

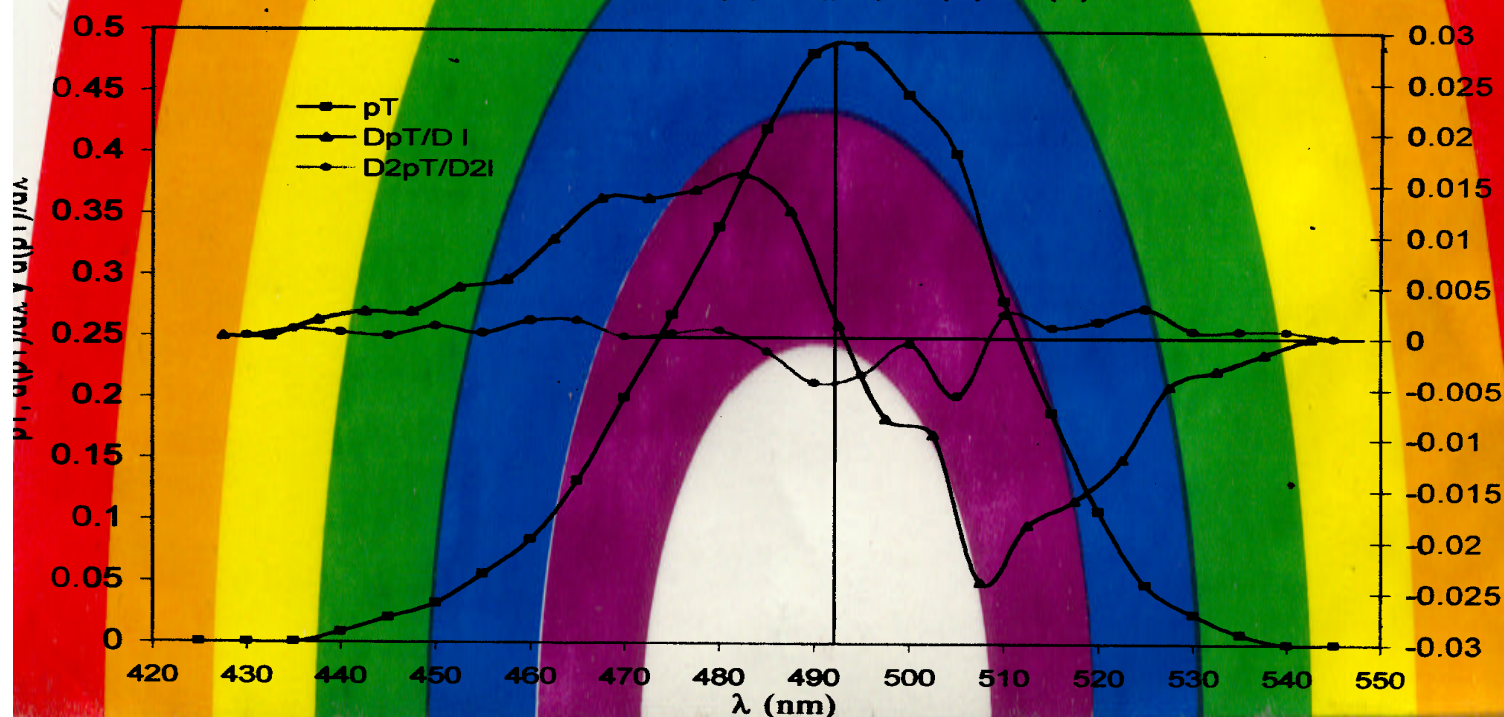
# Química Analítica Instrumental I



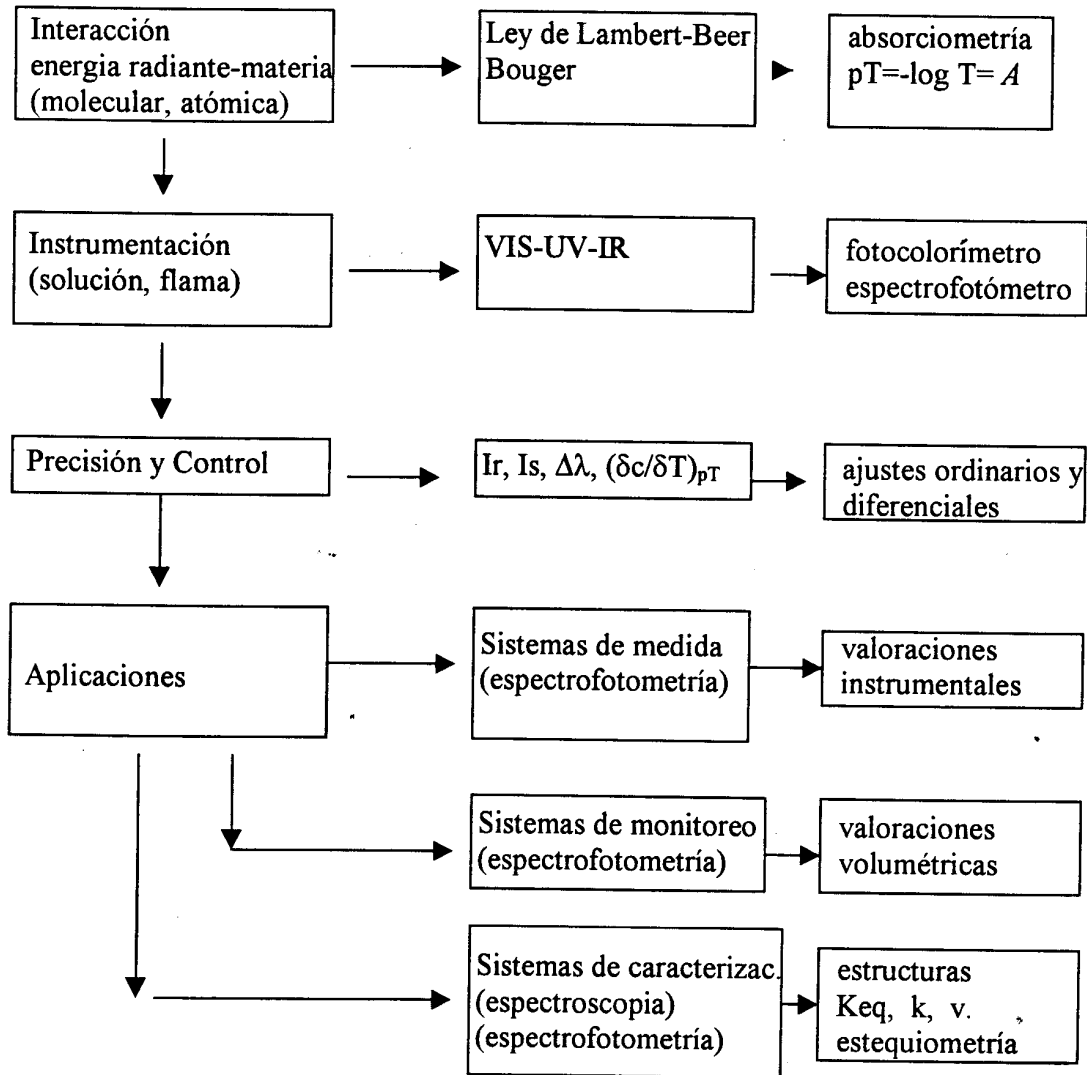
## Espectrofotometría Serie de problemas integrales Dr. Alejandro Baeza 2004

<http://mx.geocities.com.mx>

$$pT, d(pT)/d(\lambda) \text{ y } d^2(pT)/d^2(\lambda) = f(\lambda)$$



## DIAGRAMA CONCEPTUAL ENSEÑANZA DE LOS METODOS OPTICOS



## Problema 1

CONTESTAR FALSO (F) O VERDADERO (V):

- 1.0 Las lámparas de Hg se utilizan para análisis en el UV  
( )
- 2.0 Las lámparas de Xe tienen su máximo de emisión en el VIS  
( )
- 3.0 Los filtros de interferencia presentan un ancho de banda menor que los filtros a base de colorantes  
( )
- 4.0 Una rejilla de difracción es un monocromador eficiente  
( )
- 5.0 Las celdas de vidrio son opacas al infrarrojo  
( )
- 6.0 Las celdas de cuarzo son transparentes al ultravioleta  
( )
- 7.0 Las celdas de KBr son opacas al infrarrojo  
( )
- 8.0 Las celdas fotovoltaicas son sensibles a la luz absorbida  
( )
- 9.0 Los fototubos se encuentran encerrados al vacío  
( )
- 10.0 Los fotomultiplicadores aumentan la señal por lo menos  $10^4$  veces  
( )

## Problema 2

- 1.0 Calcular el pT si un haz de luz  $I_0$  se hace pasar por una celda de 1 cm de paso óptico fabricada con los materiales ópticos indicados y llenas de los medios señalados abajo:
- | material                | contenido       |
|-------------------------|-----------------|
| a) vidrio $n = 1.5$     | aire $n = 1.00$ |
| b) vidrio               | agua $n = 1.33$ |
| c) diamante $n = 2.417$ | aire            |
| d) diamante             | agua            |
- 2.0 Se prepara una disolución de un compuesto de alto peso molecular del tipo HA/A de concentración analítica  $50 \mu\text{M}$  en un amortiguador de acético/acetato de concentración  $0.1\text{M}$  y  $\text{pH} = 4.5$ . Se mide el pT desde  $410 \text{ nm}$  hasta  $550 \text{ nm}$  de longitud de onda en una celda de  $1 \text{ cm}$  de paso óptico. Se obtienen los resultados listados en el anexo I. Se sabe que  $\text{pK}_{\text{HA/A}} = 4.0$ ; solo HA absorbe.
- a) Elaborar la gráfica  $\text{pT} = f(\lambda)$  y  $\epsilon = f(\lambda)$
- b) Calcular el pT de la disolución si el sistema monocromador presenta las siguientes características de ancho de banda ( $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ ) y de longitud de onda nominalmente fijada :
- | $\lambda \text{ (nm)}$ | $\Delta\lambda \text{ (nm)}$ |
|------------------------|------------------------------|
| a) 515                 | 0                            |
| b) 495                 | 0                            |
| c) 515                 | 10*                          |
| d) 495                 | 10*                          |
- \* para el calculo en estos casos considerar que al detector llega luz de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  al mismo tiempo y que  $I_{01}$  y  $I_{02}$  son iguales.
- 3.0 Se prepara nuevamente la disolución del inciso anterior pero ahora se impone el pH en un valor igual a 1.0 con un ácido nivelado conveniente.
- a) Calcular el pT de la disolución a  $495 \text{ nm}$  de longitud de onda. Considerar que el equipo utilizado tiene un porcentaje de luz parásita, ( $I_0/I_r$ ) %, igual a 2.
- b) calcular el error relativo sobre el pT calculada si el equipo utilizado presenta un  $\Delta T\% = 1$  ( error relativo sobre las lecturas de transmitancia ).
- 4.0 Calcular la concentración de una disolución estándar para efectuar una calibración diferencial tal que la disolución del problema ( 3 ) presente el mismo pT que la disolución del problema ( 2 ) a  $495 \text{ nm}$ .

Anexo I :

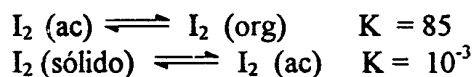
$\lambda \text{ (nm)}$	$\lambda \text{ (nm)}$		A
	A	500	
425	0.000	505	0.448
430	0.000	510	0.400
435	0.000	515	0.280
440	0.008	520	0.188
445	0.020	525	0.108
450	0.032	530	0.048
455	0.056	535	0.024
460	0.084	540	0.008
465	0.132	545	0.000
470	0.200		
475	0.268		
480	0.340		
485	0.420		
490	0.480		
495	0.488		

## Problema 3

### Planteamiento del sistema en estudio

El  $I_2$  en cloroformo forma disoluciones coloridas cuyo máximo de absorción se encuentra en 510 nm. A esta longitud de onda el yodo presenta una absorptividad molar igual a  $460 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ .

Un volumen de 100 ml de una disolución acuosa saturada de  $I_2$  se ponen a agitar con 50 ml de cloroformo. Al equilibrio se separan las fases. Se conoce la siguiente información:



### Preguntas:

- 1.0 Calcular el porcentaje de yodo extraído.
- 2.0 Calcular la concentración analítica exacta del yodo en la fase orgánica.
- 3.0 Calcular la absorbancia de la disolución en fase orgánica. Considerar que el equipo utilizado reporta un valor de  $S\% = 5$  y que se ajusta de manera ordinaria el equipo.
- 4.0 Calcular el error relativo sobre la lectura de absorbancia calculada. Considerar que el equipo utilizado reporta un valor de  $\Delta T\% = 1$ .
- 5.0 Escribir los pasos a seguir para preparar una disolución estándar de  $I_2$  para reajustar el espectrofotómetro para que la absorbancia de la disolución de yodo calculada en el inciso 3.0 sea ahora igual a 0.43. En la técnica que se solicita debe indicarse lo siguiente:
  - a) disolvente
  - b) cantidad a pesar de  $I_2$  (considerar matraces aforados de 25 ml)
  - c) modo de ajustar el equipo para  $T = 0$  y  $T = 100$
  - d) orden de toma de lecturas
  - etc.
- 6.0 Calcular el error relativo sobre la lectura de absorbancia de  $A' = 0.43$ .

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO

"Es necesario, a veces, encontrar compañía.

Amigo, no es posible ni nacer ni morir  
sino con otro. Es bueno  
que la amistad le quite  
al trabajo esa cara de castigo  
y a la alegría ese aire ilícito de robo.

¿Cómo podrías estar solo a la hora  
completa, en que las cosas y tú hablan y hablan,  
hasta el amanecer?"

RCQ

## Problema 4

### *Planteamiento del sistema en estudio*

Se prepara una disolución de un compuesto de alto peso molecular del tipo HA/A de concentración analítica  $50 \mu\text{en}$  un amortiguador de acético/acetato de sodio de concentración analítica  $0.1 \text{ M}$  y  $\text{pH}=4.5$ . Se mide el pT desde  $410 \text{ nm}$  hasta  $550 \text{ nm}$  de longitud de onda en una celda de  $1 \text{ cm}$  de paso óptico. Los resultados obtenidos son los siguientes  
Se sabe que el pKa de HA/A es  $4.0$  y que solo absorbe el ácido conjugado.

$\lambda(\text{nm})$	pT
425	0.000
430	0.000
435	0.000
440	0.008
445	0.020
450	0.032
455	0.056
460	0.084
465	0.132
470	0.200
475	0.268
480	0.340
485	0.420
490	0.482
495	0.488
500	0.448
505	0.400
510	0.280
515	0.188
520	0.108
525	0.048
530	0.024
535	0.008
540	0.000
545	0.000

### *Preguntas*

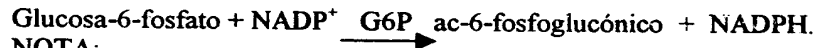
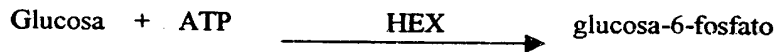
- 1.0 Elaborar el gráfica  $pT=f(\lambda)$  al pH de trabajo asi como  $(dpT/d\lambda)$ .
- 2.0 Calcular el pT si el equipo presentara un ancho de banda de  $\Delta\lambda=10 \text{ nm}$ . Considerar que  $I_{01}=I_{02}$
- 3.0 Si a la disolución de trabajo ahora se le impone el  $\text{pH}=1.0$  con un ácido nivelado no absorbente, calcular el pT de la disolución a  $495$  si el porcentaje de luz parásita fuera  $5\%$ .
- 4.0 Calcular la concentración de una disolución estándar utilizable para expandir la escala de tal manera que la disolución de trabajo a  $\text{pH}=1.0$  tuviera un valor de absorbancia de  $0.488$  a  $495 \text{ nm}$ .

### Problema 5

- 1.0 Una disolución de ATP  $10^{-5}$  M tiene una transmitancia de 0.702 a 260 nm en una celda de 1 cm. Calcular :
- a) La transmitancia de la disolución en una celda de 3 cm.
  - b) El pT y transmitancia de una disolución de ATP  $5 \times 10^{-5}$  M
- 2.0 Una disolución que contiene NAD<sup>+</sup> y NADH tiene un pT en una celda de 1 cm de espesor de 0.311 a 340 nm y de 1.2 a 260 nm. Calcular las concentraciones de las formas oxidada y reducida de esta coenzima en la disolución. Ambos ( NAD<sup>+</sup> y NADH ) absorben a 260 nm pero a 340 nm sólo absorbe el NADH. Los valores de absortividad molar se dan en la siguiente tabla :

	260 nm	340 nm
NAD	19000	0.00
NADH	15000	6220

- 3.0 A 2.0 ml de una disolución de glucosa se les añade 1 ml de disolución que tiene un exceso de ATP, NADP<sup>+</sup>, MgCl<sub>2</sub>, la enzima hexoquinasa ( HEX ) y la enzima glucosa 6-fosfato deshidrogenasa ( G6P ). El pT de la disolución final ( en una celda de 1 cm de espesor ) aumenta hasta 0.91 a 340 nm. Calcular la concentración de glucosa en la disolución inicial. Las reacciones que ocurren son:



NOTA:

Dado que las enzimas catalizan al máximo las reacciones y los reactivos están en exceso a excepción del analito , el pT del NADPH a 340 (  $\epsilon = 6.22 \times 10^3$  ) se vuelve una medida de la concentración de la glucosa.

- 4.0 En un extracto libre de células Penicillium chrysogenum fué ensayada la actividad de la  $\beta$ -galactosidasa. El extracto ( 0.25 ml ) se incubó con p-nitrofenil- $\beta$ -galactosido 3 mM en un amortiguador conveniente y en un volumen total de 1.0 ml. Periódicamente fueron extraídas alícuotas de 0.1 ml y añadidas a 2.9 ml de NaOH 0.1M. la concentración de p-nitrofenol libre producto de la reacción se determinó midiendo el pT a 400 nm frente a un blanco de p-nitrofenil- $\beta$ -galactosido en el medio de reacción a pH = 13 ( a este pH el  $\epsilon$  del p-nitrofenol es 18300 ). El extracto libre de células contenía 5 mg de proteína/mL. El pT a pH = 13 en la celda de 1 cm es la siguiente :

Tiempo (min)	2	4	6
pT ( 400 nm )	0.09	0.18	0.27

Calcular la actividad de esta enzima  $\beta$ -galactosidasa en dicho extracto. La actividad se reporta en  $\mu\text{mol}$  de p-nitrofenol producidos por minuto por mililitro de muestra por mg de proteína.

# Problema 6

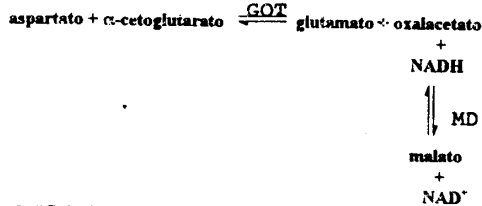
TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO

**PROBLEMA 1** Diez gramos de mantequilla fueron saponificados; la fracción no saponificable se extrajo con 25 mL de cloroformo. El pT de la disolución cloroformica en una celda de 1 cm de espesor resultó ser 0.53 a 328 nm y 0.84 a 458 nm. Calcular el contenido en caroteno y en vitamina A de dicha mantequilla. La absorptividad específica a las citadas longitudes de onda se dan en la tabla siguiente (1):

compuesto	absorptividad : (a <sub>1%</sub> )	
	328 nm.	458 nm.
caroteno	340	2200
Vitamina A	1550	0.00

(1) "Cálculos de Bioquímica" 2da Ed.; Irwin H. Segel; Ed. Acribia 1982(436)

**PROBLEMA 2** La glutámico-oxalacetato transaminasa (GOT) se libera en el torrente sanguíneo como resultado del infarto del miocardio. La enzima se determina en suero siguiendo la disminución del pT del NADH en la secuencia de reacciones acopladas de la malico deshidrogenasa (MDH), como se muestra a continuación (2):



*"En ciencia como en la vida,  
los frutos llegan después del amor"  
Santiago Ramón y Cajal*

(2) "Cálculos de Bioquímica" 2da Ed.; Irwin H. Segel; Ed. Acribia 1982(444)

Una mezcla de reacción contenía un exceso de aspartato, 0.1 mL de suero, 0.3 μmol de NADH y un exceso de malico deshidrogenasa en un volumen total de 0.9 mL. La reacción dio comienzo mediante la adición de un exceso de α-cetoglutarato en 0.1 mL. Después de un tiempo, el pT disminuyó con una velocidad de 0.04 pT/min. La celda tenía un espesor de 1 cm. Calcular la actividad específica de la enzima en el suero expresado en unidades de enzima/mL de suero. Se recuerda que 1 unidad de enzima es igual 1 μmol/mL/min.

**PROBLEMA 3.** El volumen de punto final en las valoraciones ácido-base puede monitorearse por la absorción en el visible de un indicador colorido conveniente. Demostrar que la fenofaleína puede usarse para detectar el punto final si se mide el pT de la durante la valoración.

Para ello trazar la curva teórica pT=f(x), donde x es el parámetro adimensional de simulación,  $x = n_{\text{NaOH}}/n_0$ .

Considerar las siguientes condiciones operativas:

$$V_0 = 25 \text{ mL}; C_{\text{HCl}} = C_0 = 0.001 \text{ M}; C_{\text{NaOH}} = C_1 = 0.05 \text{ M}$$

$$pK_a \text{ fenofaleína} = 8.3$$

Se adicionan varias gotas de indicador (100 μL) de concentración 0.05 g/100 mL.

MM de la fenofaleína 318; a la λ de trabajo log ε = 5.107.

Se sugiere la utilización de un diagrama logarítmico log(i)=f(pH) para determinar del pT en las cercanías del punto de equivalencia.

*El amor a la tierra: Emiliano Zapata*





## Problema 7

### Planteamiento del sistema en estudio

Se necesita determinar el valor de pKa de un indicador ácido-base. Para ello se realizan los siguientes experimentos: Se prepara una disolución *stock* del indicador pesando 5.4 mg y disolviéndolos en 25 mL de disolución final. De la disolución *stock* se toman alícuotas de 700  $\mu$ L y se llevan a un volumen final de 25 mL con sendas disoluciones reguladoras del pH. Se trazan los espectros de absorción en el visible. Los resultados de absorbancia y pH se muestran a continuación.

long onda	pH 1.4	pH 4.8	pH 5.1	pH 9.2
400	0.13	0.13	0.11	0.12
410	0.14	0.13	0.1	0.12
420	0.16	0.13	0.11	0.11
430	0.18	0.12	0.08	0.06
440	0.19	0.11	0.08	0.06
450	0.2	0.11	0.07	0.05
460	0.19	0.1	0.06	0.04
470	0.19	0.1	0.06	0.04
480	0.16	0.09	0.06	0.04
490	0.14	0.09	0.07	0.06
500	0.13	0.09	0.07	0.08
510	0.09	0.09	0.07	0.08
520	0.07	0.09	0.08	0.1
530	0.05	0.1	0.1	0.13
540	0.03	0.11	0.12	0.16
550	0.02	0.13	0.16	0.19
560	0.01	0.15	0.17	0.23
570	0.01	0.18	0.21	0.29
580	0.01	0.21	0.25	0.35
590	0.01	0.25	0.3	0.41
600	0.01	0.28	0.34	0.45
610	0.01	0.31	0.37	0.5
620	0.01	0.33	0.39	0.52
630	0.01	0.3	0.35	0.47
640	0	0.24	0.29	0.38
650	0	0.19	0.22	0.29
660	0	0.12	0.15	0.2
670	0	0.08	0.09	0.13
680	0	0.05	0.06	0.09
690	0	0.05	0.05	0.06
700	0	0.04	0.04	0.05

Preguntas:

- 1.0 Calcular el pKa del indicador
- 2.0 Determinar el color de la forma básica y ácida del indicador

## Problema 8

### Sistemas de medida

1.0 Los espectros de absorción de los complejos del Ti(IV) y del V(V) con el peróxido de hidrógeno son muy cercanos por lo que determinarlos en una mezcla aplicando la ley de absorptividades requiere un tratamiento utilizando la absorbancia de estándares y mezcla a diferentes longitudes de onda. M. Blanco ha publicado la siguiente información:

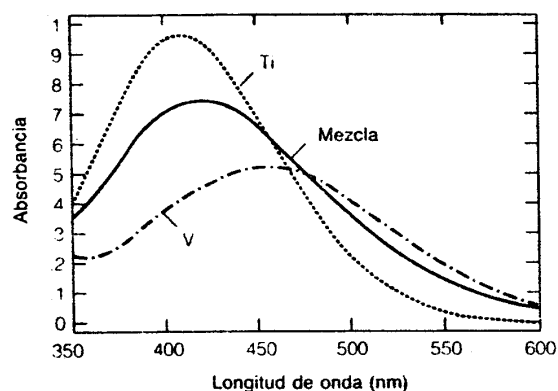


Figura 19-14  
Espectro visible de  $Ti^{4+}$  1.32 mM,  $V^{5+}$  1.89 mM y una mezcla desconocida de ambos iones. Todas las soluciones contienen  $H_2O_2$  al 0.5% (p/p) y  $H_2SO_4$  ~0.01 M. [De M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspocho y P. Tarín, *J. Chem. Ed.*, 66, 178 (1989).]

Tabla 19-2  
Valores de absorbancia para la Fig. 19-14

Longitud de onda (nm)	$A_x$ , patrón de titanio	$A_y$ , patrón de vanadio	$A_m$ mezcla
390	0.895	0.326	0.651
430	0.884	0.497	0.743
450	0.694	0.528	0.665
470	0.481	0.512	0.547
510	0.173	0.374	0.314

Fuente: M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspocho y P. Tarín, *J. Chem. Ed.*, 66, 178 (1989).

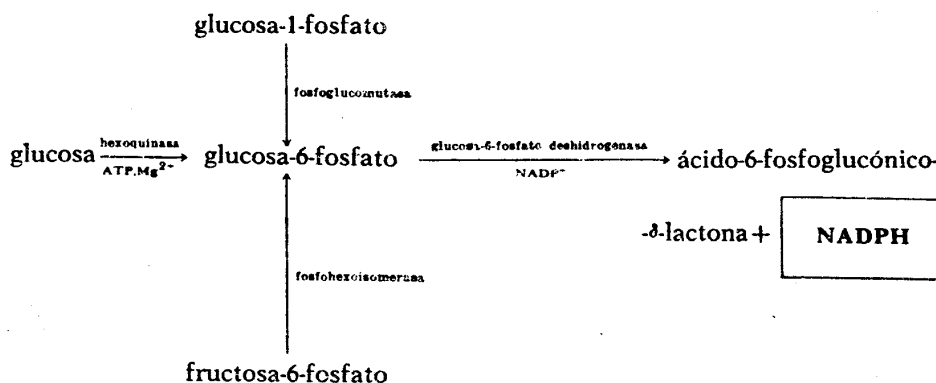
Con base a los datos proporcionados determinar la concentración de Ti(IV) y V(V) en la mezcla.

2.0 A 1 ml de disolución que contenía una mezcla de glucosa-6-fosfato y glucosa-1-fosfato, le fue añadido 1.0 ml de una disolución que contenía un exceso de  $NADP^+$ ,  $MgCl_2$  y glucosa-6-fosfato deshidrogenasa. La absorbancia en una celda de 1 cm de paso óptico aumentó hasta 0.57 a 340 nm (long. de máxima absorción de NADPH). Cuando ya no se observó aumento en el valor de la absorbancia, se añadió 1 ml de una disolución de fosfoglucomutasa. La absorbancia disminuyó entonces hasta 0.50.

Con apoyo del esquema mostrado abajo, calcular:

- a) la concentración de glucosa-6-fosfato en la disolución inicial.
- b) la concentración de glucosa-1-fosfato en la disolución inicial.

Las condiciones de trabajo son *Michaelianas*.



*Sistemas de monitoreo*

3.0 En una valoración fotométrica de Mg(II) con solución 0.00150 mol/L de EDTA a 220 nm se siguió el procedimiento que se describe a continuación: todos los reactivos, con excepción de la solución que contenía el Mg(II), se llevaron a la celda de valoración y se ajustó la "abertura" hasta tener cero de absorbancia. Después de haber agregado el estándar de EDTA se obtuvieron las siguientes lecturas:

A	0.000	0.021	0.300	0.643	0.985	1.358
ml EDTA	0.000	0.200	0.800	1.200	1.600	2.000

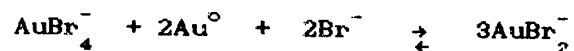
En este momento se agregó la solución de Mg(II) y la absorbancia bajó hasta cero. Se siguió la valoración con los siguientes resultados:

ml EDTA	2.0	3.0	4.0	5.0	5.6	6.0	6.4	6.8	7.6
A	0.00	0.09	0.189	0.224	0.377	0.540	0.87	1.204	1.83

- a) Trazar la gráfica de los resultados
- b) Explicar las curvas obtenidas
- c) Calcular los microgramos de Mg (II).

*Sistemas caracterizadores (determinación de Keq)*

- 4.0 Se requiere estudiar espectrofotométricamente el siguiente equilibrio químico:



Para este efecto, se deja equilibrar una disolución  $N_0 = [\text{AuBr}_4^-] + [\text{AuBr}_2^-] = 5.41 \times 10^{-4}$  equivalentes/L en presencia de ácido bromhídrico 0.4M. Al equilibrio se halla que la disolución resultante tiene una absorbancia a 382 igual a 0.445 cuando se utiliza una celda de 1 cm de paso óptico. En experimentos por separado se determinó que la absorbancia de una disolución  $8.54 \times 10^{-5}$  M de  $\text{AuBr}_4^-$  en HBr 0.4M es 0.410 y que el  $\text{AuBr}_2^-$  no absorbe a esta misma longitud de onda de 382 nm.

.....

"El que se mata mata al que lo amaba.  
 Detiene el tiempo -el tiempo que es de todos  
 y no solo era suyo-  
 en un instante: aquel en que alzó el vaso  
 colmado de veneno;  
 en que segó la yugular; en que  
 hendió con largos gritos el vacío.

Ay, el sobreviviente,  
 el que se pudre a plena luz, sepulcro  
 de par en par abierto  
 paseante de hediondecas y gusanos,  
 presencia inerme ante los ojos fijos  
 del juez ¿y quién entonces  
 no osa empuñar la vara del castigo?

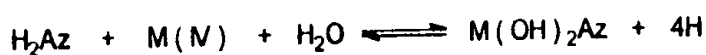
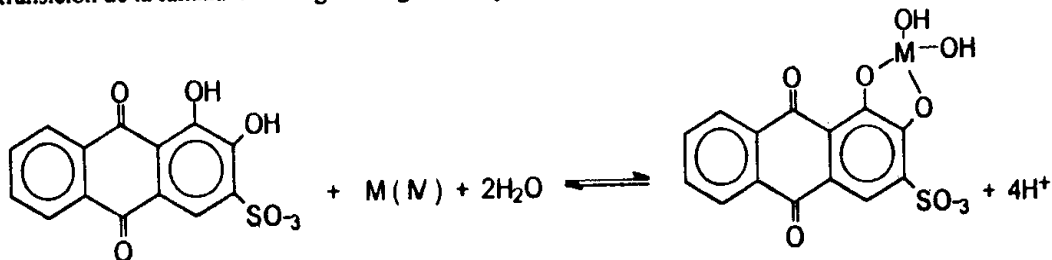
¡condenación a la vida!

(Mientras el otro, sin amarraduras,  
 alcanza la inocencia del agua, las esencias  
 simplísimas del aire  
 y, materia fundida en la materia  
 como el amante en brazos del amor,  
 se reconcilia con el universo).

## Problema 9

### 1.0 Espectrofotometría.

La alizarina es un ligante orgánico que forman complejos coloridos estables con los metales de transición de la familia VIIA según el siguiente equilibrio :



Para el Zr t el Ti se conoce la siguiente información :

$$K'_f = \frac{|\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Az}|}{|\text{Ti}^{4+}| |\text{H}_2\text{Az}|} = 3.7 \times 10^4 \quad (\text{a pH} = 3.8)$$

$$K'_f = \frac{|\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Az}|}{|\text{Zr}^{4+}| |\text{H}_2\text{Az}|} = 3.6 \times 10^5 \quad (\text{a pH} = 1.0)$$

Para evidenciar la influencia del pH en la absorbancia de las disoluciones de los complejos  $\text{M}(\text{OH})_2\text{Az}$ , calcule la absorbancia de las siguientes disoluciones :

- Ti (IV) 456.1 ppb en presencia de alizarina  $\text{H}_2\text{Az}$  0.1M y a  $\text{pH} = 2.0$
- Ti (IV) 456.1 ppb en presencia de  $\text{H}_2\text{Az}$  0.1 M y a  $\text{pH} = 5.0$
- Zr (IV) 239.5 ppb en presencia de  $\text{H}_2\text{Az}$  0.1 M y a  $\text{pH} = 2.0$
- Zr (IV) 239.5 ppb en presencia de  $\text{H}_2\text{Az}$  0.1 M y a  $\text{pH} = 5.0$

Considerar que la absortividad molar a la longitud de onda de trabajo es  $1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  lt para el  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Az}$  y de  $2 \times 10^4$  para el complejo con Ti (IV).

Para cuantificar  $\text{Zr}^{\circ}$  en muestras diversas se preparan las siguientes disoluciones :

disolución stock de Zr (IV) : Se pesan 91.220 mg de  $\text{Zr}^{\circ}$  puro y se atacan con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  1:1. La disolución anterior se diluye 1:1000 y se ajusta el pH a 3 con  $\text{HNO}_3$ .

disolución estándar para el análisis : De la disolución stok se toman 10 ml y se vierten en un matraz aforado de 100 ml. Se le agrega una disolución de  $H_2Az$  0.1 M de pH amortiguado en 2.0 hasta completar el aforo.

Muestra : Se pesan 500 mg de muestra y se disuelven en medio ácido hasta su disolución total. Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml y se lleva al aforo con una disolución de  $H_2Az$  0.1 M de pH amortiguado en 2.0.

Para efectuar el análisis se realizan los siguientes ajustes y medidas en el espectrofotómetro :

disolución	ajuste y/o medida
$H_2Az$ 0.1M/pH = 2	$A = 0.00$
estándar para análisis	$T\% = 10\%$
muestra	$A' = 0.18$ — medida

ajustes

Primero se realizan los ajustes indicados y con el aparato así ajustado se toma la lectura de absorbancia de la muestra.

Con la información proporcionada arriba :

- a) Mencionar cual fue el proceso reaccional, el medio reaccional, la técnica y el metodo.
- b) Calcular el contenido en ppm de  $Zr^0$  en la muestra descrita.
- c) comentar sobre la posible interferencia del  $Ti^0$  en las condiciones del análisis.
- d) Calcula el error  $\Delta A/A\%$  de la lectura de  $A' = 0.18$  considerando un  $\Delta T\%$  del 0.5%.
- e) Calcula cual hubiese sido el valor de A de la muestra pero sin la expansión de escala y calcula el error relativo sobre esta lectura.

DATOS ADICIONALES :

$$MA_{Ti} = 47.9$$

$$MA_{Zr} = 91.22$$

## Problema 10

### Planteamiento del sistema en estudio

Se ha reportado recientemente<sup>(1)</sup> la determinación de hemoglobina, Hb, en sangre total utilizando un *Microcolorímetro de Mínima Instrumentación, MIMC*, determinando el pT de 400  $\mu\text{L}$  de disoluciones estándar de Hb, un filtro verde de nitrato de níquel 0.1M para monocromar la luz alrededor de 500 nm de longitud de onda. La reacción se basa en la formación de cianometahemoglobina con el reactivo de Drabkin, RDB.

La tabla XXX muestra la concentración de la Hb para la curva de calibración. La tabla XXXI muestra la respuesta de la celda fotoresistiva del MIMC para la curva de calibración.

Tabla XXX. Soluciones de mHbCN utilizadas para la construcción de la curva de calibración para determinación de Hb en sangre. Se preparó un volumen total de 400  $\mu\text{L}$  de cada una de las soluciones estándar.

Solución	Conc. (g/dL)
0 (Reactivo de Drabkin)	0
1	0.2053
2	0.4107
3	0.6160
4	0.8213
5	1.0267

Tabla XXXI. Resultados para la realización de la curva de calibración del sistema mHbCN y  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ . Nótese que la solución denominada "cero" corresponde al blanco.

Muestra	Rl prom. (K $\Omega$ )	T=(Rl-Rr)/(Ro-Rr)	pT=-logT
Rr	99.2		
0	Ro=12.113		
1	13.663		
2	14.5		
3	15.1		
4	15.650		
5	17.05		

Rr = lectura residual del detector  
Ro= lectura para el blanco

### Preguntas

- 1.0 Calcular los valores de T y pT de la curva de calibración.
- 2.0 Elaborar la grafica pT =f(Conc.)
- 3.0 Se analizan 4 muestras que arrojan los siguientes valores de R(K $\Omega$ ). Completar la tabla.

Tabla XXXII. Resultados para la determinación de Hb por el método de la mHbCN usando un microfotocalorímetro.

Muestra	Género	R (K $\Omega$ )	pT	Conc. (g/dL)
1	Masculino	14.3		
2	Masculino	14.2		
3	Femenino	13.7		
4	Femenino	13.7		

400  $\mu\text{L}$  de sangre total + 4.5 mL de RDB

### Bibliografía

- (1) Adrián De Santiago Zárate  
"Miniaurización, Diseño y Caracterización de Metodologías Electroanalíticas y Ópticas para el Área de Química Farmacéutico Biológica"  
Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2002. Pág 136-138.

**Problema 11**

1	Una disolución estándar debe presentar un valor de $pT=0.4343$ . Un fotocolorímetro a prueba presenta un $pT=0.3712$ . La fracción de luz parásita de dicho instrumento es:	R:
2	Se prepara una disolución $10 \mu\text{M}$ de un ácido HX a $\text{pH}=0$ . El $pT=0.1$ . El $\log \epsilon_{\text{HX}}$ es:	R:
3	El mismo ácido ahora se disuelve en NaOH $500 \mu\text{M}$ a la misma longitud de onda de la determinación anterior, el $pT=0.01$ . El porcentaje de error relativo sobre el $pT$ si $\Delta T=0.05$ , es:	R:
4	Una disolución de $10 \mu\text{M}$ HX en agua pura presenta un $\text{pH}=5.3$ y un $pT=0.055$ , El $\text{pK}_a$ del par HX/X <sup>-</sup> es:	R:
5	Si se desea disminuir 100 veces el error relativo sobre el $pT$ de la disolución del inciso 3.0 y tener el mínimo error sobre $pT$ en la escala expandida, el número de veces que debe expandirse la escala de T es:	R:

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO**  
**ESCRIBIR LAS RESPUESTAS EN TINTA**  
**TIEMPO DE REALIZACIÓN 2 H**



## Problema 12

### Planteamiento del sistema en estudio

El fosfato de la nicotinamida-adenin-dinucleótido ( $\text{RH}_2\text{PO}_4$ )<sup>2-</sup> es un reductor fuerte cuyo oxidante conjugado,  $\text{R}^2+\text{PO}_4^{2-}$ , absorbe fuertemente a 259 nm en disoluciones ligeramente ácidas o neutras.

Se desea realizar estudios analíticos que permitan establecer las condiciones para cuantificar este compuesto en muestras biológicas. Para ello se realizan las siguientes operaciones químicas:

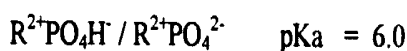
- A) Se prepara una disolución amortiguadora mezclando 0.5 mol de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  y 0.5 mol de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en 1 Litro de agua pura. Se referirá en lo sucesivo a esta disolución como CBS 1M. Este amortiguador tiene propiedades oxidantes.
- B) Se pesan 74.34 mg de  $(\text{RPO}_4\text{Na}_2)\text{Cl}_2$  estándar y se disuelven en 250 ml de CBS 1M. De la disolución anterior se toman 500  $\mu\text{l}$  y se llevan a un volumen final de 100 ml en el mismo medio. Esta última mezcla constituye la disolución "A", la cual tiene una absorbancia igual a 0.307 leída contra CBS 1M y en ajuste de "dark current" ordinario.
- C) Se disuelven 5 g de muestra biológica en 100 ml de CBS 1M. Después de eliminar material insoluble, se toman 5 ml de la disolución anterior y se diluyen a 25 ml en CBS 1M. La última mezcla constituye la disolución "B".
- D) Se toman alícuotas variables de la disolución "A" y se mezclan con alícuotas de 1 ml de la disolución "B" y CBS 1M c.b.p. 25 ml. Las mezclas anteriores constituyen "las disoluciones de medida".
- E) Se diluye una alícuota determinada de "A" en CBS 1M hasta un volumen final conveniente. Con esta nueva disolución se ajusta el espectrofotómetro a 0% de T%:
- F) Con el aparato ajustado diferencialmente se miden las absorbancias de las "disoluciones de medida" preparadas previamente. En la tabla siguiente se reportan los valores de absorbancia de las disoluciones de medida así como la concentración final del estándar empleado:

A' (259 nm)	$C_{\text{std}} \times 10^{-9}$ mol/L
0.07	0.0
0.10	0.5
0.13	1.0
0.16	1.5
0.19	2.0
0.23	3.0
0.36	4.0
0.46	5.0
0.60	6.0
0.79	7.0
1.11	8.0

- G) A la disolución del inciso B se le adiciona un reductor conveniente sin alterar el volumen. La absorbancia decrece en un 25%. Se mide el potencial de la disolución y se encuentra un valor de -0.35V con respecto al ECS.

**Preguntas:**

- 1.0 Con la información del inciso A calcular el pH del amortiguador de cromatos
- 2.0 Con la información del inciso B explicar a que especie efectiva corresponde la absorción y calcular la concentración del efectiva de especie absorbente al pH de trabajo.
- 3.0 Elaborar la gráfica  $A' = f(C_{std})$  en las "disoluciones de medida" con los datos de la tabla proporcionada. Unir los puntos de la gráfica y explicar la forma de la curva obtenida. Deducir por extrapolación de la parte más conveniente de la gráfica (justificar la elección brevemente).
- 4.0 Determinar la cantidad de microgramos por gramo de muestra del compuesto estudiado.
- 5.0 Con el valor de la absortividad molar ordinario calculado previamente y la concentración encontrada por extrapolación en la curva de calibración diferencial, calcular la absorbancia que se obtendría, por un método ordinario, de la "disolución de medida" que no contiene estándar. Justificar brevemente la utilización del método diferencial.
- 6.0 Calcular el  $E^{\circ}$  del par  $(R^{2+}PO_4^{2-})' / (RH_2PO_4^{2-})'$  al pH de trabajo.
- 7.0 Calcular el  $E^{\circ}$  del par anterior referido a pH=0 y con respecto al ENH

**Datos:**

$$MM_{(RPO_4Na_2)Cl_2} = 734.4$$

longitud del paso óptico 1 cm.

$$E^{\circ}_{ECS} \text{ (vs ENH) } = 0.24 \text{ v.}$$

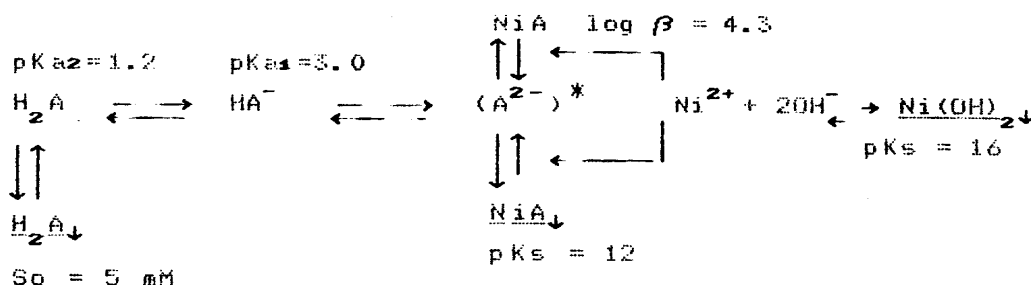
### Problema 13

**MÉTODOS ÓPTICOS/ QUÍMICA ANALÍTICA III**

Exámen: Medición de absorbancia

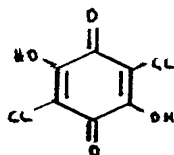
MC Alejandrino Baeza

Se conocen los siguientes procesos de reacción para el sistema del Ácido antranílico y el Ni(II):



$$* \epsilon^{520} = 6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Ácido antranílico:



Se mezclan los solutos en 100 ml de agua pura :

20.89 mg de H<sub>2</sub>A; 0.1 mmol de biftalato de potasio; 0.1 mmol de nitrato de níquel.

El biftalato de potasio es un amortiguador químicamente inerte que impone la fuerza iónica y el pH en 4.00 (BBS)

Las condiciones químicas son tales que:

$$0 < \text{pH} < \text{pH}_{\downarrow \text{Ni(OH)}_2} \quad \text{y} \quad \text{pNi}_{\text{NiA}} < \text{pNi} < 14$$

Preguntas:

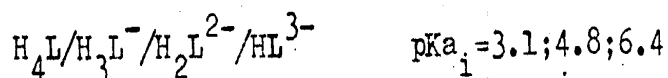
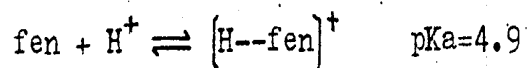
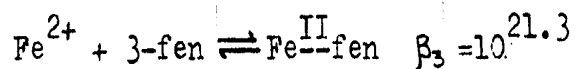
- 1.0 Calcular la absorbancia de la fase líquida que resultare de la mezcla.
- 2.0 Calcular el error relativo sobre esa absorbancia si  $\Delta T\% = 0.5$ .
- 3.0 Calcular la concentración de un estándar preparado en BBS para que la absorbancia del inciso 1.0 se lea igual a 0.43.
- 4.0 Calcular el error relativo sobre la absorbancia ya en la escala expandida.
- 5.0 Calcular la absorbancia medida en la escala ordinaria si la mezcla se hubiera realizado en ausencia del biftalato de potasio y del nitrato de Ni(II).

todo documento de consulta autorizado  
no se permiten consultas al profesor  
se aceptan solo exámenes a tinta y redactados

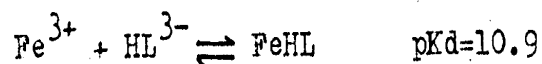
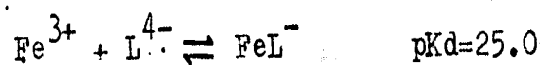
## Problema 14

I/ Es posible determinar por espectrofotometría en la región del visible cantidades pequeñas de Fe (II) por formación del complejo colorido con 1-10 fenantrolina.

Con la siguiente información:



(ácido cítrico)



$$\epsilon = 100 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad l = 1 \text{ cm (paso óptico)}.$$

Responde:

- ¿Cuál será la absorbancia de una disolución de Fe (II) =  $10^{-5}$  M disuelto en un buffer de citratos 0.1 M a pH=3.0 y a pH=7.0,  $[\text{fen}]_T = 10 \text{ mM}$ ?

- ¿Qué concentración deberá tener una disolución del complejo colorido en las mismas condiciones químicas para aumentar las absorbancias calculadas arriba hasta un valor de 0.4343 ajustando diferencialmente el espectrofotómetro?

Bibliografía de apoyo.

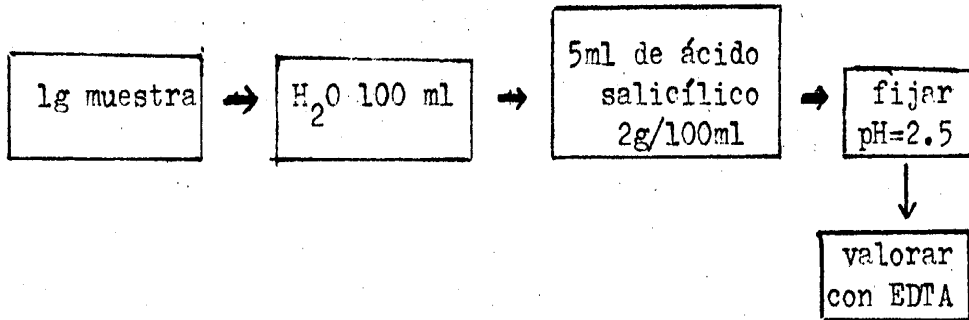
Ringbom A.

"Formación de complejos en química analítica."

Editorial Alhambra, S.A.

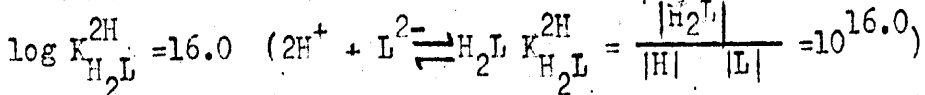
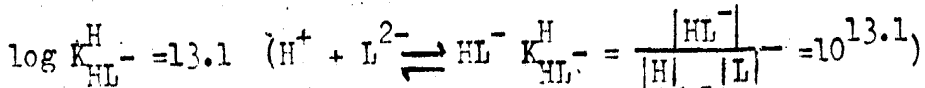
### Problema 15

II/ La determinación de trazas de Fe(III) en  $Al_2(SO_4)_3$  industrial se efectúa de la siguiente manera:



La determinación se basa en que el Fe(III) forma un complejo color rojo vino exquisito con los salicilatos a pH=2.5. Al valorar con EDTA se forma el complejo FeY más estable lo cual destruye el complejo de Fe--salicilato. El punto final se considera cuando la coloración rojo-vino desaparece.

Sabiendo que:



$L^{2-}$  =salicilato

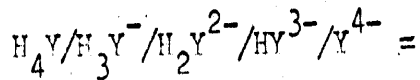
$$\log K_{ALL}^I = 14.0 \quad \log K_{FeY}^Y = 25.1$$

$$\log K_{FeL}^L = 15.8 \quad \log K_{FeHY}^H = 1.4$$

$$\log K_{FeL_2}^{2L} = 27.5 \quad \log K_{AlY}^Y = 16.1$$

$$\log K_{FeL_3}^{3L} = 35.3 \quad \log K_{AlHY}^H = 2.5$$

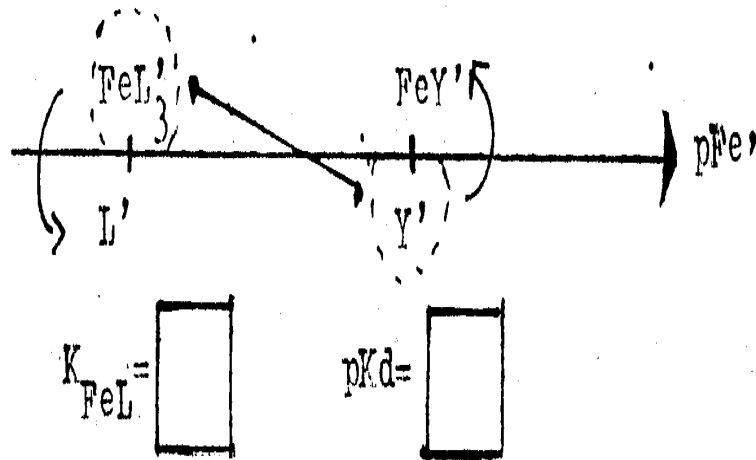
$pK_{a_i} =$



2.0; 2.8; 6.27; 10.3.

Preguntas:

- Justifica el fundamento del análisis calculando los siguientes valores de pKd:

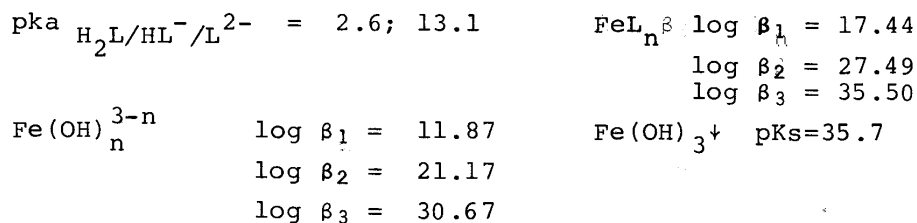


- Predice la curva de valoración fotométrica  $A=f(x)$  considerando que a la  $\lambda$  de máxima absorción  $\epsilon=100$  y que  $Fe^{III} = 10^{-4} M$  una vez disuelta la muestra de 1g de  $Al_2(SO_4)_3$  industrial en los 100ml de agua y ajustando a pH=2.5.

## Problema 16

### 1.0 Procesos reaccionales de trabajo:

El Fe(III) forma un complejo violeta con el ácido salicílico ( $H_2L$ ), de fórmula  $FeL_n$  que absorbe fuertemente a 435 nm en medio.



$$\epsilon_{FeL} = 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad l = 1 \text{ cm paso óptico.}$$

### 2.0 Determinación del medio reaccional de trabajo.

- Calcular el valor de la constante de formación del complejo  $FeL_n$ ,  $\beta_1^n$ , si se fija el pH del medio en un valor de 2.0.
- Calcular si el Fe(III) precipita en presencia de  $C_L = 0.1 \text{ mM}$ , como hidróxido insoluble al pH de trabajo.

### 3.0 Metodología.

- Trazar la curva de valoración fotométrica de una disolución de  $L(-II)$  por el Fe(III) a  $pH=2.0$  considerando el efecto de la dilución. Para el cálculo considerar:

$$C_o = 0.1 \text{ mM} \quad (\text{concentración de } L(-II) \text{ a valorar})$$

$$C_{Fe} = 0.1 \text{ mM} \quad (\text{concentración de Fe(III) titulante})$$

$$V_o = 10 \text{ ml} \quad (\text{alícuota de la disolución de } L(-II))$$

$$v = \text{volúmenes en ml de reactivo titulante.}$$

Considerar la posibilidad de imponer un valor de pH diferente a 2.

Para el trazo de la curva de valoración seguir los siguientes pasos:

- en una escala de pFe predecir la valoración.
- calcular la  $K'$  de valoración.
- escribir la tabla de variación de especies en función de  $C_o$ ,  $V_o$ ,  $C_{Fe}$  y  $v$ .
- Establecer las ecuaciones del cálculo de la absorbancia en el VIS (ajustes ordinarios),  $A=f(v)$  considerando la dilución.
- Calcular la A para volúmenes agregados tal que se haya valorado el 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200% .
- Elaborar la gráfica  $A = f(v)$  agregado.

## Problema 17

El  $\text{Cr}^{2+}$  se puede cuantificar por medio de una valoración con bromatos en medio ácido molar. El punto final de la valoración se monitorea por medición de la absorbancia debida a la coloración rojiza del  $\text{Br}_2$  involucrado en el proceso de reacción.

Se sabe que:  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$   $E^\circ = 1.4 \text{ v}$

$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$   $E^\circ = 1.0 \text{ v}$

$\epsilon_{\text{Br}_2} = 200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ .

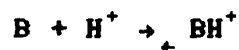
Preguntas:

- 1.0 Predecir la reacción de valoración y calcular su  $K_{\text{eq}}$ .
- 2.0 Predecir la reacción indicadora del punto final y calcular su  $K_{\text{eq}}$ .
- 3.0 Establecer la tabla de variación de especies de ambas reacciones en función de  $x$  y de  $C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .
- 4.0 Se toma una disolución de  $\text{Br}_2$  de concentración  $5C_0$  y con ella se ajusta el aparato a 0% de transmitancia. Con el aparato así ajustado se mide la absorbancia durante la valoración del  $\text{Cr(II)}$  por el bromato.  
~~Trazar las curvas de valoración y  $A' = f(x)$  para evidenciar el punto final de la valoración.~~
- 5.0 Calcular la absorbancia al 0.1 y al 1% después del punto de equivalencia y evaluar el error de punto final de la valoración.



## Problema 18

1.0 Cierta base débil no se puede convertir cuantitativamente en su ácido conjugado  $BH^+$ , debido a que se traslapa con la formación del segundo ácido conjugado  $BH_2^{2+}$ . Es por esto que se desconoce la absorptividad molar de  $BH^+$ , aunque la de B ha sido determinada siendo igual a  $2.6 \times 10^4 \text{ L/molcm}$ . A una acidez menor que 0.02M de  $H^+$ , la formación de  $BH_2^{2+}$  es despreciable, y es así que se obtuvieron los datos siguientes en un intento para determinar la constante de equilibrio de la reacción:



Las mediciones se efectuaron a 356 nm, con una concentración total de B igual a 20  $\mu\text{M}$  en una celda de 2 cm de paso óptico. Suponiendo que las concentraciones dadas de ión hidrógeno son las de equilibrio, determinar el valor de la  $K_{eq}$  aparente a la fuerza iónica de trabajo:

$[H^+]$	A
0.01	0.473
0.005	0.598
0.002	0.765
0.001	0.8

2.0 Con la información anexa resolver las siguientes cuestiones:

- Determinar el pKa del indicador propuesto.
- Escribir la reacción que ocurre al adicionar  $\text{NaBrO}_9$  a la forma reducida del indicador en estudio.
- Determinar el valor del potencial normal condicional del indicador y calcularlo para  $\text{pH} = 0.0$ .
- Opinar sobre el significado del "potencial crítico del indicador" citado por los autores.

Consultar cualquier información que se considere necesaria en algún manual de tablas redox, pKa, etc.

Rev. Soc. Quim. Mex 26-2(1982)80-84

# Acido 1, 8-Diamino-4, 5-Dihidroxi-antraquinona-2, 7-Disulfónico. Espectros, Reactividad y Utilización Como Indicación Redox

POR: F. GARCIA-SANCHEZ \* Y A. NAVAS \*

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, Sección de Química Analítica, Centro coordinado del C.S.I.C. de la Universidad de Granada.

Fecha de Recepción: Enero 12, 1979.

## RESUMEN

Obtenido el 1, 8-diamino-4, 5-dihidroxi-antraquinona-2, 7-disulfonato sódico por sulfonación de la 1, 8-diamino-4, 5-dihidroxi-antraquinona, se establecieron los espectros I.R. y R.M.N., tras purificarlo e identificarlo. Se estudia su comportamiento ácido-base, determinando por vía espectrofotométrica el valor de su constante de disociación ( $pK_a = 10.01$  a  $\mu = 0.1$ ). Se ha realizado un estudio sistemático de la reactividad frente a iones metálicos, del reactivo. Se ha utilizado el reactivo como indicador redox en la valoración de As (III) mediante  $KBrO_3$ , con un error relativo sobre la media del 0.16%. El potencial crítico del indicador a  $pH = 0$  ( $HCl$  1 M) tiene un valor de 670 mV/E.C.S.

## INTRODUCCION

La 1, 8-diamino-4, 5-dihidroxi-antraquinona ha sido propuesta para la determinación espectrofotométrica de Boro (1 a 5), Selenio (6) y Calcio (7), y como indicador ácido-base en medio acético glacial (8). Dicho reactivo presenta el inconveniente de su escasa solubilidad en agua, por lo que dada su adecuada solubilidad en etanol, se utilizó medio hidroalcohólico.

En la presente comunicación se da cuenta de los resultados obtenidos en la sulfonación de este compuesto y su posterior empleo como reactivo analítico.

\* Dirección actual: Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga.

Un isómero del reactivo estudiado, el ácido 4, 8-diamino-1, 5-dihidroxi-antraquinona-2, 6-disulfónico (Alizarin Saphirol B; BCI: 1054), ha sido empleado en la determinación espectrofotométrica de Cu (II) (9), Th (IV) (10), Be (II) (11) y Pd (II) (12) y en la determinación conductométrica de Ba (II) (13) y más recientemente en la determinación cinético-fluorimétrica de V (V) (14) y Ce (IV) (15). Bishop (16) lo describe como un indicador redox reversible y de buenos resultados en valoraciones de Fe (II) con Ce (IV) en  $H_2SO_4$  1 M.

## PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### Disoluciones y reactivos

1, 8-diamino-4, 5-dihidroxi-antraquinona, Pfaltz Bauer. Disolución de  $KBrO_3$  0.1 N. Se pesan exactamente 2, 7836 g de  $KBrO_3$  Merck R.A. previamente desecado en estufa a  $110^\circ C$ , y se disuelven en agua desionizada, enrasando hasta 1 l.

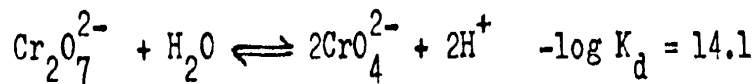
Disolución de  $Na_3AsO_3$  0.1 N. A partir de  $As_2O_3$  Merck R. A.

### Aparatos

Espectrofotómetro U.V. visible Beckman, modelo DGBT provisto de registrador y cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

**Problema 19**

- 1.0 Se disuelve  $K_2Cr_2O_7$   $10^{-4}$  F en  $HNO_3$  0.1 F. Si la absorptividad molar es de  $375 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en la long. de onda de máxima absorción, calcula la absorbancia de esta disolución. Considera  $l = 1 \text{ cm}$ .
- 2.0 Si se utiliza la disolución anterior para ajustar el espectrofotómetro a 0% de T%, ¿cuál será la absorbancia de una disolución de  $K_2Cr_2O_7$   $5 \times 10^{-2}$  F en agua pura? ¿cuál será la absorbancia de la misma disolución pero ahora en nítrico 0.1 F? No olvidarse que:



3.0 Una muestra que contiene Pb(II) se dosificó por una valoración por medio de una sola adición de dicromato de potasio en exceso con respecto a Pb(II) en disolución tamponada con un buffer conveniente. pH = ? Para ello se pesó una muestra de 100 mg que se disolvió en el buffer en cuestión y se mezcló con  $K_2Cr_2O_7$  (0.1 ml) 0.01 F. La anterior constituye la disolución "A".

*se afora a 100 ml.*

Por otro lado se prepara una disolución con 0.1 ml del dicromato de potasio 0.01 F y se lleva al aforo de 100 ml con el buffer en cuestión. Con esta disolución se ajusta a 10% de T% expandiendo la escala 208.91 veces. } Std

Con el aparato así ajustado la disolución "A" presenta una absorbancia de 0.14.

Con la información anterior evalúa el pH del buffer en cuestión y el contenido de Pb en ppm en la muestra.

DATO:  $MM_{Pb} = 207$ .

## Problema 20

### Planteamiento del sistema en estudio

El aluminio forma un complejo colorido con el stilbazo (L) en una reacción de estequiometría  $AlL^{3+}$ . A  $pH=5.4$  y fuerza iónica 0.1 el complejo presente un máximo de absorción a 600 nm con una absorptividad molar  $\epsilon=1300$  L/molcm. La reacción anterior puede utilizarse para determinar el producto de solubilidad del fosfato de aluminio  $AlPO_4 \downarrow$ . Para ello se procede de la siguiente manera:

Se coloca el fosfato de aluminio en agua a  $pH=5.4$  y se deja hasta que se alcance el equilibrio entre el sólido y la disolución, de la disolución sobrenadante se toman 10 ml y se transfieren a un matraz volumétrico de 50 ml, se agrega ligante y se completa hasta el aforo con disolución salina a  $pH=5.4$  y que ajuste la fuerza iónica a 0.1. Esto constituye la disolución (A).

De una disolución aprón de  $AlL$  en concentración  $37.5 \mu M$  se toman 10 ml, se transfieren a otro matraz volumétrico de 50 ml, se agrega ligante y se lleva al aforo de la misma forma que con la disolución (A). Con esta disolución, (B), se ajusta la aguja del espectrofotómetro a 0 de transmitancia. Así ajustado el equipo se lee una absorbancia de 0.395 para la solución (A).

### Preguntas:

- Calcular la solubilidad condicional en el medio de reacción de trabajo.
- Calcular el producto de solubilidad condicional así como el  $pK_s$  aparente a la fuerza iónica de trabajo, es decir,

$$[pK_s]_{\alpha > 1, \mu = 0.1} \quad \text{y} \quad [pK_s]_{\alpha = 1, \mu = 0.1}$$

- Calcular el error que se comete atribuido a la lectura del equipo si este presenta un error absoluto de  $\Delta T\% = 0.1$ . Efectuar el cálculo para el valor de  $A' = 0.395$ .
- Recalcular el valor de  $A'$  si no se hubiese expandido la escala.
- Calcular el error relativo de la lectura de absorbancia calculada en la escala no expandida.

## Problema 21

### Estudio Espectrofotométrico del ácido HA

#### 1.0 Determinación del pKa del par.

1.1 A 500 nm HA absorbe considerablemente y su base conjugada A<sup>-</sup> no. Para determinar la Ka de este par se realizan los siguientes experimentitos:

- Se prepara una disolución 1.7 mF de HA en medio nítrico 0.5 F y con ella se ajusta a T = 0.00 expandiendo la escala 3.14 veces. El valor de A = 0.00 se efectúa con la disolución del ácido nítrico.
- Una disolución Co = 1mM de HA en medio nítrico 0.5 F da una absorbancia de 0.4343 (A<sub>0</sub>).
- Una disolución de NaA 1 mM disuelto en agua pura da una absorbancia de 0.015.

1.2 Con la información anterior determine el valor del pKa del par.

#### 2.0 Influencia del pH sobre la Ley de Beer.

2.1 Elabora las gráficas A' = ε'lΦ<sub>HA</sub>xCo; donde ε' es el coeficiente de absortividad evaluado en condiciones de expansión de escala; Φ<sub>HA</sub> es la fracción de HA, l es la longitud del paso óptico y xCo son los valores crecientes de [HA].

#### 3.0 Precisión sobre el intervalo de Co estudiando: Gráficas de Ringbon.

3.1 Grafica el % de absorbancia = f(logCi) para los valores de [HA] = xCo para valores de x que van desde cero hasta 10, de acuerdo a la siguiente tabla:

x	xCo	LOG(xCo)	A (ε = )	A' (ε' = )	T	T'	(1-T)%	(1-T')%
---	-----	----------	-------------	---------------	---	----	--------	---------

3.2 Sobre las gráficas obtenidas (en escala normal y en la expandida) indica el intervalo que va de x = 0.5 hasta x = 10.

#### 4.0 Curvas de valoración.

4.1 Sobre una misma gráfica representa:

- Valoración fotométrica por NaOH en función de x ( x = fracción de titulante añadido) con la escala expandida como en el punto 1.1.a.
- Valoración fotométrica sin expandir la escala.
- Valoración pHmétrica por la NaOH.

4.2 Evalúa el error de la valoración cometido en cada caso. Considera el grado de hidrólisis de A<sup>-</sup> cuando x=1.00.

4.3 Calcula el error cometido (ΔA/A) sobre A cuando x = 0.00.

5.0 Discute la ventaja de efectuar la valoración fotométrica con la escala expandida.