacboxylic $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) khi tham gia tạo phức có khả năng chiếm đồng thời 2 phối vị xung quanh ion kim loại. Hãy viết sơ đồ cấu tạo của phức chất của Cu^{2+} với glixin ứng với 1 phối tử và ứng với số phối tử cực đại.

II. ĐÁNH GIÁ CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

Bài tập có lời giải hướng dẫn

III.2.1

a) Tính nồng độ các dạng phức amin của Cu^{2+} trong dung dịch nếu $[\text{Cu}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$

b) Tính nồng độ của Cu^{2+} và NH_3 trước khi xảy ra phản ứng tạo phức (chấp nhận bỏ qua các quá trình tạo phức hidroxơ của Cu^{2+} và quá trình proton hoá của NH_3)

Hướng dẫn

a) Các cân bằng:



áp dụng ĐLTĐKL cho các cân bằng từ (1) đến (4) ta có :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}] = \beta_i \cdot [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^i$$

$$\text{Vậy } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 10^{4,10} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} \approx 1,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 10^{7,47} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-6} \approx 2,95 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 10^{7,47} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-6} \approx 2,95 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 10^{11,75} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-12} \approx 5,62 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

b) áp dụng định luật BTNĐ ban đầu đối với Cu^{2+} và NH_3

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \sum_{i=1}^4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}] (1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i)$$

$$\text{và } C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3]_3 + [\text{Cu}^{2+}] (1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i)$$

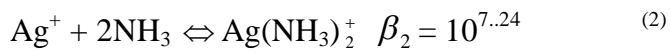
$$\text{Ta có : } C_{\text{Cu}^{2+}} = 6,07 \cdot 10^{-3} \text{M}; C_{\text{NH}_3} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

III.2.2. Tính cân bằng trong dung dịch AgNO_3 0,005 M và NH_3 0,10M

Hướng dẫn

Các quá trình tạo phức





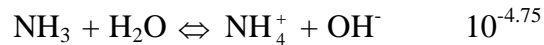
Nhận xét: $\beta_1 \ll \beta_2, C_{\text{NH}_3} \gg C_{\text{Ag}^+}$ có phức tạo thành chủ yếu là $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



$$5.10^{-3} \quad 0,10$$

$$- \quad 0,090 \quad 5.10^{-3}$$

đánh giá quá trình proton hoá của NH_3

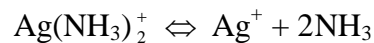


$$C^0 \quad 0,090$$

$$C \quad (0,090 - x) \quad x \quad x$$

$$\frac{x^2}{0,090 - x} = 10^{-4.76} \rightarrow x = 1,25.10^{-3}$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0,089 \approx [\text{NH}_3] \quad (\text{do } \beta_{1,2}^{-1} \text{ bé})$$



$$C \quad 0,005$$

$$[] \quad (0,05 - x) \quad x \quad 0,089$$

$$\frac{x(0,089)^2}{(0,005 - x)} = 10^{7.24} \rightarrow x = 3,36.10^{-8} = [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_1 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = 10^{3.32} . 3,36.10^{-8} . 0,089 = 6,75.10^{-6} \ll 0,005$$

Vậy phép tính gần đúng có thể chấp nhận được

III.2.3. Tính cân bằng trong dung dịch gồm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M và NaCl $1,0.10^{-3}$ M

Cho $\lg \beta_1$ của phức $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$: 2,08; 4,40; 4,89 và 5,62;

Hướng dẫn

Do $C_{\text{Cu}^{2+}} \gg C_{\text{Cl}^-}$ và $k_1 = 10^{2.80} > k_2 = 10^{0.49} \approx k_4 = 10^{0.93}$ nên trong hệ xảy ra quá trình tạo thành phức CuCl^+ là chính:



$$C^0 \quad 1 \quad 0,001$$

$$C \quad 0,999 \quad - \quad 0,001$$



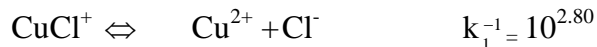
$$C \quad 0,999$$

$$[] \quad 0,999 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$\frac{x^2}{0,999 - x} = 10^{-8} \rightarrow [\text{CuOH}^+] = x = 9,995 \cdot 10^{-8} \ll [\text{Cu}^{2+}] = 0,999 - x = 0,999 \text{ nghĩa là quá trình}$$

tạo phức hidroxo của Cu^{2+} là không đáng kể.

Do phức CuCl^+ là chính nên trong hệ có cân bằng chủ yếu:



$$\text{C} \quad 0,001 \qquad \qquad 0,999$$

$$[] \quad 0,001 - y \qquad 0,999 + y \qquad y$$

$$\frac{(0,999 + y)y}{0,001 - y} = 10^{2,80} \rightarrow y = [\text{Cl}^-] = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}; [\text{Cu}^{2+}] = 0,999 \text{ M}$$

$$\text{và } [\text{CuCl}^+] = 0,001 - 1,58 \cdot 10^{-6} = 9,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Từ giá trị Cu^{2+} và Cl^- tính được ta có:

$$[\text{CuCl}^+] = \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 10^{4,40} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^2 = 6,26 \cdot 10^{-8} \text{ M} \ll [\text{CuCl}^+]$$

$$[\text{CuCl}_3^-] = \beta_3 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3 = 10^{4,89} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^3 = 3,06 \cdot 10^{-13} \text{ M} \ll [\text{CuCl}^+]$$

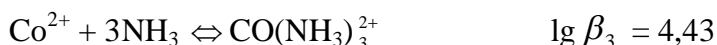
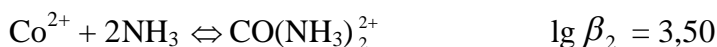
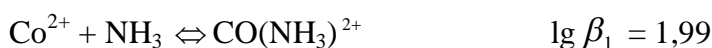
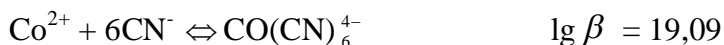
$$[\text{CuCl}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4 = 10^{5,62} \cdot 0,999 (1,58 \cdot 10^{-6})^4 = 2,60 \cdot 10^{-18} \text{ M} \ll [\text{CuCl}^+]$$

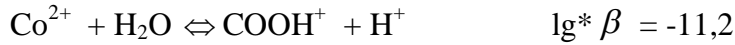
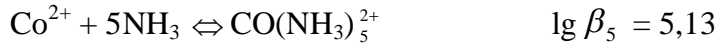
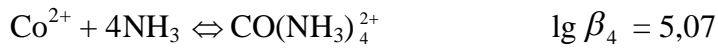
Như vậy cách giải trên với sự chấp nhận phức cosoos phối trí thấp hơn là chính hoàn toàn hợp lý.

III.2.4. Thiết lập biểu đồ và tính hằng số bền điều kiện của phức $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ở pH = 10,00 được duy trì bởi hệ đệm $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ có $[\text{NH}_3] = 1,0 \text{ M}$ Coi trong dung dịch chỉ hình thành phức $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ duy nhất

Hướng dẫn

Các cân bằng :





$$\text{Từ biểu thức } \beta' = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]'}{[\text{Co}^{2+}]'([\text{CN}^-]')^6} \quad (1)$$

$$\text{trong đó } [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]' = [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}] \quad (2)$$

Và với $h = [\text{H}^+]$ ta có :

$$[\text{Co}^{2+}]' = [\text{Co}^{2+}] + [\text{CoOH}^+] + \sum_{i=1}^6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_i^{2+}]$$

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}] (1 + \beta_{h^{-1}} + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{NH}_3]^i) \quad (3)$$

$$[\text{CN}^-]' = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] \cdot (1 + k_a^{-1} \cdot h) \quad (4)$$

Thay (2), (3), (4), vào (1) ta được :

$$\beta' = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Co}^{2+}] (1 + \beta h^{-1} + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{NH}_3]^i) [\text{CN}^-]^6 (1 + K_n^{-1} \cdot h)^6} \quad (5)$$

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^6 \quad (6)$$

Trong đó

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = \left\{ 1 + \beta h^{-1} + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{NH}_3]^i \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{1}{1 + K_a^{-1} h} = \frac{K_a}{K_a + h} \quad (8)$$

Thay $h = 10^{-10}$ $[\text{NH}_3] = 1,0$ và các giá trị hằng số cân bằng vào (6) và (7) ta được:

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = (1 + 10^{-11,2+10} + \sum_{i=1}^6 \beta_i)^{-1} = 10^{-5,49}$$

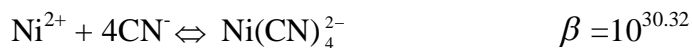
$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{10^{-9,35}}{10^{-9,35} + 10^{-10}} = 0,817$$

$$\text{ta được : } \beta' = 10^{19,09} \cdot 10^{-5,49} \cdot (0,817)^6 = 10^{13,07}$$

III.2.5. Tính cân bằng trong dung dịch $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 0.010 M và KCN 1M(Coi trong dung dịch chỉ tạo thành phức $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

Hướng dẫn

Phản ứng tạo phức:



$$C^0 \quad 0,010 \quad 1$$

$$C \quad - \quad 0,96 \quad 0,010$$

TPGH: $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ bền nên lượng dư CN sẽ quyết định pH của dung dịch:



$$C \quad 0,96$$

$$[] \quad 0,96 - x \quad x \quad x$$

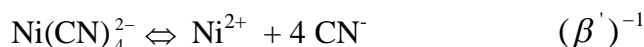
$$\frac{x^2}{0,96 - x} = 10^{-4.65} \rightarrow [\text{OH}^-] = x = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{M} \rightarrow \text{pH} = 11,67$$

Tính cân bằng theo hằng số bền điều kiện : $\beta' = \beta \cdot \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^4$

$$\text{Trong đó : } \alpha_{\text{Ni}^{2+}} = (1 + \beta h^{-1})^{-1} = 10^{-2.73} \text{ và } \alpha_{\text{CN}^-} = \frac{K_a}{K_a + h} = 0,995$$

$$\text{Vậy } \beta' = 10^{30.32} \cdot 10^{-2.73} \cdot (0,995)^4 = 10^{27.48}$$

xét quá trình :



$$C \quad 0,010 \quad 0,96$$

$$[]' \quad 0,01 - x \quad x \quad 0,96 + 4x$$

$$\frac{(0,96 + 4x)^4 \cdot x}{0,01 - x} = 10^{-27.48} \rightarrow x = 3,9 \cdot 10^{-30} \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,01 - x = 0,01 \text{M}$$

$$([\text{Ni}^{2+}]') = x = 3,9 \cdot 10^{-30} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]' \cdot \alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 3,9 \cdot 10^{-30} \cdot 10^{-2.73} = 7,26 \cdot 10^{-33} \text{M}$$

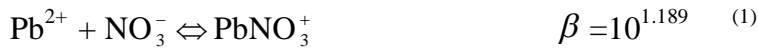
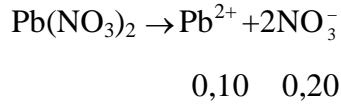
$$[\text{NiOH}^+] = \beta [\text{Ni}^{2+}] h^{-1} = 10^{-8.94} \cdot 7,26 \cdot 10^{-33} \cdot 10^{-2.73} = 7,26 \cdot 10^{-33} \text{M}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{CN}^-]' \cdot \alpha_{\text{CN}^-} = (0,96 + 4x) \cdot 0,995 = 0,955 \text{M}$$

$$[\text{HCN}] = K_a^{-1} \cdot [\text{CN}^-] h = 10^{9.35} \cdot 0,955 \cdot 10^{-11.67} = 4,57 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

III.2.6. Tính thành phần cân bằng trong dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M (chấp nhận bỏ qua các phức hidroxo đơn, đa nhân bậc cao của Pb^{2+})

Hướng dẫn



So sánh (2) và (3) ta thấy $\beta \cdot C_{\text{Pb}^{2+}} \gg K_w$ do đó có thể bỏ qua sự phân ly của nước.

Trong dung dịch có quá trình tạo phức hidroxo của Pb^{2+} liên quan đến phản ứng axit bazơ đó có thể đánh giá thành phần cân bằng của hệ theo ĐKP với MK là Pb^{2+} :

$$h = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{PbOH}^+] \approx [\text{PbOH}^+] = \beta [\text{Pb}^{2+}] h^{-1}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{\beta [\text{Pb}^{2+}]} \quad (4)$$

trong đó $[\text{Pb}^{2+}]$ được tính từ định luật BTND ban đầu:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{PbNO}_3^+] = [\text{Pb}^{2+}] (1 + \beta h^{-1} + \beta [\text{NO}_3^-])$$

$$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}}{1 + \beta h^{-1} + \beta [\text{NO}_3^-]} \quad (5)$$

$$\text{Tương tự : } C_{\text{NO}_3^-} = [\text{NO}_3^-] + [\text{PbNO}_3^+] = [\text{NO}_3^-] (1 + \beta [\text{Pb}^{2+}])$$

$$\rightarrow [\text{NO}_3^-] = C_{\text{NO}_3^-} (1 + \beta [\text{Pb}^{2+}]) \quad (6)$$

Việc tính lập kèm theo ĐKP được thực hiện như sau:

Gần đúng bước 1: Chấp nhận $[\text{Pb}^{2+}]_0 = C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1\text{M}$ thay vào (4) để tính h_1 và thay vào

(6) để tính $[\text{NO}_3^-]_1$

$$h_1 = \sqrt{10^{-6.477} \cdot 0,1} = 1,83 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.74} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3^-]_1 = 0,2 \cdot (1 + 10^{1.189} \cdot 0,1)^{-1} = 7,86 \cdot 10^{-2} = 10^{-1.105}$$

Thay giá trị h_1 và $[\text{NO}_3^-]_1$ vừa được tính vào (5) để tính lại $[\text{Pb}^{2+}]_1$

$$[\text{Pb}^{2+}]_1 = 0,1 \cdot (1 + 10^{-6.477+3.74} + 10^{1.189-1.105})^{-1} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Gần đúng bước 2: Thay giá trị $[\text{Pb}^{2+}]_1$ vào (4) và (6) để tính lại h_2 và $[\text{NO}_3^-]_2$

$$h_2 = \sqrt{10^{-6.477} \cdot 4.5 \cdot 10^{-2}} = 1,22 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.91}$$

$$[\text{NO}_3^-]_2 = \frac{0,2}{1 + 10^{1.189} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}} = 1,18 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_2 = \frac{0,1}{(1 + 10^{-6.477+3.91} + 10^{1.189} \cdot 0,118)} = 3,54 \cdot 10^{-2}$$

Gần đúng bước 3: $h_3 = \sqrt{10^{-6.477} \cdot 3,54 \cdot 10^{-2}} \approx 1,09 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.96}$

$$[\text{NO}_3^-]_3 = 0,2 \cdot (1 + 10^{1.189} \cdot 3,54 \cdot 10^{-2})^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_3 = 0,1 \cdot (1 + 10^{-6.477} \cdot 10^{3.96} + 10^{1.189} \cdot 0,13)^{-1} = 3,32 \cdot 10^{-2}$$

Gần đúng bước 4: $h_4 = \sqrt{10^{-6.477} \cdot 2,54 \cdot 10^{-2}} \approx 1,05 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.96} \approx h_3$ Kết quả lặp . Vậy pH

$$= 3,98; [\text{NO}_3^-] = 0,2 \cdot (1 + 10^{1.189} \cdot 3,32 \cdot 10^{-2})^{-1} = 0,13 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \cdot (1 + 10^{-6.477+3.98} + 10^{1.189} \cdot 0,13)^{-1} = 0,033 \text{ M}$$

$$[\text{PbOH}^+] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [\text{PbNO}_3^+] = 6,63 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

III.2.7. Trộn 10,00 ml dung dịch FeSCN^{2+} $2,0 \cdot 10^{-3}$ M với 10,00 ml dung dịch NaF 0,952 M. Tính cân bằng trong dung dịch.

Cho biết : $\lg \beta_{i(\text{Fe}^{3+} \text{-F}^-)} = 5,28; 9,30; 12,06$

$$\lg \beta_{i(\text{Fe}^{3+} \text{-SCN}^-)} = 3,03; 4,97; 6,37; 6,14; 7,19$$

Hướng dẫn

$$C_{\text{FeSCN}^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}, C_{\text{F}^-} = 0,476 \text{ M}$$



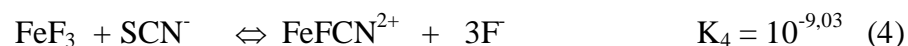
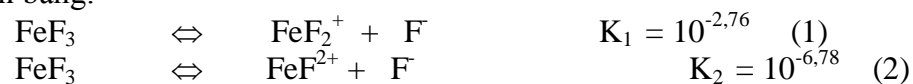
$$C^0 \quad \quad \quad 0,001 \quad 0,476$$

$$C \quad \quad \quad - \quad 0,473 \quad 0,001 \quad 0,001$$

TPGH: FeF_3 0,0010 M; F^- 0,473 M; SCN^- 0,0010 M

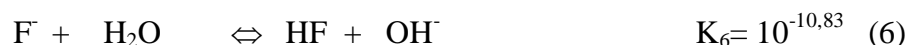
Vì phức FeF_3 rất bền nên lượng Fe^{3+} sinh ra không đáng kể, mặt khác C_{SCN^-} tạo thành nhỏ, do đó có thể chấp nhận bỏ qua các phức thioxiano bậc cao của Fe^{3+} và bỏ qua sự tạo phức hydroxo đa nhân của Fe^{3+}

Các cân bằng:





Do F^- còn dư với nồng độ lớn, nên F^- sẽ quyết định pH của hệ:



C 0,473

[] 0,473 - x x x

$$x = 10^{-5,58}$$

$$[\text{HF}] = [\text{OH}^-] = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Bài tập vận dụng

III. 2.8. Tính pH và thành phần cân bằng trong hệ gồm $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M và KCN 0,010 M

Cho biết : đối với phức $\text{Hg}^{2+} - \text{CN}^-$ có $1g\beta_i = 18,00; 34,70; 38,53; 41,51$.

Logarit hằng số tạo phức hidroxo của Hg^{2+} : -3,65 ; -7,72.

Hướng dẫn : $C_{\text{CN}^-} = 0,010 < C_{\text{Hg}^{2+}}$: -3,65 ; -7,72.

$$[\text{Hg}^{2+}] = 8,57 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [\text{CN}^-] = 1,15 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$pH = 2,35; [\text{HgOH}^+] = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Hg}(\text{CN})_2] = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Trả lời : } [\text{HgCN}^+] = 9,89 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Hg}(\text{CN})_2] = 5,72 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HgCN}_3^-] = 4,46 \cdot 10^{-20} \text{ M}; [\text{HgCN}_4^{2-}] = 4,91 \cdot 10^{-26} \text{ M}$$

III.2.9. tính $[\text{Fe}^{3+}]$ và $[\text{Y}^{4-}]$ trong dung dịch Fe^{3+} 0,010 M và BaY^{2+} 0,010M

Hướng dẫn : Xác định TPGH gồm FeY^- 0,010M và Ba^{2+} 0,010M . Vì FeY^- rất bền , do đó có thể coi pH=7,00, từ đó tính β_{FeY^-} và tính theo ĐLTĐKL áp dụng cân bằng phân ly của phức FeY^- (chấp nhận trong dung dịch chỉ hình thành một phức hidroxo đơn nhân của Fe^{3+}).

$$\text{Trả lời : } [\text{Fe}^{3+}] = 4,95 \cdot 10^{-15} \text{ M}; [\text{Y}^{4-}] = 1,60 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

III.2.10 .Tính $[\text{Ni}^{2+}]$ trong dung dịch và tính % Ni^{2+} chưa tạo phức trong hệ gồm

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,010M ; KCN 0,10M và NH_3 0,10M

$$\text{Trả lời } [\text{Ni}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}; 5,46 \cdot 102\%$$

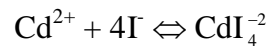
III.2.11. Tính $[Cu^{2+}]$ trong hệ gồm Cu^{2+} 0,010M ; EDTA 0,010M và NH_3 1M

Cho $\lg\beta_{iCu(NH_3)_2} = 3,99 ; 7,33 ; 10,06 ; 12,03$ và $\lg\beta_{CuY^2} = 18,79 ; \lg^*\beta_{CuOH} = -8,0$.

Trả lời : $[Cu^{2+}] = 4.46.10^{17} M$

III.2.12. Tính nồng độ kim loại cân có trong dung dịch $Cd(ClO_4)_2$ 2,0.10²M để làm giảm nồng độ Cd^{2+} xuống còn 1,0.10⁸M

Hướng dẫn: Vì $[Cd^{2+}] = 1,0.10^8 \ll C_{Cd^{2+}}$ và $\beta_4 > \beta_3 ; \beta_1 \gg \beta_2 > \beta_1$ do đó có thể bỏ qua sự tạo phức hydroxo của Cd^{2+} và tính lặp theo định luật BTNĐ đối với Cd^{2+} và I^- . Việc chọn nghiệm ban đầu $[I^-]_0 \approx 1,1$ được tính theo cân bằng tạo thành CdI_4^{2-} (coi là tồn tại chính trong dung dịch như sau :



$[I^-]_0 \approx \sqrt[4]{\frac{[CdI_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]\beta_4}} \approx 1,1$. từ đó tính lặp để thu được giá trị $[I^-]$ và C_{I^-} chính xác

Trả lời : $C_{I^-} = 1,18M$