

Chương V

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

Dr. S. M. Condren



Phức chất là hợp chất sinh ra do ion đơn(ion kim loại) gọi là ion trung tâm hóa hợp với phân tử hoặc ion khác gọi là phối tử.

Một vài cân bằng tạo phức



$$K_f = \frac{[MD]}{[M][D]}$$



$$K_f = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$



Một vài cân bằng tạo phức



$$K_1 = \frac{[MB]}{[M][B]}$$

và



$$K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$



Một vài cân bằng tạo phức

$$K_f = K_1 * K_2 = \frac{[MB]}{[M][B]} * \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$

$$\alpha_2 = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$



Một vài cân bằng tạo phức



$$K_f = \frac{[MA_4]}{[M][A]^4}$$



$$K_1 = \frac{[MA]}{[M][A]}$$



$$K_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}$$

Dr. S. M. Condren



Một vài cân bằng tạo phức



$$K_3 = \frac{[\text{MA}_3]}{[\text{MA}_2][\text{A}]}$$

và



$$K_4 = \frac{[\text{MA}_4]}{[\text{MA}_3][\text{A}]}$$

Dr. S. M. Condren



Một vài cân bằng tạo phức

$$\alpha_4 = K_f = K_1 * K_2 * K_3 * K_4$$

$$\alpha_4 = \frac{[MA]}{[M][A]} * \frac{[MA_2]}{[MA][A]} * \frac{[MA_3]}{[MA_2][A]} * \frac{[MA_4]}{[MA_3][A]}$$

$$\alpha_4 = K_f = \frac{[MA_4]}{[M][A]^4}$$



DANH PHÁP

Cách gọi tên phức chất

+ Gọi tên các ligand trước theo thứ tự

*ligand gốc acid $\rightarrow$ ligand phân tử...

+ sau cùng gọi tên các ion trung tâm kèm theo số la mã viết trong dấu ngoặc chỉ hóa trị của nó(cation).

+ Nếu ion phức là anion thì thêm đuôi “at” trước khi thêm số la mã



DANH PHÁP

+ Nếu ligand là gốc của acid thì thêm đuôi “O” vào tên gốc acid.

Ví dụ: SO_4^{2-} : sunfato; NO_3^- : nitrato.

+ Nếu ligand là ion halogen thì thêm “O” vào tên halogen.

Ví dụ: F^- : floro; Cl^- : cloro; Br^- : bromo; I^- : iodo

Một số ion khác gọi theo tên riêng.

Ví dụ: NO_2^- : nitro; S^{2-} : sunfo; S_2^{2-} : pesunfo



DANH PHÁP

Số phối trí được gọi bằng tên chữ số Hy Lạp đặt trước tên phối tử

1 : mono	2: đi	3: tri	4 : tetra	5: penta
6: hexa	7: hepta	8: octa	9 : nona	10: đeca
11: nođeca	12 : đodeca.			

Ví dụ :

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ điamino bạc (I) clorua

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: Kali hexanitro cobanat (III)

$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3]$: oxalato thioxianato triamino coban (III)



I. Nguyên tắc chung và phân loại

1. Nguyên tắc chung

Dựa trên phản ứng tạo thành các phức tan hay các muối phức ít phân ly



2. Phân loại

a. Phương pháp đo bạc (chuẩn độ cyanua)



Để nhận biết điểm tương đương : cho dư 1 giọt Ag^+ sẽ làm dung dịch vẫn đục do xuất hiện kết tủa trắng $Ag[Ag(CN)_2]_{\downarrow}$



b. Phương pháp thủy ngân

Dựa trên phản ứng tạo phức giữa Hg^{2+} với ion halogenua (Cl^- , Br^- , I^-) và SCN^-



Để nhận biết điểm tương đương dùng chỉ thị:

- Diphenyl Carbazit ($\text{pH} = 1,5 \div 2,6$)
- Diphenyl Carbazon ($\text{pH} = 2,0 \div 3,5$)
- Tại điểm tương đương dư một giọt Hg^{2+} sẽ tạo với chỉ thị một phức màu xanh tím

c. Phương pháp Complexon

Dựa trên phản ứng tạo phức giữa các ion kim loại với một nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon.



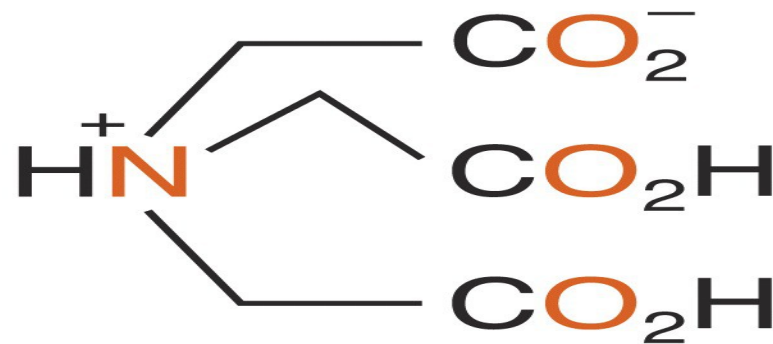
II. Phương pháp chuẩn độ complexon

1. Giới thiệu chung về các complexon

Complexon là tên gọi chung chỉ một nhóm các thuốc thử hữu cơ là dẫn xuất của acid amino polycarboxylic

+ Complexon 1:

Acid Nitrylotriacetic (NTA) hay còn gọi là Chelaton I



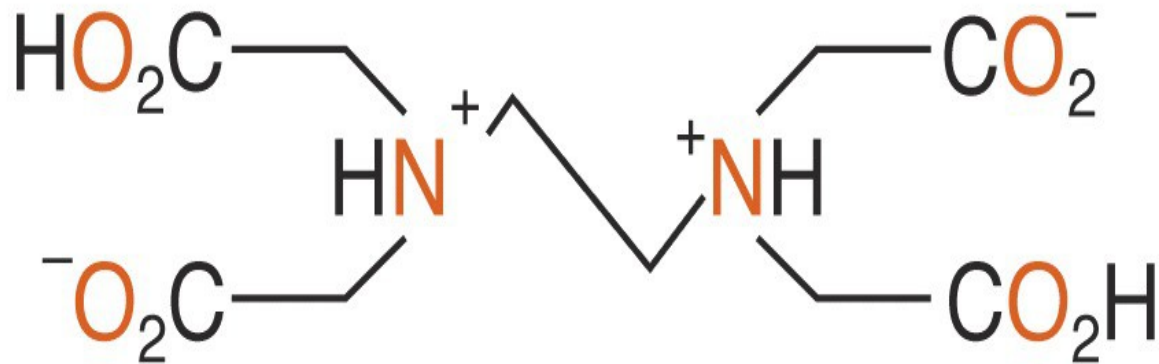
NTA

Nitrylotriacetic acid

+ Complexon II: (chelaton II)

EDTA

ethylenediaminetetraacetic acid H_4Y



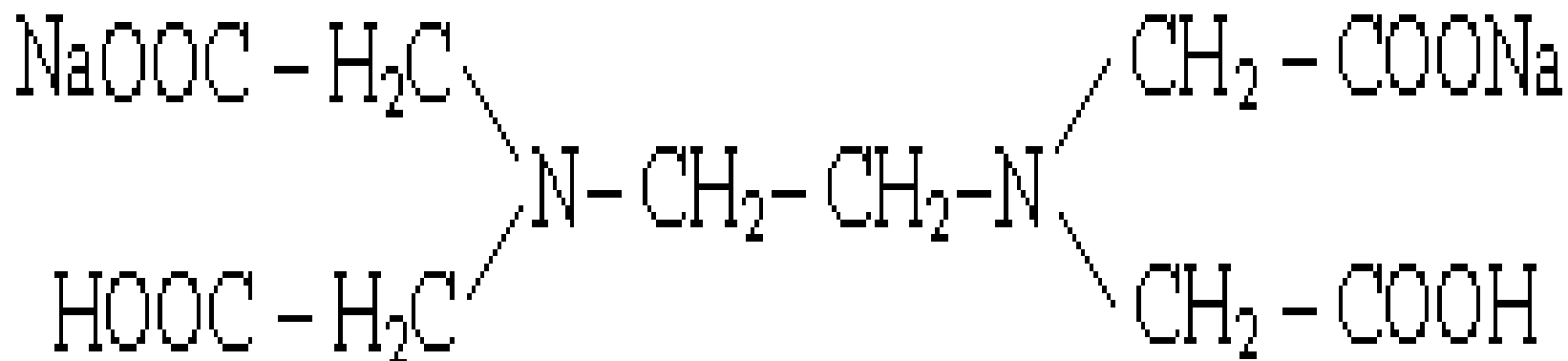
EDTA

Ethylenediaminetetraacetic acid

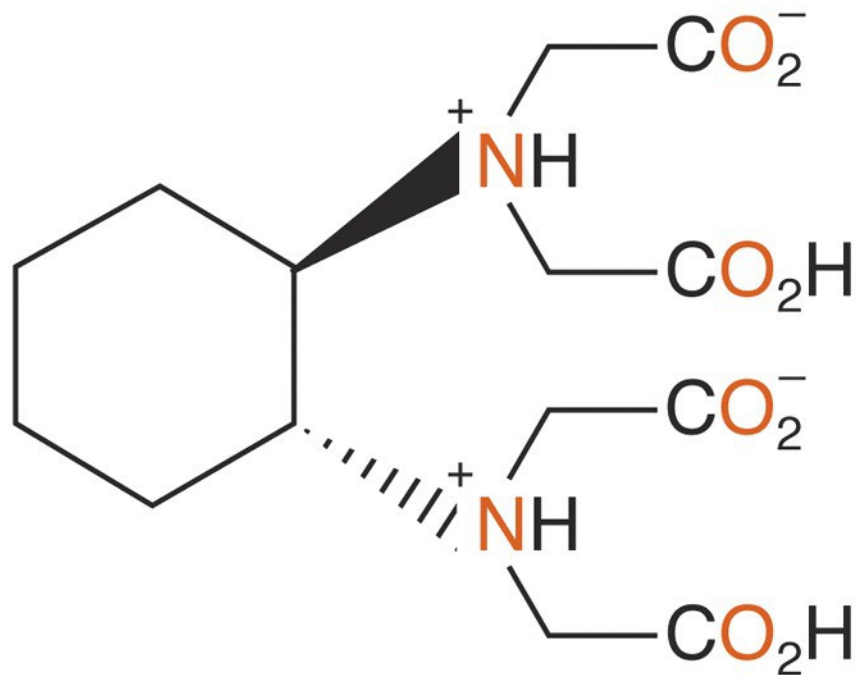
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)

+ Complexon III

Muối của EDTA : $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gọi là **Trilon B**



+ Complexon IV

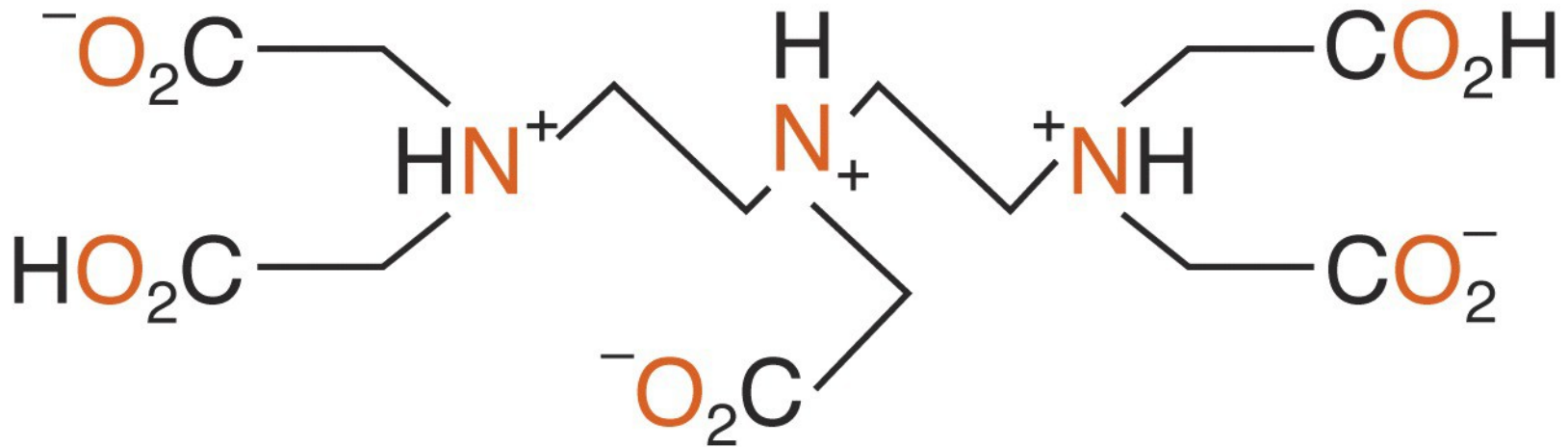


DCTA

trans-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



+ Complexon V



DTPA

Diethylenetriaminepentaacetic acid



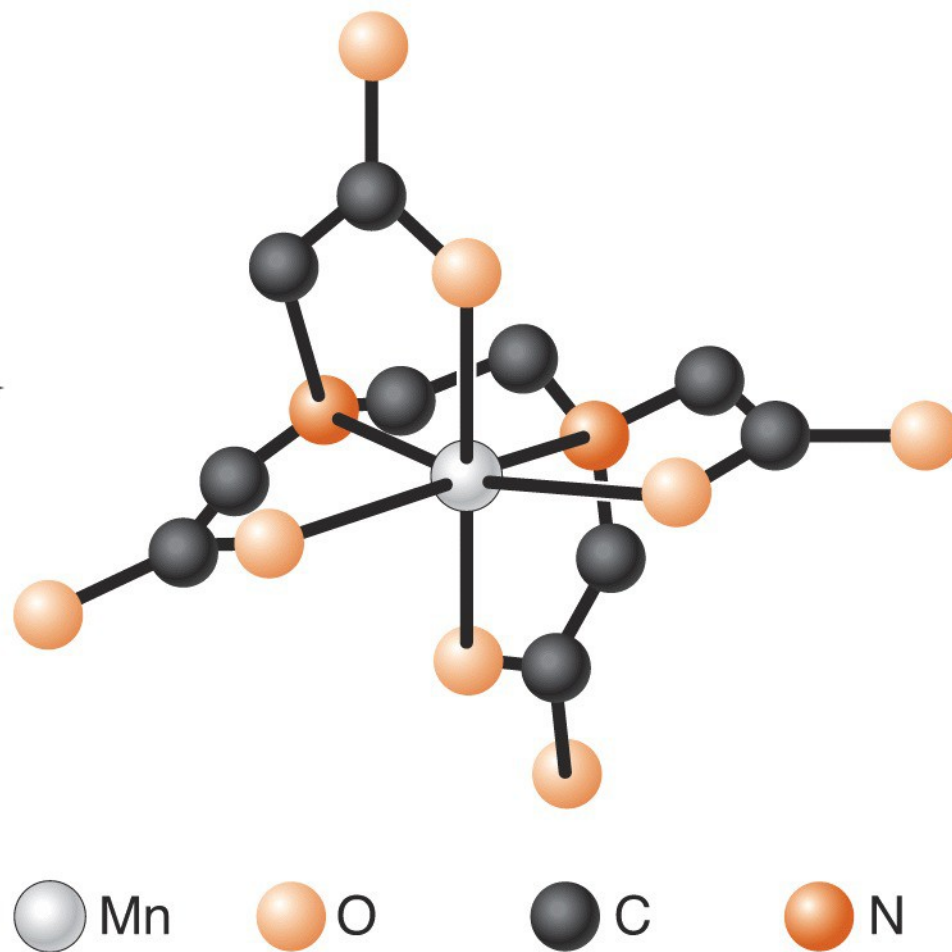
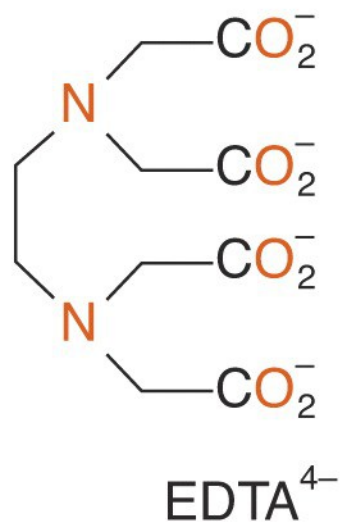
+ Complexon VI



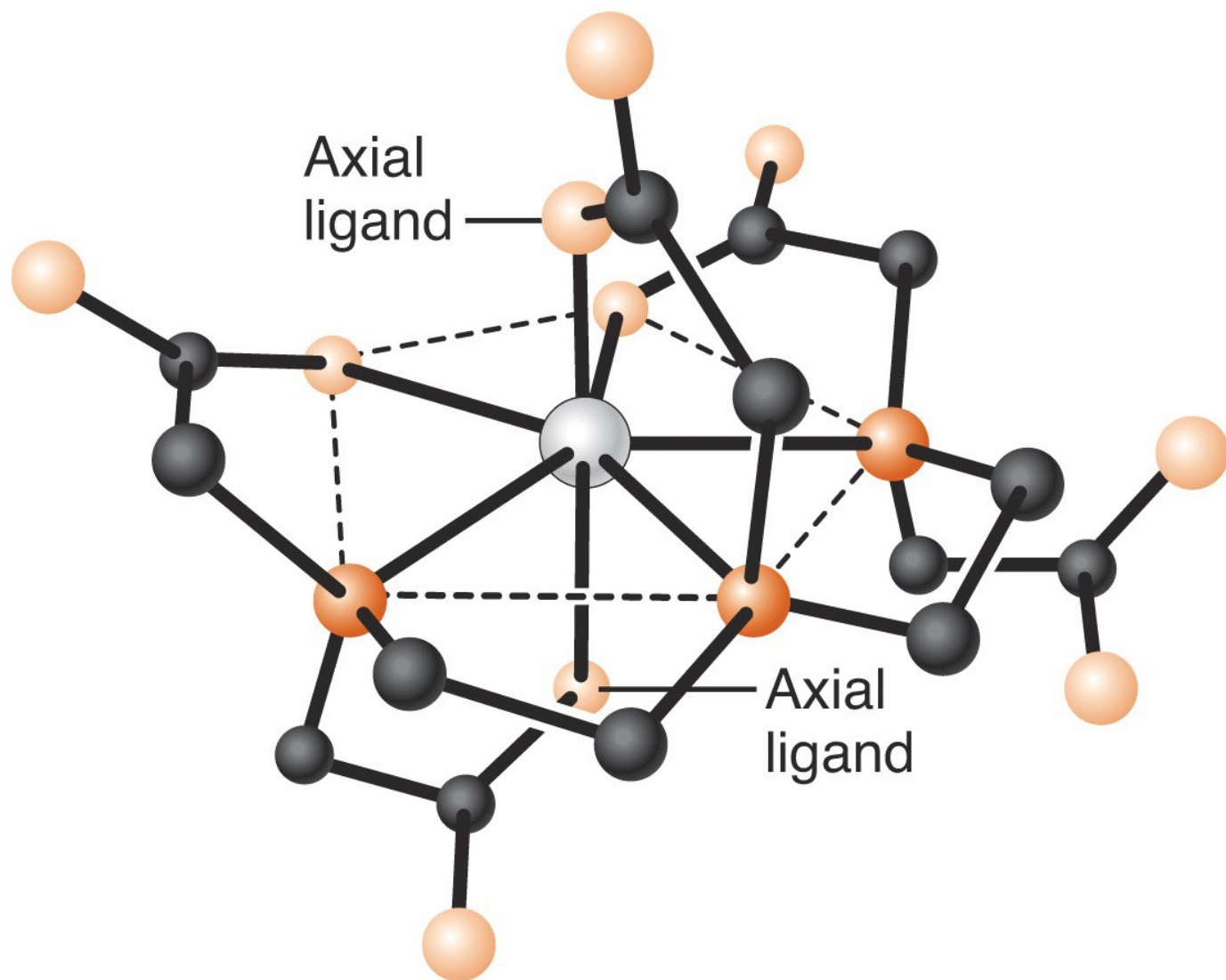
EGTA

bis-(Aminoethyl)glycolether-*N,N,N',N'*-
tetraacetic acid





Dr. S. M. Condren



Fe 

C 

O 

N 

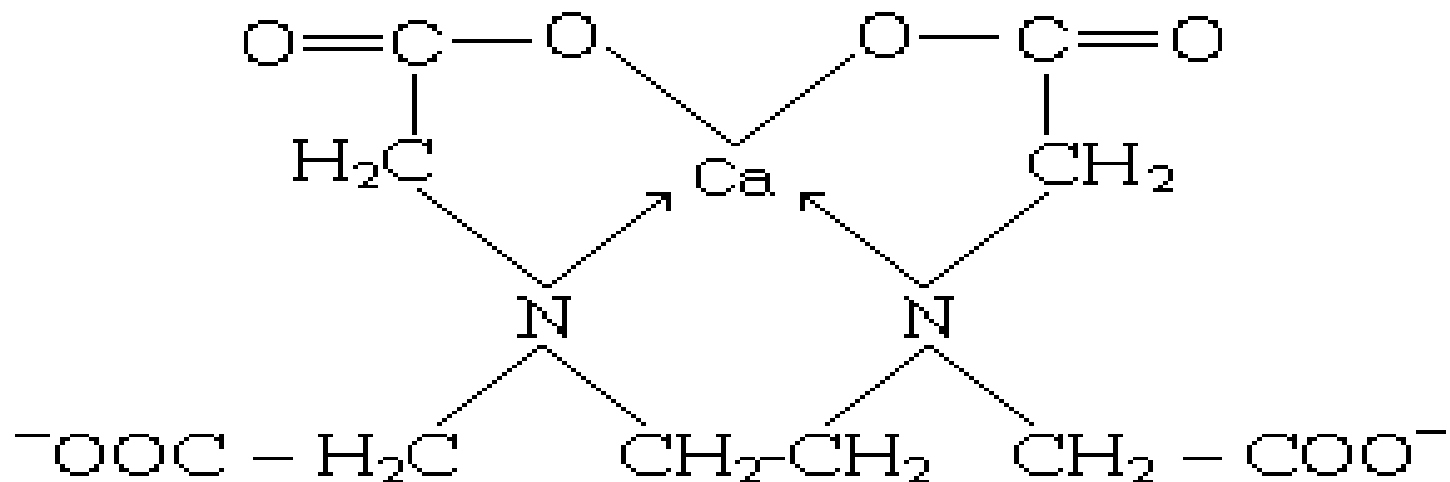
Dr. S. M. Condren

2. Sự tạo phức của Coplexon III với các ion kim loại

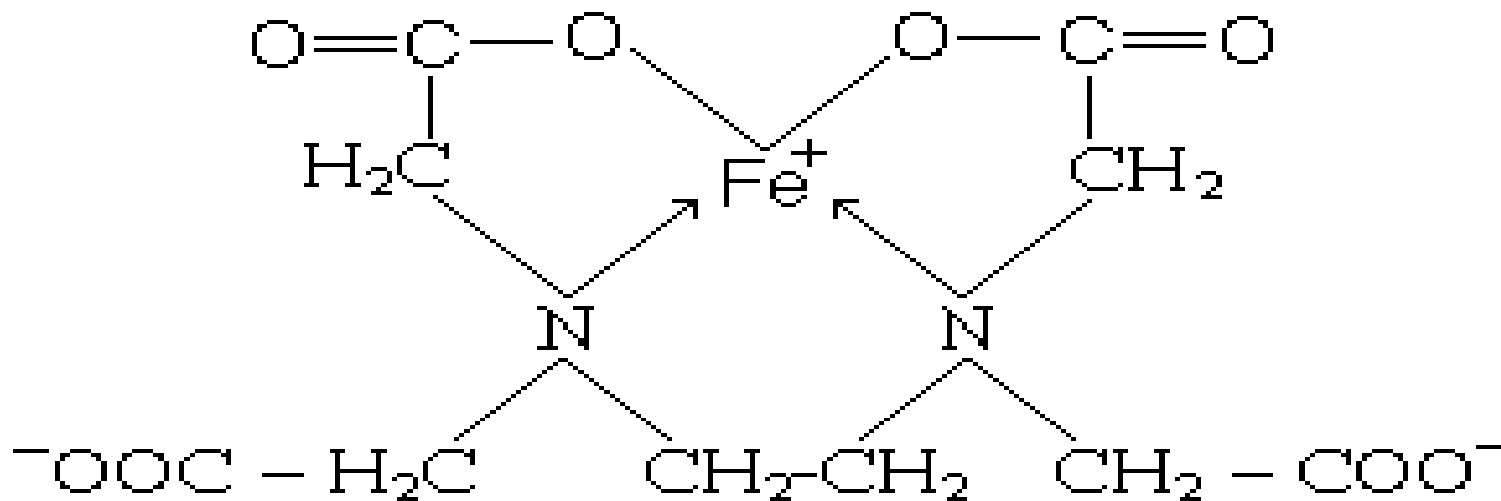
Trong dung dịch nước complexon III điện ly



Ví dụ : Phức calci complexonat (CaY^{2-})



Phức sắt (III) complexonat FeY^-



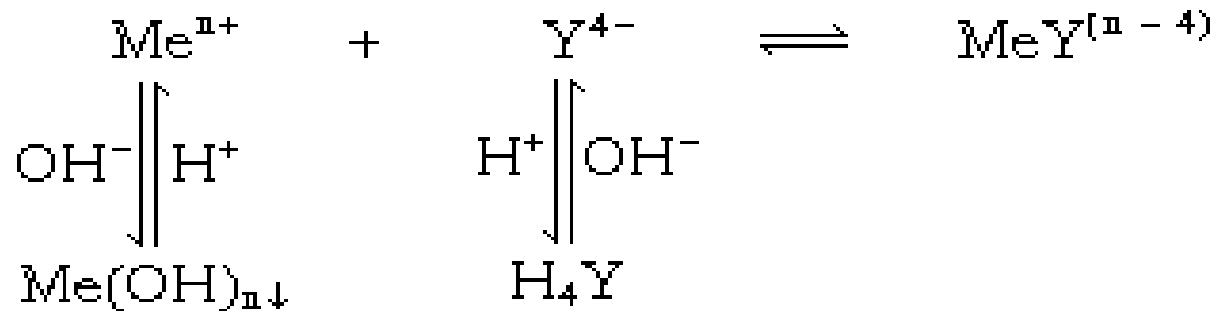
Dr. S. M. Condren



* Ảnh hưởng của pH đến độ bền của các complexonate



pH của dung dịch : ảnh hưởng đến các dạng tồn tại của H_4Y và sự tạo phức hydroxo kim loại.



Ở pH càng cao thì sự tạo phức hydroxo kim loại càng mạnh => sự tạo phức complexonate càng kém.

Nhưng pH càng cao thì dạng Y^{4-} tồn tại càng lớn => tăng khả năng tạo phức complexonate.

Hai yếu tố ảnh hưởng trái ngược => mỗi complexonate chỉ bền trong một khoảng pH nhất định.

Dr. S. M. Condren

+ Các ion kim loại hóa trị 3,4 bị thủy phân rất mạnh cho các phức hydroxo ngay cả trong môi trường acid.

=>complexonat của chúng chỉ bền trong môi trường rất acid.

Ví dụ: FeY^- , ScY^- ... bền trong khoảng $\text{pH} = 1 \div 2$.

+ Các ion kim loại nhóm B có hoá trị 2 và Al^{3+} bị thủy phân yếu hơn các ion hoá trị 3, 4 nên phức của chúng bền ở pH cao hơn một ít : $\text{pH} = 2 \div 5$.

+ Các complexonat kim loại nhóm IIA lại bền trong môi trường kiềm hơn. Các phức này bền trong khoảng $\text{pH} = 8 \div 10$.

Ví dụ : Để chuẩn độ Pb^{2+} bằng phương pháp complexon, cần tiến hành chuẩn độ trong môi trường kiềm có $\text{pH} = 9 \div 10$.

Trong môi trường này Pb^{2+} sẽ tạo tủa hydroxyt, do đó cần cho vào dung dịch chất tạo phức phụ với Pb^{2+} như muối tartrat ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) hay Trietanolamin ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) . . .

*** để ngăn ngừa ảnh hưởng của các ion cản trở**

+ Chọn pH thích hợp sao cho EDTA chỉ tạo phức bền với ion kim loại cần chuẩn độ.

Ví dụ : Để chuẩn độ riêng ion Ca^{2+} khi có mặt Mg^{2+} , cần làm gì ?

Tiến hành ở môi trường kiềm mạnh ($\text{pH} = 12$).

Mg^{2+} sẽ kết tủa dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Dr. S. M. Condren
 Ca^{2+} tồn tại ở dạng CaY^{2-} .

+ Dùng chất che thích hợp để tạo phức với các ion cản trở

Ví dụ : Dùng CN^- để che các ion Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} khi chuẩn độ Ca^{2+} , Mg^{2+} trong hỗn hợp có chứa các ion trên.

Dùng F^- để che Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} khi chuẩn độ Zn^{2+} , Cd^{2+} , ...

+ Tách các ion cản trở bằng cách kết tủa phân đoạn . . .

3. Chất chỉ thị dung trong phương pháp chuẩn độ complexon

Chỉ thị màu kim loại là các thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo với các cation kim loại các phức có màu và bản thân chỉ thị cũng có màu.

chỉ thị màu kim loại cũng là những đa acid hay đa baz hữu cơ yếu thuộc loại thuốc nhuộm nên tùy theo pH của môi trường mà có thể tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau có màu khác nhau.

⇒ màu sắc của chỉ thị thay đổi tùy theo pH của dung dịch.

Ví dụ:

Chuẩn độ trực tiếp ion kim loại Me^{n+} dùng chỉ thị màu kim loại HInd. ion kim loại sẽ tạo phức màu với chỉ thị :



Khi nhỏ từ từ dung dịch chuẩn Trilon B vào:



Khi hết Me^{n+} , Trilon B sẽ pư với $\text{MeInd}^{(n-1)}$.



Làm thế nào để nhận biết được điểm cuối?

Ở điểm tương đương: dung dịch chuyển từ màu của dạng MeInd sang màu của dạng chỉ thị tự do HInd.



Để nhận ra điểm tương đương một cách rõ ràng

-Phản ứng (1) phải xảy ra hoàn toàn :

phức của chỉ thị và kim loại phải kém bền hơn nhiều so với phức complexonat kim loại.

–Chỉ thị phải có độ nhạy cao

Phức chỉ thị với kim loại cũng phải tương đối bền
Thường chọn chỉ thị thỏa mãn yêu cầu :

$$10^4 < K_{\text{MeInd}}$$

$$10^4 K_{\text{MeInd}} < K_{\text{MeY}}$$

–Chọn pH sao cho

Phức MeY bền

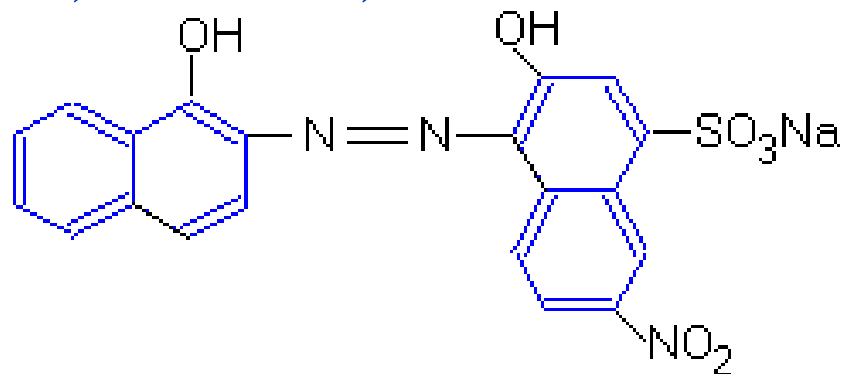
Màu của phức MeInd phải khác hẳn màu của chỉ thị tự do HInd.

MỘT SỐ CHẤT CHỈ THỊ THÔNG DỤNG

+ *Eriocrom – T – black* (viết tắt là ET – 00 hay NET)(H₃Ind)

Công thức phân tử : C₂₀H₁₃N₃O₇S.

ET – 00 thường dùng dưới dạng muối Natri có công thức phân tử
C₂₀H₁₂N₃O₇NaS; M = 461,39



Chỉ thị NET
được dùng ở
pH=7 ÷ 11

Trong dung dịch nước:



Dr. S. M. Condren

Ví dụ :

NET được dùng làm chỉ thị khi chuẩn độ Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . .
. trong môi trường có $\text{pH} = 9 \div 10$.

Điểm tương đương : dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh biếc.

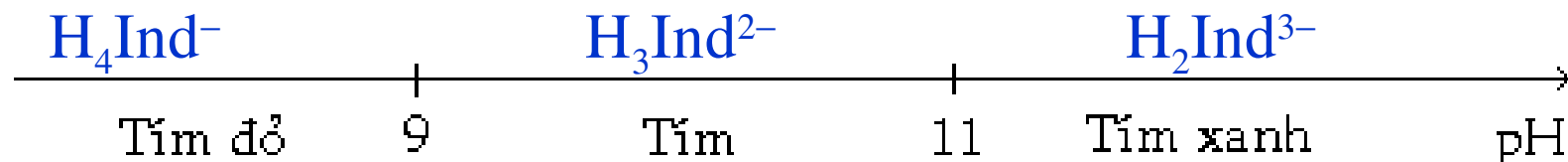
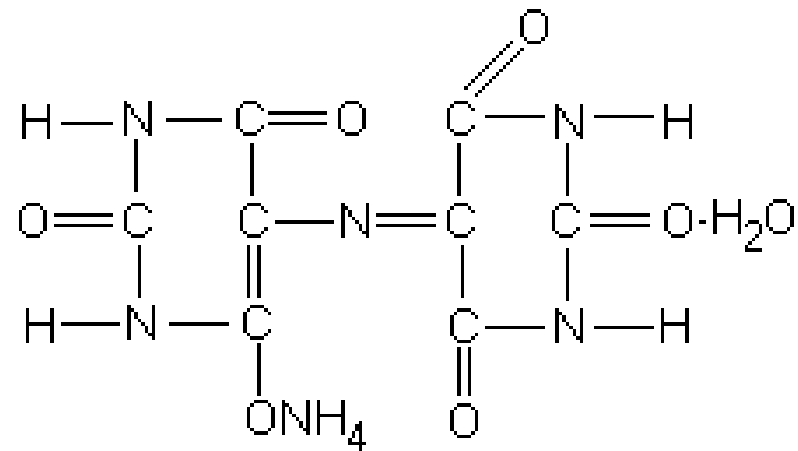


Dr. S. M. Condren

+ *Murexid*

Công thức phân tử : $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M = 302,21$.

Murexid là acid 4 nấc (H_4Ind^-)



- Xác định Ca^{2+} ở $\text{pH} \geq 12$. Điểm tương đương ứng với khi dung dịch chuyển từ màu đỏ (màu của CaInd^{3-}) sang màu tím xanh (màu của chỉ thị tự do $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$).
- Xác định Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ở $\text{pH} = 8 \div 9$. Điểm tương đương ứng với khi dung dịch chuyển từ màu vàng (màu của MeInd^{3-}) sang màu tím đỏ (màu của chỉ thị tự do H_4Ind^-).

Dr. S. M. Condren



4. Đường cong chuẩn độ complexon

chuẩn độ V_0 ml dung dịch ion kim loại M^{n+} C_0 mol/l bằng dung dịch EDTA (Trilon B) C mol/l.

Gọi K_{MY} là hằng số bền của phức MY.

V ml là thể tích Trilon B cho vào trong từng thời điểm của quá trình chuẩn độ.

F: mức độ dung dịch ion kim loại M^{n+} đã được chuẩn độ
Phản ứng chuẩn độ



$$F = \frac{C.V}{C_0.V_0}$$



Đường cong chuẩn độ là đường biểu diễn $pM = f(F)$

+ Khi chưa tiến hành chuẩn độ ($V=0$, $F=0$):

pH được quyết định bởi dd M^{n+} ban đầu.

$$pM = -\lg C_0$$

Dr. S. M. Condren

+ Trước điểm tương đương ($V_0C_0 > CV$, $F < 1$)

pM được quyết định bởi dung dịch M^{n+} dư

$$[M] = \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$$

$$pM = -\lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$$

+ Tại điểm tương đương ($V_0C_0 = VC$, $F = 1$)

pM được quyết định bởi dung dịch phức MY

$$[MY] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M]^2} \quad [M] = \sqrt{\frac{[MY]}{K_{MY}}} = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{K_{MY}(V_0 + V)}}$$

+ Sau điểm tương đương ($V_0C_0 < VC$, $F > 1$)

pM được quyết định bởi lượng Trilon B dư

$$[Y] = \frac{V \cdot C - V_0 \cdot C_0}{V_0 + V}$$

$$[M] = \frac{[MY]}{K_{MY}[Y]} = \frac{C_0 V_0 (V_0 + V)}{K_{MY} (CV - C_0 V_0) (V_0 + V)} = \frac{C_0 V_0}{K_{MY} (CV - C_0 V_0)}$$

Dr. S. M. Condren

CBU
Chemistry



5. Sai số chuẩn độ

$$[M] = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{K_{MY} (V_0 + V)}}$$

+ Nếu Kết thúc chuẩn độ tại $pM > pM_{TB}$: Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Thừa dung dịch chuẩn Trilon B gây sai số thừa :

$$SS\%_Y = \frac{1}{K_{MY}[M]} \cdot 100 \quad SS\%_Y$$

+ Nếu chuẩn độ tại $pM < pM_{TB}$: Kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương. Phép chuẩn độ mắc sai số thiếu $SS\%_{M^{n+}}$

$$SS\%_{M^{n+}} = -[M] \frac{C_0 + C}{C_0 C} 100$$

Dr. S. M. Condren



Ví dụ: Chuẩn độ 100ml dung dịch Mg^{2+} 0,1M bằng dung dịch Trilon B 0,1M. Biết $K_{\text{MgY}} = 10^{8,7}$.

- a) Vẽ đường cong chuẩn độ
- b) Tính sai số của phép chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ ở $\text{pM} = 6$

Phản ứng chuẩn độ:



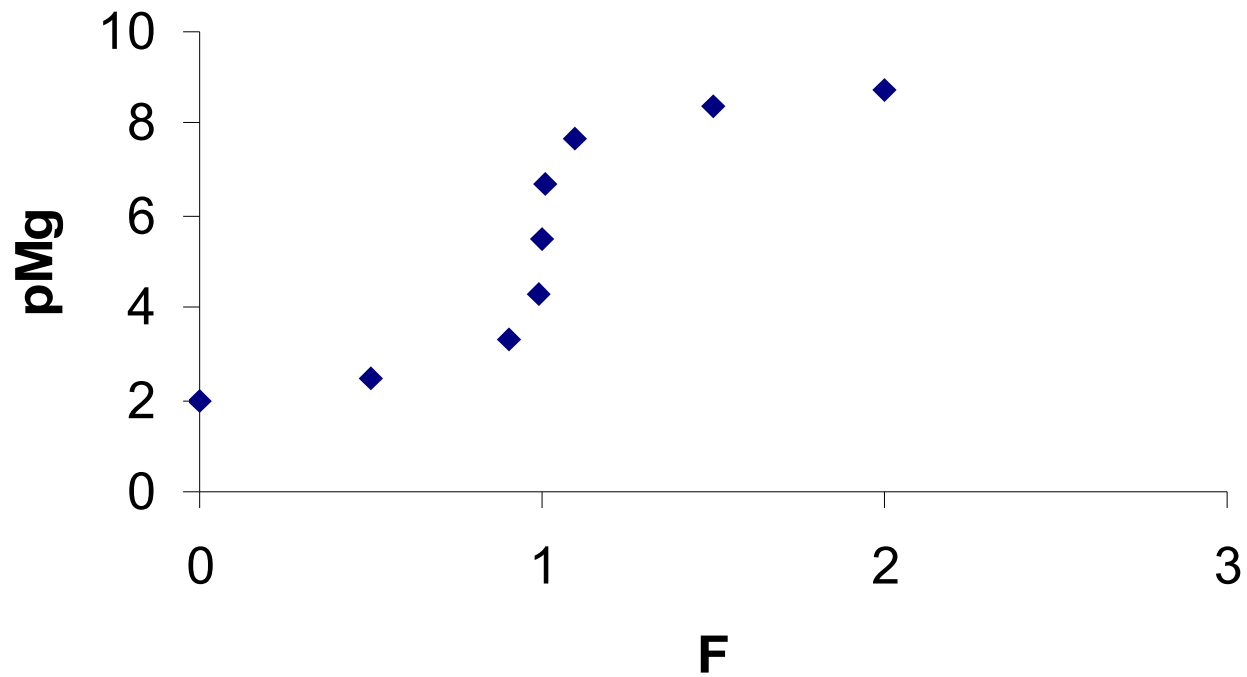
Tại điểm tương đương V_Y chuẩn độ hết

$$V_{YI} = V_{DTD} = \frac{0,1 \times 100}{0,1} = 100 \text{ml}$$

V_{EDTA}	F	CÔNG THỨC TÍNH pH	pM	GHI CHÚ
0	0	$pM = -\lg C_0$	2	
50	0.5		2,48	
90	0,9	$pM = -\lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}$	3,28	
99	0.99		4,3	SS%= -1%
100	1	$[M] = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{K_{MY} (V_0 + V)}}$	5,5	Điểm tương đương
101	1,01		6,7	SS% = + 1%
110	1,1	$[M] = \frac{C_0 V_0}{K_{MY} (CV - C_0 V_0)}$	7,7	
150	1,5		8,4	
200	2		8,7	



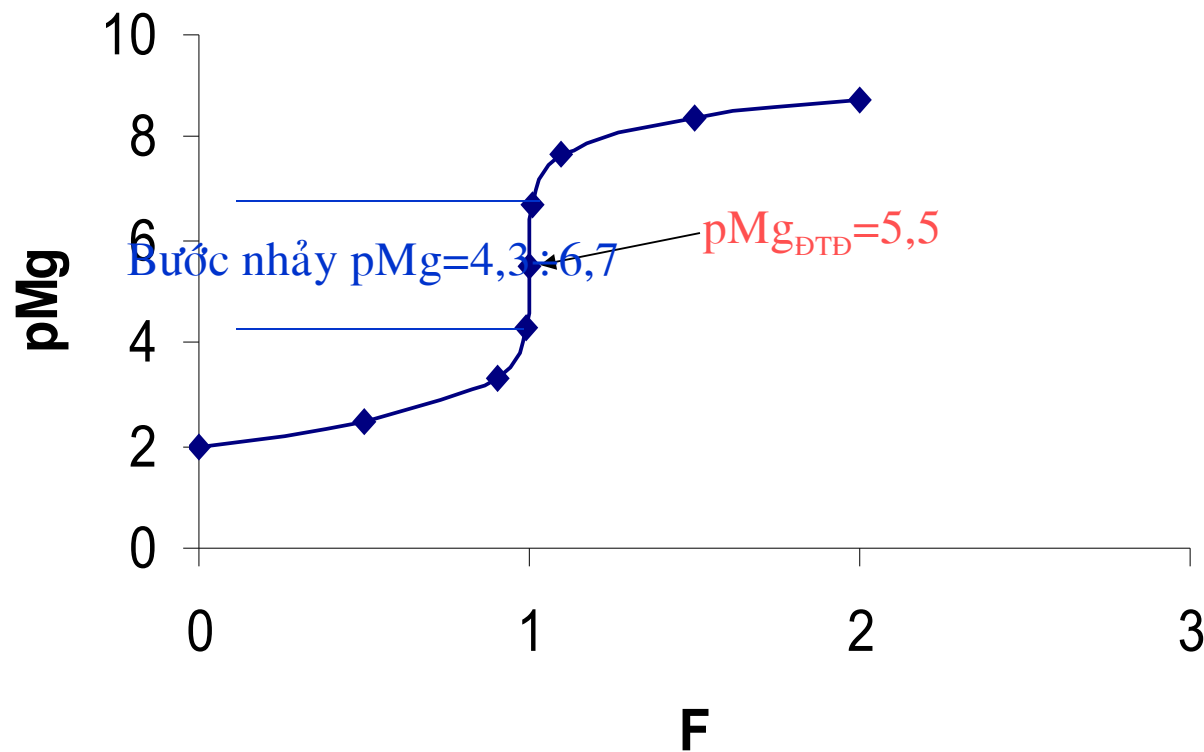
Duong chuan do ion Mg (II) bang Trilon B



Dr. S. M. Condren



Dương chuẩn do ion Mg (II) bang Trilon B



Dr. S. M. Condren



Sai số chuẩn độ khi kết thúc chuẩn độ tại $pMg = 6$

$$[M]_{TD} = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{K_{MY}(V_0 + V)}} = 10^{-5,5}$$

$$pM = 5,5$$

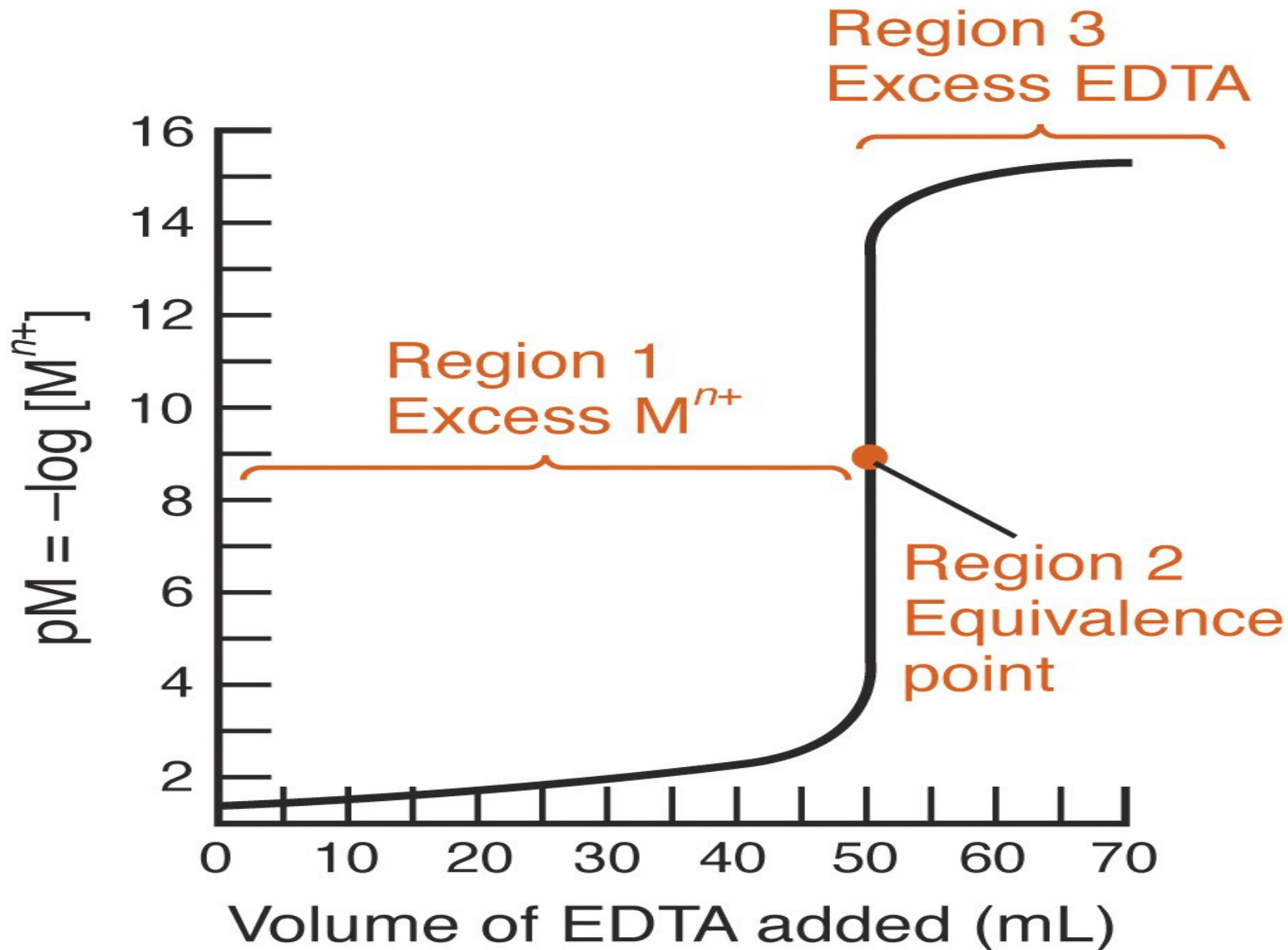
+ Nếu Kết thúc chuẩn độ tại $pM=6 > pM_{TD=5,5}$: Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Thừa dung dịch chuẩn Trilon B gây sai số thừa :

$$SS\%_Y = \frac{1}{K_{MY}[M]} \cdot 100$$

$$SS\%_Y = \frac{1}{K_{MY}[M]} \cdot 100 = \frac{1}{10^{8,7} \times 10^{-6}} \cdot 100 = 0,2\%$$

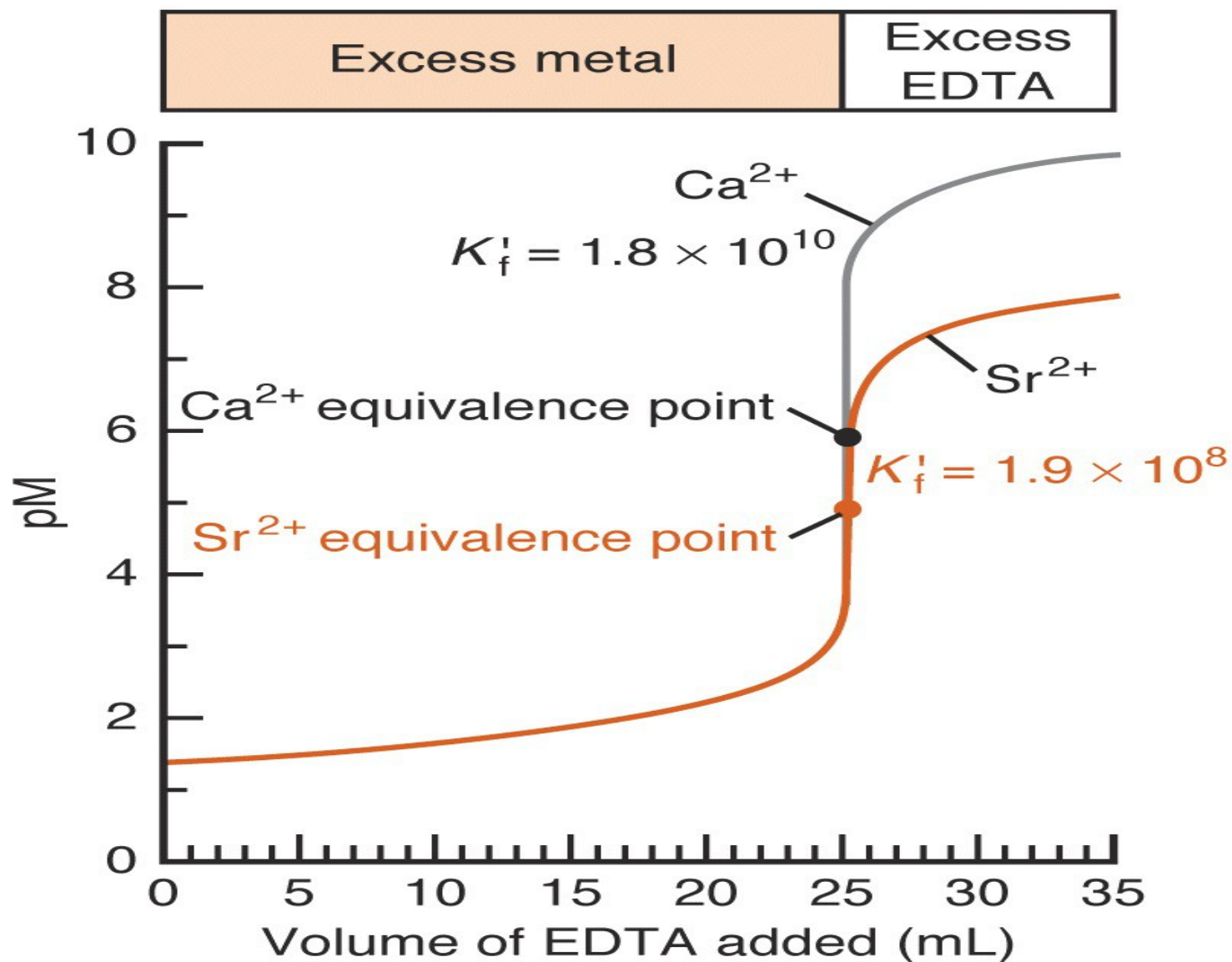
Dr. S. M. Condren





Dr. S. M. Condren

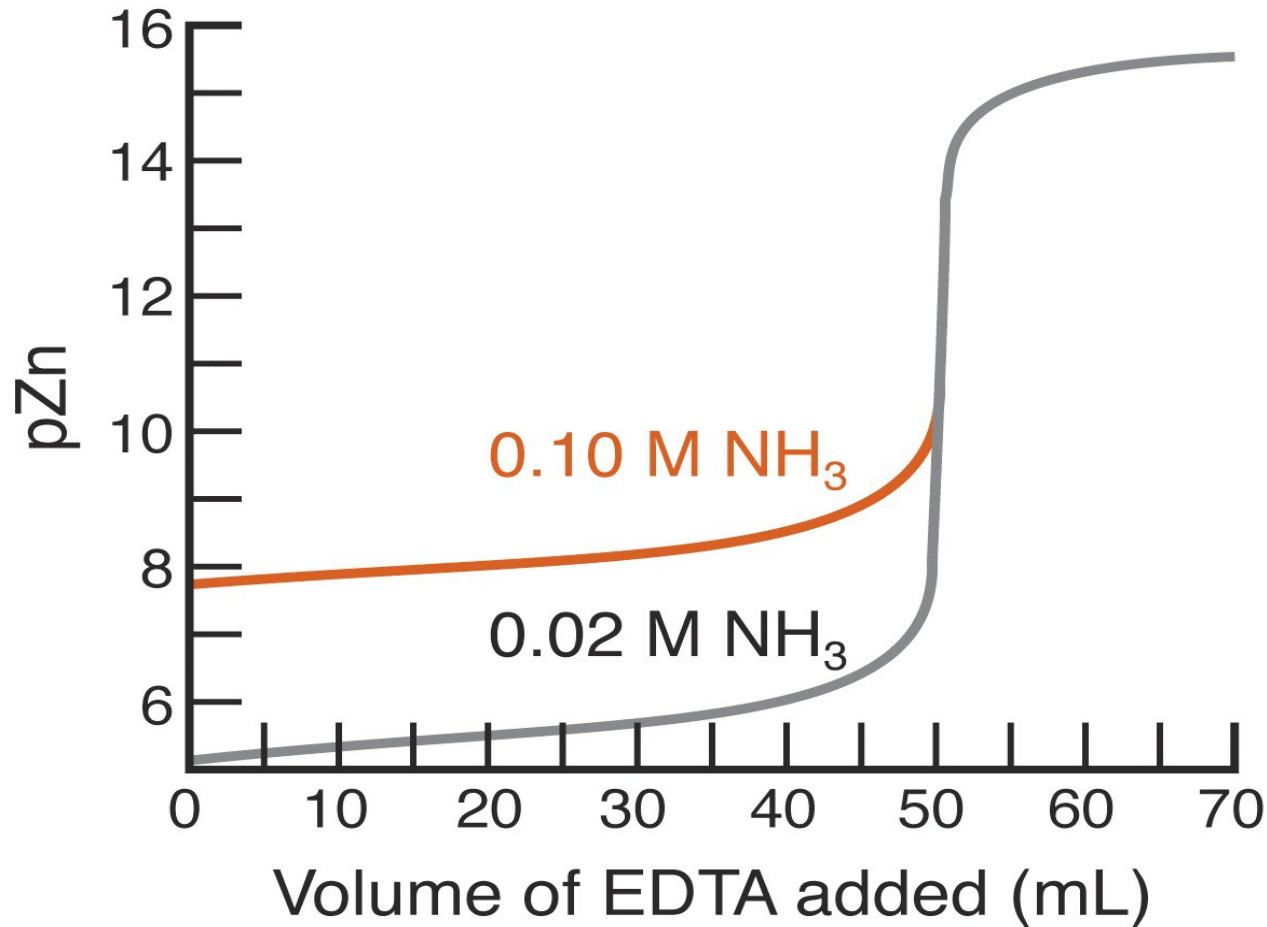




Dr. S. M. Condren



Đường cong chuẩn độ có sự hiện diện của NH_3



Dr. S. M. Condren



III. Các phương pháp tiến hành chuẩn độ complexon

Chuẩn độ trực tiếp - Direct titration

Chuẩn độ ngược - Back titration

Chuẩn độ thay thế - Displacement



1. Chuẩn độ trực tiếp

Sử dụng khi:

- + Phản ứng chuẩn độ xảy ra nhanh.
- + Chất chỉ thị đổi màu rõ ràng.

Ví dụ:

Chuẩn độ Mg^{2+} bằng Trilon B ở $\text{pH} = 9 - 10$ với chỉ thị NET

Chuẩn độ Ca^{2+} bằng Trilon B ở $\text{pH} \geq 12$ với chỉ thị Murexit

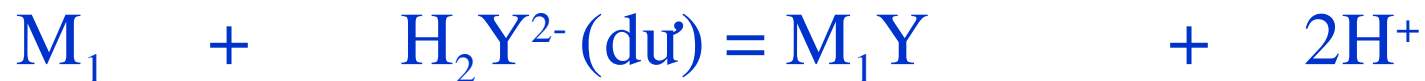
Chuẩn độ Fe^{3+} bằng Trilon B ở $\text{pH} = 2 - 3$ với chỉ thị acid sunfosalisilic

2. Chuẩn độ Ngược

Sử dụng khi:

- + Không có chất chỉ thị thích hợp.
- + Phản ứng giữa ion kim loại với Trilon B xảy ra quá chậm.
- + Ở pH chuẩn độ, ion kim loại bị kết tủa dưới dạng hydroxit.

Ví dụ : Xác định M_1



Làm thế nào để nhận biết được điểm cuối?

Điểm cuối : chuyển màu từ màu chỉ thị tự do HInd sang màu của phức MInd.

Dr. S. M. Condren

Ví dụ: Xác định Pb^{2+} ở $\text{pH} = 9 - 10$ bằng chuẩn độ ngược

Pb^{2+} + Trilon B (dư)

$\text{pH} : \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$; chỉ thị NET

Trilon B dư + Zn^{2+}

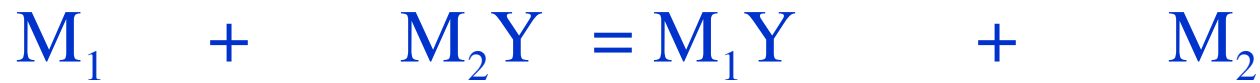
Điểm cuối:

$\text{HInd}^{2-} \rightarrow \text{ZnInd}^-$

xanh biết

đỏ nhỏ

3. Chuẩn độ thay thế



Điều kiện : $10^7 < K_{M_2Y} \ll K_{M_1Y}$

Điểm cuối : chuyển màu từ M_2Ind sang màu $Hind$

Ví dụ: Xác định Pb^{2+} ở $pH = 9 - 10$ bằng chuẩn độ gián tiếp



Chỉ thị Net

Điểm cuối : chuyển từ màu đỏ nhạt ($ZnInd^{-}$) sang xanh biếc ($HInd^{2-}$)

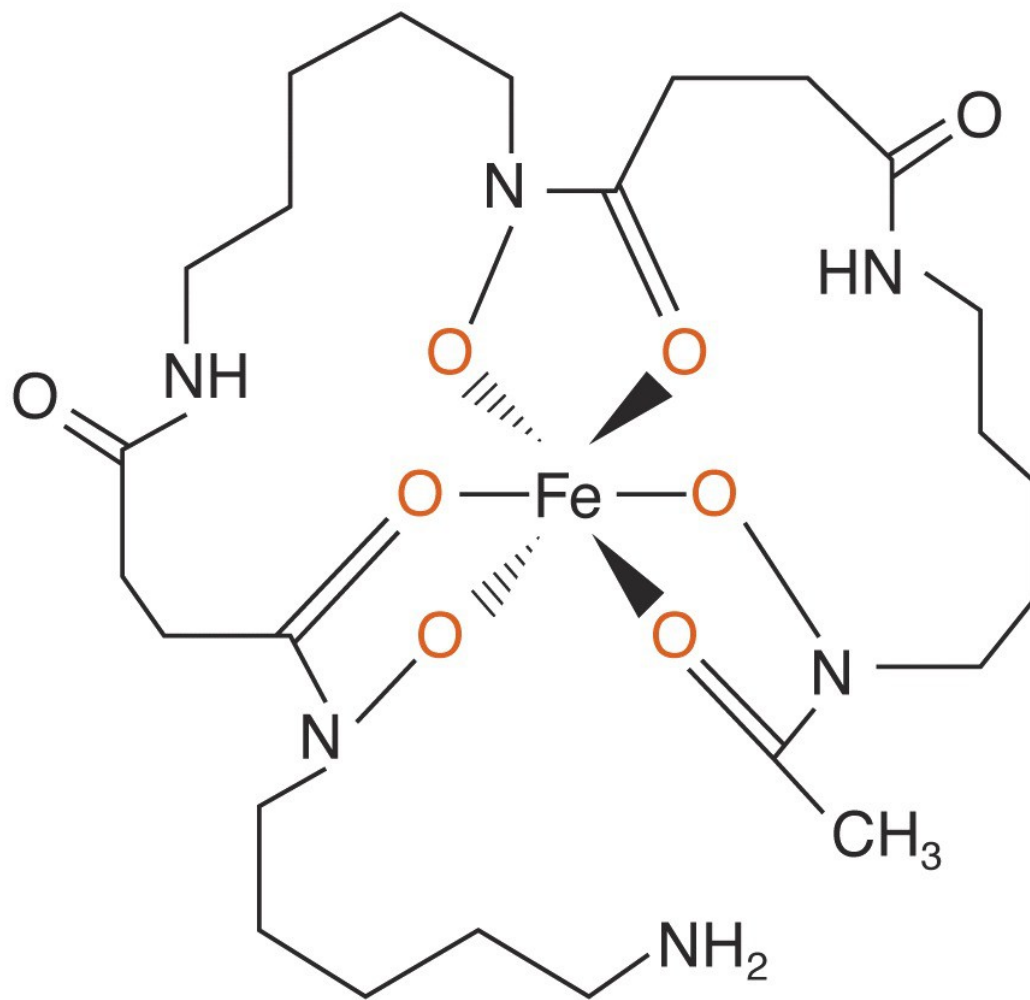
Dr. S. M. Condren

IV. ỨNG DỤNG

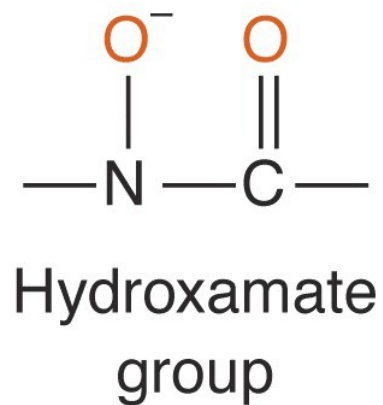
- Xác định trực tiếp các cation kim loại.
- Xác định các anion kim loại bằng chuẩn độ gián tiếp.

VD : Xác định SO_4^{2-}

- Xác định độ cứng của nước
- Xác định Ca và Mg trong các mô động vật – thực vật



Ferrioxamine B



Dr. S. M. Condren