

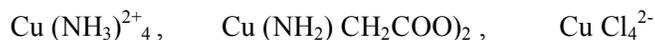
8. Reacciones de formación de complejos

Los reactivos que forman complejos se utilizan ampliamente en la titulación de cationes. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos de donadores de electrones capaces de formar enlaces covalentes coordinados con los iones metálicos.

La mayoría de los iones metálicos reaccionan con donadores de electrones formando compuestos de coordinación o COMPLEJOS. La especie donadora (ligando) debe tener por lo menos un par de electrones no compartidos para formar el enlace. El agua, el amoníaco y los iones halogenuros son ligandos inorgánicos comunes.

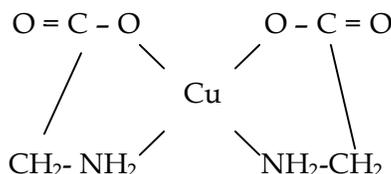
El número de enlaces covalentes coordinados se conoce como número de coordinación. Los más comunes son 2, 4 ó 6. La especie que se forma puede tener carga positiva, negativa o neutra.

Ejemplo:



Los métodos de titulación basados en estas reacciones se llaman métodos complejométricos, los cuales se han estudiado desde hace más de un siglo, pero desde 1940 se ha utilizado sobre todo la complejometría con compuestos llamados quelatos que son complejos cíclicos de un metal y un ligando o quelante.

Ejemplos:



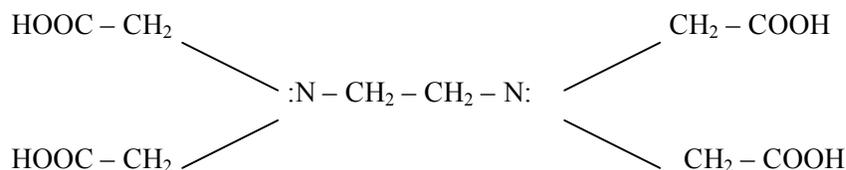
Un ligando que sólo tiene un grupo donador disponible, como el amoníaco, se denomina unidentado. Mientras que los que tienen dos grupos, como la glicina, se llaman bidentados. También existen agentes quelantes: tri, tetra, penta y hexa dentados. Como titulantes los ligandos multidentados (4 ó 6 grupos donadores) tienen la ventaja de que reaccionan mejor con los cationes, dan puntos finales bien definidos y reaccionan en una sola etapa.

EDTA

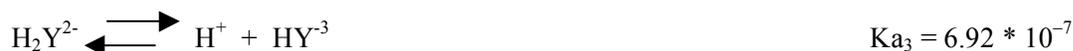
El ácido etilendiaminotetracético (EDTA) es un titulante hexadentado complejométrico muy utilizado.

Peso Molecular del EDTA: 292 g/mol

Fórmula condensada: C₁₀H₁₆O₈N₂



Propiedades ácidas:



El H_4Y y la sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se pueden obtener fácilmente en el comercio. El primero puede servir como patrón primario secándolo tres horas a 140°C y luego se disuelve con sosa para obtener la sal. Las aguas de hidratación de la sal no son problema debido a que el peso con ellas es reproducible.

Ventajas de usar EDTA

1. Reaccionan con los cationes 1:1 independientemente de la carga del metal.
2. Forma quelatos **mu**y estables con la mayoría de los metales.

Titulaciones por formación de complejos

Consisten en graficar pM ($-\log [\text{M}]$) en función del volumen de titulante (EDTA) agregado.

Los valores de pM antes del punto de equivalencia se calculan de:

pM = $-\log [\text{M}]$ pero en el punto de equivalencia y después los cálculos se complican debido a que la concentración de MY y de M no se conocen y además dependen del pH. Es por ello que las titulaciones con EDTA se llevan a cabo a pH controlado para evitar interferencias y para asegurar que el indicador trabaje adecuadamente.

Estos cálculos se facilitan si empleamos una fracción que llamaremos α (alfa).

$$\alpha = \frac{[\text{Y}]}{C_T} = \frac{[\text{Y}]}{[\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{Y}]}$$

Nota.- por simplicidad no ponemos las cargas de los iones.

Equilibrios simultáneos

Las sustancias acuosas que se emplean en el laboratorio contienen con frecuencia varias especies que interactúan entre sí y con el agua de tal manera que producen dos o más sistemas en equilibrio que reaccionan simultáneamente, a este tipo de equilibrios le llamaremos Equilibrios Simultáneos o Equilibrios Múltiples o condicionales, los cuales se manejan mediante lo que se conoce como constantes condicionales que son las constantes que conocemos pero dependientes o condicionados a alguna especie como el H^+ (pH) o algún complejante, precipitante o agente reductor u oxidante. En ocasiones también se maneja el potencial condicional que es aquel que depende de alguna de las especies antes mencionadas.

En el caso de los complejos formados con el EDTA dependen del pH, ya que el EDTA es una sustancia ácida que tiene cuatro iones H^+ , así que se tiene que manejar constantes condicionales para estos equilibrios.

Constantes condicionales o efectivas o formales

Las constantes de formación condicionales o efectivas o formales son constantes de equilibrio dependientes del pH que únicamente se aplican a un solo pH.

Si:



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M] \alpha C_T}$$

Y

$$K'_{MY} = \square K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] C_T}$$

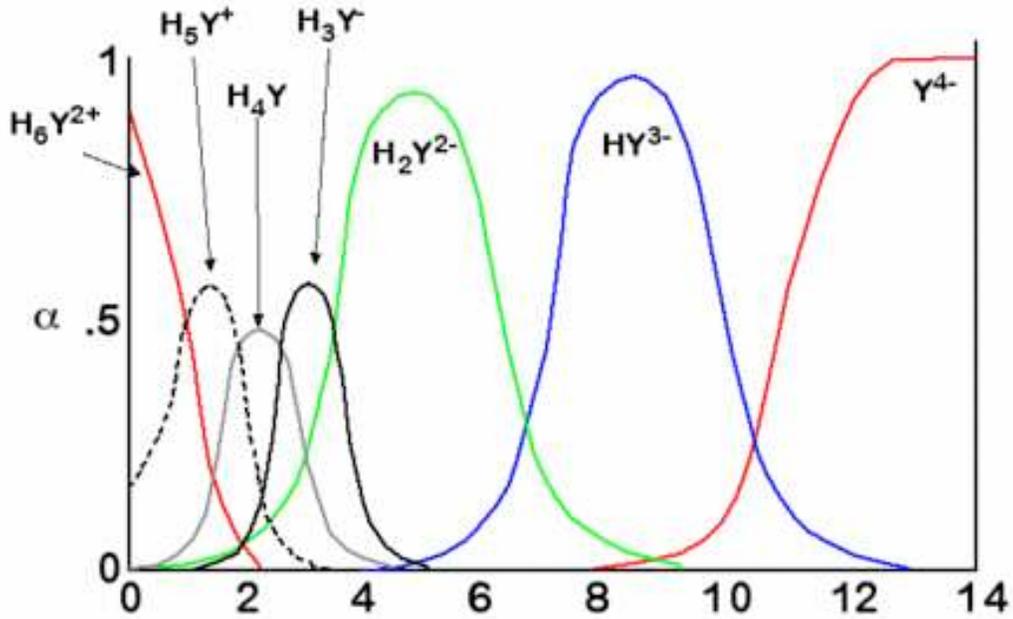
Donde C_T es la concentración total de Y y α es una fracción de Y dependiente del pH (tabla).

α se calcula a distintos pH según:

$$\alpha = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Donde $K_1 K_2 K_3 K_4$ son las constantes de acidez del EDTA.

EDTA



Composición de las soluciones de EDTA en función del pH.

Ejercicios

102. Calcular la concentración de Y^{4-} en una solución 0.02 M de EDTA a $\text{pH} = 10$
 $[Y] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[Y^{4-}] = ?$

$C_T = 0.02 \text{ M}$

$\text{pH} = 10$

$\alpha = 3.5 \times 10^{-1}$ (se busca en las tablas)

$$\alpha = \frac{[Y]_{\text{libre}}}{C_T}$$

$$[Y^{4-}]_{\text{libre}} = (3.5 \times 10^{-1}) (0.02 \text{ M}) = \mathbf{0.007 \text{ M}}$$

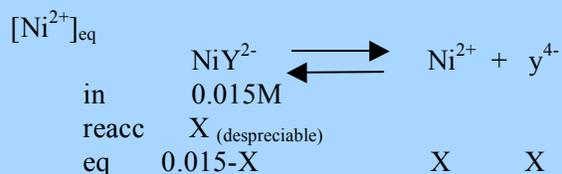
103.-. Calcular la concentración de Ni^{2+} al equilibrio en una solución de NiY^{2-} 0.015 M a un $\text{pH} =$ de a) 3 y de b) 8.

a) $[\text{Ni}^{2+}] = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

b) $[\text{Ni}^{2+}] = 8.1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

Nota: Estas concentraciones tan bajas indican la gran estabilidad de los complejos níquel con EDTA.

a) pH=3



$$K_{\text{NiY}} = 4.2 \times 10^{18} = \frac{[\text{NiY}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2 [\text{y}^{-4}]} = \frac{\text{NiY}^{2-}}{[\text{Ni}^{2+}] \alpha C_T}$$

$$K'_{\text{NiY}} = \alpha K_{\text{NiY}} = (2.15 \times 10^{-11}) (4.2 \times 10^{18}) = \frac{\text{NiY}}{[\text{Ni}]^2}$$

$$K'_{\text{NiY}} = 1.05 \times 10^8 = \frac{0.015 - x}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = [\text{Ni}^{2+}]^2 = \frac{0.015 - x}{1.05 \times 10^8}$$

$$[\text{Ni}] = \sqrt{\frac{0.015 - x}{1.05 \times 10^8}} = 1.19 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b) pH=8

$$[\text{NiY}^{4-}] = 0.015 - [\text{Ni}^{2+}]$$

$$[\text{NiY}^{2-}] = 0.015$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] = C_T$$

$$K'_{\text{MY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] C_T} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{\text{MY}}$$

$$\frac{0.015}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[\text{NiY}^{2+}] = \sqrt{1.43 \times 10^{10}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Obsérvese que, como se puso, $[\text{Ni}^{2+}] \ll 0.0150$.

Ahora, a un pH de 8, la constante condicional es mucho mayor; por lo tanto,

$$K'_{\text{MY}} = (5.4 \times 10^{-3}) (4.2 \times 10^{18}) = 2.27 \times 10^{16}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación para K'_{MY} y reordenando se obtiene,

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{\frac{0.015}{2.27 \times 10^{16}}} = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

104.- Calcula la concentración de níquel en una solución que se preparó mezclando 50 ml de Ni^{2+} 0.03 M con 50 ml de EDTA 0.05 M a pH = 3.

$$[\text{Ni}] = 1.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$C_{\text{NiY}^{2-}} = 50 \times \frac{.03}{100} = 0.015 \text{ M}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{50 \times 0.05 - 50 \times 0.03}{100} = 0.01 \text{ M}$$

Suponiendo que $[Ni^{2+}] \ll [Ni^{2-}]$, entonces:

$$[Ni^{2-}] = 0.015 - [Ni^{2+}] = 0.015$$

Sustituyendo la concentración de EDTA:

$$K'_{MY} = \frac{0.015}{[Ni^{2+}][0.01]} = K_{MY}$$

$$= (2.5 \times 10^{-11})(4.2 \times 10^{18}) = 1.05 \times 10^8$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{0.015}{(0.01)(1.05 \times 10^8)} = 1.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

105.- Calcula el pCa cuando se añadieron 50 ml de Ca 0.005 M a 25 ml de $[Y^{4-}]$ 0.01 M a pH = 10
pCa = 6.36

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50 \times 0.005}{50 + 25} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Ca^{2+}] = C_T$$

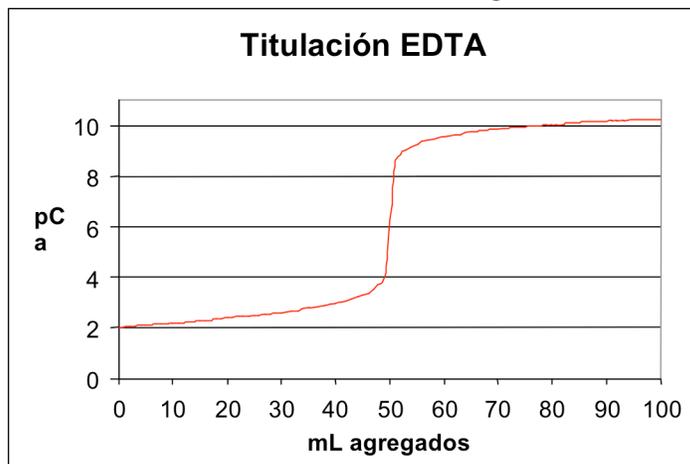
$$[CaY^{2-}] = 0.00333 - [Ca^{2+}] = 0.00333 \text{ M}$$

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]_{ct}} = \frac{0.00333}{[Ca^{2+}]^2} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0.00333}{1.75 \times 10^{10}}} = 4.36 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$pCa = -\log 4.36 \times 10^{-7} = 6.36$$

106.- Trazar la curva de titulación de una solución de 50 mL de Ca 0.01 M con EDTA 0.01 M a pH 10 utilizando como indicador eriocromo negro T.



ml agregados	pCa
0	2
25	2.47
50	6.27
75	9.93

107.-- Calcula la concentración de níquel al equilibrio en una solución que contiene Ni y Y de $1.5 \cdot 10^{-2} M$ a pH 3.

$$[Ni] = 1.19 \cdot 10^{-5} M$$

108.- Se preparó una solución de EDTA disolviendo 3.853 g en su forma de sal disódica ($Na_2H_2Y \cdot 2 H_2O$), la cual está pura y seca en suficiente agua para dar un litro. Calcula la concentración molar dado que el soluto contiene 0.3% de humedad.

$$M = 0.010216 M$$

Ejemplos de otro tipo de Equilibrios Condicionales:

109.- Calcúlese la solubilidad molar de oxalato de calcio en una solución amortiguadora para mantener el pH constante e igual a 4.00.

$$7.0 \cdot 10^{-5} mol/L$$

1) Equilibrios involucrados



Los iones oxalato reaccionan con agua formando $HC_2O_4^-$ y $H_2C_2O_4$. Por esta razón en la solución se encuentran los siguientes sistemas en equilibrio:



2) Definición de incógnitas

El oxalato de calcio es un electrolito fuerte, por lo que su concentración formal será igual a la concentración molar del ion calcio, es decir

$$\text{solubilidad} = [Ca^{2+}]$$

3) Expresiones de las constantes de equilibrio

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 1.7 \cdot 10^{-9}$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.60 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.42 \cdot 10^{-5}$$

4) Ecuaciones de balance de masa

El CaC_2O_4 es la única fuente de Ca^{2+} y de las tres especies de oxalato. Así

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Además, el problema estipula que el pH es 4.00, por lo tanto

$$[H_3O^+] = 1.00 \cdot 10^{-4}$$

5) Ecuación de balance de carga

Para mantener el pH al valor de 4.00 se necesita un amortiguador. Por lo general, éste consiste en un ácido débil HA y a su base conjugada A⁻. Sin embargo, no se han especificado la naturaleza y concentración de las tres especies, de tal forma que no se cuenta con suficiente información para plantear la ecuación de balance de carga.

6) Comparación de incógnitas y de ecuaciones independientes

Se tienen cuatro incógnitas ([Ca²⁺], [C₂O₄²⁻], [H₂C₂O₄]) y, así como cuatro reacciones algebraicas independientes, por lo tanto, se puede obtener una solución exacta al problema, el cual se reduce a uno puramente algebraico.

7) Aproximaciones

En este caso no son necesarias, ya que se obtiene fácilmente una solución exacta.

8) Resolución de las ecuaciones

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2}$$

Sustituyendo los valores de [H₃O⁺] y K₂ se obtiene

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{1.00 * 10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.42 * 10^{-5}} = 1.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] * 1.85}{K_1}$$

Sustituyendo los valores de [H₃O⁺] y K₁ se obtiene

$$[\text{HC}_2\text{O}_4] = \frac{1.85 * 10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.60 * 10^{-2}} = 3.30 * 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 3.30 * 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ &= 2.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned}$$

ó

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]/2.85$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{Ca}^{2+}] = 1.7 * 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{solubilidad} = \sqrt{2.85 * (1.7 * 10^{-9})} = 7.0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$$

110.- Calcular el potencial de una disolución 0.001 M en Co(II) y en Co(III) en presencia de EDTA 0.5 M a pH = 10.

$$E = 0.678 \text{ V}$$

La ecuación del potencial del sistema Co³⁺ / Co²⁺ es:

$$(8) \quad E = E^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = E^{\circ'} + 0.059 \log \frac{[\text{Co(III)}']}{[\text{Co(II)}']}$$

Donde E^o_{Co³⁺/Co²⁺} = 1.84 V. En ausencia de reacciones laterales, el potencial de una disolución de Co³⁺ y Co²⁺ en concentraciones iguales, sería E = 1.84 V. Sin embargo las reacciones laterales hacen que las concentraciones de Co³⁺ y Co²⁺ libres varíen y por lo tanto modifican el potencial de la disolución.

Para obtener el potencial de la disolución en presencia de reacciones laterales, deben evaluarse las concentraciones de Co^{3+} y Co^{2+} libres y aplicar la ecuación de Nerst. Alternativamente, si los compuestos que producen las reacciones laterales están en concentraciones suficientemente alta, para considerarlas constantes, puede hacerse uso de potenciales condicionales.

En primer lugar obtendremos los coeficientes de reacción lateral:

$$(9) \quad \alpha_{\text{Co(III)}} = 1 + K_{\text{Co(III)Y}}[\text{Y}^{4-}] + \beta_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$$

$$(10) \quad \alpha_{\text{Co(II)}} = 1 + K_{\text{Co(II)Y}}[\text{Y}^{4-}] + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH3}}[\text{OH}^-]^3$$

La concentración libre de EDTA, vendrá dada por la expresión:

$$(11) \quad [\text{Y}^{4-}] = C_Y / (\beta_{\text{H1}}[\text{H}^+] + \beta_{\text{H2}}[\text{H}^+]^2 + \dots)$$

si consideramos que la concentración de los complejos con Co^{3+} y Co^{2+} es pequeña, tendremos que a $\text{pH}=10$ y con $C_Y = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Y}^{4-}] = 0.0454 \text{ M}$. Por lo tanto los coeficientes de reacción lateral del Co(III) y del Co(II) valdrán:

$$(12) \quad \alpha_{\text{Co(III)}} = 10^{34.66}$$

$$(13) \quad \alpha_{\text{Co(II)}} = 10^{14.96}$$

De donde:

$$(14) \quad E^{\circ'} = E^{\circ} + 0.059 \log \alpha_{\text{Co(II)}} / \alpha_{\text{Co(III)}} = 0.678 \text{ V}$$

Por lo tanto como $[\text{Co(III)}'] = [\text{Co(II)}']$, el potencial de la disolución será

$$E = 0.678 \text{ V}$$

111.- Si se suspenden 0.001 moles de AgIO_3 en un litro de disolución de yoduro 0.3 M a $\text{pH} 2$, "Se disolverá el precipitado? "Cuál será la concentración de yodo y de plata libre en el equilibrio?
-0.119 V

En este problema hemos de considerar:

- La formación del precipitado AgIO_3
- La formación del precipitado AgI
- Los complejos Ag^+ / I^-
- Los pares redox $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$; I_2 / I^- y $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$.

Consideraremos que la concentración de I^- permanece constante pues es 3000 veces superior a la de plata y IO_3^- . Considerando que $[\text{I}^-] = 0.3 \text{ M}$, el coeficiente de reacción lateral de la plata con el yoduro será:

$$(15) \quad \alpha_{\text{Ag}} = 1 + \beta_{11}[\text{I}^-] + \beta_{12}[\text{I}^-]^2 + \beta_{13}[\text{I}^-]^3 + \beta_{14}[\text{I}^-]^4 = 10^{12.22}$$

y los productos condicionales de solubilidad:

$$(16) \quad K'_{s\text{AgIO}_3} = K_{s\text{AgIO}_3} \alpha_{\text{Ag}} = 10^{4.7}$$

$$(17) \quad K'_{s\text{AgI}} = K_{s\text{AgI}} \alpha_{\text{Ag}} = 10^{-3.86}$$

Y los productos iónicos de los precipitados:

$$(18) \quad [\text{Ag}'] [\text{IO}_3^-] = 0.001 * 0.001 = 10^{-6} < 10^{4.7}$$

$$(19) \quad [\text{Ag}'] [\text{I}^-] = 0.001 * 0.3 = 10^{-3.52} > 10^{-3.86}$$

luego el precipitado de AgIO_3 se disuelve por acción de los complejos de plata con yoduro.

Además, el AgI permanece precipitado, por lo que la concentración de plata libre que estará en equilibrio con el precipitado será:

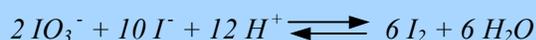
$$(20) \quad [Ag^+] = K_{s,AgI} / [I^-] = 10^{-15.56}$$

De donde $[Ag^+] = 10^{-15.56} * 10^{12.22} = 4.57 * 10^{-4} M$, por lo tanto habrán precipitado $5.43 * 10^{-4}$ moles de plata.

Veamos las reacciones redox que pueden tener lugar. Los pares redox que pueden intervenir son:



Según los potenciales estándar el yodato oxidará al yoduro:



la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$(21) \quad \log K = 10 (1.19 - 0.536) / 0.059 = 110,8$$

Por lo tanto la reacción será cuantitativa y en el equilibrio:

$$(22) \quad [I^-] = 6/2 [IO_3^-]^0 = 0.003 M$$

El potencial de la disolución podrá calcularse con la ecuación del potencial del sistema I_2 / I^- que es el reactivo que queda en exceso:

$$(23) \quad E = 0.536 + 0.059/2 \log (0.003/0.3^2) = 0.492 V$$

Para conocer en realidad el yoduro que quedaría en disolución, deberíamos restar el que se ha oxidado, el que ha precipitado y el que está formando complejos con plata. El complejo que predomina es el 1:4, por ello:

$$(24) \quad [I^-] = 0.3 - 0.005 - 5.43 * 10^{-4} - 4 * 4.57 * 10^{-4} = 0.2926 M$$

Vemos que la concentración se mantiene prácticamente constante.

Para finalizar queda ver si el I^- sería capaz de reducir al catión Ag^+ . El potencial del par Ag^+ / Ag^0 será:

$$(25) \quad E_{Ag^+/Ag^0} = 0.799 + 0.059 \log 10^{-15.56} = -0.119 V$$

Como el potencial es inferior al del sistema I_2 / I^- , no se producirá reacción, la reacción que tendría lugar es la oxidación de la plata metálica por el I_2 . Por ello, al no haber Ag^0 en la disolución el sistema Ag^+ / Ag^0 no existe como tal y el potencial de este par redox no tiene por que coincidir con el de la disolución.