

## Tema 7. Volumetrías de formación de complejos

### Grupo D. Curso 2016/17

*(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)*

#### Contenidos

Introducción

Efecto del medio sobre las curvas de valoración: constantes condicionales.

Curvas de valoración.

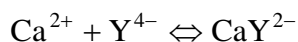
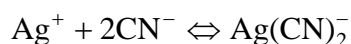
Detección del punto final: indicadores metalocrómicos.

Error de valoración y selección del indicador.

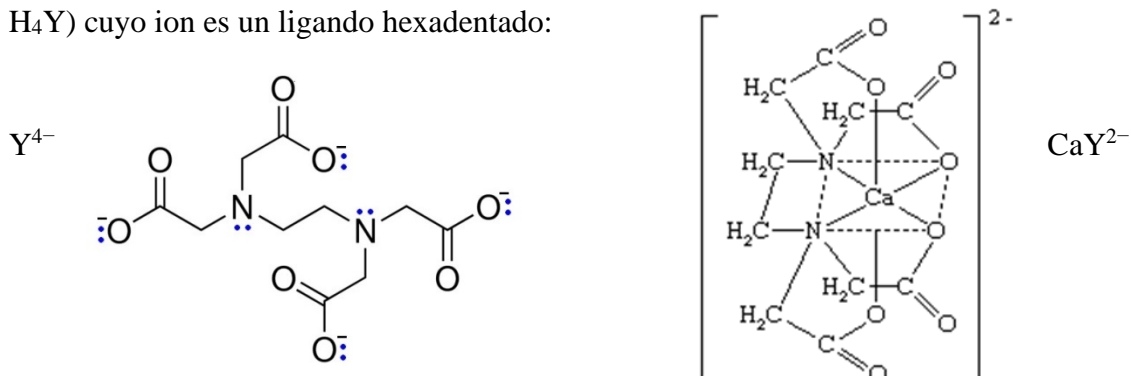
Aplicaciones.

#### 1. Introducción

En las volumetrías de formación de complejos un ion metálico reacciona con un ligando para formar un complejo soluble, como por ejemplo:



El ligando puede ser una molécula neutra o un ion con átomos capaces de ceder pares electrónicos solitarios. Los ligandos monodentados como el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{SCN}^-$ , entre otros, ceden solo un par de electrones y pueden formar varios complejos con estequiometría variable ( $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{FeF}_2^+$ ,...). Los ligandos polidentados contienen varios átomos capaces de formar enlaces coordinados. Entre los ligandos polidentados, los ácidos aminopolicarboxílicos (en ocasiones llamados complexonas) son los que tienen mayor interés en Química Analítica. Estos ligandos poseen múltiples posiciones de coordinación y forman complejos con estequiometría 1:1 (quelatos) usualmente muy estables. Esto permite su utilización en volumetrías pues dan lugar a un solo salto brusco que puede utilizarse con indicadores visuales para determinar iones metálicos. Entre estos ligandos se encuentra el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) cuyo ion es un ligando hexadentado:



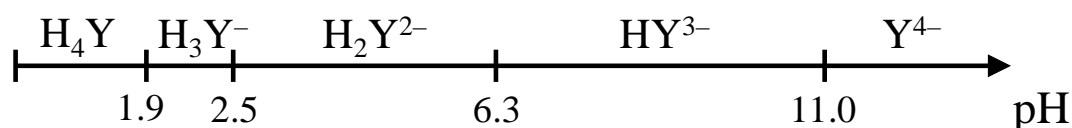
## 2. Efecto del medio sobre las curvas de valoración: reacciones laterales y constante condicional

Es relativamente frecuente que la reacción de interés sufra reacciones laterales simultáneas que modifiquen la posición del equilibrio. Esto es muy común en reacciones de formación de complejos debido a:

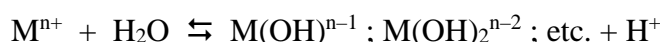
- El **ligando es una base conjugada de ácido débil**, por lo que se puede protonar. De hecho, la mayoría de ligandos pertenecen a sistemas de ácido débil. Ejemplos son:



(H<sub>4</sub>Y es el ácido etilendiaminotetraacético, EDTA)

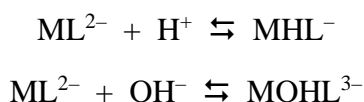


- La **formación de complejos hidroxilados** (hidroxocomplejos) debido a la hidrólisis del metal:



salvo para los metales alcalinos (que no poseen acidez). La importancia de los complejos hidroxilados crece con la **acidez del catión**, que depende de la **carga y el volumen del ion metálico** (densidad de carga).

- En ocasiones, los complejos también pueden sufrir reacciones laterales, por ejemplo:

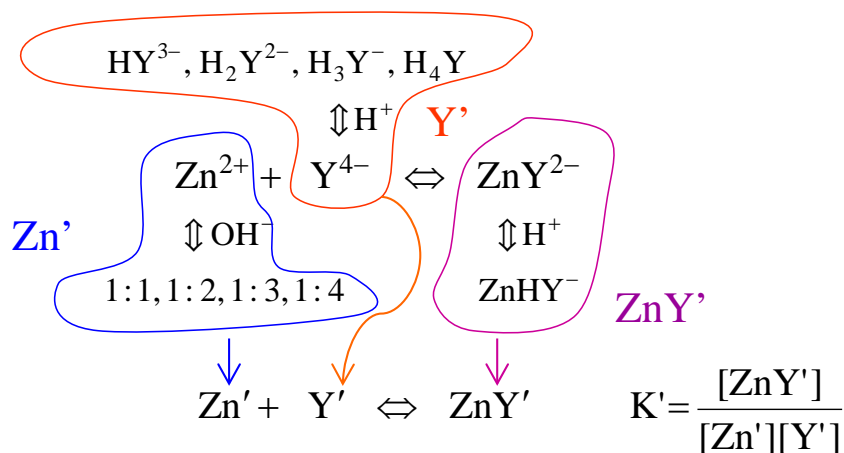


- La existencia de **otros metales** que reaccionen con el ligando.
- La existencia de **otros ligandos que entren en competencia** para complejar al ion metálico de interés.

Por ello, es posible que la **constante** de formación de un complejo sea **elevada**, pero la presencia de reacciones laterales sobre el metal y el ligando **impidan que se forme el complejo**. Esto quiere decir que la constante del complejo **no nos informa por sí sola** si el complejo de interés será suficientemente estable. Por ejemplo, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, H<sub>4</sub>Y) da lugar a un ligando muy importante en Química Analítica que forma complejos muy estables con cationes metálicos. Por ejemplo con el cinc:



El elevado valor de la constante indica que esta reacción es muy cuantitativa, sin embargo a  $\text{pH} < 4$  el equilibrio deja de ser suficientemente cuantitativo para tener interés analítico. Para conocer el desplazamiento de la reacción principal, se obtiene una **constante de equilibrio condicional** ( $K'$ ) que considera el efecto de las reacciones laterales:



La constante condicional depende de las concentraciones condicionales (por ejemplo,  $[\text{Zn}']$ ) que incluyen además de la concentración de la especie libre, todas las especies formadas en las reacciones laterales. Por ello, la constante condicional solo se mantiene constante si permanecen fijas las condiciones en las que se ha calculado. Principalmente:

- pH fijo conocido
- los ligandos secundarios u otros metales deben encontrarse en concentración suficientemente elevada y conocida respecto al ion metálico de interés.

Por suerte, esta situación es muy frecuente en la práctica experimental en un laboratorio de análisis. La concentración condicional y la concentración en el equilibrio se relacionan mediante el coeficiente de reacción lateral de la especie ( $\alpha$ ). En el ejemplo anterior:

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

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

$$[\text{ZnY}'] = [\text{ZnY}^{2-}] \times \alpha_{\text{ZnY}}$$

Por ello, la constante condicional y la constante de equilibrio se relacionan de la siguiente forma:

$$\text{Zn}' + \text{Y}' \rightleftharpoons \text{ZnY}' \quad K' = \frac{[\text{ZnY}']}{[\text{Zn}'][\text{Y}']} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \frac{\alpha_{\text{ZnY}}}{\alpha_{\text{Zn}}\alpha_{\text{Y}}} = K \times Q_{\alpha}$$

donde  $Q_{\alpha}$ , es una constante que tiene la misma forma que la constante de equilibrio pero utilizando los coeficientes de reacción lateral en lugar de las concentraciones y que depende de las condiciones.

El cálculo de los coeficientes de reacción lateral se realiza planteando un balance de masas que incluya la especie libre y todas las especies producidas en las reacciones laterales en las que intervenga esa especie. En el ejemplo anterior para el **metal libre** tendremos:

- Plantear el balance de masas:

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

- Plantear los equilibrios de formación acumulados de las especies laterales a partir de la especie libre y de la especie que da lugar a las reacciones laterales y relacionar las concentraciones. Por ejemplo:



de donde:

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \beta_{\text{OH}_3}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3$$

- Sustituir en el balance de masas:

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] + \beta_{\text{OH}_1}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}_3}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}_4}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4$$

- Sacar factor común la especie libre y calcular el coeficiente de reacción lateral:

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] \times \left( 1 + \beta_{\text{OH}_1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}_3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}_4}[\text{OH}^-]^4 \right)$$

luego:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{OH}_1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}_3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}_4}[\text{OH}^-]^4$$

En el caso de que coexistiese otro ligando que también diese lugar a reacciones laterales aparecerían nuevos términos en función de la concentración fija de ese ligando. Por ejemplo, si el medio fuese tamponado con una disolución amortiguadora amonio/amoniaco, como el cinc forma complejos con el amoniaco, el coeficiente de reacción lateral sería:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{OH}_1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}_3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}_4}[\text{OH}^-]^4 + \beta_{\text{NH}_3,1}[\text{NH}_3] + \beta_{\text{NH}_3,2}[\text{NH}_3]^2 + \beta_{\text{NH}_3,3}[\text{NH}_3]^3 + \beta_{\text{NH}_3,4}[\text{NH}_3]^4$$

y la concentración de amoniaco libre se obtiene de su equilibrio ácido-base:

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K[\text{H}^+]} = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

donde K es la constante de protonación del amoniaco (recordemos que  $\log K = \text{p}K_a$ ).

Para el **ligando libre**:

- Balance de masas:

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

- De los equilibrios de protonación acumulados se obtienen las concentraciones de las especies en función del ligando libre y  $H^+$ , por ejemplo:



de donde:

$$[H_2Y^{2-}] = \beta_{H_2}[Y^{4-}][H^+]^2$$

- Sustituir en el balance de masas y sacar factor común:

$$[Y'] = [Y^{4-}] \times (1 + \beta_{H_1}[H^+] + \beta_{H_2}[H^+]^2 + \beta_{H_3}[H^+]^3 + \beta_{H_4}[H^+]^4)$$

luego:

$$\alpha_Y = 1 + \beta_{H_1}[H^+] + \beta_{H_2}[H^+]^2 + \beta_{H_3}[H^+]^3 + \beta_{H_4}[H^+]^4$$

En este caso es muy importante recordar la relación entre las constantes de protonación acumuladas y los  $pK_{as}$ .

En el caso de que coexistiesen otros iones metálicos que formen complejos con el ligando deberíamos incluir nuevos términos en función de la concentración fija de dichos metales.

Para el **complejo MY**:

- Balance de masas:

$$[MY'] = [MY^{2-}] + [MHY^{-}] + [MOHY^{3-}]$$

- Equilibrios de formación:



de donde:

$$[MHY^{-}] = K_{MHY}[MY^{2-}][H^+]$$

$$[MOHY^{3-}] = K_{MOHY}[MY^{2-}][OH^{-}]$$

- Sustituir en el balance de masas y sacar factor común:

$$[MY'] = [MY^{2-}] + K_{MHY} [MY^{2-}] [H^+] + K_{MOHY} [MY^{2-}] [OH^-]$$

$$[MY'] = [MY^{2-}] \times (1 + K_{MHY} [H^+] + K_{MOHY} [OH^-])$$

luego:

$$\alpha_{MY} = 1 + K_{MHY} [H^+] + K_{MOHY} [OH^-]$$

El cálculo de los coeficientes de reacción lateral se simplifica utilizando logaritmos, por ejemplo:

$$\beta_{OH_3} [OH^-]^3 = 10^{\log \beta_3 - 3 \times pOH}$$

También se puede simplificar el tratamiento si solo se emplean las especies predominantes y adyacentes que pueden establecerse según la posición en el diagrama lineal de predominio marcada por las condiciones (por ejemplo, las especies que tengan zona de predominio en el intervalo  $pH \pm 2$ ).

Es muy importante que tengamos en cuenta que el coeficiente de reacción lateral tiene la forma:

$$\alpha = 1 + \sum \beta_{Ai} [A]^i + \sum \beta_{Bj} [B]^j + \dots$$

por lo tanto, cuando no existen reacciones laterales los sumatorios son cero y:

$$\alpha = 1$$

Por ello  **$\alpha$  siempre es igual o mayor que la unidad** y cuanto mayor sea su valor más importante es la influencia de los equilibrios laterales.

Finalmente se calcula la constante condicional a partir de la constante de equilibrio y los coeficientes de reacción lateral:

$$K' = \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = K \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

que en forma logarítmica:

$$\log K' = \log K + \log \alpha_{MY} - \log \alpha_M - \log \alpha_Y$$

La constante condicional es un tipo de **constante formal**, es decir una constante evaluada en unas condiciones fijas. Otro ejemplo de constantes formales son los  $pK_{as}$  del ácido carbónico en agua marina determinados a una salinidad fija.

El valor de la constante condicional permite saber si:

- (i) Se formará un complejo en una disolución en esas condiciones.
- (ii) Si un metal se podrá valorar mediante una volumetría de formación de complejos
- (iii) Permite calcular de una forma sencilla la concentración de las especies en disolución. Las concentraciones condicionales se obtienen utilizando la constante condicional:

$$C_Y = [Y'] + [MY'] = [Y'] + \frac{K'[Y']}{1 + K'[Y']} C_M$$

$$[M'] = \frac{1}{1 + K'[Y']} C_M \quad [MY'] = \frac{K'[Y']}{1 + K'[Y']} C_M$$

Y las concentraciones libres de metal y ligando:

$$[M^{2+}] = \frac{[M']}{\alpha_M} \quad [Y^{4-}] = \frac{[Y']}{\alpha_Y}$$

A partir de las constantes se pueden obtener las concentraciones del resto de especies:

$$K = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \rightarrow [MY^{2-}] = K [M^{2+}][Y^{4-}]$$

$$[M(OH)_3^-] = \beta_{OH3} [M^{2+}][OH^-]^3$$

$$[H_2Y^{2-}] = \beta_{H2} [Y^{4-}][H^+]^2$$

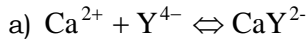
Además de los equilibrios de formación de complejos, todos los equilibrios sujetos a reacciones laterales, donde las concentraciones de los reactivos laterales son fijas, pueden tratarse mediante constantes condicionales. El procedimiento general es:

- Establecer la reacción principal que nos interesa estudiar.
- Establecer los reactivos que pueden dar lugar a reacciones laterales y sus concentraciones fijas.
- Plantear las reacciones laterales que tienen lugar como equilibrios de formación globales a partir de la especie libre de la reacción principal considerada. Asignar los valores de los logaritmos de las constantes de formación correspondientes.
- Plantear y calcular los coeficientes de reacción lateral, considerar que si una especie no sufre reacciones laterales su  $\alpha=1$ .
- Calcular la constante condicional a partir de la constante de equilibrio y los coeficientes de reacción lateral según la ecuación:

$$K' = K \times Q_\alpha$$

donde  $Q_\alpha$  es el producto de los coeficientes de reacción lateral siguiendo la misma forma que la constante de equilibrio.

**Problema 1:** Plantea la forma de las constantes condicionales para las siguientes reacciones si las especies que se indican experimentan reacciones laterales:



reacciones laterales: solo el EDTA



reacciones laterales: el ion plata y el cianuro

$$\text{a) } K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{Y}}} = K_{\text{CaY}} \frac{1}{\alpha_{\text{Y}}}$$

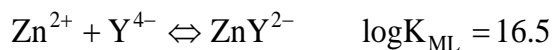
$$\text{b) } \beta'_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}']^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 \alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{CN}}^2} = \beta_2 \frac{1}{\alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{CN}}^2}$$

Debido a la influencia de las reacciones laterales, el primer paso en el estudio de una volumetría de formación de complejos, es el cálculo de la constante condicional y el análisis de las condiciones óptimas de valoración. Para cada ion metálico, existe un pH óptimo para realizar la valoración, puesto que:

- Al disminuir el pH, el coeficiente  $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$  aumenta reduciendo la constante condicional.
- Al aumentar el pH, el coeficiente  $\alpha_{\text{M}(\text{OH})}$  aumenta pues muchos iones metálicos sufren hidrólisis, formando complejos hidroxilados, especialmente importantes para los iones metálicos más ácidos. A valores de pH suficientemente básicos precipitarán los hidróxidos metálicos.
- El coeficiente  $\alpha_{\text{M}}$  puede aumentar también por la existencia de otros ligandos en la disolución cuya concentración puede cambiar con el pH como la base conjugada del sistema amortiguador (acetato, amoníaco,...) o especies añadidas para evitar la precipitación de los hidróxidos o para enmascarar metales interferentes.

**Problema 2:** Estudia como varia la constante condicional de formación del complejo Zn(II)-EDTA con el pH si se utiliza un tampón  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de concentración total 1M como disolución amortiguadora.

La reacción volumétrica es:



Las reacciones laterales están caracterizadas por las siguientes constantes

$$\log K (\text{ZnY}^{2-}/\text{H}^+) = 3.0$$

$$\log \beta_{1-4} (\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$$

$$\log \beta_{1-4} (\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_3) = 2.27, 4.61, 7.01, 9.06$$

$$\log K_{1-4} (\text{Y}^{4-}) = 11.0, 6.3, 2.5, 1.9$$

$$\log K (\text{NH}_3) = 9.24$$



Los coeficientes de reacción lateral serán:

$$\alpha_Y = 1 + \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2 + \beta_{H3} h^3 + \beta_{H4} h^4$$

$$\alpha_{Zn} = 1 + \beta_{OH1} [OH^-] + \beta_{OH2} [OH^-]^2 + \beta_{OH3} [OH^-]^3 + \beta_{OH4} [OH^-]^4 + \\ + \beta_{NH3,1} [NH_3] + \beta_{NH3,2} [NH_3]^2 + \beta_{NH3,3} [NH_3]^3 + \beta_{NH3,4} [NH_3]^4$$

$$\alpha_{ZnY} = 1 + K_{ZnHY} h$$

$$\log K'_{ZnY} = \log K_{ZnY} + \log \alpha_{ZnY} - \log \alpha_{Zn} - \log \alpha_Y$$

donde las concentraciones de  $OH^-$  y  $NH_3$  dependen del pH:

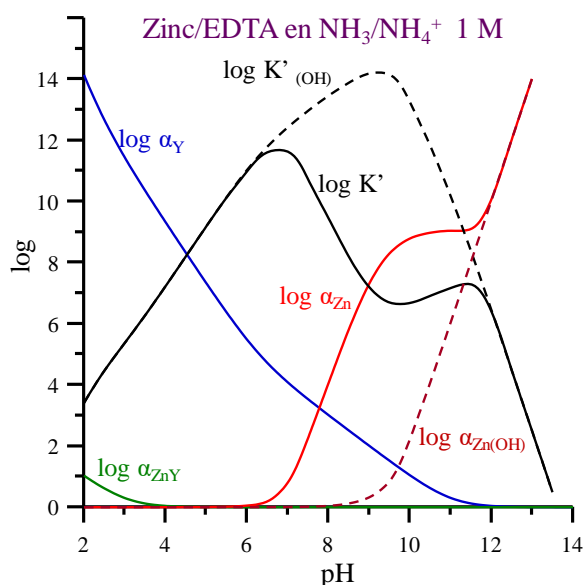
$$[OH^-] = \frac{K_w}{h} \quad [NH_3] = \frac{C_{tampon}}{1 + K_{NH_3} h}$$

A partir de los valores fijos de pH, se calcula  $[OH^-]$  y  $[NH_3]$ , y con estas concentraciones  $\alpha_Y$ ,  $\alpha_{Zn}$ ,  $\alpha_{ZnY}$ . Finalmente, con estos valores el logaritmo de la constante condicional:

$$K'_{MY} = K_{MY} \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \quad \rightarrow \quad \log K'_{MY} = \log K_{MY} + \log \alpha_{MY} - \log \alpha_M - \log \alpha_Y$$

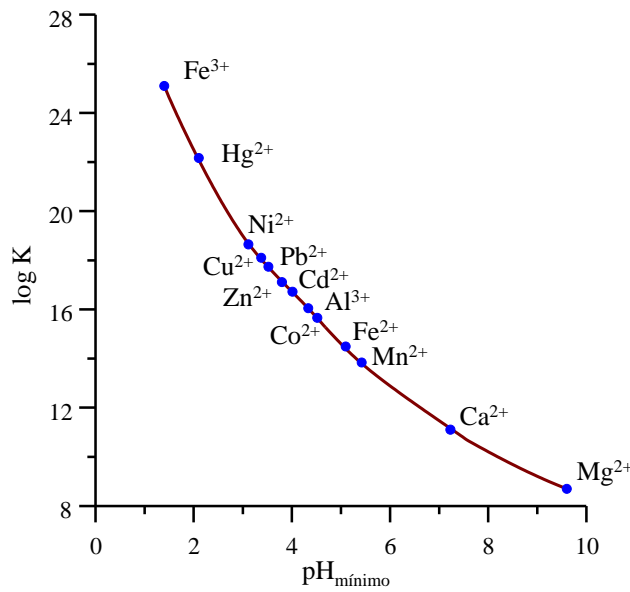
Puede verse que la constante condicional aumenta si aumentan los coeficientes de los productos y disminuye si aumentan los coeficientes de los reactivos, que es lo más común en el caso de reacciones de formación de complejos. En la figura pueden verse los resultados para el complejo  $ZnY^{2-}$ :

$K' \downarrow$  si  $\alpha_{Zn} \uparrow$ ,  $\alpha_Y \uparrow$  o  $\alpha_{ZnY} \downarrow$



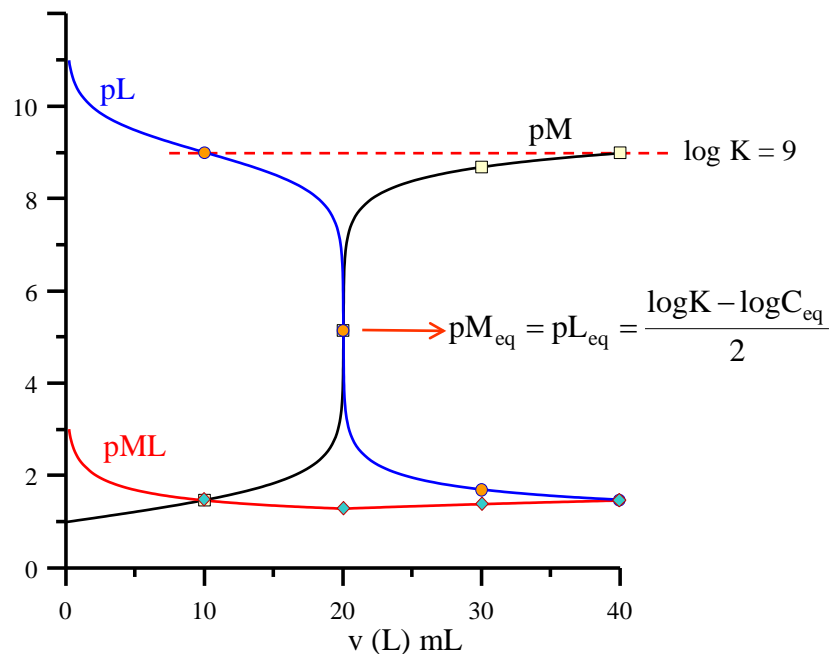
A  $pH=9$  el  $\log K'$  es 7.2 si se utiliza un tampón amonio amoniaco 1M y 14.2 si no se formasen los complejos con amoniaco. En este estudio no se ha considerado la precipitación del hidróxido.

El efecto del pH sobre la constante condicional requiere un control estricto del mismo a lo largo de la valoración mediante la adición de un sistema amortiguador. El pH mínimo a que puede valorarse un metal con EDTA depende del valor de la constante de formación del complejo como se muestra en la figura:



### 3. Curvas de valoración

Durante una volumetría de formación de complejos la curva de valoración muestra la variación de  $pM = -\log[M]$ , o  $pL = -\log[L]$  (generalmente  $pM$  en valoraciones con complejos de estequiometría 1:1), en función del volumen de valorante, que puede ser tanto el metal como el ligando. Por ejemplo, en la figura se muestran las curvas de valoración  $pL$  y  $pM$  para la valoración de 20 mL de una disolución de metal 0.1 M con una disolución de ligando 0.1 M asumiendo que se forma un complejo 1:1 con  $\log K = 9$ :



En esta valoración, el punto cero no está definido para el ligando pues su concentración inicial es cero. En la zona del punto de semiequivalencia (10 mL) la menor pendiente se debe a la formación de una disolución que amortigua la variación de L, al haber igual concentración de M y ML, y el  $pL$  de este punto viene marcado por el

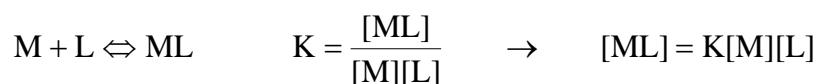
$\log K$ . En el punto de equivalencia  $[L]=[M]$  pues se han añadido en proporciones estequiométricas. Después aparece el exceso de ligando que ya no reacciona. Para el metal, inicialmente la menor pendiente se debe al exceso de metal libre frente al ligando añadido, después del punto de equivalencia se forma una disolución que amortigua  $[M]$  pues hay concentraciones apreciables de  $ML$  y  $L$ . El valor de  $pM$  tiende a  $\log K$  cuando  $[ML]=[L]$ , lo que, en este caso, ocurre al añadir 40 mL de valorante. Por lo tanto, vemos que en ambos casos el salto está acotado por el valor de  $\log K$ .

Las aplicaciones de las volumetrías de formación de complejos con ligandos monodentados son muchos menores pues se producen complejos sucesivos, en general menos estables, lo que da lugar a curvas de valoración con saltos de menor tamaño que reducen su utilidad. Sólo en casos muy específicos en los que una especie es mucho más estable que las demás pueden aplicarse. Un ejemplo es el complejo  $HgCl_2$  que tiene una  $\log \beta_2=13.2$  y una amplia zona de predominio.

En las volumetrías de formación de complejos, se pueden obtener las curvas de valoración  $v=f(pL)$  de forma general o  $v=f(pM)$  cuando se valora un solo metal que forma únicamente un complejo 1:1. Para obtener estas curvas procederemos de forma similar a la estudiada en las volumetrías ácido-base pero utilizando los balances de masas de metal y ligando en lugar del balance de cargas.

### **Formación de un complejo 1:1**

La reacción volumétrica que tiene lugar durante la valoración es:



Los balances de masa:

$$C_M = [M] + [ML] = [M] + K[M][L]$$

$$C_L = [L] + [ML] = [L] + K[M][L]$$

En este caso podemos poner la curva de valoración en función de la concentración de metal o de ligando. En función del ligando, despejamos  $[M]$  en el balance del metal:

$$[M] = \frac{1}{1 + K[L]} C_M \quad \text{y} \quad [ML] = \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M$$

y sustituimos en el balance del ligando:

$$C_L = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M$$

En función de la concentración de metal libre, despejamos  $[L]$  en el balance del ligando y sustituimos en el balance del metal:

$$C_M = [M] + \frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L$$

En ambos casos se obtendría una ecuación de segundo grado cuya resolución permite calcular la concentración de especie libre a partir de la cual se pueden evaluar todas las demás.

Para obtener la curva de valoración  $v = f(pM)$ , sustituimos en la última ecuación las concentraciones en función del volumen. Si se valora un metal con un ligando:

$$C_M^o \frac{V_o}{V_o + v} = [M] + \frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^o \frac{v}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{C_M^o - [M]}{\frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^o + [M]}$$

Si se valora una disolución de ligando con una de metal:

$$C_M^o \frac{v}{V_o + v} = [M] + \frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{\frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^o + [M]}{C_M^o - [M]}$$

De igual forma actuaremos para obtener la curva de valoración  $v = f(pL)$ , pero a partir del balance de ligando. Si se valora un metal con un ligando:

$$C_L^o \frac{v}{V_o + v} = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^o \frac{V_o}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{\frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^o + [L]}{C_L^o - [L]}$$

Si se valora una disolución de ligando con una de metal:

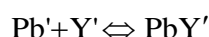
$$C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^o \frac{v}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{C_L^o - [L]}{\frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^o + [L]}$$

Para construir gráficamente la curva de valoración resolveremos el balance correspondiente que da lugar a una ecuación de segundo grado. Sin embargo, dado que en general las constantes suelen ser muy elevadas, puede recurrirse a la aproximación del **reactivo limitante** como veremos en el siguiente ejemplo:

**Problema 3:** Se valoran 20 mL de una disolución de  $Pb(NO_3)_2$  0.1 M con una disolución de EDTA 0.1 M a  $pH = 6$ . Construir la curva de valoración como  $pPb'$  y como  $pY'$ .

Datos:  $\log K (PbY^{2-}) = 18.0$   
 $\log K (PbHY^-) = 2.8$   
 $\log \beta_{1-3} (Pb^{2+}/OH^-) = 6.2, 10.3, 14.0$   
 $\log K_{1-4} (H_4Y) = 11.0, 6.3, 2.5, 1.9$

La reacción volumétrica es:



El volumen de equivalencia será: 
$$v_{eq} = \frac{C_{Pb}^o \times V_o}{C_Y^o} = \frac{0.10 \times 20}{0.10} = 20 \text{ mL}$$

Tenemos que calcular la constante condicional sabiendo que  $pH = 6$  y  $pOH = 8$ :

$$\alpha_Y = 1 + 10^{11-6} + 10^{17.3-12} + 10^{19.8-18} + 10^{21.7-24} = 10^{5.48}$$

$$\alpha_{Pb} = 1 + 10^{6.2-8} + 10^{10.3-16} + 10^{14-24} = 1.016 \cong 1.0$$

$$\alpha_{PbY} = 1 + 10^{2.8-6} = 1.0004 \cong 1.0$$

$$\log K'_{PbY} = 18 - 5.48 = 12.52$$

1) **Punto inicial** ( $v = 0$ ):  $[Pb'] = 0.1 \text{ M}$ ,  $pPb' = -\log(0.1) = 1.0$

En este punto  $[Y'] = 0$  y no se puede calcular  $pY'$ .

Si lo calculamos cuando se ha añadido 1 mL:

$$C_{Pb} = 0.10 \frac{20}{20+1} = 0.09524 \text{ M}$$

$$C_Y = 0.10 \frac{1}{20+1} = 0.004762 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el EDTA (ver problema 14 tema 0), como la reacción es cuantitativa suponemos que todo reacciona:

$$[Pb'] = 0.09524 - 0.004762 = 0.09048 \text{ M}$$

$$[PbY'] = 0.004762 \text{ M}$$

y de la constante condicional:

$$K' = \frac{[PbY']}{[Pb'][Y']} \rightarrow pY' = \log K' + \log \frac{[Pb']}{[PbY']} = 12.52 + \log \frac{0.09048}{0.004762} = 13.8$$

En esta zona hasta cerca del punto de equivalencia se forma una disolución que amortigua la variación del ligando libre pues hay concentraciones apreciables de metal y de complejo. Para el metal libre:

$$pPb' = -\log(0.09048) = 1.04$$

2) **Punto de semiequivalencia**:  $v = v_{eq}/2 = 10 \text{ mL}$

Calculamos las concentraciones de metal y ligando:

$$C_{Pb} = 0.10 \frac{20}{20+10} = 0.06666 \text{ M} \quad C_Y = 0.10 \frac{10}{20+10} = 0.03333 \text{ M}$$

$$[Pb'] = 0.06666 - 0.03333 = 0.03333 \text{ M}$$

$$[PbY'] = 0.03333 \text{ M}$$

igual que antes:

$$pY' = \log K' + \log \frac{[Pb']}{[PbY']} = \log K' + \log \frac{0.0333}{0.0333} = \log K' = 12.52$$

$$pPb' = -\log(0.03333) = 1.48$$

En este punto  $pY' = \log K'$

3) **Punto de equivalencia** ( $v_{eq}$ ). Punto estequiométrico, no hay exceso de ningún reactivo.

$$C_{Pb} = 0.10 \frac{20}{20 + 20} = 0.05 \text{ M} \quad C_Y = 0.10 \frac{20}{20 + 20} = 0.05 \text{ M}$$

Como las concentraciones están en proporciones estequiométricas y la reacción es muy cuantitativa:

$$[PbY'] \cong 0.05 \text{ M} = C$$

$$[Pb'] = [Y'] \rightarrow K' = \frac{C}{[Y']^2} \rightarrow pY' = \frac{\log K' - \log C}{2} = 6.91$$

4) **Punto de exceso de valorante** (por ejemplo  $v = 1.5v_{eq} = 30$ )

Calculamos las concentraciones iniciales:

$$C_{Pb} = 0.10 \frac{20}{20 + 30} = 0.04 \text{ M} \quad C_Y = 0.10 \frac{30}{20 + 30} = 0.06 \text{ M}$$

Ahora el reactivo limitante es el metal y las concentraciones:

$$[PbY'] = 0.04 \text{ M}$$

$$[Y'] = 0.06 - 0.04 = 0.02 \text{ M} \rightarrow pY' = 1.70$$

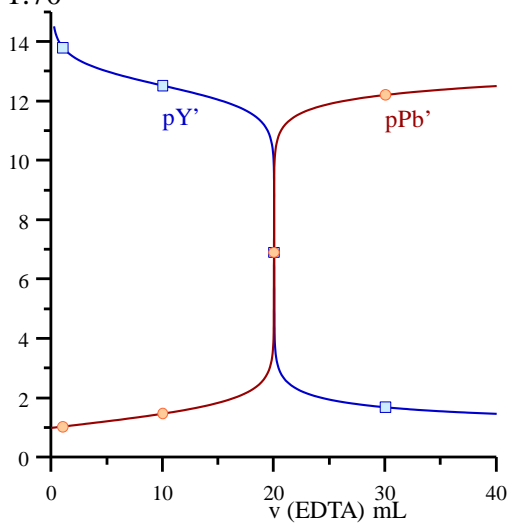
De la constante obtenemos el metal libre:

$$pPb' = \log K' + \log \frac{[Y']}{[PbY']} = 12.22$$

El gráfico obtenido será:

El salto en  $pY'$  está definido entre

$\log K'$  y el exceso de  $Y'$ :



### Valoración de una mezcla de dos metales

Es corriente encontrar muestras que contienen más de un metal por lo que tiene interés estudiar la curva de valoración de una disolución con dos metales. Las reacciones volumétricas serán:



Donde consideraremos que  $K_1 > K_2$ ; los balances de masa serán:

$$C_{M1} = [M_1] + [M_1L] = [M_1] + K_1[M_1][L]$$

$$C_{M2} = [M_2] + [M_2L] = [M_2] + K_2[M_2][L]$$

$$C_L = [L] + [M_1L] + [M_2L] = [L] + K_1[M_1][L] + K_2[M_2][L]$$

Despejando la concentración de cada metal en su balance de masas y sustituyendo en el balance de masas del ligando:

$$C_L = [L] + \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L]} C_{M_1} + \frac{K_2[L]}{1 + K_2[L]} C_{M_2}$$

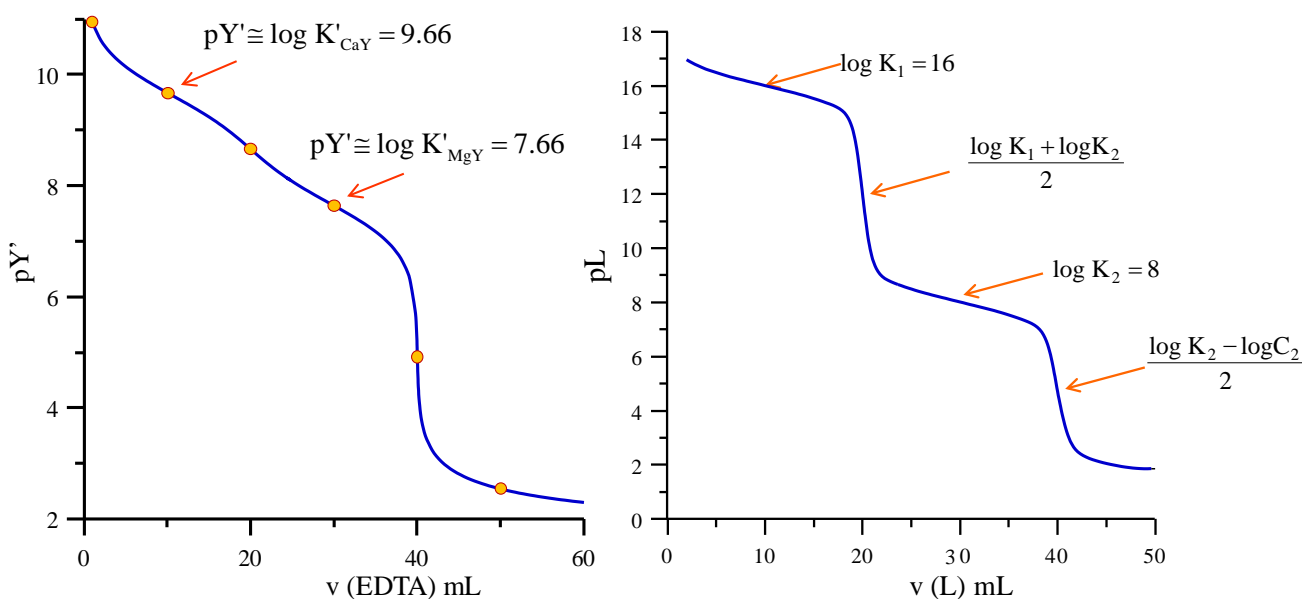
En este caso, se valora una disolución mezcla de dos metales con una disolución de ligando, por lo tanto, considerando la dilución:

$$C_L^o \frac{v}{V_o + v} = [L] + \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L]} C_{M_1}^o \frac{V_o}{V_o + v} + \frac{K_2[L]}{1 + K_2[L]} C_{M_2}^o \frac{V_o}{V_o + v}$$

y despejando:

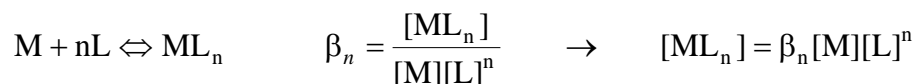
$$v = V_o \frac{\frac{K_1[L]}{1 + K_1[L]} C_{M_1}^o + \frac{K_2[L]}{1 + K_2[L]} C_{M_2}^o + [L]}{C_L^o - [L]}$$

**Ejemplo:** Se muestra la curva de valoración de Ca(II) y Mg(II) (ambos 0.02 M) con EDTA 0.02 M a pH=10, y una volumetría genérica de dos metales en igual concentración con log K de 16 y 8 indicando los valores de pL aproximados.



**Formación de un complejo 1:n**

La reacción volumétrica que tiene lugar es:



Los balances de masa:

$$C_M = [M] + [ML_n] = [M] + \beta_n [M][L]^n$$

$$C_L = [L] + n \times [ML_n] = [L] + n \times \beta_n [M][L]^n$$

Despejamos [M] en el balance del metal:

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \beta_n [L]^n} \quad \text{y} \quad [ML_n] = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M$$

y sustituimos en el balance del ligando:

$$C_L = [L] + \frac{n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M$$

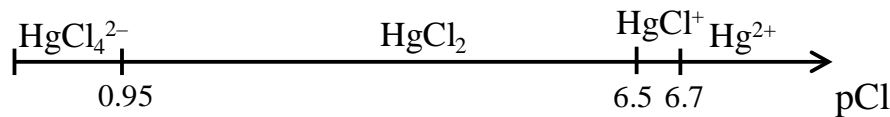
Considerando la dilución obtendremos la curva de valoración. Si valoramos el metal con el ligando:

$$C_L^o \frac{v}{V_o + v} = [L] + \frac{n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M^o \frac{V_o}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{\frac{n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M^o + [L]}{C_L^o - [L]}$$

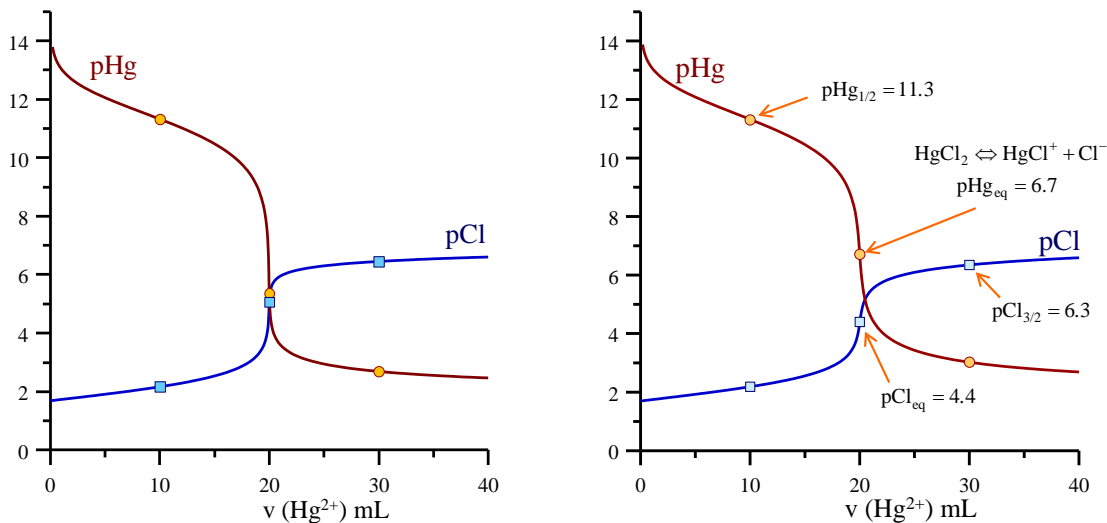
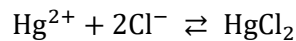
Y si valoramos el ligando con el metal:

$$C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} = [L] + \frac{n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M^o \frac{v}{V_o + v} \rightarrow v = V_o \frac{C_L^o - [L]}{\frac{n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} C_M^o + [L]}$$

**Ejemplo:** Valoración de 20 mL de cloruro 0.02 M con Hg(II) 0.01 M ( $\log \beta_{1-4} (\text{Hg(II)}/\text{Cl}^-) = 6.7, 13.2, 14.1, 15.1$ ) a pH=1. El diagrama lineal muestra el predominio claro del complejo 1:2



Así, cuando solo se considera la formación del complejo 1:2 la curva de valoración es la siguiente de la izquierda:



En realidad, como puede verse en la figura de la derecha, la formación de los otros complejos afecta a la curva, principalmente en el punto de equivalencia.



**Ejercicio 1:** Dibuja las curvas de valoración que a continuación se indican. Justifica los equilibrios que tienen lugar y el volumen o volúmenes de equivalencia:

- a) Valoración de 20 mL de una disolución de  $Zn^{2+}$  0.01 M con EDTA 0.02 M a pH=5. Justifica si será factible la valoración. (Datos:  $\log K (Zn^{2+}/Y^{4-}) = 16.5$ ;  $\log K (ZnY^{2-}/H^+) = 3.0$ ;  $\log \beta_{1-4} (Zn^{2+}/OH^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$ ;  $pK_{a1-4} (H_4Y) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ )
- b) Valoración de 25 mL de una disolución de cianuro 0.02 M con nitrato de plata 0.01 M. ( $\log \beta_2 (Ag^+/CN^-) = 21.1$ , no considerar la formación del precipitado de AgCN)

### Extensión de los saltos

Hemos visto que cuando se valora un metal con un ligando y se representa pM en el eje de ordenadas, la curva de valoración es sigmoideal ascendente, mientras que cuando se representa pL, es una curva sigmoideal descendente. La curva presenta un cambio brusco (o salto) de pM o pL, más o menos acusado, en los alrededores del punto de equivalencia. Como en todas las volumetrías, la extensión del salto depende de la concentración total de valorante y valorado y de la constante de la reacción volumétrica (que en este caso es la constante de formación del complejo). La magnitud del salto puede obtenerse, al igual que en volumetrías ácido-base, acotando una zona alrededor del punto de equivalencia con errores entre -1% y +1%. Si valoramos un metal con un ligando que forman solo un complejo de estequiometría 1:1, tendremos:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \rightarrow [L] = \frac{[ML]}{K[M]} \rightarrow pL = \log K + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

1% antes del punto de equivalencia, queda un 1% de metal por valorar. Considerando la reacción cuantitativa y sin tener en cuenta la pequeña variación de la dilución se tiene:

$$[M] = 0.01C_{eq} \quad pM_{-1\%} = 2 + pC_{eq}$$

$$pL_{-1\%} = \log K + \log \frac{0.01C_{eq}}{0.99C_{eq}} \cong \log K - 2$$

donde  $C_{eq}$  es la concentración total de metal en el punto de equivalencia.

1% de exceso estequiométrico de ligando:

$$[L] = 0.01C_{eq} \quad pL_{+1\%} = 2 + pC_{eq}$$

$$pM_{+1\%} = \log K + \log \frac{[L]}{[ML]} = \log K + \log \frac{0.01C_{eq}}{C_{eq}} = \log K - 2$$

Considerando que el salto debe tener más de dos unidades y que al valorar un metal con un ligando, pL decrece y pM crece:

$$\text{Salto } pL = pL_{-1\%} - pL_{+1\%} = \log K - 2 - 2 - pC_{eq} > 2 \quad \rightarrow \quad \log K > 6 + pC_{eq}$$

$$\text{Salto } pM = pM_{+1\%} - pM_{-1\%} = \log K - 2 - 2 - pC_{eq} > 2 \quad \rightarrow \quad \log K > 6 + pC_{eq}$$

Vemos que los saltos son simétricos. Si buscamos un salto con más de 2 unidades de  $pL$ ,  $\log K > 7$ , para una concentración igual a 0.1 M. Cuando la concentración disminuye se requiere mayor valor de la constante.

En el caso de una mezcla de dos metales en igual concentración, se pasa de una disolución en la que hay un 1% del primer metal libre a una en la que se ha formado un 1% del complejo del segundo metal:

-1% queda un 1% de  $M_1$  por valorar:

$$pL_{-1\%} = \log K_1 + \log \frac{[M_1]}{[M_1L]} = \log K_1 + \log \frac{0.01C_{eq}}{0.99C_{eq}} \cong \log K_1 - 2$$

+1% se ha completado el 1% de  $M_2$ :

$$pL_{+1\%} = \log K_2 + \log \frac{[M_2]}{[M_2L]} = \log K_2 + \log \frac{0.99C_{eq}}{0.01C_{eq}} \cong \log K_2 + 2$$

Luego el salto será:

$$\text{Salto} = pL_{-1\%} - pL_{+1\%} = \log K_1 - 2 - \log K_2 - 2 > 2$$

Operando se tiene que:

$$\log K_1 - \log K_2 > 6$$

Al igual que en acido-base, en la práctica, puede utilizarse  $\log K_1 - \log K_2 > 5$

Para que los dos metales puedan valorarse simultáneamente, además debe cumplirse que  $\log K_2 > 6 + pC_{eq}$  ( $\log K_2 > 7$  como regla general para las concentraciones usuales), y siempre que se cuente con indicadores adecuados.

En sistemas que forman complejos sucesivos, los saltos se hallan, por lo general, peor definidos al estar acotados por las constantes de formación sucesivas que no suelen diferir en las cinco unidades necesarias para tener un salto bien definido. Por otra parte, en estos casos es difícil contar con un indicador adecuado.

**Problema 4:** Se quiere estudiar si es posible valorar con Trien 0.05 M, 25 mL de una disolución de una amalgama de Hg/Zn que es 0.01 M en  $Hg^{2+}$  y 0.06 M en  $Zn^{2+}$ , en medio tampón acético-acetato, en el que  $[CH_3COOH] = 0.02$  y  $[CH_3COO^-] = 0.10$  M. ¿Será factible la valoración?

**Datos:**  $\log K (Hg^{2+}/T) = 25.3$ ;  $\log K (Zn^{2+}/T) = 12.1$ ;  
 $pK_{a1-4} (T/H^+) = 3.4, 6.8, 9.3, 10.0$ ;  $\log K (CH_3COO^-) = 4.76$   
 $\log \beta_{OH1-3} (Hg^{2+}/OH^-) = 11.3, 21.9, 21.1$ ;  $\log \beta_2 (Hg^{2+}/Ac^-) = 8.4$   
 $\log \beta_{OH1-4} (Zn^{2+}/OH^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$ ;  $\log \beta_{Ac1-2} (Zn^{2+}/Ac^-) = 1.3, 2.1$

(a) En primer lugar recopilamos los datos iniciales:

$[CH_3COOH] = 0.02$  M y  $[CH_3COO^-] = 0.10$  M, luego el pH y el pOH serán:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4.76 + \log \frac{0.10}{0.02} = 5.46 \quad \text{pOH} = 14 - 5.46 = 8.54$$

$$\text{pAc} = -\log[\text{Ac}^-] = 1.00$$

A partir de los  $\text{pK}_{\text{as}}$  del ligando calculamos las constantes de formación:

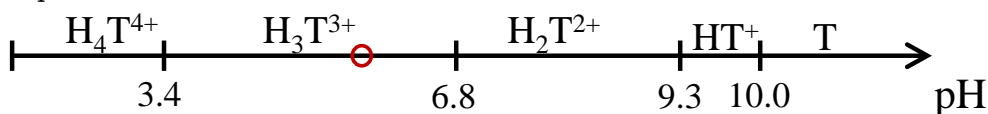
$$\log \beta_{\text{H1}} = 10$$

$$\log \beta_{\text{H2}} = 10 + 9.3 = 19.3$$

$$\log \beta_{\text{H3}} = 19.3 + 6.8 = 26.1$$

$$\log \beta_{\text{H4}} = 26.1 + 3.4 = 29.5$$

Ahora calculamos los coeficientes de reacción lateral para cada una de las especies de las reacciones volumétricas:



Como dentro del intervalo  $5.5 \pm 2$  solo predominan las especies con tres y dos protones, el coeficiente de reacción lateral para el ligando será:

$$\alpha_{\text{T}} = 1 + \beta_{\text{H1}}h + \beta_{\text{H2}}h^2 + \beta_{\text{H3}}h^3 + \beta_{\text{H4}}h^4 \cong \beta_{\text{H2}}h^2 + \beta_{\text{H3}}h^3 = 10^{19.3-2 \times 5.46} + 10^{26.1-3 \times 5.46} = 10^{9.74}$$

Para el resto de especies realizaremos el cálculo completo:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}} &= 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH3}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{Ac2}}[\text{Ac}^-]^2 \\ &= 1 + 10^{2.76} + 10^{4.82} + 10^{-4.52} + 10^{6.4} = 10^{6.41} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}} &= 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH3}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{Ac1}}[\text{Ac}^-] + \beta_{\text{Ac2}}[\text{Ac}^-]^2 \\ &= 1 + 10^{-3.54} + 10^{-8.78} + 10^{-11.92} + 10^{-16.26} + 10^{0.3} + 10^{0.1} = 10^{0.63} \end{aligned}$$

Se observa que en el cinc no se forman los complejos hidroxilados. Este cálculo podría simplificarse a partir de los diagramas de predominio y considerando sólo las especies predominantes alrededor de las condiciones iniciales ( $\pm 2$  unidades logarítmicas).

Ahora calculamos las constantes condicionales de las reacciones volumétricas:

$$\log K'_{\text{HgT}} = \log K_{\text{HgT}} + \log \alpha_{\text{HgT}} - \log \alpha_{\text{Hg}} - \log \alpha_{\text{T}} = 25.3 + 0 - 6.41 - 9.74 = 9.15$$

$$\log K'_{\text{ZnT}} = \log K_{\text{ZnT}} + \log \alpha_{\text{ZnT}} - \log \alpha_{\text{Zn}} - \log \alpha_{\text{T}} = 12.1 + 0 - 0.63 - 9.74 = 1.73$$

Estos valores nos indican que primero se valora el mercurio. El primer salto está acotado por los valores:

$$\log K'_{\text{HgT}} - \log K'_{\text{ZnT}} = 9.15 - 1.73 = 7.42 > 5$$

Por lo que sí podrá valorarse el mercurio en presencia de cinc en estas condiciones pues la diferencia de los logaritmos de las constantes condicionales es mayor de 5 y  $\log K'_{\text{HgT}} > 7$ . La valoración será factible si se dispone de un indicador adecuado.

**Ejercicio 2:** Se dispone de 50 mL de una disolución que contiene  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , ambos en concentración 0.02 M, a pH 6, además de una concentración de  $\text{F}^-$  0.5 M. Justifica si será posible la valoración con EDTA 0.05 M de:

- ambos metales, simultáneamente
- ambos metales, consecutivamente
- sólo uno de los dos metales (en este caso, justifica cuál de ellos)
- ninguno de los metales

(Datos:  $\log K (\text{Co}^{2+}/\text{Y}^{4-}) = 16.3$ ;  $\log K (\text{CoY}^{2-}/\text{H}^+) = 3.1$ ;  $\log K (\text{Fe}^{3+}/\text{Y}^{4-}) = 25.1$ ;  $\log K (\text{FeY}^-/\text{H}^+) = 1.4$ ; ;  $\log K (\text{FeY}^-/\text{OH}^-) = 6.5$ ;  $\log \beta_{1-3} (\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-) = 1.8, 8.5, 10.3$ ;  $\log \beta_{1-2} (\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^-) = 11.6, 20.9$ ;  $\log \beta_{1-3} (\text{Fe}^{3+}/\text{F}^-) = 5.2, 9.2, 11.9$ ;  $\text{pK}_{\text{a}1-4} (\text{H}_4\text{Y}) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ )

#### 4. Detección del punto final

En este apartado trataremos los indicadores químicos. En las valoraciones de formación de complejos se han utilizado tres tipos de sistemas de indicación vinculados a las características propias de cada reacción volumétrica:

**Autoindicación:** No se añade indicador. En el método de Liebig, para determinar cianuro con plata, en el punto final el exceso de  $\text{Ag}^+$  forma el  $\text{AgCN}$  insoluble blanco. Esta valoración debe hacerse en medio suficientemente básico (2g/L KOH) pues el cianuro es un veneno mortal que forma HCN volátil.

**Indicadores de precipitación:** Se añade una especie que forma un precipitado. En el Método de Liebig-Denigés para la determinación de cianuro con plata en medio amoniacal (sobre 0.2 M), se añade  $\text{I}^-$  (sobre 0.01 M) que en el punto final precipita el  $\text{AgI}$  amarillo.

**Indicadores visuales coloreados:** Se añade una especie que forma un complejo soluble dando lugar a una variación de color en el punto final. Por ejemplo en la determinación de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Hg}^{2+}$ , se puede añadir difenilcarbazona que forma un complejo coloreado con el mercurio cambiando el color de azul a violeta. En la determinación de cianuro con plata se ha utilizado un derivado de la rodanina como indicador pues forma un complejo rojo-salmón con la plata. Finalmente, los indicadores más importantes dentro de este grupo son los indicadores metalocrómicos que se utilizan en las valoraciones con ácidos aminopolicarboxílicos.

Un **indicador metalocrómico** es una especie coloreada que puede formar un complejo de diferente color con el metal. Por ejemplo el NET (negro de eriocromo T,  $\text{H}_3\text{In}$ ), forma quelatos de color rojo con diversos iones metálicos, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ :



El mecanismo de acción de los indicadores metalocrómicos es similar al de los indicadores ácido-base, pero con una mayor complejidad ya que implican equilibrios simultáneos de formación de complejos y ácido-base. Además mientras en las volumetrías ácido-base el pH es la variable general, en las valoraciones de formación de complejos el comportamiento del indicador difiere según el metal que se valore, pues el intervalo de viraje depende de  $\log K'_{MIn}$ .

El punto de transición se define como el punto de la valoración donde  $[MIn'] = [In']$ , entonces:

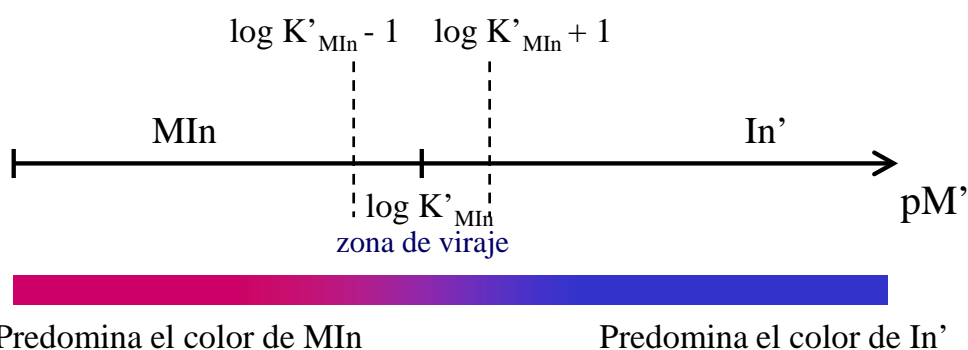
$$pM'_{tr} = \log K'_{MIn}$$

donde  $[M']_{tr}$  es la concentración de metal en el punto de transición. Si suponemos que ambos colores tienen la misma sensibilidad, al igual que ocurre con los indicadores ácido-base de forma genérica, el intervalo de viraje vendrá definido por:

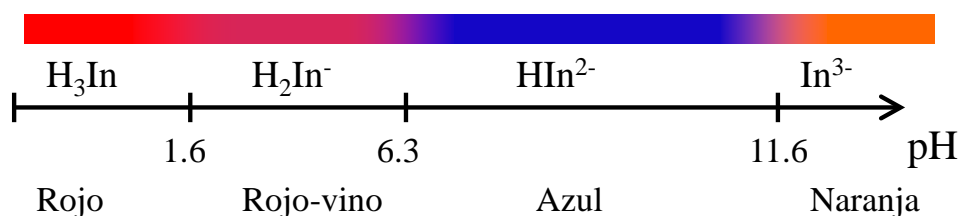
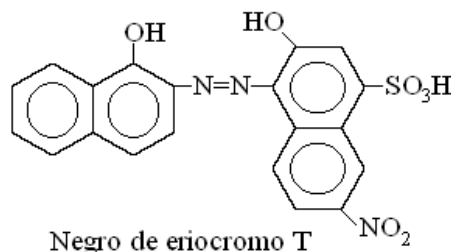
$$0.1 \leq \frac{[MIn]}{[In']} \leq 10$$

Dependiendo de que se valore el metal con un ligando o viceversa y de la diferente sensibilidad de los colores el punto final se situará en un punto del intervalo:

$$pM'_{pf} \equiv \log K'_{MIn} \pm 1$$



Los indicadores metalocrómicos tienen propiedades ácido-base, por ejemplo el NET es un ácido triprótico ( $H_3In$ ,  $\log K_{1-3}(In^{3-}) = 11.6, 6.3, 1.6$ ) por lo que el pH afecta de forma importante al valor de la constante  $K'_{MIn}$ . Además, cada una de las formas ácido-base posee un color distinto:



Como los complejos con los metales son de color rojo, para que se pueda apreciar el cambio de color en el punto final, el pH debe estar en el intervalo entre 7 y 11, donde predomina la especie azul.

Cuando valoramos un metal con EDTA, al añadir el indicador a la disolución de metal, se forma el complejo  $MIn$  que colorea la disolución. El valorante formará complejos con el metal libre y en el punto final desplazará al metal del complejo con el indicador cambiando el color al del indicador libre:



Por ello,  $\log K'_{MY} > K'_{MIn}$  para que la reacción anterior sea cuantitativa y el valorante desplace completamente al indicador dando lugar al cambio de color. Además la cantidad de indicador utilizada debe ser suficientemente pequeña para que el viraje sea nítido y se produzca con el menor volumen de valorante posible pero dando lugar a colores apreciables.

El punto en el que el indicador metalocrómico cambia de color (punto final) se denomina también “punto de transición de color” o punto de viraje.

**Ejercicio 3:** Explica cómo funcionan los indicadores metalocrómicos y los criterios de selección. Explica cómo puede afectar el pH del medio al viraje. Indica un ejemplo de su utilización (ver aplicaciones).

**Ejercicio 4.** Indica tres mecanismos para la detección del punto final en las volumetrías de formación de complejos. Pon un ejemplo para cada caso, señalando la reacción principal y la del sistema indicador.

### 5.- Error de valoración y selección del indicador

Al igual que en las valoraciones ácido-base para calcular el error asociado al indicador debemos determinar el volumen en el punto de equivalencia, el volumen en el punto final marcado por el indicador. Si se valora el analito se tiene:

$$E_r (\%) = \frac{V_{pf} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100$$

El volumen de valorante en el punto final se halla sustituyendo la concentración de metal libre en el punto final, donde se ha completado el cambio de color, en la ecuación que describe la curva de valoración  $v = f(pM)$ . La concentración del metal en el punto final ( $[M]_{pf}$ ) se obtiene a partir de la constante condicional del complejo metal-indicador:

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn']}{[M'][In']} = K_{MIn} \frac{\alpha_{MIn}}{\alpha_M \alpha_{In}}$$

En ausencia de información, se suele considerar que el punto de viraje tiene lugar en el punto de transición:

$$[\text{MIn}'] = [\text{In}'] \quad \frac{[\text{MIn}']}{[\text{In}']} = 1$$

pero el cociente puede tener cualquier otro valor, puede utilizarse también el mismo criterio de los indicadores ácido-base que se estudió en el Tema 6.

La relación de concentraciones para apreciar un viraje depende:

- del contraste de colores, ya que el ojo humano presenta diversa sensibilidad ante distintos colores
- del observador, ya que la apreciación del color es una capacidad subjetiva

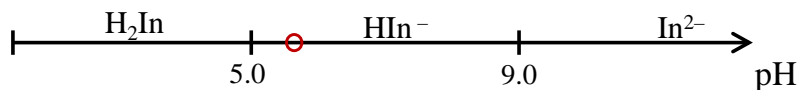
### Selección del indicador

Para que un compuesto sea adecuado como indicador, es necesario que:

- La estabilidad del complejo del ion metálico con el valorante sea superior a la del indicador ( $K'_{MY} > K'_{MIn}$ ).
- La estabilidad del complejo del ion metálico con el indicador debe ser suficientemente alta para que se forme el complejo  $\text{MIn}'$  y se produzca un punto final bien definido.
- Los colores de  $\text{MIn}'$  y  $\text{In}'$  (la forma predominante en las condiciones de la valoración) deben ser apreciablemente diferentes.
- Finalmente, el error producido debe ser  $<1\%$ .

**Problema 5:** En la valoración del problema 4 se prueba un indicador que forma un complejo con  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\log K = 14.3$ ) y cuyas constantes de protonación son  $\log K_{1-2} = 9.0, 5.0$ , ¿sin considerar la interferencia del cinc, cuál será el error debido al indicador si el punto final se detecta cuando  $[\text{In}'] = 2[\text{HgIn}]$ ?

Tenemos que calcular la constante condicional del complejo  $\text{HgIn}$ :



En este caso:

$$\alpha_{\text{In}} \cong 1 + \beta_{\text{H}_1}h + \beta_{\text{H}_2}h^2 = 10^{9.0-5.46} + 10^{14.0-2 \times 5.46} = 10^{3.67}$$

Por lo tanto considerando el coeficiente del mercurio calculado en el problema 4:

$$\log K'_{\text{HgIn}} = \log K_{\text{HgIn}} + \log \alpha_{\text{HgIn}} - \log \alpha_{\text{Hg}} - \log \alpha_{\text{In}} = 14.3 + 0 - 6.41 - 3.67 = 4.22$$

De esta constante y la condición de punto final  $[\text{In}'] = 2[\text{HgIn}]$ :

$$K'_{\text{HgIn}} = \frac{[\text{HgIn}]}{[\text{Hg}'][\text{In}']} = \frac{[\text{HgIn}]}{[\text{Hg}']_{\text{pf}} 2[\text{HgIn}]} = \frac{1}{2[\text{Hg}']_{\text{pf}}} \quad \rightarrow \quad [\text{Hg}']_{\text{pf}} = \frac{1}{2 \times 10^{4.22}} = 10^{-4.52}$$

Luego  $pH_{g_{pf}} = 4.52$ , sustituyendo en la curva de valoración en función del metal (página 6), sin considerar el complejo de cinc:

$$v_{pf} = V_o \frac{C_{Hg}^o - [Hg']_{pf}}{\frac{K'_{HgT} [Hg']_{pf}}{1 + K'_{HgT} [Hg']_{pf}} C_T^o + [Hg']_{pf}} = 25 \times \frac{0.01 - 10^{-4.52}}{\frac{10^{9.15-4.52}}{1 + 10^{9.15-4.52}} 0.05 + 10^{-4.52}} = 4.982 \text{ mL}$$

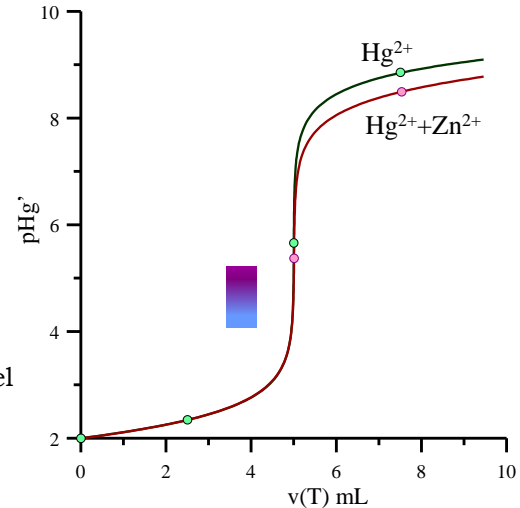
El volumen de equivalencia será:

$$v_{eq} = \frac{25 \times 0.01}{0.05} = 5.0 \text{ mL}$$

Finalmente el error debido al indicador:

$$E_r (\%) = \frac{4.982 - 5.0}{5.0} \times 100 = -0.36 \%$$

En este tratamiento se ha supuesto que la presencia de  $Zn^{2+}$  no afecta a la curva. Sin embargo, esto no es cierto después del punto de equivalencia, como se ve en la figura. Para calcular el error exacto debe utilizarse la curva de valoración de dos metales (página 15). La dificultad estriba en calcular  $[L]_{eq}$ , lo que se hará a partir de la constante:



$$K'_{HgT} = \frac{[HgT]}{[Hg'][T']} \rightarrow [T']_{pf} = \frac{0.00833}{10^{-4.52} \times 10^{9.15}} = 10^{-6.71}$$

Donde se ha considerado que la concentración de complejo es igual a la de mercurio total:  $[HgT] = C_{Hg} = \frac{0.01 \times 25}{25 + 5} = 0.00833 \text{ M}$ . Finalmente:

$$v = 25 \times \frac{\frac{10^{9.15-6.71}}{1 + 10^{9.15-6.71}} \times 0.01 + \frac{10^{1.73-6.71}}{1 + 10^{1.73-6.71}} \times 0.06 + 10^{-6.71}}{0.05 - 10^{-6.71}} = 4.982 \text{ mL}$$

Por lo tanto obtenemos el mismo error con este indicador que vira antes del punto de equivalencia. Sin embargo, con un indicador que vira después del punto de equivalencia, por ejemplo  $pH_{g_{pf}} = 7.0$  ( $pT_{pf} = 4.23$ ) el volumen final sin considerar el cinc sería  $v_{pf} = 5.035 \text{ mL}$  ( $E_r = 0.70 \%$ ) y considerando el cinc  $v_{pf} = 5.130 \text{ mL}$  ( $E_r = 2.60 \%$ ).

**Ejercicio 5** Para la valoración de  $Co^{2+}$  con EDTA utilizando un indicador metalocrómico ( $H_2In$ ), calcular el error que se cometería en la valoración de 100 mL de una disolución de  $Co^{2+}$  0.010 M con EDTA 0.050 M, a  $pH = 9.5$  y en presencia de un tampón amonio/amoniaco de concentración total 0.5 M. Considerar una relación 1:10 para el indicador en el punto final.

Datos:  $\log K (Co^{2+}/Y^{4-}) = 16.3$ ;  $\log K (CoY^{2-}/H^+) = 3.1$ ;  $\log K (Co^{2+}/In^{2-}) = 14.2$ ;  $\log \beta_{1-3} (Co^{2+}/OH^-) = 1.8, 8.5, 10.3$ ;  $\log \beta_{1-5} (Co^{2+}/NH_3) = 2.1, 3.6, 4.6, 5.3, 5.4$ ;  $pK_{a1-4} (H_4Y) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ ;  $pK_{a1-2} (H_2In) = 8.1, 12.4$



## 6. Aplicaciones

### *Preparación y conservación de disoluciones patrón de EDTA*

La especie ácida del EDTA, el ácido etilendiaminotetraacético (H<sub>4</sub>Y), es insoluble en agua, mientras que la sal sódica de la forma diprotonada:



es bastante soluble. Así que el compuesto que normalmente se utiliza como reactivo es la sal disódica. La sal comercial **no es suficientemente pura** para poderla considerar como tipo primario. Además, posee el inconveniente de las moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratación: es difícil eliminar la humedad sin perderse de forma parcial estas moléculas. Debido a estos inconvenientes, se debe preparar una disolución de la sal disódica de concentración aproximada y valorarse frente a CaCO<sub>3</sub> tipo primario:



El CaCO<sub>3</sub> debe disolverse con cuidado en medio ácido, añadiendo unas gotas de HCl:



Las disoluciones de EDTA deben conservarse en frascos de polietileno para su almacenamiento. El vidrio contiene, en su estructura, iones metálicos como Ca<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>, que pueden pasar a la disolución formando complejos con el EDTA, por lo que

- La concentración de EDTA disponible disminuye.
- Los iones metálicos incorporados a la disolución pueden unirse al indicador, con lo que en ocasiones se produce su **bloqueo**. Cuando el indicador está bloqueado, los complejos metal-indicador se disocian con lentitud, de modo que el indicador no se libera a la velocidad suficiente y queda arruinado el punto final.

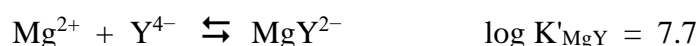
### *Determinación de la dureza del agua*

La dureza del agua se refiere al contenido en iones metálicos que pueden dar lugar a sales insolubles. Se asocia, por lo general, casi exclusivamente a los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>; la contribución de otros iones metálicos, como Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup> es muy pequeña, puesto que se hallan como trazas.

La dureza del agua es la causa de un gasto excesivo de jabón o detergente en los procesos de lavado, ya que parte del surfactante precipita con los metales alcalinotérreos. Debido a la escasa contribución de otros iones metálicos, la **dureza total** se atribuye a la suma de [Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>] y se suele expresarse como mg/L (µg/mL o ppm) de CaCO<sub>3</sub>. La escala de dureza del agua suele oscilar en el intervalo 17 mg/L (agua muy blanda) a 180 mg/L (agua muy dura).

La dureza suele determinarse mediante valoración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con EDTA. Para determinar la dureza parcial debida a cada uno de los dos iones, se realizan dos valoraciones. En la primera se determina la dureza total y en la segunda, la dureza parcial debida al  $\text{Ca}^{2+}$ . La dureza parcial debida al  $\text{Mg}^{2+}$  se obtiene por diferencia.

**Primera valoración (dureza total):** Se determina la cantidad total de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , tamponando el pH a 10 con el sistema  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , y utilizando negro de eriocromo T (NET) como indicador. Las reacciones volumétricas son:

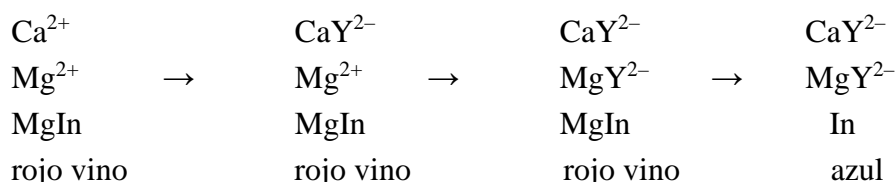


Al ser más fuerte el complejo de  $\text{Ca}^{2+}$ , se valora en primer lugar. Sin embargo, las constantes están muy próximas y sólo se aprecia un salto. A pesar de que en el agua exista tanto  $\text{Ca}^{2+}$  como  $\text{Mg}^{2+}$ , se expresan ambos como mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{CaCO}_3$ .

El punto final se pone de manifiesto con NET

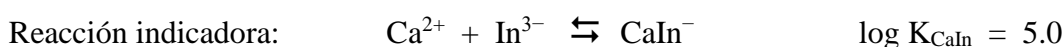
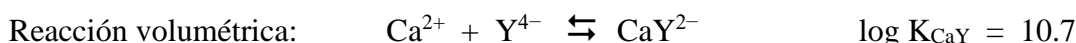


El complejo de  $\text{Mg}^{2+}$  con NET es más fuerte y como este metal se valora en segundo lugar, el viraje se produce en el segundo punto de equivalencia cuando el indicador pasa de la forma compleja (rojo vino,  $\text{MgIn}^-$ ) a la forma libre (azul,  $\text{In}^{3-}$ ). Un esquema de los cambios que suceden a lo largo de la valoración es el siguiente:

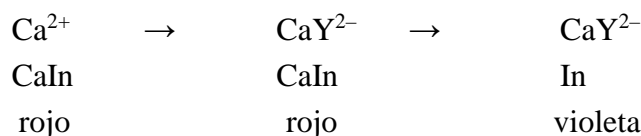


**Segunda valoración (dureza parcial):** Para determinar la dureza debida exclusivamente al calcio, se añade NaOH hasta pH > 12 para precipitar el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que no reacciona con el EDTA y se valora el  $\text{Ca}^{2+}$  utilizando murexida o calcón carboxílico como indicador. A pH > 12 no se puede utilizar NET como indicador ya que predomina la forma naranja y no hay suficiente contraste de color con el complejo rojo.

A este pH las reacciones son:



Durante la valoración, la murexida pasa de la forma compleja (roja) a la forma libre (violeta):



La **dureza parcial debida al  $\text{Mg}^{2+}$**  viene dada por la diferencia entre la dureza total y la parcial:

$$\text{moles Mg}^{2+} = \text{moles EDTA (valoración pH=10)} - \text{moles EDTA (valoración pH=12)}$$

### **Valoraciones basadas en complejantes inorgánicos**

Según hemos visto, los ligandos monodentados dan lugar a sistemas con complejos de diversa estequiometría, que por lo general no son útiles en Análisis Volumétrico. Sólo son útiles cuando la formación de un complejo está muy favorecida y ocurre en una sola etapa. Algunos de estos sistemas han dado lugar a métodos volumétricos valiosos, como la determinación de cianuro con  $\text{Ag}^+$  por formación de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , y de cloruro, bromuro o tiocianato con  $\text{Hg}^{2+}$  por formación de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .

**Ejercicio 6:** (a) Describe brevemente la determinación de la dureza total en aguas, indicando el mecanismo de viraje del indicador.

(b) Describe el método de Liebig para la determinación de cianuro (reacción volumétrica, reacción indicadora).

(c) Describe el método de Liebig-Denigés para la determinación de cianuro y compáralo con el de Liebig (reacción volumétrica y reacción indicadora)

**Ejercicio 7:** Para determinar el contenido en diclorobenceno de una muestra orgánica se pesan 1.170 g del producto y se tratan con sodio metálico para convertir cuantitativamente el cloro orgánico en  $\text{NaCl}$ , el cual se valora con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  0.0884 M, consumiéndose 30.1 mL. Calcula el porcentaje de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  en la muestra. ( $M(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) = 147.0$ )

### **Referencias**

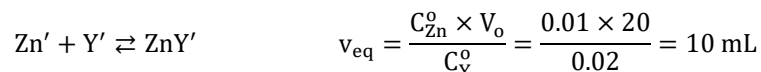
C. Mongay, V. Cerdà. *Introducción a la Química Analítica*. Palma: Universitat de les Illes Balears, 2004.

I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo*. 6ª edición. Buenos Aires: Nigar, 1985.

## Tema 7. Soluciones a los ejercicios adicionales

**Ejercicio 1:** a) Valoración de 20 mL de una disolución de  $Zn^{2+}$  0.01 M con EDTA 0.02 M a  $pH = 5$ . (Datos:  $\log K (Zn^{2+}/Y^{4-}) = 16.5$ ;  $\log K (ZnY^{2-}/H^+) = 3.0$ ;  $\log \beta_{1-4} (Zn^{2+}/OH^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$ ;  $pK_{a1-4} (H_4Y) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ )

Ver problema 15 del tema 0 y problema 2 de este tema. De forma general tendremos la reacción:



**Constante condicional:** a  $pH = 5$  predomina el compuesto  $H_2Y^{2-}$  y  $\log(\alpha_Y) = 7.3$ , el complejo  $ZnY^{2-}$  no se protona y como  $pOH = 9$  no se forman complejos hidroxilados de cinc. Por lo tanto  $\log K'_{ZnY} = 16.5 - 7.3 = 9.2$ , como  $\log K'_{ZnY} > 7$  la valoración será factible (de forma más exacta, como  $C_{eq} = \frac{0.01 \times 20}{20 + 10} = 0.00667 \text{ M}$ ,  $\log K' = 9.2 > 6 + pC_{eq} = 6 + 2.2 = 8.2$ )

**punto inicial:**  $v = 0 \text{ mL}$ ;  $[Zn^{2+}] = 0.01 \text{ M}$   $pZn = 2.00$

**punto semiequivalencia:**  $v = 5 \text{ mL}$ ; Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante (EDTA). En el punto de semiequivalencia la mitad del cinc ha formado el complejo luego  $[Zn^{2+}] = [ZnY^{2-}] = 0.004 \text{ M}$   $pZn = 2.40$  y  $pY' = \log K' = 9.20$ .

**punto equivalencia:**  $v = 10 \text{ mL}$ ; todo el  $Zn^{2+}$  se ha complejoado y  $[ZnY^{2-}] = 0.00667 \text{ M}$ .

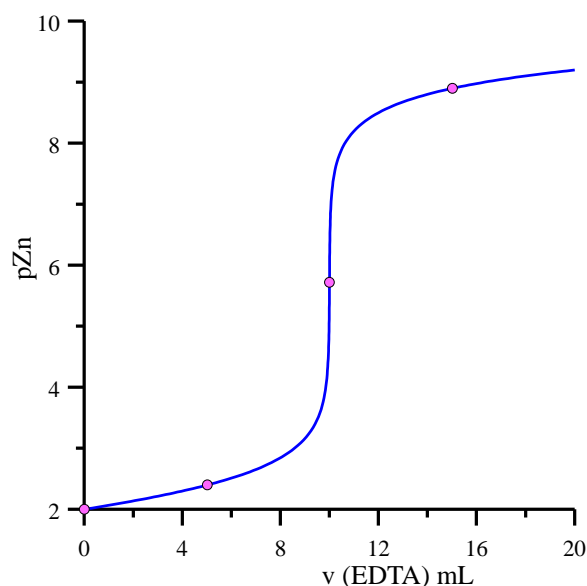
Como es el punto estequiométrico y la reacción es 1:1,  $[Zn^{2+}] = [Y']$ :

$$K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y']} = \frac{0.00667}{[Zn^{2+}]^2} \quad pZn = pY' = 5.69$$

**punto exceso:**  $v = 15 \text{ mL}$ ; el reactivo limitante es el valorado y hay 5 mL de exceso de valorante,  $[ZnY^{2-}] = 0.00572 \text{ M}$ ;

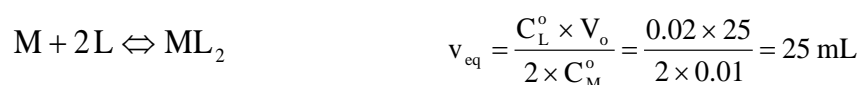
$$[Y'] = 0.00286 \text{ M} \quad pY' = 2.54$$

$$K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y']} = \frac{0.00572}{[Zn^{2+}] \times 0.00286} \quad pZn = 8.90$$



b). Valoración de 25 mL de una disolución de cianuro 0.02 M con nitrato de plata 0.01 M. ( $\log \beta_2 (Ag^+/CN^-) = 21.1$ , no considerar la formación del precipitado de  $AgCN$ ).

En este caso la estequiometría es 1:2, de forma general:



(Ver ejercicio adicional 9 del tema 1)

**punto inicial:**  $v = 0 \text{ mL}$ ; cianuro  $[L] = 0.02 \text{ M}$   $pL = 1.70$

**punto semiequivalencia:**  $v = 12.5$  mL. Se valora el ligando con el ion metálico por lo que antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es M:

$$C_L = C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} = 0.02 \frac{25}{25 + 12.5} = 0.01333 \text{ M}$$

$$C_M = C_M^o \frac{v}{V_o + v} = 0.01 \frac{12.5}{25 + 12.5} = 0.00333 \text{ M} \quad x = 0.00333 \text{ M}$$

$$[L] = 0.01333 - 2 \times 0.00333 = 0.00667 \text{ M}$$

$$[ML_2] = x = 0.00333 \text{ M}$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \rightarrow [M] = \frac{[ML_2]}{[L]^2 \times \beta_2} = \frac{0.00333}{0.00667^2 \times 10^{21.1}} = 5.95 \times 10^{-20} \text{ M}$$

$$pL = 2.18; \quad pM = 19.23$$

**punto equivalencia:**  $v = 25$  mL. Punto estequiométrico:

$$C_L = C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} = 0.02 \frac{25}{25 + 25} = 0.01 \text{ M}$$

$$C_M = C_M^o \frac{v}{V_o + v} = 0.01 \frac{25}{25 + 25} = 0.005 \text{ M} \quad x = C_M = \frac{C_L}{2} = 0.005 \text{ M}$$

$$[ML_2] = x = 0.005 \text{ M}$$

Como las concentraciones están en proporción estequiométrica se cumple que:

$$[M] = \frac{[L]}{2} \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \rightarrow [L]^3 = \frac{[ML_2]}{\beta_2/2} = \frac{0.005}{\beta_2/2} = 7.94 \times 10^{-24}$$

$$pL = 7.70; \quad pM = 8.00$$

**punto exceso:**  $v = 37.5$  mL; exceso de M, el ligando es el reactivo limitante.

$$C_L = C_L^o \frac{V_o}{V_o + v} = 0.02 \frac{25}{25 + 37.5} = 0.008 \text{ M}$$

$$C_M = C_M^o \frac{v}{V_o + v} = 0.01 \frac{37.5}{25 + 37.5} = 0.006 \text{ M}$$

$$x = \frac{C_L}{2} = 0.004 \text{ M}$$

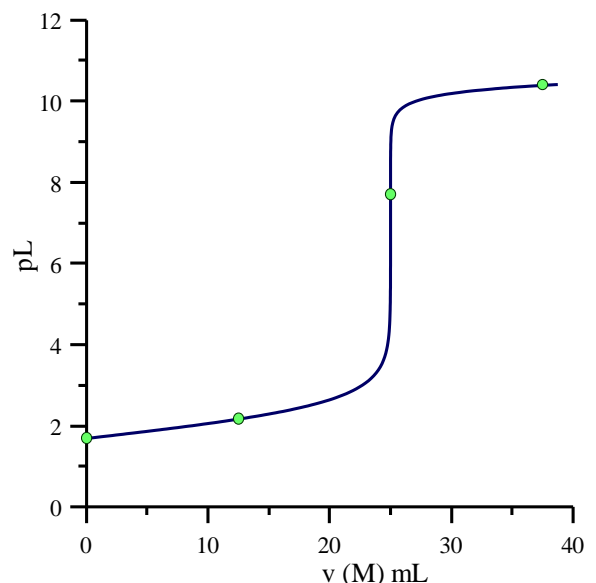
$$[M] = C_M - x = 0.006 - 0.004 = 0.002 \text{ M}$$

$$[ML_2] = x = 0.004 \text{ M}$$

y de la constante:

$$[L]^2 = \frac{[ML_2]}{[M] \times \beta_2} = \frac{0.004}{0.002 \times 10^{21.1}} = 1.59 \times 10^{-21}$$

$$pL = 10.40; \quad pM = 2.70$$



**Ejercicio 2:** Se dispone de 50 mL de una disolución que contiene  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , ambos en concentración 0.02 M, a  $\text{pH}=6$ , además de una concentración de  $\text{F}^-$  0.5 M. Justifica si será posible la valoración con EDTA 0.05 M de:

- ambos metales, simultáneamente
- ambos metales, consecutivamente
- sólo uno de los dos metales (en este caso, justifica cuál de ellos)
- ninguno de los metales

(Datos:  $\log K (\text{Co}^{2+}/\text{Y}^{4-}) = 16.3$ ;  $\log K (\text{CoY}^{2-}/\text{H}^+) = 3.1$ ;  $\log K (\text{Fe}^{3+}/\text{Y}^{4-}) = 25.1$ ;  $\log K (\text{FeY}^-/\text{H}^+) = 1.4$ ; ;  $\log K (\text{FeY}^-/\text{OH}^-) = 6.5$ ;  $\log \beta_{1-3} (\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-) = 1.8, 8.5, 10.3$ ;  $\log \beta_{1-2} (\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^-) = 11.6, 20.9$ ;  $\log \beta_{1-3} (\text{Fe}^{3+}/\text{F}^-) = 5.2, 9.2, 11.9$ ;  $\text{pK}_{\text{a}1-4} (\text{H}_4\text{Y}) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ )

Tenemos las variables fijas:  $\text{pH} = 6$   $\text{pOH} = 8$ , y el fluoruro a  $\text{pH}=6$  está desprotonado ( $\text{pK}_{\text{a}}=3.75$ ) luego:

$$\text{pF} = -\log[\text{F}^-] = -\log(0.5) = 0.30$$

A  $\text{pH}=6$  ningún complejo esta protonado, el hierro tampoco forma el complejo mixto con el hidróxido,  $\text{FeYOH}^{2-}$ , pues  $\text{pOH} > 6.5$ , luego  $\alpha_{\text{CoY}} = 1$  y  $\alpha_{\text{FeY}} = 1$ . El cobalto no forma complejos hidroxilados a  $\text{pH}=8$ , pero el hierro sí, además forma los complejos con el fluoruro:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Fe}} &= 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{F1}}[\text{F}^-] + \beta_{\text{F2}}[\text{F}^-]^2 + \beta_{\text{F3}}[\text{F}^-]^3 = \\ &= 1 + 10^{11.6-8} + 10^{20.9-16} + 10^{5.2-0.3} + 10^{9.2-0.6} + 10^{11.9-0.9} = 10^{11.0} \end{aligned}$$

Para el EDTA, a  $\text{pH}=6$ , predominan las especies con 1 y 2 protones como puede verse en su diagrama de predominio en la página 2:

$$\log \beta_{\text{H1}} = 11$$

$$\log \beta_{\text{H2}} = 11 + 6.3 = 17.3$$

$$\text{luego: } \alpha_{\text{Y}} = \beta_{\text{H1}} h + \beta_{\text{H2}} h^2 = 10^{11-6} + 10^{17.3-12} = 10^{5.5}$$

Las constantes condicionales:

$$\log K'_{\text{CoY}} = 16.3 - 5.5 = 10.8$$

$$\log K'_{\text{FeY}} = 25.1 - 11.0 - 5.5 = 8.6$$

Estos valores nos indican que en estas condiciones se valora primero el cobalto y después el hierro. El primer salto está acotado por los valores:

$$\log K'_{\text{CoY}} - \log K'_{\text{FeY}} = 10.8 - 8.6 = 2.2 < 5$$

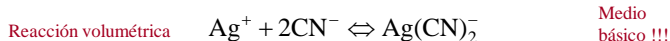
Por lo que no es un salto útil. Sin embargo, como  $\log K'_{\text{FeY}} = 8.6 > 7$ , el segundo salto sí es útil para realizar la valoración simultánea y obtener la concentración total de ambos metales.

**Ejercicio 3:** Explica cómo funcionan los indicadores metalocrómicos y los criterios de selección. Explica cómo puede afectar el pH del medio al viraje. Indica un ejemplo de su utilización.

Ver páginas 15-17. Ejemplo páginas 20-21

**Ejercicio 4.** Indica tres mecanismos para la detección del punto final en las volumetrías de formación de complejos. Pon un ejemplo para cada caso, señalando la reacción principal y la del sistema indicador.

- **Disolución patrón de AgNO<sub>3</sub>:** Determinación de CN<sup>-</sup> :



Ver páginas 15-16.

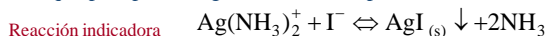
Procedimiento de indicación del punto final

- ☐ Método de Liebig: se valora hasta que en el punto final se produce la precipitación de AgCN y aparece una turbidez blanca permanente:

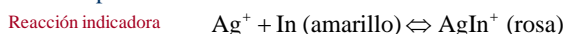
Por ejemplo:



- ☐ Método de Liebig-Denigés: se valora en medio amoniacal (que retrasa la precipitación del AgCN por formación de Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) y se añade yoduro que precipita el AgI amarillo en el punto final:



- ☐ Utilizando p-dimetilaminobenzalrodanina como indicador visual, en el punto final el color vira de amarillo a rosa-salmón:



**Ejercicio 5** Para la valoración de Co<sup>2+</sup> con EDTA utilizando un indicador metalocrómico (H<sub>2</sub>In), calcular el error que se cometería en la valoración de 100 mL de una disolución de Co<sup>2+</sup> 0.010 M con EDTA 0.050 M, a pH = 9.5 y en presencia de un tampón amonio/amoniaco de concentración total 0.5 M. Considerar una relación 1:10 para el indicador en el punto final.

Datos: log K (Co<sup>2+</sup>/Y<sup>4-</sup>) = 16.3; log K (CoY<sup>2-</sup>/H<sup>+</sup>) = 3.1; log K (Co<sup>2+</sup>/In<sup>2-</sup>) = 14.2; log β<sub>1-3</sub> (Co<sup>2+</sup>/OH<sup>-</sup>) = 1.8, 8.5, 10.3; log β<sub>1-5</sub> (Co<sup>2+</sup>/NH<sub>3</sub>) = 2.1, 3.6, 4.6, 5.3, 5.4; pK<sub>a1-4</sub> (H<sub>4</sub>Y) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0; pK<sub>a1-2</sub> (H<sub>2</sub>In) = 8.1, 12.4

Primero se calculan las constantes condicionales:

$$pH = 9.5 \quad pOH = 4.5$$

$$[NH_3] = \frac{0.5}{1 + 10^{9.24-9.5}} = 0.323 \text{ M} \rightarrow pNH_3 = 0.49$$

Para simplificar no consideraremos la dilución del tampón.

A partir de los diagramas de predominio, a pH=9.5 predominan las especies monoprotonadas de los ligandos:

$$\alpha_Y = 1 + \beta_{H1} h = 1 + 10^{11-9.5} = 10^{1.51}$$

$$\alpha_{In} = \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2 = 10^{12.4-9.5} + 10^{20.5-19} = 10^{2.92}$$

También pueden calcularse los coeficientes de reacción lateral considerando todas las especies:

$$\begin{aligned} \alpha_{Co} &= 1 + \beta_{OH1}[OH^-] + \beta_{OH2}[OH^-]^2 + \beta_{OH3}[OH^-]^3 + \beta_{NH3,1}[NH_3] + \beta_{NH3,2}[NH_3]^2 \\ &+ \beta_{NH3,3}[NH_3]^3 + \beta_{NH3,4}[NH_3]^4 + \beta_{NH3,5}[NH_3]^5 = 1 + 10^{1.8-4.5} + 10^{8.5-2 \times 4.5} + 10^{10.3-3 \times 4.5} \\ &+ 10^{2.1-0.49} + 10^{3.6-2 \times 0.49} + 10^{4.6-3 \times 0.49} + 10^{5.3-4 \times 0.49} + 10^{5.4-5 \times 0.49} = 10^{3.69} \\ \alpha_{CoY} &= 1 + K_{CoHY} h = 1 + 10^{3.1-9.5} = 1 \end{aligned}$$

Las constantes condicionales:

$$\log K'_{CoY} = 16.3 - 1.51 - 3.69 = 11.10$$

$$\log K'_{CoIn} = 14.2 - 2.92 - 3.69 = 7.59$$

El punto final se obtiene de la constante  $K'_{\text{CoIn}}$ . Como se valora el metal, inicialmente el color lo impone el complejo CoIn y el punto final lo marcará el color del indicador libre, en este caso cuando la relación sea 1:10, luego:

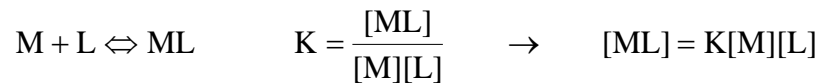
$$\frac{[\text{In}']}{[\text{CoIn}]} = 10 \quad \rightarrow \quad [\text{In}'] = 10 \times [\text{CoIn}]$$

A partir de la constante condicional del complejo con el indicador:

$$K'_{\text{CoIn}} = \frac{[\text{CoIn}]}{[\text{Co}'][\text{In}']} = \frac{[\text{CoIn}]}{[\text{Co}'] \times 10 \times [\text{CoIn}]} = \frac{1}{[\text{Co}'] \times 10} \quad \rightarrow \quad \text{pCo}'_{\text{pf}} = \log K'_{\text{CoIn}} + 1$$

$$\text{luego, } \text{pCo}'_{\text{pf}} = 7.59 + 1 = 8.59$$

El volumen final se calcula a partir de la curva de valoración  $v = f(\text{pM})$  que se obtiene con la constante y los balances de masa (ver páginas 5 y 6):



$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}] = [\text{L}] + K[\text{M}][\text{L}] \quad \rightarrow \quad [\text{L}] = \frac{1}{1 + K[\text{M}]} C_L$$

Sustituyendo en el balance del metal:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] = [\text{M}] + K[\text{M}][\text{L}]$$

$$C_M = [\text{M}] + \frac{K[\text{M}]}{1 + K[\text{M}]} C_L$$

Teniendo en cuenta la dilución:

$$C_M^o \frac{V_o}{V_o + v} = [\text{M}] + \frac{K[\text{M}]}{1 + K[\text{M}]} C_L^o \frac{v}{V_o + v} \quad \rightarrow \quad v = V_o \frac{C_M^o - [\text{M}]}{\frac{K[\text{M}]}{1 + K[\text{M}]} C_L^o + [\text{M}]}$$

Sustituyendo los valores del problema y la concentración en el punto final:

$$v_{\text{pf}} = 100 \frac{0.01 - 10^{-8.59}}{\frac{10^{11.1-8.59}}{1 + 10^{11.1-8.59}} \times 0.05 + 10^{-8.59}} = 20.062 \text{ mL}$$

Y el volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{0.01 \times 100}{0.05} = 20 \text{ mL}$$

Finalmente el error debido al indicador:

$$E_r(\%) = \frac{v_{\text{pf}} - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} \times 100 = \frac{20.062 - 20}{20} \times 100 = 0.31 \%$$



**Ejercicio 6:** (a) Describe brevemente la determinación de la dureza total en aguas, indicando el mecanismo de viraje del indicador.

Ver páginas 19-21

(b) Describe el método de Liebig para la determinación de cianuro (reacción volumétrica, reacción indicadora).

(c) Describe el método de Liebig-Denigés para la determinación de cianuro y compáralo con el de Liebig (reacción volumétrica y reacción indicadora)

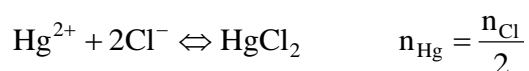
Ver página 15 y ejercicio adicional 4.

**Ejercicio 7:** Para determinar el contenido en diclorobenceno de una muestra orgánica se pesan 1.170 g del producto y se tratan con sodio metálico para convertir cuantitativamente el cloro orgánico en NaCl, el cual se valora con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  0.0884 M, consumiéndose 30.1 mL. Calcula el porcentaje de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  en la muestra. ( $M(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) = 147.0$ )

Todo el cloro del clorobenceno se transforma en cloruro, luego

$$n_{\text{Cl}} = 2n_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}$$

el cloruro se valora con  $\text{Hg}^{2+}$ :



$$n_{\text{Cl}} = 2n_{\text{Hg}} = 2 \times C_{\text{Hg}} \times v_{\text{eq}} = 2 \times 0.0884 \times 30.1 \times 10^{-3} = 5.322 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

como:

$$n_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}}}{2} = \frac{5.322 \times 10^{-3}}{2} = 2.661 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$$

$$g_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2} = 2.661 \times 10^{-3} \times 147.0 = 0.3912 \text{ g}$$

$$\% \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 = \frac{g_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.3912}{1.170} \times 100 = 33.44 \%$$