

## FUNDAMENTOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL-TUTORIA MÉTODOS ÓPTICOS

1.- Para determinar la concentración de dos bases, AOH y BOH, un alumno de químicas propone varias experiencias, teniendo en cuenta que únicamente dispone de una disolución patrón de la base AOH y desconoce cual es la base BOH.

I.- Registra el espectro de absorbancia de la mezcla y observa dos bandas completamente separadas a 200 y 350 nm, de absorbancia 0.9 y 0.68, respectivamente.

II.- Inyecta una porción de la mezcla de AOH y BOH en un cromatógrafo de líquidos utilizando un método con detección fotométrica con el que conoce que ambas bases se separan por completo. En el cromatograma resultante a 350 nm se observa un solo pico, con un tiempo de retención de 12 minutos, tiempo muerto de 2 minutos y anchura de 1 minuto. Paralelamente, inyecta el patrón AOH y observa un cromatograma con un pico que tiene un tiempo de retención de 13 minutos, tiempo muerto de 3 minutos y la misma anchura de pico.

III.- Con los resultados obtenidos en las experiencias anteriores decide realizar una valoración fotométrica de 100 mL de la mezcla a 350 nm con HCl  $10^{-2}$  N. Una vez corregidos los datos debido a la dilución, obtuvo los valores de absorbancia frente al volumen de ácido añadido que se recogen en la siguiente tabla.

V(mL)	0	2	4	5	6	7	8	8.25	8.5	8.75	9	9.25	9.5	10.5	12
$A_{\lambda=350\text{ nm}}$	0.68	0.68	0.67	0.66	0.63	0.56	0.42	0.37	0.32	0.26	0.2	0.14	0.09	0.02	0.02

El profesor le pidió que respondiese a las siguientes preguntas:

(1 punto) Calcular el tiempo de retención ajustado de A en la columna.

(4 puntos) Cuál de las dos bases se valora primero? Justifíquese la respuesta en base a las experiencias realizadas.

(2.5 puntos) Calcular la normalidad de las bases en la mezcla problema.

El alumno decide realizar una experiencia adicional para tener mayor seguridad en sus respuestas.

IV.- A la mezcla, añadió una cantidad del patrón que, despreciando la dilución, aumento la concentración de AOH en  $2.5 \times 10^{-4}$  N. La absorbancia de esta disolución fue 1.27.

(2 puntos) Según esta experiencia, Cuál es la concentración de AOH en la mezcla original?

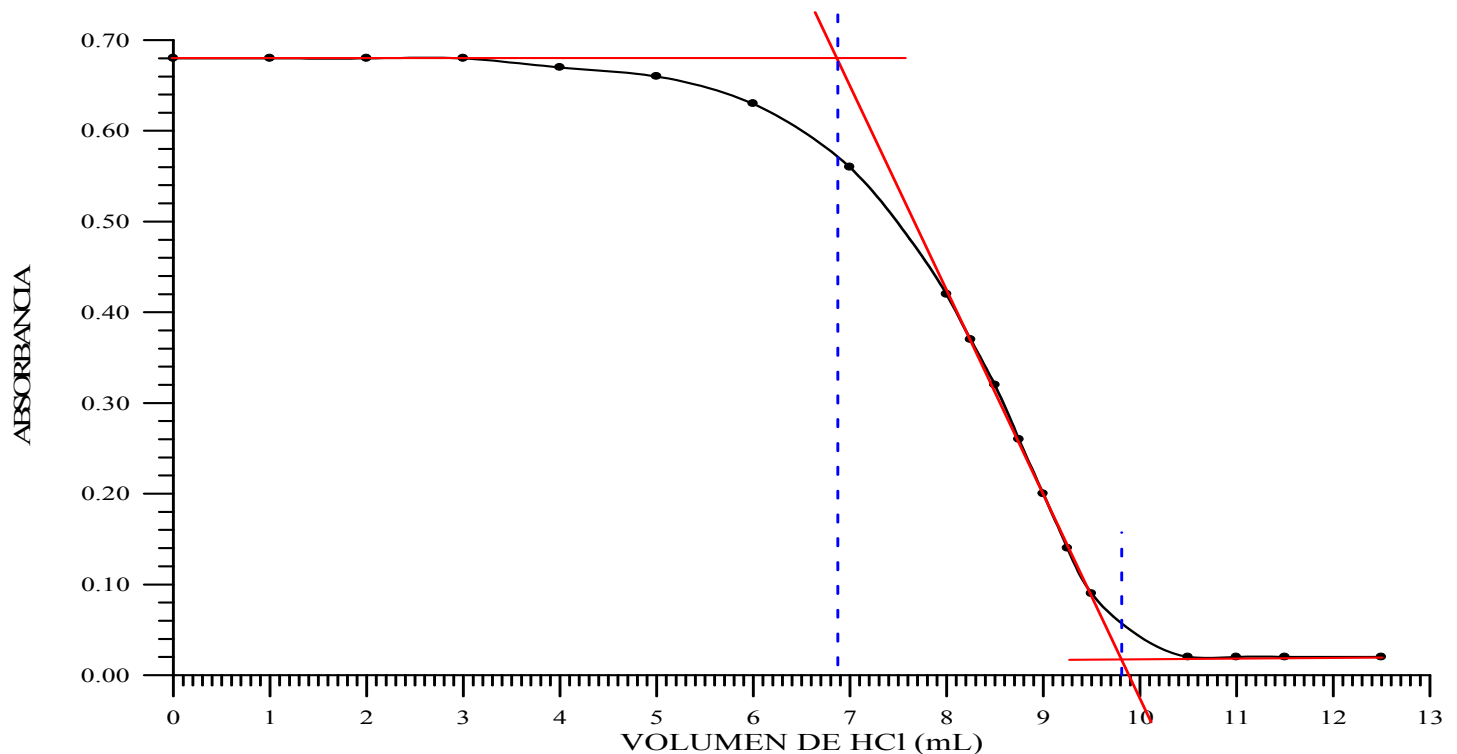
(0.5 puntos) Corrobora esta experiencia los resultados obtenidos anteriormente? Justifíquese la respuesta en base a esta experiencia y el valor de la concentración de AOH calculado en la muestra. Ambas concentraciones pueden considerarse iguales si difieren en menos del 1%.

Conclusiones a las experiencias:

\* De la experiencia I se tiene que bien AOH absorbe a 200 nm y BOH a 350 nm o al revés. En cualquier caso AOH y BOH no solapan.

\* De la experiencia II se deduce que AOH la base que absorbe a 350 nm. Esto se sabe porque, el tiempo de retención ajustado del pico de la muestra, que podría ser debido a la presencia de AOH o BOH, es el mismo que el de AOH patrón.

\* Observando la curva de valoración (experiencia III), primero se valora BOH ya que a 350 nm sólo absorbe AOH y al principio de la curva la absorbancia permanece invariable, hasta que comencemos a consumir AOH en la valoración, momento en el cual, la absorbancia disminuye progresivamente hasta que todo AOH esté valorado y no haya más señal que la del blanco (no sería así si  $A^+$  absorbiese a 350 nm).



1.-  $t_{RA}' = 13-3=12-2 = 10$  min.

2.- Se valora primero BOH, como se ha concluido anteriormente

3.- Puntos de equivalencia: el primero, para BOH a 6.9 mL y el segundo para BOH + AOH = 9.8 mL.

$$N_{BOH} * V_m = N_{HCl} V_{HCl} \quad \therefore \quad N_{BOH} = 1.0 \times 10^{-2} * 6.9 / 10^2 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ N}$$

$$N_{AOH} * V_m = N_{HCl} (V_{2HCl} - V_{1HCl}) \quad \therefore \quad N_{AOH} = 1.0 \times 10^{-2} * (9.8 - 6.9) / 10^2 = 2.9 \times 10^{-4} \text{ N}$$

4.- De la fortificación de la muestra, se tiene:

$$\frac{N_{AOH} + 2.5 \times 10^{-4}}{N_{AOH}} = \frac{1.27}{0.68} \quad \therefore \quad N_{AOH} = 2.88 \times 10^{-4}$$

Comparando ambos resultados, se tiene un 0.7% de error relativo, que es inferior al 1% y por tanto, se consideran que ambos métodos no difieren significativamente en la estimación de la concentración.

$$\%E = \frac{2.88 - 2.9}{2.88} * 100 = 0.7\%$$

2.- Deducir las curvas de valoración en cada uno de los siguientes casos para 50.0 mL de  $2.00 \times 10^{-4}$  M de A con una disolución de B  $1.0 \times 10^{-3}$  M. Supóngase que la reacción es 1:1 y que el equilibrio puede considerarse totalmente desplazado hacia la derecha cuando se agregan 2.0, 4.0, 6.0, 14.0, 16.0 y 18.0 mL. Las absorptividades molares de A, B y AB son las siguientes:

<b>A + B <math>\rightleftharpoons</math> AB</b>			
Caso	$\epsilon_A$	$\epsilon_B$	$\epsilon_{AB}$
a	0	18.6	6530
b	762	0	6530
c	8.2	6530	0
d	6680	0	36.5
e	6680	0	1430
f	6680	6530	0

Solución:

En el punto de equivalencia, y teniendo en cuenta que la estequiometría es 1:1:

$$\text{equivalentes A} = \text{equivalentes B} \quad \therefore \text{moles A} = \text{moles B} \quad \therefore V_A x C_A = V_B x C_B$$

$$50 * 2x10^{-4} = V_B * 1.0x10^{-3} \quad \therefore V_B = 10 \text{ mL.}$$

**Antes del punto de equivalencia:**

- A se va consumiendo (la absorbancia debida a A va disminuyendo)
- B se va añadiendo, pero en realidad genera AB, luego la absorbancia debida a B no se tiene en cuenta.
- AB se va generando, progresivamente va aumentando su concentración y a la par su absorbancia.

$$A = A_A + A_{AB} = C_A \epsilon_A + C_{AB} \epsilon_{AB}$$

Las concentraciones a cada adición de agente valorante:

$$C_A = \frac{C_A^0 * V_m - C_B^0 * V_B}{V_m + V_B} = \frac{50 * 2x10^{-4} - 1.0x10^{-3} * V_B}{50 + V_B}$$

$$C_{AB} = \frac{C_B^0 * V_B}{V_m + V_B} = \frac{1.0x10^{-3} * V_B}{50 + V_B}$$

**En el punto de equivalencia:**

- No hay presencia de ni de A ni de B. Sólo existe AB.

$$A = A_{AB} = C_{AB} \epsilon_{AB}$$

$$C_{AB} = \frac{C_A^0 * V_m}{V_m + V_B} = \frac{C_B^0 * V_B}{V_m + V_B} = \frac{1.0x10^{-3} * 10}{50 + 10} = 1.67x10^{-4}$$

**Después del punto de equivalencia:**

- A no contribuye a la absorbancia, pues está totalmente consumido.
- La concentración de B es cada vez mayor, puesto que ya no se consume.
- No hay más formación de complejo AB, este se va diluyendo progresivamente.

$$A = A_{AB} + A_B = C_{AB} \epsilon_{AB} + C_B \epsilon_B$$

$$C_{AB} = \frac{C_B^0 * V_{B \text{ peq}}}{V_m + V_B} = \frac{1.0x10^{-3} * 10^{-4}}{50 + V_B}$$

$$C_B = \frac{C_B^0 * (V_B - V_{B \text{ peq}})}{V_m + V_B} = \frac{1.0x10^{-3} * (V_B - 10)}{50 + V_B}$$

Absorbancia =  $f(V_B)$  es una función continua, pero no es derivable:

$$Abs = f(V_B) = \begin{cases} \epsilon_A * \frac{10^{-2} - 10^{-3} V_B}{50 + V_B} + \epsilon_{AB} * \frac{10^{-3} V_B}{50 + V_B} & V_B \leq 10 mL \\ \epsilon_{AB} * \frac{10^{-2}}{50 + V_B} + \epsilon_B * \frac{10^{-3} V_B - 10^{-2}}{50 + V_B} & V_B \geq 10 mL \end{cases}$$

Aplicando estas fórmulas se obtienen las diferentes curvas para los casos a, b, c, d, e y f propuestos. No obstante, cualitativamente, se puede deducir la forma de las curvas atendiendo a los valores de las absorptividades molares  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  y  $\epsilon_{AB}$ .

a)  $\epsilon_A = 0$ ,  $\epsilon_B = 18.6$  y  $\epsilon_{AB} = 6530$ .

Se parte de una absorbancia nula, que aumenta bruscamente con la adición de B por formación del compuesto AB, muy absorbente. Pasado el punto de equivalencia, por una parte la absorbancia disminuye por la dilución del compuesto AB y por otra aumenta suavemente por la aparición de B.

b)  $\epsilon_A = 762$ ,  $\epsilon_B = 0$  y  $\epsilon_{AB} = 6530$ .

Se parte de una absorbancia alta ya que A presenta bastante absorptividad. Al adicionar B, por una parte la absorbancia disminuye ya que se consume A y por otra, al igual que en el caso anterior, aumenta bruscamente por la formación del compuesto AB, muy absorbente. Pasado el punto de equivalencia, la absorbancia disminuye en proporción a la dilución.

c)  $\epsilon_A = 8.2$ ,  $\epsilon_B = 6530$  y  $\epsilon_{AB} = 0$ .

Ni A ni AB absorben significativamente. Al principio hay una absorbancia casi despreciable, que aumenta bruscamente pasado el punto de equivalencia por la presencia de B, de gran absorptividad.

d)  $\epsilon_A = 6680$ ,  $\epsilon_B = 0$  y  $\epsilon_{AB} = 36.5$ .

Se parte de una absorbancia muy grande ya que A es muy absorbente. La absorbancia disminuye con la adición de B y pasado el punto de equivalencia es prácticamente nula.

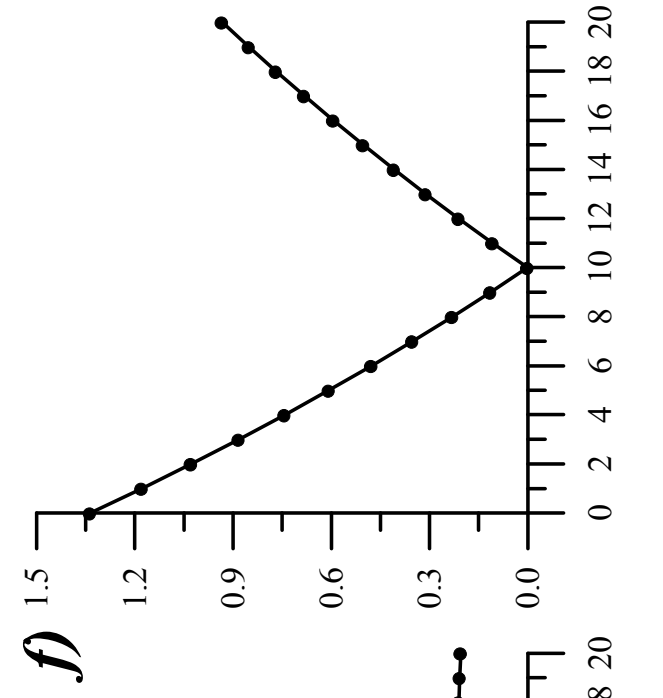
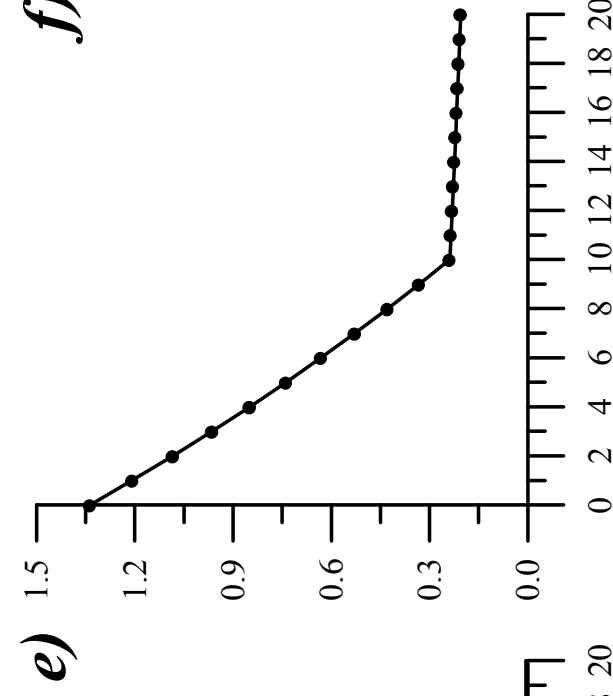
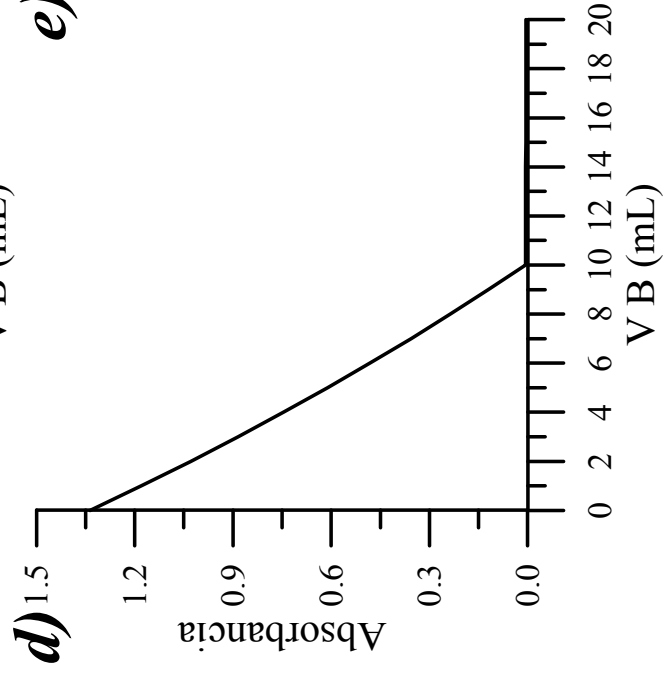
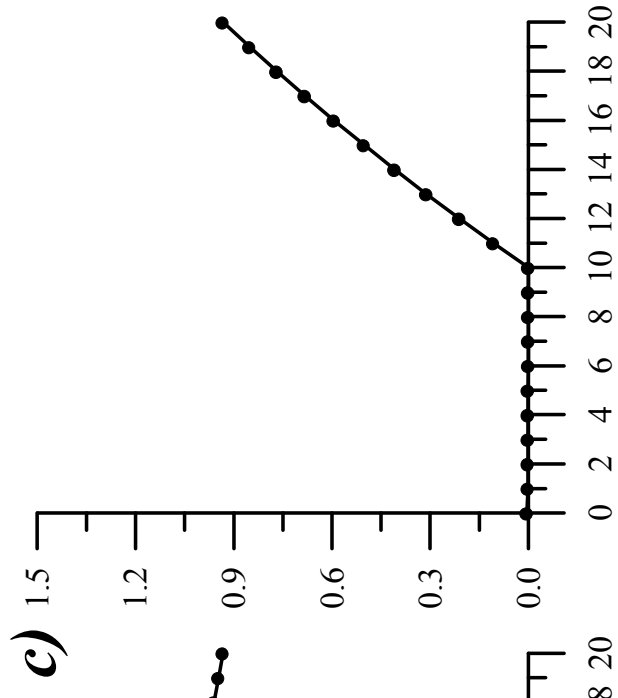
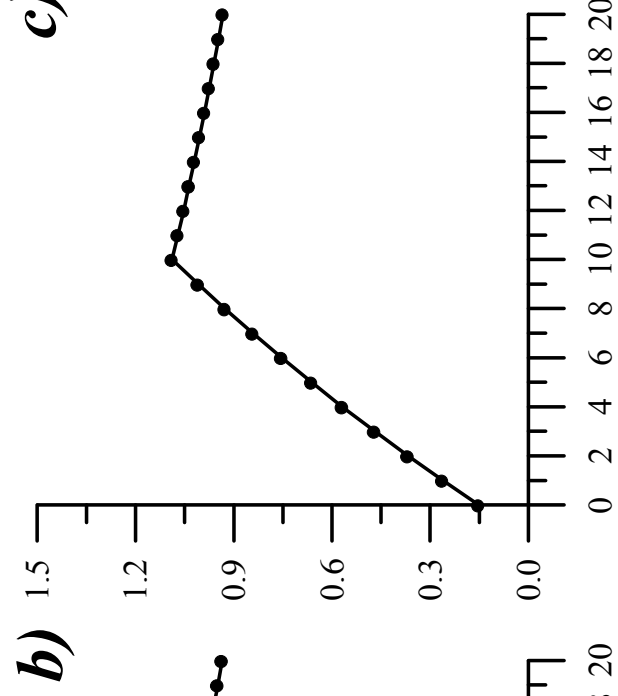
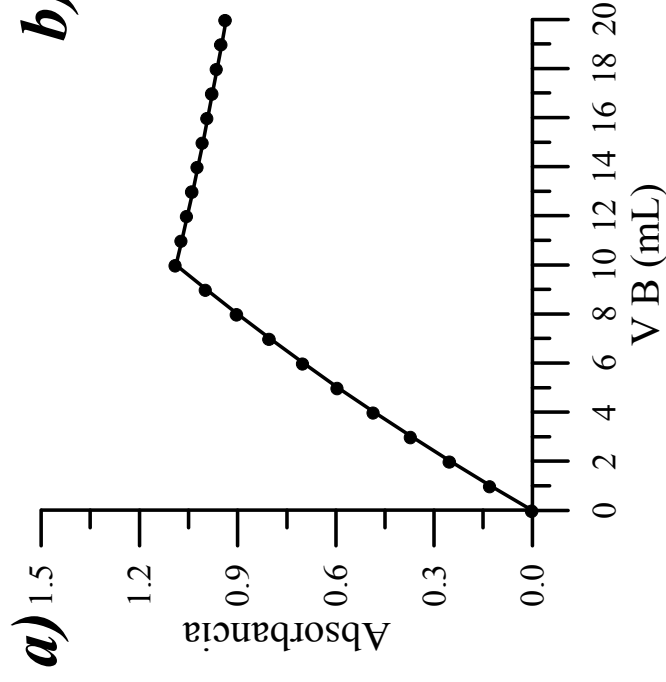
e)  $\epsilon_A = 6680$ ,  $\epsilon_B = 0$  y  $\epsilon_{AB} = 1430$ .

Se parte también de una absorbancia elevada y esta no disminuye tan bruscamente como en el caso anterior ya que AB presenta bastante absorbancia. Llegado el punto de equivalencia, la absorbancia no es nula, ya que todo es AB, luego disminuye suavemente por la dilución.

f)  $\epsilon_A = 6680$ ,  $\epsilon_B = 6530$  y  $\epsilon_{AB} = 0$ .

Se parte de una absorbancia muy elevada y disminuye bruscamente hasta hacerse nula en el punto de equivalencia, ya que AB no absorbe. Posteriormente, la absorbancia aumenta bruscamente por la adición de B al medio.

# CURVAS DE VALORACION (Absorbancia frente al Volumen de Agente valorante)



3.- Se preparó una serie de disoluciones que contenían varias concentraciones de un indicador ácido-base HIn ( $K_a = 1.42 \times 10^{-5}$ ) en HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. En ambos medios se observó una relación lineal entre la absorbancia y la concentración a 430 y 570 nm. Las pendientes de estas rectas fueron  $6.30 \times 10^2$  y  $7.12 \times 10^3$  para la disolución ácida y  $2.06 \times 10^4$  y  $9.60 \times 10^2$  para la disolución básica, respectivamente. Calcular los valores de absorbancia a estas dos longitudes de onda para disoluciones no tamponadas del indicador, de concentración total entre  $2.0 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-4}$  M. Representar gráficamente los resultados obtenidos frente a la concentración de indicador. ¿Qué conclusiones se pueden obtener?

Como  $A = \epsilon bc$ , si representamos A frente a c y  $b = 1 \text{ cm}$ , la pendiente de la recta obtenida es la absorptividad molar,  $\epsilon$ .

Dado que el  $pK_a$  del indicador es 4.847, a pH 1 (HCl 0.1 M) predomina la especie HIn, y toda la absorbancia es debida a HIn, despreciando la proveniente de  $In^-$ . En medio fuertemente básico, pH = 13 (NaOH 0.1M), predomina la especie  $In^-$ , y toda la absorbancia es debida a  $In^-$ , despreciando la proveniente de HIn, casi inexistente. En disoluciones no tamponadas, no se puede despreciar una especie sobre la otra, ocurriendo desviaciones sobre la Ley de Lamber-Beer.

De las pendientes de las rectas tenemos:

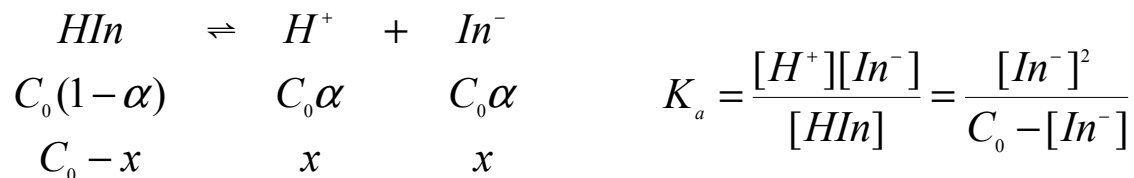
$$\epsilon(\text{HIn}, \lambda = 430) = 6.30 \times 10^2$$

$$\epsilon(\text{HIn}, \lambda = 570) = 7.12 \times 10^3$$

$$\epsilon(\text{In}^-, \lambda = 430) = 2.06 \times 10^4$$

$$\epsilon(\text{In}^-, \lambda = 570) = 9.60 \times 10^2$$

En disoluciones no tamponadas, la concentración de protones es igual a la de  $In^-$ , además se cumple el balance de materia:  $C_0 = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$



De donde:  $[\text{In}^-]^2 + K_a[\text{In}^-] - K_a C_0 = 0$

Resultando:

$$[\text{In}^-] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2} = \frac{1}{2} K_a \left( \sqrt{1 + \frac{4C_0}{K_a}} - 1 \right)$$

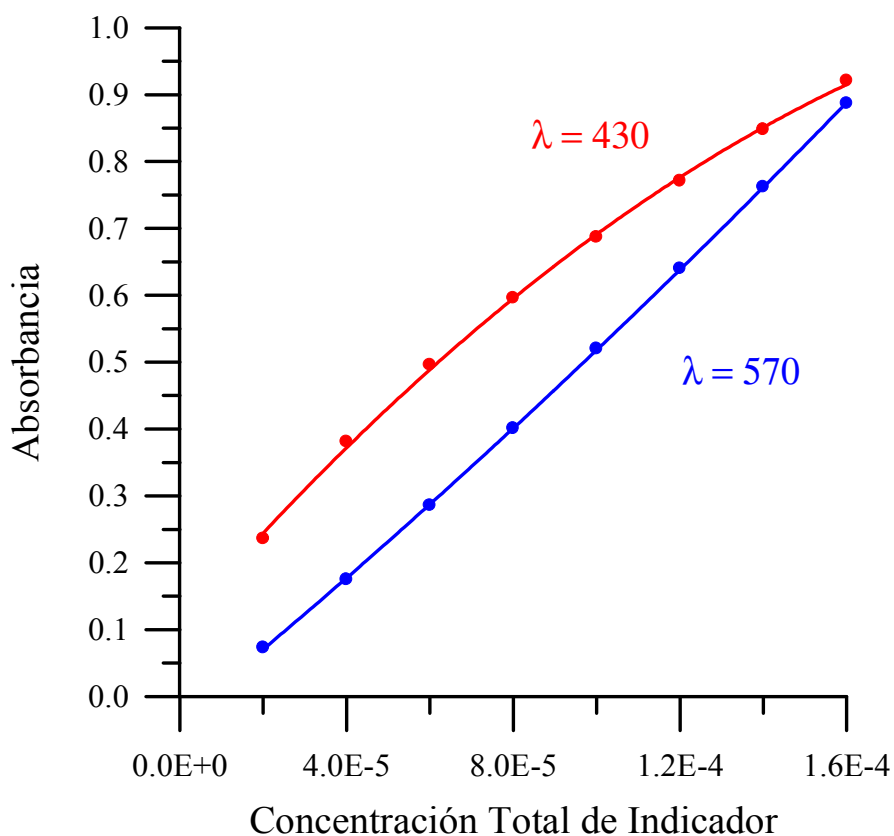
$$[\text{HIn}] = C_0 - [\text{In}^-] = C_0 - \frac{1}{2} K_a \left( \sqrt{1 + \frac{4C_0}{K_a}} - 1 \right)$$

Para estudiar tal desviación de la Ley de Lambert Beer, suponemos valores de concentración total de indicador entre  $2 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-4}$  M y construimos la siguiente tabla:

$$A_{430} = A_{HI}n_{430} + A_{In^-}_{430} = 6.30 \times 10^2 [HI] + 2.06 \times 10^4 [In^-]$$

$$A_{570} = A_{HI}n_{570} + A_{In^-}_{570} = 7.12 \times 10^3 [HI] + 9.60 \times 10^2 [In^-]$$

$C_0$	[HI]	[In <sup>-</sup> ]	$A_{430}$	$A_{570}$
$2 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-5}$	0.236	0.073
$4 \times 10^{-5}$	$2.22 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-5}$	0.381	0.175
$6 \times 10^{-5}$	$3.71 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-5}$	0.496	0.286
$8 \times 10^{-5}$	$5.27 \times 10^{-5}$	$2.73 \times 10^{-5}$	0.596	0.401
$1.0 \times 10^{-4}$	$6.88 \times 10^{-5}$	$3.12 \times 10^{-5}$	0.687	0.520
$1.2 \times 10^{-4}$	$8.52 \times 10^{-5}$	$3.48 \times 10^{-5}$	0.770	0.640
$1.4 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$3.80 \times 10^{-5}$	0.848	0.762
$1.6 \times 10^{-4}$	$1.19 \times 10^{-4}$	$4.11 \times 10^{-5}$	0.921	0.887



Se trata, como hemos ya comentado, de un caso típico de desviación de la Ley de Lambert Beer cuando la molécula absorbente participa en equilibrios de asociación disociación. Obsérvese que la curvatura es opuesta a estas dos longitudes de onda.



4.- Hallar el coeficiente de reacción lateral del indicador metalocrómico In<sup>-</sup>, con los protones (HIn/In<sup>-</sup>) en las valoraciones complexométricas sabiendo que  $A_{500}/A_{300} = 6.784$ .

Datos:  
 $\epsilon(\text{HIn}, \lambda = 300) = 500$   
 $\epsilon(\text{HIn}, \lambda = 500) = 9000$   
 $\epsilon(\text{In}^-, \lambda = 300) = 6000$   
 $\epsilon(\text{In}^-, \lambda = 500) = 900$

Reacción lateral del indicador metalocrómico con los protones:



$$\alpha_{\text{In}^-} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{In}^-] + [\text{HIn}]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{In}^-] + \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \therefore [\text{HIn}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} [\text{In}^-]$$

Necesitamos conocer la relación  $[\text{H}^+]/K_a$ , que la podemos obtener de la relación de absorbancias:

$$A_{500} = 9000[\text{HIn}] + 900[\text{In}^-] = 9000[\text{In}^-][\text{H}^+]/K_a + 900[\text{In}^-]$$

$$A_{300} = 500[\text{HIn}] + 6000[\text{In}^-] = 500[\text{In}^-][\text{H}^+]/K_a + 6000[\text{In}^-]$$

$$\frac{A_{500}}{A_{300}} = 6.784 = \frac{9000 * \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 900}{500 * \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 6000} \quad \therefore \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 7.098$$

$$\alpha_{\text{In}^-} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{1}{8.098} = 0.1235$$