

CLASE 2: VALORACIÓN COMPLEJOMÉTRICA BAJO AMORTIGUAMIENTO DE pH

Objetivo: Hacer uso del amortiguamiento en pH para optimizar condiciones de cuantificación en una valoración complejométrica.

1

Los ladrillos de cerámica roja adquieren la resistencia mecánica a través del tratamiento térmico de la arcilla usada en un proceso conocido como sinterización, el cual se produce cuando los puntos de contacto de los granos adyacentes se funden en una fase vítrea y se unen. Este proceso conocido como sinterización vítrea, comienza a los 800°C y continúa hasta temperaturas cercanas a los 1200°C, cuando tiene lugar la fusión y recristalización de los materiales.



2

Las transformaciones mineralógicas mencionadas anteriormente, se producen sólo a altas temperaturas y con grandes consumos de energía, lo que significa el gasto de considerables volúmenes de combustible (fósiles, leña, biomasa, etc.); se impone por tanto lograr la eficiencia energética en la industria de la cerámica en general y en la producción de ladrillos en particular, bien por la vía del incremento de la eficiencia de los hornos, por la utilización de combustibles más económicos, eficientes, renovables, o por cualquier otra disponible.



3

El incremento de la eficiencia energética puede lograrse de manera más económica con el uso de fundentes. Estos son componentes de bajo punto de fusión, que se combinan con los aluminosilicatos presentes en las arcillas y producen cambios en las propiedades mineralógicas de los nuevos productos de reacción, y que colateralmente traen consigo la reducción de la temperatura y el tiempo de cocción, de esta forma contribuyen al ahorro de energía durante la producción. Son conocidas las propiedades fundentes de los **carbonatos de calcio** y magnesio cuando están presentes en las arcillas.



4

Se ha reportado en la literatura el uso del carbonato de calcio como aditivo para disminuir el consumo energético en la producción de ladrillos cocidos, esta adición se hace generalmente en gran cantidad, para temperaturas de quema entre 900-1000°C.

Las dosis de carbonatos de calcio y magnesio más usadas en la práctica según la literatura están siempre en el rango 15%-35% en relación al peso de la arcilla. En todos estos casos para temperaturas de quema entre 900-1000°C



La utilización de Carbonato de calcio como adición permite en general disminuir el consumo energético de la producción de ladrillos entre un 30 y un 50%. Esto representa una significativa contribución a la sostenibilidad económica y ecológica de la producción de ladrillos.

5

Eres el jefe de laboratorio de una fábrica productora de ladrillo rojo. Llegan 10 toneladas de CaCO_3 para ser entregados en tu empresa y requieren de tu firma para poder dejar el material en las bodegas.

| CARBONATO DE CALCIO PRECIPITADO | | CAS - N°: | 471-34-1 |
|--|--------------------|-----------|----------|
| CaCO_3 | | M. W. : | 100,09 |
| 1. Descripción. | | | |
| El Carbonato de Calcio Precipitado es obtenido por la reacción de hidróxido de calcio con ácido carbónico, se presenta como polvo blanco fino micro cristalino. | | | |
| El Carbonato de Calcio Precipitado es estable en aire y es prácticamente insoluble en agua y en alcohol. Este es un producto seguro y está libre de organismos genéticamente modificados, alérgenos y solventes. | | | |
| 2. Usos y Aplicaciones | | | |
| El Carbonato de Calcio Precipitado puede ser usado como fortificante de calcio, aditivo para alimentos, agente control de pH, nutriente, acondicionador de masa, agente reafirmante y en dentífricos, cosméticos, entre otros. | | | |
| 3. Requisitos y Especificaciones | | | |
| Los métodos de análisis se encuentran descritos en la edición vigente de la United States Pharmacopeia USP. | | | |
| 3.1 REQUISITO | ESPECIFICACIÓN | UNIDADES | |
| Aspectencia | Cristales blancos. | - | |
| Pureza | 99 máx. | %m/m | |
| Magnesio y Sales de Alcalinas | 1 máx. | %m/m | |
| Identificación | Pasa Prueba. | - | |
| Pérdida por Secado (200°C - 4h) | 2 máx. | %m/m | |
| Sustancias Insoluble en Acido | 0.2 máx. | %m/m | |
| Fluoruro | 0,055 máx. | %m/m | |
| Artenico | 3 máx. | mg/kg | |
| Piomo | 3 máx. | mg/kg | |
| Metales Pesados | 0,002 máx. | %m/m | |
| Mercurio | 0.5 máx. | mg/kg | |
| Cobre (como Cu) | 100 máx. | mg/kg | |
| Cromo (como Cr) | 100 máx. | mg/kg | |
| Zinc (como Zn) | 100 máx. | mg/kg | |
| Bario (como Ba) | Pasa Prueba. | - | |
| Cadmio | 1 máx. | mg/kg | |
| Hierro (como Fe) | 200 máx. | mg/kg | |
| Sulfatos | 0.25 máx. | %m/m | |

6

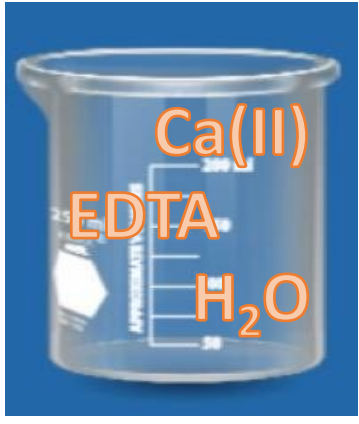
¿Qué tratamiento damos a la muestra?

1.251 g se atacan con HCl, se neutraliza y se afora a 100mL

Una vez preparada la muestra, ¿qué otros reactivos necesitamos?

EDTA Indicador metalocrómico
0.1 M NET

¿Cuáles son todas las especies que tengo en el sistema? sin considerar el buffer



7

Busquemos los datos en la literatura

Constantes de estabilidad de complejos metálicos con iones hidróxido

| Ion metálico | Fuerza iónica | Log β_1 | Log β_2 | Log β_3 | Log β_4 | Log $K_{Mn(OH)_n}^{pOH}$ | Ref. num. |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|-----------|
| Ca^{2+} | 0 | 1,3 | | | | | 6 |

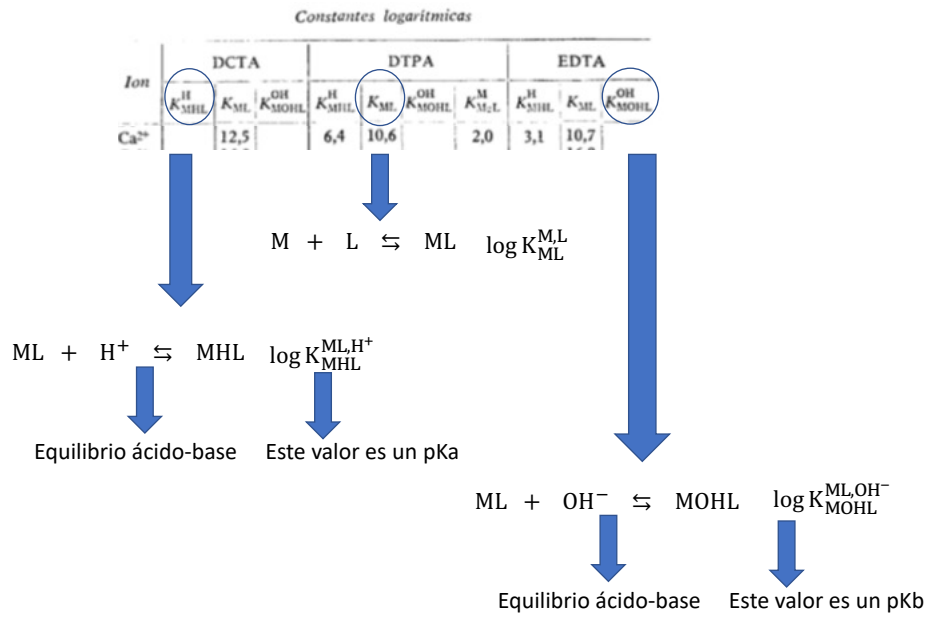
Valores logarítmicos para aniones aminocarboxílicos

| pH | Glicina | Acido iminodi-acético | DCTA | DTPA | EDTA | EGTA | HEDTA | NTA |
|------------------------|---------|-----------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Constantes utilizadas: | | | | | | | | |
| log K_1 | 9,66 | 9,46 | 11,78 | 10,56 | 10,34 | 7,54 | 9,81 | 9,81 |
| log K_2 | 2,47 | 2,73 | 6,20 | 8,69 | 6,24 | 8,93 | 5,41 | 2,57 |
| log K_3 | | | 3,60 | 4,37 | 2,73 | 2,73 | 2,72 | 1,97 |
| log K_4 | | | 2,51 | 2,87 | 2,07 | 2,08 | | |
| log K_5 | | | | 1,94 | | | | |

Constantes logarítmicas

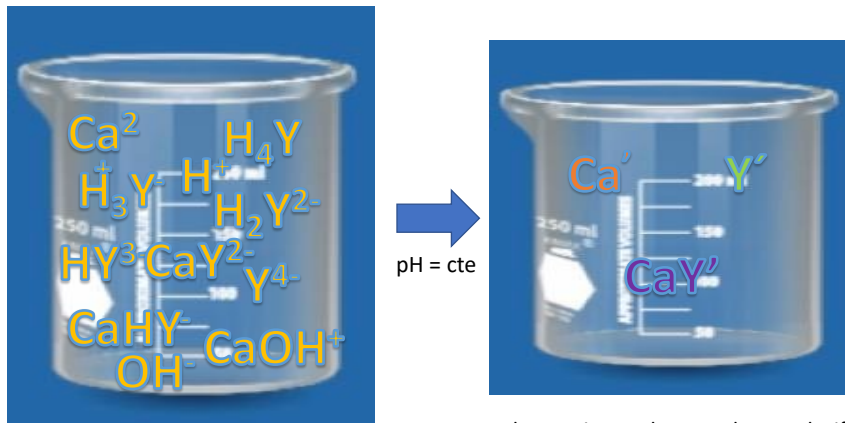
| Ion | DCTA | | | DTPA | | | EDTA | | |
|------------------|-------------|----------|-----------------|-------------|----------|-----------------|-------------|----------|-----------------|
| | K_{MHL}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} | K_{MHL}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} | K_{MHL}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} |
| Ca^{2+} | | 12,5 | | 6,4 | 10,6 | | 2,0 | 3,1 | 10,7 |

8



9

Originalmente teníamos un sistema complejo con varias especies, lo que hacía complicado plantear el equilibrio de valoración.



Al amortiguar el pH, podemos clasificar las especies en conjuntos llamados "especies generalizadas", logrando así simplificar el estudio de la valoración

10

¿Cómo queda expresado el "equilibrio generalizado" de valoración?



Pero no debemos olvidar que el equilibrio de valoración depende del pH, por lo tanto las especies representativas en la reacción de valoración dependerán del pH que se imponga.

Vamos a estudiar cada "especie generalizada" en función del pH

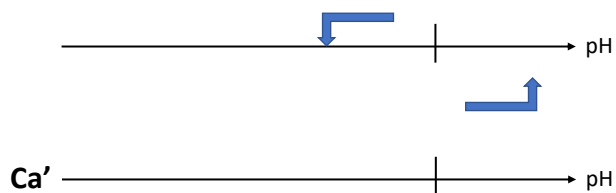
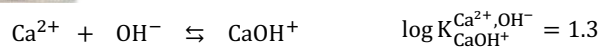
11

Vamos a estudiar cada "especie generalizada" en función del pH



Constantes de estabilidad de complejos metálicos con iones hidróxido

| Ion metálico | Fuerza iónica | Log β_1 | Log β_2 | Log β_3 | Log β_4 | Log $K_{M(OH)_n}^{nOH}$ | Ref. núm. |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|-----------|
| Ca ²⁺ | 0 | 1,3 | | | | | 6 |



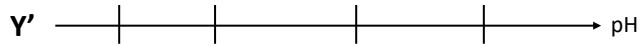
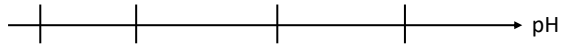
12

Vamos a estudiar cada "especie generalizada" en función del pH



| pH | Glicina | Acido iminodi- acético | DCTA | DTPA | EDTA | EGTA | HEDTA | NTA |
|-------------------------------|---------|------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| <i>Constantes utilizadas:</i> | | | | | | | | |
| log K_1 | 9,66 | 9,46 | 11,78 | 10,56 | 10,34 | 9,54 | 9,81 | 9,81 |
| log K_2 | 2,47 | 2,73 | 6,20 | 8,69 | 6,24 | 8,93 | 5,41 | 2,57 |
| log K_3 | | | 3,60 | 4,37 | 2,75 | 2,73 | 2,72 | 1,97 |
| log K_4 | | | 2,51 | 2,87 | 2,07 | 2,08 | | |
| log K_5 | | | | 1,94 | | | | |

La tabla nos proporciona directamente los valores de pKa, por lo que podemos colocarlos directamente en la escala de pH.



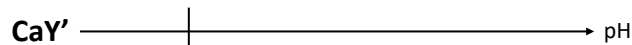
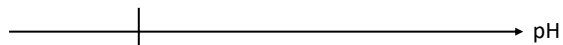
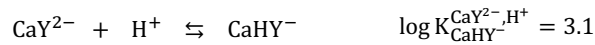
13

Vamos a estudiar cada "especie generalizada" en función del pH



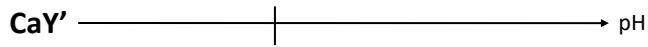
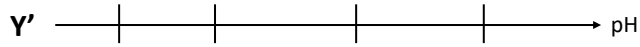
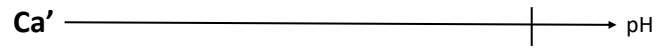
Constantes logarítmicas

| Ion | DCTA | | | DTPA | | | EDTA | | | |
|-----------|------------|----------|-----------------|------------|----------|-----------------|------------|------------|----------|-----------------|
| | K_{MH}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} | K_{MH}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} | K_{ML}^M | K_{MH}^H | K_{ML} | K_{MOHL}^{OH} |
| Ca^{2+} | | 12,5 | | 6,4 | 10,6 | | 2,0 | 3,1 | 10,7 | |

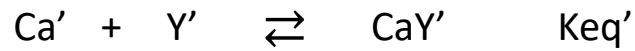


14

Ahora que conocemos el comportamiento de nuestras "especies generalizadas" en función del pH, podemos plantear los equilibrios representativos del "equilibrio generalizado" de valoración, como función del pH.

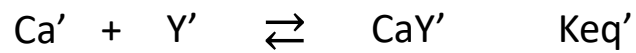


EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



15

EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{CaY}']}{[\text{Ca}'][\text{Y}']}$$

¿Quién es la partícula en este equilibrio?

Despejando [Y'] tenemos:

$$[\text{Y}'] =$$

Sacando $-\log$ de ambos lados de la ecuación:

$$\text{pY}' =$$

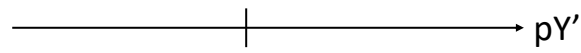
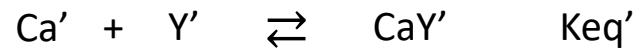
$$\text{pY}' =$$

16

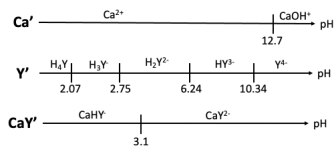
Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

$$pY' = \log K'_{eq} + \log \frac{[Ca']}{[CaY']}$$

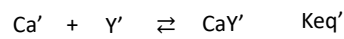
$$pY' =$$



17



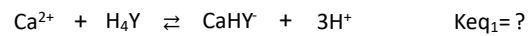
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

Si $pH \leq 2.07$



Ley de Hess

18

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{eq1} = \frac{[CaHY^-][H^+]^3}{[Ca^{2+}][H_4Y]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

$$\underbrace{\frac{K_{eq1}}{[H^+]^3}}_{K'_{eq}} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

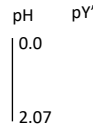
$$K'_{eq} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K'_{eq} =$$

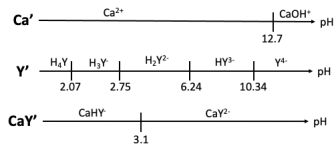
Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

$$\log K'_{eq} =$$

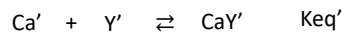
$$pY' = \log K'_{eq} =$$



19



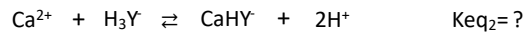
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

$$\text{Si } 2.07 \leq pH \leq 2.75$$



Ley de Hess

20

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{eq2} = \frac{[CaHY^-][H^+]^2}{[Ca^{2+}][H_3Y^-]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

$$\underbrace{\frac{K_{eq2}}{[H^+]^2}}_{K_{eq'}} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

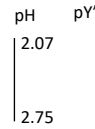
$$K'_{eq} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K'_{eq} =$$

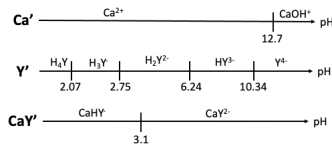
Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

$$\log K'_{eq} =$$

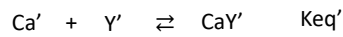
$$pY' = \log K'_{eq} =$$



21



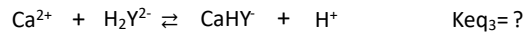
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

$$\text{Si } 2.75 \leq \text{pH} \leq 3.1$$



Ley de Hess

22

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{eq3} = \frac{[CaHY^-][H^+]}{[Ca^{2+}][H_2Y^{2-}]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

$$\underbrace{\frac{K_{eq3}}{[H^+]}}_{K_{eq'}} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

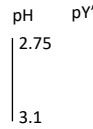
$$K'_{eq} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K'_{eq} =$$

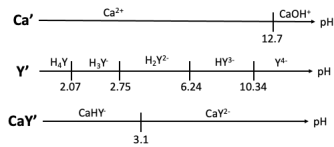
Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

$$\log K'_{eq} =$$

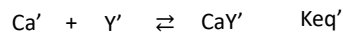
$$pY' = \log K'_{eq} =$$



23



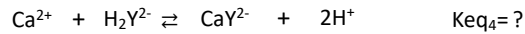
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

Si $3.1 \leq pH \leq 6.24$



Ley de Hess

24

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{eq4} = \frac{[CaY^{2-}][H^+]^2}{[Ca^{2+}][H_2Y^-]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

$$\frac{K_{eq4}}{[H^+]^2} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K_{eq}' =$$

$$K'_{eq} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K'_{eq} =$$

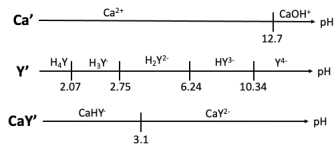
Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

$$\log K'_{eq} =$$

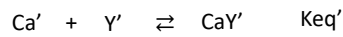
$$pY' = \log K'_{eq} =$$

pH pY'
 | 3.1
 |
 | 6.24

25



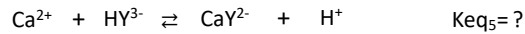
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

$$\text{Si } 6.24 \leq \text{pH} \leq 10.34$$



Ley de Hess

26

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{eq5} = \frac{[CaY^{2-}][H^+]}{[Ca^{2+}][HY^{3-}]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

$$\underbrace{\frac{K_{eq5}}{[H^+]}}_{K'_{eq}} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K'_{eq} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

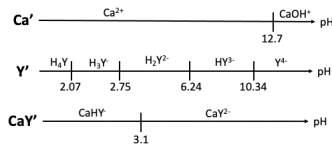
$$K'_{eq} =$$

Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

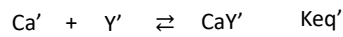
$$\log K'_{eq} =$$

$$pY' = \log K'_{eq} = \begin{array}{l} \text{pH} \quad pY' \\ | \\ 6.24 \\ | \\ 10.34 \end{array}$$

27



EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{eq}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

Si $10.34 \leq \text{pH} \leq 12.7$



$$K_{eq6} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

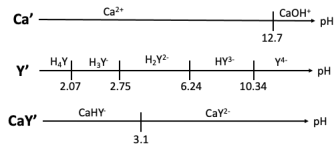
$$K'_{eq} =$$

Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

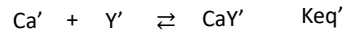
$$\log K'_{eq} =$$

$$pY' = \log K'_{eq} = \begin{array}{l} \text{pH} \quad pY' \\ | \\ 10.34 \\ | \\ 12.7 \end{array}$$

28



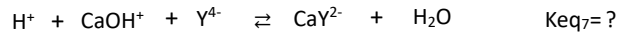
EQUILIBRIO GENERALIZADO DE VALORACIÓN:



$$pY' = \log K'_{\text{eq}}$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

Si $\text{pH} \geq 12.7$



Ley de Hess

29

Planteando la ley de acción de masas:

$$K_{\text{eq}5} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{CaOH}^+][\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]}$$

¿Cuál es la especie amortiguada en el sistema?

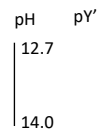
$$\underbrace{[\text{H}^+]K_{\text{eq}7}}_{K_{\text{eq}}'} = \frac{[\text{CaY}']}{[\text{Ca}'][\text{Y}']} \quad K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{CaY}']}{[\text{Ca}'][\text{Y}']}$$

$$K'_{\text{eq}} =$$

Sacando logaritmo de ambos lados de la ecuación:

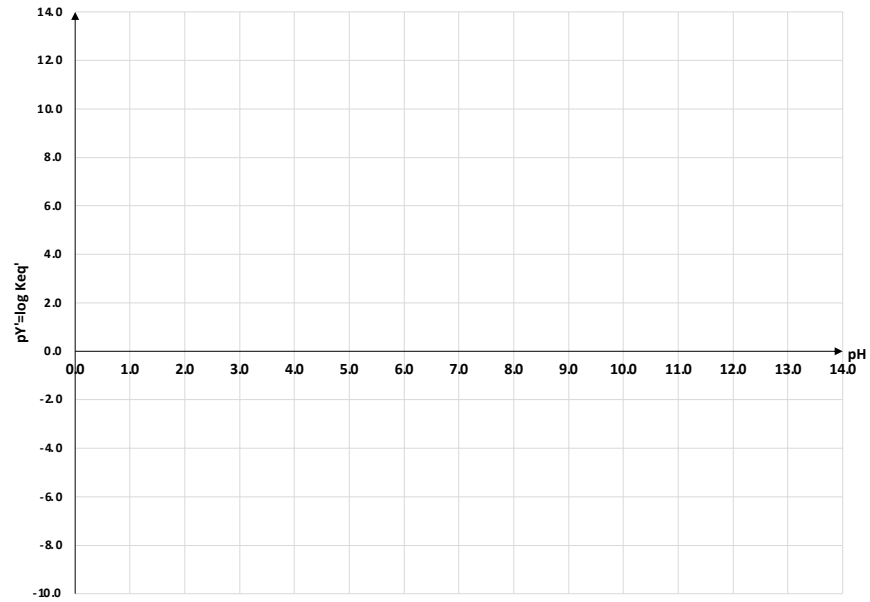
$$\log K'_{\text{eq}} =$$

$$pY' = \log K'_{\text{eq}} =$$



30

Grafiquemos ahora pY' como función del pH



31

Se cuenta con las siguientes soluciones:

- Muestra problema de Ca(II) de concentración aproximada 0.05 M, disuelta en buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 1M, a un $\text{pH} = 9.8$.
- Solución de EDTA estandarizada de concentración 0.0987 M
- NET al 1% (polvo)

Se valoran 10 mL de la muestra problema con EDTA, obteniendo un volumen promedio de punto de equivalencia de 4.76 mL



Estudiar la valoración y construir la curva teórica de valoración, $p\text{Ca(II)} = f(\text{mL de EDTA})$

32

Bajo las condiciones de amortiguamiento, plantear el equilibrio representativo de valoración

Al pH impuesto en el sistema, calcular la K_{eq}'

Establecer el equilibrio generalizado de valoración

33

Establecer la TVCM para la valoración:

| | Ca' | + | Y' | \rightleftharpoons | CaY' |
|--------|-----|---|----|----------------------|------|
| Inicio | | | | | |
| agreg | | | | | |
| APE | | | | | |
| PE | | | | | |
| DPE | | | | | |

Calcular la cantidad de la reacción de valoración, bajo amortiguamiento de Ni^{2+} :

$$\% Q = (1 - \epsilon) * 100$$

$$K_{CaY'}^{Ca',Y'} = \frac{[CaY']}{[Ca'][Y']}$$

$$K_{CaY'}^{Ca',Y'} = \frac{\left[\frac{C_0 V_0}{V_T} \right]}{\left[\frac{\epsilon C_0 V_0}{V_T} \right] \left[\frac{\epsilon C_0 V_0}{V_T} \right]}$$

$\epsilon =$

$\% Q =$

34

Calcular los valores de pCa' a los diferentes volúmenes de EDTA agregados.

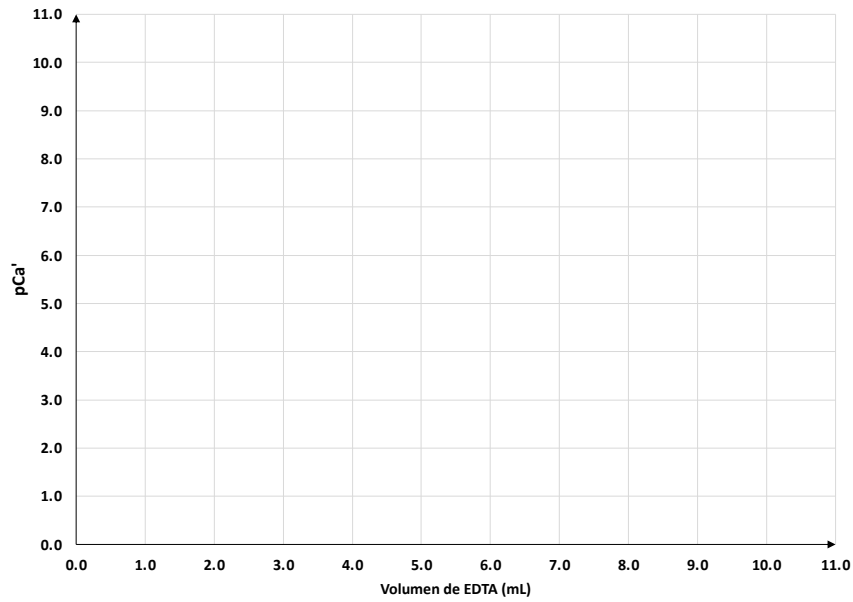
| Zona | Vol EDTA (mL) | pCa' | Fórmula |
|------------|---------------|--------|---------|
| Inicio | 0.0 | | |
| APE | 0.5 | | |
| | 1.0 | | |
| | 1.5 | | |
| | 2.0 | | |
| | 2.5 | | |
| | 3.0 | | |
| | 3.5 | | |
| | 4.0 | | |
| | 4.5 | | |
| PE | 4.76 | | |

35

| Zona | Vol EDTA (mL) | pCa' | Fórmula |
|------------|---------------|--------|---------|
| DPE | 5.0 | | |
| | 5.5 | | |
| | 6.0 | | |
| | 6.5 | | |
| | 7.0 | | |
| | 7.5 | | |
| | 8.0 | | |
| | 8.5 | | |
| | 9.0 | | |
| | 9.5 | | |
| | 10.0 | | |

36

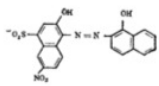
Grafiquemos la curva de valoración.



37

Calcular el error cometido al utilizar NET como indicador de fin de valoración.

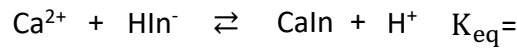
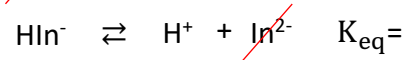
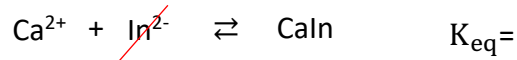
Negro de eriocromo T



| pH_{trans} | Rojo | | Azul | | Naranja | | | |
|----------------------|------|-----|------|------|---------|------|------|------|
| | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0 |
| $\log \alpha_{1(H)}$ | 6,0 | 4,6 | 3,6 | 2,6 | 1,6 | 0,7 | 0,1 | |
| pBa_{trans} a rojo | | | | | 1,4 | 2,3 | 2,9 | 3,0 |
| pCa_{trans} a rojo | | | 1,8 | 2,8 | 3,8 | 4,7 | 5,3 | 5,4 |
| pMg_{trans} a rojo | 1,0 | 2,4 | 3,4 | 4,4 | 5,4 | 6,3 | 6,9 | |
| pMn_{trans} a rojo | 3,6 | 5,0 | 6,2 | 7,8 | 9,7 | 11,5 | | |
| pZn_{trans} a rojo | 6,9 | 8,3 | 9,3 | 10,5 | 12,2 | 13,9 | | |

Constantes logarítmicas: $K_{H1} 11,6$; $K_{H21}^H 6,3$; $K_{Ca1} 5,4$; $K_{Mg1} 7,0$; $K_{Zn1} 12,9$; $K_{Zn12}^H 20,0$ (1) $K_{Ba1} 3,0$ (2).
 $K_{Mn1} 9,6$; $K_{Mn12}^H 17,6$ (3) $C_1 = 10^{-4} M$

38



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CaIn}][\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HIn}^-]} \quad K'_{\text{eq}} = K_{\text{eq}}[\text{H}^+] =$$

$$K'_{\text{eq}} =$$

39

$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{CaIn}']}{[\text{Ca}'][\text{In}']}$$

Despejando $[\text{Ca}']$

$$[\text{Ca}'] =$$

Aplicando $-\log$ en ambos lados de la ecuación:

$$\text{pCa}' =$$

Cuando la concentración de donador y receptor son iguales

$$\text{pCa}' = \quad \text{A un pH}=9.8 \quad \text{pCa}'_{\text{trans}} =$$

40

Error del indicador:

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{V_{PE} - V_{vire}}{V_{PE}} \right) * 100$$

Necesitamos encontrar el V_{vire} , de la curva de valoración, podemos observar que el indicador vira antes del punto de equivalencia, por lo que el error cometido será por deficiencia.

La fórmula para calcular el pCa' antes del punto de equivalencia es:

$$pCa' =$$

De la fórmula anterior, deparamos V_1 , para un pCa' de 3.6 que es el pCa'_{trans} .

$$V_1 =$$

41

Volumen de vire:

$$V_{vire} =$$

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{V_{PE} - V_{vire}}{V_{PE}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Error} =$$

42

Si el laboratorio de control de calidad, acepta una pureza mínima del 95%, ¿Aceptarías el lote?

TAREA: Repetir el ejercicio utilizando como catión Mg(II) y como valorante DTPA.