

QUÍMICA ANALÍTICA I



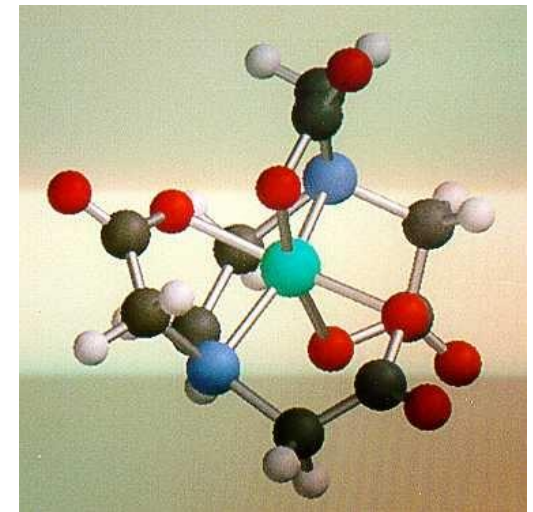
Etapa de medición

Análisis volumétrico :

Titulaciones complejométricas

- Aspectos generales de las volumetrías por formación de complejos
- Requisitos de la reacción
- Cálculos volumétricos
- Equilibrios
- Curvas de titulación
- Localización del punto final
- Aplicaciones

2019



Equilibrio de formación de complejos

La mayoría de los **iones metálicos de transición** aceptan 6 pares de electrones

(número de coordinación = 6)

Es decir que aceptan 6 ***ligandos monodentados***.

La IUPAC define un metal de transición como "un elemento cuyo átomo tiene una subcapa *d* incompleta o que puede dar lugar a cationes"

Tabla Periódica de los Elementos

1 IA	New Original																		18 VIIIA	
1 H Hidrógeno 1.00794	2 He Helio 4.002602																			
3 Li Litio 6.941	4 Be Berilio 9.012182																			
11 Na Sodio 22.989770	12 Mg Magnesio 24.3050																			
19 K Potasio 39.0983	20 Ca Calcio 40.078	21 Sc Escandio 44.955910	22 Ti Titanio 47.867	23 V Vanadio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganeso 54.938049	26 Fe Hierro 55.8457	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Níquel 58.6934	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Galio 69.723	32 Ge Germanio 72.64	33 As Arsénico 74.92160	34 Se Selenio 78.96	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kriptón 83.798			
37 Rb Rubidio 85.4678	38 Sr Estroncio 87.62	39 Y Itrio 88.90585	40 Zr Circonio 91.224	41 Nb Niobio 92.90638	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Technecio (98)	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.90550	46 Pd Paladio 106.42	47 Ag Plata 107.8682	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Estaño 118.710	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Teluro 127.60	53 I Yodo 126.90447	54 Xe Xenón 131.293			
55 Cs Cesio 132.90545	56 Ba Bario 137.327	57 to 71	72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tántalo 180.9479	74 W Wolframio 183.84	75 Re Renio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.217	78 Pt Platino 195.078	79 Au Oro 196.96655	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Talio 204.3833	82 Pb Plomo 207.2	83 Bi Bismuto 208.98038	84 Po Polonio (209)	85 At Astatio (210)	86 Rn Radón (222)			
87 Fr Francio (223)	88 Ra Radio (226)	89 to 103	104 Rf Rutherfordio (261)	105 Db Dubnio (262)	106 Sg Seaborgio (266)	107 Bh Bohrio (264)	108 Hs Hassio (269)	109 Mt Meitnerio (268)	110 Ds Darmstadtio (271)	111 Rg Roentgenio (272)	112 Uub Ununbio (285)	113 Nh Nihonio (284)	114 Uuq Ununquadio (289)	115 Uup Ununpentio (288)	116 Uuh Ununhexio (292)	117 Uus Ununseptio	118 Uuo Ununoctio			

- Alcalinos
- Alcalinotérreos
- Metales de transición
- Lantánidos
- Actínidos
- Metales del bloque p
- No metales
- Gases nobles
- Solid
- Liquid
- Gas
- Synthetic

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) http://www.dayah.com/periodic/

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 La Lantano 138.9055	58 Ce Cerio 140.116	59 Pr Praseodimio 140.90765	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Prometio (145)	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolinio 157.25	65 Tb Terbio 158.92534	66 Dy Disprobio 162.500	67 Ho Holmio 164.93032	68 Er Erbio 167.259	69 Tm Tulio 168.93421	70 Yb Iterbio 173.04	71 Lu Lutecio 174.967
89 Ac Actinio (227)	90 Th Torio 232.0381	91 Pa Protactinio 231.03588	92 U Uranio 238.02891	93 Np Neptunio (237)	94 Pu Plutonio (244)	95 Am Americio (243)	96 Cm Curio (247)	97 Bk Berkelio (247)	98 Cf Californio (251)	99 Es Einsteinio (252)	100 Fm Fermio (257)	101 Md Mendelevio (258)	102 No Nobelio (259)	103 Lr Lawrencio (262)



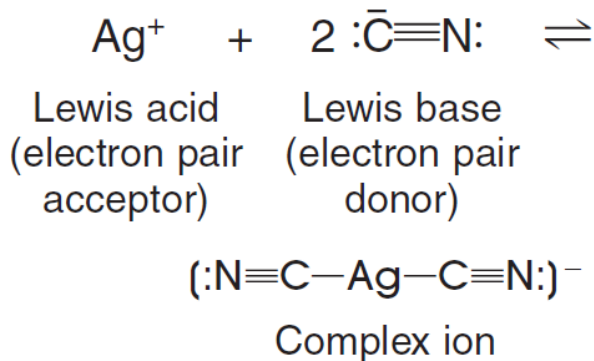
Número de coordinación

número de enlaces covalentes que se forman entre un ion y el ligando

Tipos de ligandos

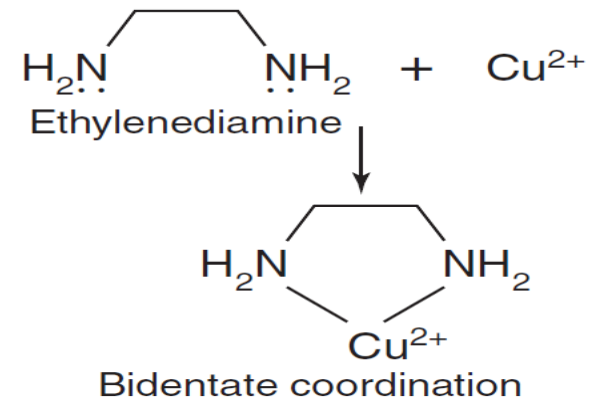
Monodentado: Cianuro (CN⁻)

Se une al Mⁿ⁺ a través de **un solo átomo** de C



Bidentada: Etilendiamina:

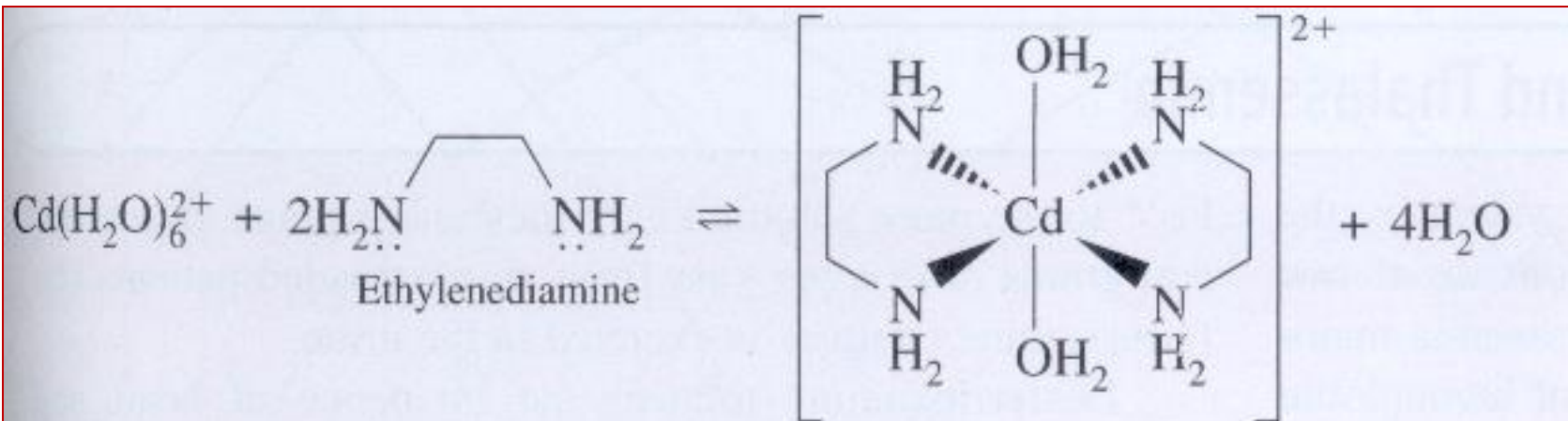
Se une al Mⁿ⁺ a través de **dos átomos** de N



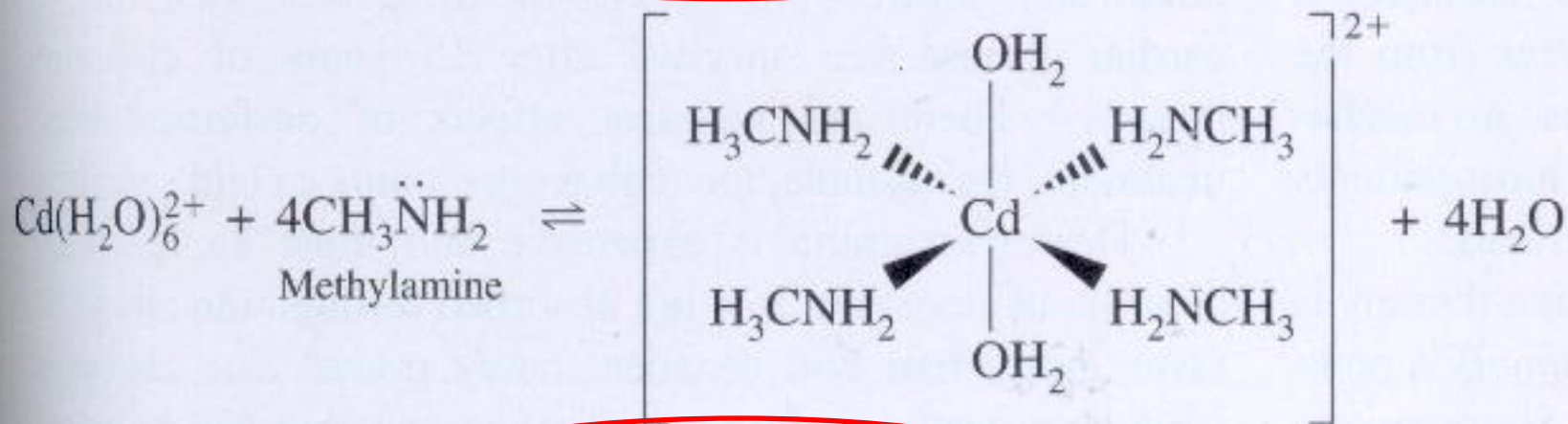
Equilibrio de formación de complejos

- Si un ligando se une al metal con más de un átomo de su estructura, es un ***ligando multidentado*** o ***quelante***.
 - **Efecto quelato**: los ligandos multidentados forman complejos metálicos más estables.
- El ácido etilendiaminotetracético (**EDTA**) es el más usado.

Efecto quelato



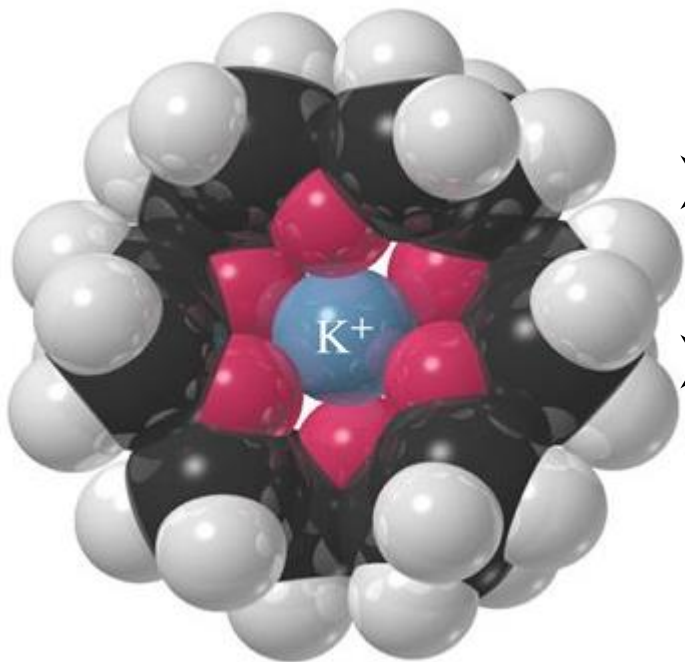
$$K \equiv \beta_2 = 8 \times 10^9$$



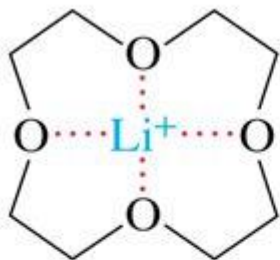
$$K \equiv \beta_4 = 4 \times 10^6$$

Otros complejos usados en química analítica: **éteres corona**

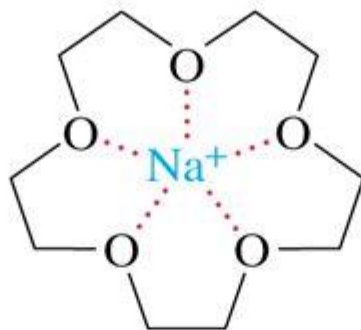
- Los poliéteres cíclicos pueden complejar cationes metálicos.
- El tamaño del catión se relaciona al tamaño del anillo.
 - Se pueden disolver sales inorgánicas polares en disolventes orgánicos polares.
 - Se pueden usar para electrodos selectivos.
 - El nombre proviene del número de átomos de carbono y el número de átomos de oxígeno. Por ejemplo 18-corona-6



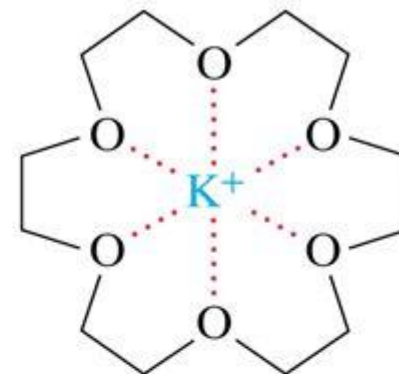
Éteres corona



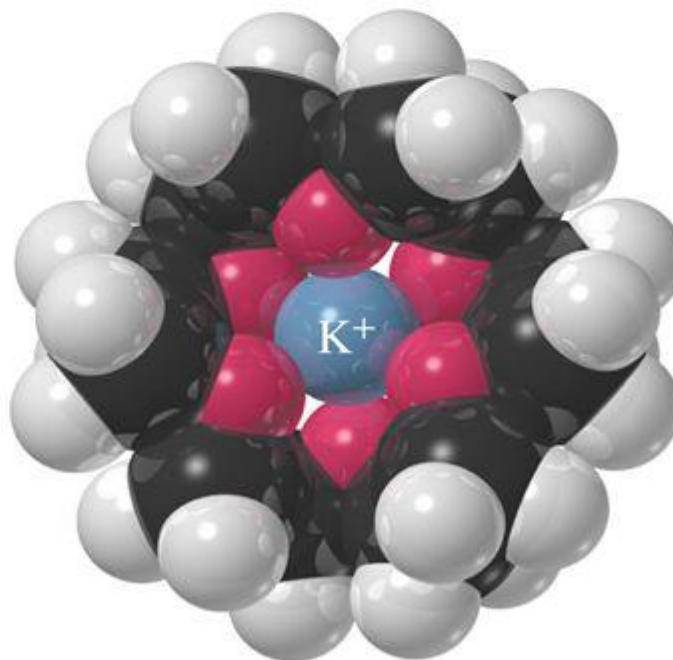
12-crown-4
solvates Li^+



15-crown-5
solvates Na^+

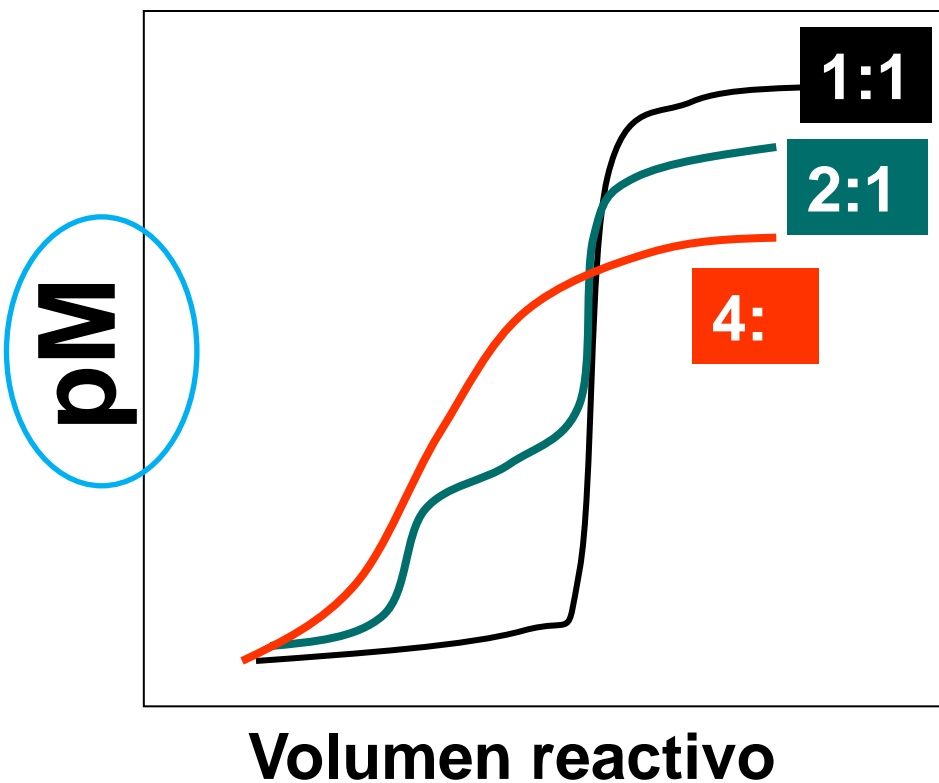


18-crown-6
solvates K^+



18-crown-6
with K^+ solvated

En la titulación se prefieren los ligandos polidentados



$$K_{eq} = \beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{20}$$

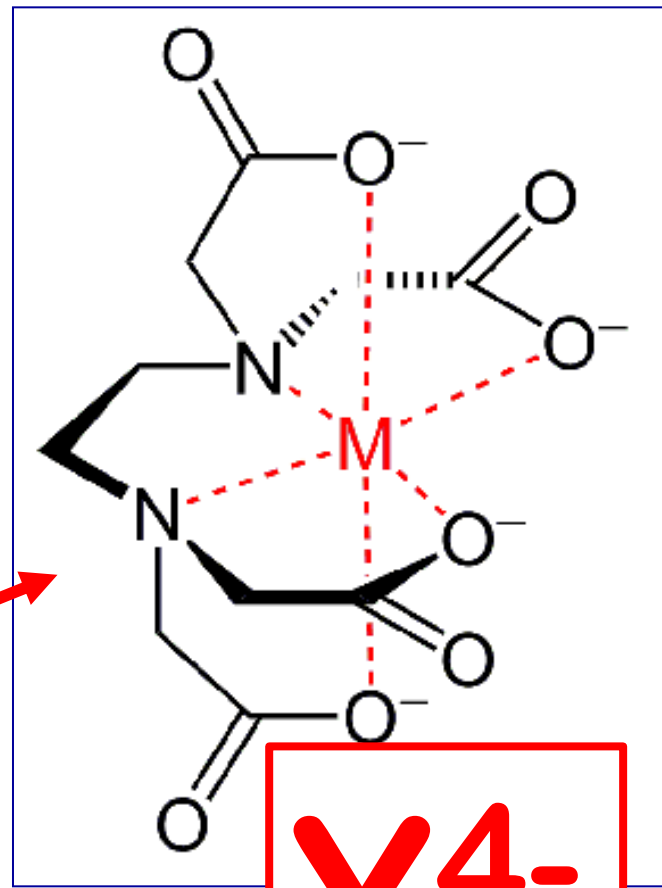
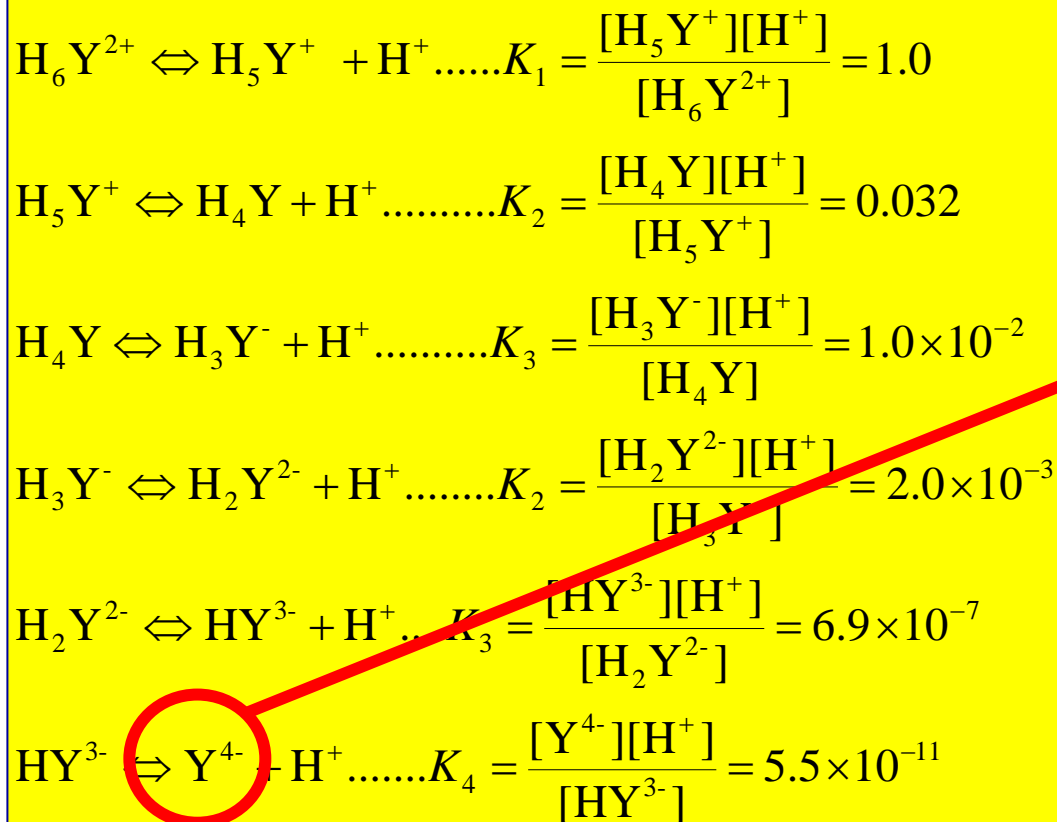
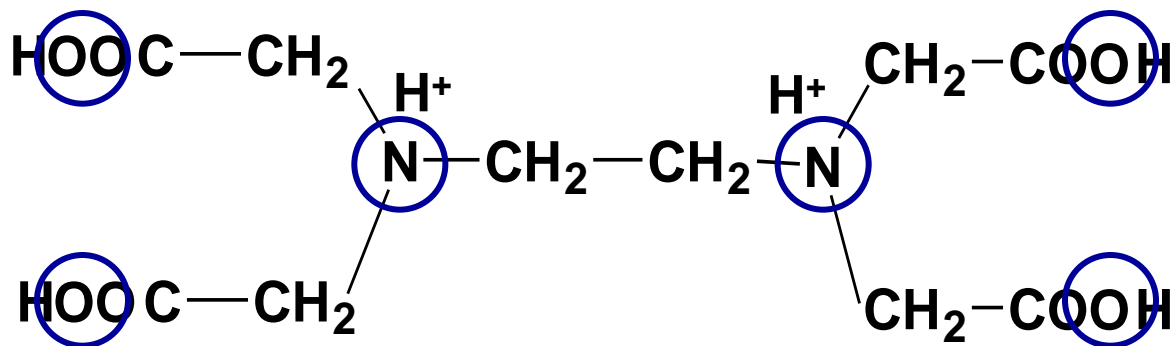


$$K_{eq} = \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 10^{20}$$



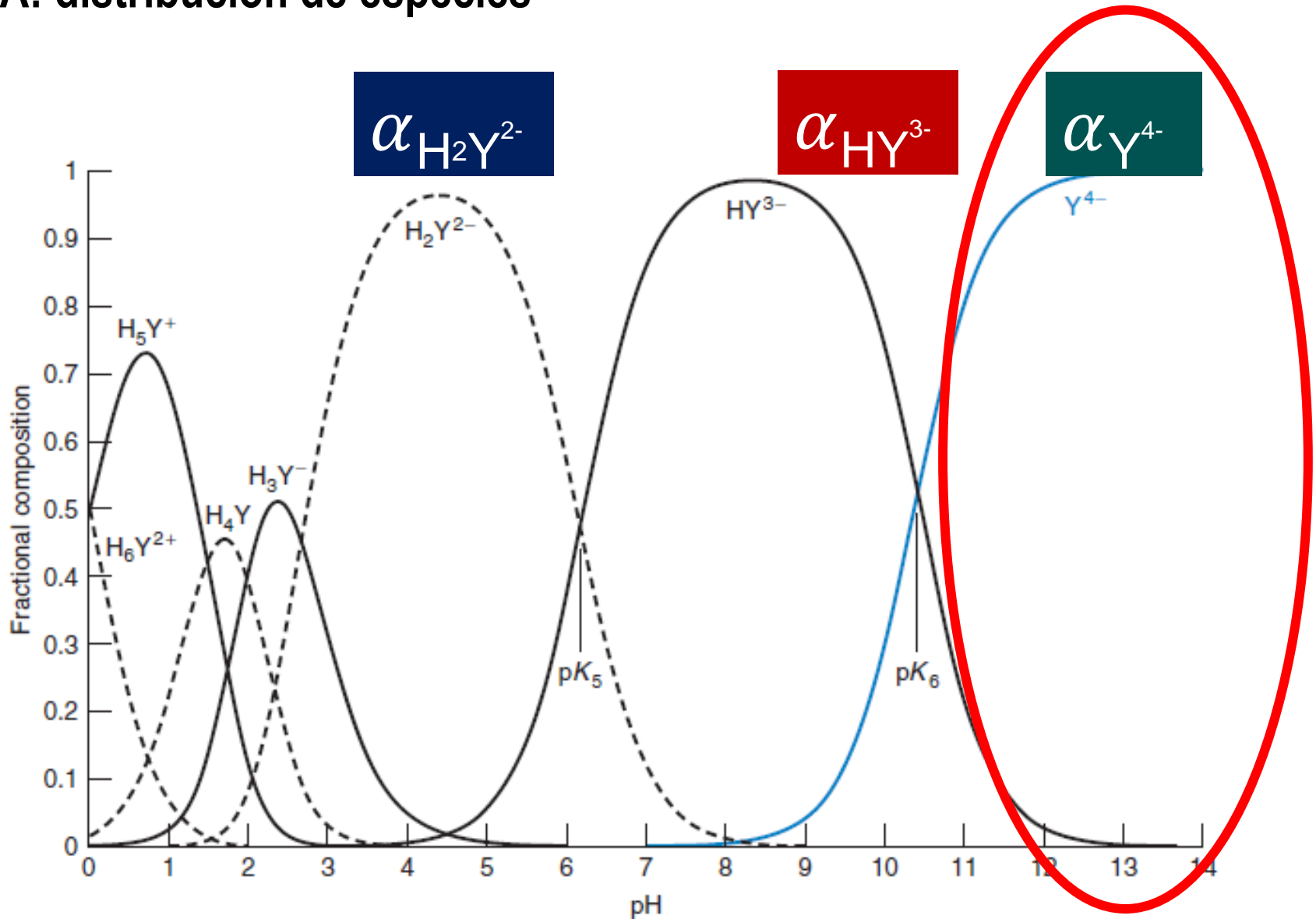
$$K_{eq} = 10^{20}$$

Ácido etilendiaminotetracético EDTA



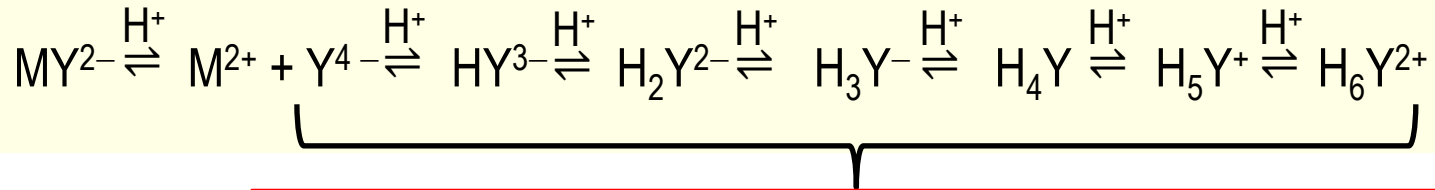
Y⁴⁻

EDTA: distribución de especies



La constante de formación depende del pH

Derivación de la expresión para la obtención del $\alpha_{Y^{4-}}$ al pH correspondiente



$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]$$

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [Y^{4-}] \frac{[H^+]}{K_6} + [Y^{4-}] \frac{[H^+]^2}{K_6 K_5} + [Y^{4-}] \frac{[H^+]^3}{K_6 K_5 K_4} + [Y^{4-}] \frac{[H^+]^4}{K_6 K_5 K_4 K_3} + [Y^{4-}] \frac{[H^+]^5}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2} + [Y^{4-}] \frac{[H^+]^6}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2 K_1}$$

$$[Y'] = [Y^{4-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_6 K_5} + \frac{[H^+]^3}{K_6 K_5 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_6 K_5 K_4 K_3} + \frac{[H^+]^5}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^6}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2 K_1} \right\}$$

$$\frac{1}{\alpha_{Y^{4-}}}$$

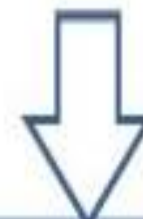
$$[Y^{4-}] = [Y'] \times \alpha_{Y^{4-}}$$

Importancia del pH en las titulaciones

Valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ en función del pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \cdot 10^{-23}$	5	$3,7 \cdot 10^{-7}$	10	0,36
1	$1,9 \cdot 10^{-18}$	6	$2,3 \cdot 10^{-5}$	11	0,85
2	$3,3 \cdot 10^{-14}$	7	$5,0 \cdot 10^{-4}$	12	0,98
3	$2,6 \cdot 10^{-11}$	8	$5,6 \cdot 10^{-3}$	13	1,00
4	$3,8 \cdot 10^{-9}$	9	$5,4 \cdot 10^{-2}$	14	1,00

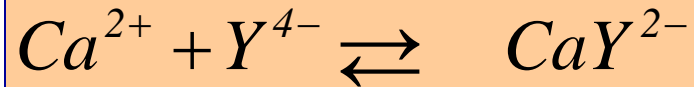
La proporción de Y^{4-} es significativa a pHs alcalinos ($pH > 10$)



En las volumetrías de EDTA se trabaja en medio tamponado alcalino

$\alpha_{Y^{4-}}$ para disoluciones de EDTA a 20 °C y $\mu=0,10$ M

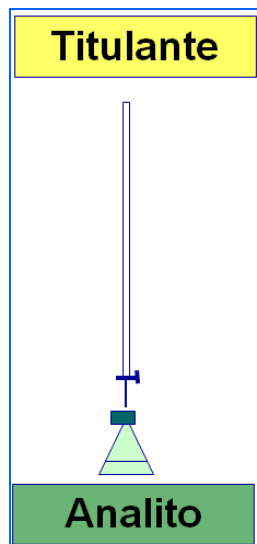
Ejemplo: EDTA-Ca



$$K_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}'] \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

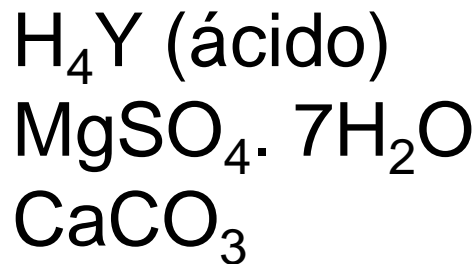
$$K'_{\text{CaY}} = K_{\text{CaY}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']}$$

Sustancias usadas como estándares en complejometría

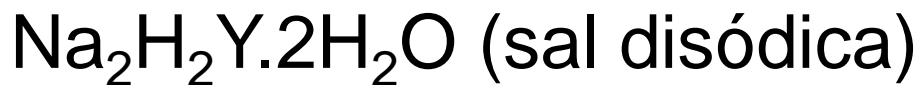


- **Patrones primarios**
- **Patrones secundarios**

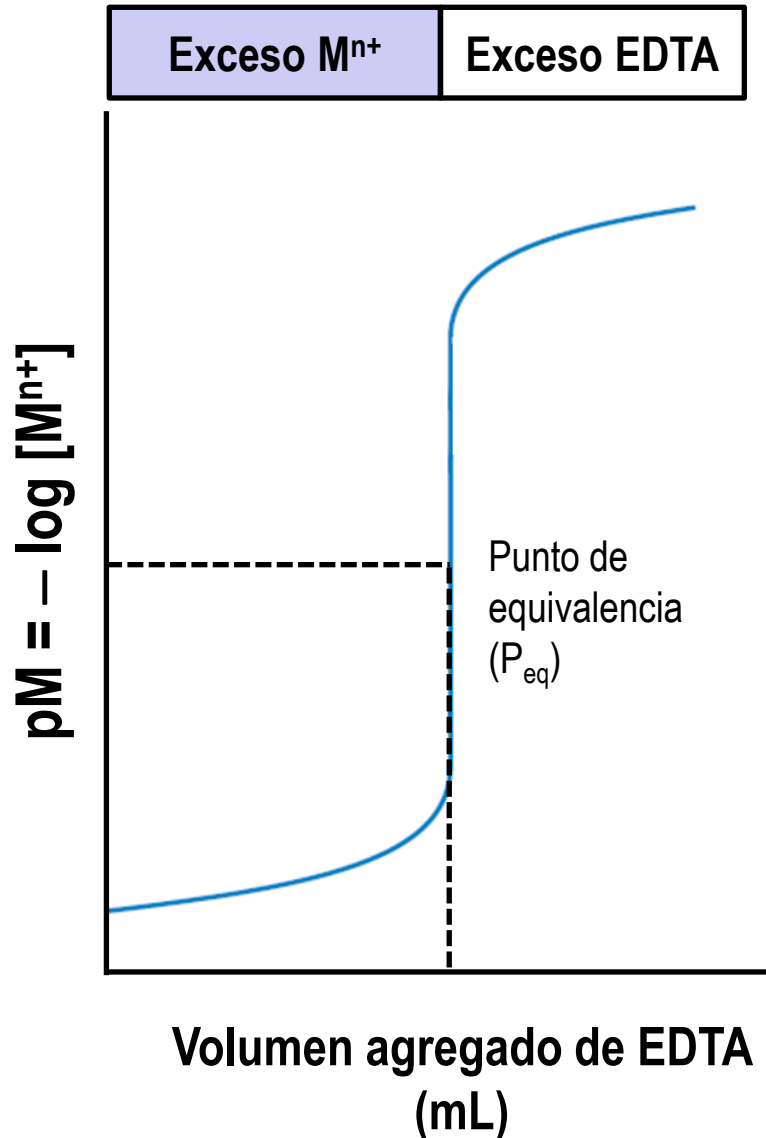
- Máxima pureza
- Estabilidad atmosférica
- Ausencia de agua de hidratación
- Fácil de adquirir y bajo costo
- Solubilidad suficiente
- Masa molar grande



No cumplen alguna
condición de los
primarios



EDTA-Metal: curva de titulación

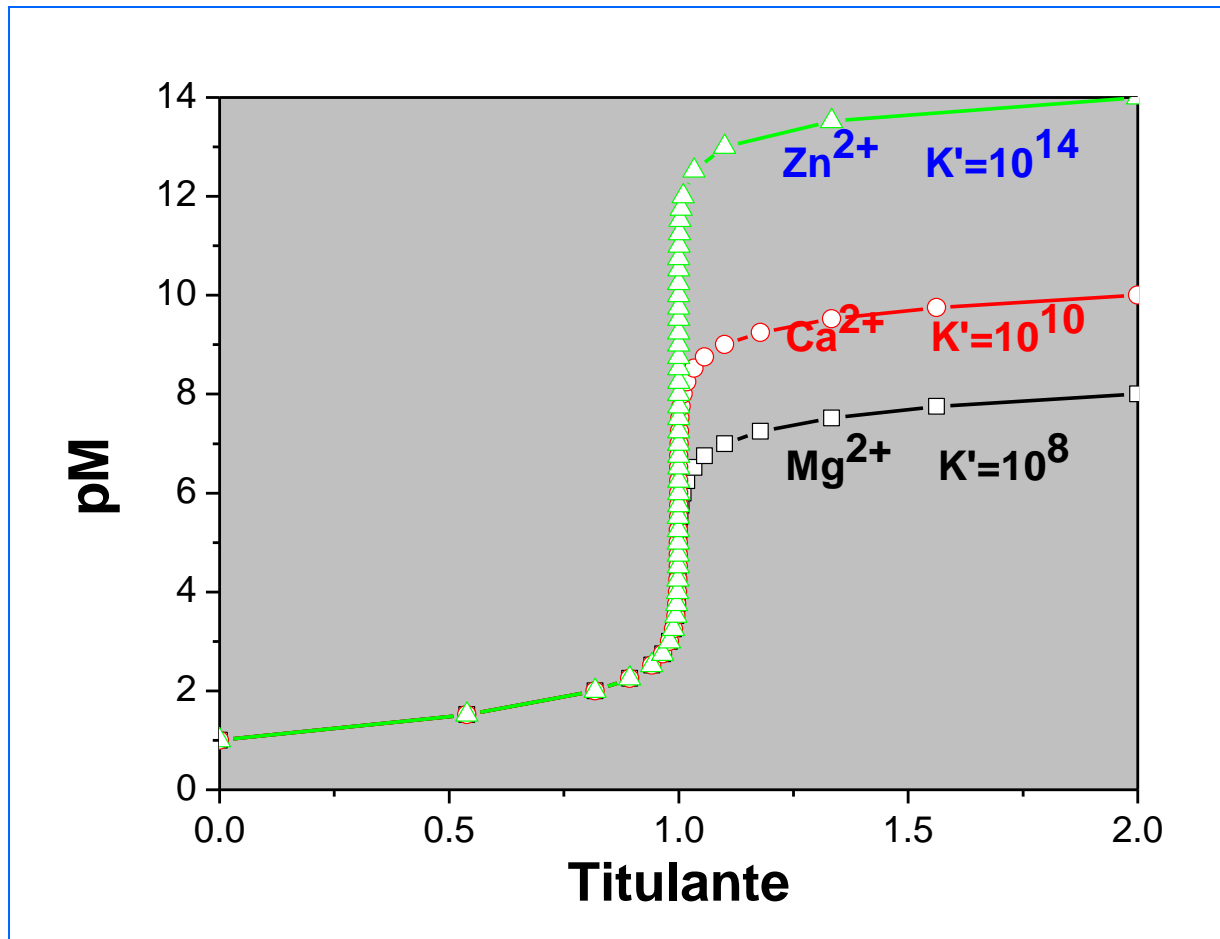


Después del P_{eq} :
Prácticamente todo el M^{n+} se encuentra como MY^{n-4}

En el P_{eq} :
 $[M^{n+}] = [Y^{4-}]$

Antes del P_{eq} :
Exceso de M^{n+} que no reaccionó con el Y^{4-}

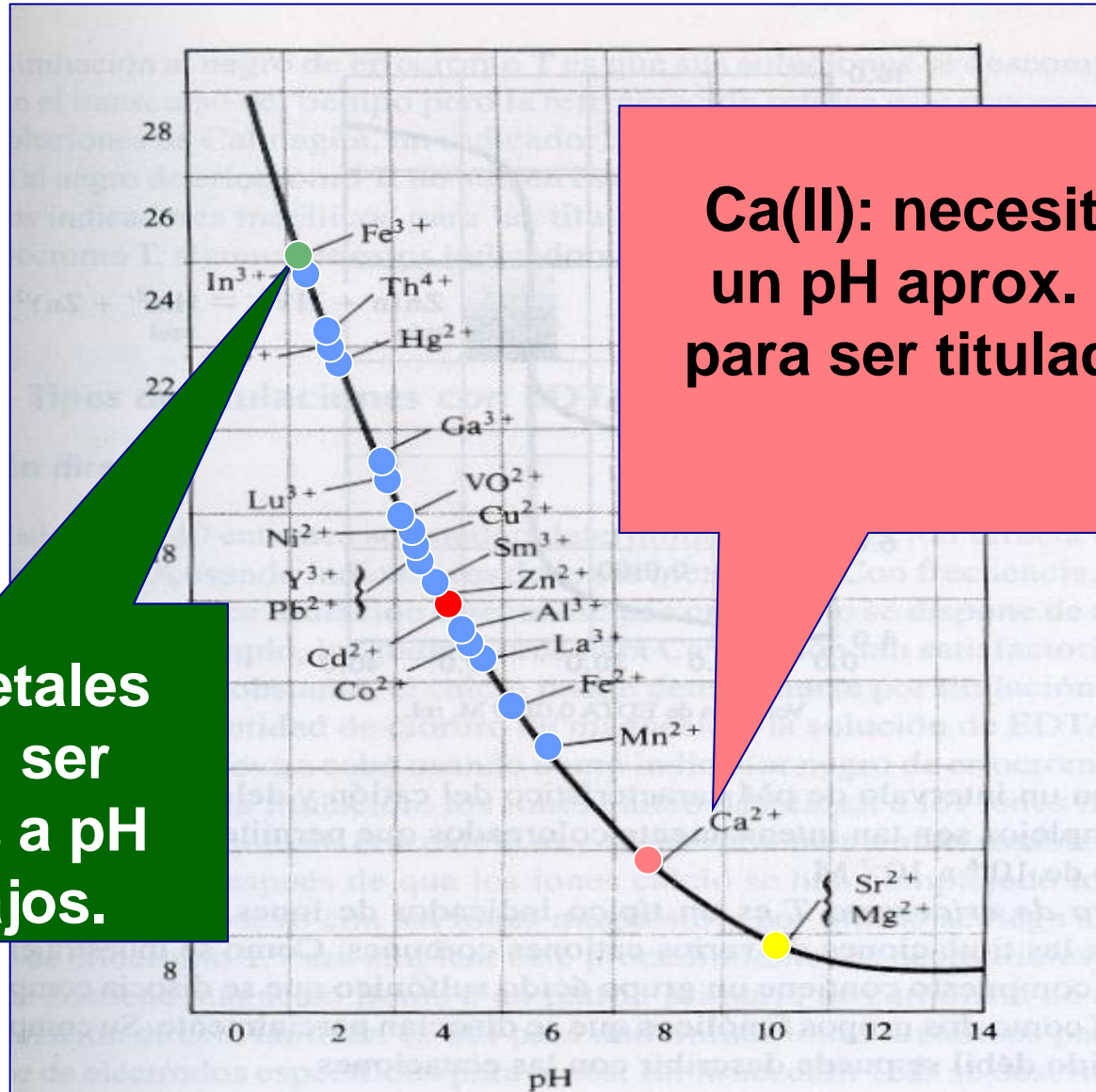
Influencia de la constante (K'_{YM}) en la titulación (pH=10)



Influencia del pH en la titulación del Calcio

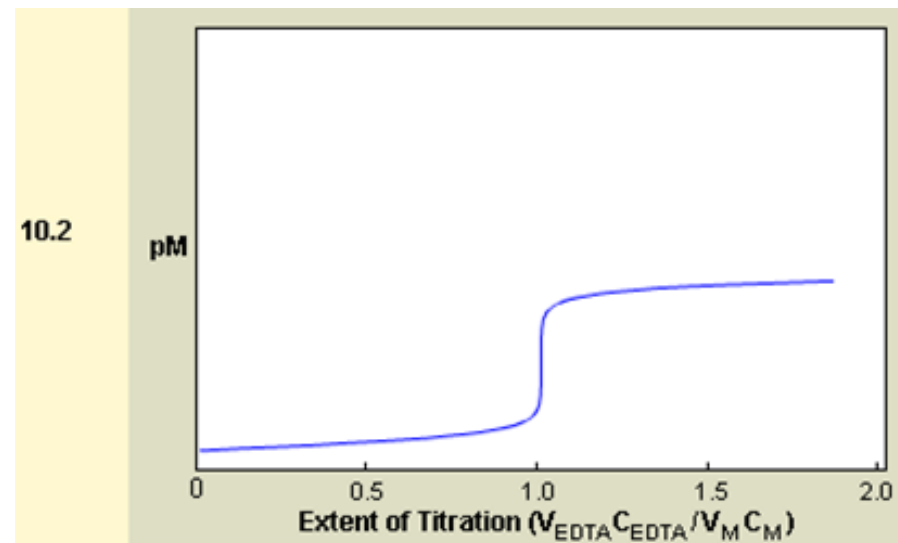
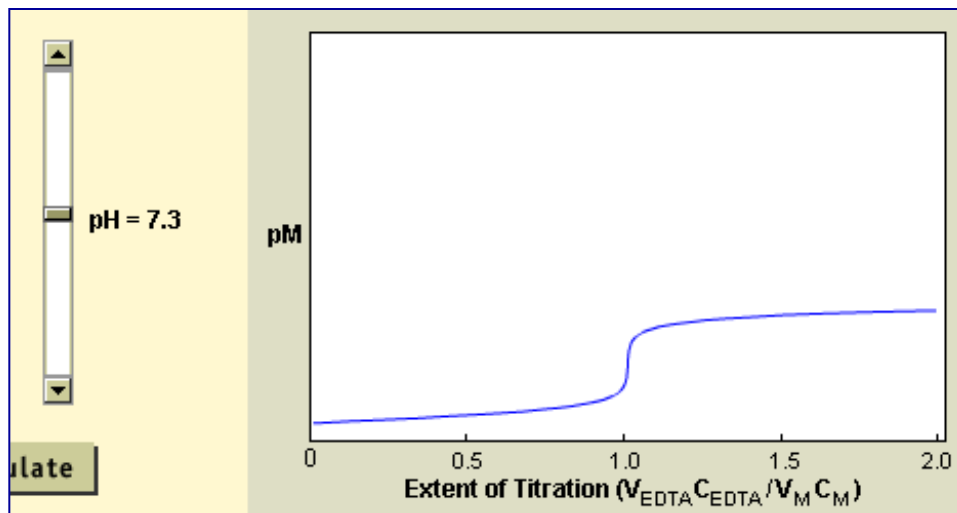
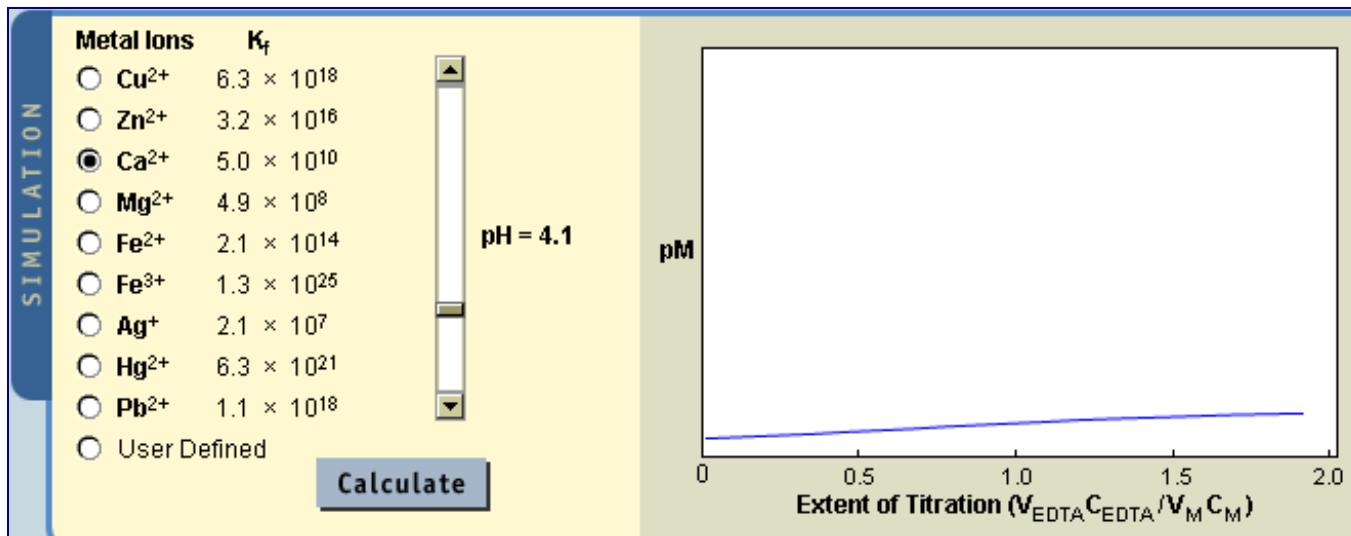
Se requiere un pH superior a 8 para tener un salto de pM cuantitativo

pH mínimo necesario para la titulación $(K'_k = 10^8)$



Ca(II): necesita un pH aprox. 8 para ser titulado

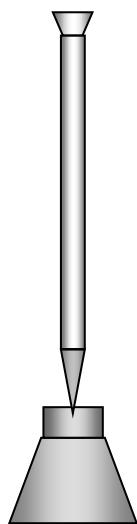
Otros metales pueden ser titulados a pH muy bajos.



CD con simulaciones en:

Skoog, West, Holler, Crouch,
Fundamentos de Química Analítica
(2004)

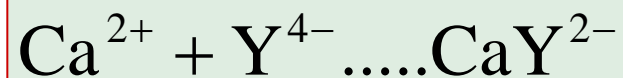
Construcción de la curva de valoración para el Ca^{2+}



0.1000F EDTA

Ve_q = 20.00 mL

- 20.00 mL de 0.1000F CaCO_3
- pH=10.0
- $\alpha_{\text{Y}^{4-}}=0.30$



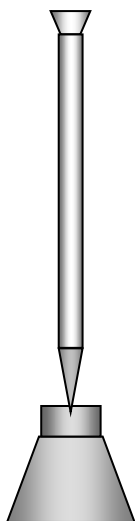
$$K'_{\text{CaY}} = K_{\text{CaY}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']}$$

$$K'_{\text{CaY}} = 5.0 \times 10^{10} \times 0.30 = 1.5 \times 10^{10}$$

$$K_{\text{min}} = \frac{0.100 \times (99.9/100)}{[0.100 \times (0.1/100)]^2} = 10^7$$

Cuantitativa!!!

Construcción de la curva de valoración para el Ca^{2+}



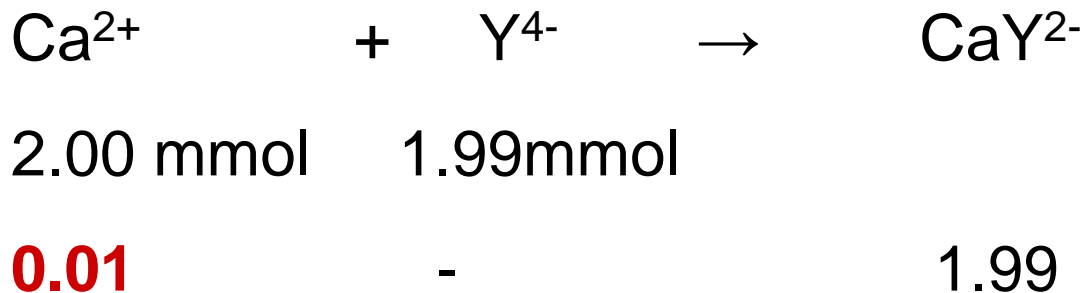
0.1000F EDTA

$V_{\text{eq}} = 20.00 \text{ mL}$

Si se acepta un error $\pm 0.5 \%$
 $\rightarrow V_{\text{eq}} \pm 0.5 \%$ $\rightarrow (20.00 \pm 0.10 \text{ mL})$

- 20.00 mL de 0.1000F CaCO_3
- $\text{pH}=10.0$
- $\alpha_{\text{Y}^{4-}}=0.30$

1) Primer punto final (19.90 mL)



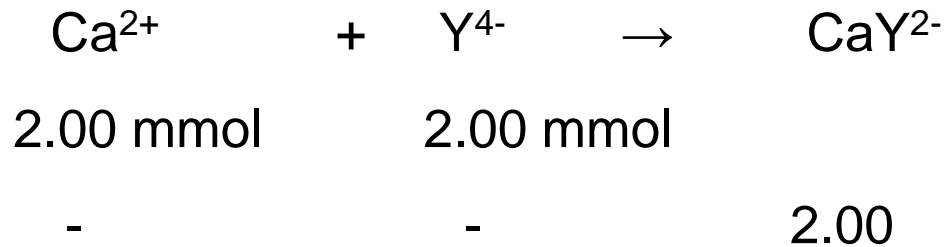
$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ mmol} / 39.9 \text{ mL} =$$

$$2.51 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 3.60$$

Construcción de la curva de valoración para el Ca^{2+}

2) Punto de equivalencia (20.00 mL)



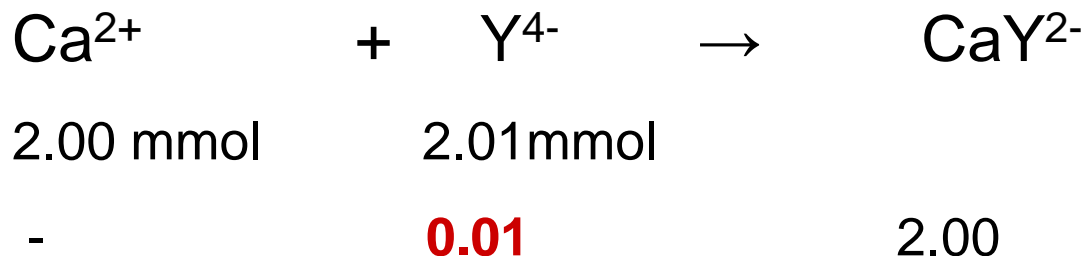
$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'_{\text{CaY}}} = \frac{2.00 \text{ mmol}/40.00 \text{ mL}}{K'_{\text{CaY}}}$$

$$\mathbf{pCa=5.77}$$

Construcción de la curva de valoración para el Ca^{2+}

3) Segundo punto final (20.10 mL)

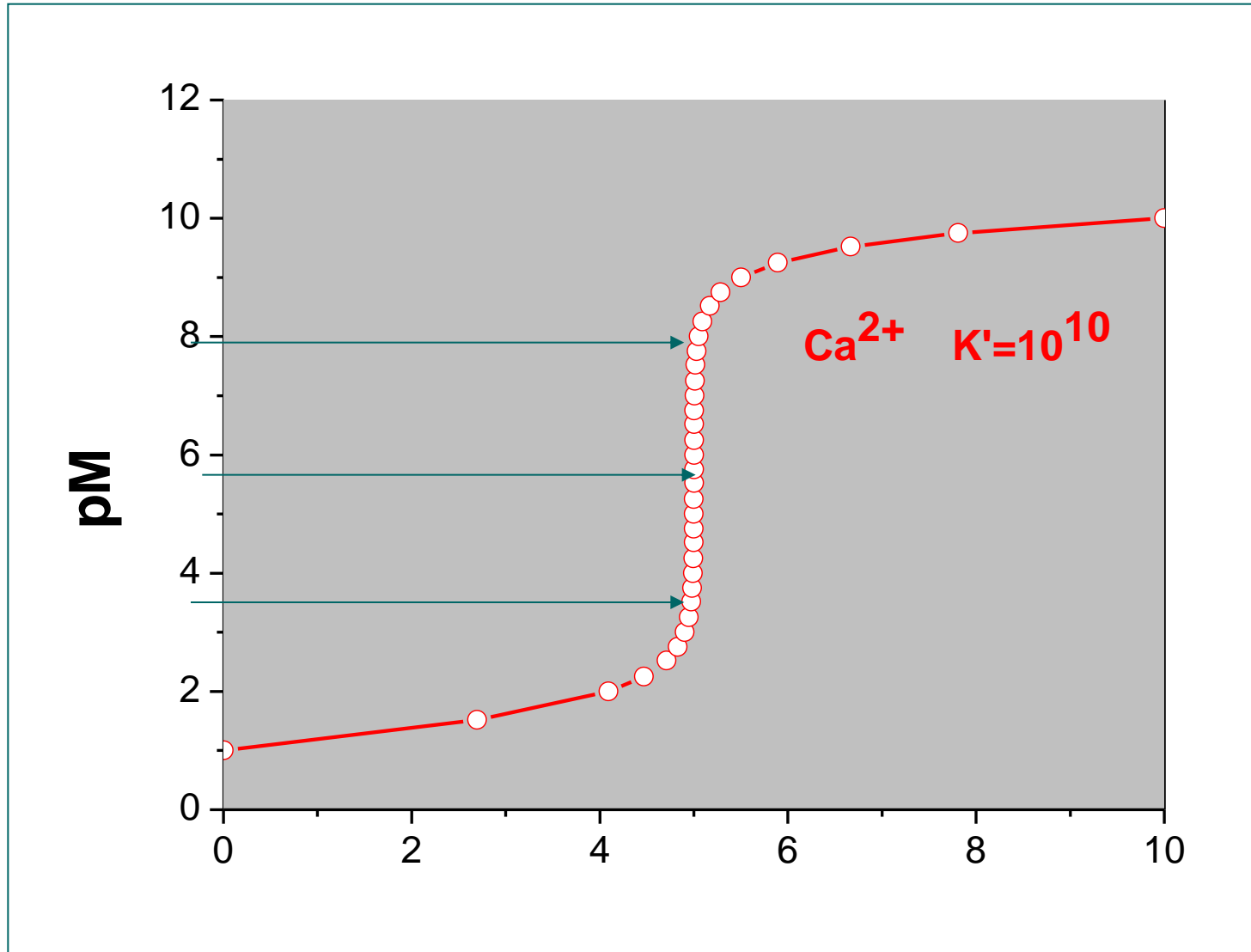


$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \{ [\text{Y}']_{\text{exc}} + [\text{Y}']_{\text{dis}} \}}$$

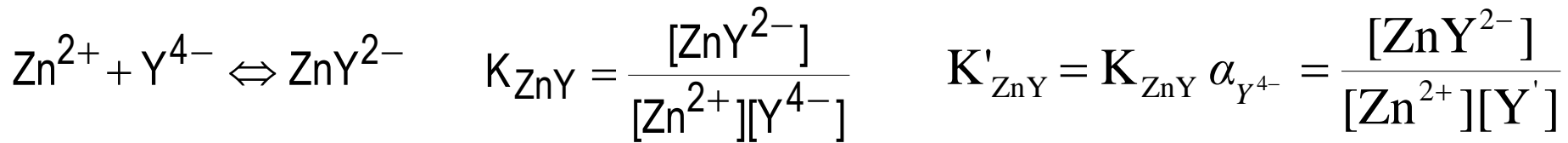
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'_{\text{CaY}} [\text{Y}']_{\text{exc}}} = \frac{2.00 \text{ mmol}/40.10 \text{ mL}}{K'_{\text{CaY}} [0.01 \text{ mmol}/40.10 \text{ mL}]}$$

$$\mathbf{pCa = 7.94}$$

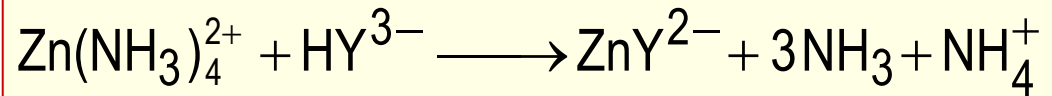
Curva de valoración para el Ca^{2+}



Influencia de un agente complejante auxiliar



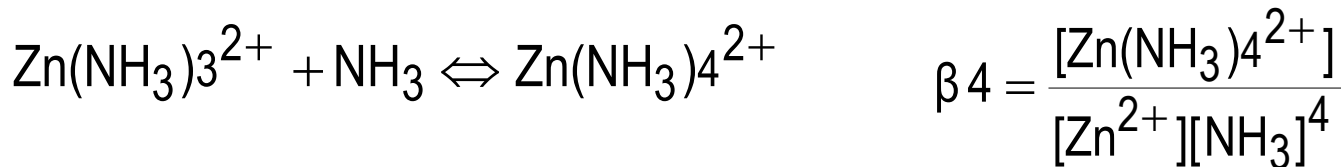
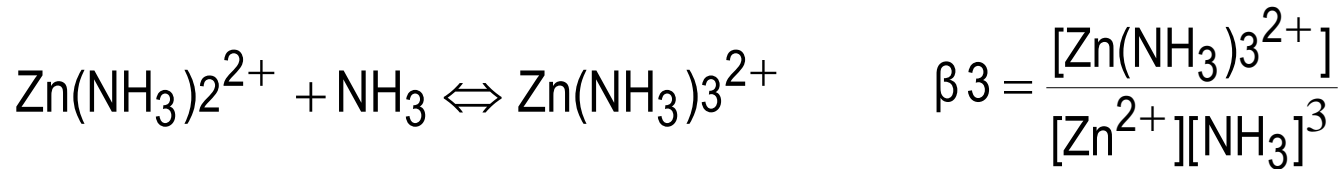
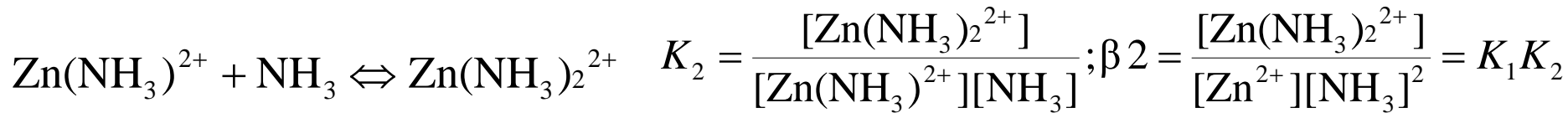
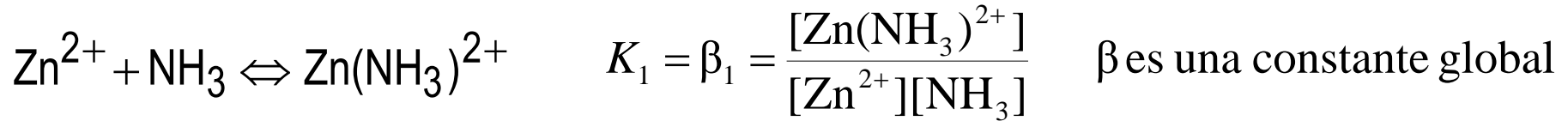
Una descripción más real de la reacción es:



Agente complejante auxiliar:

- Permite la valoración de muchos M^{n+} con EDTA en disoluciones alcalinas.
- Ligando que se une al metal con la suficiente fuerza como para impedir que precipite como hidróxido, pero que es suficientemente débil para ceder el M^{n+} a medida que se añade EDTA.

Influencia de un agente complejante auxiliar

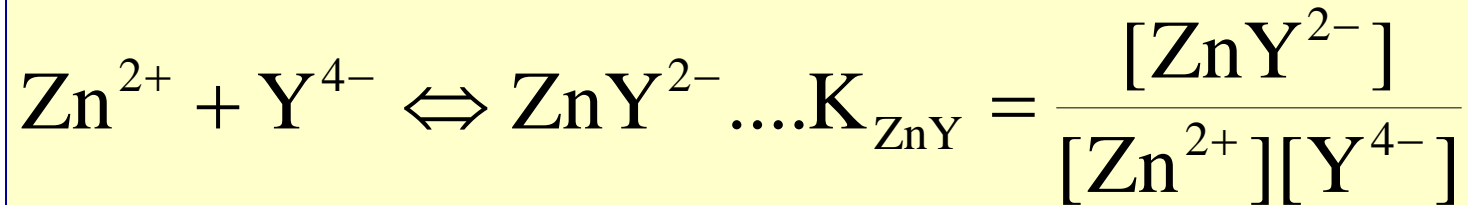


$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] \{ 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \}$$

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] \times \frac{1}{\alpha_{\text{Zn}}}$$

Influencia de un complejante auxiliar

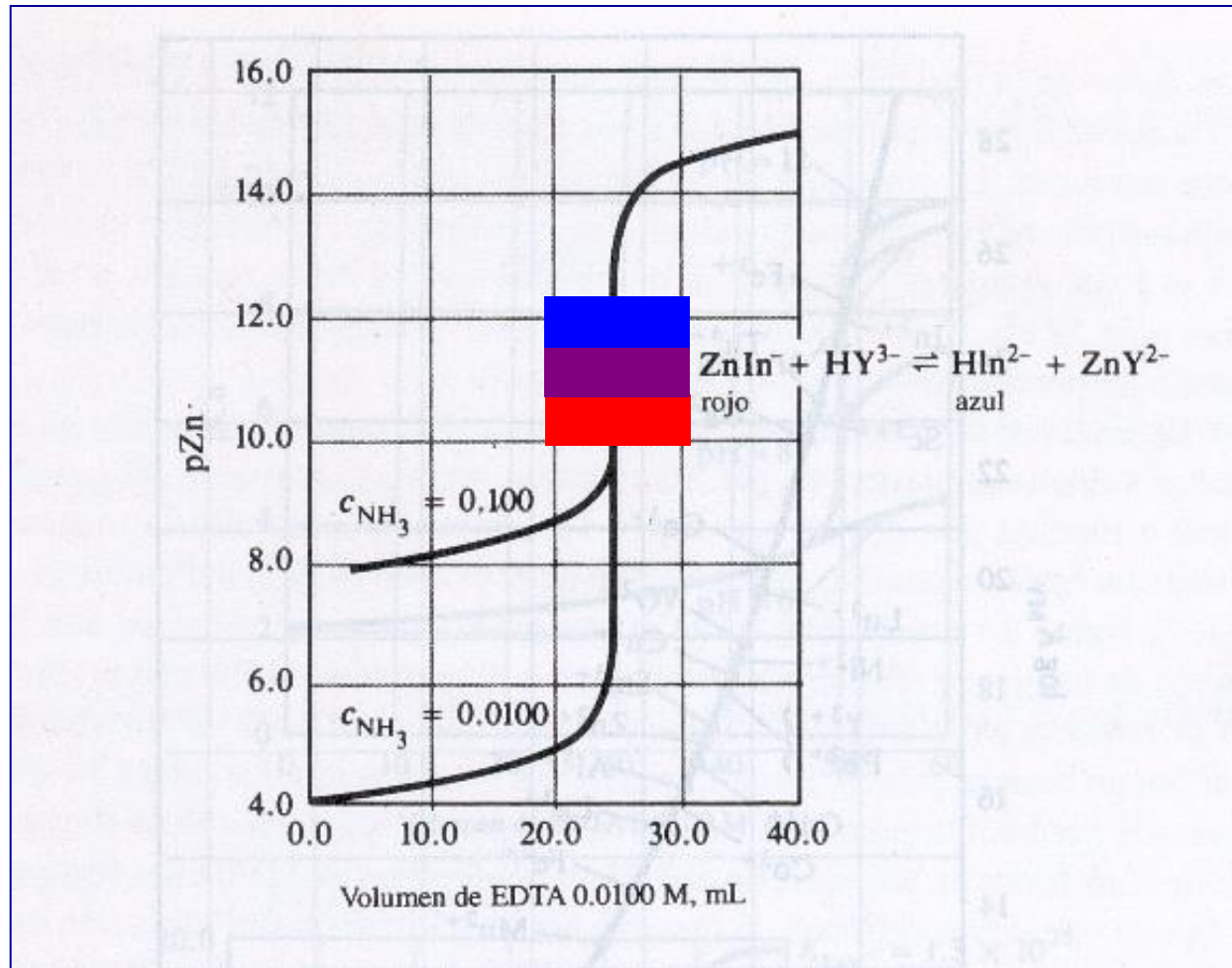


$$K'_{\text{ZnY}} = K_{\text{ZnY}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} \alpha_{\text{Zn}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}'][\text{Y}']}$$

**Dependencia
del pH**

**Dependencia
de la
concentración
del ligando
auxiliar**

Influencia de un complejante auxiliar



Curva de valoración cuando se usa complejante auxiliar (Zn^{2+})



0.1000F EDTA

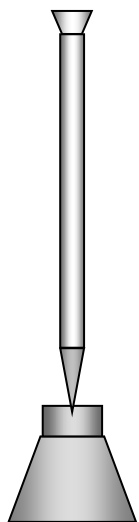
$V_{\text{eq}} = 20.00 \text{ mL}$

$$K'_{\text{ZnY}} = 3.2 \times 10^{16} \times 0.36 \times 1.8 \times 10^{-5} = 2 \times 10^{11}$$

- 20.00 mL de 0.1000F ZnSO_4
- $\text{pH} = 10.0$
- $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0.30$
- $[\text{NH}_3]_{\text{libre}} = 0.1 \text{ M}$
- $\alpha_{\text{Zn}} = 1.79 \times 10^{-5}$

Los cálculos son iguales que para el Ca(II) , pero se debe tener en cuenta que para calcular pZn , antes se debe multiplicar $[\text{Zn}']$ por el α_{Zn}

Construcción de la curva de valoración para el Zn^{2+}



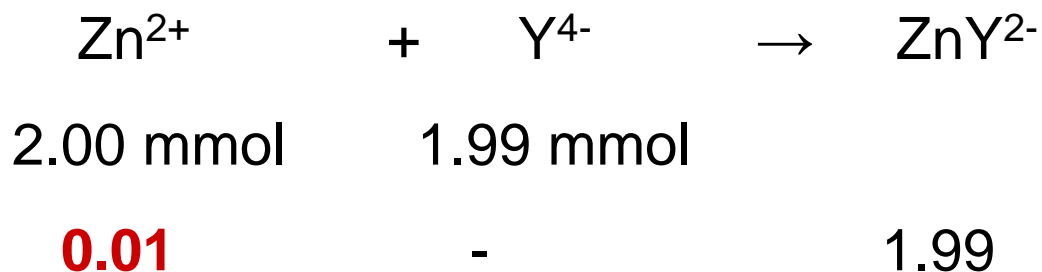
0.1000F EDTA

Ve_{eq} = 20.00 mL

Si se acepta un error $\pm 0.5\%$
 $\rightarrow \text{Ve}_{eq} \pm 0.5\% \rightarrow (20.00 \pm 0.10 \text{ mL})$

- 20.00 mL de 0.1000F ZnSO_4
- pH=10.0
- $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0.30$
- $[\text{NH}_3]_{\text{libre}} = 0.1 \text{ M}$
- $\alpha_{\text{Zn}} = 1.79 \times 10^{-5}$

1) Primer punto final (19.90 mL)



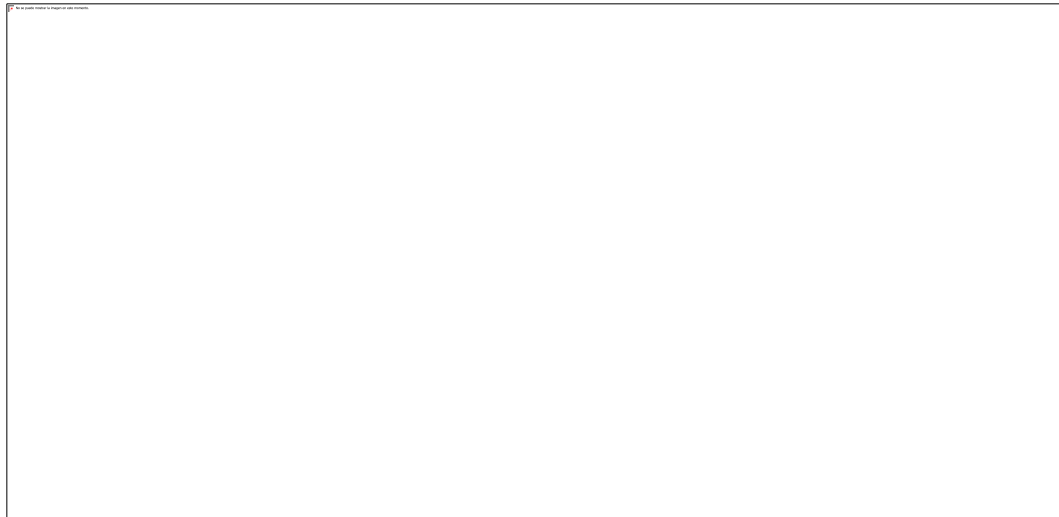
$$[\text{Zn}'] = 0.01 \text{ mmol} / 39.90 \text{ mL} = 2.51 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}'] \times \alpha_{\text{Zn}} = 4.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pZn} = 8.3$$

Construcción de la curva de valoración para el Zn^{2+}

2) Punto de equivalencia (20.00 mL)



$\text{pZn} = 11.0$

Construcción de la curva de valoración para el Zn^{2+}

3) Segundo punto final (20.10 mL)

$$K'_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn'] \{ [Y']_{exc} + [Y']_{dis} \}}$$

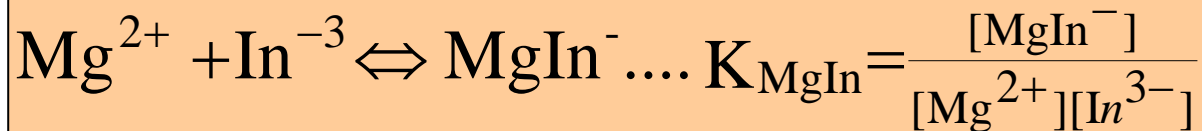
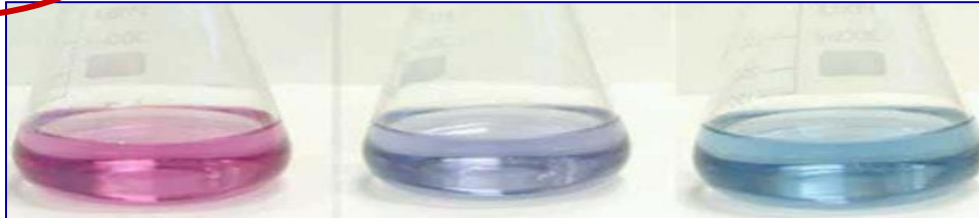
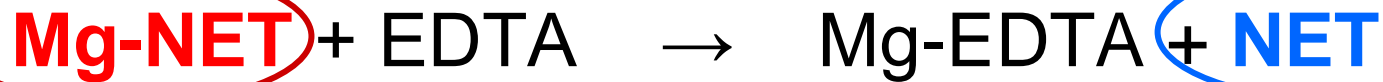
$$[Zn'] = \frac{[ZnY^{2-}]}{K'_{ZnY} [Y']_{exc}} = \frac{2.00 \text{ mmol}/40.10 \text{ mL}}{K'_{ZnY} [0.01 \text{ mmol}/40.10 \text{ mL}]}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn'] \times \alpha_{Zn}$$

$$pZn = 13.7$$

Indicadores metalocrómicos

Sustancias químicas que interaccionan con el analito (la $K_{f_{MI}}$ debe ser menor a la $K_{f_{MY}}$)



$$K'_{\text{MgIn}} = K_{\text{MgIn}} \alpha_{\text{In}^{3-}} = \frac{1}{[\text{Mg}^{2+}]} \times \frac{[\text{MgIn}^{-}]}{[\text{In}^{-}]}$$

$$\log K' = \text{pM}_T + \log \frac{[\text{MgIn}^{-}]}{[\text{In}^{-}]}$$

Si las concentraciones de ambas formas son iguales: transición

$$\text{pM}_{\text{transición}} = \log K'_{\text{MgIn}}$$

Indicadores metalocrómicos

Antes del punto de equivalencia: $K' = \frac{10}{[M]}$

Después del punto de equivalencia: $K' = \frac{1}{[M]10}$

Relación de viraje: $\frac{K'}{10} - 10K'$

Ejemplo: $K' = 10^5 \Rightarrow pM_T = 5$

El viraje se dará entre 10^4 y 10^6 (pM variando entre 4 y 6)

Esto implica viraje desde el color correspondiente a 10 veces más de [MI] al correspondiente a 10 veces más de [I]

Titulación de Ca^{2+} y Mg^{2+} en condiciones idénticas

- $K'_{\text{MgY}} < K'_{\text{CaY}}$: diferente salto
- $K'_{\text{MgNET}} \neq K'_{\text{CaNET}}$: diferentes zonas de cambio de color del indicador

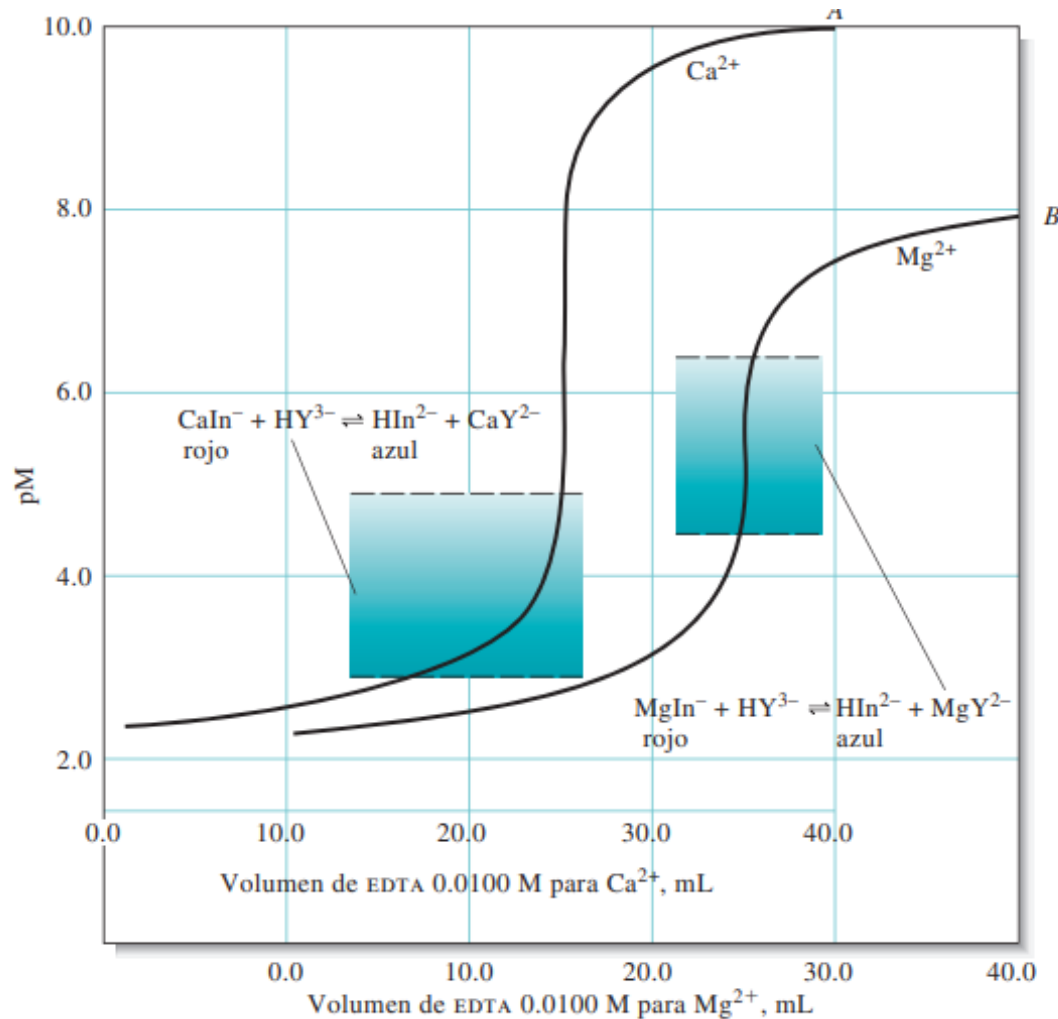


Figura 17.9 Curvas de valoración de EDTA para 50.0 mL de Ca^{2+} 0.00500 M ($K'_{\text{CaY}} = 1.75 \times 10^{10}$) y Mg^{2+} ($K'_{\text{MgY}} = 1.75 \times 10^8$) a un pH de 10.0. Note que debido a su gran constante de formación, la reacción del ion calcio con EDTA es más completa, y ocurre un cambio mayor en la región del punto de equivalencia. Las áreas sombreadas muestran el intervalo de transición del indicador eriocromo negro T.

Indicadores instrumentales

- Ópticos
- Electroquímicos (usando electrodos selectivos para iones)

Monitorizan la evolución de productos y/o reactivos de la reacción volumétrica mediante medición continua de alguna propiedad físico-química relacionada

Técnicas de valoración con EDTA (mejorar con más info)



Retroceso o retorno

Cuando el analito precipita en ausencia de EDTA, reacción lenta o hay bloqueo de indicador

El NET se boquea por Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} y Al^{3+} , por tanto no se puede usar en valoraciones directas de ninguno de estos metales.



Técnicas de valoración con EDTA

Desplazamiento

Cuando no hay un indicador adecuado



Posterior valoración del Mg^{2+} con EDTA
(se usa para Hg(II) y Ag(I))

Técnicas de valoración con EDTA

Indirecta

Valoración de **aniones** que precipitan con iones metálicos



se titula el Ba^{2+} excedente

Enmascaramiento

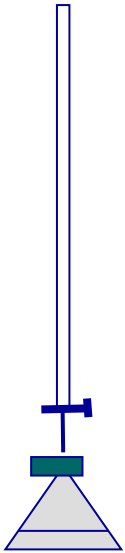
Se usa para proporcionar selectividad

Ejemplo: si se agrega CN^- a una solución de $\text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$, sólo el primero puede reaccionar con EDTA porque el $\text{Cd}(\text{II})$ forma un complejo muy estable con el CN^-

DUREZA

concentración de CaCO_3 que equivale a la concentración total de todos los cationes multivalentes presentes en la muestra

- 1) Dureza total ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$):** se realiza a pH 10.0 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) usando NET como indicador.
- 2) Dureza debida al Ca^{2+} :** se precipita el Mg^{2+} a pH 12.0-12.5 con NaOH 3M. Indicador: calcón carboxílico.
- 3) Dureza debida al Mg^{2+} :** se calcula por diferencia



Bibliografía



- **Harris D.C.**, “*Análisis químico cuantitativo*”, Editorial Reverté, 2da Ed. 2001 y 3ra Ed. 2003
- **Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.** “*Fundamentos de Química Analítica*”, 8ª Edición, Editorial Thomson, 2005.
- **Christian Gary** “*Química Analítica*”, 6ª Edición, Ed. Mc Graw Hill, 2009.

