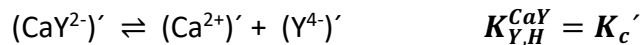


**Reacciones de formación de complejos a pH controlado (3). Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado.**

La operación analítica para la valoración de Ca (II) en diversos casos se realiza en control analítico por titulación complejométrica a pH y pNH<sub>3</sub> impuestos empleando como titulante la sal disódica del EDTA. El equilibrio generalizado y la relación entre el nivel de formación de complejo con el nivel de acidez y de compleción del medio de reacción, CBS = *complexing buffer solution*, se desarrolla a continuación.

El equilibrio generalizado de disociación del complejo en CBS es:



Las especies generalizadas y sendos coeficientes de especiación son:

$$[\text{CaY}^{2-}]' = [\text{CaY}^{2-}] + [\text{CaHY}^{-}]$$

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]'}{[\text{CaY}^{2-}]} = \alpha_{\text{CaY}(H)} = 1 + 10^{3.1-pH}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]' = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^{+}]$$

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]'}{[\text{Ca}^{2+}]} = \alpha_{\text{Ca}(H)} = 1 + 10^{-12.7+pH}$$

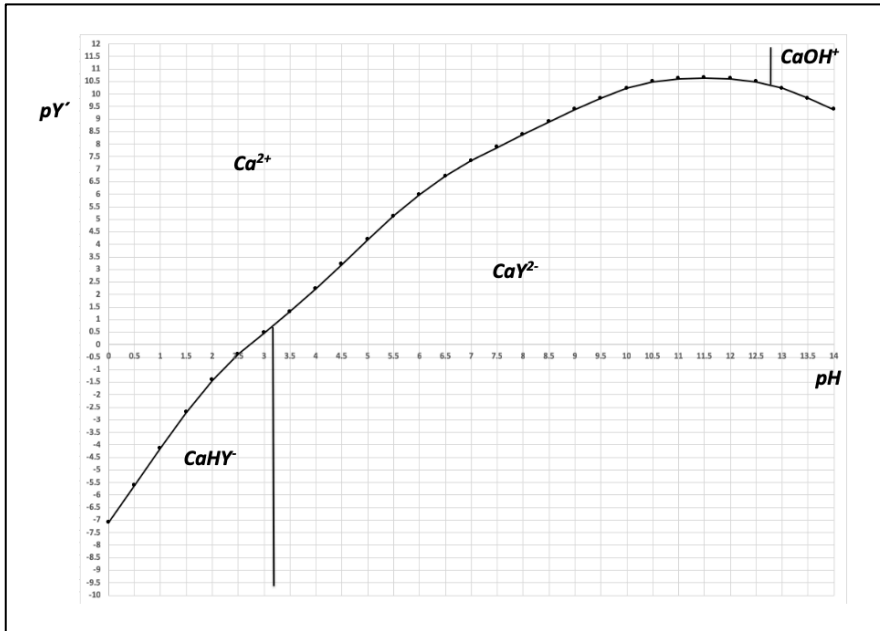
$$[\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] + \sum_{i=1}^{n=4} [\text{H}_i\text{Y}^{4-i}]$$

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = \alpha_{Y(H)} = 1 + 10^{10.3-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{18.8-3pH} + 10^{20.9-4pH}$$

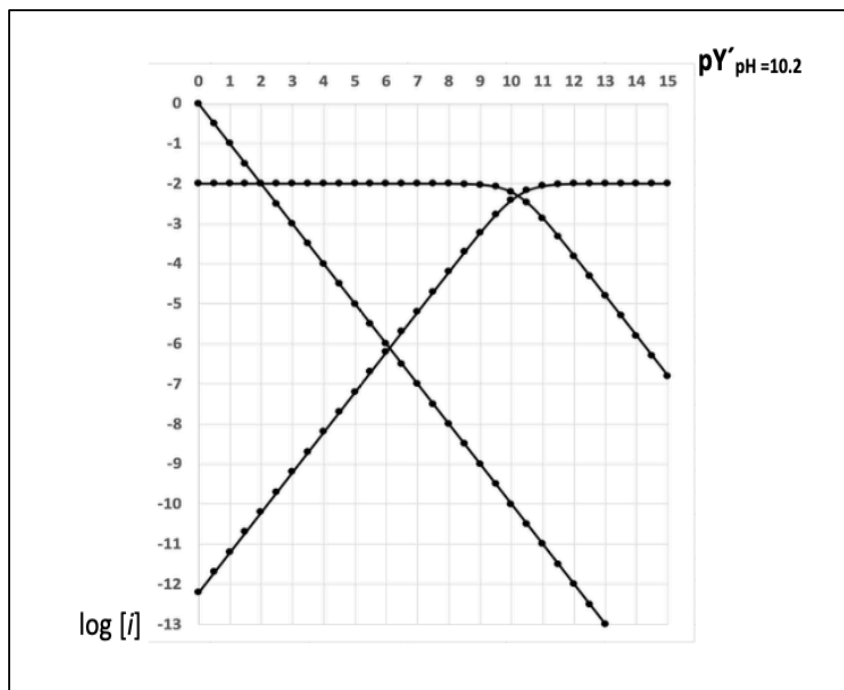
El valor pKc' depende del nivel de acidez de acuerdo a la ecuación tipo *Henderson-Hasselbalch* siguiente en condiciones estándar, C<sub>ML</sub> = C<sub>M</sub> = 1 mol/L, pY' = pKc':

$$pY' = 10.7 + \log \left[ \frac{\alpha_{\text{CaY}(H)}}{\alpha_{\text{Ca}(H)} \alpha_{Y(H)}} \right] = 10.7 + \log \left[ \frac{1 + 10^{3.1-pH}}{(1 + 10^{-12.7+pH})(1 + 10^{10.3-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{18.8-3pH} + 10^{20.9-4pH})} \right]$$

La siguiente figura muestra la variación del nivel de complejación con el nivel de acidez, pY' = f (pH):

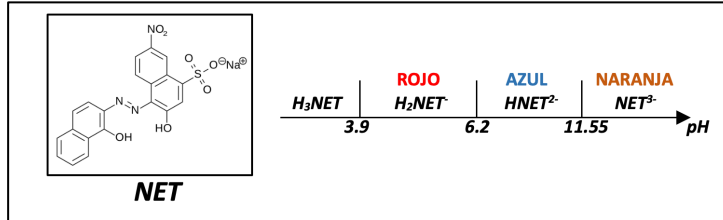


En CBS,  $pH = 10$ , el valor de  $pKc' = 10.2$ , por lo que el DLC a  $pH = 10$  para una concentración  $C_0 = 0.01$  mol/L queda de la siguiente manera:

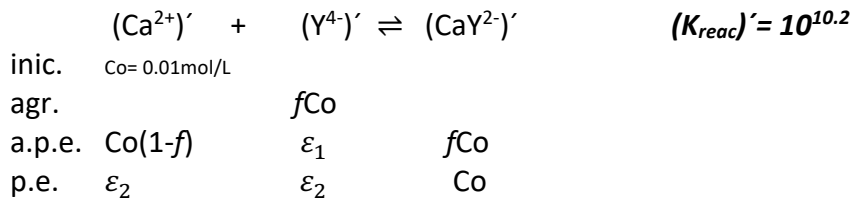


**Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinación del punto de equivalencia por indicador visual, NET.**

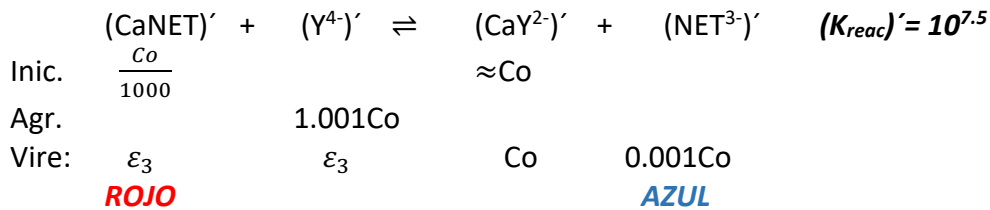
El Eriocromo Negro T, **NET**, es el indicador metalocrómico de elección (H. Diehl, F., Lindstrom, *Analytical Chemistry* **31**[3]415-418(1959)):



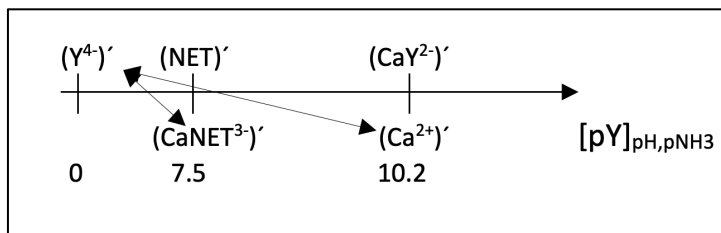
El indicador forma un complejo menos estable con el calcio, CaNET, de color rojovino. Al inicio de la titulación en CBS se adiciona el indicador a una concentración aproximada de  $10^{-5}$  mol/L. Al adicionar el titulante reacciona cuantitativamente con el exceso de Ca(II) libre incoloro de acuerdo a la *reacción operativa*:

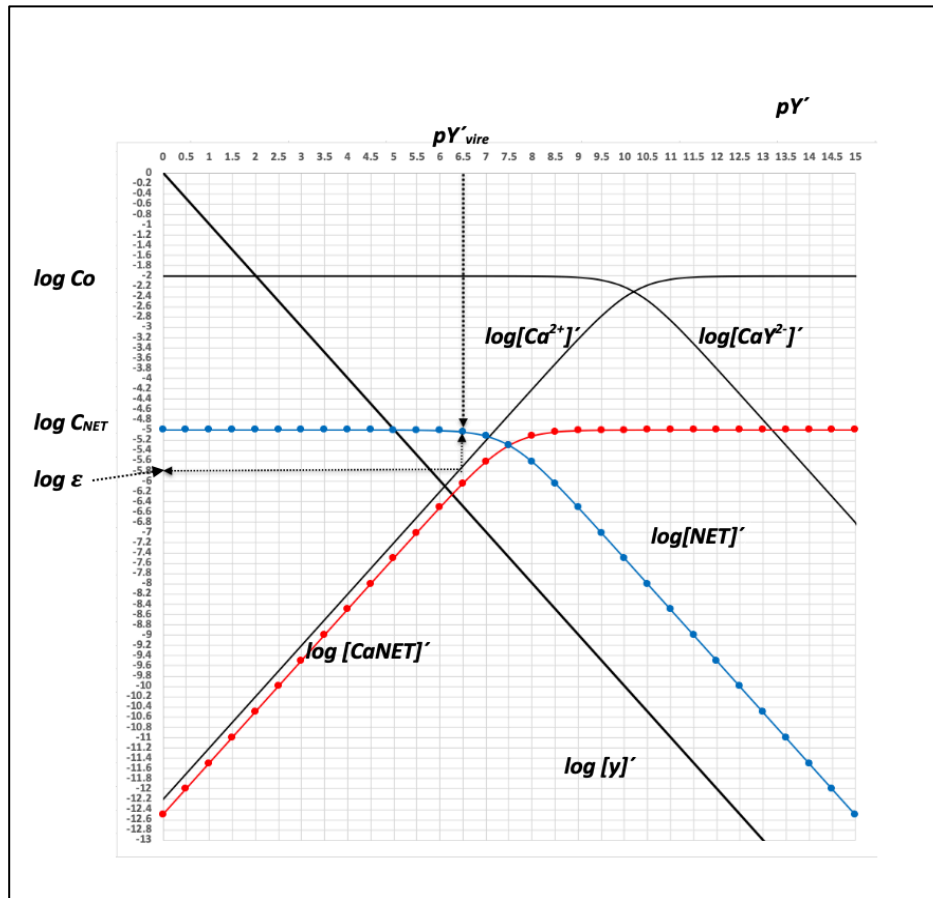


justo después del punto de equivalencia el complejo rojo CaNET ( $pKd' = 3.7$ ) se destruye liberando al indicador que en medio de CBS tiene un color azul indicando el "fin de titulación" de acuerdo a la reacción indicadora siguiente:



El error en la determinación del punto de equivalencia por el indicador puede determinarse con sendos DLC de titulando e indicador de acuerdo a la siguiente escala de reactividad:





Del diagrama anterior se puede observar que la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  que queda sin titula,  $\varepsilon$ , cuando se ha liberado practicamente todo el NET (azul), es igual a  $10^{-5.8}$  mol/L, i.e.  $1.6\mu\text{M}$ . Por tanto el error de fin de titulaci3n con este indicador en CBS es:

$$\%E.T = \left(\frac{\varepsilon}{C_0}\right) \times 100 = 0.0158\% \approx 0.02\%.$$

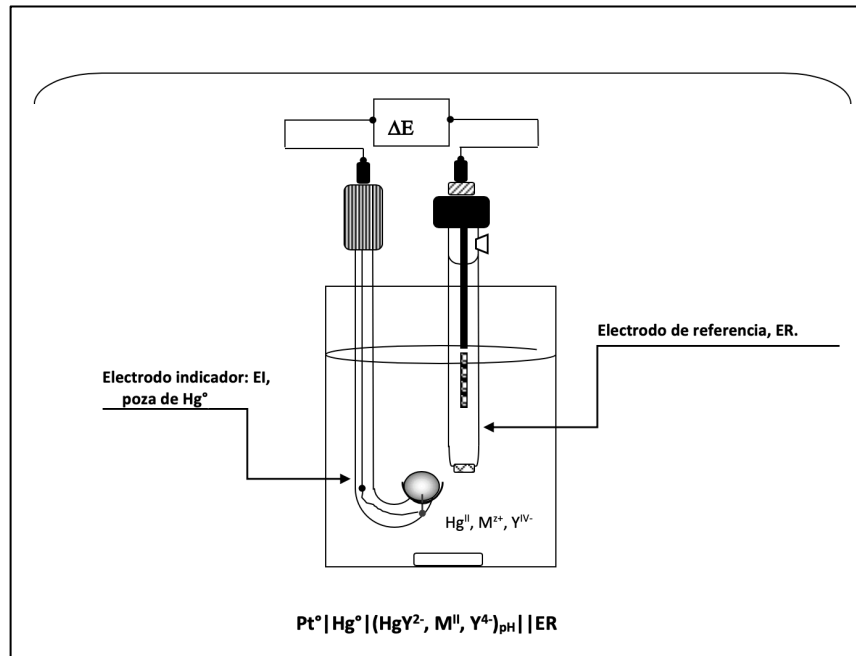
### **Titulaci3n complejom3trica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinaci3n del punto de equivalencia potenciometr3a corriente nula.**

La medici3n de la ca3da de potencial en una interfase metal-soluci3n con respecto a otra de referencia, en condiciones adecuadamente amortiguadas, permite la monitorizaci3n del punto de equivalencia en operaciones titulom3tricas complejom3tricas:

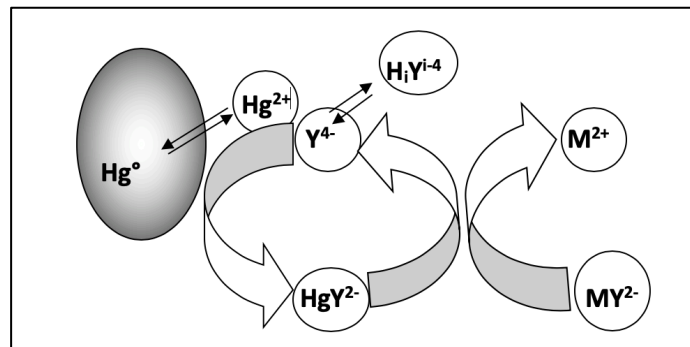
El potencial del electrodo de estos electrodos indicadores depende de dos o m3s procesos qu3micos *acoplados* que en condiciones qu3micas controladas se vuelve sensible a una especie qu3mica determinada.

Un ejemplo clásico de este tipo de electrodo esta constituido por el *Electrodo de Reilley* a base del par  $\text{Hg(II)/Hg}^\circ$  con diversos ligantes en medios con amortiguamiento múltiple (R. W. Schmid and Charles N. Reilley, *Analytical Chemistry*, **78** (1956)5513-5518). Se ha utilizado en la determinación de constantes de formación de diversos cationes con ligantes del tipo del EDTA (*etilen diamino tetra-acetato*,  $\text{Y}^{4-}$ ).

Cuando un electrodo indicador de este tipo, electrodo del grupo I y segundo tipo, se conecta a un electrodo de referencia secundario, la medida de la diferencia de potencial se vuelve sensible a la concentración de un anión o un catión  $\text{M}^{Z+}$  en diversos **equilibrios químicos acoplados** con  $\text{Hg}^{2+}$  a pH y pY controlados.



Los procesos de reacción al electrodo en medio son:



Antes del punto de equivalencia el analito,  $\text{M}^{2+} = (\text{Ca}^{2+})'$ , reacciona con el titulante,  $(\text{Y}^{4-})'$  por lo que el potencial esta dado por el par  $\text{Hg(II)/Hg(0)}$  y permanece prácticamente constante, una vez alcanzada la equivalencia el  $(\text{Hg}^{2+})'$  en concentración  $\varepsilon$ , se compleja completamente dando una caída abrupta de potencial que marca el punto de equivalencia.

De manera alternativa al mercurio metálico como interfase electródica puede utilizarse un microalambre de  $\text{Ag}^0$  (J. Fritz, B. Garralda, *Analytical Chemistry* **36**(1964)737-740). Para evitar la formación de complejos amoniacales con la plata se utilizan alternativamente un amortiguador de ácido bórico/borato a  $\text{pH} = 9.2$  o bien de fenol/fenolato  $\text{pH} = 10$ .

La reacción de monitoreo redox esta dada por:  $\text{Ag}^0 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 1e^-$ , y el potencial de electrodo monitor:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0.06V \log[\text{Ag}^+]$$

y en su forma adimensional:

$$pe = pK_r + \log[\text{Ag}^+]$$

Al inicio de la titulación por adiciones  $f\text{Co}$  de  $(\text{Y}^{4-})'$  en medio CBS  $\text{pH} = 9.2$  ocurre primero la reacción operativa **(a)** y en la cercanía del punto de equivalencia ocurre la reacción indicadora **(b)** según la siguiente estala de reactividad:

