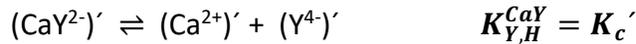


Reacciones de formación de complejos a pH controlado (3). Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado.

La operación analítica para la valoración de Ca (II) en diversos casos se realiza en control analítico por titulación complejométrica a pH y pNH₃ 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:

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

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

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

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

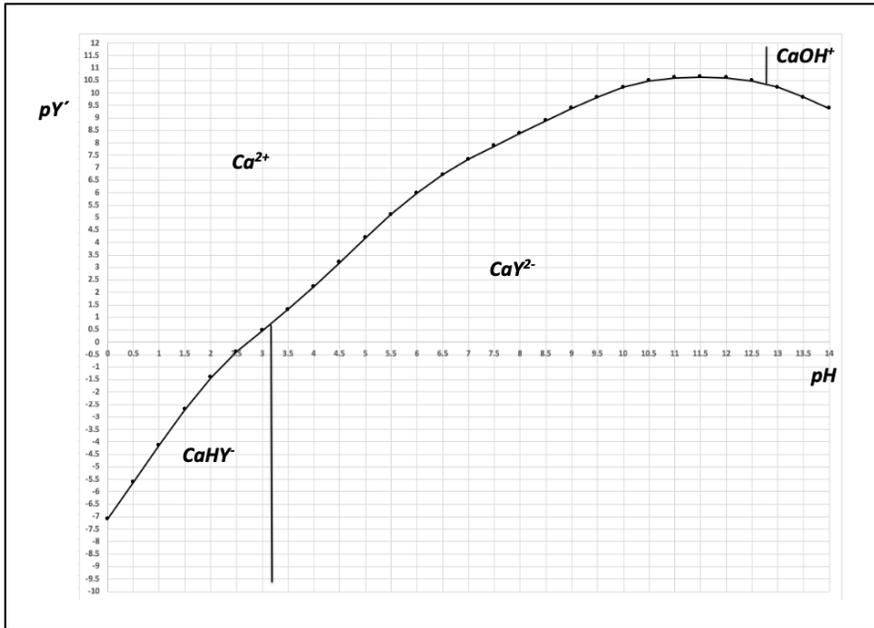
$$[\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] + \sum_{i=1}^{n=4} [\text{H}_i\text{Y}^{4-i}]$$

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

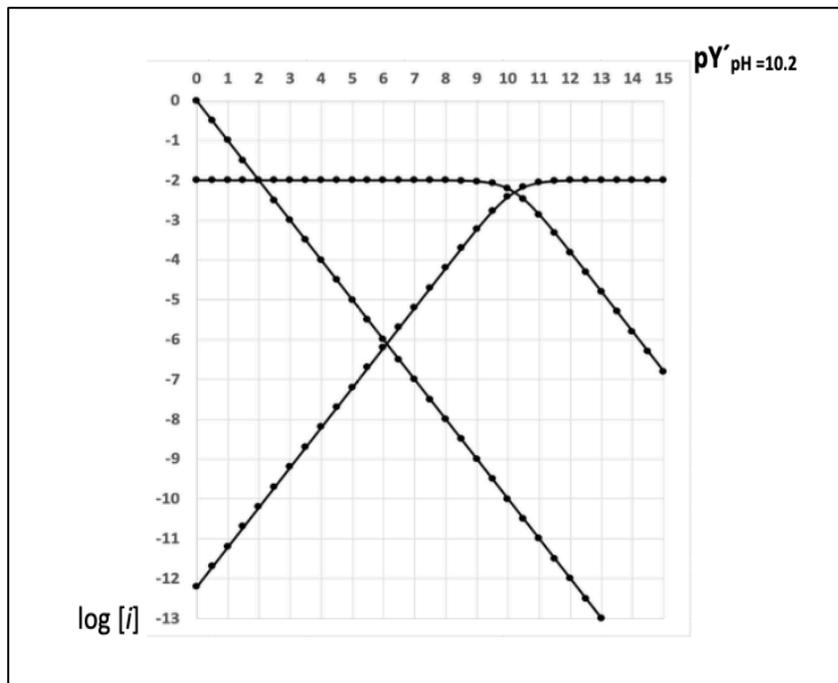
El valor pKc' depende del nivel de acidez de acuerdo a la ecuación tipo *Henderson-Hasselbalch* siguiente en condiciones estándar, C_{ML} = C_M = 1 mol/L, pY' = pKc':

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

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

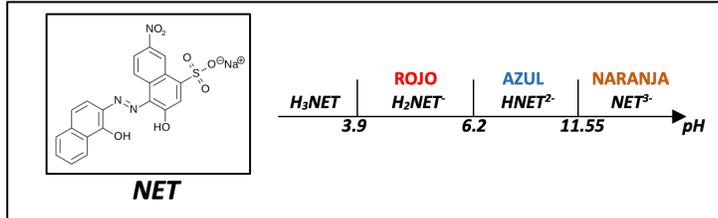


En CBS, $pH = 10$, el valor de $pKc' = 10.2$, por lo que el DLC a $pH = 10$ para una concentración $C_0 = 0.01$ mol/L queda de la siguiente manera:

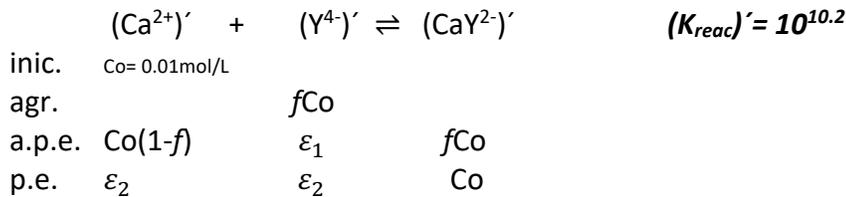


Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinación del punto de equivalencia por indicador visual, NET.

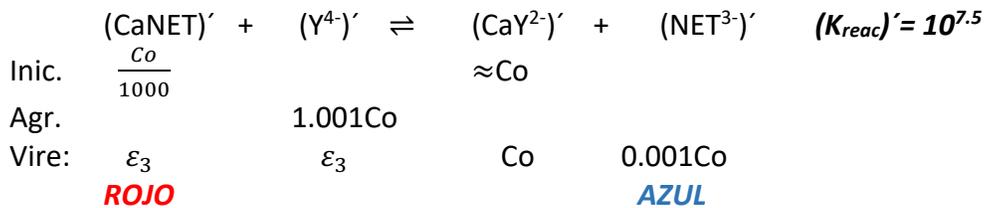
El Eriocromo Negro T, **NET**, es el indicador metalocrómico de elección (H. Diehl, F., Lindstrom, *Analytical Chemistry* **31**[3]415-418(1959)):



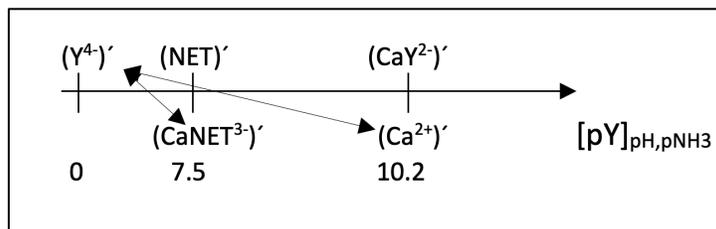
El indicador forma un complejo menos estable con el calcio, CaNET, de color rojovino. Al inicio de la titulación en CBS se adiciona el indicador a una concentración aproximada de 10^{-5} mol/L. Al adicionar el titulante reacciona cuantitativamente con el exceso de Ca(II) libre incoloro de acuerdo a la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

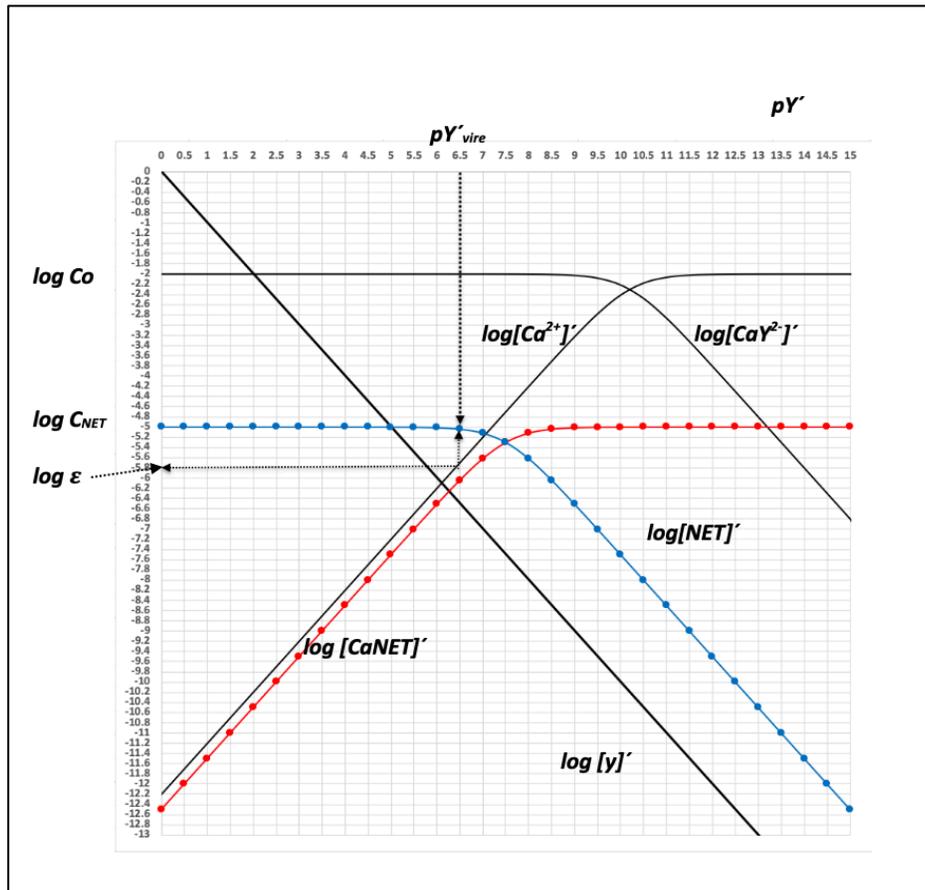


justo después del punto de equivalencia el complejo rojo CaNET ($pKd' = 3.7$) se destruye liberando al indicador que en medio de CBS tiene un color azul indicando el “fin de titulación” de acuerdo a la reacción indicadora siguiente:



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 Ca^{2+} que queda sin titula, ε , 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:

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

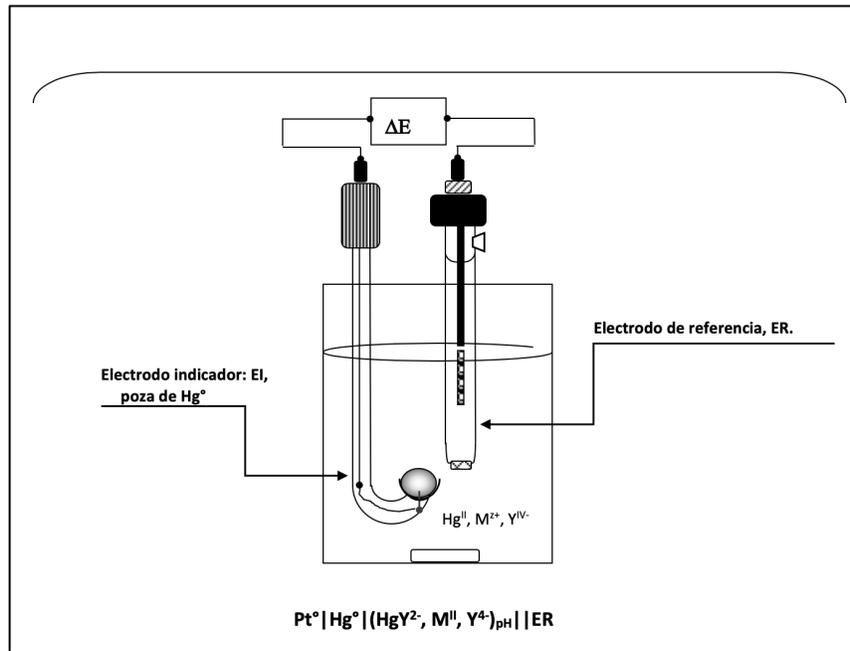
Titulaci3n complejom3trica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinaci3n del punto de equivalencia potenciometr3a corriente nula.

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:

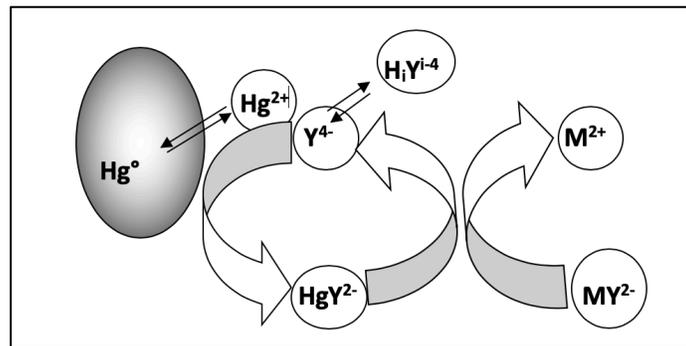
El potencial del electrodo de estos electrodos indicadores depende de dos o m3s procesos qu3micos *acoplados* que en condiciones qu3micas controladas se vuelve sensible a una especie qu3mica determinada.

Un ejemplo clásico de este tipo de electrodo esta constituido por el *Electrodo de Reilley* a base del par Hg(II)/Hg° 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*, 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 M^{Z+} en diversos **equilibrios químicos acoplados** con 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 Hg(II)/Hg(0) y permanece prácticamente constante, una vez alcanzada la equivalencia el $(\text{Hg}^{2+})'$ en concentración ε , 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 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:

