

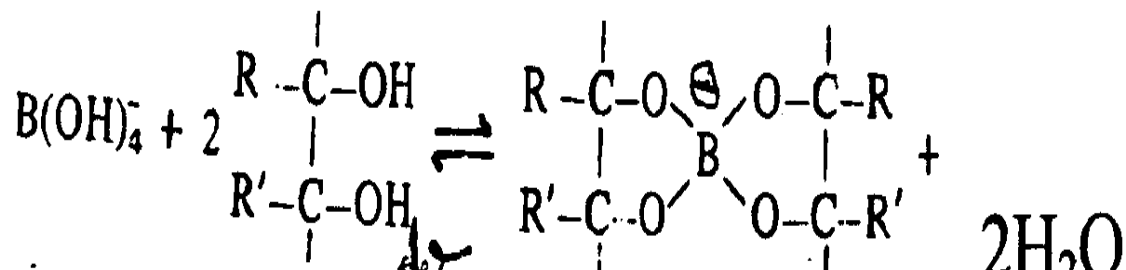
## QUÍMICA ANALITICA II

Nota informativa: Valoración de ácido bórico en medio complejante.

Dr. Alejandro Baeza

De acuerdo a Burriel y colaboradores<sup>(1)</sup>, el ácido ortobórico,  $H_3BO_3$ , es un ácido del tipo no solvoácido de acuerdo al siguiente equilibrio:  $H_3BO_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$  ( $pK_a=9.2$ ). El anión borato,  $B(OH)_4^-$  suele escribirse de manera simplificada como al anión del ácido metabórico,  $BO_2^-$ .

Es bien conocido que los polialcoholes como el manitol, la glicerina, etc. aumentan el carácter ácido del ácido bórico<sup>(2)</sup> ya que se estabiliza el anión borato por formación de ésteres:

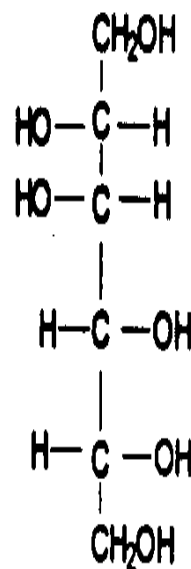


### Bibliografía:

- (1) F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández  
"Química Analítica Cualitativa" Ed. Paraninfo. Madrid 1989. Pág. 846
- (2) Deutsch, A., S. Osoling, *J. Am. Chem. Soc.* 71(1949)1637

manitol<sup>(4)</sup> es la siguiente:

La formula desarrollada del



(4) S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond  
"Química Orgánica" 4a. Edición 1988, Pág. 771

UPRM Alejandro Baeza

En la literatura se reporta que la formación de los dos complejos sucesivos con manitol, mantienen la carga negativa del borato. Los valores reportados de las constantes globales de formación son<sup>(3)</sup>:  $\log\beta_1 = 2.5$  y  $\log\beta_2=4.7$ . Por lo que es posible trazar las curvas de valoración teóricas,  $\text{pH}=f(v)$ , del ácido bórico por el NaOH en ausencia y presencia de manitol. Se puede generar una ecuación a partir del balance de electroneutralidad en función del volumen agregado y del  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

$$(vC_t/V_0+v)[\text{H}^+] = (10^{-14}/[\text{H}^+]) + (\Phi_B C_0 V_0/V_0+v)$$

donde  $C_0$  = concentración analítica;  $V_0$ =volumen de muestra del analito;  $C_t$  = concentración del titulante,  $v$ = volumen agregado del titulante,  $\Phi_B$ =fracción molar relativa del anión borato. Se sugiere despejar el volumen agregado y asignar valores de  $10^{-\text{pH}}$  a  $[\text{H}^+]$  para evitar resolver el polinomio que resulta al tratar

(3) A. Ringbom, "Formación de complejos en Química Analítica" Edit. Alhambra, 1979. Pág. 195

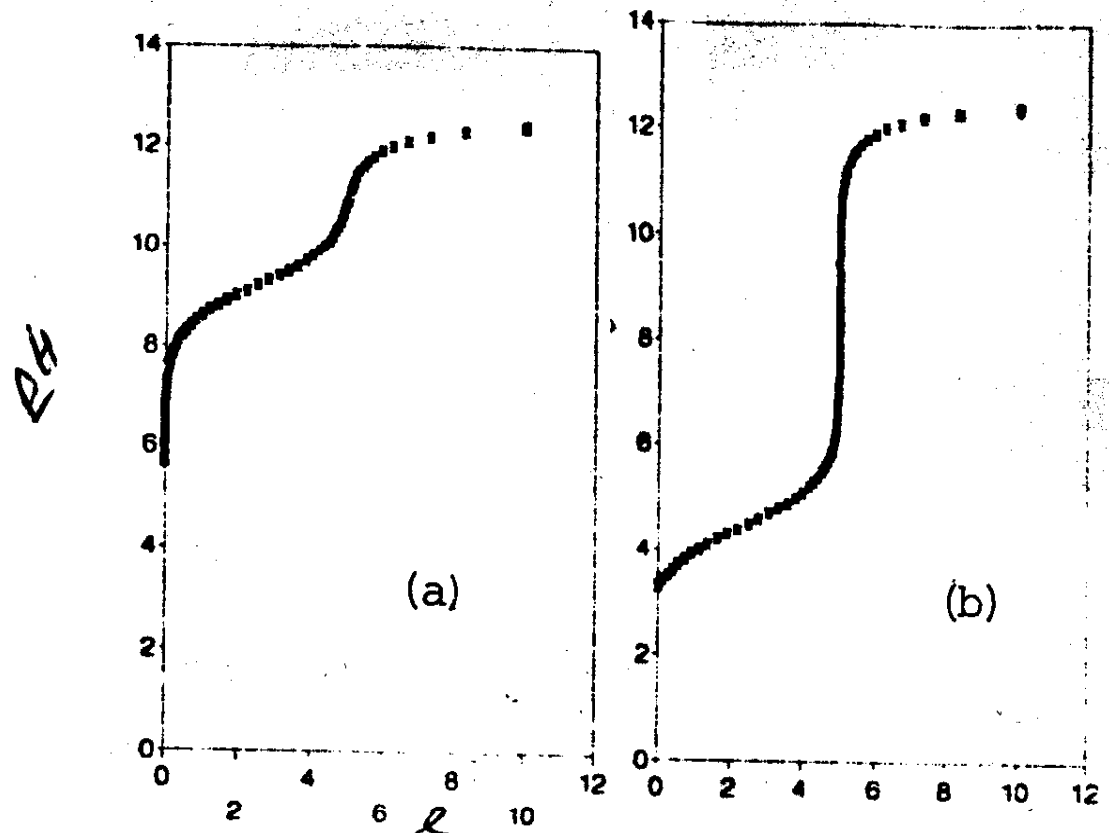
En ausencia de manitol el par conjugado involucrado es  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_3^-$  con  $\text{pK}_a = 9.2$ , la función distributiva  $\Phi_B$  toma la forma de:

$$\Phi_B = 1/1+10^{9.2-\text{pH}}$$

En presencia de manitol 1 mol/L el par conjugado involucrado es  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4(\text{Man})_2^-$  con un  $\text{pK}_a' = 9.2 - 4.7 = 4.5$ , por lo que la función distributiva toma la forma de:

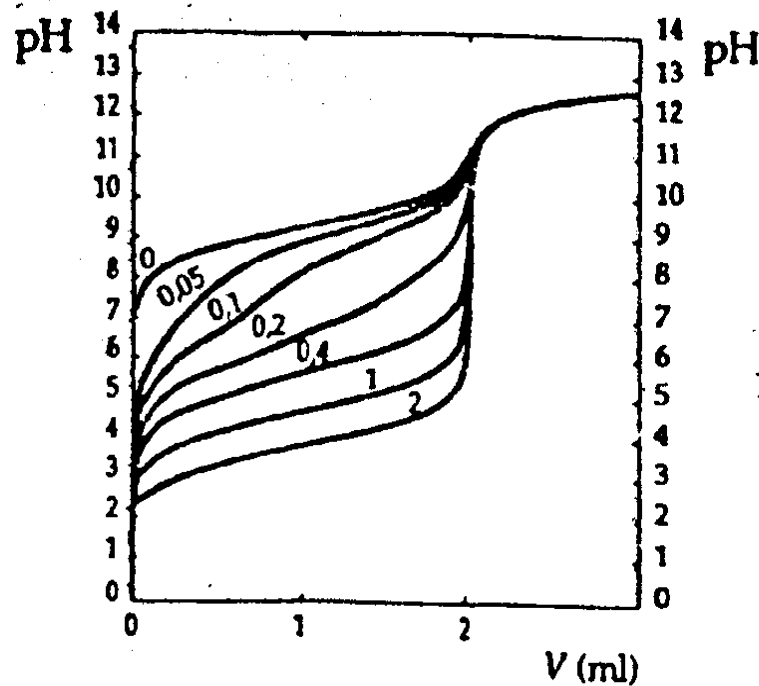
$$\Phi_B' = 1/1+10^{4.5-\text{pH}}$$

La figura 1 en la página siguiente muestra las curvas de valoración teóricas de 25 mL de ácido bórico 10 mM por el NaOH 50 mM en ausencia y en presencia de manitol 1 M.



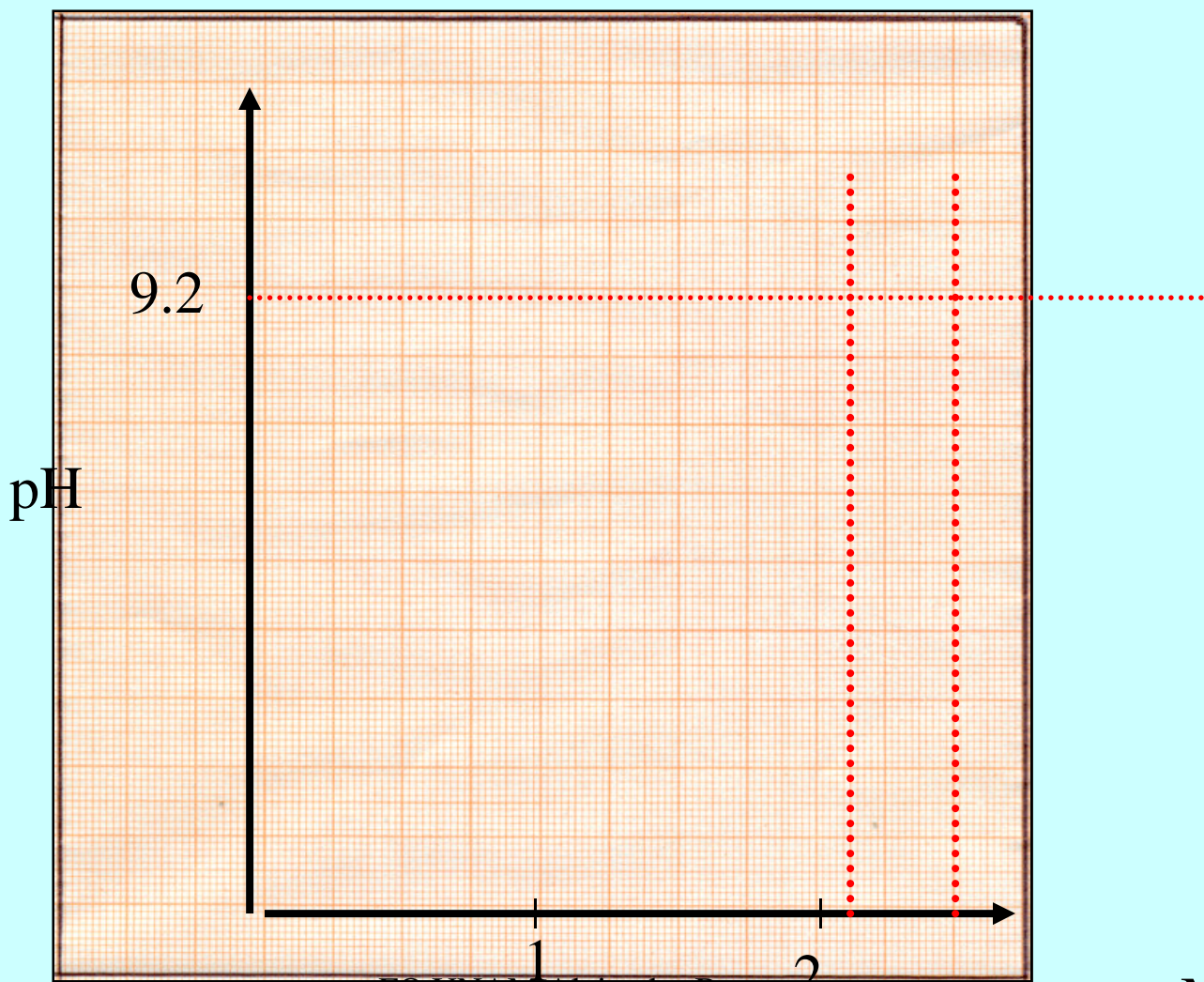
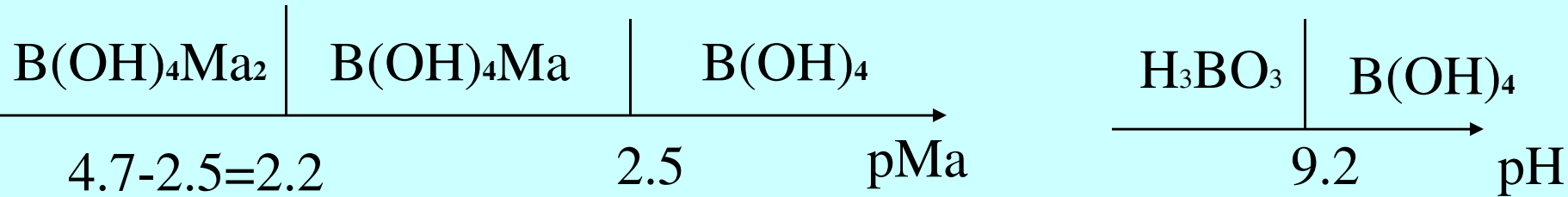
**FIGURA 1** Curvas de valoración tóricas de 25 mL de ácido bórico 10 mM por adiciones de NaOH 50 mM, (a) en ausencia; y (b) en presencia de manitol 1 mol/l . La estrategia de cálculo fué por medio de la ecuación completa generada a partir de la ecuación de electroneutralidad.

Debido que se forman complejos sucesivos de relativa baja estabilidad es muy importante amortiguar el pMan con un exceso considerable de manitol. ; de lo contrario la forma de las curvas de valoración se distorsionan lo que hace difícil la determinación del punto final, como lo ha demostrado Roche y colaboradores<sup>(5)</sup>. La figura 2 muestra la evolución de las curvas de valoración en presencia de concentraciones crecientes de manitol de acuerdo a estos últimos autores.



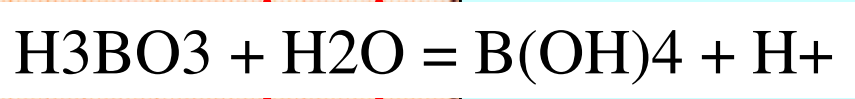
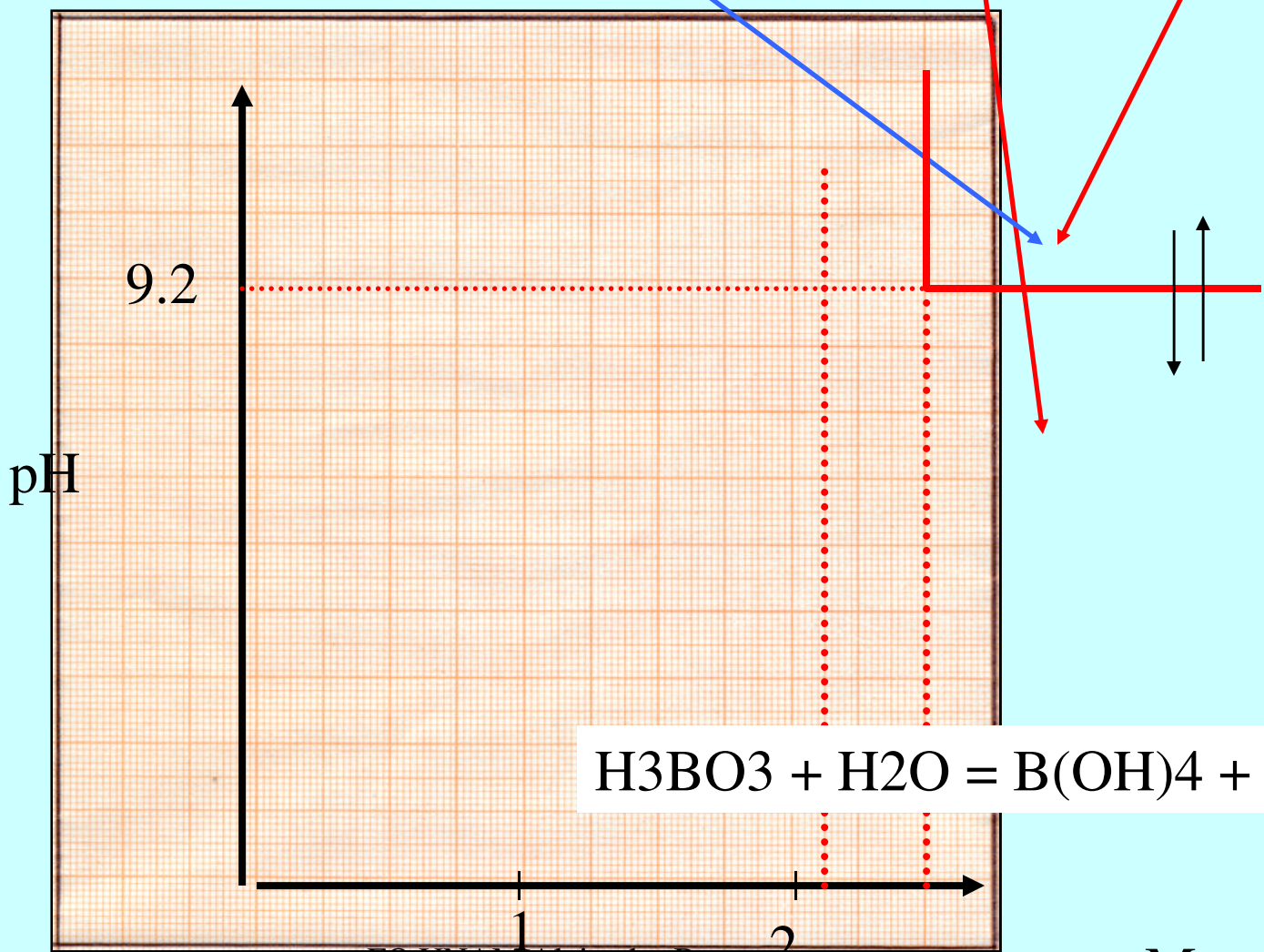
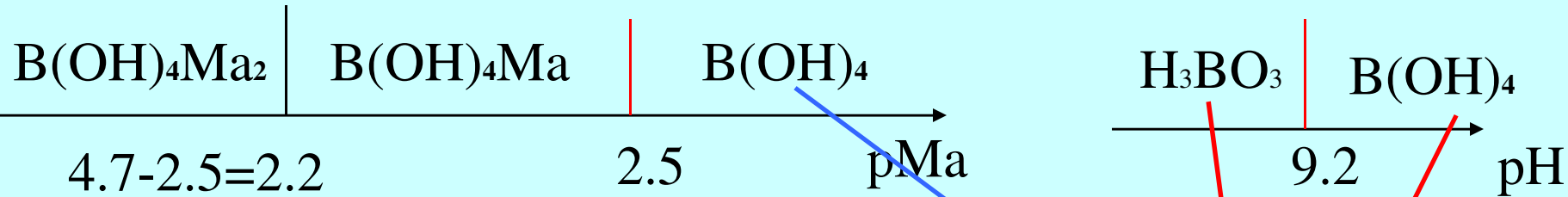
**Figura 2** Curvas de valoración teóricas según Roche<sup>(5)</sup> para el ácido bórico en presencia de concentraciones crecientes de manitol en solución ( $0 < C_{\text{Man}} < 2\text{M}$ )

- (5) M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer  
 "Chimie des solutions" Collection Info Chimie. Technique et Documentation-Lavoisier,  
 1990, Pag. 183.

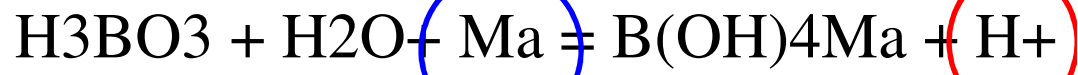
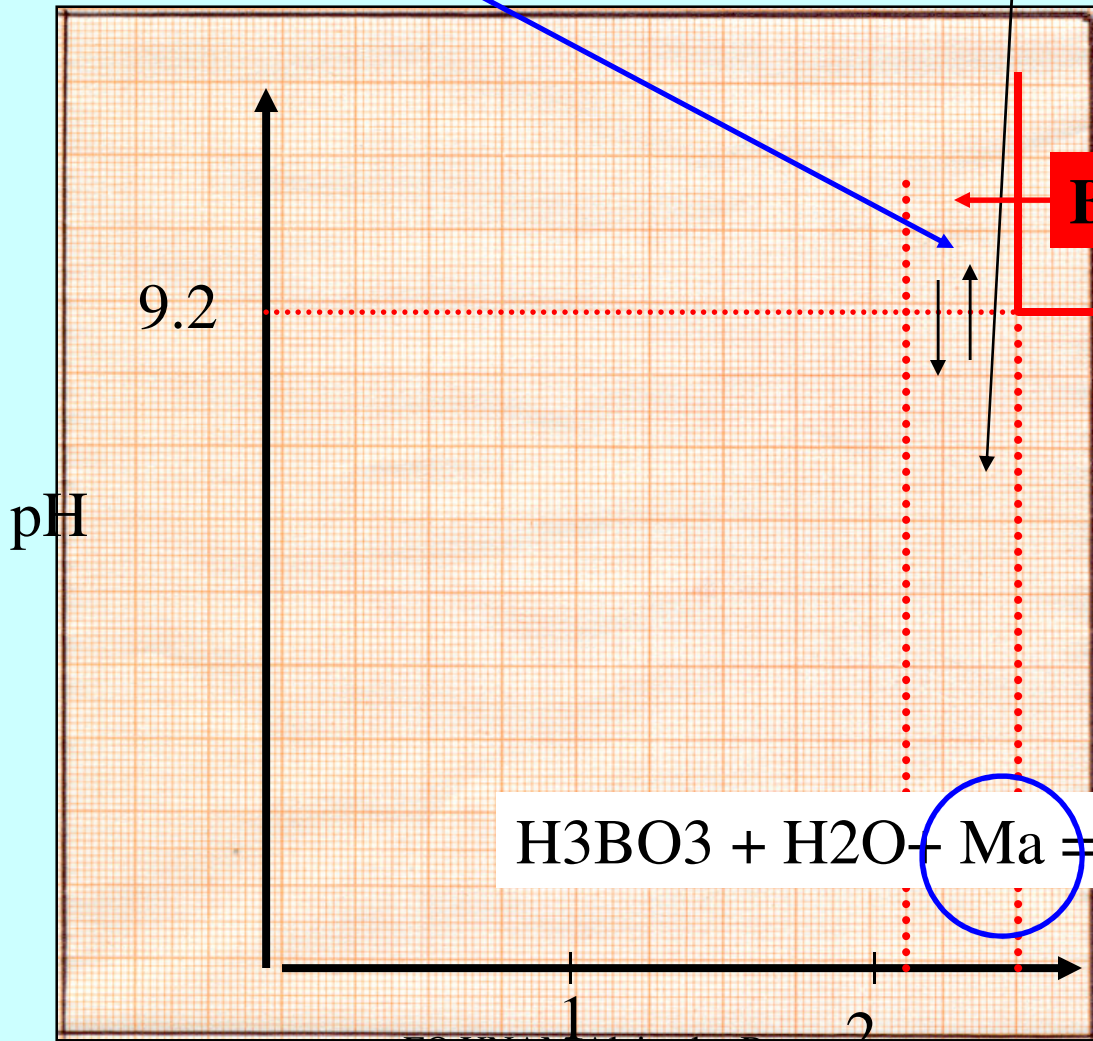
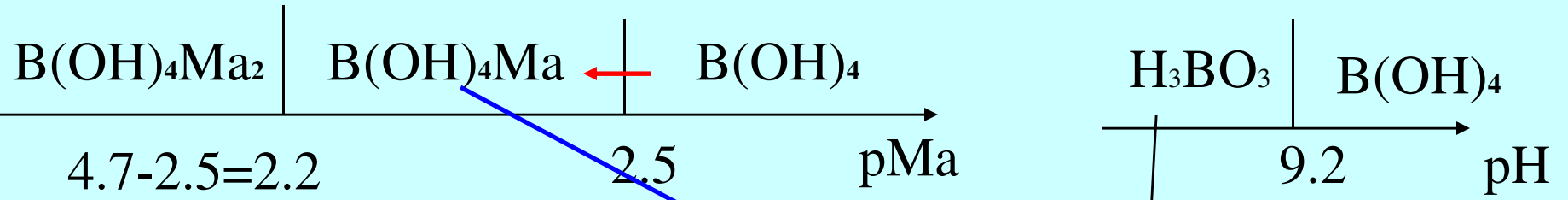


FQ UNAM Alejandro Baeza





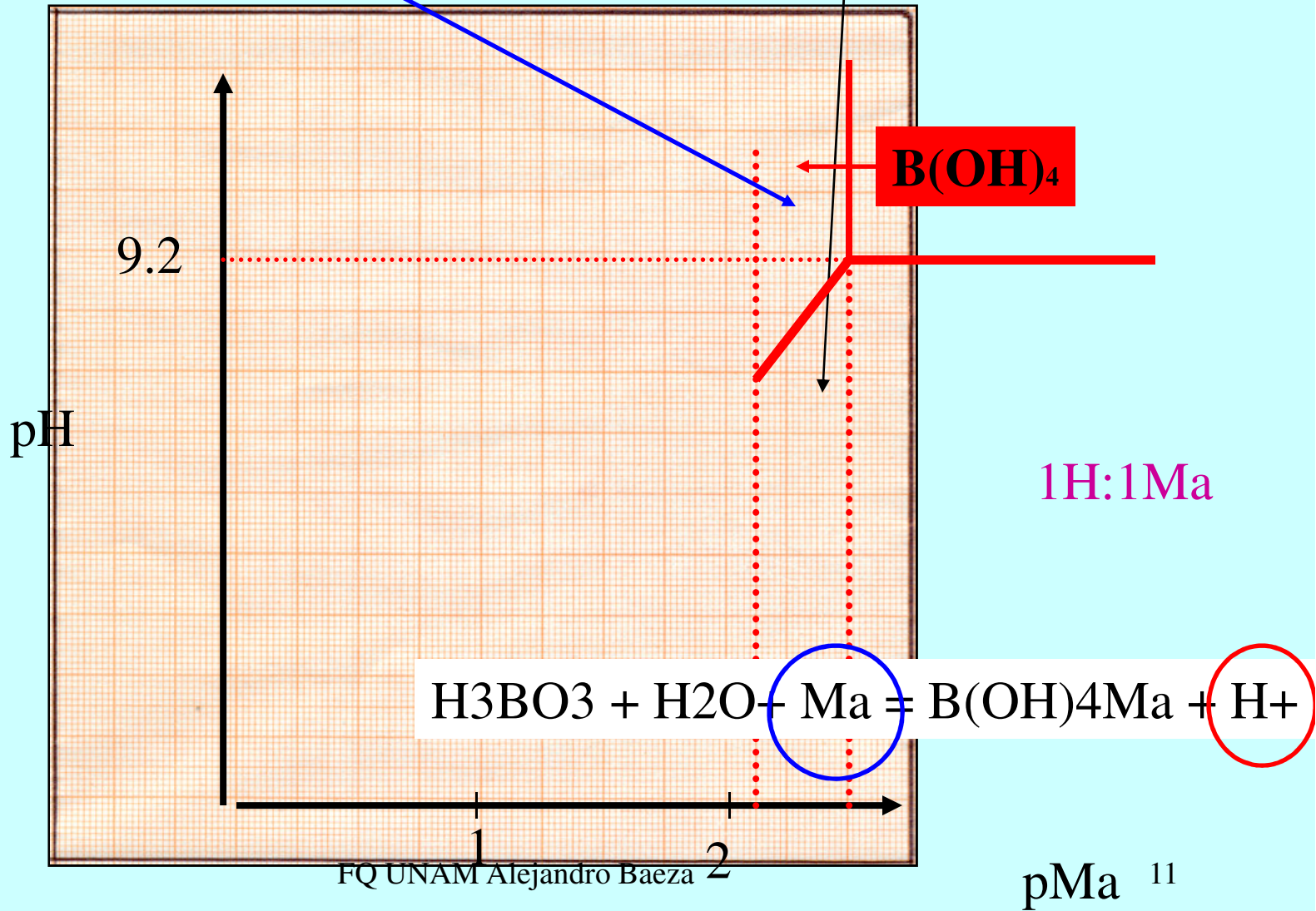
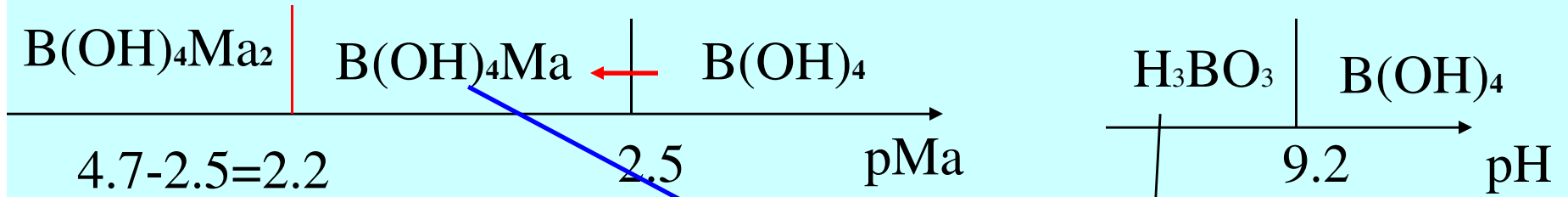
FQ UNAM Alejandro Baeza

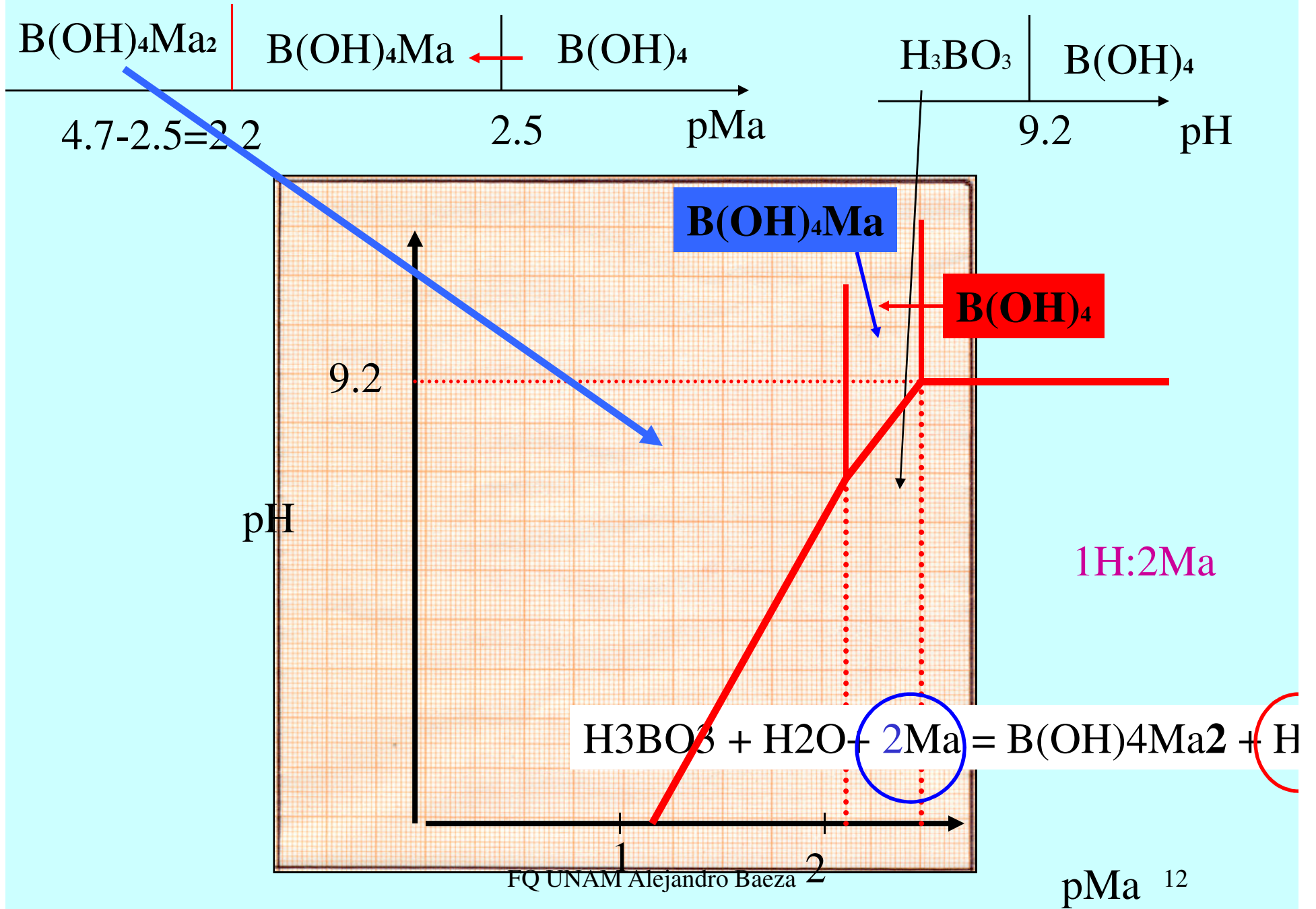


FQ UNAM Alejandro Baeza

pMa <sup>10</sup>

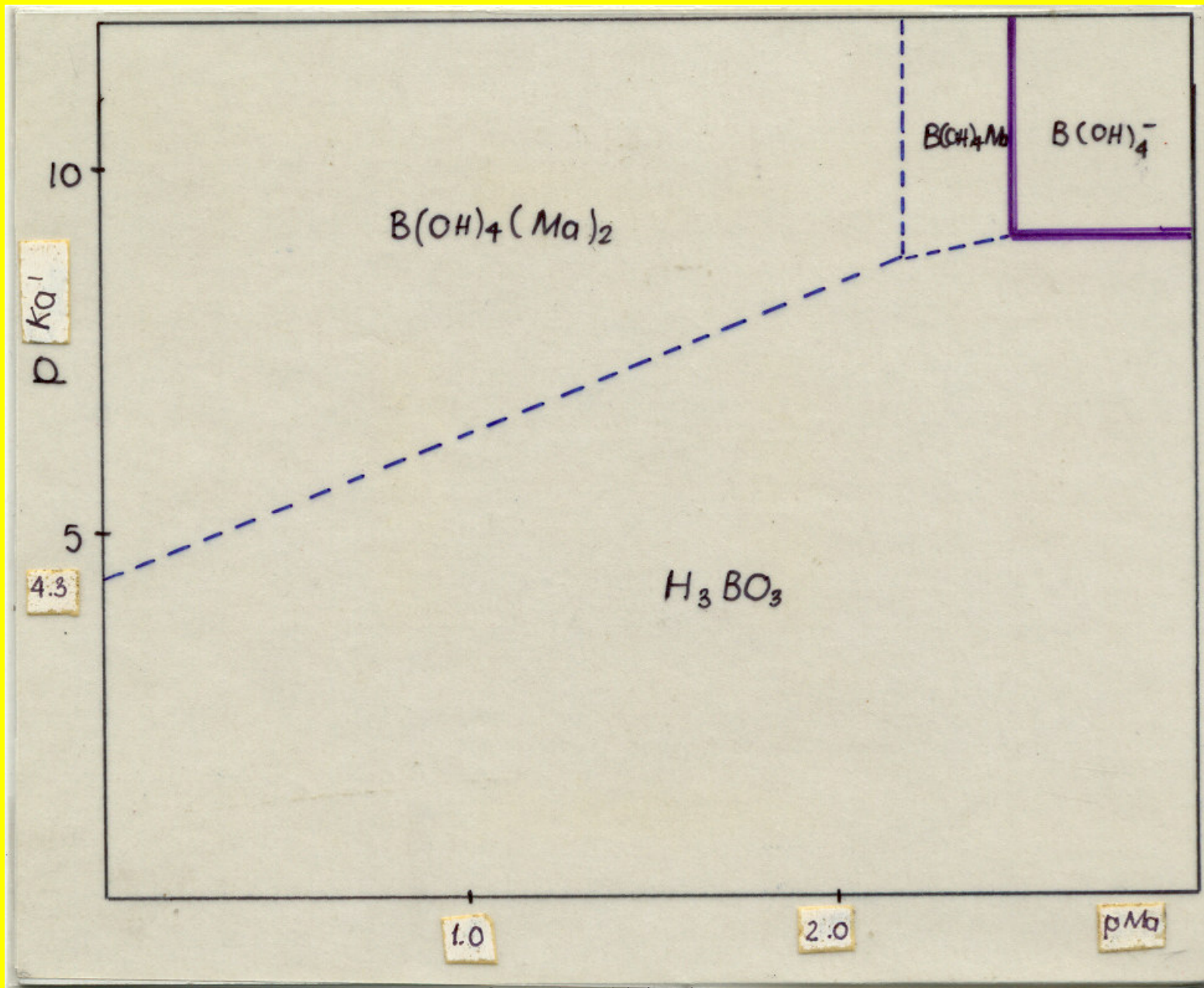


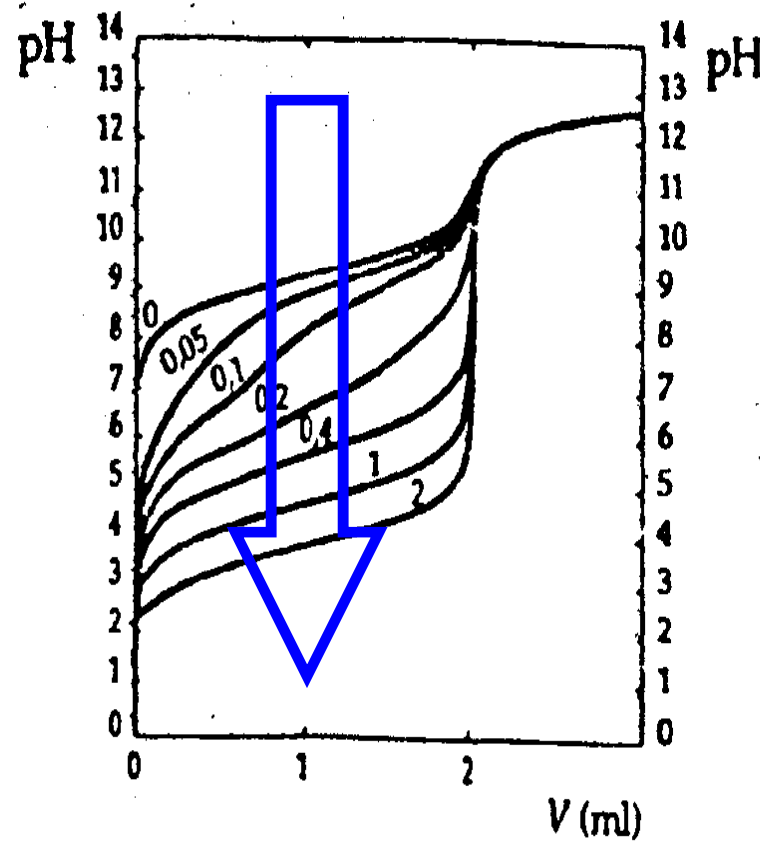












**Figura 2** Curvas de valoración teóricas según Roche<sup>(5)</sup> para el ácido bórico en presencia de concentraciones crecientes de manitol en solución ( $0 < C_{\text{Man}} < 2\text{M}$ )



