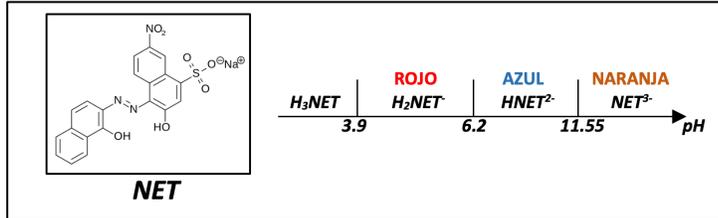
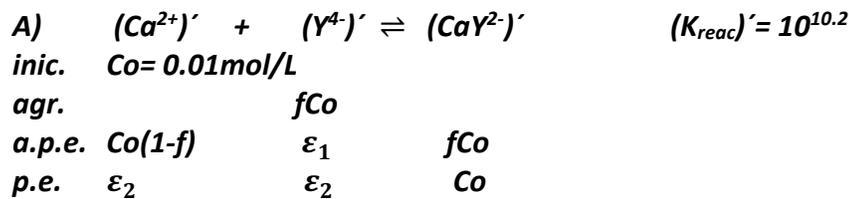


Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinación del punto de equivalencia por indicador visual, NET.

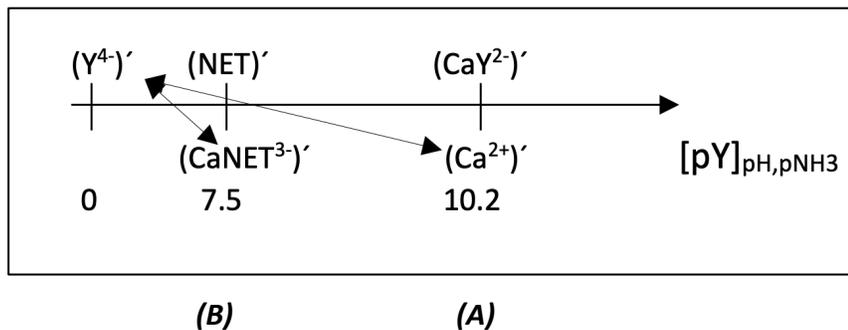
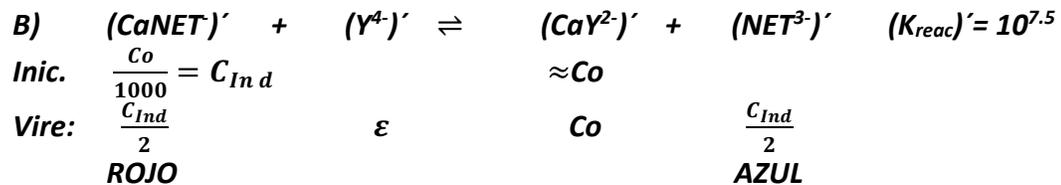
El Eriocromo Negro T, NET, es el indicador metalocrómico de elección (H. Diehl, F. Lindstrom, Analytical Chemistry 31[3]415-418(1959)):



El indicador forma un complejo menos estable con el calcio, CaNET, de color rojo-vino. 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:

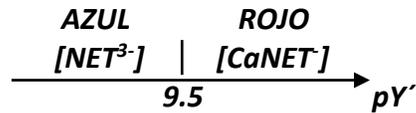


justo después del punto de equivalencia el complejo rojo CaNET ($[pKd']_{pH=10} = 3.7$) se destruye liberando al indicador que en medio de CBS tiene un color azul indicando el "fin de titulación" de acuerdo a la reacción indicadora siguiente:

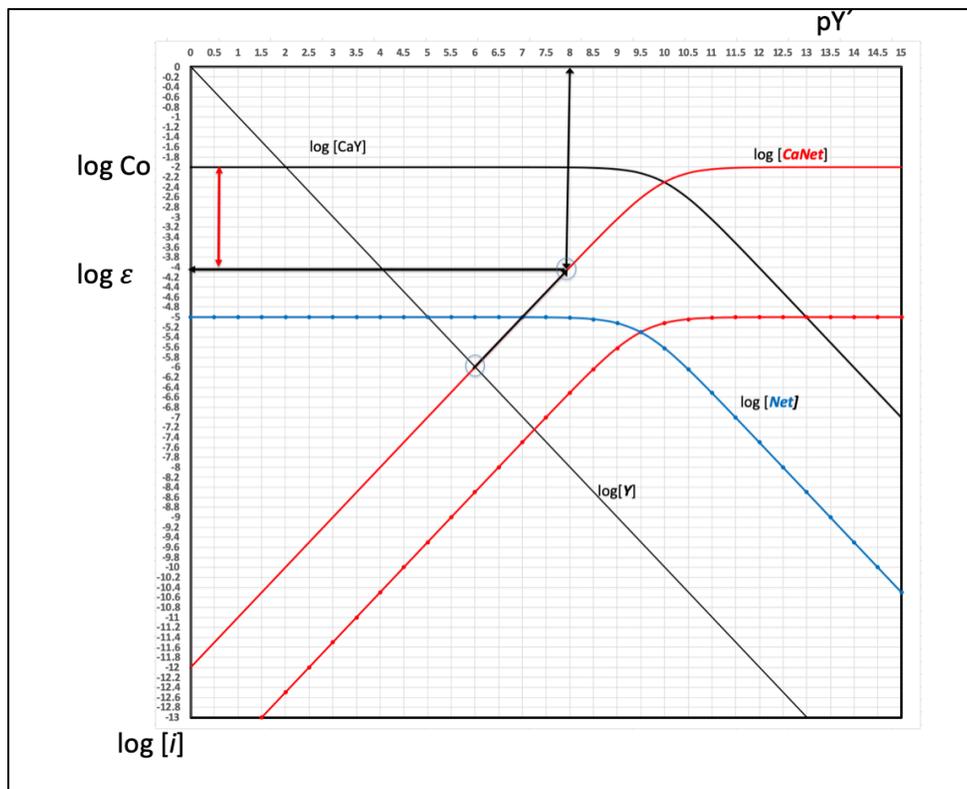


El error en la determinación del punto de equivalencia por el indicador puede determinarse con sendos DLC de titulador e indicador tomando el valor de pCa' de transición de azul a rojo toda vez que $pCa_{trans} = pK_d - \log \alpha_{NET(H)} \approx 4$; para $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$ y $\frac{C_o}{1000} = C_{Ind}$:

$$K' = \frac{C_o [NET^{3-}]}{[CaNET^-][Y^{4-}]} = 10^{7.5}$$



ergo:



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^{-4} mol/L , i.e. Por tanto el error de fin de titulaci3n con este indicador en CBS es:

$$\%E.T = \left(\frac{\epsilon}{C_o}\right) \times 100 = 1\% .$$

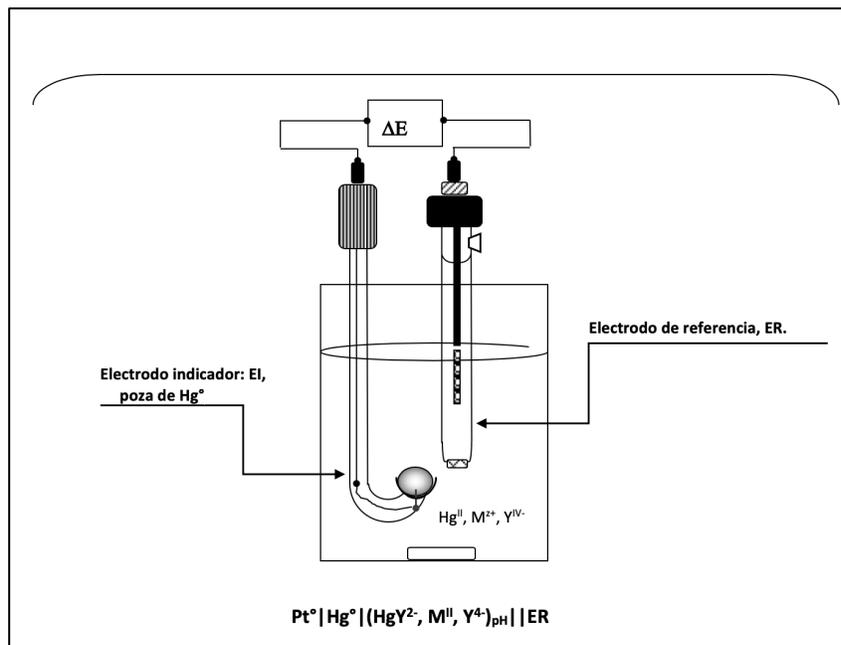
Titulación complejométrica de Ca (II) en medio bi-amortiguado. Determinación del punto de equivalencia potenciometría a corriente nula.

La medición de la caída de potencial en una interfase metal-solución con respecto a otra de referencia, en condiciones adecuadamente amortiguadas, permite la monitorización del punto de equivalencia en operaciones titulométricas complejométricas:

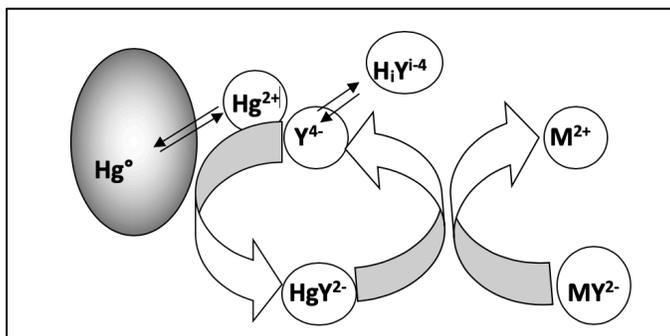
El potencial del electrodo de estos electrodos indicadores depende de dos o más procesos químicos acoplados que en condiciones químicas controladas se vuelve sensible a una especie química determinada.

Un ejemplo clásico de este tipo de electrodo esta constituido por el Electrodo de Reilley a base del par $Hg(II)/Hg^0$ 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, $M^{2+} = (Ca^{2+})'$, reacciona con el titulante, $(Y^{4-})'$ por lo que el potencial está dado por el par $Hg(II)/Hg(0)$ y permanece prácticamente constante, una vez alcanzada la equivalencia el $(Hg^{2+})'$ 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 $pH = 9.2$ o bien de fenol/fenolato $pH = 10$.

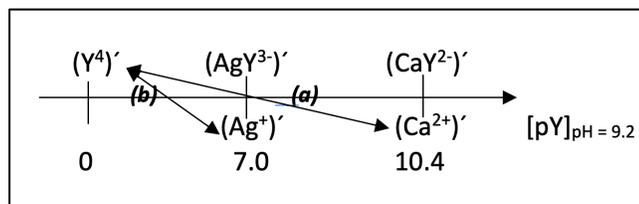
La reacción de monitoreo redox está dada por: $Ag^0 \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^-$, y el potencial de electrodo monitor:

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

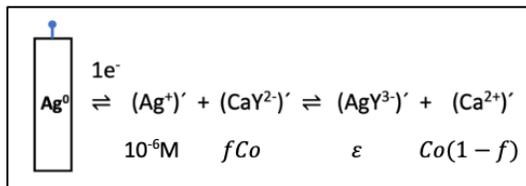
y en su forma adimensional:

$$pe = pK_r + \log[Ag^+]$$

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

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

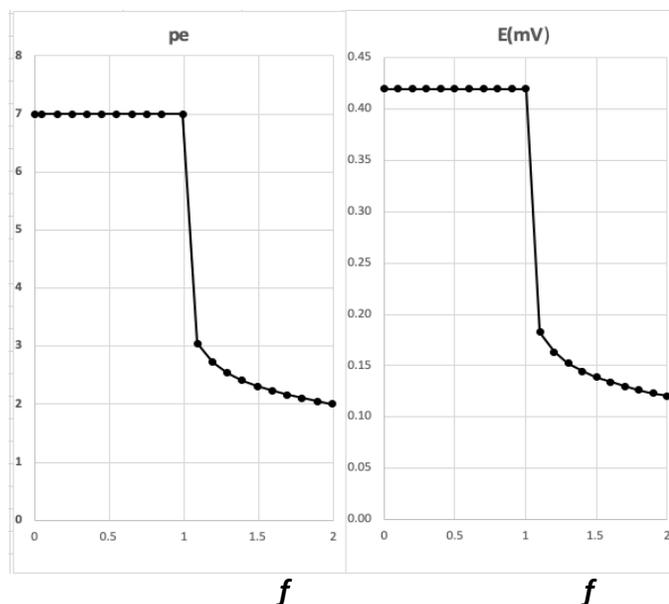
Después del punto de equivalencia el pe depende del exceso de EDTA adicionado, y del complejo de AgY^{3-} , formado según:

$$K_r' = 10^{-7} = \frac{[Ag^+]'[Y^{4-}]'}{[AgY^{3-}]'} = \frac{Co(f-1)}{10^{-6}}$$

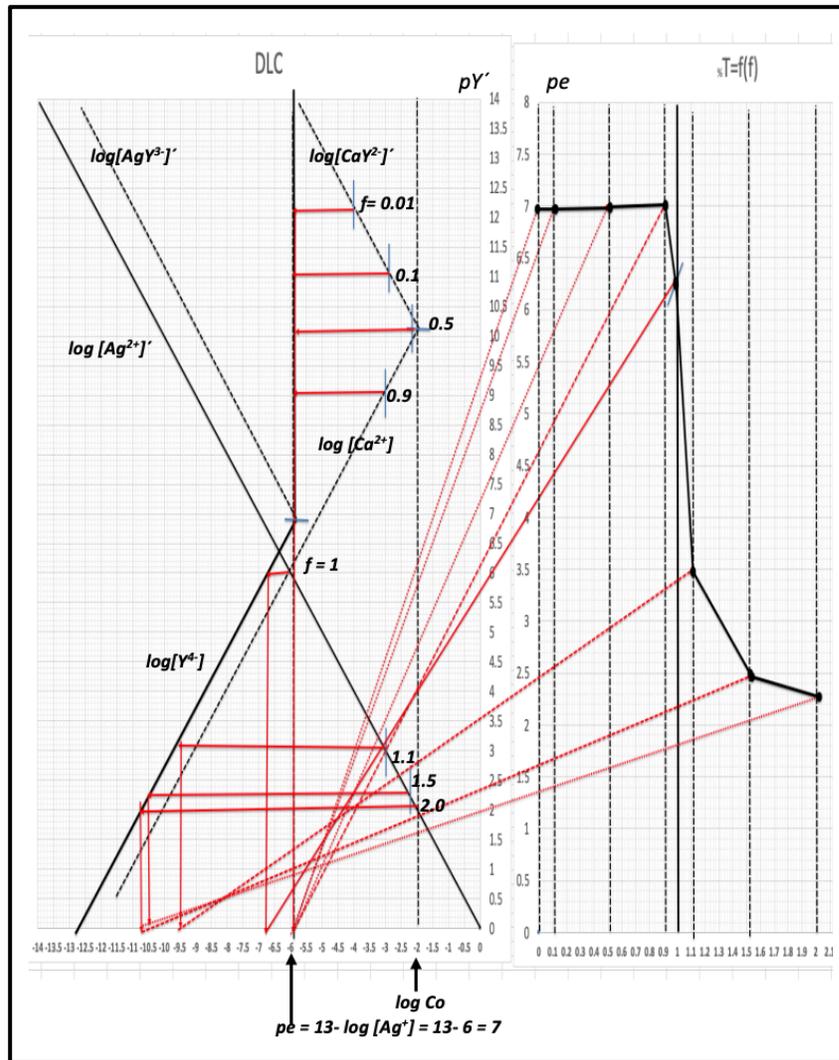
$$\log[Ag^+]' = -11 - \log(f - 1)$$

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

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

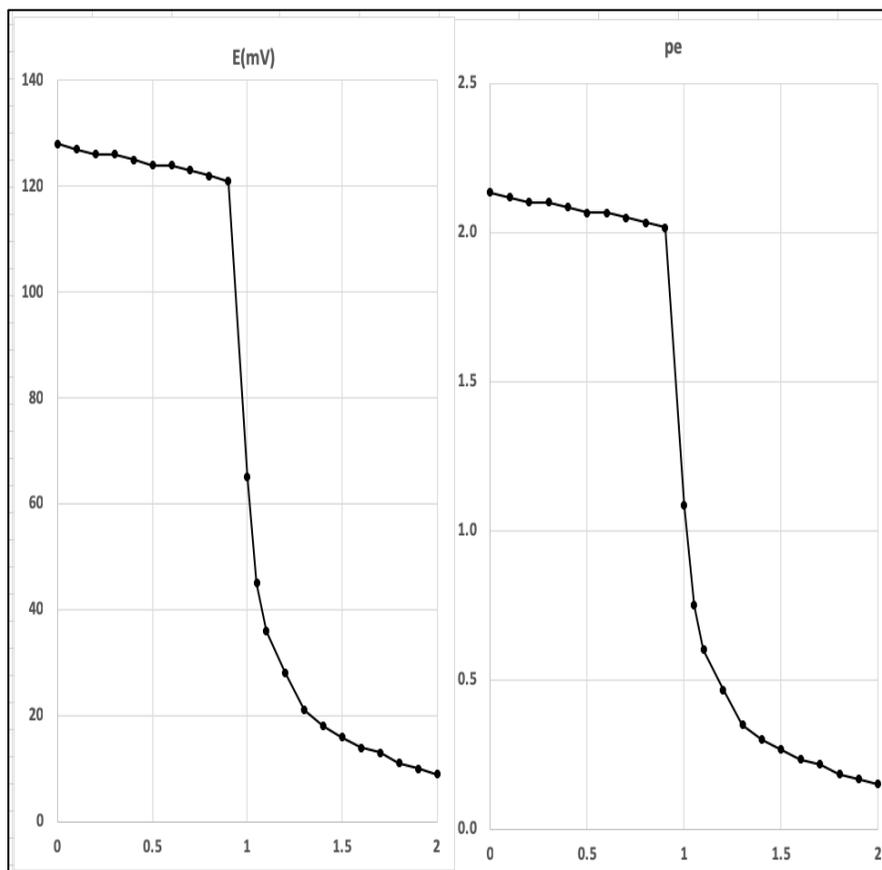


Para determinar el error de titulación se traza un diagrama acoplado DLC – $f(f)$ para la reacción operatoria como para la reacción del ión piloto indicador, Ag^+ , cuyo $\log [\text{Ag}^+]'$ se muestra en línea sólida y el resto en línea punteada. El valor de $\log [\text{Ag}^+]' = f(f)$ puede deducirse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



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

En la siguiente figura se muestra se muestra la curva experimental utilizando un microsensar de plata y un microelectrodo de referencia de $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{}$ y una micrubureta de 2 mL. El ΔE_{swe} mide con un multímetro en modalidad de potenciómetro.



Microtitulación de Ca(II) en 1 mL amortiguador de tetraborato 0.05M, 1 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $F_0 = 0.05$ mol/L en presencia de 30 μL de AgNO_3 0.01 mol/L. Electrodo indicador $E_I = \mu\text{Ag}^0$ y electrodo de referencia $E_R = \mu\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$. $pe = \frac{E}{60}$.
