

Tema 7. Volumetrías de formación de complejos

Grupo B. Curso 2024/25

Contenidos

Introducción

Efecto del medio sobre las curvas de valoración.

Curvas de valoración.

Detección del punto final: indicadores metalocrómicos.

Error de valoración y selección del indicador.

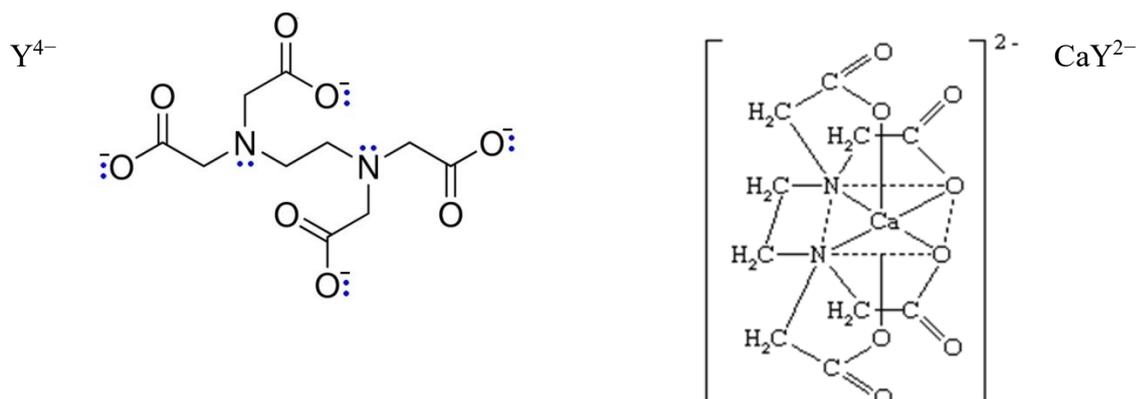
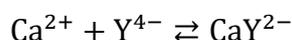
Aplicaciones.

1. Introducción

En las volumetrías de formación de complejos un ion metálico reacciona con un ligando para formar un complejo soluble. El ligando es una molécula o ion con átomos capaces de ceder pares electrónicos solitarios. Los ligandos monodentados como el H_2O , NH_3 , Cl^- , F^- , CN^- , OH^- y SCN^- , entre otros, ceden solo un par de electrones y pueden formar varios complejos con estequiometría variable (FeF^{2+} , FeF_2^+ ,...). En 1850 se describió la primera aplicación volumétrica de las reacciones de formación de complejos, la determinación de cianuro usando Ag^+ como valorante:

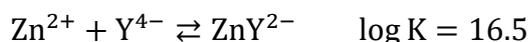


El complejo formado es muy estable y permite obtener un salto nítido en la curva de valoración. Sin embargo, la mayoría de los ligandos monodentados forman complejos sucesivos que dan lugar a saltos mal definidos. En 1945 se desarrollaron los ácidos aminopolicarboxílicos, también llamados complexonas, que son ligandos polidentados, es decir que tienen varias posiciones de coordinación y pueden formar complejos estables con estequiometría 1:1 llamados quelatos. Esto permite su utilización en volumetrías para determinar iones metálicos utilizando indicadores visuales pues dan lugar a un solo salto bien definido. Entre estos ligandos se encuentra el EDTA (ácido etilendiaminetetraacético, H_4Y) cuyo ion es un ligando hexadentado. Por ejemplo, con el Ca^{2+} forma el complejo:



2. Efecto del medio sobre las curvas de valoración

En el Tema 3 se estudió como afectan las reacciones laterales a los equilibrios de formación de complejos y como cuantificar este efecto mediante el cálculo de la constante condicional. Por ejemplo, para la reacción de formación del complejo de Zn^{2+} con Y^{4-} :



Cuando las condiciones son constantes, puede establecerse un equilibrio condicional:



donde α indica el coeficiente de reacción lateral de cada especie que relaciona las concentraciones condicionales con las concentraciones libres en el equilibrio:

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

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

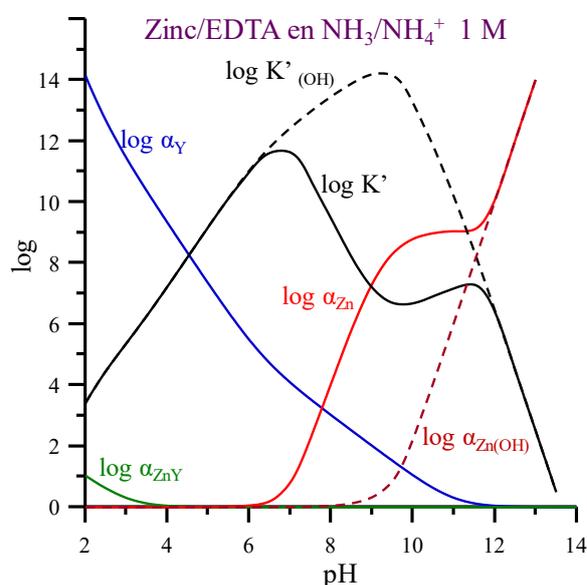
$$[ZnY'] = [ZnY^{2-}] \times \alpha_{ZnY}$$

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 $\alpha_{Y(H)}$ aumenta reduciendo la constante condicional.
- Al aumentar el pH, el coeficiente $\alpha_{M(OH)}$ aumentará debido a la formación de complejos hidroxilados, especialmente importantes para los iones metálicos más ácidos. A valores de pH suficientemente altos precipitarán los hidróxidos metálicos.
- El coeficiente α_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.
- El coeficiente α_{MY} aumenta a pH ácido o a pH básico si el complejo forma las especies MHY o MOHY respectivamente.

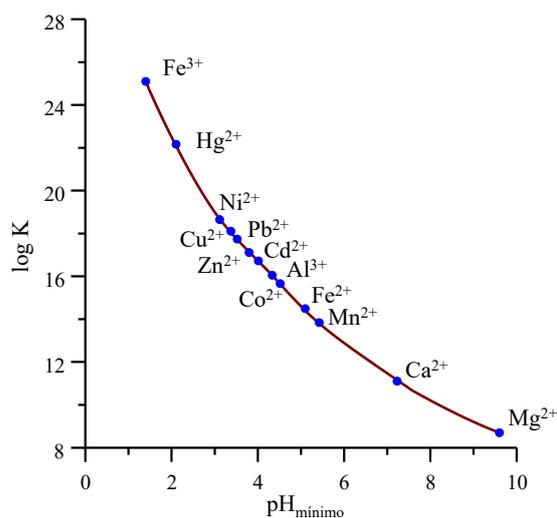
Por lo tanto, la constante condicional aumenta si aumentan los coeficientes de los productos y disminuye si aumentan los coeficientes de los reactivos, que es lo más común en el caso de reacciones de formación de complejos. En la figura puede verse la variación de $\log K'$ con el pH para el complejo ZnY^{2-} , en presencia de un tampón amonio/amoniaco (las líneas discontinuas indican la variación solo con los complejos hidroxilados):

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



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. En medio básico un sistema amortiguador muy utilizado es el $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ que permite amortiguar en el intervalo de pH 8-10 y que además forma complejos amoniacales con metales como Zn^{2+} , Cu^{2+} o Ni^{2+} impidiendo su precipitación como hidróxidos. Sin embargo estos complejos reducen la constante condicional por lo que debe controlarse la concentración de tampón.

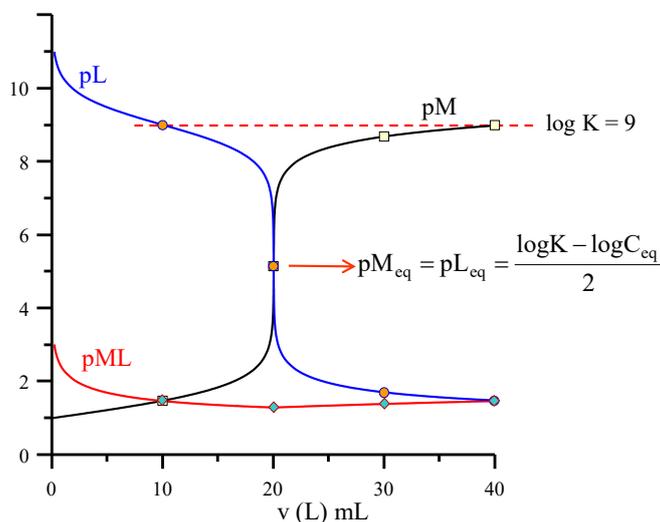
El pH mínimo a que puede valorarse un metal con EDTA depende del valor de la constante de formación del complejo como se muestra en la figura:



Por lo tanto, el pH permite un cierto control de la selectividad pues pueden buscarse condiciones de pH donde unos metales con log K suficientemente alta puedan valorarse en presencia de otros metales con log K menores. Por ejemplo el Fe^{3+} puede valorarse a pH=2 en presencia de Ni^{2+} . La selectividad puede mejorarse utilizando enmascarantes como fluoruro o pirofosfato.

3. Curvas de valoración

Durante una volumetría de formación de complejos la curva de valoración muestra la variación de $\text{pM} = -\log[\text{M}]$ o $\text{pL} = -\log[\text{L}]$ 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 inicial 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 logK. 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 los pocos casos en los que se forma una especie 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. El tratamiento es similar al estudiado en el Tema 3 para obtener las fracciones molares.

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:

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

Si se sustituye en el balance del ligando:

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

Para obtener la ecuación en función de la concentración de metal libre se despeja $[L]$ en el balance del ligando:

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

y se sustituye 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:

$$C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + v} = [M] + \frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^0 \frac{v}{V_0 + v} \rightarrow v = V_0 \frac{C_M^0 - [M]}{\frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^0 + [M]}$$

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

$$C_M^0 \frac{v}{V_0 + v} = [M] + \frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^0 \frac{V_0}{V_0 + v} \rightarrow v = V_0 \frac{\frac{K[M]}{1 + K[M]} C_L^0 + [M]}{C_M^0 - [M]}$$

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:

$$C_L^0 \frac{v}{V_0 + v} = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + v} \rightarrow v = V_0 \frac{\frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^0 + [L]}{C_L^0 - [L]}$$

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

$$C_L^0 \frac{V_0}{V_0 + v} = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^0 \frac{v}{V_0 + v} \rightarrow v = V_0 \frac{C_L^0 - [L]}{\frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M^0 + [L]}$$

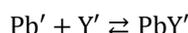
Para construir gráficamente la curva de valoración resolveremos el balance correspondiente que da lugar a una ecuación de segundo grado. Sin embargo, dado que en general las constantes suelen ser muy elevadas, puede recurrirse a la aproximación del **reactivo limitante** como se vio en el problema 3 del Tema 5.

Problema 1: 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: $\log K (PbY^{2-}) = 18.0$; $\log K (PbHY) = 2.8$;

$\log \beta_{1-3} (Pb^{2+}/OH^-) = 6.2, 10.3, 14.0$; $\log K_{1-4} (Y^{4-}) = 11.0, 6.3, 2.5, 1.9$

La reacción volumétrica es:



El volumen de equivalencia será:

$$C_{Pb}^0 \times V_0 = C_Y^0 \times v_{eq} \rightarrow v_{eq} = \frac{C_{Pb}^0 \times V_0}{C_Y^0} = \frac{0.10 \times 20}{0.01} = 20 \text{ mL}$$

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

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

$$\alpha_{Pb} = 1 + 10^{6.2-8} + 10^{10.3-16} + 10^{14-24} = 1.016 \cong 1.00$$

$$\alpha_{PbY} = 1 + 10^{2.8-6} = 1.00$$

$$\log K'_{PbY} = 18.0 - 5.48 = 12.52$$

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' , pero podemos estimar su valor cuando se ha añadido 1 mL. Primero se obtienen las concentraciones diluidas:

$$C_{Pb} = \frac{0.10 \times 20}{20 + 1} = 0.09524 \text{ M} \quad C_Y = \frac{0.10 \times 1}{20 + 1} = 0.00476 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el EDTA y como la reacción es cuantitativa suponemos que reacciona completamente:

$$[Pb'] = 0.09524 - 0.00476 = 0.09048 \text{ M} \\ [PbY'] = 0.00476 \text{ M}$$

de donde:

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

y para obtener Y' utilizamos la constante condicional:

$$K = \frac{[PbY']}{[Pb'][Y']} \rightarrow pY' = \log K' + \log \frac{[Pb']}{[PbY']} = 12.52 + \log \frac{0.09048}{0.00476} = 13.8$$

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.

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

El procedimiento es el mismo que con 1 mL:

$$C_{Pb} = \frac{0.10 \times 20}{20 + 10} = 0.0666 \text{ M} \quad C_Y = \frac{0.10 \times 10}{20 + 10} = 0.0333 \text{ M}$$

y las concentraciones:

$$[Pb'] = 0.0666 - 0.0333 = 0.0333 = \frac{C_{Pb}}{2} \\ [PbY'] = 0.0333 \text{ M}$$

De donde:

$$pPb' = -\log 0.0333 = 1.48$$

En el punto de semiequivalencia siempre ha reaccionado la mitad del valorado y, en las reacciones 1:1, se forma la misma concentración de complejo, por lo tanto:

$$pY' = \log K' = 12.52$$

3) **Punto de equivalencia** (v_{eq}). Punto estequiométrico, no hay exceso de ningún reactivo como se comprueba al obtener las concentraciones .

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

Ambos reactivos se consumen y se forma la misma cantidad de complejo:

$$[PbY'] = 0.05 = C_{Pb}$$

las concentraciones de reactivos están en proporciones estequiométricas:

$$[Pb'] = [Y'] \rightarrow K = \frac{[PbY']}{[Pb'][Y']} \cong \frac{C_{Pb}}{[Y']^2} \rightarrow pY' = pPb' = \frac{\log K' - \log C_M}{2} = \frac{12.52 + 1.30}{2} = 6.91$$

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

Calculamos las concentraciones iniciales:

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

Ahora el reactivo limitante es el metal y las concentraciones:

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

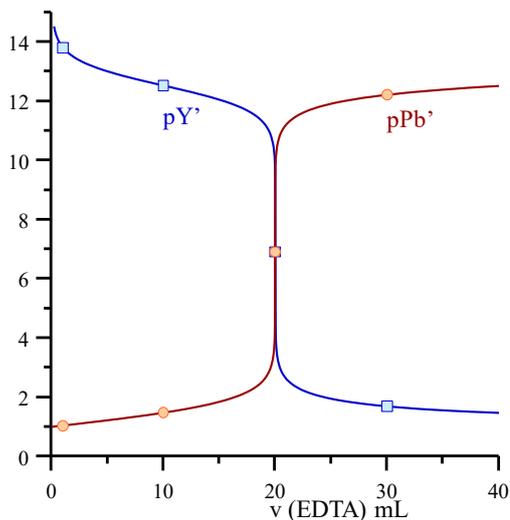
$$[PbY'] = 0.04 \text{ M}$$

De la constante obtenemos el metal libre:

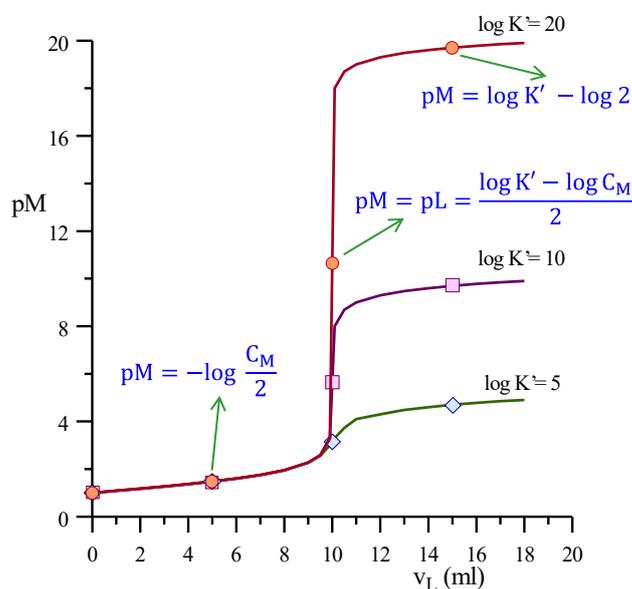
$$pPb' = \log K' + \log \frac{[Pb']}{[PbY']} = 12.22$$

En la figura se muestran las curvas obtenidas.

En ambos casos el salto está definido por $\log K'$.

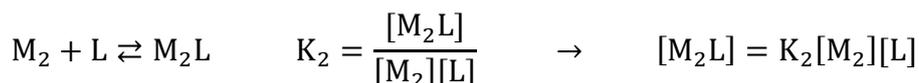
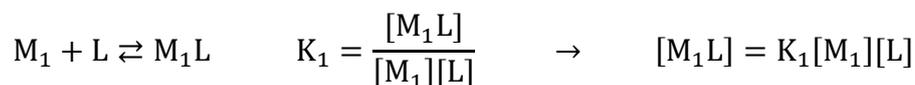


En la figura siguiente se muestra el efecto del valor de $\log K'$ sobre el salto



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:

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

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

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

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

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

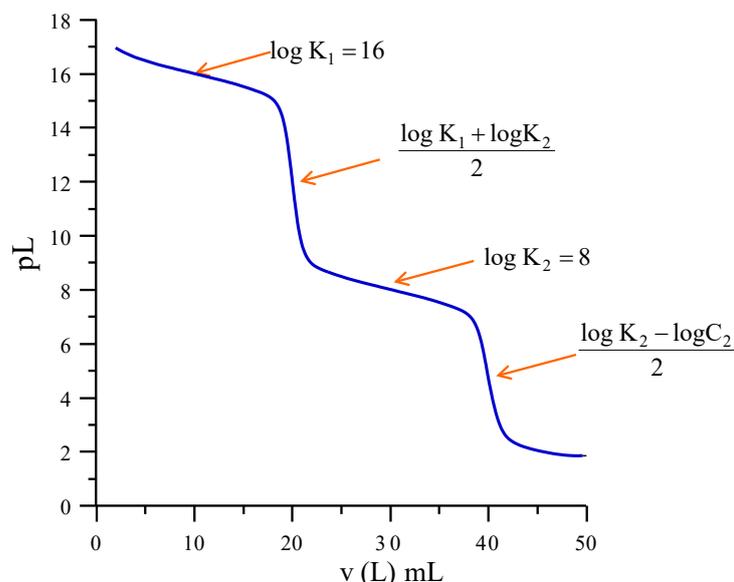
En este caso, se valora una disolución mezcla de dos metales con una disolución de ligando, por lo tanto, considerando la dilución:

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

y despejando:

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

En la figura se muestra la curva de valoración de dos metales en igual concentración con $\log K_1=16$ y $\log K_2=8$



Problema 2: Se quiere estudiar la valoración de 20 mL de una muestra que contiene Ca^{2+} 0.02 M y Mg^{2+} 0.02 M con EDTA 0.08 a $\text{pH} = 10$. Construye la curva de valoración.

Datos: $\log K(\text{CaY}^{2-}) = 10.7$; $\log K(\text{MgY}^{2-}) = 8.7$

$\log \beta_1(\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-) = 1.4$; $\log \beta_1(\text{Mg}^{2+}/\text{OH}^-) = 2.5$;

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

En este caso los coeficientes de reacción lateral:

$$\alpha_Y = 1 + 10^{11-10} + 10^{17.3-20} + \dots = 11.0 = 10^{1.04}$$

$$\alpha_{\text{Ca}} = 1 + 10^{1.4-4} = 1.00 = 10^{0.00}$$

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 10^{2.5-4} = 1.03 \cong 1.00$$

Por lo tanto las constantes condicionales serán:

$$\log K'_{\text{CaY}} = 10.7 - 1.04 = 9.66$$

$$\log K'_{\text{MgY}} = 8.7 - 1.04 = 7.66$$

Los volúmenes de equivalencia de cada metal son:

$$v_{\text{eqCa}} = \frac{0.02 \times 20}{0.02} = 20 \text{ mL} \quad v_{\text{eqCa}} = \frac{0.02 \times 20}{0.02} = 20 \text{ mL}$$

La curva de valoración debe hacerse en pY pues es el reactivo común. Primero se valora el calcio, que tiene la constante condicional más alta, y luego el magnesio.

1) **Punto inicial** ($v = 0$): $[\text{Ca}^{2+}] = 0.02 \text{ M}$. No hay EDTA, pero si se añade un mL:

$$C_{\text{Ca}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 1} = 0.01905 \text{ M} \quad C_{\text{Y}} = \frac{0.02 \times 1}{21} = 0.001 \text{ M}$$

Por lo tanto aplicando el RL:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01905 - 0.001 = 0.01895 \quad [\text{CaY}^{2-}] = 0.001 \text{ M}$$

de la constante:

$$[\text{Y}'] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'_{\text{CaY}}[\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{pY}' = \log K'_{\text{CaY}} + \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]} = 10.94$$

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

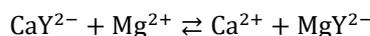
Ha reaccionado la mitad del calcio y ha formado la misma concentración de complejo::

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}] \rightarrow \text{pY}' = \log K'_{\text{CaY}} = 9.66$$

3) **Primer punto de equivalencia** ($v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$). Punto estequiométrico, no hay exceso de ningún reactivo y todo el calcio se ha transformado en el complejo. En la disolución tendremos el complejo CaY^{2-} y Mg^{2+} :

$$C_{\text{CaY}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 20} = 0.01 \text{ M} \quad C_{\text{Mg}} = \frac{0.02 \times 20}{40} = 0.01 \text{ M}$$

Podemos asumir que el equilibrio principal es:



De los balances de grado de avance de esta reacción y de las constantes:

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

Como el grado de avance será pequeño:

$$\frac{C_{\text{CaY}}}{K'_{\text{CaY}}[\text{Y}']} = K'_{\text{CaY}}C_{\text{Mg}}[\text{Y}'] \rightarrow [\text{Y}']^2 = \frac{C_{\text{CaY}}/C_{\text{Mg}}}{K'_{\text{CaY}}K'_{\text{MgY}}}$$

Como las concentraciones son iguales:

$$\text{pY}' = \frac{\log K'_{\text{CaY}} + \log K'_{\text{MgY}}}{2} = \frac{9.66 + 7.66}{2} = 8.66$$

3) **Segundo punto de semiequivalencia** ($v_{\text{eq}} = 30 \text{ mL}$). A partir del primer punto de equivalencia suponemos que se inicia la formación del complejo de magnesio. En este punto la mitad del magnesio habrá reaccionado, por lo tanto:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{MgY}^{2-}] \rightarrow \text{pY}' = \log K'_{\text{MgY}} = 7.66$$

3) **Segundo punto de equivalencia** ($v_{\text{eq}} = 40 \text{ mL}$). Todo el magnesio habrá reaccionado y supondremos que la concentración de Y' libre es la que está en equilibrio con el complejo de magnesio:

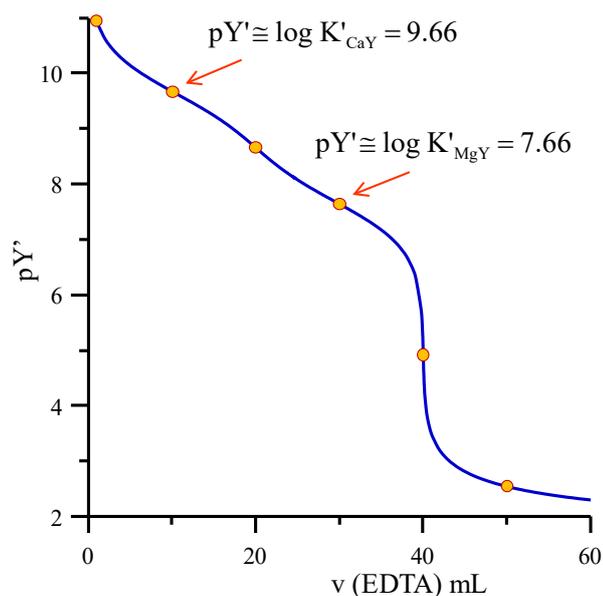
$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Y}'] \rightarrow K'_{\text{MgY}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}']} \cong \frac{C_{\text{Mg}}}{[\text{Y}']^2}$$

Considerando la dilución:

$$C_{\text{Mg}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 40} = 0.0667 \text{ M} \rightarrow \text{pY}' = \frac{\log K'_{\text{MgY}} - \log C_{\text{Mg}}}{2} = \frac{7.66 + 2.22}{2} = 4.94$$

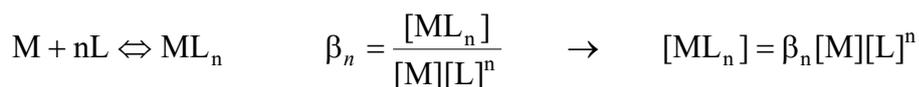
4) **Punto de exceso de valorante** ($v = 40+10=50 \text{ mL}$). Se han añadido 10 mL de exceso de EDTA:

$$[Y'] = \frac{0.02 \times 10}{20 + 50} = 0.00286 \text{ M} \quad pY' = -\log[Y'] = 2.54$$



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:

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

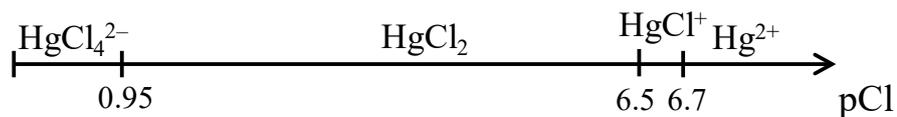
Considerando la dilución obtendremos la curva de valoración. Si valoramos el metal con el ligando:

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

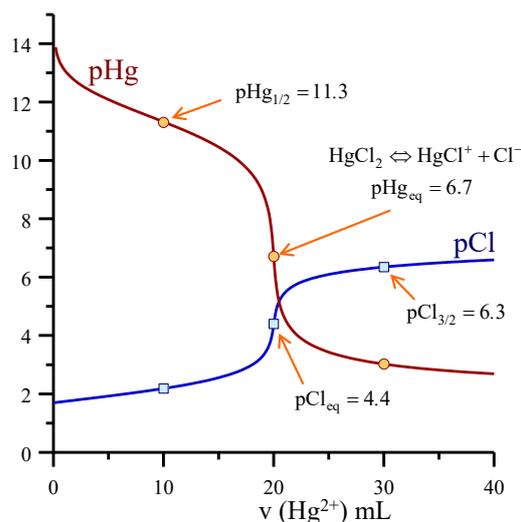
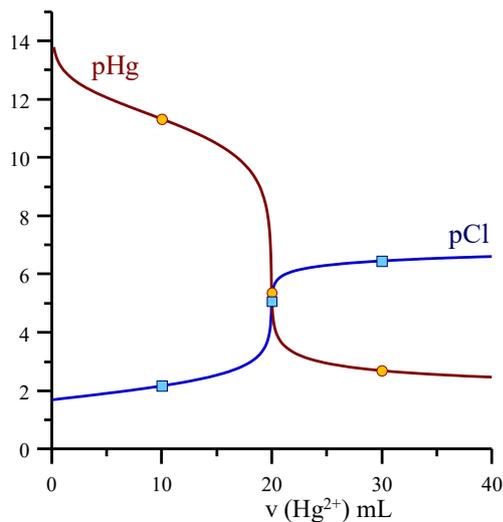
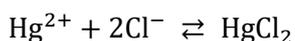
Y si valoramos el ligando con el metal:

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

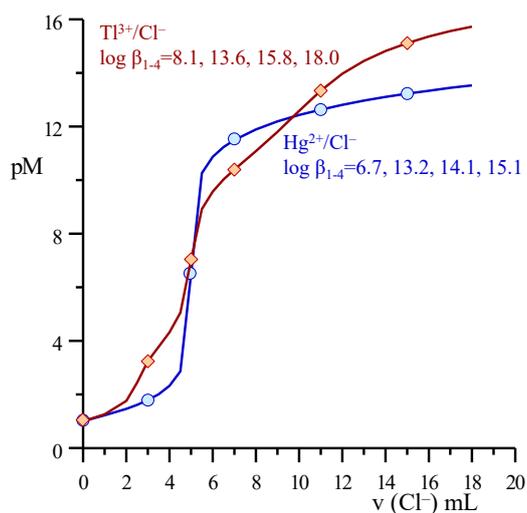
Un ejemplo es la valoración de cloruro con Hg^{2+} . El mercurio forma cuatro complejos, pero el complejo 1:2 es muy estable como se ve en el diagrama de predominio:



En la figura de la izquierda se muestra la curva de valoración de esta valoración de 20 mL de cloruro con $\text{Hg}(\text{II})$, si se considera solo la formación del complejo 1:2 (Ver Apéndice).



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. Cuando las constantes están más cercanas, no es posible obtener un salto útil, como se muestra en la figura siguiente comparando la curva para el Hg^{2+} con el Tl^{3+} valorados con cloruro.



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 y si $C_{eq}=0.1$ M, **logK>7** para un salto con más de dos unidades. 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 complejado 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. Lógicamente, en presencia de reacciones laterales se utilizarán las constantes condicionales.

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.

Problema 3: 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 $[HAc] = 0.02$ y $[Ac^-] = 0.10$ M. ¿Será factible la valoración?

Datos: $\log K (Hg^{2+}/T) = 25.3$; $\log K (Zn^{2+}/T) = 12.1$;

$pK_{a1-4} (T/H^+) = 3.4, 6.8, 9.3, 10.0$; $\log K (Ac^-) = 4.76$

$\log \beta_{OH1-3} (Hg^{2+}/OH^-) = 11.3, 21.9, 21.1$; $\log \beta_2 (Hg^{2+}/Ac^-) = 8.4$

$\log \beta_{OH1-4} (Zn^{2+}/OH^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$; $\log \beta_{Ac1-2} (Zn^{2+}/Ac^-) = 1.3, 2.1$

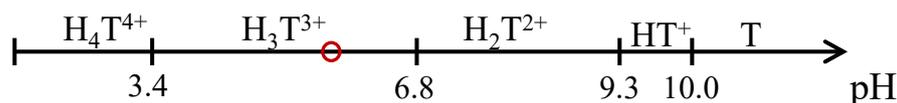
En primer lugar recopilamos los datos iniciales:

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

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

$$pAc = -\log[Ac^-] = -\log 0.1 = 1.0$$

Ahora calcularemos los coeficientes de reacción lateral para cada una de las especies de las reacciones volumétricas. El diagrama de predominio del ligando:



A partir de los pK_{as} calculamos las constantes de formación:

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

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

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

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

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

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

Para el resto de las especies realizaremos el cálculo completo:

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

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

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 (± 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 $\log K'_{\text{HgT}} > 7$ y la diferencia de los logaritmos de las constantes condicionales es mayor de 5. El cinc no puede valorarse pues $\log K'_{\text{ZnT}} < 7$.

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 Ag^+ forma el AgCN insoluble blanco. Esta valoración debe hacerse en medio suficientemente básico (2g/L KOH) pues el cianuro es un veneno mortal cuyo ácido conjugado HCN es volátil ($\text{pK}_a=9.27$).

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 0.3 M), se añade I^- (sobre 0.01 M) que en el punto final precipita el AgI amarillo.

Indicadores visuales coloreados: En las volumetrías de formación de complejos los indicadores más importantes son los **indicadores metalocrómicos** que son especies coloreadas que cambian de color en presencia de un metal al formar un complejo metal-indicador. Por ejemplo el NET (negro de eriocromo T, H_3In), forma quelatos de color rojo con diversos iones metálicos, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} y 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 $\log K'_{\text{MIn}}$.

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

$$K'_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}'][\text{In}']} = \frac{1}{[\text{M}']_{\text{tr}}} \rightarrow \text{pM}'_{\text{tr}} = \log K'_{\text{MIn}}$$

donde $[M']_{tr}$ es la concentración de metal en el punto de transición. Si suponemos que los colores de In' y MIn tienen la misma sensibilidad el intervalo de viraje vendrá definido por:

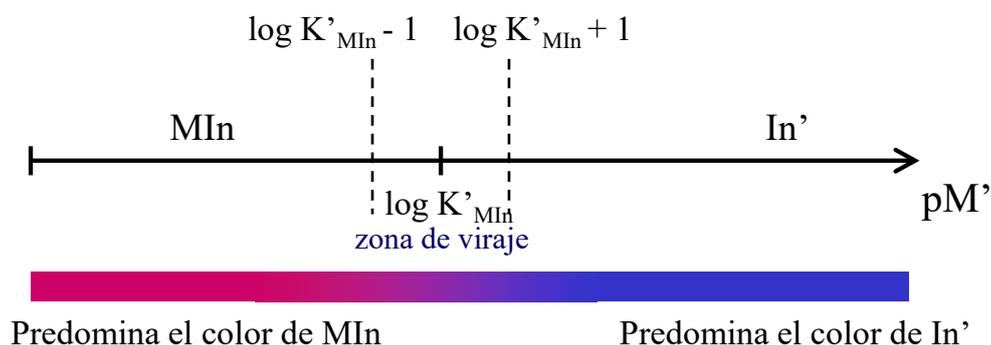
$$\frac{1}{10} \leq \frac{[MIn]}{[In']} \leq 10$$

Sustituyendo de la constante condicional

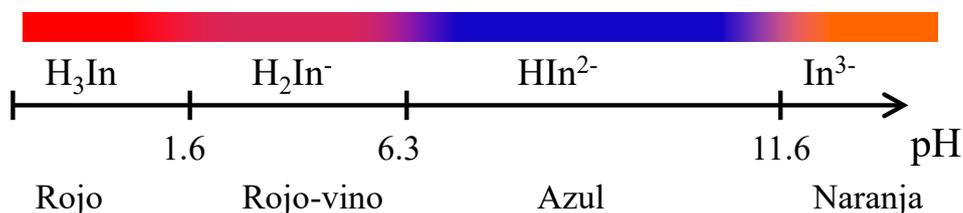
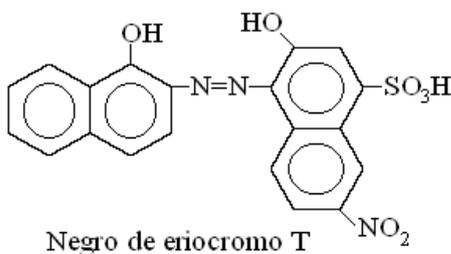
$$\frac{1}{10} \leq K'_{MIn} [M'] \leq 10$$

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:

$$pM'_{tr} = \log K'_{MIn} \pm 1$$



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 puede poseer 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.

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, considerando el valor del cociente entre las concentraciones de In' y MIn' en el punto final:

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M'][In']} = \frac{[MIn]_{pf}}{[M']_{pf}[In']_{pf}} \quad \rightarrow \quad [M']_{pf} = \frac{[MIn]_{pf}}{K'_{MIn}[In']_{pf}}$$

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

En ausencia de información puede utilizarse el criterio general que hemos visto antes ($pM'_{tr} = \log K'_{MIn} \pm 1$). Los indicadores metalocrómicos no tienen un intervalo de viraje fijo como los indicadores ácido base pues el viraje depende del metal y de las condiciones.

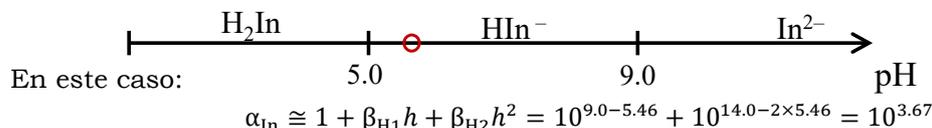
Selección del indicador

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 MIn' y se produzca un punto final bien definido.
- Los colores de MIn' y In' (la forma predominante en las condiciones de la valoración) deben ser apreciablemente diferentes.
- Finalmente, el error producido debe ser $<1\%$.

Problema 4: En la valoración del problema 3 se prueba un indicador que forma un complejo con Hg^{2+} ($\log K = 14.3$) y cuyas constantes de protonación son $\log K_{1-2} = 9.0, 5.0$, ¿se considera 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 HgIn :



Por lo tanto considerando el coeficiente del mercurio calculado en el problema 3:

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

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

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

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

$$v_{\text{pf}} = V_0 \frac{C_{\text{Hg}}^0 - [\text{Hg}']_{\text{pf}}}{\frac{K'_{\text{HgT}}[\text{Hg}']_{\text{pf}}}{1 + K'_{\text{HgT}}[\text{Hg}']_{\text{pf}}} C_{\text{T}}^0 + [\text{Hg}']_{\text{pf}}} = 25 \times \frac{0.01 - 10^{-4.52}}{\frac{10^{9.15-4.52}}{1 + 10^{9.15-4.52}} 0.05 + 10^{-4.52}} = 4.982 \text{ mL}$$

El volumen de equivalencia será:

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

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 8). Para utilizarla se debe calcular la concentración del ligando en el punto final, lo que se hará a partir de la constante:

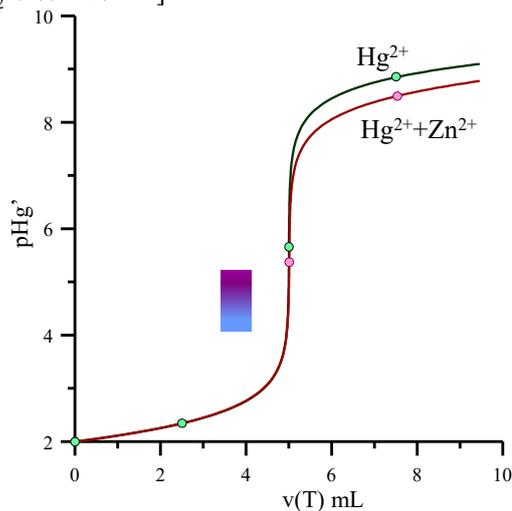
$$K'_{\text{HgT}} = \frac{[\text{HgT}]}{[\text{Hg}'][\text{T}']} \rightarrow [\text{T}']_{\text{pf}} = \frac{0.00833}{10^{-4.52} \times 10^{9.15}} = 10^{-6.71}$$

Donde se ha considerado que la concentración de complejo es igual a la de mercurio total:

$$[\text{HgT}] = C_{\text{Hg}} = \frac{0.01 \times 25}{25 + 5} = 0.00833 \text{ M. Finalmente:}$$

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

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 $\text{pHg}_{\text{pf}} = 7.0$ ($\text{pT}_{\text{pf}} = 4.23$) el volumen final sin considerar el cinc sería $v_{\text{pf}} = 5.035 \text{ mL}$ ($E_r = 0.70 \%$) y el exacto considerando el cinc $v_{\text{pf}} = 5.130 \text{ mL}$ ($E_r = 2.60 \%$).



6. Aplicaciones

Preparación y conservación de disoluciones patrón de EDTA

La especie ácida del EDTA, el ácido etilendiaminotetraacético (H_4Y), 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_2O 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 un patrón primario como Zn metal puro o $CaCO_3$ tipo primario.

El $CaCO_3$ debe disolverse con cuidado en medio ácido, añadiendo unas gotas de HCl:



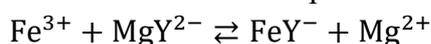
Las disoluciones de EDTA deben conservarse en frascos de polietileno para su almacenamiento. El vidrio contiene, en su estructura, iones metálicos como Ca^{2+} y Al^{3+} , que pueden pasar a la disolución formando complejos con el EDTA, por lo que

- 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.

Procedimientos de valoración

Dependiendo del problema pueden utilizarse varios procedimientos de valoración con EDTA:

- **Valoración directa:** Puede utilizarse metales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} entre otros. Cuando la reacción no tiene un indicador adecuado puede añadirse una sal de un catión auxiliar como (Na_2MgY) . Debe cumplirse $K_{Mauxi} < K_{Manali}$. Un ejemplo es la determinación de la dureza del agua que se explica más adelante.
- **Valoración por retroceso:** Se añade exceso de EDTA patrón y se valora el exceso con una disolución patrón de metal (Zn^{2+} , Mn^{2+} , ...) por retroceso. Debe cumplirse que $K_{Mval} < K_{Manali}$. Se aplica cuando la reacción es **lenta** o si **no hay indicador** adecuado (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , ...). La adición de EDTA previene la precipitación del hidróxido. Un ejemplo es la valoración de Ni^{2+} . para lo cual se trata la disolución ácida de níquel con un exceso conocido de EDTA y se ajusta el pH a 5.5 con acetato. Una vez el Ni^{2+} ha formado el complejo, el exceso de EDTA se valora con una disolución patrón de $ZnSO_4$ usando naranja de xilenol como indicador que virará del amarillo (indicador libre) a rojo (complejo metal indicador).
- **Valoración por desplazamiento:** Se utiliza cuando no hay indicador adecuado para la valoración directa del analito. Se añade exceso conocido de un complejo de EDTA como ZnY^{2-} o MgY^{2-} para que ocurra la reacción de desplazamiento:



El Mg^{2+} desplazado se valora con EDTA. Para que la reacción anterior sea cuantitativa debe cumplirse que $K_{\text{MgY}} \ll K_{\text{FeY}}$.

- **Valoración indirecta:** Permite determinar sustancias que reaccionan con metales, por ejemplo aniones que formen especies insolubles. Se añade un exceso conocido del metal que reaccione con el anión y se valora el exceso con EDTA por retroceso.

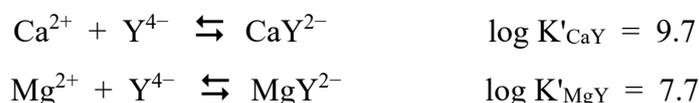
Determinación de la dureza del agua

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^{2+} y Mg^{2+} ; la contribución de otros iones metálicos, como Fe^{3+} , Al^{3+} y Mn^{2+} 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 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ y se suele expresarse como mg/L ($\mu\text{g/mL}$ o ppm) de CaCO_3 . La escala de dureza del agua suele oscilar en el intervalo 17 mg/L (agua muy blanda) a 180 mg/L (agua muy dura).

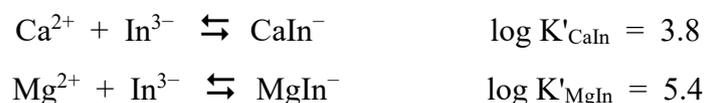
La dureza suele determinarse mediante valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} con EDTA. Para determinar la dureza parcial debida a cada uno de los dos iones, se realizan dos valoraciones. En la primera se determina la dureza total y en la segunda, la dureza parcial debida al Ca^{2+} . La dureza parcial debida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

Primera valoración (dureza total): Se determina la cantidad total de Ca^{2+} y 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:

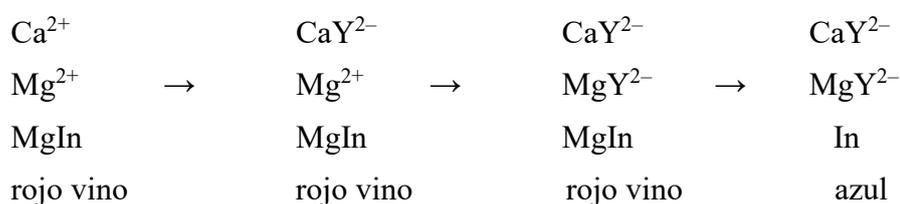


Al ser más fuerte el complejo de Ca^{2+} , se valora en primer lugar. Sin embargo, las constantes están muy próximas y sólo se aprecia un salto. A pesar de que en el agua exista tanto Ca^{2+} como Mg^{2+} , se expresan ambos como mg/L de Ca^{2+} o CaCO_3 .

El punto final se pone de manifiesto con NET

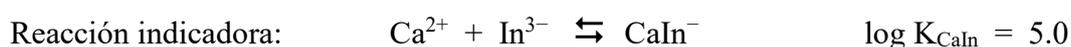
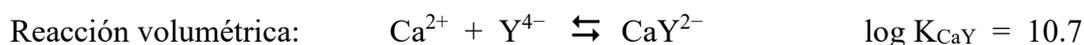


El complejo de Mg^{2+} con NET es más fuerte y como este metal se valora en segundo lugar, el viraje se produce en el segundo punto de equivalencia cuando el indicador pasa de la forma compleja (rojo vino, MgIn^-) a la forma libre (azul, In^{3-}). Un esquema de los cambios que suceden a lo largo de la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

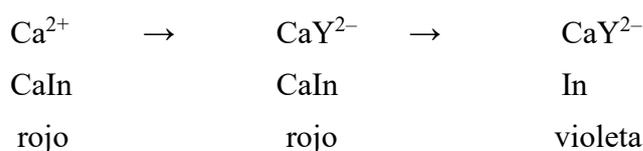


Segunda valoración (dureza parcial): Para determinar la dureza debida exclusivamente al calcio, se añade NaOH hasta $\text{pH} > 12$ para precipitar el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que no reacciona con el EDTA y se valora el Ca^{2+} utilizando murexida o calcón carboxílico como indicador. A $\text{pH} > 12$ 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):

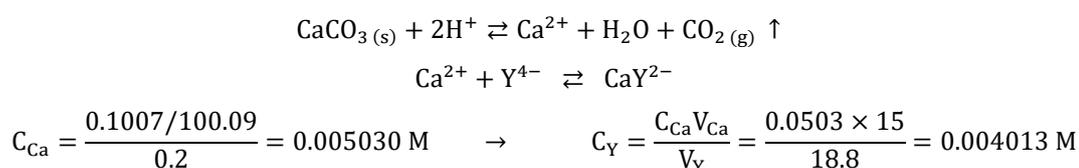


La **dureza parcial debida al Mg^{2+}** viene dada por la diferencia entre la dureza total y la parcial:

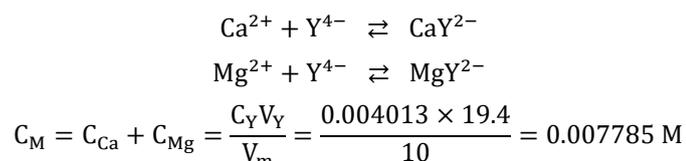
$$\text{moles Mg}^{2+} = \text{moles EDTA (valoración pH=10)} - \text{moles EDTA (valoración pH=12)}$$

Problema 5: Para la determinación de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de orina se realizan los siguientes análisis: (a) La disolución de EDTA se normaliza pesando 0.1007 g de CaCO_3 sptp que, después de un tratamiento adecuado se llevó a un volumen final de 200 mL. Una alícuota de 15 mL de esta disolución consumió 18.8 mL de la disolución de EDTA, utilizando murexida como a indicador. (b) A 10 mL de la muestra de orina se le añade tampón $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH 10 y se valora con la disolución patrón de EDTA requiriendo 19.4 mL utilizando NET como indicador. (c) Otra alícuota de orina de 20 mL se le añade NaOH hasta $\text{pH}=12$ y se valora con la disolución patrón de EDTA utilizando murexida necesitando 23.7 mL para el viraje del indicador. Calcula el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} en la orina en mg/100 mL. Indica si los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites normales (50–400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para el Ca^{2+} y 15–300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para el Mg^{2+} y.

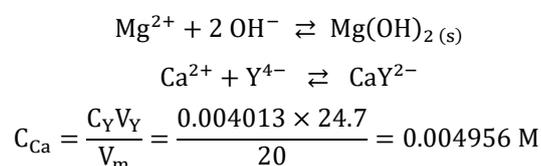
(a) Estandarización del EDTA:



(b) En la valoración a $\text{pH}=10$ con NET se mide tanto calcio como magnesio, por lo tanto:



(c) Después de precipitar el magnesio se valora el calcio sólo:



$$C_{Mg} = C_M - C_{Ca} = 0.007785 - 0.004956 = 0.002829 \text{ M}$$

Para expresarlo en mg/100 mL:

$$\frac{\text{mgCa}}{100 \text{ mL}} = C_{Ca} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times M_{Ca} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \times \frac{\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL}$$

$$\frac{\text{mgCa}}{100 \text{ mL}} = 0.004956 \times 40.08 \times 100 = 19.86 \frac{\text{mg}}{100 \text{ mL}}$$

$$\frac{\text{mgMg}}{100 \text{ mL}} = 0.002829 \times 24.31 \times 100 = 6.88 \frac{\text{mg}}{100 \text{ mL}}$$

En $\mu\text{g/mL}$:

$$\frac{\mu\text{gCa}}{\text{mL}} = 19.86 \frac{\text{mg}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \mu\text{g}}{\text{mg}} = 19.86 \times \frac{1000}{100} \frac{\mu\text{gCa}}{\text{mL}} = 198.6 \frac{\mu\text{gCa}}{\text{mL}}$$

$$\frac{\mu\text{gMg}}{\text{mL}} = 6.88 \times \frac{1000}{100} \frac{\mu\text{gCa}}{\text{mL}} = 68.8 \frac{\mu\text{gCa}}{\text{mL}}$$

Los valores están dentro del intervalo normal.

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.

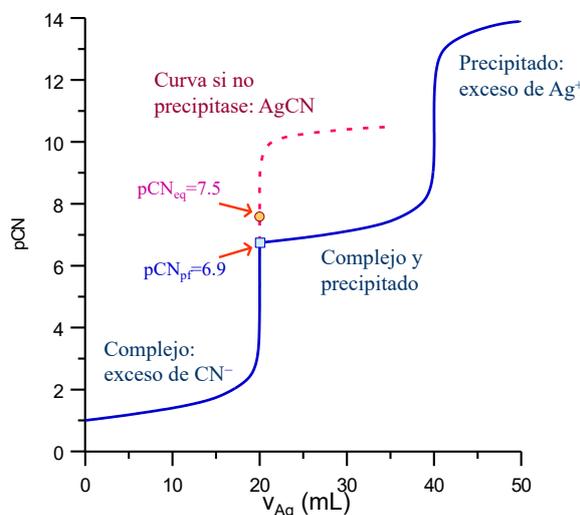
- **Determinación de cianuro con Ag^+ :** La reacción volumétrica es:



Se puede utilizar una disolución patrón de AgNO_3 sptp o estandarizarla con NaCl sptp como veremos en el Tema 8. La valoración debe hacerse en medio suficientemente básico y con las debidas precauciones (vitrina y mascarilla) pues el cianuro forma HCN volátil que es extremadamente tóxico. En el **método de Liebig** el primer exceso de valorante produce una turbidez autoindicadora debido a la formación del precipitado blanco AgCN :

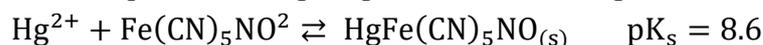


En la figura se muestra la curva de valoración de 20 mL de cianuro 0.1 M con plata 0.05 M. El principal inconveniente es la formación local de $\text{AgCN}_{(s)}$ durante la valoración por lo que el procedimiento debe hacerse lentamente para lograr su redisolución, de lo contrario se daría un error por defecto. Para mejorar el punto final el **método de Liebig-Denigés** añade NH_3 y KI . El amoniaco produce un $\text{pH} > 11$ y forma el complejo 1:2 con la plata evitando la precipitación de $\text{AgCN}_{(s)}$ y el KI sirve como indicador al precipitar $\text{AgI}_{(s)}$ amarillo en el punto final. También puede utilizarse p-



dimetilaminobenzalrodanina como indicador visual, en el punto final el color vira de amarillo a rosa-salmón.

- **Determinación mercurimétrica de haluros y tiocianato:** El cloruro, el bromuro y el tiocianato forman complejos 1:2 estables y solubles con el Hg^{2+} , el HgI_2 no es soluble. La disolución valorante de Hg(II) se estandariza frente a KSCN o NaCl sptp. La valoración se lleva a cabo en ácido nítrico diluido ($\text{pH}=1.5\text{--}2.0$) para evitar la precipitación del hidróxido de mercurio. Para detectar el punto final, se puede añadir nitroprusiato de sodio que forma un precipitado blanco en el punto final:



Otro indicador es la difenilcarbazona que forma un complejo coloreado con el mercurio cambiando el color de azul a violeta.

Problema 6: Una muestra de NaNO_3 contiene NaCl como impureza. Para determinar el NaCl se pesan 1.436 g de muestra y después de disolverla en agua se valora con una disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.0231 M midiéndose 19.7 mL en el punto final. Calcula el porcentaje de NaCl en la muestra. Dades: $M(\text{NaCl}) = 58.45$.

La reacción volumétrica es:

$$\begin{aligned} \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- &\rightleftharpoons \text{HgCl}_2 \\ n_{\text{Hg}} &= \frac{n_{\text{Cl}}}{2} \quad \rightarrow \quad C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}} = \frac{n_{\text{Cl}}}{2} \\ n_{\text{Cl}} &= 2 C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}} = 2 \times 0.0231 \times 19.7 \times 10^{-3} = 9.10 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n_{\text{NaCl}} &= n_{\text{Cl}} = 9.1 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ g_{\text{NaCl}} &= n_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}} = 9.10 \times 10^{-4} \times 58.45 = 0.0532 \text{ g} \\ \%_{\text{NaCl}} &= \frac{g_{\text{NaCl}}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.0532}{1.436} \times 100 = 3.70\% \end{aligned}$$

Referencias

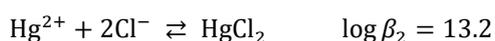
C. Mongay, V. Cerdà. *Introducción a la Química Analítica*. Palma: Universitat de les Illes Balears, 2004.

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

Apéndice: Trazado rápido de la curva de la valoración de cloruro con mercurio

Problema T2d: Se valoran 20 mL de una disolución de cloruro 0.02 M con una disolución de Hg^{2+} 0.01 M en medio nítrico diluido ($\text{pH}=1.5$). Construir la curva de valoración para pHg y para pCl .

La reacción volumétrica es:



El volumen de equivalencia será:

$$C_{\text{Hg}}^0 \times v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Cl}}^0 \times V_0}{2} \quad \rightarrow \quad v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Cl}}^0 \times V_0}{2 C_{\text{Hg}}^0} = \frac{0.02 \times 20}{2 \times 0.01} = 20 \text{ mL}$$

En este caso no hay reacciones laterales pues el cloruro no se protona y el mercurio en medio ácido nítrico no forma complejos hidroxilados.

- 1) **Punto inicial** ($v = 0$): $[\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pCl} = -\log 0.02 = 1.7$, pHg no está definido por lo que realizaremos los cálculos cuando se ha añadido 1 mL de valorante:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{0.010 \times 1}{20 + 1} = 0.00048 \text{ M} \quad C_{\text{Cl}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 1} = 0.01905 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el mercurio puesto que

$$x = x_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}} = 0.00048 < \frac{C_{\text{Cl}}}{2} = 0.00953$$

y como la reacción es cuantitativa:

$$[\text{Cl}^-] = 0.01905 - 2 \times 0.00048 = 0.01809 \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_2] = 0.00048 \text{ M}$$

de donde:

$$\text{pCl} = -\log 0.01809 = 1.74$$

y para obtener el reactivo limitante Hg^{2+} utilizamos la constante:

$$\beta_2 = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} \rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \frac{0.00048}{10^{13.2} \times 0.01809^2} = 9.3 \times 10^{-14} \text{ M} \quad \text{pHg} = 13.03$$

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

El procedimiento es idéntico pero con 10 mL:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{0.010 \times 10}{20 + 10} = 0.00333 \text{ M} \quad C_{\text{Cl}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 10} = 0.01333 \text{ M}$$

El reactivo limitante vuelve a ser el mercurio y $x=0.00333$:

$$[\text{Cl}^-] = 0.01333 - 2 \times 0.00333 = 0.00667 \text{ M} \quad \text{pCl} = -\log 0.00667 = 2.18$$

$$[\text{HgCl}_2] = 0.00333 \text{ M}$$

y de la constante:

$$\beta_2 = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} \rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \frac{0.00333}{10^{13.2} \times 0.00667^2} = 7.7 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \text{pHg} = 11.33$$

- 3) **Punto de equivalencia** (v_{eq}). $v = 20 \text{ mL}$

$$C_{\text{Hg}} = \frac{0.010 \times 20}{20 + 20} = 0.005 \text{ M} \quad C_{\text{Cl}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 40} = 0.010 \text{ M}$$

Ambos son RL pues estamos en el punto estequiométrico:

$$x = x_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}} = 0.005 = \frac{C_{\text{Cl}}}{2} = 0.005$$

Por lo tanto ambos se consumen y se forma:

$$[\text{HgCl}_2] = 0.005 \text{ M}$$

Como las concentraciones de reactivos están en proporciones estequiométricas:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2} \rightarrow \beta_2 = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = \frac{0.005}{4[\text{Hg}^{2+}]^3} \rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \left(\frac{0.005}{4 \times 10^{13.2}} \right)^{\frac{1}{3}} = 4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

y $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Hg}^{2+}] = 8.6 \times 10^{-6} \text{ M}$ por lo tanto $\text{pHg}=5.37$ y $\text{pCl}=5.07$

- 4) **Punto de exceso de valorante** $v = 1.5v_{\text{eq}} = 30 \text{ mL}$

Las concentraciones iniciales serán

$$C_{\text{Hg}} = \frac{0.010 \times 30}{20 + 30} = 0.006 \text{ M} \quad C_{\text{Cl}} = \frac{0.02 \times 20}{20 + 30} = 0.008 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el cloruro pues hemos puesto exceso de mercurio, por lo tanto:

$$x = \frac{C_{\text{Cl}}}{2} = 0.004$$

Y de los balances de reacción:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 0.006 - 0.004 = 0.002 \text{ M} \quad \text{pHg} = -\log 0.002 = 2.70$$

$$[\text{HgCl}_2] = 0.004 \text{ M}$$

y de la constante:

$$\beta_2 = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} \quad \rightarrow \quad [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{0.004}{10^{13.2} \times 0.002}} = 3.6 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pCl} = 6.45$$