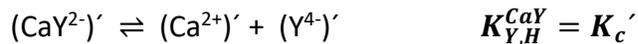


Reacciones de formación de complejos a pH controlado (3). Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado.

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:

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

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

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

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

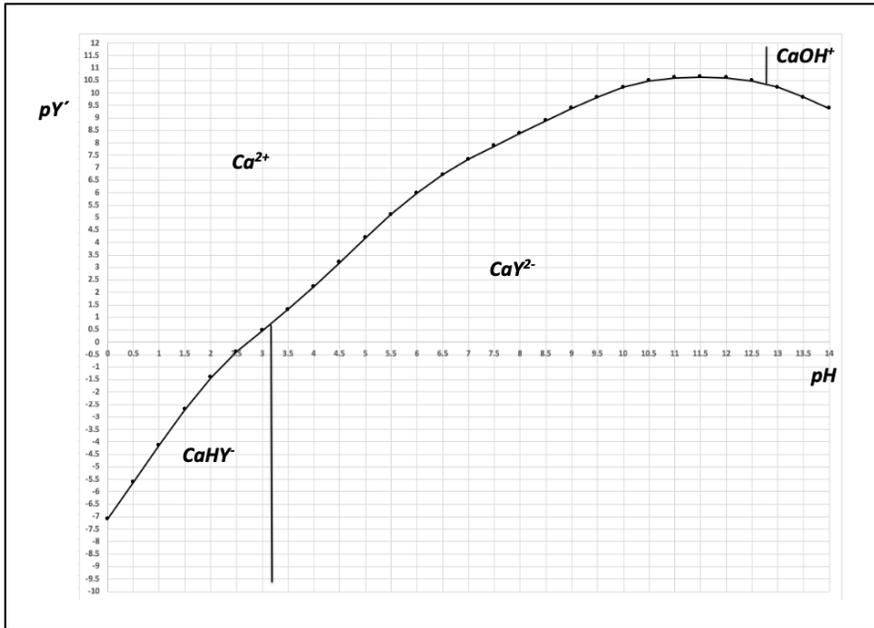
$$[\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] + \sum_{i=1}^{n=4} [\text{H}_i\text{Y}^{4-i}]$$

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

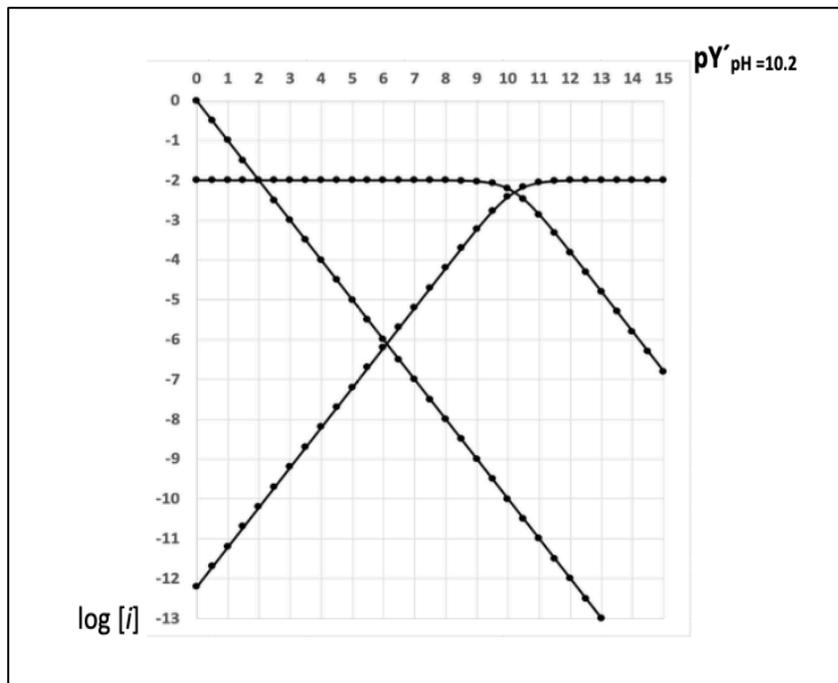
El valor pKc' depende del nivel de acidez de acuerdo a la ecuación tipo *Henderson-Hasselbalch* siguiente en condiciones estándar, C_{ML} = C_M = 1 mol/L, pY' = pKc':

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

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

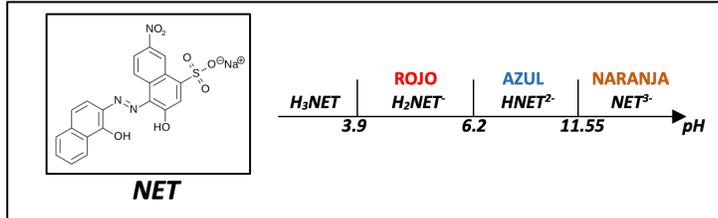


En CBS, $pH = 10$, el valor de $pKc' = 10.2$, por lo que el DLC a $pH = 10$ para una concentración $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$ queda de la siguiente manera:

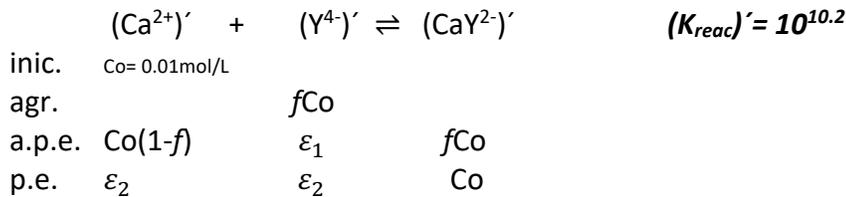


Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinación del punto de equivalencia por indicador visual, NET.

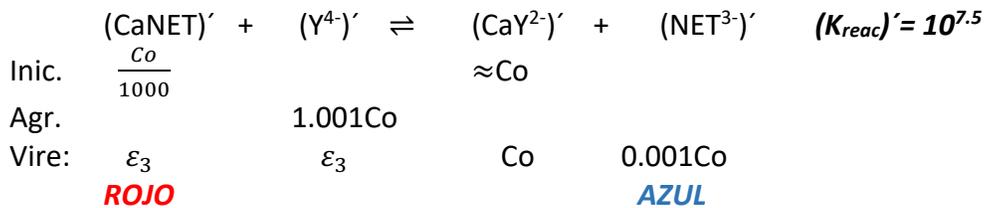
El Eriocromo Negro T, **NET**, es el indicador metalocrómico de elección (H. Diehl, F. Lindstrom, *Analytical Chemistry* **31**[3]415-418(1959)):



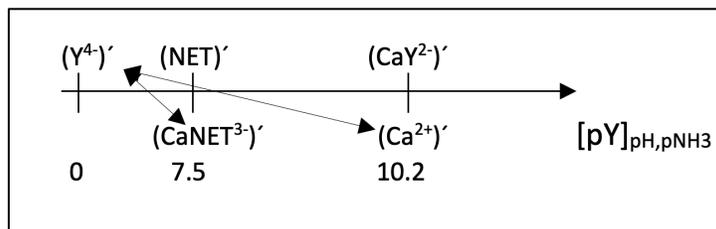
El indicador forma un complejo menos estable con el calcio, CaNET, de color rojovino. Al inicio de la titulación en CBS se adiciona el indicador a una concentración aproximada de 10^{-5} mol/L. Al adicionar el titulante reacciona cuantitativamente con el exceso de Ca(II) libre incoloro de acuerdo a la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

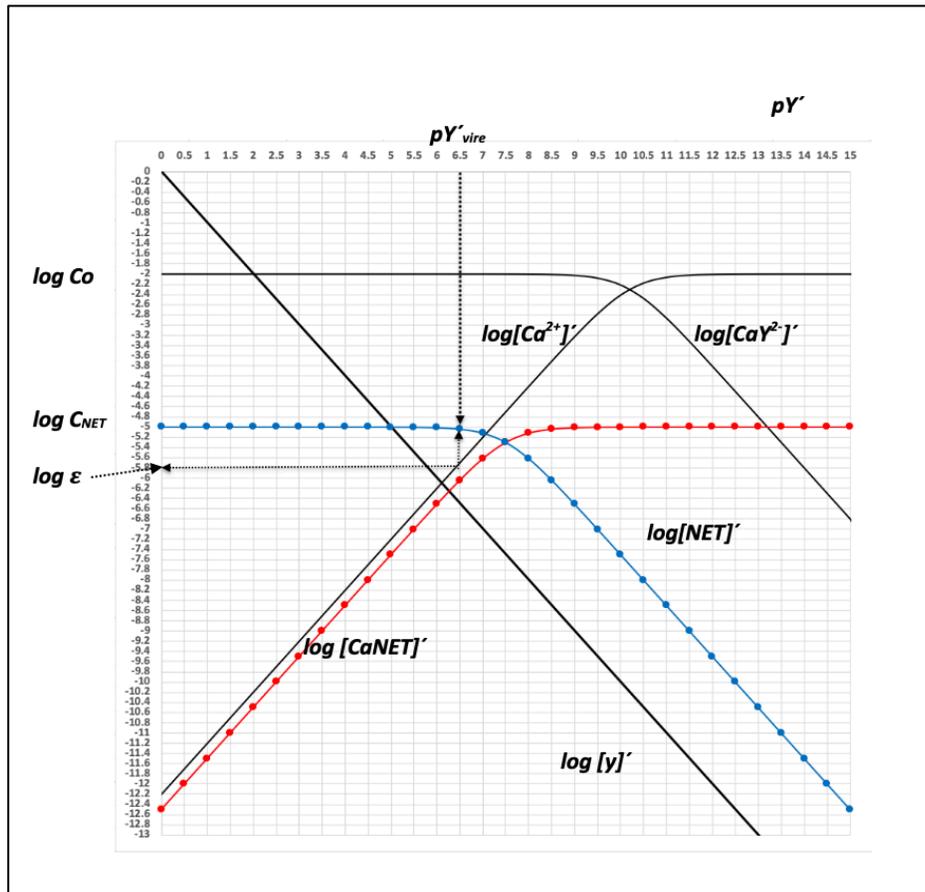


justo después del punto de equivalencia el complejo rojo CaNET ($pKd' = 3.7$) se destruye liberando al indicador que en medio de CBS tiene un color azul indicando el "fin de titulación" de acuerdo a la reacción indicadora siguiente:



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. $1.6\mu M$. Por tanto el error de fin de titulaci3n con este indicador en CBS es:

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

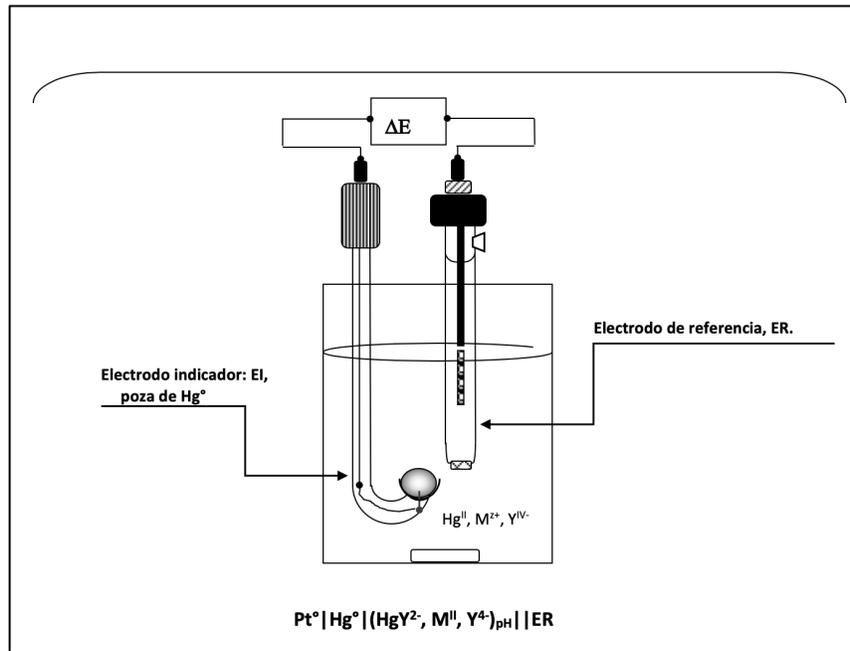
Titulaci3n complejom3trica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinaci3n del punto de equivalencia potenciometr3a a corriente nula.

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:

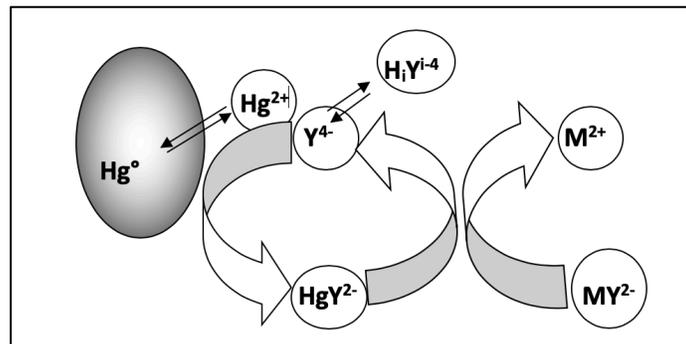
El potencial del electrodo de estos electrodos indicadores depende de dos o m3s procesos qu3micos *acoplados* que en condiciones qu3micas controladas se vuelve sensible a una especie qu3mica determinada.

Un ejemplo clásico de este tipo de electrodo esta constituido por el *Electrodo de Reilly* a base del par Hg(II)/Hg° con diversos ligantes en medios con amortiguamiento múltiple (R. W. Schmid and Charles N. Reilly, *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 $\text{pH} = 10$.

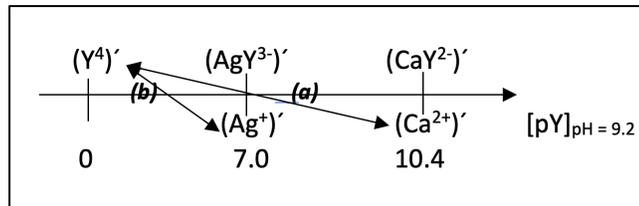
La reacción de monitoreo redox esta dada por: $\text{Ag}^0 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 1e^-$, y el potencial de electrodo monitor:

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

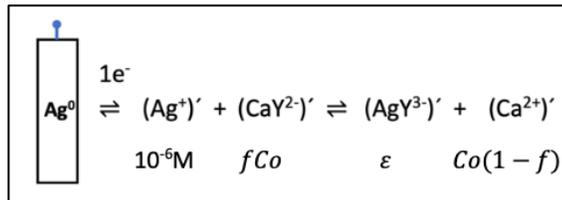
y en su forma adimensional:

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

Al inicio de la titulación por adiciones fCo de $(Y^4)'$ en medio CBS $\text{pH} = 10$ 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:



El potencial dependerá del equilibrio químico entre los dos pares conjugados:



La K_{eq} de la reacción anterior esta desplazada hacia la izquierda toda vez que $K' = 10^{3.4}$ y $C_{Ca} \gg C_{Ag}$.

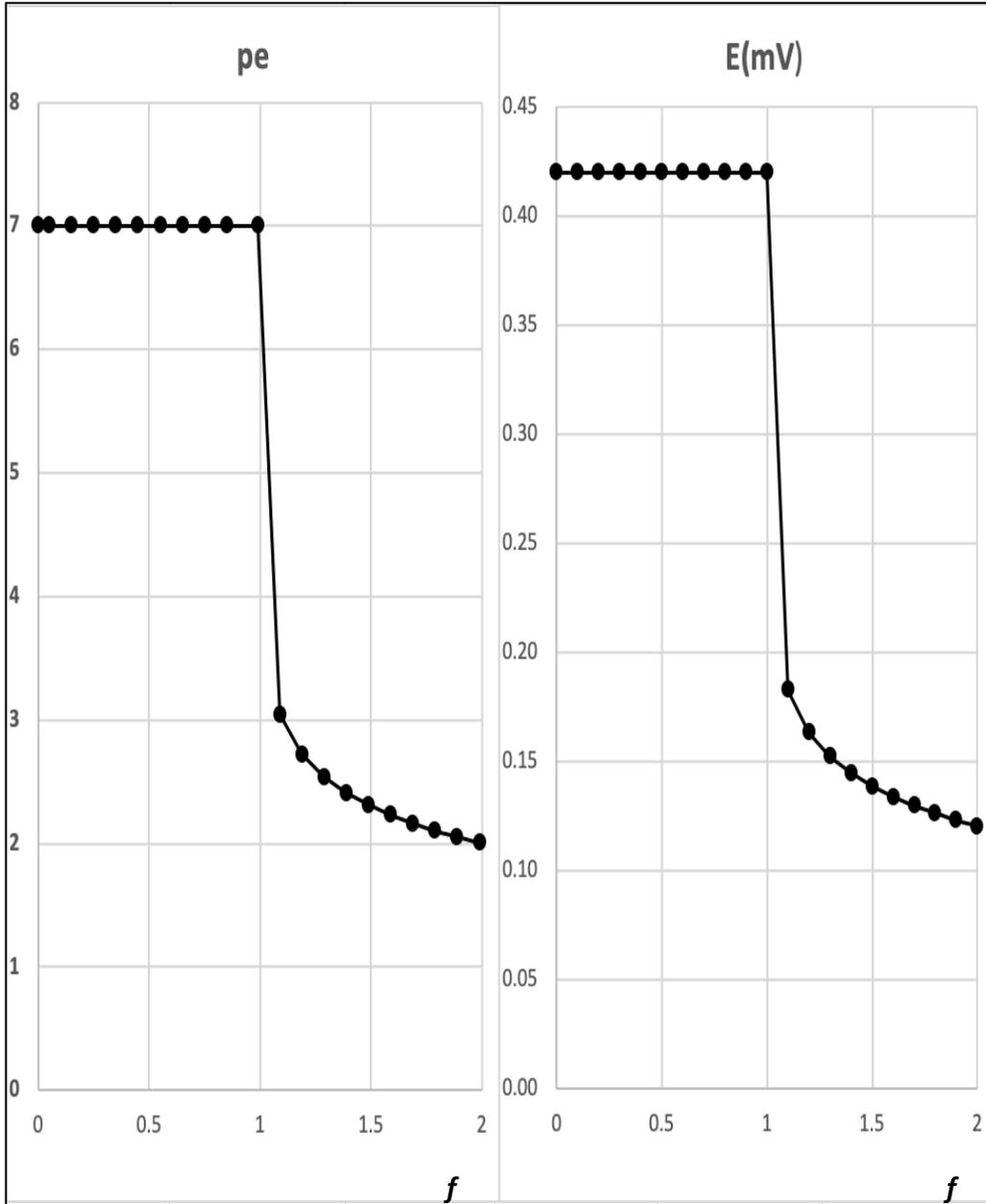
Para $0 \leq f < 1$, el nivel redox esta determinado por:

$$pe = pK_r + \log[\text{Ag}^+] = 13 + \log(10^{-6}) = 7$$

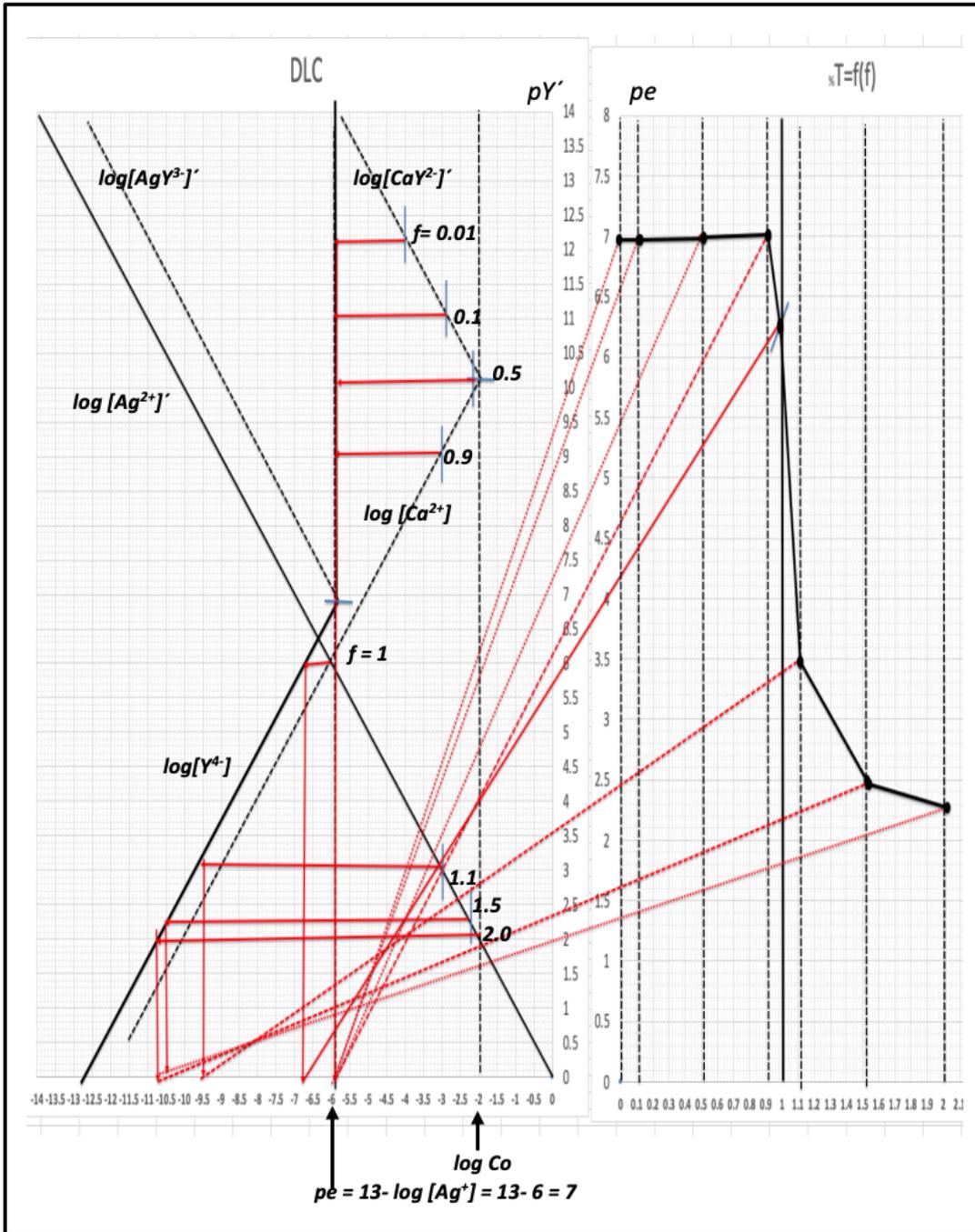
Después del punto de equivalencia el pe depende del exceso de EDTA adicionado, y del complejo de AgY^{3-} , formado según:

$$pe = 2 - \log[f - 1]$$

Las siguientes figuras muestran la curvas teóricas adimensional y en función del potencial de la interfase electródica $Ag^0|Ag^+$:

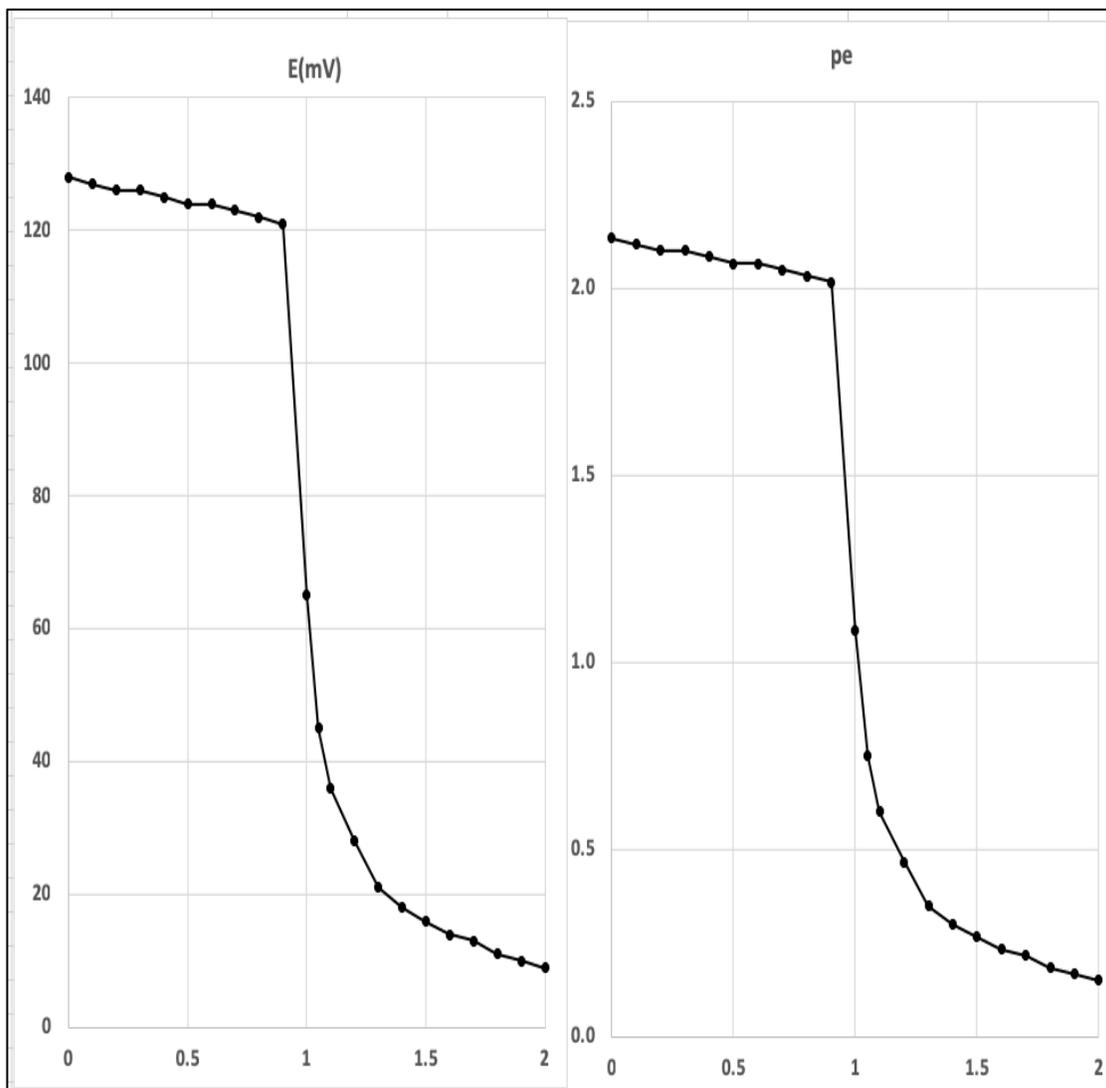


Para determinar el error de titulación se traza un diagrama acoplado DLC – $f(f)$ para la reacción operatoria como para la reacción del ión piloto indicador, Ag^+ , cuyo $\log [Ag^+]'$ se muestra en línea sólida y el resto en línea punteada. El valor de $\log [Ag^+]'$ = $f(f)$ puede deducirse de los valores de $\log [Ag^+]'$ toda vez que $pe = 13 - \log [Ag^+]'$, entonces al valor del $pKr = 13$, se le resta $\log [Ag^+]'$ y se tiene sendo valor de $\log [Ag^+]'$ que se extrapola al gráfico de $pe = f(f)$:



Del diagrama anterior se determina que al punto de equivalencia $[Ca^{2+}] = 10^{-7}$ M que representa un error por exceso de 0.001%.

En la siguiente figura se muestra se muestra la curva experimental utilizando un microsensor de plata y un microelectrodo de referencia de Cu/H₂O// y una micrubureta de 2 mL. El ΔE swe mide con un multímetro en modalidad de potenciometro.



Microtitulación de Ca(II) en 1 mL amortiguador de tetraborato 0.05M, 1 mL de Ca(NO₃)₂ F₀ = 0.05 mol/L en presencia de 30 μ L de AgNO₃ 0.01 mol/L. Electrodo indicador EI = μ Ag⁰ y electrodo de referencia ER = μ Cu/H₂O//. $pe = \frac{E}{60}$.