

SEGUNDA RELACIÓN DE PROBLEMAS. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA-VISIBLE

1.- Una disolución de concentración C tiene una transmitancia del 80%. Determinar el porcentaje de transmitancia de una disolución de la misma sustancia de concentración 3C.

2.- Una disolución tiene una transmitancia de 0.10 a una cierta λ ,

a) determinar su absorbancia

b) si su concentración es de 0.020 g / l, su masa molecular de 100 y su transmitancia fue medida en celdas de 1.0 cm, determinar su absorptividad y su absorptividad molar.

c) Calcular la transmitancia para una disolución que tenga la mitad de concentración pero se mida en cubetas de 5.0 cm.

3.- La cafeína ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$) posee una absorbancia de 0.510 a 272 nm y 1 cm de paso óptico en disoluciones de concentración de 1 mg/ 100 mL. Una muestra de 2.5 g de café soluble se diluye con agua a 500 mL. Se toman 250 mL se añaden 25.0 mL de H_2SO_4 0.1 N y se diluye a 500 mL. Se mide la absorbancia a 272 nm resultando ser 0.415. Calcular los gramos de cafeína por Kg de café soluble que tiene muestra muestra.

Dato: Peso molecular (cafeína)=212 g/mol

Solución: a) $A=3.25$ g/Kg

4.- Una muestra de 5.12 g de un pesticida se descompuso mediante digestión húmeda y a continuación se diluyó hasta 200.0 mL en un matraz aforado. El análisis se completó tratando las alícuotas de esta disolución como se indica.

Volumen de muestra tomado, mL	Volúmenes de reactivo utilizados, mL			Absorbancia, A, 545 nm (cubetas de 1.00 cm)
	3.82 ppm Cu^{2+}	Ligando	H_2O	
50.0	0.00	20.0	30.0	0.512
50.0	4.00	20.0	26.0	0.844

Calcular el porcentaje de cobre en la muestra.

Solución: 1.82×10^{-3} %

5.- La determinación simultánea de cobalto y níquel se puede basar en la absorción de sus respectivos complejos con 8-hidroxiquinolinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción son las siguientes:

	Absortividad molar, ϵ	
	365 nm	700 nm
Co	3529	428.9
Ni	3228	10.2

Calcular la concentración molar de níquel y cobalto en cada una de las siguientes disoluciones, basándose en los siguientes datos:

Disolución	Absorbancia, A (cubetas de 1.00 cm)	
	365 nm	700 nm
(a)	0.598	0.039
(b)	0.902	0.072

Solución: a) $[Co]=8.88 \times 10^{-5}$ M; $[Ni]=8.82 \times 10^{-5}$ M

b) $[Co]=1.66 \times 10^{-4}$ M; $[Ni]=9.8 \times 10^{-5}$ M

6.- Un indicador ácido-base bicolor tiene una forma ácida que a la concentración de 5×10^{-5} M absorbe a 500 y 700 nm 0.375 y 0.098 respectivamente en una célula de 1 cm. La forma básica en las mismas condiciones absorbe a las mismas longitudes de onda 0.110 y 0.325. Al añadir cierta cantidad de indicador a una solución tampón de pH 5, las absorbancias leídas a 500 y 700 nm fueron 0.350 y 0.105. Hallar la constante de disociación del indicador.

Solución: $K_a = 4.96 \times 10^{-7}$

7.- Para determinar el pK_a de un determinado indicador se miden las absorbancias a diferentes pH y a las longitudes de máxima absorción de la forma ácida y de la forma básica, obteniéndose los valores que aparecen en la tabla:

pH	A(460)	A(620)	pH	A(460)	A(620)
2.0	0.336	0.590	6.4	0.486	0.371
3.0	0.336	0.590	6.6	0.522	0.330
4.0	0.339	0.583	6.8	0.546	0.277
5.0	0.348	0.563	7.0	0.566	0.251
5.6	0.366	0.519	7.4	0.603	0.200
5.8	0.393	0.491	8.0	0.627	0.163
6.0	0.430	0.461	11.0	0.643	0.156
6.2	0.461	0.415	12.0	0.644	0.156

Representar los datos y calcular el pK_a del indicador.

8.- Para investigar la especie que produce un máximo de absorción a 480 nm cuando se hace reaccionar Fe(III) con SCN^- se mezclaron los volúmenes indicados en la tabla de una disolución de Fe(III) con solución suficiente de la misma concentración para obtener en todos los casos volúmenes totales de 20 mL Determinar a partir de los datos la composición del complejo.

Fe ³⁺ mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	20.0
Abs.	0.000	0.183	0.340	0.440	0.501	0.525	0.493	0.435	0.336	0.185	0.002

Determinar la estequiometría del complejo así como la absorptividad molar del mismo.

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

	A	B	AB
a		0	18.6
b	762	0	6530
c		8.2	6530
d	6680	0	36.5
e	6680	0	1430
f	6680	6530	0

10.- 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 6.30×10^2 y 7.12×10^3 para la disolución ácida y 2.06×10^4 y 9.60×10^2 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 2.0×10^{-5} y 16×10^{-5} M. Representar gráficamente los resultados obtenidos frente a la concentración de indicador.)Qué conclusiones se pueden obtener?

11.- Se prepara una serie de disoluciones en las que la cantidad Fe(II) se mantiene constante con 2.00 mL de disolución de concentración 7.12×10^{-4} M y se varía el volumen de disolución 7.12×10^{-4} M de o-fenantrolina. Después de diluir todas las muestras a 25 mL, los datos de absorción obtenidos midiendo a 510 nm en una cubeta de 1.00 cm son los siguientes

mL de o-fenantrolina	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
Absorbancia (510 nm)	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

Estimar la composición y la constante del mismo.

12.- Una mezcla de una disolución de acetato de sodio y *o*-cloroanilina, 100 mL cada una, fue valorada en ácido acético glacial a 312 nm con una disolución 0.1010 N HClO₄. Se obtuvieron los siguientes datos una vez corregidos por la dilución:

V (mL)	A	V(mL)	A
0.00	0.68	8.25	0.37
1.00	0.68	8.50	0.32
2.00	0.68	8.75	0.26
3.00	0.68	9.00	0.20
4.00	0.67	9.25	0.14
5.00	0.66	9.50	0.09
6.00	0.63	10.5	0.02
7.00	0.56	11.0	0.02
8.00	0.42	11.5	0.02

Representar los datos y calcular las concentraciones de acetato de sodio y *o*-cloroanilina en las disoluciones originales. Tengáse en cuenta que el acetato de sodio no absorbe en el UV.

1.- Una disolución de concentración C tiene una transmitancia del 80%. Determinar el porcentaje de transmitancia de una disolución de la misma sustancia de concentración 3C.

$$A_1 = \epsilon b C_1 = -\log T_1$$

$$A_2 = \epsilon b C_2 = \epsilon b 3C_1 = 3\epsilon b C_1 = -3 \log T_1 = -3 * \log(80/100) = 0.2907$$

$$T_2 = 10^{-A_2} = 10^{-0.2907} = 0.512$$

Aunque la concentración aumenta tres veces, la transmitancia no disminuye al triple, ya que la relación es logarítmica

2.- Una disolución tiene una transmitancia de 0.10 a una cierta λ ,

a) determinar su absorbancia

b) si su concentración es de 0.020 g / l, su masa molecular de 100 y su transmitancia fue medida en celdas de 1.0 cm, determinar su absorptividad y su absorptividad molar.

c) Calcular la transmitancia para una disolución que tenga la mitad de concentración pero se mida en cubetas de 5.0 cm.

a) $A = -\log(T) = -\log 0.1 = 1$

b) $A=1 = \epsilon bc(M) = abc(\text{g L}^{-1})$

$$a = A/bc(\text{g L}^{-1}) = 1/(1 \cdot 0.020) = 50 \text{ L}/(\text{g cm})$$

$$\epsilon = A/bc(M) = 1/(1 \cdot 0.02/100) = 5 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol cm})$$

O bien

$$\epsilon = a P_m = 50 \cdot 100 = 5 \times 10^3$$

c) $T = 10^{-A}$; $A' = ab'c' = a5bc/2 = 5/2A = 5/2 \cdot 1 = 2.5$

3.- La cafeína ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$) posee una absorbancia de 0.510 a 272 nm y 1 cm de paso óptico en disoluciones de concentración de 1 mg/ 100 mL. Una muestra de 2.5 g de café soluble se diluye con agua a 500 mL. Se toman 250 mL se añaden 25.0 mL de H_2SO_4 0.1 N y se diluye a 500 mL. Se mide la absorbancia a 272 nm resultando ser 0.415. Calcular los gramos de cafeína por Kg de café soluble que tiene muestra muestra.

Dato: Peso molecular (cafeína)=212 g/mol

Solución: a) **A=3.25 g/Kg**

$A_{(\lambda=272\text{ nm})} = 0.510$ siendo $b = 1\text{ cm}$ y $C = 1\text{ mg}$ en 100 mL es decir, 10 ppm.

Los 2.5 gramos de muestra se llevan a 500 mL. Se toma 250 y se llevan a 500 mL.

Con el patrón tenemos la absortividad específica, a :

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0.510}{1 \cdot 10} = 5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$$

La disolución de medida tiene una absorbancia de 0.415, la concentración de esta disolución:

$$c = \frac{A}{ab} = \frac{0.415}{5.1 \times 10^{-2} \cdot 1} = 8.14 \text{ ppm}$$

La muestra, por la dilución efectuada (de 250 a 500 mL) está el doble concentrada que la disolución de medida:

$$C_m = 2C = 16.28 \text{ ppm}$$

Teniendo en cuenta que se ha llevado a 500 mL:

mg cafeína = $C \times V = 16.28 \text{ (mg/L)} \times 0.5 \text{ (L)} = 8.14 \text{ mg}$ de cafeína que contienen 2.5 g de café (que es lo mismo que mg de cafeína por gramo de café soluble).

Los gramos de cafeína por Kg de café soluble:

$$\frac{\text{g cafeína}}{\text{Kg café soluble}} = \frac{8.14 \text{ mg cafeína} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}}}{2.5 \text{ g café} \times \frac{1 \text{ Kg}}{10^3 \text{ g}}} = 3.256 \text{ g / Kg}$$

El problema también se puede solucionar sin necesidad de calcular la absortividad específica, simplemente comparando las absorbancias y las concentraciones.

4.- Una muestra de 5.12 g de un pesticida se descompuso mediante digestión húmeda y a continuación se diluyó hasta 200.0 mL en un matraz aforado. El análisis se completó tratando las alícuotas de esta disolución como se indica.

Volumen de muestra tomado, mL	Volúmenes de reactivo utilizados, mL			Aborbancia, A, 545 nm (cubetas de 1.00 cm)
	3.82 ppm Cu ²⁺	Ligando	H ₂ O	
50.0	0.00	20.0	30.0	0.512
50.0	4.00	20.0	26.0	0.844

Calcular el porcentaje de cobre en la muestra.

Solución: $1.82 \times 10^{-3} \%$

Se fortifica la muestra para que el efecto matriz sea igual en la muestra problema y en el patrón, además, si la concentración de analito es baja, aumentamos su señal.

Las disoluciones de medida tienen un volumen final de 100 mL. Con las señales obtenidas podemos hacer establecer las siguientes proporciones para las disoluciones de medida:

$$\frac{[Cu] + 4/100 * 3.82}{[Cu]} = \frac{0.844}{0.512} \quad \therefore [Cu] = 0.233 \text{ ppm}$$

50 ml de concentración $2 * 0.233$ de Cu = 0,466 ppm
 0,466 ppm en los 200 ml donde están los 5,12 g de pesticida
 g de Cu = 0,466 mg en 1 L; en 200 habrá $0,466 * 0,2 \cdot 10^{-3}$ g
 si 5,12 g tienen esa cantidad, así calculamos el %

5.- La determinación simultánea de cobalto y níquel se puede basar en la absorción de sus respectivos complejos con 8-hidroxiquinolinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción son las siguientes:

	Absortividad molar, ϵ	
	365 nm	700 nm
Co ²⁺	3529	428.9
Ni ²⁺	3228	10.2

Calcular la concentración molar de níquel y cobalto en cada una de las siguientes disoluciones, basándose en los siguientes datos:

Disolución	Absorbancia, A (cubetas de 1.00 cm)	
	365 nm	700 nm
(a)	0.598	0.039
(b)	0.902	0.072

Solución: a) [Co]= 8.88×10^{-5} M; [Ni]= 8.82×10^{-5} M
b) [Co]= 1.66×10^{-4} M; [Ni]= 9.8×10^{-5} M

El problema se soluciona resolviendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (siempre que las absorbancias parciales sean aditivas):

$$A_{(\lambda=365)} = \epsilon_{Ni\lambda=365} \times C_{Ni} + \epsilon_{Cu\lambda=365} \times C_{Co}$$

$$A_{(\lambda=700)} = \epsilon_{Ni\lambda=700} \times C_{Ni} + \epsilon_{Cu\lambda=700} \times C_{Co}$$

Las absorptividades molares se pueden obtener a partir de tablas de datos (como es el caso) o, a partir de medidas de absorbancias de patrones de Ni y Cu.

Matricialmente el problema se resuelve encontrando la matriz de resultados que nos da las coordenadas de la intersección de las dos rectas

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{Ni\lambda=365} & \epsilon_{Co\lambda=365} \\ \epsilon_{Ni\lambda=700} & \epsilon_{Co\lambda=700} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{Ni} \\ C_{Co} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{\lambda=365} \\ A_{\lambda=700} \end{bmatrix}$$

En la disolución a:

$$\begin{aligned} 0.598 &= 3228 \times C_{Ni} + 3529 \times C_{Co} \\ 0.039 &= 10.2 \times C_{Ni} + 428.9 \times C_{Co} \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 3228 & 3529 \\ 10.2 & 428.9 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{Ni} \\ C_{Co} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.598 \\ 0.039 \end{bmatrix}$$

O bien:

$$C_{Ni} = 8.81 \times 10^{-5} \text{ M}; C_{Co} = 8.88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En la disolución b:

$$\begin{aligned} 0.902 &= 3228 \times C_{Ni} + 3529 \times C_{Co} \\ 0.072 &= 10.2 \times C_{Ni} + 428.9 \times C_{Co} \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 3228 & 3529 \\ 10.2 & 428.9 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{Ni} \\ C_{Co} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.902 \\ 0.072 \end{bmatrix}$$

O bien:

$$C_{Ni} = 9.85 \times 10^{-5} \text{ M}; C_{Co} = 1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$$

6.- Un indicador ácido-base bicolor tiene una forma ácida que a la concentración de 5×10^{-5} M absorbe a 500 y 700 nm 0.375 y 0.098 respectivamente en una célula de 1 cm. La forma básica en las mismas condiciones absorbe a las mismas longitudes de onda 0.110 y 0.325. Al añadir cierta cantidad de indicador a una solución tampón de pH 5, las absorbancias leídas a 500 y 700 nm fueron 0.350 y 0.105. Hallar la constante de disociación del indicador.

Solución: $K_a = 4.96 \times 10^{-7}$



	$\lambda = 500 \text{ nm}$		$\lambda = 700 \text{ nm}$	
	ϵ	A	ϵ	A
InH	7500	0,375	1960	0,098
In ⁻	2200	0,110	6500	0,325
M(pH=5)		0,350		0,105

$$C_{\text{InH}} = 5 \times 10^{-5}; A(\text{InH}, \lambda = 500) = 0.375; A(\text{InH}, \lambda = 700) = 0.098$$

$$C_{\text{In}^-} = 5 \times 10^{-5}; A(\text{In}^-, \lambda = 500) = 0.110; A(\text{In}^-, \lambda = 700) = 0.325$$

Para calcular K_a es necesario conocer el pH, en este caso es igual a 5 y las concentraciones de HIn e In⁻. Estas últimas se pueden obtener de los datos de absorbancias. Las absorptividades molares se pueden obtener de los patrones.

$$\epsilon(\text{HIn}, \lambda = 500) = \frac{A_{500}}{b[\text{HIn}]_{500}} = \frac{0.375}{5 \times 10^{-5}} = 7500 \quad \therefore \quad \epsilon(\text{HIn}, \lambda = 700) = \frac{A_{700}}{b[\text{HIn}]_{700}} = \frac{0.098}{5 \times 10^{-5}} = 1960$$

$$\epsilon(\text{In}^-, \lambda = 500) = \frac{A_{500}}{b[\text{In}^-]_{500}} = \frac{0.11}{5 \times 10^{-5}} = 2200 \quad \therefore \quad \epsilon(\text{In}^-, \lambda = 700) = \frac{A_{700}}{b[\text{In}^-]_{700}} = \frac{0.325}{5 \times 10^{-5}} = 6500$$

Suponiendo absorbancias aditivas:

$$\text{a } \lambda = 500 \text{ nm se tiene: } 7500x[\text{HIn}] + 2200x[\text{In}^-] = 0.350$$

$$\text{a } \lambda = 700 \text{ nm se tiene: } 1960x[\text{HIn}] + 6500x[\text{In}^-] = 0.105$$

O bien:

$$\begin{bmatrix} 7500 & 2200 \\ 1960 & 6500 \end{bmatrix} x \begin{bmatrix} [\text{HIn}] \\ [\text{In}^-] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.350 \\ 0.105 \end{bmatrix}$$

$$\text{Resultando: } [\text{HIn}] = 4.60 \times 10^{-5} \text{ M}; [\text{In}^-] = 2.28 \times 10^{-6} \text{ M}$$

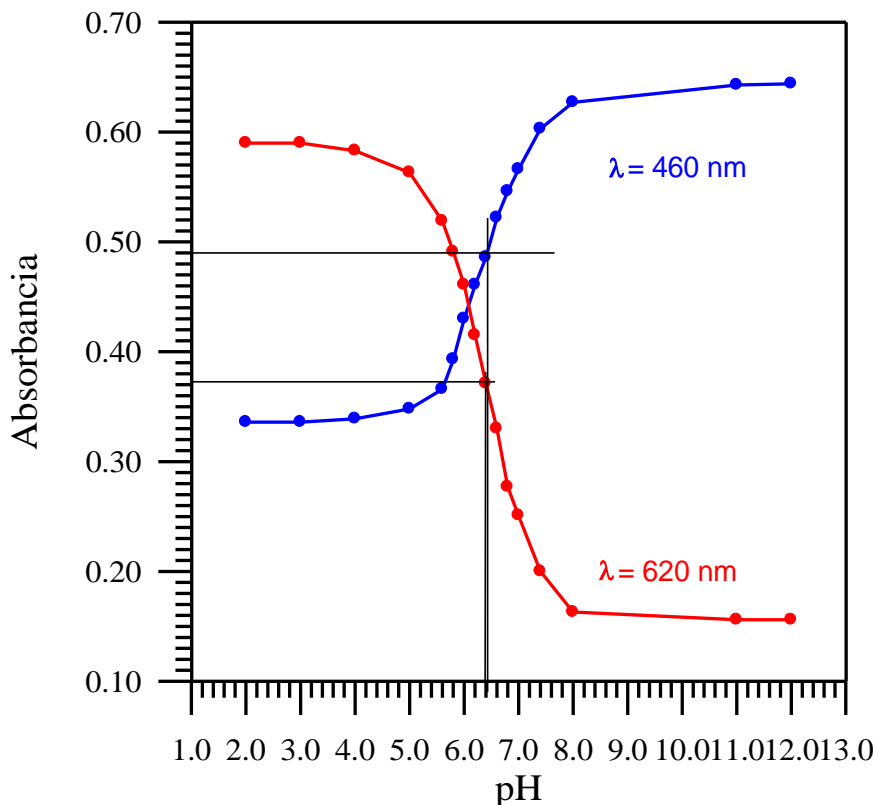
Por tanto:

$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.28 \times 10^{-6} * 10^{-5}}{4.60 \times 10^{-5}} = 4.96 \times 10^{-7} \quad \therefore \quad pK_a = 6.3$$

7.- Para determinar el pK_a de un determinado indicador se miden las absorbancias a diferentes pH y a las longitudes de máxima absorción de la forma ácida y de la forma básica, obteniéndose los valores que aparecen en la tabla:

pH	A(460)	A(620)	pH	A(460)	A(620)
2.0	0.336	0.590	6.4	0.486	0.371
3.0	0.336	0.590	6.6	0.522	0.330
4.0	0.339	0.583	6.8	0.546	0.277
5.0	0.348	0.563	7.0	0.566	0.251
5.6	0.366	0.519	7.4	0.603	0.200
5.8	0.393	0.491	8.0	0.627	0.163
6.0	0.430	0.461	11.0	0.643	0.156
6.2	0.461	0.415	12.0	0.644	0.156
6.4	0.486	0.371			

Representar los datos y calcular el pK_a del indicador.



A pH ácido, todo el indicador está como HIn , por tanto:

$$A_{HIn}(\lambda=460) = 0.336 = \epsilon_{HIn}(\lambda=460) \cdot b \cdot C_{HIn} \quad (C_0) \quad \text{a pH} = 2 \quad A_{HIn}(\lambda=620) = 0.590 = \epsilon_{HIn}(\lambda=620) \cdot b \cdot C_{HIn} \quad (C_0)$$

A pH básico, todo el indicador está como In^- , por tanto:

$$A_{In^-}(\lambda=460) = 0.644 = \epsilon_{In^-}(\lambda=460) \cdot b \cdot C_{In^-} \quad (C_0) \quad \text{a pH} = 12 \quad A_{In^-}(\lambda=620) = 0.156 = \epsilon_{In^-}(\lambda=620) \cdot b \cdot C_{In^-} \quad (C_0)$$

A pH intermedios, ambas especies, disociada y sin disociar, contribuyen simultáneamente a la absorbancia:

$$A_{(\lambda=460)} = \epsilon_{\text{HIn}}(\lambda=460) b C_{\text{HIn}} + \epsilon_{\text{In}^-}(\lambda=460) b C_{\text{In}^-}$$

$$A_{(\lambda=620)} = \epsilon_{\text{HIn}}(\lambda=620) b C_{\text{HIn}} + \epsilon_{\text{In}^-}(\lambda=620) b C_{\text{In}^-}$$

Por Balance de masas:

$$C_0 = C_{\text{HIn}} + C_{\text{In}^-} = C_0(1-\alpha) + C_0\alpha$$

La constante de equilibrio ácido base dicta que:

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

Y por definición:

el pH es el pK_a al cual el ácido está la mitad disociado, es decir $[\text{HIn}] = [\text{In}^-] = C_0/2$ y $[\text{H}^+] = K_a$

En este punto:

$$A_{(\lambda=460)} = 0.336/2 + 0.644/2 = 0.500 \quad A_{(\lambda=620)} = 0.590/2 + 0.156/2 = 0.373$$

Se buscan estos valores de absorbancia en las correspondientes curvas de valoración y se busca el corte con el eje x, el pH. Se toma como valor de pK_a el valor medio obtenido a las dos longitudes de onda.

$$pK_a = (pK_a(\lambda=460) + pK_a(\lambda=620))/2 = (6.39 + 6.41)/2 = 6.40 \quad \Rightarrow \text{GRAFICAMENTE}$$

También se puede hacer una interpolación con los pares de valores más próximos:

	pH	A	
$\lambda = 460$	6.40	0.486	pH? Para A=0.49
	6.60	0.522	

$$0.49 = 0.486 + (0.522 - 0.486)/(6.60 - 6.40) * (\text{pH} - 6.40) \rightarrow \text{pH} = 6.42$$

	pH	A	
$\lambda = 620$	6.40	0.371	pH? Para A=0.373
	6.20	0.415	

$$0.373 = 0.371 + (0.415 - 0.371)/(6.20 - 6.40) * (\text{pH} - 6.20) \rightarrow \text{pH} = 6.39$$

$$pK_a = (pK_a(\lambda=460) + pK_a(\lambda=620))/2 = (6.42 + 6.39)/2 = 6.41$$



INTERPOLANDO

8.- Para investigar la especie que produce un máximo de absorción a 480 nm cuando se hace reaccionar Fe(III) con SCN⁻ se mezclaron los volúmenes indicados en la tabla de una disolución de Fe(III) con solución suficiente de la MISMA CONCENTRACIÓN para obtener en todos los casos volúmenes totales de 20 mL Determinar a partir de los datos la composición del complejo.

SCN ⁻ mL	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
Fe ³⁺ mL	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
A	0,000	0,183	0,340	0,440	0,501	0,525	0,493	0,435	0,336	0,185	0,002

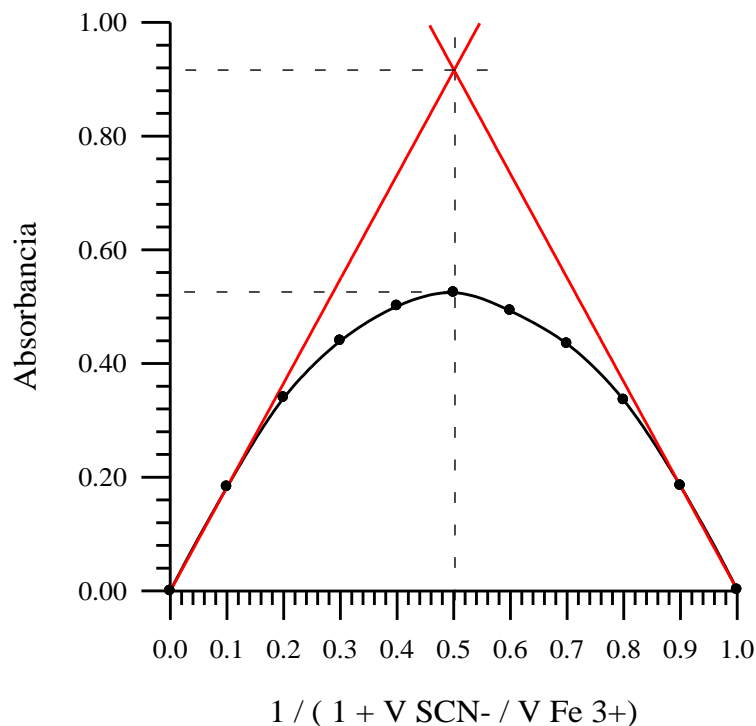
Determinar la estequiometría del complejo así como la absorptividad molar del mismo.

Se mantienen constantes la suma de las concentraciones de Fe³⁺ y SCN⁻ al igual que la suma de sus volúmenes. Aplicamos el método de JOB.

X	Y
0,0	0,000
0.1	0.183
0.2	0.34
0.3	0.44
0.4	0.501
0.5	0.525
0.6	0.493
0.7	0.435
0.8	0.336
0.9	0.185
1,0	0.002

$$X = \frac{1}{(1 + V_{\text{SCN}^-} / V_{\text{Fe}^{3+}})} =$$

$$X = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{(C_{\text{Fe}^{3+}} + C_{\text{SCN}^-})}$$



Por ejemplo: para 0.183 de absorbancia

$$X = 1 / (1 + 18/2) = 1 / (1 + 9) = 1/10 = 0.1.$$

En los extremos de la representación, cuando solamente tenemos Fe³⁺ o SCN⁻, se observa que absorbancia nula. Por este motivo, descartamos la absorbancia del ligando. Solo el complejo absorbe.

Según la representación, en el punto de corte no hay exceso ni de ligando ni de catión, ambos están en condiciones estequiométricas y por eso la absorbancia es máxima, ya es es máxima la concentración de complejo. Antes hay exceso de ligando y defecto de metal, después ocurre lo contrario. En este punto:

$$1 / (1 + V_{\text{SCN}^-} / V_{\text{Fe}^{3+}}) = 0.5, \text{ de donde: } 1 + 1 + V_{\text{SCN}^-} / V_{\text{Fe}^{3+}} = 2 \text{ y por tanto: } V_{\text{SCN}^-} = V_{\text{Fe}^{3+}}. \text{ Es decir:}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] \rightarrow \text{estequiometria } 1:1$$

Se trata de:



Para calcular el grado de disociación y K_f o K_d , se supone que K_f tiende a infinito y α a 0 en el punto de corte entre las rectas prolongadas. Cuanto más se separa el máximo de la curva respecto al vértice, el complejo es de menor fortaleza, tendiendo más a la unidad el grado de disociación.

En el vértice $A = 0.92 = \epsilon bc$. Siendo C la concentración original teniendo en cuenta la dilución. En este momento, todo el metal está formando complejo y su concentración es la mitad de la inicial:

$$C = C_0 \cdot 10\text{mL Fe}^{3+} / 20\text{ mL totales} = 1/2C_0$$

$$\epsilon = 0.92 / (b \cdot 1/2C_0)$$

Para el punto estequiométrico $A = 0.52 = \epsilon bc'$ siendo $c' = 1/2C_0(1-\alpha)$. Dividiendo ambas absorbancias:

$$0.92/0.52 = 1/(1-\alpha)$$

De donde:

$$\alpha = 1 - 0.52/0.92 = 0.43$$

Para calcular K_f o K_d se necesita el valor de C_0 (concentración total de metal):

$$K_f = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] / ([\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]) = C_0(1-\alpha) / C_0\alpha C_0\alpha = (1-\alpha) / C_0\alpha^2$$

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

A + B \rightleftharpoons AB			
Caso	ϵ_A	ϵ_B	ϵ_{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

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

$$\text{equivalentes A} = \text{equivalentes B} \quad \therefore \text{moles A} = \text{moles B} \quad \therefore V_{AX}C_A = V_{BX}C_B$$

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

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:

$$C_A = \frac{C_A^0 * V_m - C_B^0 * V_B}{V_m + V_B} = \frac{50 * 2 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3} * V_B}{50 + V_B}$$

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

En el punto de equivalencia:

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

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

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

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.

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

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

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

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

$$= \epsilon_A * \frac{10^{-2} - 10^{-3}V_B}{50 + V_B} + \epsilon_{AB} * \frac{10^{-3}V_B}{50 + V_B} \quad V_B \leq 10\text{mL}$$

$Abs = f(V_B)$

$$= \epsilon_{AB} * \frac{10^{-2}}{50 + V_B} + \epsilon_B * \frac{10^{-3}V_B - 10^{-2}}{50 + V_B} \quad V_B \geq 10\text{mL}$$

Aplicando estas fórmulas se obtienen las diferentes curvas para los casos a, b, c, d, e y f propuestos.

Caso	a	b	c	d	e	f	
ϵ_A	0	762	8.2	6680	6680	6680	VALORADO
ϵ_B	18.6	0	6530	0	0	6530	VALORANTE
ϵ_{AB}	6530	6530	0	36.5	1430	0	PRODUCTO VALORACIÓN
V_B	ABSORBANCIA						
0	0	0.152	0.005	1.336	1.336	1.336	
1	0.128	0.263	1.4E-3	1.180	1.207	1.179	
2	0.251	0.368	1.3E-3	1.029	1.083	1.028	
3	0.370	0.470	1.1E-3	0.884	0.963	0.882	
4	0.484	0.568	9.1E-4	0.745	0.848	0.742	
5	0.594	0.663	7.5E-4	0.611	0.737	0.607	
6	0.700	0.754	5.9E-4	0.481	0.630	0.477	
7	0.802	0.842	4.3E-4	0.356	0.527	0.352	
8	0.901	0.927	2.8E-4	0.235	0.428	0.230	
9	0.996	1.010	1.4E-4	0.119	0.331	0.113	
10	1.088	1.088	0	6.1E-3	0.238	0	P.E.
11	1.071	1.070	0.1070	6.0E-3	0.234	0.107	
12	1.054	1.053	0.2106	5.9E-3	0.231	0.211	
13	1.037	1.037	0.3110	5.8E-3	0.227	0.311	
14	1.021	1.020	0.4081	5.7E-3	0.223	0.408	
15	1.006	1.005	0.5023	5.6E-3	0.22	0.502	
16	0.991	0.989	0.5936	5.5E-3	0.217	0.594	
17	0.977	0.975	0.6822	5.5E-3	0.213	0.682	
18	0.962	0.960	0.7682	5.4E-3	0.210	0.768	
19	0.949	0.946	0.8517	5.3E-3	0.207	0.852	
20	0.936	0.933	0.9329	5.2E-3	0.204	0.933	

Semicuantitativamente, se puede deducir la forma de las curvas atendiendo a los valores de las absorptividades molares ϵ_A , ϵ_B y ϵ_{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.

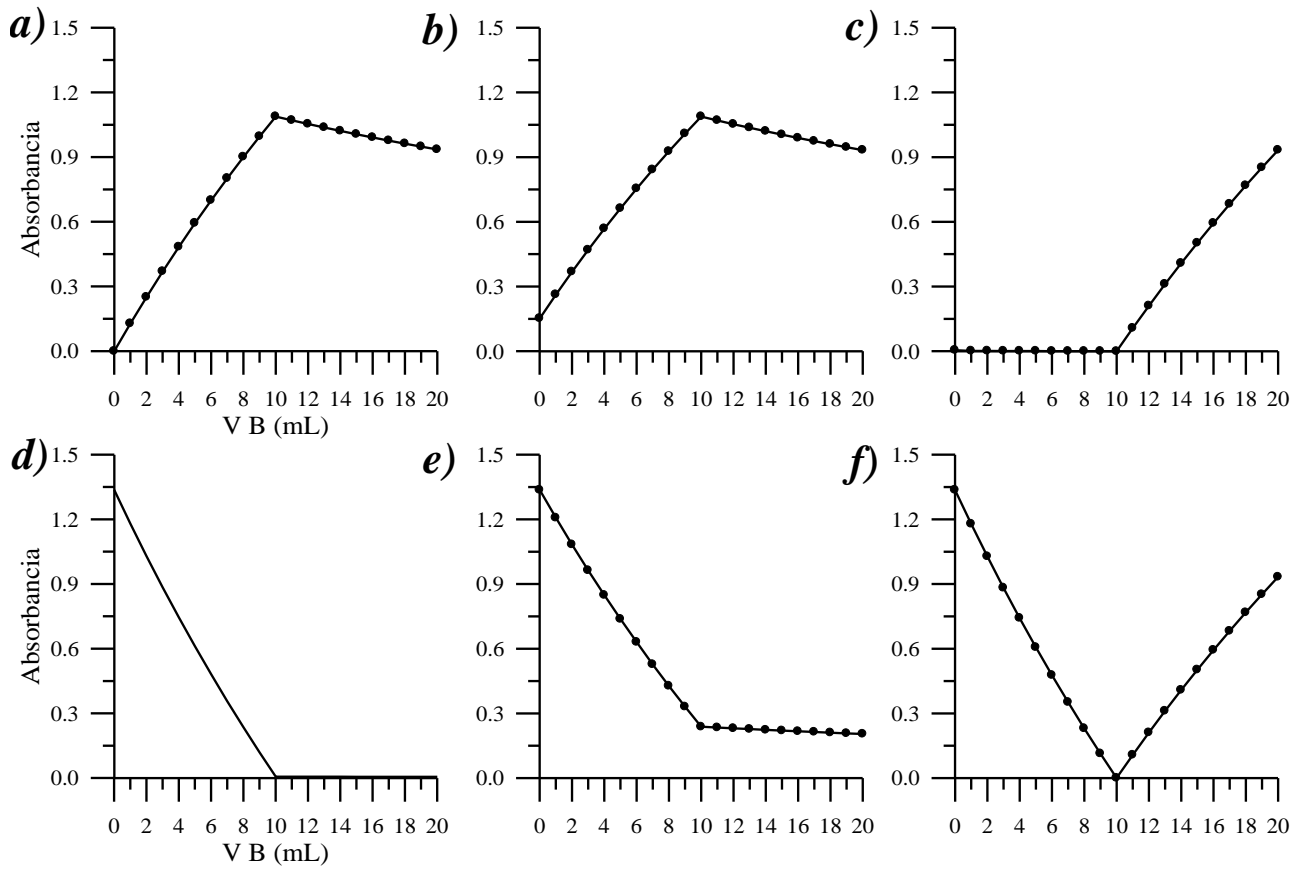
e) $\epsilon_A = 6680$, $\epsilon_B = 0$ y $\epsilon_{AB} = 1430$.

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)



10.- 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 6.30×10^2 y 7.12×10^3 para la disolución ácida y 2.06×10^4 y 9.60×10^2 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 2.0×10^{-5} y 16×10^{-5} 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, ϵ .

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 Lambert-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:

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

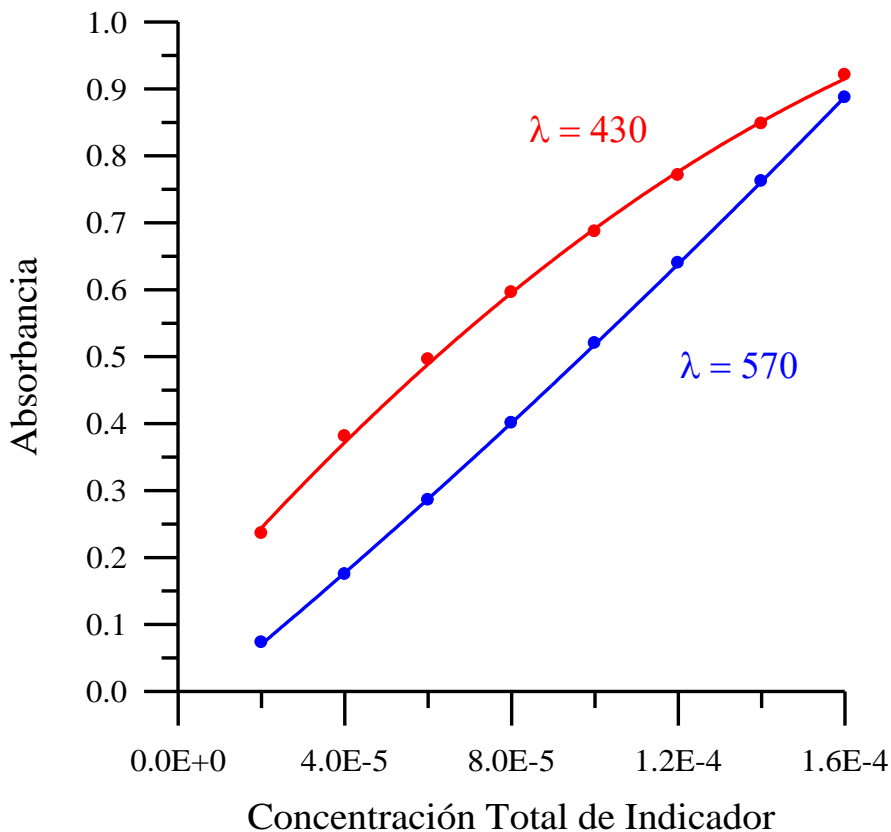
$$[\text{HIn}] = C_0 - [\text{In}^-] = C_0 - \frac{1}{2} K_a \left(\sqrt{1 + \frac{4C_0}{K_a}} - 1 \right)$$

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

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

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

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



Se trata, como hemos ya comentado, de un **CASO TÍPICO DE DESVIACIÓN QUÍMICA 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.

11.- Se prepara una serie de disoluciones en las que la cantidad Fe(II) se mantiene constante con 2.00 mL de disolución de concentración 7.12×10^{-4} M y se varía el volumen de disolución 7.12×10^{-4} M de o-fenantrolina. Después de diluir todas las muestras a 25 mL, los datos de absorción obtenidos midiendo a 510 nm en una cubeta de 1.00 cm son los siguientes

mL de o-fenantrolina	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
Absorbancia (510 nm)	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

Estimar la composición y la constante del mismo.

Se trata del método de la razón molar en la que se mantiene constante la cantidad de Fe^{2+} añadida y se aumenta progresivamente la de ligando. Se hace la representación A frente a la relación $C_{\text{OF}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$. Como las concentraciones iniciales del catión ferroso y de la ortofenantrolina son iguales, la relación de concentraciones se obtiene de manera inmediata como la relación de volúmenes.

mL de o-fenantrolina	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
$[\text{OF}]/[\text{Fe}^{2+}]$	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6
Absorbancia (510 nm)	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

Se busca el punto de corte entre las dos rectas: antes (exceso de metal) y después (exceso de ligando) del punto de equivalencia, dónde, la reacción es estequiométrica.

El tramo 2 (después del punto de equivalencia) es sencillo ya que, como solo absorbe el complejo, la absorbancia es prácticamente constante (se corrige la dilución a 25 mL). Recta $y = 0.72$.

En el tramo 1 se hace un ajuste por mínimos cuadrados con los datos alejados del punto de equivalencia, ya que en las proximidades al punto de equivalencia hay curvatura. Ajustando con 1,1.5 y 2 se tiene $y = 0.24x$. En el punto de corte: $0.72 = 0.24x$; $x = 3$, que coincide con la solución gráfica.

Para tener en cuenta hasta donde ajustamos, se pueden calcular pendientes entre dos puntos experimentales contiguos y se observa cuando la pendiente cambia de valor:

$$\text{(intervalo 1-1.5)} \quad b_1 = (0.36 - 0.24) / (1.5 - 1) = 0.24$$

$$\text{(intervalo 1.5-2)} \quad b_2 = (0.48 - 0.36) / (2 - 1.5) = 0.24$$

$$\text{(intervalo 2-2.5)} \quad b_3 = (0.593 - 0.48) / (2.5 - 2) = 0.226$$

$$\text{(intervalo 2.5-3)} \quad b_4 = (0.700 - 0.593) / (3 - 2.5) = 0.214$$

$$\text{(intervalo 3-4)} \quad b_5 = (0.720 - 0.700) / (4 - 3) = 0.02$$

La estequiometría del complejo es 1:3, por tanto FeL_3

Para calcular la fuerza del complejo comparamos el valor experimental, para $[\text{OF}]/[\text{Fe}] = 3$, de la absorbancia, 0.700 con el teórico, 0.720 (todo el metal formando complejo)

En este momento, la concentración de complejo es:

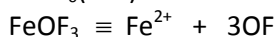
$$[\text{FeOF}_3] = 2 * 7.12 \cdot 10^{-4} / 25 = 5.696 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Por tanto:

$$\epsilon b = 0.720 / 5.696 \cdot 10^{-5} = 12640$$

Cuando la Absorbancia es 0.700, $[\text{FeOF}_3] = 0.700 / 12640 = 5.538 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Y ya se puede calcular α :

$$C = C_0(1-\alpha) \rightarrow 5.538 \cdot 10^{-5} = 5.696 \cdot 10^{-5} (1-\alpha) ; \alpha = 1 - 5.538 / 5.696 = 0.02774.$$

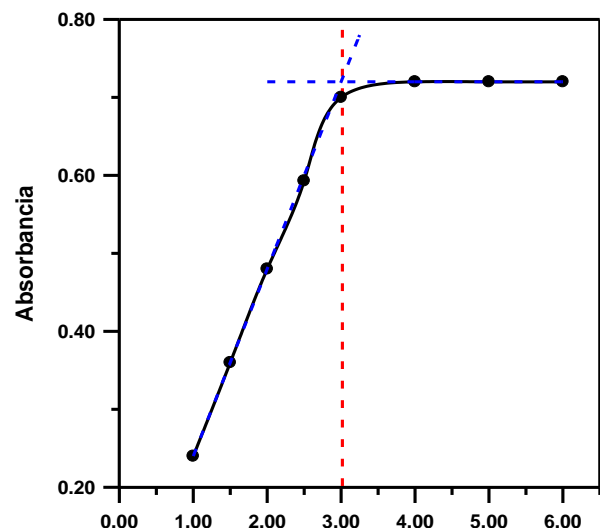


C_0

$$C_0(1-\alpha) \quad C_0\alpha \quad 3C_0\alpha$$

$$K_d = [\text{Fe}^{2+}][\text{OF}]_3 / [\text{FeOF}_3] = C_0\alpha^3 C_0^3 \alpha^3 / C_0(1-\alpha) = 27C_0^3 \alpha^4 / (1-\alpha) = 27(5.696 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 0.02774^4 / (1 - 0.02774) = 3.03910^{-18}$$

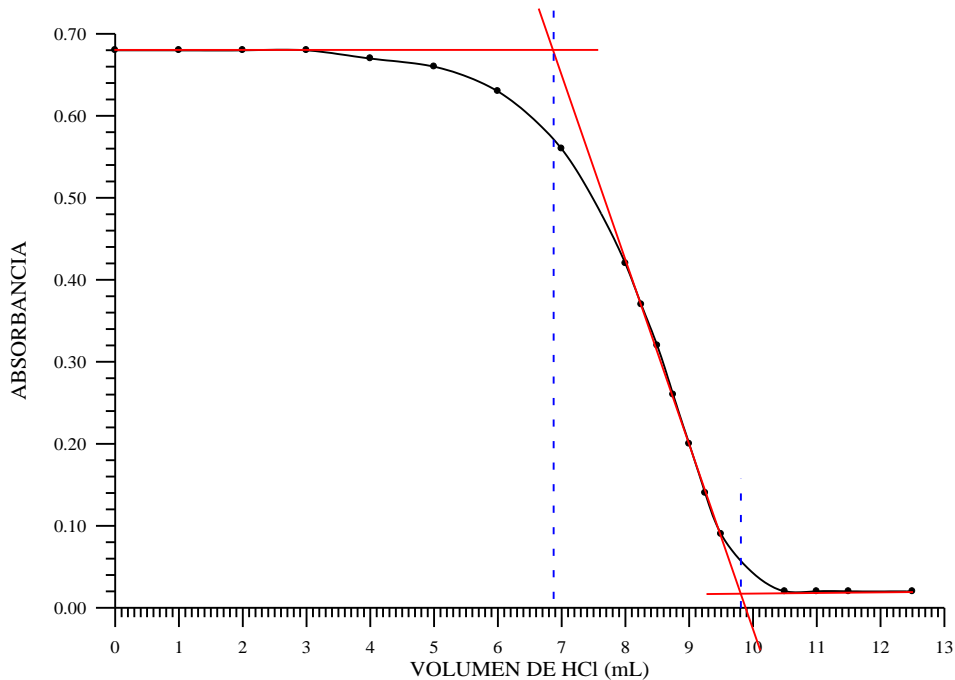
$$K_f = 1/K_d = 3.29 \cdot 10^{17}.$$



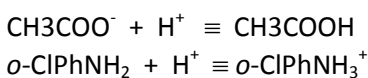
12.- Una mezcla de una disolución de acetato de sodio y *o*-cloroanilina, 100 mL cada una, fue valorada en ácido acético glacial a 312 nm con una disolución 0.1010 N HClO₄. Se obtuvieron los siguientes datos una vez corregidos por la dilución:

V(mL)	0	2	4	5	6	7	8	8.25	8.5	8.75	9	9.25	9.5	10.5	12
A _{λ=350 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

Representar los datos y calcular las concentraciones de acetato de sodio y *o*-cloroanilina en las disoluciones originales. Tengáse en cuenta que el acetato de sodio no absorbe en el UV.



Ambas sustancias tienen carácter básico y reaccionan valorándose con ácido perclórico:



Ni el acetato ni el ácido acético absorben en el UV.

La anilina presenta absorbancia debido a la transición $n-\pi^*$.

El catión anilinio no absorbe ya que los electrones n pasan a ser σ y se pierde la posible transición $n-\pi^*$.

Observando la curva de valoración, primero se valora acetato sódico ya que a 350 nm sólo absorbe *o*-cloroanilina y al principio de la curva la absorbancia permanece invariable con un valor de absorbancia de 0.68. Hasta que no comienza a valorarse la *o*-cloroanilina, y por tanto consumirse, no disminuye la absorbancia. Esta disminución es progresiva hasta que toda la *o*-cloroanilina esté valorada y no haya más señal que la del blanco (no sería así si el catión *o*-cloroanilinio absorbiese a 350 nm). Igualmente se deduce que el acetato es una base más fuerte que *o*-Cloroanilina

Puntos de equivalencia: el primero, para ANa a 6.9 mL y el segundo para ANa + *o*-CloroAnilina = 9.8 mL.

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

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

examen.- Para determinar la composición del complejo Fe(II) o-fenantrolina se usó el método de las variaciones continuas. Se mezclaron los volúmenes indicados en la tabla de disolución 6.72×10^{-4} M de Fe(II) con suficiente volumen de disolución de o-fenantrolina de la misma concentración para obtener un volumen final de 10 mL, después de lo cual el sistema se diluye a 25 mL, midiéndose la absorbancia a 510 nm en cubetas de 1.00 cm.

mL Fe(II)	A (510 nm)	mL Fe(II)	A(510 nm)
0.00	0.000	5.00	0.565
1.00	0.340	6.00	0.450
1.50	0.510	7.00	0.335
2.00	0.680	8.00	0.223
3.00	0.794	9.00	0.108
4.00	0.680	10.00	0.000

Determinar la estequiometría del complejo así como la absorptividad molar del mismo.

