



Trabajo Práctico N°7: Estudio de equilibrio químico por espectrofotometría

Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Abril 2021

Bioq. Christian Byrne

Estudio de equilibrio químico por espectrofotometría

PARTE 1:

Equilibrio de formación de complejos

Estudio del complejo
Fe(III)- sulfosalicilato por
el método de las
variaciones continuas

→ Fórmula

→ K_{est}



PARTE 2:

Equilibrio ácido-base

Indicador ácido-base
verde de bromocresol

→ pK_{In}

PARTE 1: Equilibrio de formación de complejos

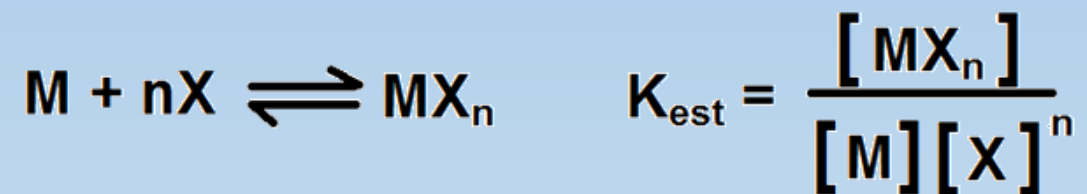
La espectrofotometría es una técnica útil para dilucidar la composición de iones complejos en solución y para determinar sus constantes de estabilidad (llamadas también de formación). La eficacia de la técnica se debe al hecho de que las medidas cuantitativas de absorción se pueden hacer sin perturbar los equilibrios que se estudian.

Con el fin de simplificar el estudio de complejos por espectrofotometría vamos a buscar condiciones en donde se verifique que:

- **Se forma un único complejo**
- **El complejo es la única especie absorbente a esa λ**
- **El complejo cumple con la ley de Beer**

PARTE 1: Equilibrio de formación de complejos

Así, por lo tanto, si consideramos la formación de un complejo mononuclear genérico MX_n



la absorbancia de la solución va a venir dada por:

$$A = \epsilon_{\text{MX}_n} \cdot b \cdot [\text{MX}_n]$$

PARTE 1: Equilibrio de formación de complejos

MÉTODO	APLICACIÓN	CÁLCULOS
Razón molar	Complejos mononucleares alta estabilidad	Fórmula K_{est}
Variaciones continuas	Complejos mononucleares estabilidad intermedia	Fórmula K_{est}
Razón pendientes	Complejos con baja estabilidad	Fórmula

Método de las variaciones continuas

En el **método de Job o de las variaciones continuas** se prepara una serie de soluciones en las que la concentración total de metal más ligando se mantiene constante. Si C_M y C_L representan las concentraciones totales (analíticas) de metal y ligando, tenemos que todas las soluciones cumplen con el requisito

$$C_T = C_M + C_X = \text{CONSTANTE}$$

pero se varía la relación de uno respecto del otro. Normalmente se preparan soluciones de M y X de igual concentración, y se van variando los volúmenes. De esta manera, tenemos una serie de soluciones en donde lo que varía es la fracción molar del metal:

$$f_M = C_M/C_T$$

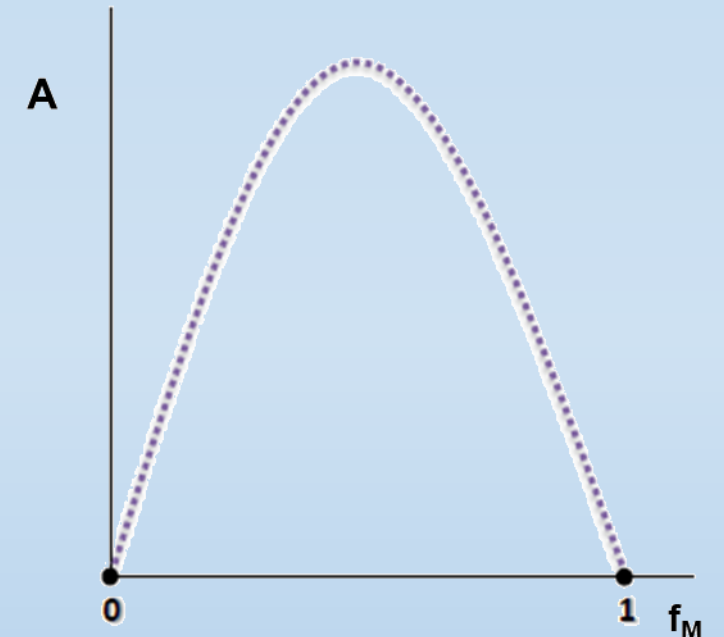
Método de las variaciones continuas

Seguidamente, se procede a la medida de la absorbancia de cada una de estas soluciones y se grafica dicho valor en función de la fracción molar del metal f_M . El método permite determinar la fórmula del complejo (el valor de n) y, dentro de cierto rango, su constante de estabilidad.

Al graficar A vs. f_M para complejos de estequiometría 1:1, se obtiene una curva simétrica

La forma de la curva va a depender de la estabilidad del complejo. Si no hubiera disociación ($K_{est} \rightarrow \infty$), la curva sería triangular, mientras que a medida que aumenta la disociación la curva se achata.

Tener en cuenta que la absorbancia es nula cuando tenemos sólo ligando ($f_M=0$) o sólo metal ($f_M=1$).



Método de las variaciones continuas

Trazamos tangentes a la gráfica experimental (líneas continuas). Estas dos rectas corresponden al comportamiento que se obtendría en ausencia de disociación, y se cortan en el valor de f_M que corresponde a la estequiometría del complejo ($f_M^{\text{máx}}$).

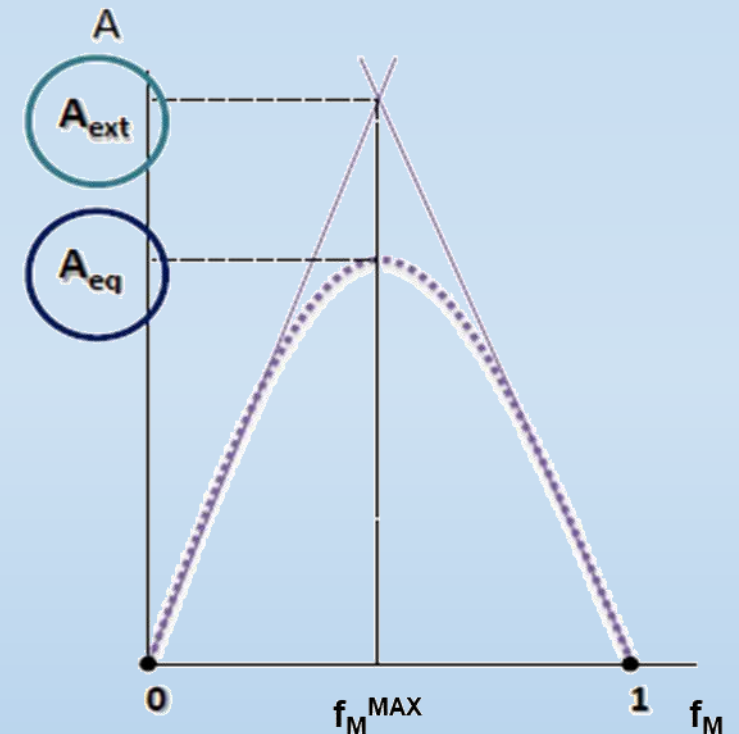
En este punto:

$$C_M^{\text{máx}} = f_M^{\text{máx}} \cdot C_T$$

$$C_X^{\text{máx}} = f_X^{\text{máx}} \cdot C_T = (1 - f_M^{\text{máx}}) \cdot C_T$$

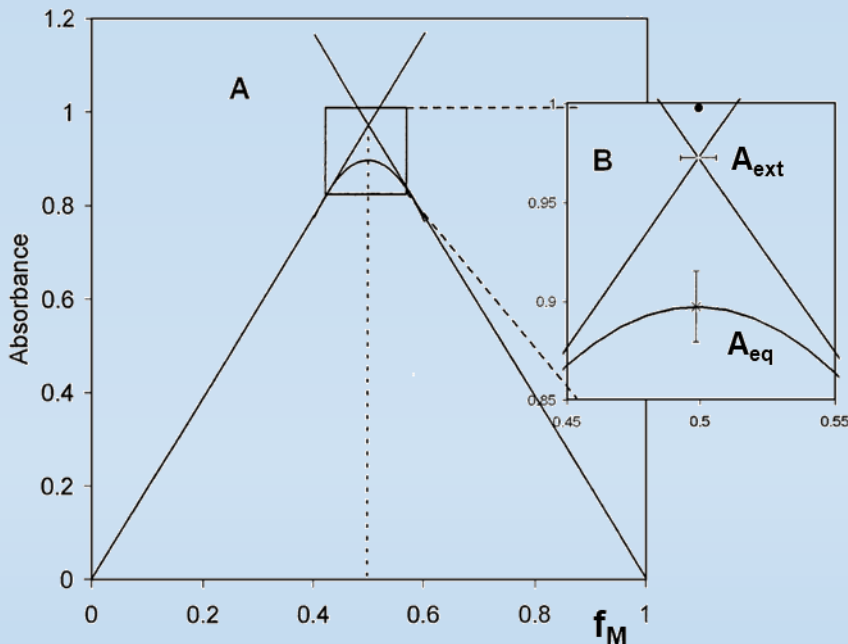
$$MX_n \quad \Rightarrow \quad n = \frac{C_X^{\text{máx}}}{C_M^{\text{máx}}} = \frac{(1 - f_M^{\text{máx}})}{f_M^{\text{máx}}}$$

Este método para determinar n no tiene demasiado error aun cuando la disociación es importante (gran diferencia entre A_{extr} y A_{eq}) porque se hace una extrapolación a partir de las medidas de los extremos (puntos fijos con $A=0$).



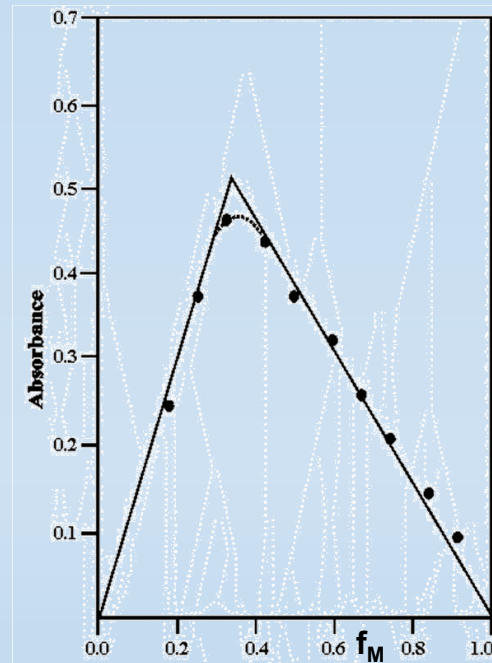
Método de las variaciones continuas

Para un complejo 1:1 como el del gráfico (MX), $f_M^{\text{máx}} = 0,5$ y tenemos una curva simétrica. Para un complejo MX_2 , por ejemplo, $f_M^{\text{máx}} = 1/3$, y la curva ya no es simétrica.



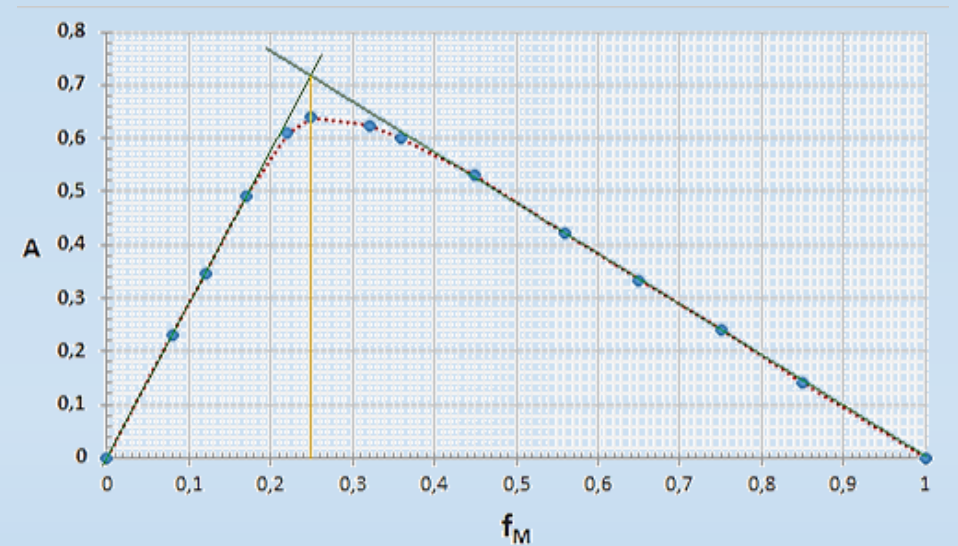
MX

$$f_M^{\text{máx}} = 0,5$$



MX_2

$$f_M^{\text{máx}} = 0,33$$



MX_3

$$f_M^{\text{máx}} = 0,25$$

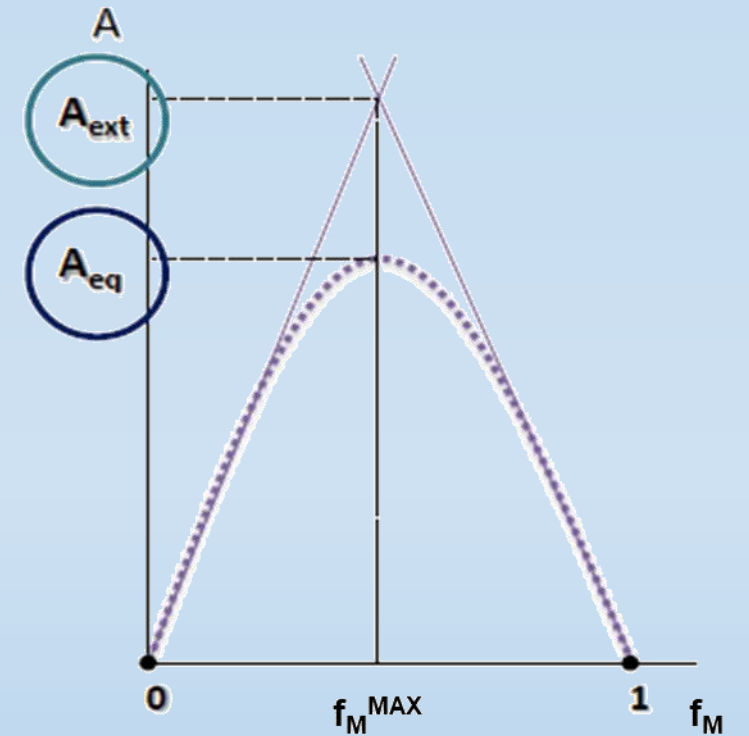
Método de las variaciones continuas

Del gráfico obtenemos dos valores de absorbancia que nos van a permitir el posterior cálculo de K_{est} :

Absorbancia extrapolada A_{ext}

corresponde al caso hipotético en el que no hay disociación del complejo, esto es, $[MX_n] = C_M^{máx}$

$$A_{ext} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot C_M^{máx} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot f_M^{máx} \cdot C_T$$



Método de las variaciones continuas

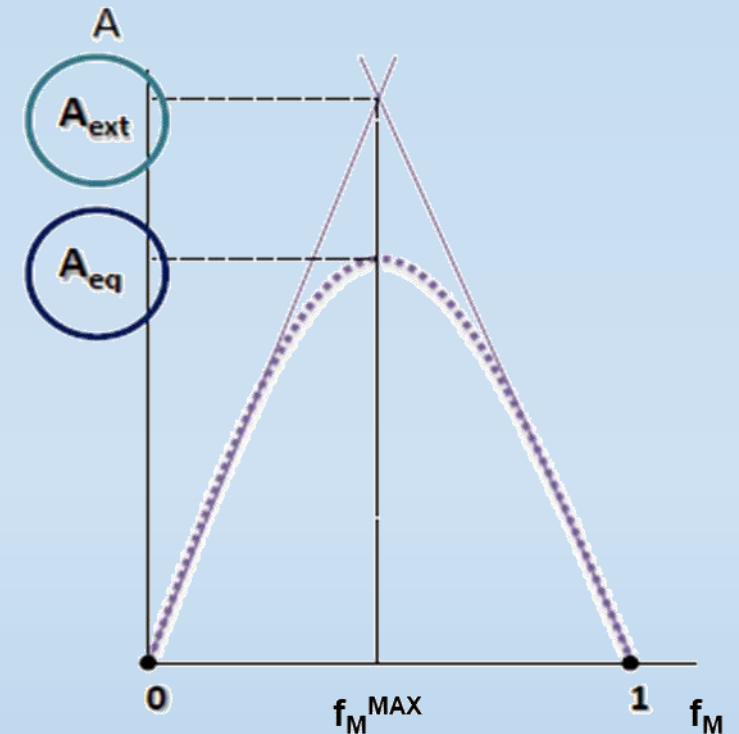
Del gráfico obtenemos dos valores de absorbancia que nos van a permitir el posterior cálculo de K_{est} :

Absorbancia de equilibrio A_{eq}

corresponde al máximo de la curva experimental, y está determinada por la concentración de complejo en el equilibrio

$$A_{eq} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot [MX_n]$$

Mientras más grande sea la diferencia entre A_{ext} y A_{eq} mayor será la disociación del complejo (menor K_{est})



Método de las variaciones continuas

A partir de los valores de absorbancia extrapolada y de equilibrio podemos calcular la concentración en equilibrio del complejo $[ML_n]$:

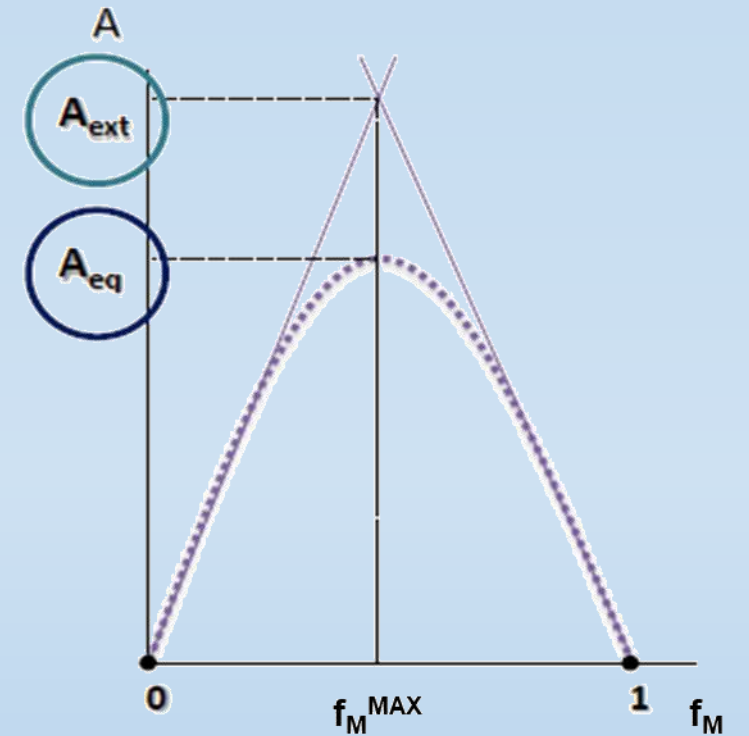
$$A_{\text{eq}} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot [MX_n]$$

$$A_{\text{ext}} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot C_M^{\text{máx}} = \epsilon_{MX_n} \cdot b \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T$$

$$\frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} = \frac{[MX_n]}{f_M^{\text{máx}} \cdot C_T}$$



$$[MX_n] = \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T$$



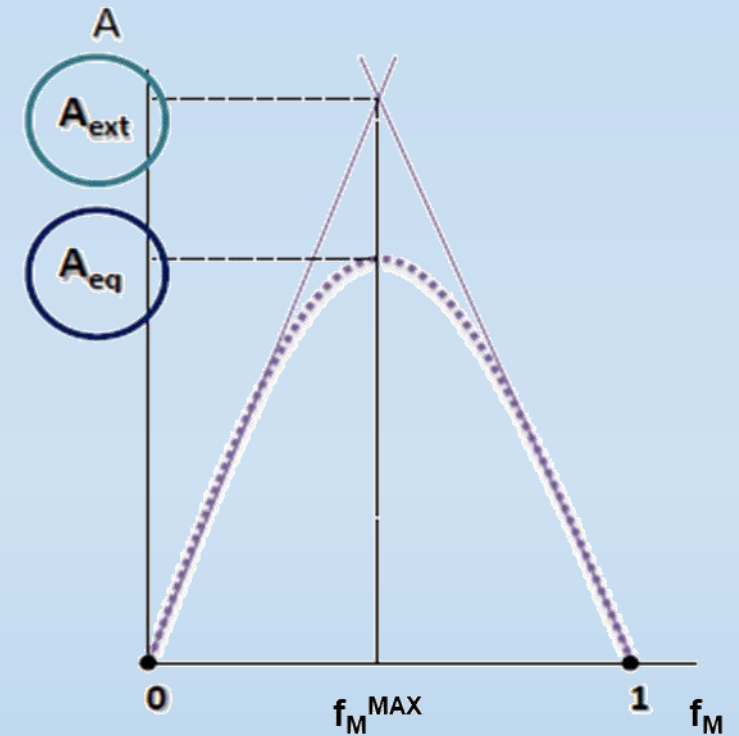
Método de las variaciones continuas

La concentración analítica del metal en el punto estequiométrico será igual a la suma de las concentraciones de metal libre y metal como complejo:

$$C_M^{\text{máx}} = [M] + [MX_n]$$

Por lo tanto, la concentración de metal libre en el equilibrio será:

$$\begin{aligned} [M] &= C_M^{\text{máx}} - [MX_n] = f_M^{\text{máx}} \cdot C_T - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$



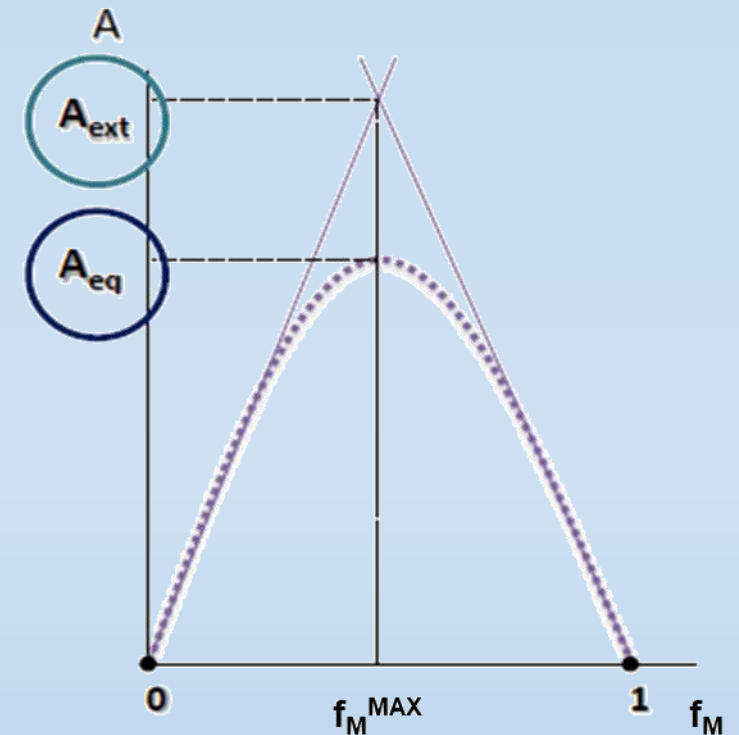
Método de las variaciones continuas

Asimismo, la concentración analítica del ligando en el punto estequiométrico será igual a la suma de las concentraciones de ligando libre y ligando formando parte del complejo:

$$C_X^{\text{máx}} = [X] + n [MX_n]$$

Por lo tanto, la concentración de ligando libre en el equilibrio será:

$$\begin{aligned} [X] &= C_X^{\text{máx}} - n [MX_n] = (1 - f_M^{\text{máx}}) \cdot C_T - n \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= n f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$



Método de las variaciones continuas

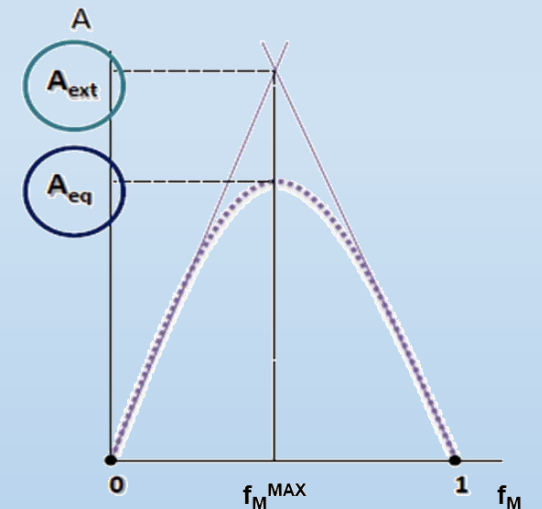
A continuación se calcula K_{est} empleando las concentraciones de M, L y ML_n en el equilibrio.

$$[MX_n] = \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T$$

$$\begin{aligned} [M] &= C_M^{\text{máx}} - [MX_n] = f_M^{\text{máx}} \cdot C_T - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [X] &= C_X^{\text{máx}} - n [MX_n] = (1 - f_M^{\text{máx}}) \cdot C_T - n \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= n f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$

$$K_{\text{est}} = \frac{[MX_n]}{[M][X]^n}$$



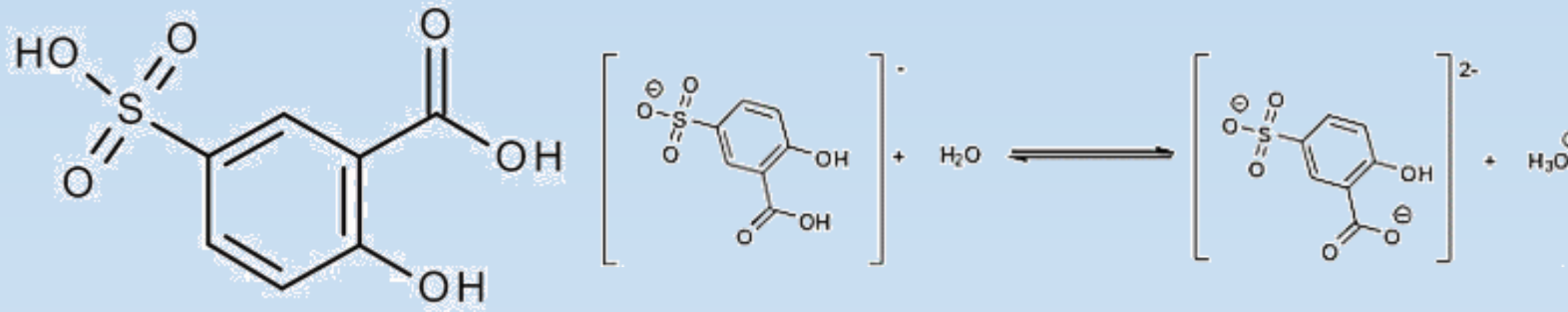
Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

En este TP aplicaremos el **método de las variaciones continuas** para determinar la fórmula (n) y la constante de estabilidad (K_{est}) del complejo que forma el Fe(III) con el sulfosalicilato:

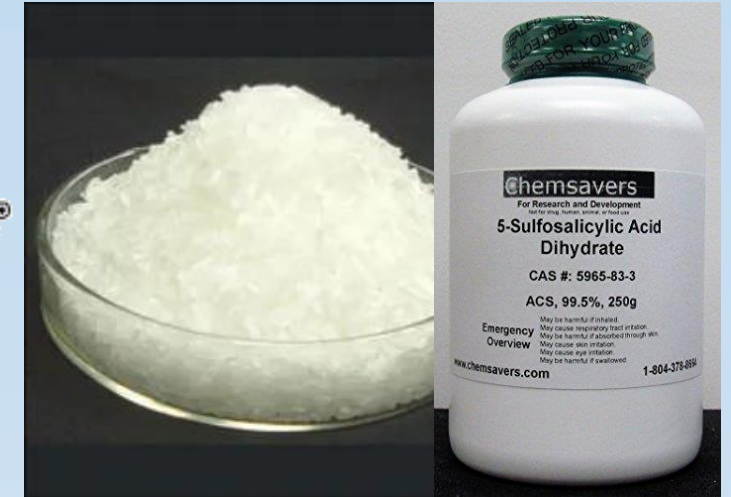
Fe(III) + sulfosalicilato → Complejo color rojo-violeta



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas



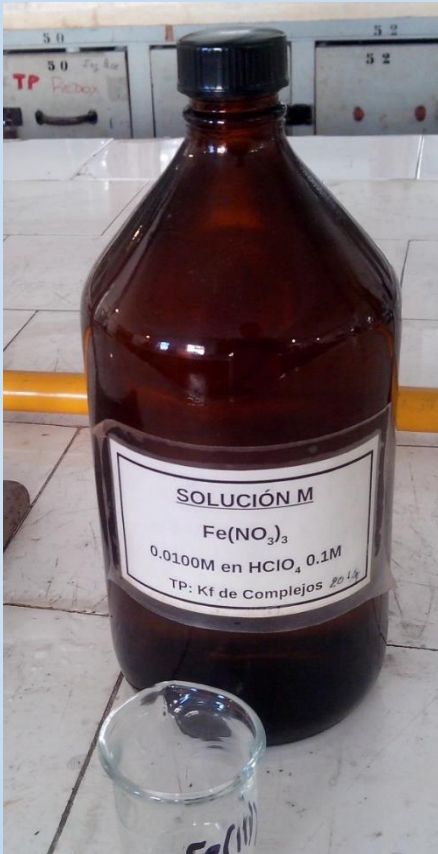
ácido 5-sulfosalicílico



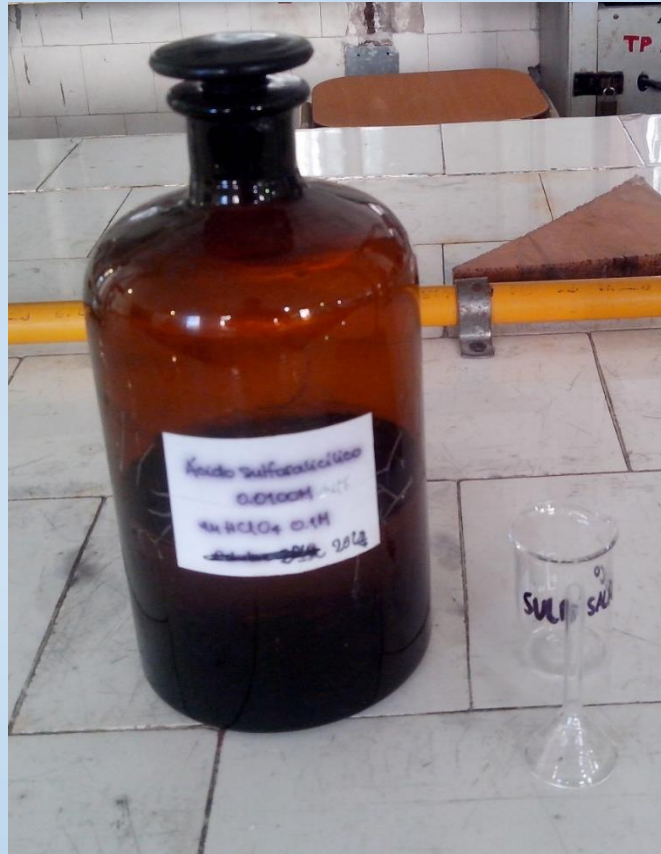
El ácido sulfosalicílico es un ácido triprótico. En solución acuosa, el grupo ácido sulfónico está completamente desprotonado (sulfonato), mientras que el OH fenólico permanece sin disociar salvo que el medio sea muy básico. A pH neutro, el grupo ácido carboxílico está parcialmente disociado, por lo que existe un equilibrio entre la forma monoaniónica y la forma dianiónica.

Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

- Soluciones a emplear:



**M: Fe(NO₃)₃ 0,01 M
en HClO₄ 0,1 M**



**X: ácido sulfosalicílico 0,01 M
en HClO₄ 0,1 M**



HClO₄ 0,1 M

Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas



M: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 M
en HClO_4 0,1 M

X: ácido sulfosalicílico 0,01 M
en HClO_4 0,1 M



HClO_4 0,1 M

Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

- Preparación de la serie de soluciones $V_f = 25$ ml (matraz aforado)

buretas {

Solución N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 M en HClO_4 0,1 M	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
X: ácido sulfosalicílico 0,01 M en HClO_4 0,1 M	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5

Llevar a volumen con HClO_4 0,1 M

Dejar transcurrir 20 minutos.



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas



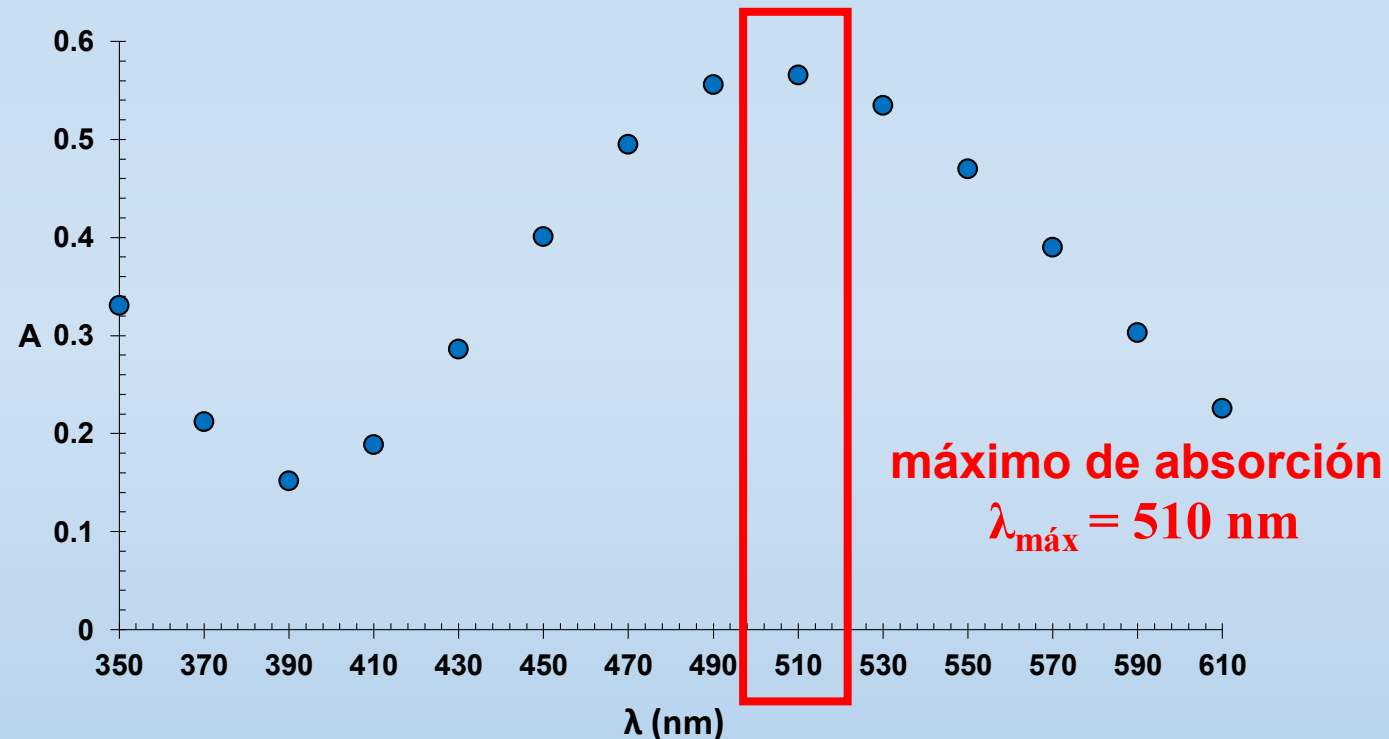
Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

Para hallar la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del complejo, se mide la absorbancia de la solución N°5 e/ **350 y 610 nm cada 20 nm**, empleando HClO₄ 0,1 M como blanco.



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

Para hallar la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del complejo, se mide la absorbancia de la solución N°5 e/ **350 y 610 nm cada 20 nm**, empleando HClO₄ 0,1 M como blanco.



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

A continuación se mide la absorbancia de todas las soluciones a $\lambda_{\text{máx}}$



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

A continuación se mide la absorbancia de todas las soluciones a $\lambda_{\text{máx}}$

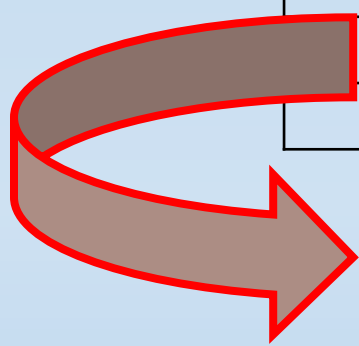
Solución N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_X (ml)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
V_M (ml)	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
f_M									
$A_{\lambda_{\text{máx}}}$	0,189	0,360	0,495	0,561	0,578	0,563	0,488	0,377	0,206



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

A continuación se mide la absorbancia de todas las soluciones a $\lambda_{\text{máx}}$

Solución N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_X (ml)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
V_M (ml)	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
f_M									
$A^{\lambda_{\text{máx}}}$	0,189	0,360	0,495	0,561	0,578	0,563	0,488	0,377	0,206



$$f_M = \frac{C_M}{C_T} = \frac{C_M}{C_M + C_X} = \frac{(V_M \cdot 0,01 \text{ M} / 25\text{ml})}{(V_M \cdot 0,01 \text{ M} / 25\text{ml}) + (V_X \cdot 0,01 \text{ M} / 25\text{ml})}$$

$$f_M = \frac{V_M}{V_M + V_X} = \frac{V_M}{5 \text{ ml}}$$



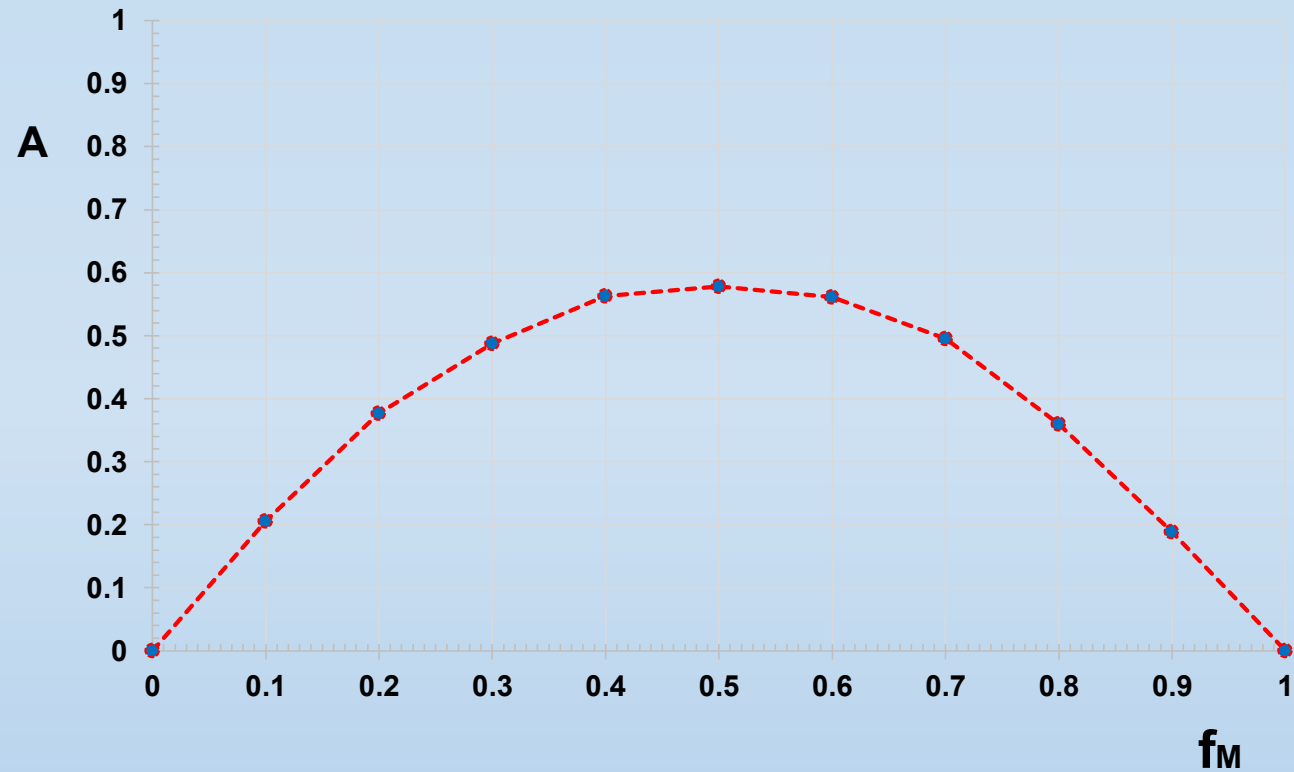
Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

A continuación se mide la absorbancia de todas las soluciones a $\lambda_{\text{máx}}$

Solución N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_x (ml)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
V_M (ml)	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
f_M	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
A^{λmáx}	0,189	0,360	0,495	0,561	0,578	0,563	0,488	0,377	0,206

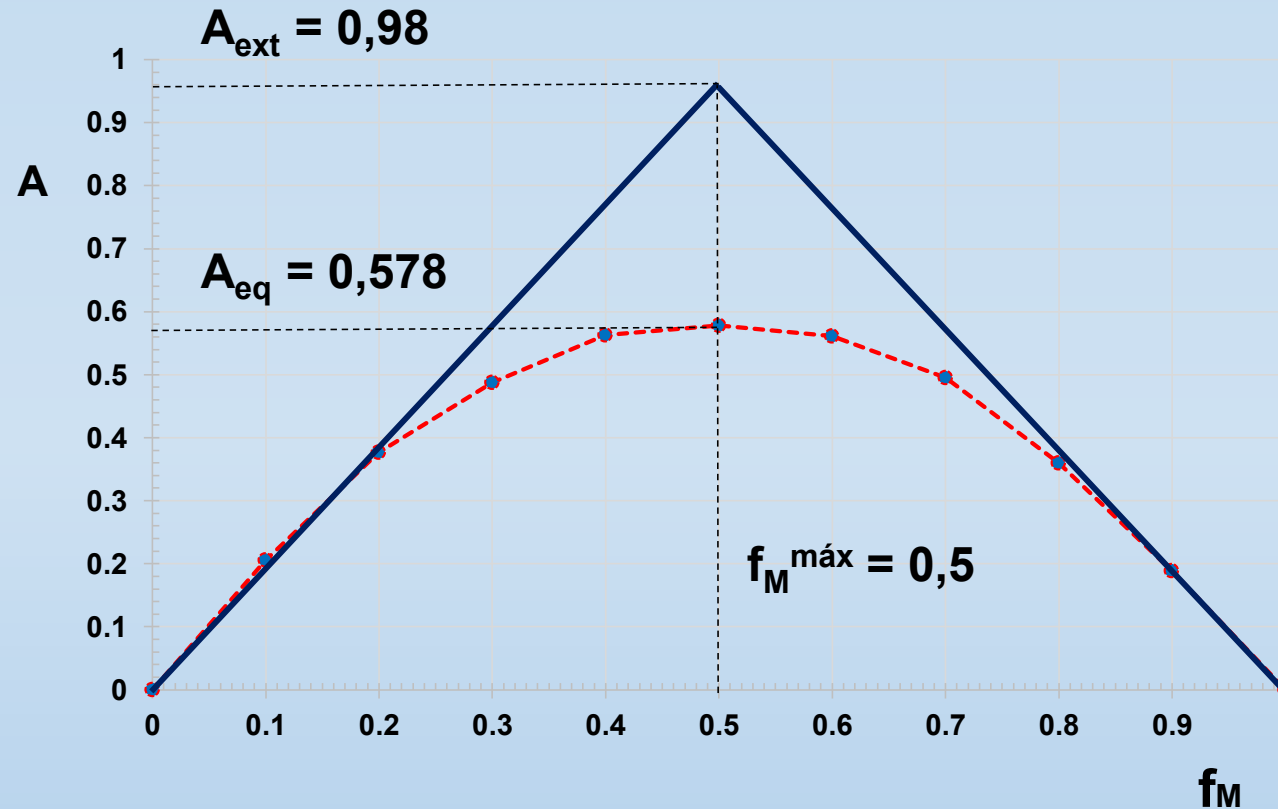
Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

Finalmente, se grafica $A^{\lambda_{\text{máx}}}$ en función de la fracción molar del metal f_M



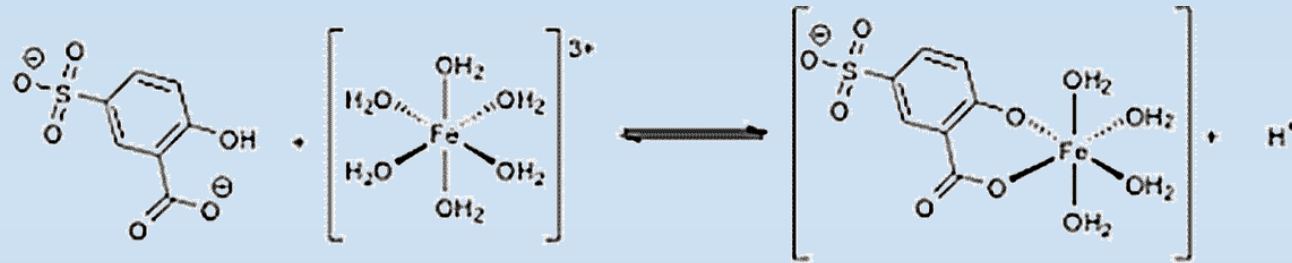
Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

Trazamos las tangentes



Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

$f_M^{\text{máx}} = 0,5$  complejo 1:1 (MX)

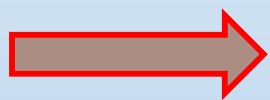


Determinación de la fórmula y la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-sulfosalicilato por el método de las variaciones continuas

$$A_{\text{ext}} = 0,98$$

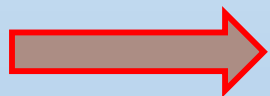
$$A_{\text{eq}} = 0,578$$

$$\begin{aligned} C_T &= C_M + C_X = (V_M \cdot 0,01 \text{ M} / 25 \text{ ml}) + (V_X \cdot 0,01 \text{ M} / 25 \text{ ml}) \\ &= (V_M + V_X) \cdot 0,01 \text{ M} / 25 \text{ ml} \\ &= (5 \text{ ml}) \cdot 0,01 \text{ M} / 25 \text{ ml} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$



$$[MX_n] = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[M] = [X] = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K_{\text{est}} = 3500$$

$$[MX_n] = \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T$$

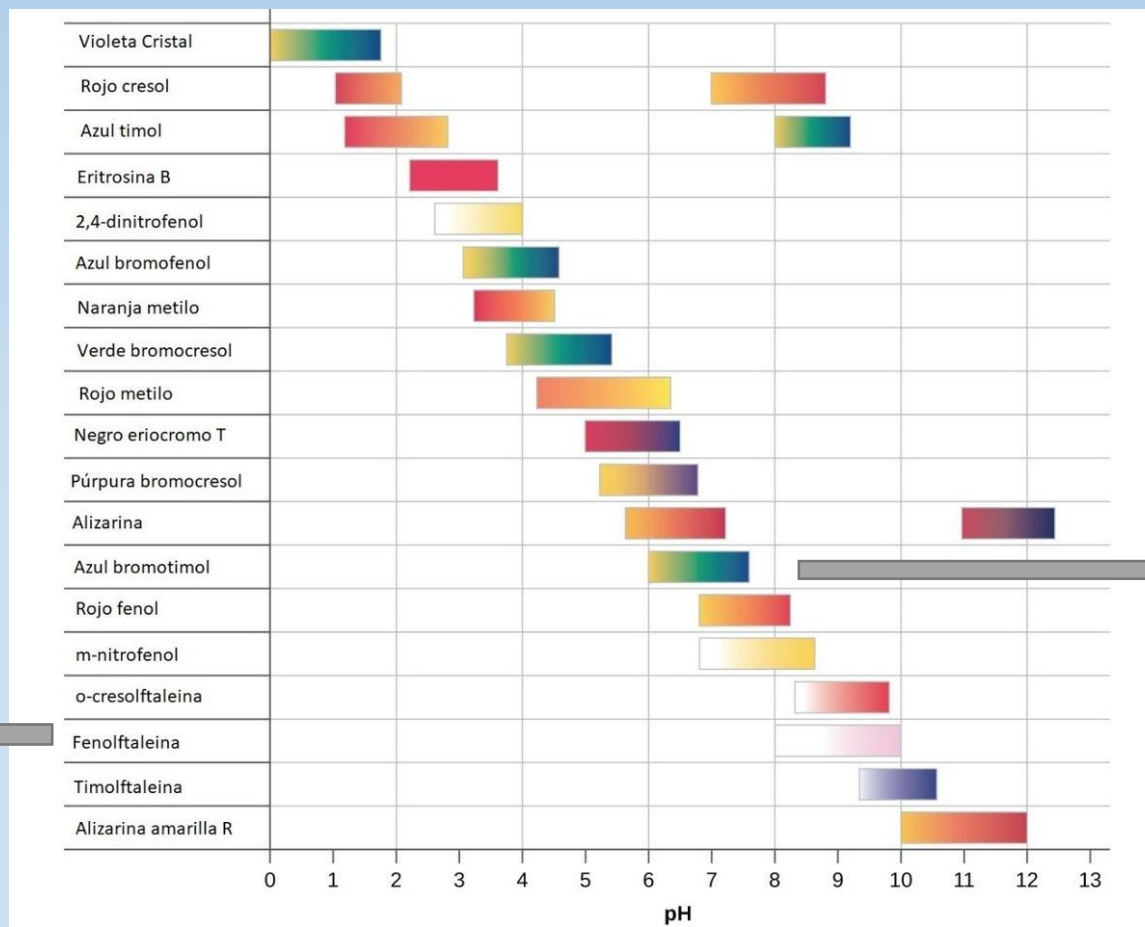
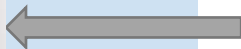
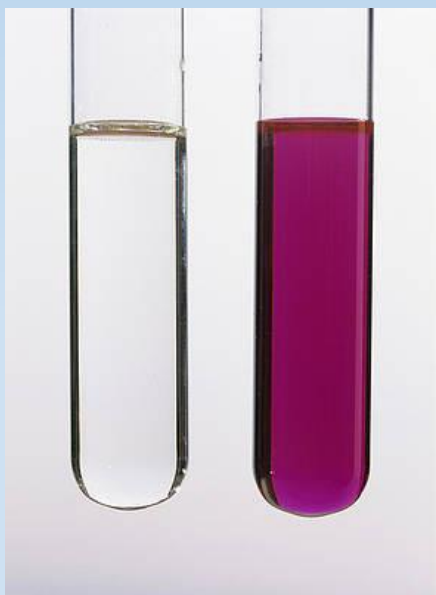
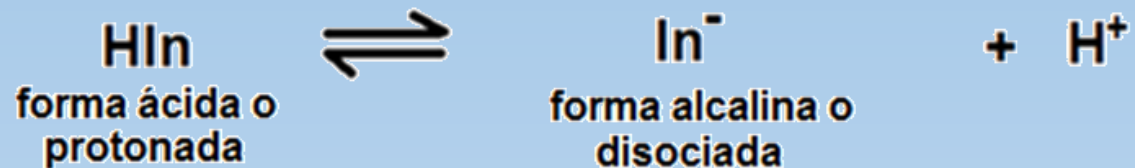
$$\begin{aligned} [M] &= C_M^{\text{máx}} - [MX_n] = f_M^{\text{máx}} \cdot C_T - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [X] &= C_X^{\text{máx}} - n [MX_n] = (1 - f_M^{\text{máx}}) \cdot C_T - n \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \cdot f_M^{\text{máx}} \cdot C_T \\ &= n f_M^{\text{máx}} C_T \left(1 - \frac{A_{\text{eq}}}{A_{\text{ext}}} \right) \end{aligned}$$

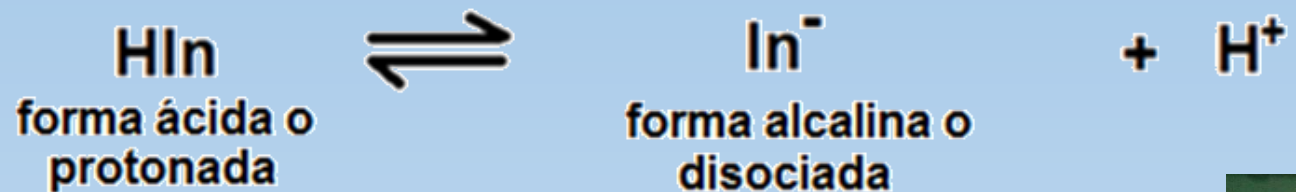
$$K_{\text{est}} = \frac{[MX_n]}{[M][X]^n}$$

PARTE 2: Equilibrio ácido - base

indicador ácido-base



PARTE 2: Equilíbrio ácido - base

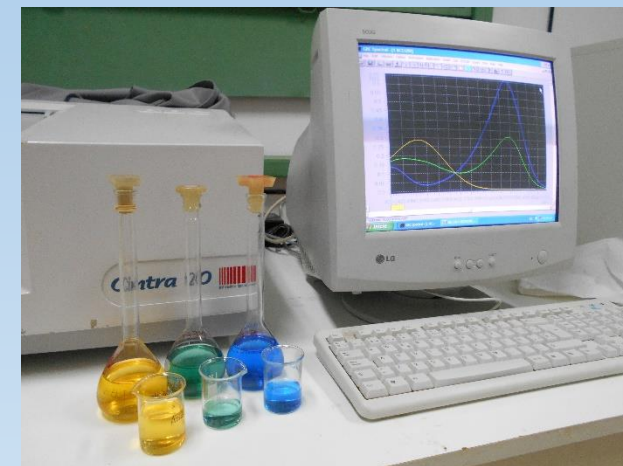


$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

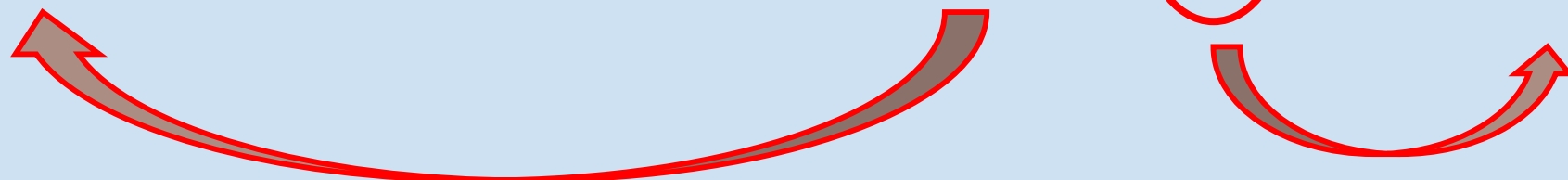
$$\text{p}K_{\text{In}} = \text{pH} - \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \text{pH} + \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$



pHmetro

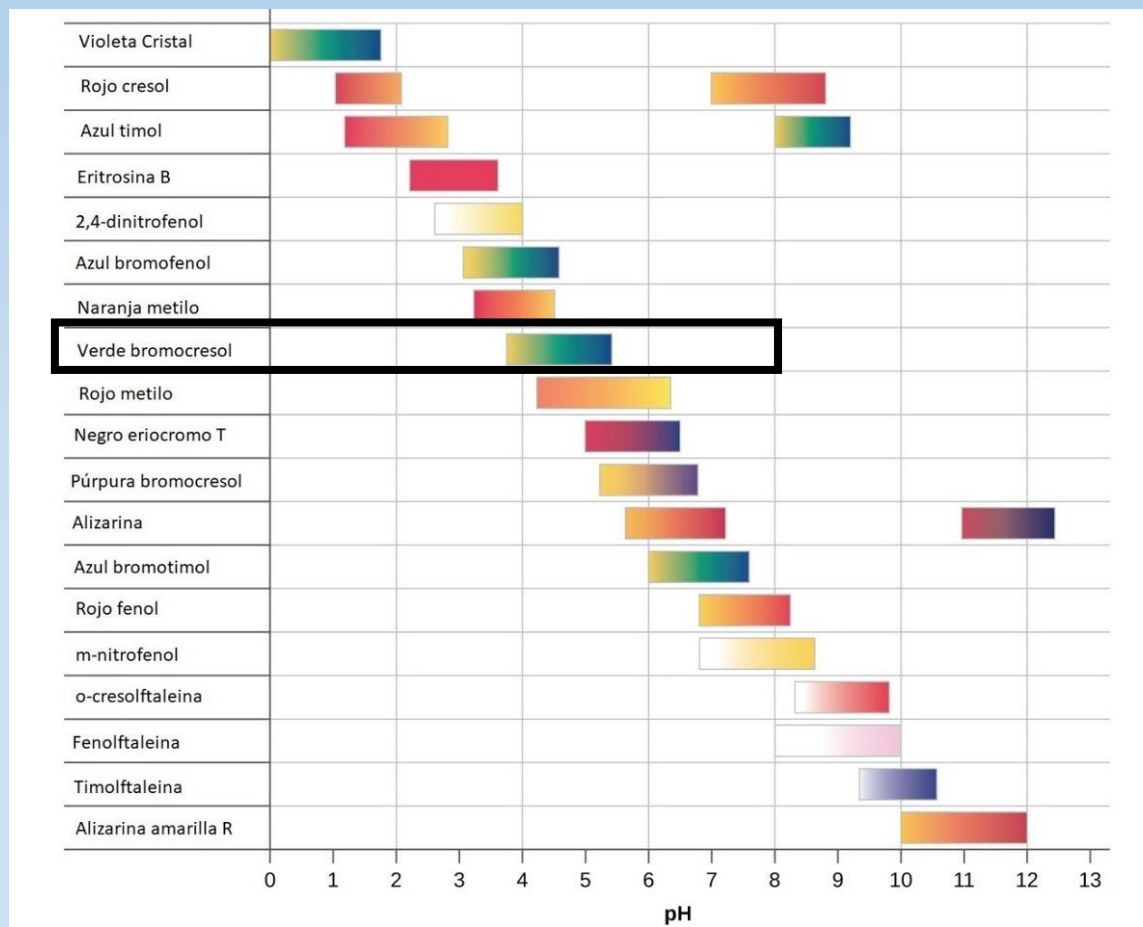
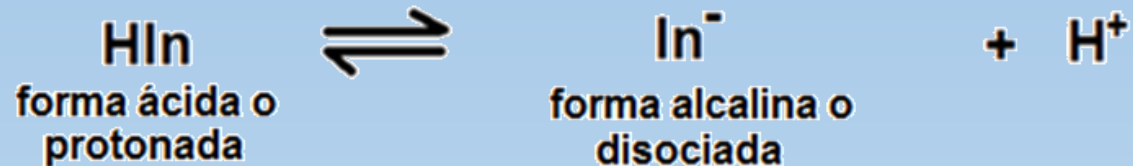


Medidas de absorbancia



PARTE 2: Equilibrio ácido - base

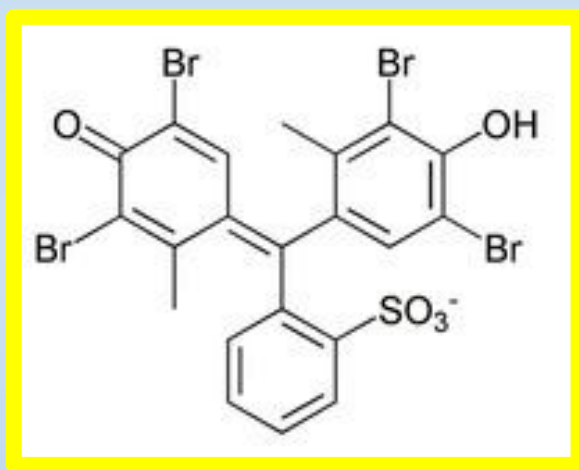
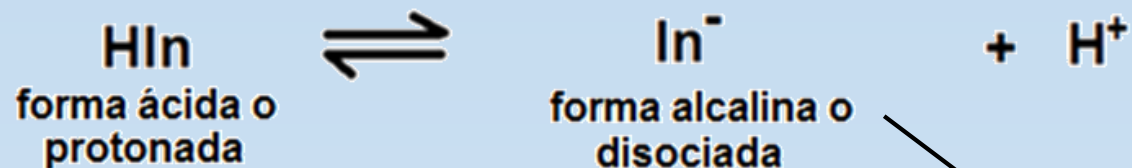
indicador ácido-base



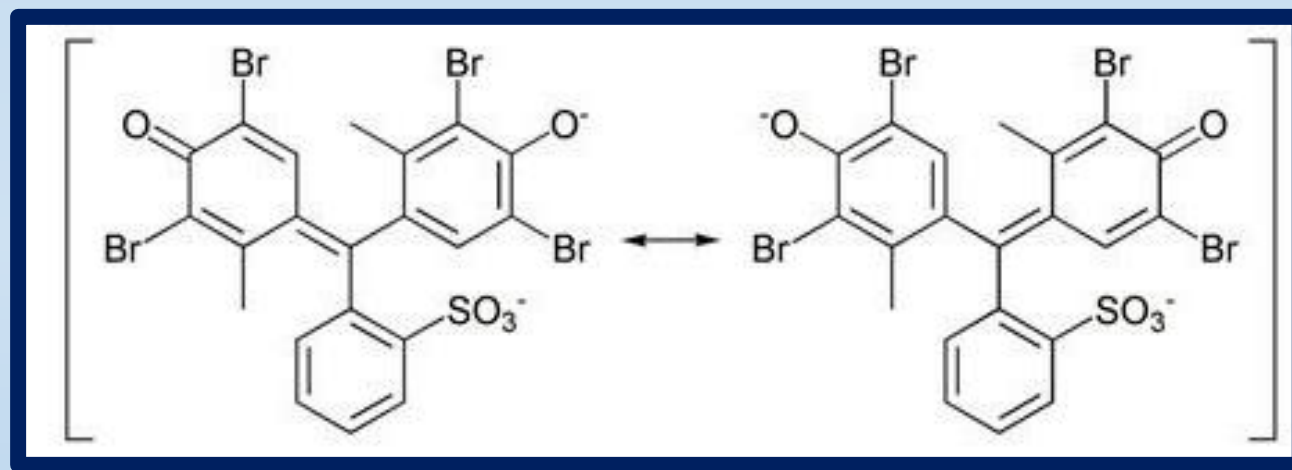
Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

verde de bromocresol
(VBC)

colorante de la familia del trifenilmetano



Forma monoaniónica
(amarilla)



Forma dianiónica
(azul)

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

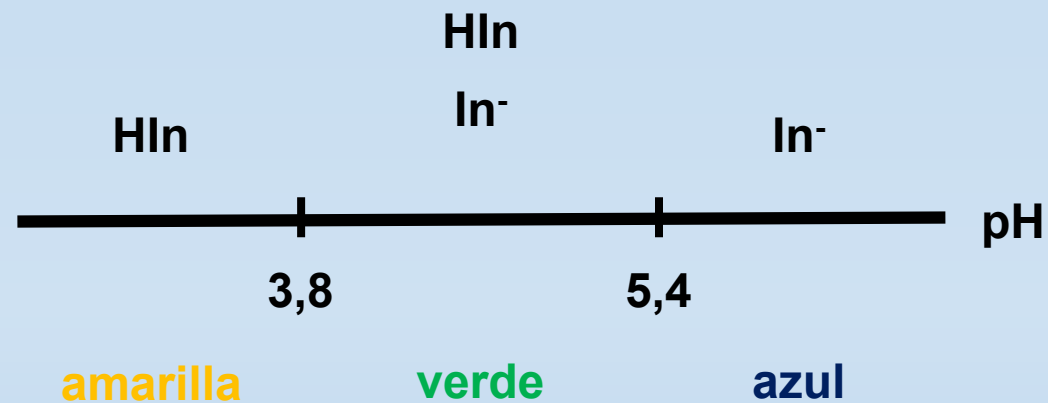
Bromocresol Green pH Tester pH Color Chart

1 drop per vial



3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0

2 drops per vial



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Lo que hacemos es preparar 3 soluciones en matraces de 100 ml, todas con la misma concentración total del indicador C_T , pero con diferentes valores de pH:



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

SOLUCIÓN ÁCIDA (AMARILLA)

Solución de VBC en la que la forma ácida no disociada HIn es la especie dominante

$$C_T = [\text{HIn}]$$

5 ml solución madre VBC $5 \cdot 10^{-4}$ M

(pipeta doble aforo)

+ 3 gotas HCl 12 M

+ llevar a volumen con AD

pH aprox. 2,5- 3

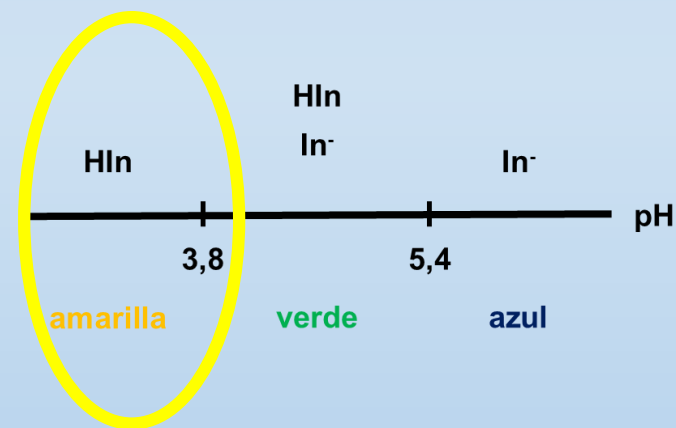


Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

SOLUCIÓN ÁCIDA (AMARILLA)

Solución de VBC en la que la forma ácida no disociada HIn es la especie dominante

$$C_T = [\text{HIn}]$$



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

SOLUCIÓN ALCALINA (AZUL)

Solución de VBC en la que la forma alcalina
disociada In^- es la especie dominante

$$C_T = [\text{In}^-]$$

5 ml solución madre VBC $5 \cdot 10^{-4}$ M

(pipeta doble aforo)

+ 5 ml NaCH_3COO 0,2 M

(pipeta graduada)

+ llevar a volumen con AD

pH aprox. 6,5

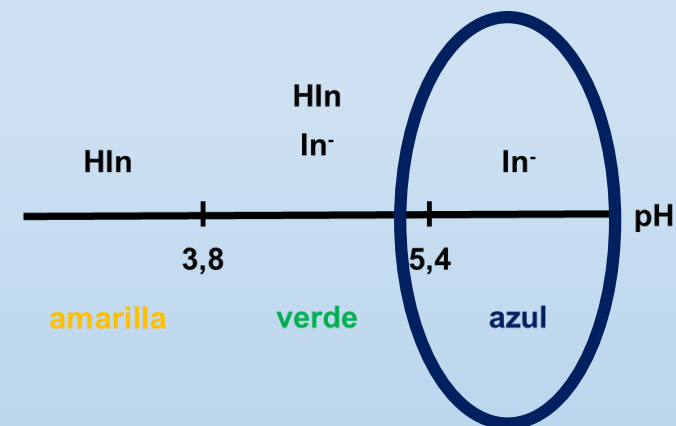


Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

SOLUCIÓN ALCALINA (AZUL)

Solución de VBC en la que la forma alcalina disociada In^- es la especie dominante

$$C_T = [\text{In}^-]$$



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol



SOLUCIÓN MEZCLA (VERDE)

Solución de VBC en la que ambas formas
se encuentran en equilibrio

$$C_T = [HIn] + [In^-]$$

5 ml solución madre VBC $5 \cdot 10^{-4}$ M

(pipeta doble aforo)

+ 5 ml $NaCH_3COO$ 0,2 M

+ 10 ml CH_3COOH 0,1 M

(pipeta graduada)

+ llevar a volumen con AD

pH aprox. 4,5

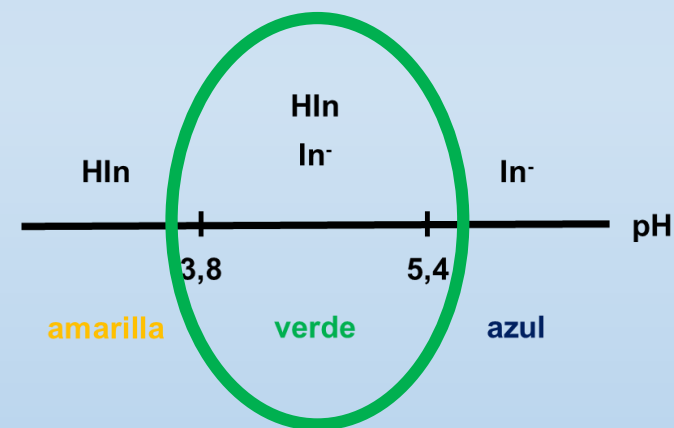
Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol



SOLUCIÓN MEZCLA (VERDE)

Solución de VBC en la que ambas formas se encuentran en equilibrio

$$C_T = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$$



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Para calcular pK recurrimos a la solución MEZCLA, que tiene un valor de pH tal que ambas formas se encuentran en equilibrio

$$pK_{In} = pH + \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

➡ el valor de pH de la solución intermedia o mezcla lo medimos exactamente con un pHmetro

➡ el cociente entre las dos especies en equilibrio $[HIn] / [In^-]$ lo hallamos a partir de medidas de absorbancia de las tres soluciones

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Medimos exactamente el valor de pH de la solución intermedia o mezcla con un pHmetro

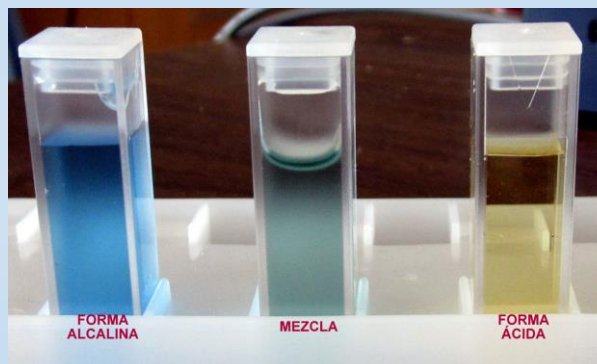


Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Medimos la absorbancia de las tres soluciones entre **400 y 700 nm**, empleando agua destilada como blanco. Luego se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda, obteniéndose así los espectros de las tres soluciones.

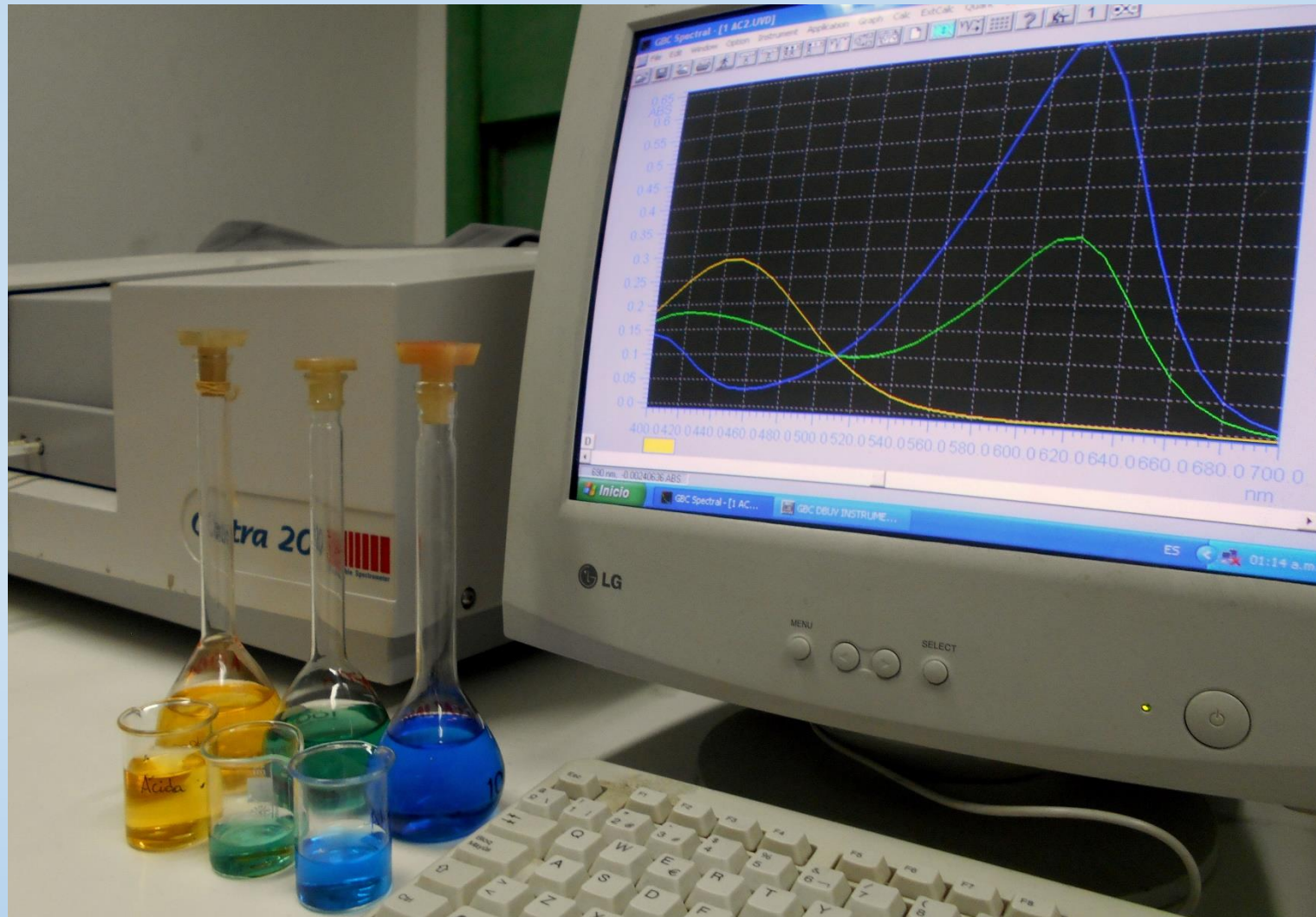


Thermo Helios
cada 20 nm



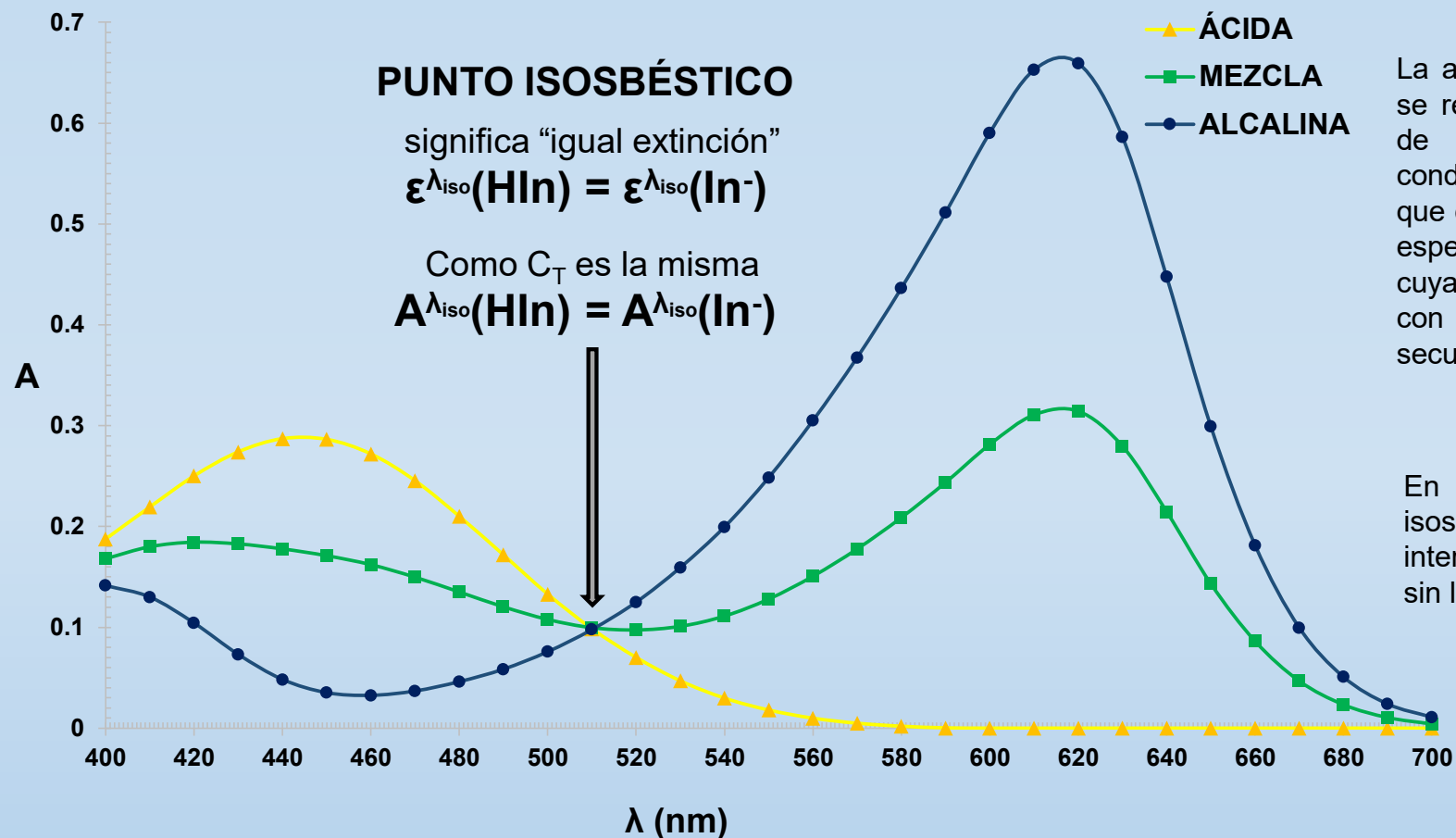
Cintra 20
cada 10 nm

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Los tres espectros se cortan en el denominado **punto isobéptico** (aprox. 510-515 nm).



La aparición de puntos isobépticos cuando se registran varios espectros de soluciones de una misma sustancia en distintas condiciones suele ser la mejor prueba de que en esas soluciones coexisten dos o más especies en equilibrio según una reacción cuya estequiometría se mantiene constante con el tiempo, no apareciendo reacciones secundarias.

En este caso, la presencia de un punto isobéptico indica que las dos formas se interconvierten directamente una en la otra, sin la intervención de otra sustancia

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Considerando que se cumple el principio de aditividad de las absorbancias, la absorbancia de la solución mezcla (A_{MEZ}) a una dada λ podemos escribirla como la suma de la absorbancia correspondiente a la forma protonada HIn y la absorbancia debida a la forma disociada In^-



$$\text{p}K_{\text{In}} = \text{pH} + \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$C_{\text{T}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$$

$$A_{\text{MEZ}} = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-]$$

Para poder hallar las concentraciones de $[\text{HIn}]$ y $[\text{In}^-]$ en el equilibrio deberíamos conocer las correspondientes absorptividades molares

Para eso recurrimos a las medidas de absorbancia de las otras dos soluciones (siempre a la misma longitud de onda)

SOLUCIÓN MEZCLA

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

SOLUCIÓN ÁCIDA



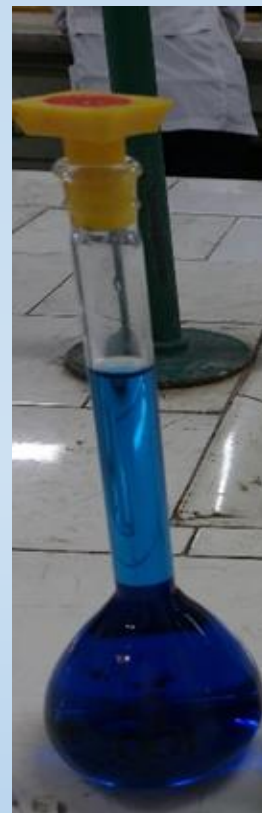
$$C_T = [HIn]$$

$$A_{ACIDA} = \epsilon_{HIn} \cdot b \cdot [HIn]$$

$$= \epsilon_{HIn} \cdot b \cdot C_T$$

$$\epsilon_{HIn} \cdot b = \frac{A_{ACIDA}}{C_T}$$

SOLUCIÓN ALCALINA



$$C_T = [In^-]$$

$$A_{ALC} = \epsilon_{In^-} \cdot b \cdot [In^-]$$

$$= \epsilon_{In^-} \cdot b \cdot C_T$$

$$\epsilon_{In^-} \cdot b = \frac{A_{ALC}}{C_T}$$

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

$$A_{\text{MEZ}} = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-]$$

$$C_T = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$$

$$\epsilon_{\text{HIn}} \cdot b = \frac{A_{\text{ACIDA}}}{C_T}$$

$$\epsilon_{\text{In}^-} \cdot b = \frac{A_{\text{ALC}}}{C_T}$$

$$A_{\text{MEZ}} = \frac{A_{\text{ACIDA}}}{C_T} \cdot [\text{HIn}] + \frac{A_{\text{ALC}}}{C_T} \cdot [\text{In}^-]$$

Podemos simplificar los cálculos porque la concentración total C_T es la misma en las tres soluciones



Multiplicamos por C_T

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

$$A_{\text{MEZ}} \cdot C_{\text{T}} = A_{\text{ACIDA}} \cdot [\text{HIn}] + A_{\text{ALC}} \cdot [\text{In}^-]$$

Ahora tenemos en cuenta que $C_{\text{T}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$

$$\Rightarrow A_{\text{MEZ}} \cdot \{[\text{HIn}] + [\text{In}^-]\} = A_{\text{ACIDA}} \cdot [\text{HIn}] + A_{\text{ALC}} \cdot [\text{In}^-]$$

Agrupando:

$$\Rightarrow [\text{HIn}](A_{\text{ACIDA}} - A_{\text{MEZ}}) = [\text{In}^-](A_{\text{MEZ}} - A_{\text{ALC}})$$



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{(A_{\text{MEZ}} - A_{\text{ALC}})}{(A_{\text{ACIDA}} - A_{\text{MEZ}})}$$

Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

$$pK_{In} = pH + \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{(A_{MEZ} - A_{ALC})}{(A_{ACIDA} - A_{MEZ})}$$



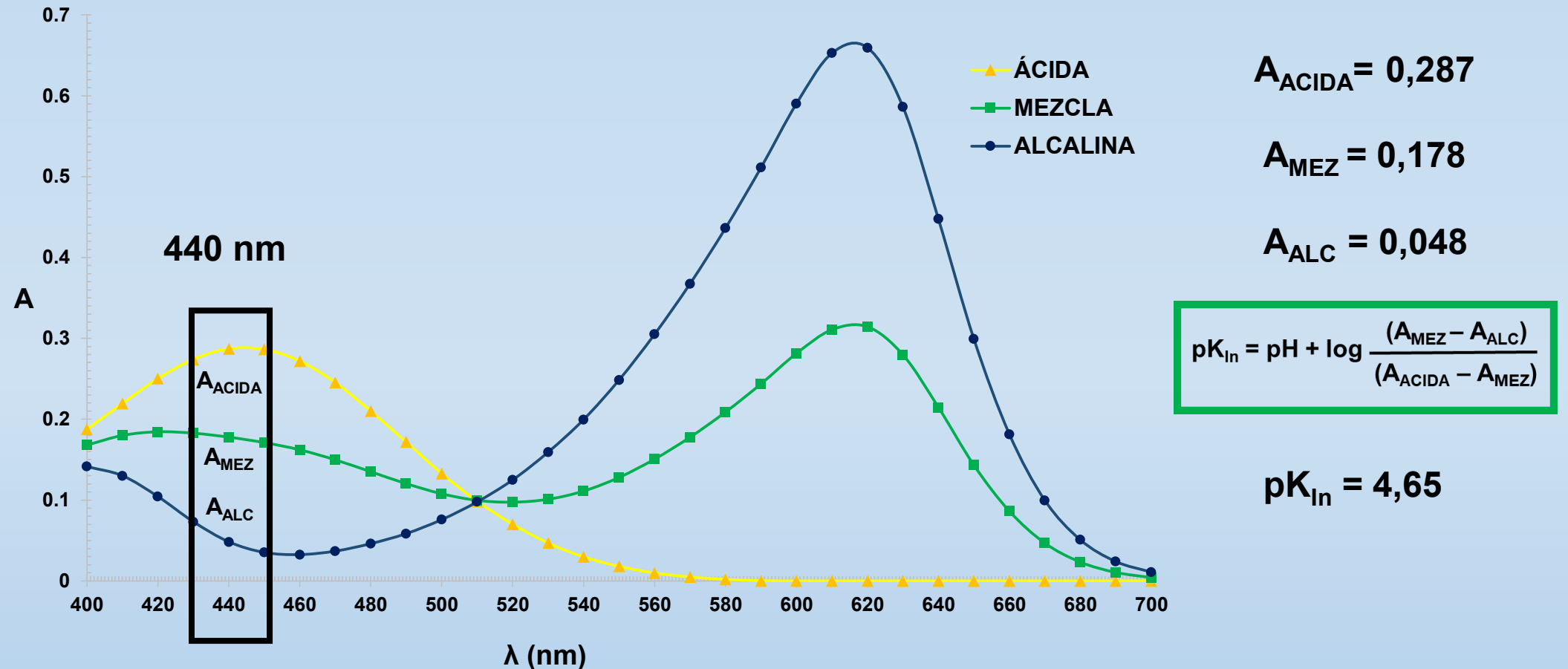
pH = 4,57

$$pK_{In} = pH + \log \frac{(A_{MEZ} - A_{ALC})}{(A_{ACIDA} - A_{MEZ})}$$

- Fórmula válida únicamente cuando C_T es la misma en las tres soluciones
- Las absorbancias deben estar medidas a una misma λ

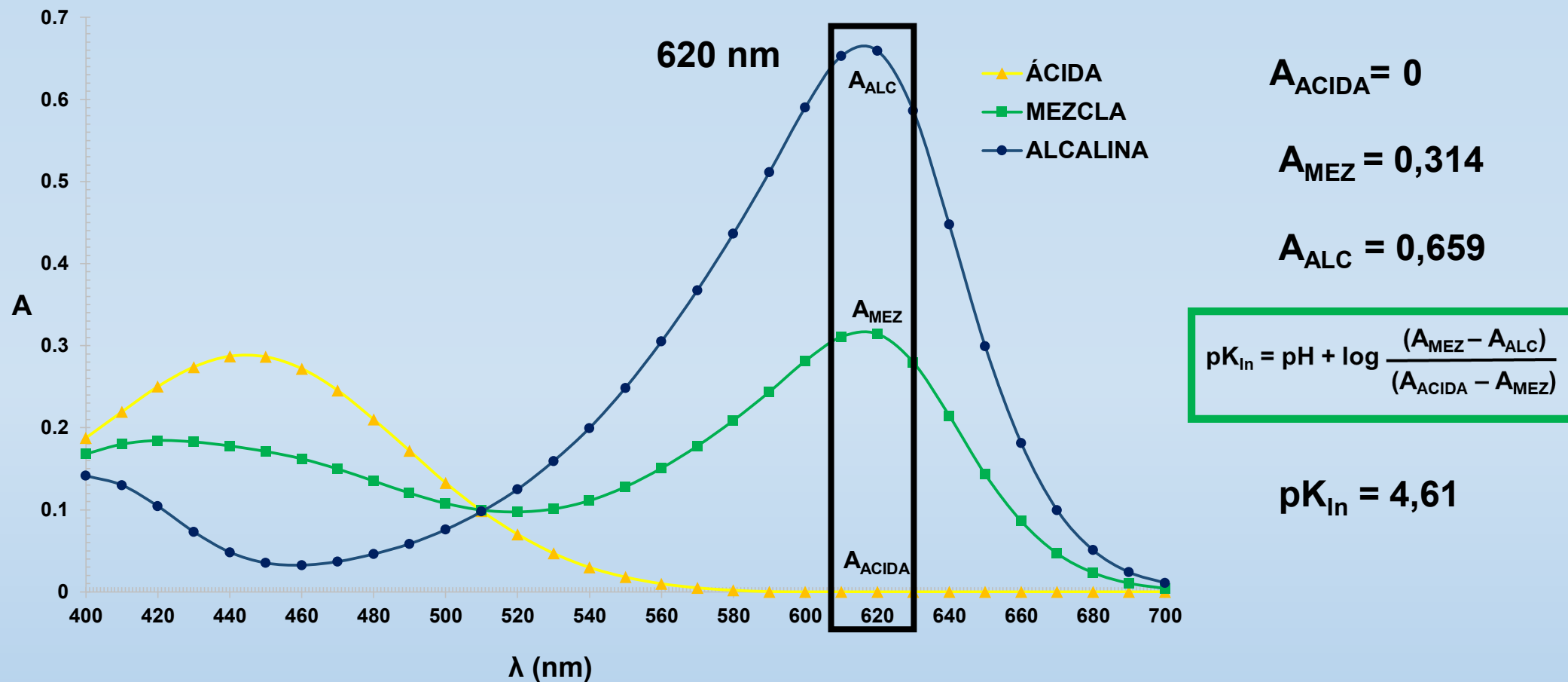
Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Para calcular pK seleccionamos una longitud de onda antes del punto isobéptico, en donde la diferencia de absorbancias entre las soluciones ácida y alcalina (y por ende entre ϵ_{HIn} y ϵ_{In-}) sea máxima.



Determinación de la constante de disociación del indicador ácido-base verde de bromocresol

Repetimos el cálculo a una longitud de onda del otro lado del punto isobéptico, buscando también que la diferencia de absorbancias entre ambas soluciones sea máxima.



Datos del TP



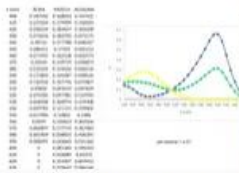
Christian Byrne • 1m

TP N°7: Estudio de equilibrio químico por espectrofotometría



Christian Byrne 1m

Datos pK

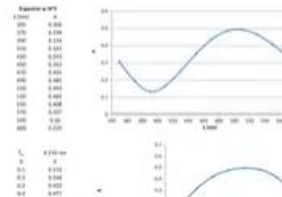


Datos TP 7 (pK) Redicta...
Excel spreadsheet
padlet drive

0

Christian Byrne 1m

Datos Kest



Datos TP 7 (Kest) Redictado 2...
Excel spreadsheet
padlet drive

0