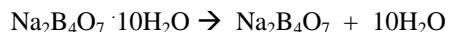


QUÍMICA ANALÍTICA II.
Documento de apoyo : Acidez-complejos (2).
Titulación de bórax en medio *manitolado*.
Dr. Alejandro Baeza.

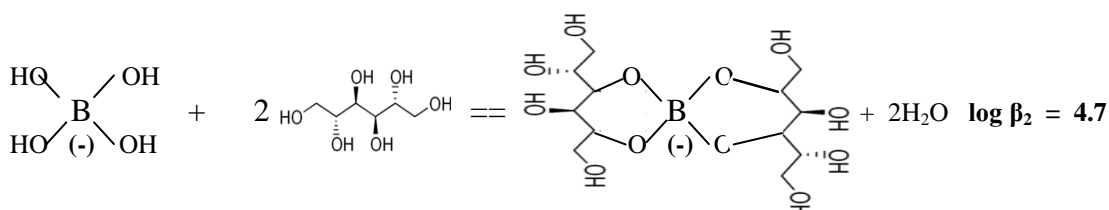
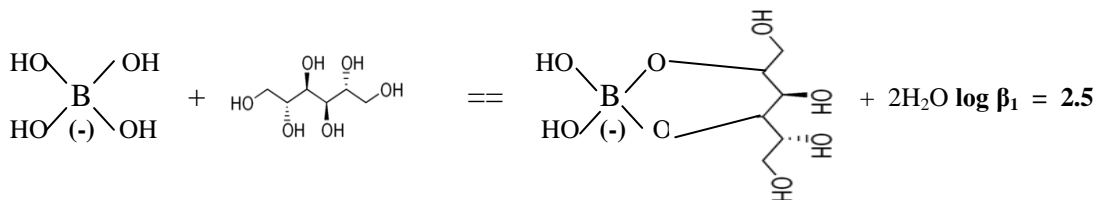
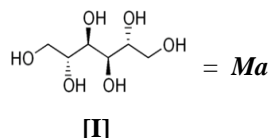
Sem. 2010-I

Planteamiento del sistema en estudio:

El *bórax*, tetraborato de sodio decahidratado, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, presenta una solubilidad máxima en agua aproximadamente de 3g en 100 g de agua a 25°C. Al mezclarse en agua ocurren los siguientes procesos:



El *bórax* tiene muchos usos comerciales y por lo tanto se hace obligada la determinación de su pureza. La valoración titulométrica directa con disoluciones valoradas de NaOH no es posible debido al valor tan alto de pKa del ácido bórico producto de disoluciones deciformales de tetraborato de sodio. Sin embargo rutinariamente se titulan las muestras en presencia de un polialcohol como la hexosa *manitol* [I] ya que se ha reportado la formación de dos complejos con el anión borato:



La presencia del manitol en exceso provoca que la disociación del ácido bórico sea más cuantitativa lo que permite la valoración titulométrica de muestras de *bórax* con disoluciones patrón de NaOH y fenolftaleína como indicador del punto de equivalencia experimental (“*punto final de titulación*”). De manera abreviada:

$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ ∴ “el nivel de acidez es función del nivel de complejación:



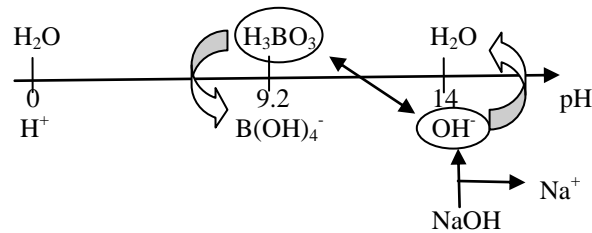
Estudio de la titulación de bórax por adiciones fCo de NaOH en ausencia de manitol.

Se prepara una disolución de $F_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = Co = 5 \text{ mmol/L}$ y se titula por adiciones fCo de NaOH. El ácido bórico resultado de la disolución reacciona con el NaOH. El estudio de la operación analítica propuesta se ejemplifica con los siguientes pasos:

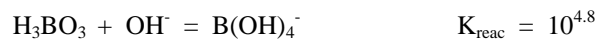
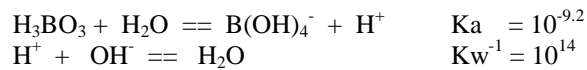
- a) Predicción de la reacción:



inicio	Co			
final	0	2Co	2Co	2Co



- b) Cálculo de la $K_{reacción}$ de la **reacción operativa**:



- c) Tabla de variación de especies:

	H_3BO_3	+	OH^-	=	$B(OH)_4^-$
inicio	2Co				2Co
agreg.			fCo		
a.p.e.					
$0 < f < 2$	$Co(2-f)$		ε		$Co(f+2)$
p.e.					
$f = 2$	ε_1		ε_1		4Co
d.p.e.					
$f > 2$	ε_2		$Co(f-2)$		4Co

- d) Cálculo del $pH = f(f)$.

Para el intervalo $0 < f < 2$, puede utilizarse el polinomio resultante de la combinación del balance de masa, el balance de la electroneutralidad y de K_a y K_w , *La ecuación de Charlot*, obtener polinomios reducciones en función del predominio de especies durante la operación analítica de titulación:

$$[H^+] = K_a \left[\frac{Co(2-f) - [H^+] + [OH^-]}{Co(f+2) + [H^+] - [OH^-]} \right]$$

Para $f = 0$, las concentraciones de H^+ y OH^- son despreciables frente a $2Co$ toda vez que el pH es cercano al valor de $pKa = 9.2$ por tener el par conjugado ácido-base. El polinomio reducido obtenido corresponde a la ecuación de *Henderson-Hasselbalch*:

$$[H^+] = Ka \left[\frac{Co(2-f) - [H^+] + [OH^-]}{Co(f+2) + [H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] = Ka \left[\frac{2Co}{2Co} \right]$$

$$pH = pKa + \log \left[\frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} \right] = 9.2 + \log \left[\frac{2Co}{2Co} \right] = 9.2$$

Para $0 < pH < 2$, antes del punto de equivalencia, aplica la misma aproximación al cálculo:

$$[H^+] = Ka \left[\frac{Co(2-f)}{Co(f+2)} \right]$$

$$pH = 9.2 + \log \left[\frac{(f+2)}{(2-f)} \right]$$

Para $f = 2$, el punto de equivalencia el polinomio se reduce para obtener la ecuación lineal correspondiente a la solución de una base débil en solución de concentración $Co = 0.01$ mol/L:

$$[H^+] = Ka \left[\frac{[OH^-]}{4Co} \right] = Ka \left[\frac{Kw}{4Co[H^+]} \right]$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log[4Co] = 7 + 4.6 + 0.3 - 1 = 10.9$$

Para $f > 2$, después del punto de equivalencia, bajo esta estrategia de estudio, se considera que el OH^- en exceso impone el pH frente al borato Co producido. La ecuación lineal respectiva corresponde a:

$$Kw = [H^+][OH^-] = [H^+] [Co(f - 2)] = 10^{-14}$$

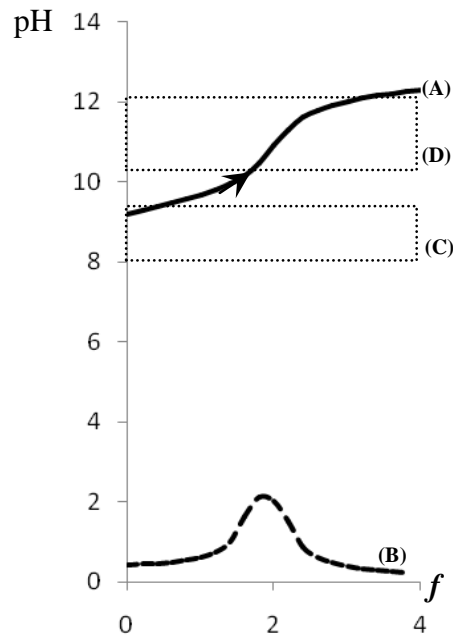
$$pH = 14 + \log[Co(f - 2)]$$

En la siguiente tabla se resume la estrategia de cálculo empleada:

f	especies predominantes	polinomio reducido
0	$H_3BO_3 / B(OH)_4^-$	$pH = pKa + \log \left[\frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} \right] = 9.2 + \log \left[\frac{2Co}{2Co} \right] = 9.2$
0- 2	$H_3BO_3 / B(OH)_4^-$	$pH = 9.2 + \log \left[\frac{(f+2)}{(2-f)} \right]$
2 (p.e.)	$B(OH)_4^-$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(9.2) + \frac{1}{2}\log[4Co] = 10.75$
> 2	OH^-	$pH = 14 + \log[Co(f - 2)]$

$$Co = 0.005 \text{ mol/L.}$$

La gráfica siguiente muestra la curva de titulación obtenida:



Curva de titulación de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.005 mol/L por adiciones fCo de NaOH.

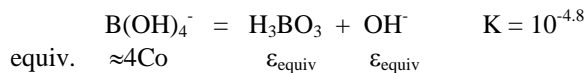
(A) $\text{pH} = f(f)$

(B) $(\Delta\text{pH}/\Delta f) = f(f)$

(C) ΔpH vire de la fenolftaleína:
(8.0 – 9.6)

(D) ΔpH vire del amarillo de alizarina:
(10.1 – 12.0)

Se observa que el punto de inflexión no está bien definido dada la poca cuantitatividad de la reacción entre el ácido bórico y el NaOH ($K_{\text{reacción}} = 10^{4.8}$). Para esta reacción la *el porcentaje que queda sin titular* al punto de equivalencia (i.e. “error químico”) viene dada por el equilibrio de hidrólisis del borato producido:



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log \epsilon_{\text{equiv}} = 14 - \text{pH}_{\text{equiv}} = 14 - 10.9 = 3.1$$

$$\% \text{ error químico: } \left(\frac{\epsilon_{\text{equiv}}}{4\text{Co}} \right) \times 100 = \left(\frac{10^{-3.1}}{0.02\text{M}} \right) 10^2 = 10^{0.6}\% = 4\%$$

El error químico está muy por debajo del 0.1-0.2% considerado como el límite para una operación de titulación aceptable. Evidentemente no es posible utilizar la fenolftaleína como indicador del punto final ya que desde un inicio al adicionar el indicador se presenta el vire. La elección de otro indicador como el *amarillo de alizarina*, $\Delta\text{pH}_{\text{vire}} = 10.1-12.0$, cuyo pH de vire se acerca más al valor del pH al punto de equivalencia, se cometería un error significativo:

$\text{pH}_{\text{inicio vire}} = 10.1 < \text{pH}_{\text{equiv.}} = 10.9$, por tanto la fracción titulada correspondiente puede calcularse de la siguiente manera:

$$\text{pH}_v = 9.2 + \log \left[\frac{(f_v+2)}{(2-f_v)} \right] = 10.1$$

$$10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})} = \left[\frac{(f_v+2)}{(2-f_v)} \right] = X, \quad 2X - Xf_v = f_v + 2$$

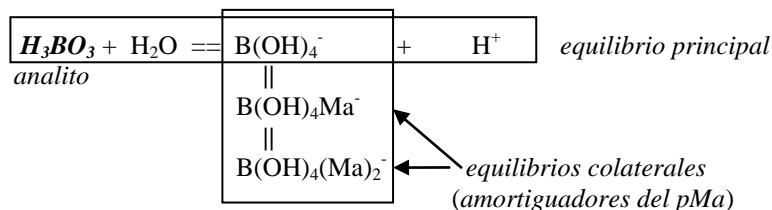
$$f_v = \frac{2X-2}{1+X} = \frac{2(10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})}) - 2}{1 + 10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})}} = \frac{2(10^{10.1-9.2}) - 2}{1 + 10^{10.1-9.2}} = \frac{13.88}{8.9} = 1.6$$

Dado que $f_{\text{equivalencia}} = 2$, el uso de este indicador nos detectaría un *error por defecto* porcentual igual a $\Delta f_{\text{vire}} = (f_{\text{vire}} - f_{\text{equiv.}}) \times 100 = (1.6 - 2) \times 100 = -40\%$, totalmente inaceptable

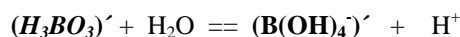
Estudio del cambio en el nivel de acidez del ácido bórico por imposición del nivel de complejación de su base conjugada con el manitol.

Para encontrar la ecuación que relacione la variación del pKa del par bórico/borato en ausencia y presencia del complejante manitol, se proponen el siguiente modelo por medio de los siguientes pasos:

- 1°) Definir “equilibrio principal” (*del analito*) y los colaterales (*de los amortiguadores*):

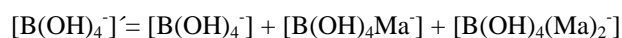
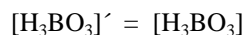


- 2°) Definir “equilibrio generalizado” a orden de generalización uno, $\tau = 1$:



nota 1: el equilibrio es de orden de generalización uno toda vez que solo se amortigua una partícula, el pMa, para condicionar al equilibrio principal.

- 3°) Definir especies generalizadas a orden uno:



nota 2: en la década de los 70's se nombraba a estas sumas como “balances de masa condicionales”. No confundir con único balance de masa del analito :



- 4°) Definir sendos coeficientes de especiación, $\alpha_{i(Ma)}$, sustituyendo en la definición de especies generalizadas las concentraciones de los equilibrios colaterales en función de la especie i -ésima particular a amortiguar, en este caso [Ma]:

para el ácido bórico en función del pMa:

$$\frac{[H_3BO_3]'}{[H_3BO_3]} = 1 = \alpha_{(H_3BO_3)(H)}$$

en efecto, el coeficiente de especiación del ácido bórico con respecto del manitol es igual a la unidad toda vez que no se forman complejos con este ligante y por tanto solo se presente en una sola forma: H_3BO_3 .

para el $B(OH)_4^-$ en función del pMa:



de las expresiones de las constantes acumulativas de formación de los complejos de borato con manitol se sustituye cada complejo en la suma de $[B(OH)_4]^-$ en función de $[B(OH)_4^-]$ y de [Ma]:

$$\beta_1 = \frac{[B(OH)_4^- Ma]}{[B(OH)_4^-][Ma]}; \quad \beta_2 = \frac{[B(OH)_4^- Ma_2]}{[B(OH)_4^-][Ma]^2}$$

$$[B(OH)_4^- Ma] = \beta_1 [B(OH)_4^-][Ma]; \quad [B(OH)_4^- Ma_2] = \beta_2 [B(OH)_4^-][Ma]^2$$

$$[B(OH)_4^-]' = [B(OH)_4^-] + [B(OH)_4^- Ma] + [B(OH)_4^- Ma_2]$$

$$[B(OH)_4^-]' = [B(OH)_4^-] + \beta_1 [B(OH)_4^-][Ma] + \beta_2 [B(OH)_4^-][Ma]^2$$

al factorizar $[B(OH)_4^-]$ se obtiene la expresión del coeficiente de especiación alfa en función de la partícula amortiguada $[Ma]$:

$$[B(OH)_4^-]' = [B(OH)_4^-][1 + \beta_1 [Ma] + \beta_2 [Ma]^2]$$

$$\frac{[B(OH)_4^-]'}{[B(OH)_4^-]} = \alpha_{B(OH)_4^-}(Ma) = (1 + \beta_1 [Ma] + \beta_2 [Ma]^2) = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Ma]^i$$

nota 3: En los a 50's se nombraban a estos coeficientes como "coeficientes de reacción parásita" y en los 70's como "coeficientes de complejación". El término coeficiente de especiación es más universal.

5°) Relacionar el Ka del par ácido base con $\alpha_{i(Ma)}$ en su expresión adimensional:

$$[Ka]' = [Ka]_{\alpha_{i(Ma)}} \prod \alpha_{i(Ma)}$$

$$pKa' = pKa - \log \prod \alpha_{i(Ma)}$$

nota 4: el valor límite de Kd' para $\alpha_{i(Ma)}=1$, suele llamársele "constante no condicional y simplemente se expresa como Kd , (i.e. sin apóstrofe).

Para el equilibrio "no condicional": $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$, la expresión de Ka es:

$$Ka = \frac{[B(OH)_4^-][H^+]}{[H_3BO_3]}, \text{ se sustituyen las expresiones de } [i] \text{ en función de } [i]' \text{ y de } \alpha_{i(Ma)}:$$

$$Ka = \left(\frac{[B(OH)_4^-]'}{[H_3BO_3]'} \right) \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right) = Ka' \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right)$$

$$Ka' = Ka \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right)$$

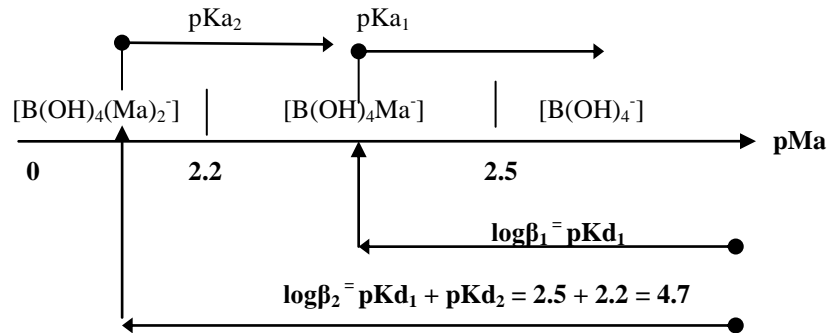
$$pKa' = pKa + \log \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right)$$

6°) Encontrar la ecuación de Henderson-Hasselbalch condicional. $pH = pKa' + \log \frac{[B(OH)_4^-]'}{[H_3BO_3]'}$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right) + \log \frac{[B(OH)_4^-]'}{[H_3BO_3]'}$$

En condiciones estándar: $pH = pKa + \log \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right)$.

La expresión numérica en función del pMa se obtiene considerando los valores de β_i a partir de sendos valores de pK de disociación sucesiva para obtener los valores de β_i y darle valores a $\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)$:



$$pH = pKa + \log \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right) = pKa.$$

$$pH = 9.2 + \log \left(\frac{1}{(1 + \beta_1[Ma] + \beta_2[Ma]^2)} \right)$$

$$pH = 9.2 + \log \left(\frac{1}{(1 + 10^{2.5}[Ma] + 10^{4.7}[Ma]^2)} \right) = 9.2 + \log \left(\frac{1}{(1 + 10^{2.5-pMa} + 10^{4.7-2pMa})} \right)$$

$$pH = 9.2 + \log \left(\frac{1}{(1 + 10^{2.5-pMa} + 10^{4.7-2pMa})} \right) = pKa'$$

7º) Definición de **pKa condicional**, **pKa'**:

Constante condicional de acidez, **Ka'**:

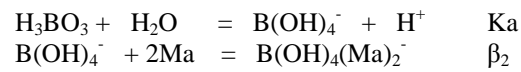
En condiciones de amortiguamiento de la concentración de [Ma], su concentración prácticamente constante es incluida en el término constante de la K_{global} de los equilibrios predominantes simultáneos:

$$Ka' = Ka \left(\frac{\alpha_{H_3BO_3}(Ma)}{\alpha_{B(OH)_4^-}(Ma)} \right)$$

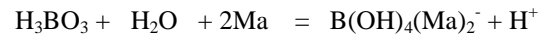
$$Ka' = Ka \left(\frac{1}{(1 + 10^{2.5-pMa} + 10^{4.7-2pMa})} \right)$$

Por ejemplo a $pMa = 0$:

- a) *Equilibrios simultáneos* representativos o predominantes:



- b) *Equilibrio global* representativo o predominante a $pMa = 0$:



- c) Constante de *equilibrio global de acidez* del par conjugado representativo:

$$K_{global} = \frac{[\text{B(OH)}_4^-] [\text{Ma}_2] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3] [\text{Ma}]^2} = \frac{K_a}{\beta_2}$$

- d) *Constante condicional de acidez* a $pMa = 0$, Ka' :

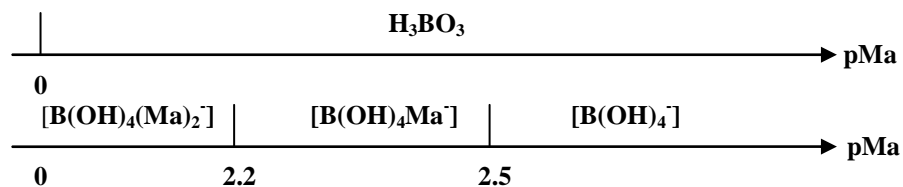
$$Ka' = K_{global} [\text{Ma}]^2 = \frac{K_a}{\beta_2}$$

$$pKa' = pKa - \log \beta_2 + 2pMa$$

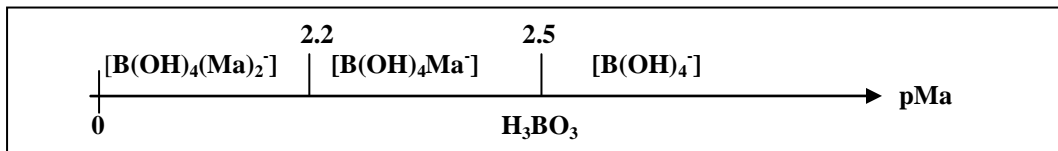
ecuación lineal que se puede obtener a partir de la reducción del polinomio formal de la expresión de pKa' .

Trazo del diagrama bidimensional de zonas de predominio, DZP, en condiciones estándar:

Se propone reducir el polinomio formal anterior por medio de un análisis por zonas de predominio toda vez que los coeficientes alfa pueden reducirse de la forma polinomial a un solo término, matemáticamente mayor, dependiendo de las zonas de predominio determinados por sendos DUZP:



La información anterior puede combinarse abreviadamente y obtener un **DUZP combinado**:



Análisis por zonas de predominio de especies para la reducción del polinomio formal:

Dependiendo de la zona de predominio los polinomios α pueden aproximarse a uno solo de sus términos como se muestra abajo:

polinomio completo en condiciones estándar, $[H_3BO_3] = [B(OH)_4^-] = 1 \text{ mol/L}$:

$$pH = 9.2 + \log\left(\frac{1}{(1 + 10^{2.5}[Ma] + 10^{4.7}[Ma]^2)}\right)$$

aproximaciones de los α por zonas de predominio de especies:

	0	2.2	2.5	
	[B(OH) ₄ (Ma) ₂ ⁻]	[B(OH) ₄ Ma ⁻]	[B(OH) ₄ ⁻]	pMa
	H ₃ BO ₃			
zona:	I	II	III	
$\alpha_{B(OH)_4^-(Ma)}$:	$10^{4.7-2pMa}$	$10^{2.5-pMa}$	1	
$\alpha_{B_3OH_3(Ma)}$:	1	1	1	

Obtención de los polinomios reducidos (funciones lineales) por sendas zonas de predominio de especies:

polinomio formal: $pH = 9.2 - \log(1 + 10^{2.5-pMa} + 10^{4.7-2pMa})$:

Zona	intervalo de pMa	equilibrio representativo o predominante	ecuación lineal
I	0 – 2.2	$H_3BO_3 + 2Ma + H_2O = B(OH)_4^-Ma_2 + H^+$	$pH = 9.2 - \log(10^{4.7}[Ma]^2)$ pH = 4.5 + 2pMa
II	2.2 – 2.5	$H_3BO_3 + Ma + H_2O = B(OH)_4^-Ma + H^+$	$pH = 9.2 - \log(10^{2.5}[Ma])$ pL' = 6.7 + pMa
III	> 2.5	$H_3BO_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$	$pH = 9.2 - \log(1)$ pH = pKa = 9.2

En la figura 1 siguiente se muestra la gráfica obtenida con una hoja de cálculo. En línea continua se muestra la gráfica obtenida con la función polinomial completa y en líneas punteadas se muestran gráficas con los polinomios reducidos lineales.

En la figura 2 se muestra el DZP en el cual se indican las zonas de predominio y se muestran especies predominantes.

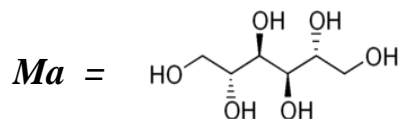
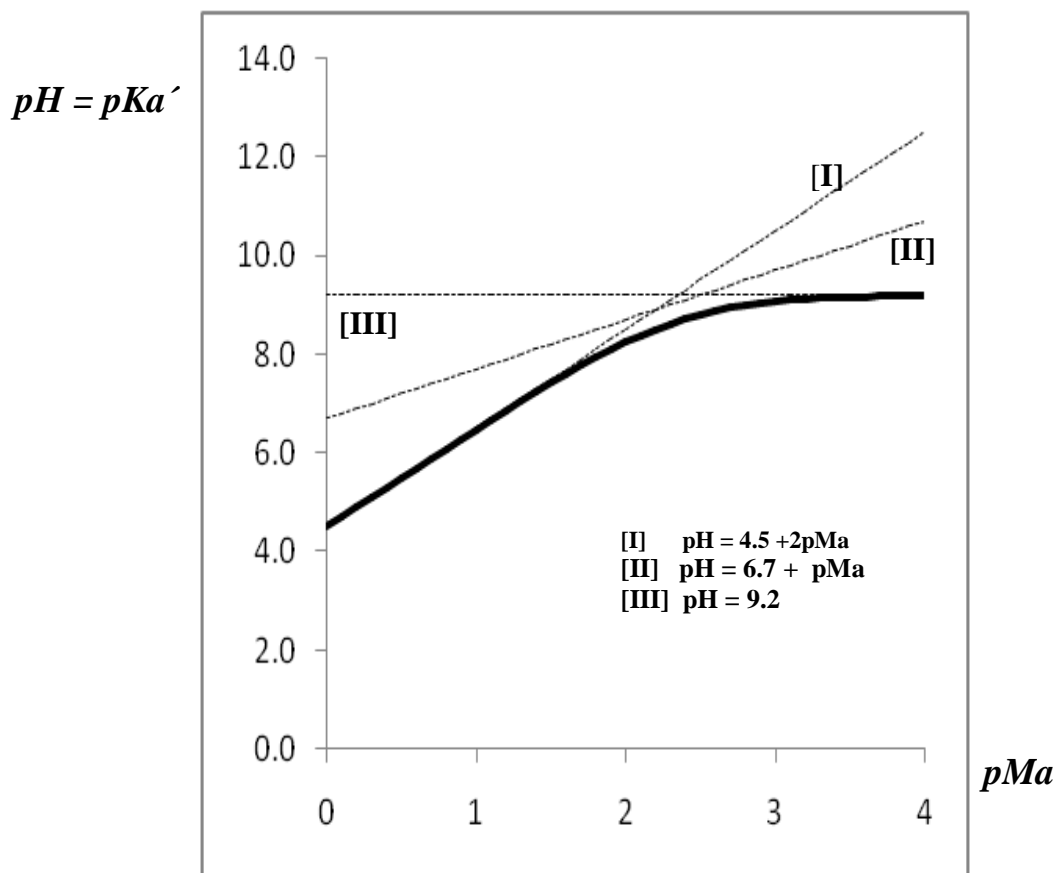


Figura 1. Gráfica obtenida con una hoja de cálculo. En línea continua se muestra la gráfica obtenida con la función polinomial completa y en el interior las ecuaciones de las rectas del polinomio reducido.

$$pH = 9.2 - \log(1 + 10^{2.5-pMa} + 10^{4.7-2pMa})$$

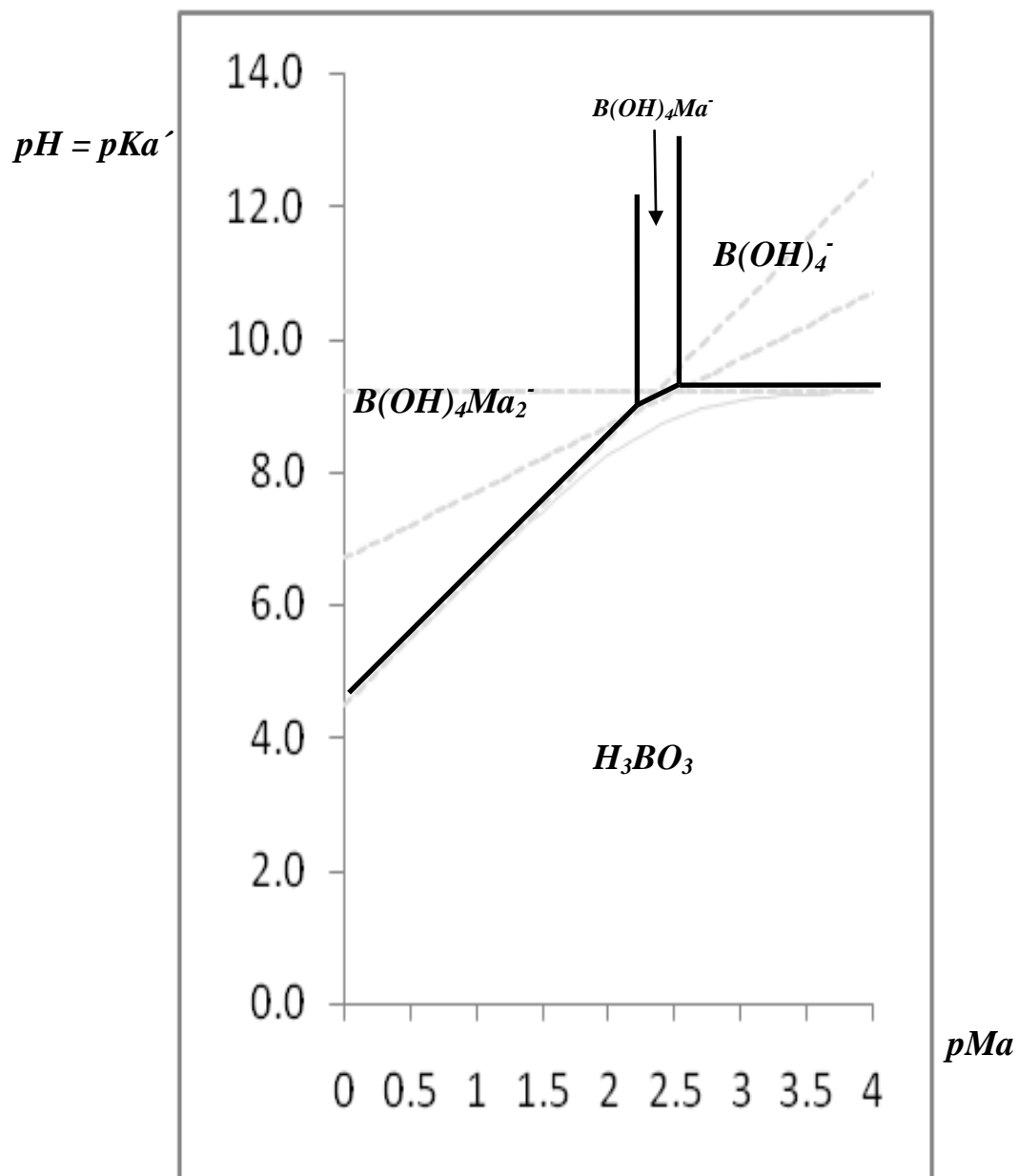
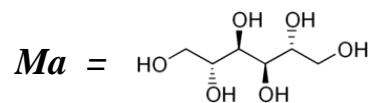


Figura 2. Diagrama bidimensional de zonas de predominio, *DZP*, en el cual se indican las zonas de predominio y sendas especies predominantes para el sistema generalizado $(H_3BO_3)'+ + H_2O = (B(OH)_4)'+ + H^+$ en función del pMa .



Estudio de la titulación de bórax por adiciones fCo de NaOH a $pMa = 0$.

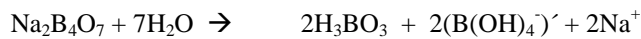
Se prepara una disolución de $F_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = Co = 5 \text{ mmol/L}$ en presencia de manitol $1 \text{ mol/L} + 4Co$, y se titula por adiciones fCo de NaOH. El ácido bórico resultado de la disolución reacciona con el NaOH y el borato forma el complejo $B(OH)_4^- Ma_2$ representado por $(B(OH)_4)^-$. En estas condiciones las etapas operativas de la titulación son las mismas que en medio simple. El estudio de la operación analítica propuesta se ejemplifica con los siguientes pasos:

a) Predicción de la reacción:



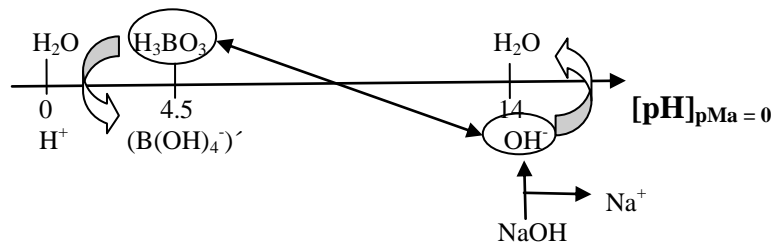
inicio	Co	204Co			
final	0	$\approx 1 \text{ M}$	2Co	2Co	2Co

o bien:

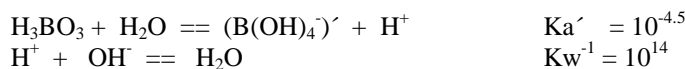


inicio	Co			
final	0	2Co	2Co	2Co

A $pMa = 0$ el valor del pKa' del par predominante, $H_3BO_3/(B(OH)_4)^-$, es igual a 4.5, por tanto la escala de reactividad ahora queda de la siguiente manera:



b) Cálculo de la **constante condicional** de reacción $K'_{reacción}$ de la **reacción operativa** de titulación:



c) Tabla de variación de especies:

	H_3BO_3	+	OH^-	=	$(B(OH)_4)^-$
inicio	2Co				2Co
agreg.			fCo		
a.p.e.					
$0 < f < 2$	$Co(2-f)$		ϵ		$Co(f+2)$
p.e.					
$f = 2$	ϵ_1		ϵ_1		4Co
d.p.e.					
$f > 2$	ϵ_2		$Co(f-2)$		4Co

d) Cálculo del $\text{pH} = f(f)$ a $\text{pMa} = 0$.

En estas condiciones en las que el nivel de complejación queda amortiguado por el exceso del complejante manitol, el nivel de acidez queda fijado alrededor de la variación de las concentraciones relativas de base/acido conjugados en función del grado de avance del proceso de titulación, f .

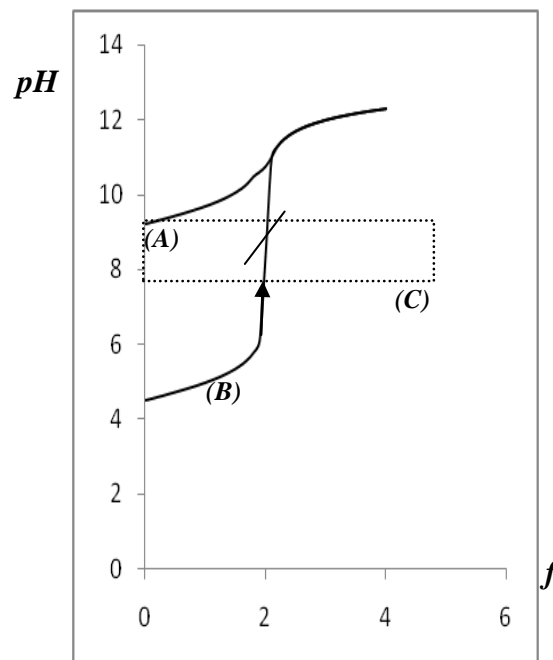
Consecuentemente son válidas las ecuaciones lineales producto de la reducción del polinomio formal ajustadas al valor de pKa' condicional de acidez, $\text{pKa}' = 4.5$ a $\text{pMa} = 0$:

En la siguiente tabla se resume la estrategia de cálculo empleada:

f	especies predominantes	polinomio reducido
0	$\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_4^-$	$\text{pH} = \text{pKa}' + \log \left[\frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \right] = 4.5 + \log \left[\frac{2C_0}{2C_0} \right] = 4.5$
0- 2	$\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_4^-$	$\text{pH} = 4.5 + \log \left[\frac{f+2}{2-f} \right]$
2 (p.e.)	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(4.5) + \frac{1}{2} \log[4C_0] = 8.4$
> 2	OH^-	$\text{pH} = 14 + \log[C_0(f-2)]$

$$C_0 = 0.005 \text{ mol/L.}$$

La gráfica siguiente muestra la curva de titulación obtenida:



Curva de titulación de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.005 mol/L por adiciones fC_0 de NaOH.
 (A) $\text{pH} = f(f)$ sin manitol
 (B) $\text{pH} = f(f)$ a $\text{pMa} = 0$
 (C) ΔpH virre de la fenolftaleína:
 (8.0 – 9.6)

Se observa ahora que el punto de inflexión está bien definido dada la alta cuantitatividad de la reacción entre el ácido bórico y el NaOH en medio condicionado complejante ($K_{\text{reacción}} = 10^{9.6}$). Para esta reacción la *el porcentaje que queda sin titular* al punto de equivalencia (*i.e.* "error químico") viene dada por el equilibrio de hidrólisis del borato producido complejoado :



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log \varepsilon_{\text{equiv}} = 14 - \text{pH}_{\text{equiv}} = 14 - 8.4 = 5.6$$

$$\% \text{ error químico: } \left(\frac{\varepsilon_{\text{equiv}}}{4C_o} \right) \times 100 = \left(\frac{10^{-5.6}}{0.02M} \right) 10^2 = 10^{-1.9}\% = 0.01\%$$

El error químico está por debajo del 0.1% considerado como el límite inferior para una operación de titulación aceptable. Evidentemente ya es posible utilizar la fenolftaleína como indicador del punto final:

$\text{pH}_{\text{inicio vire}} = 8.0 < \text{pH}_{\text{equiv.}} = 8.4$, por tanto la fracción titulada correspondiente puede calcularse de la siguiente manera:

$$\text{pH}_v = 4.5 + \log \left[\frac{(f_v + 2)}{(2 - f_v)} \right] = 8.0$$

$$10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})} = \left[\frac{(f_v + 2)}{(2 - f_v)} \right] = X, \quad 2X - Xf_v = f_v + 2$$

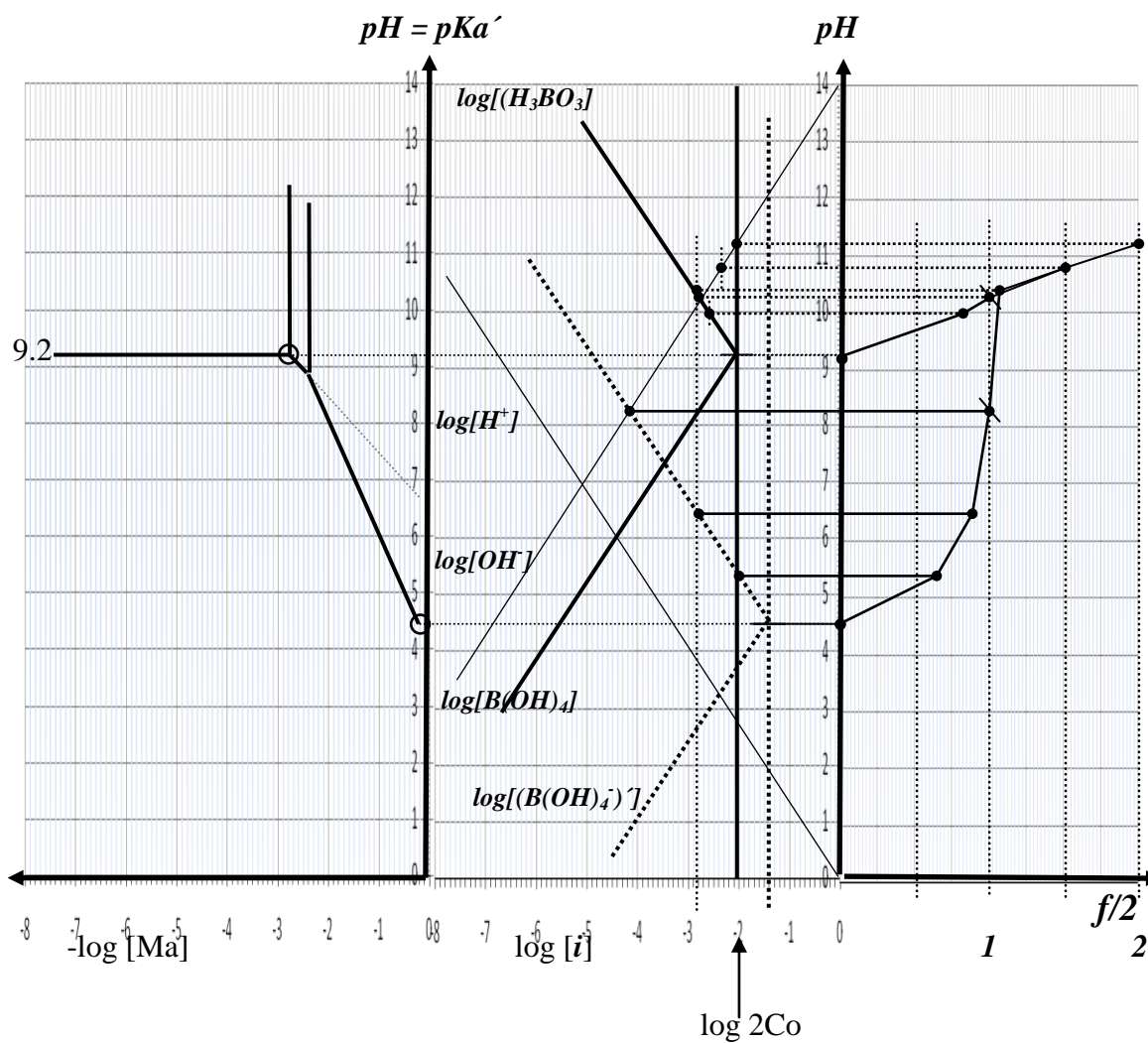
$$f_v = \frac{2X - 2}{1 + X} = \frac{2(10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})}) - 2}{1 + 10^{(\text{pH}_v - \text{pKa})}} = \frac{2(10^{8-4.5}) - 2}{1 + 10^{8-4.5}} = \frac{6309.57}{3162.27} = 1.9952$$

Dado que $f_{\text{equivalencia}} = 2$, el uso de este indicador nos detectaría un *error por defecto* porcentual igual a $\Delta f_{\text{vire}} = (f_{\text{vire}} - f_{\text{equiv.}}) \times 100 = (1.9952 - 2) \times 100 = -0.48\%$, totalmente aceptable.

Representación gráfica acoplada del sistema en estudio de la titulación de borax f_{Co} de NaOH a $\text{pMa} = 0$.

En la siguiente página se muestran los diagramas acoplados de $\text{pKa}' = f(\text{pMa})$, $\log [i] = f(\text{pH}) = f(f)$ en los que se resumen la relación entre el nivel de acidez del par bórico/borato, el nivel de complejación del borato con el manitol y su repercusión durante la operación analítica de titulación.

De dichos diagramas es evidente que pueden determinarse situaciones intermedias entre la ausencia de manitol y la titulación en presencia de $C_{\text{Ma}} = 1 \text{ mol/L}$.



Bibliografía de apoyo

- 1) A. Ringbom
"Formación de Complejos en Química Analítica"
Ed. Alhambra. 1979.
- 2) G. Trejo, A. Rojas, T. Ramírez
"Diagramas de Zonas de Predominio aplicados al Análisis Químico"
Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.
1993.
- 3) A. Baeza
"Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas".
S. y G. Editores.
2006