

.Trabajo práctico:

ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS Y EQUILIBRIO QUIMICO

ACIDO-BASE : PUNTO ISOSBESTICO

DR. ALEJANDRO BAEZA

1.- INTRODUCCION

La absorción de la energía radiante de las moléculas en solución depende de la forma en que dichas moléculas se encuentran en equilibrio. En particular para las especies que presentan propiedades ácido base la absorción de la luz será diferente si dicha especie se encuentra protonada o no, consecuentemente las disoluciones de especies ácido base presentarán valores de absorbancia que dependerán del valor de pH de equilibrio.

La longitud de onda, para la cual ambas especies tienen la misma absorbancia molar, se llama **punto isobéptico** (del griego, *iso-*, igual, y *sbennyai*, extinguir). Así, ambas especies tienen la misma capacidad para absorber (extinguir) radiación.

Si se prepara una serie de soluciones, en las que la sustancia se encuentra distribuida variamente entre sus dos formas, permaneciendo constante su concentración total, los gráficos de absorbancia en función de la longitud de onda van a exhibir este punto común, tal como se ilustra en la fig. 13.2, que presenta los espectros para el indicador ácido-base púrpura de m-cresol. Esta sustancia exhibe una transferencia reversible de protones:

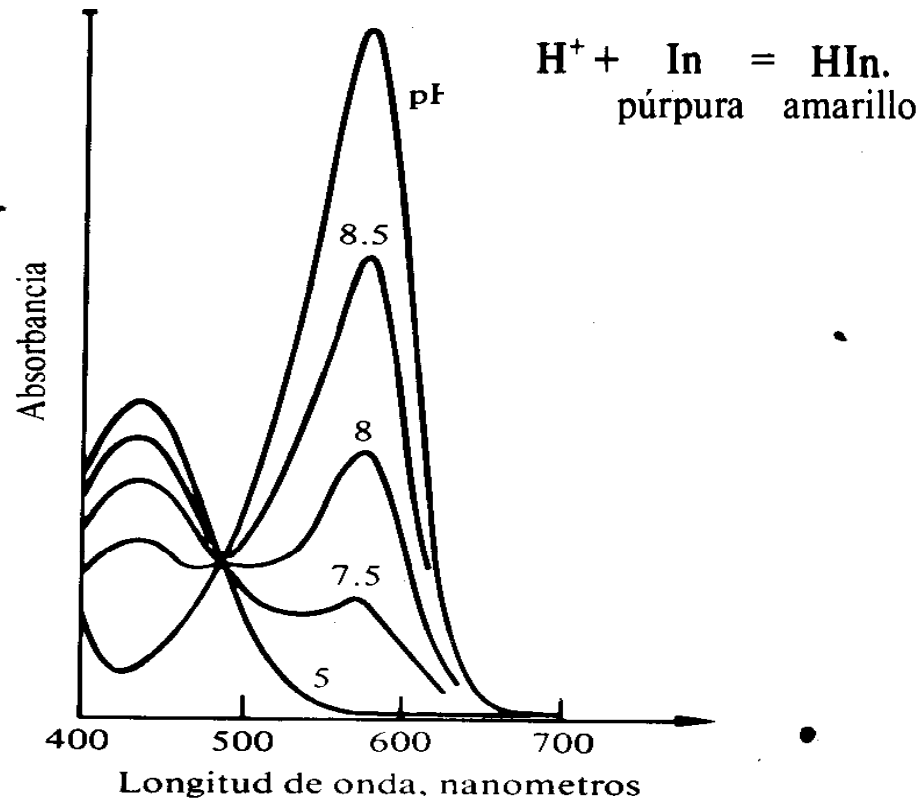
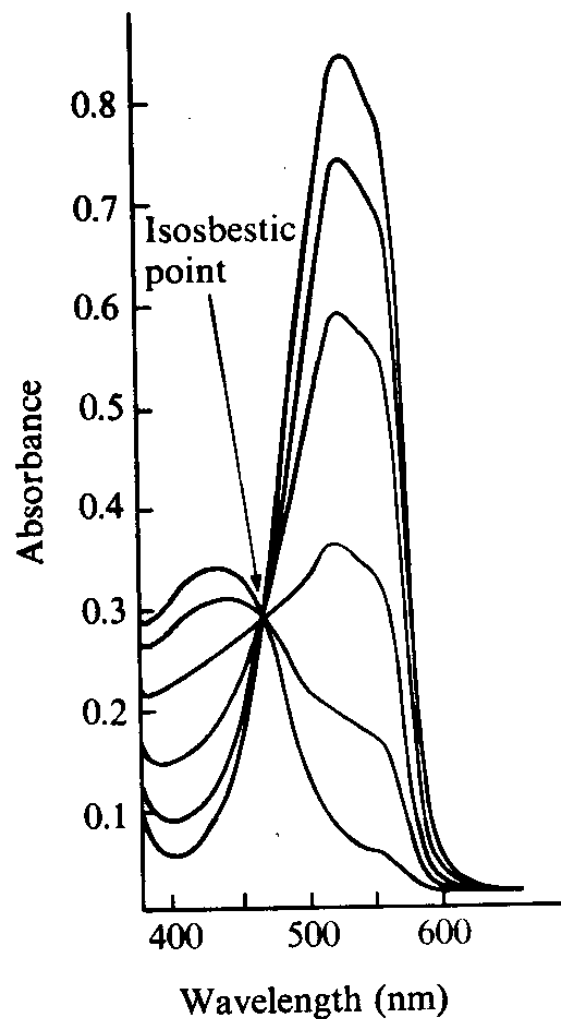


Figura 13.2

At the isosbestic point the molar absorption coefficients of the two components are equal. The presence of an isosbestic point for methyl red is shown in Figure 12.8.

Figure 12.8



Los indicadores ácido base son un ejemplo de la dependencia de la absorción molecular de la luz y del pH de la disolución ya que la forma protonada del indicador presenta una coloración y la forma desprotonada presenta otra. La medición de la absorbancia, o pT, a diferentes valores de pH impuesto en disolución permite deducir el valor de pKa del indicador y en consecuencia en el intervalo de pH útil para que éste sea usado para indicar el punto final de las valoraciones. Por otro lado hay que recordar que este fenómeno fue empleado para determinar el pH de las disoluciones antes que el electrodo de vidrio fuera desarrollado. De hecho la determinación espectrofotométrica del pH aún se utiliza para calibrar electrodos selectivos de pH, o en medios no acuosos en los cuales dichos electrodos no pueden utilizarse. Por supuesto este método puede emplearse para determinar no solo el pka de los indicadores ácido-base, sino el pK de pares redox o complejos como es el caso de la determinación de E° de citocromos mitocondriales y cloroplásticos en bioquímica.

Otra aplicación importante de la absorción y el equilibrio químico consiste en la determinación del *punto isobéptico*, i.e. la longitud de onda a la cual la especie absorbe igual independientemente de su especiación. Este punto es utilizado en bioquímica clínica y química de alimentos como un criterio de control de calidad espectrofotométrico.

2.- OBJETIVOS.

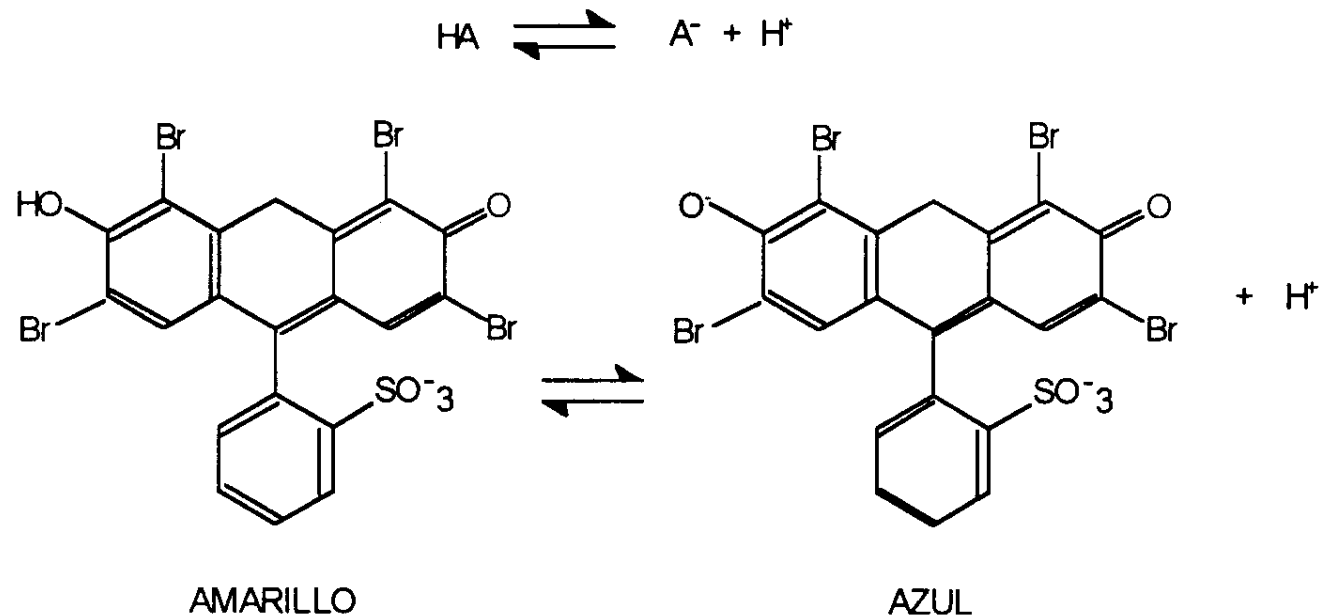
Determinar el pKa del indicador verde de bromocresol por medición de sus espectros de absorción en el visible y deducir el intervalo de pH en el que puede usarse como indicador del punto final en valoraciones ácido base. Encontrar el punto isobéptico del indicador para el control de calidad del colorímetro empleado.

3. - FUNDAMENTOS TEORICOS .

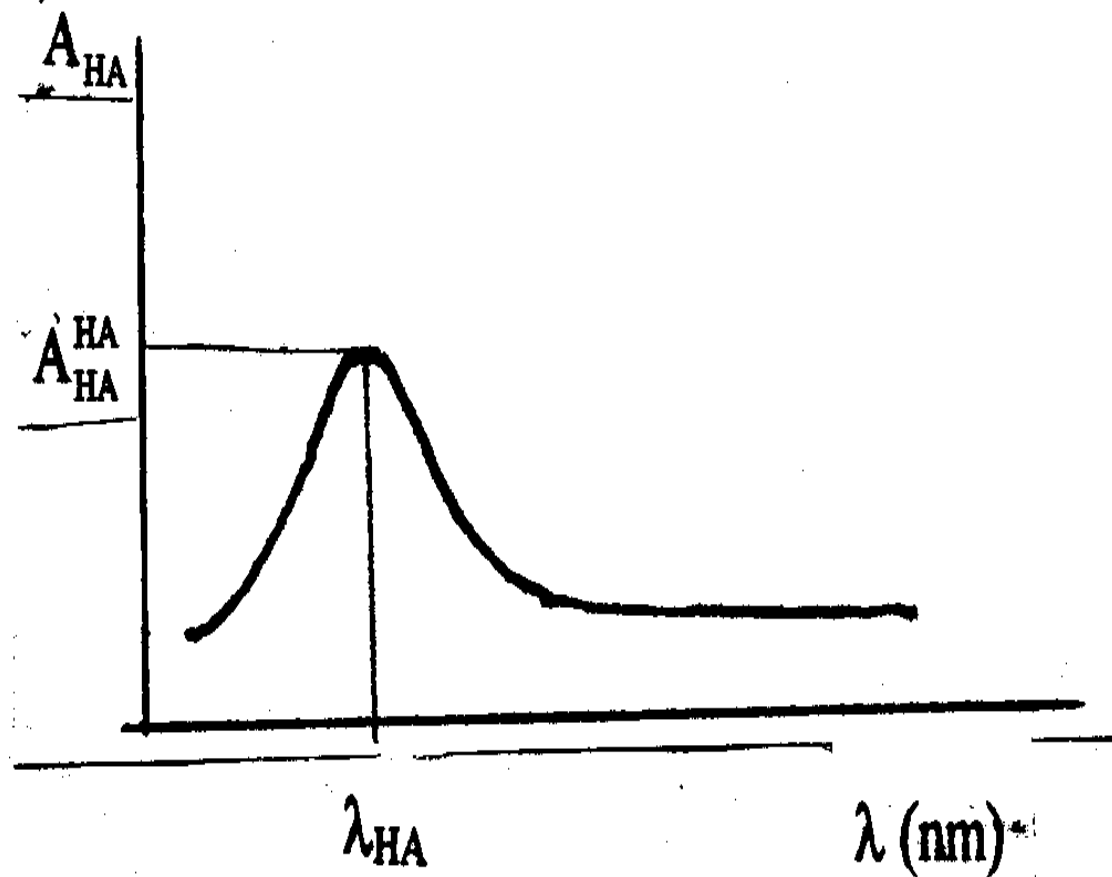
Para el estudio de la dependencia de la absorción molecular en solución y el pH se requiere conocer las siguientes relaciones :

A) Equilibrio ácido-base, B) Balance de masa, C) Ley Lambert-Beer y de aditvidades.

Se tratarán los fundamentos considerando que el verde de bromocresol es un par del tipo HA/A⁻ :



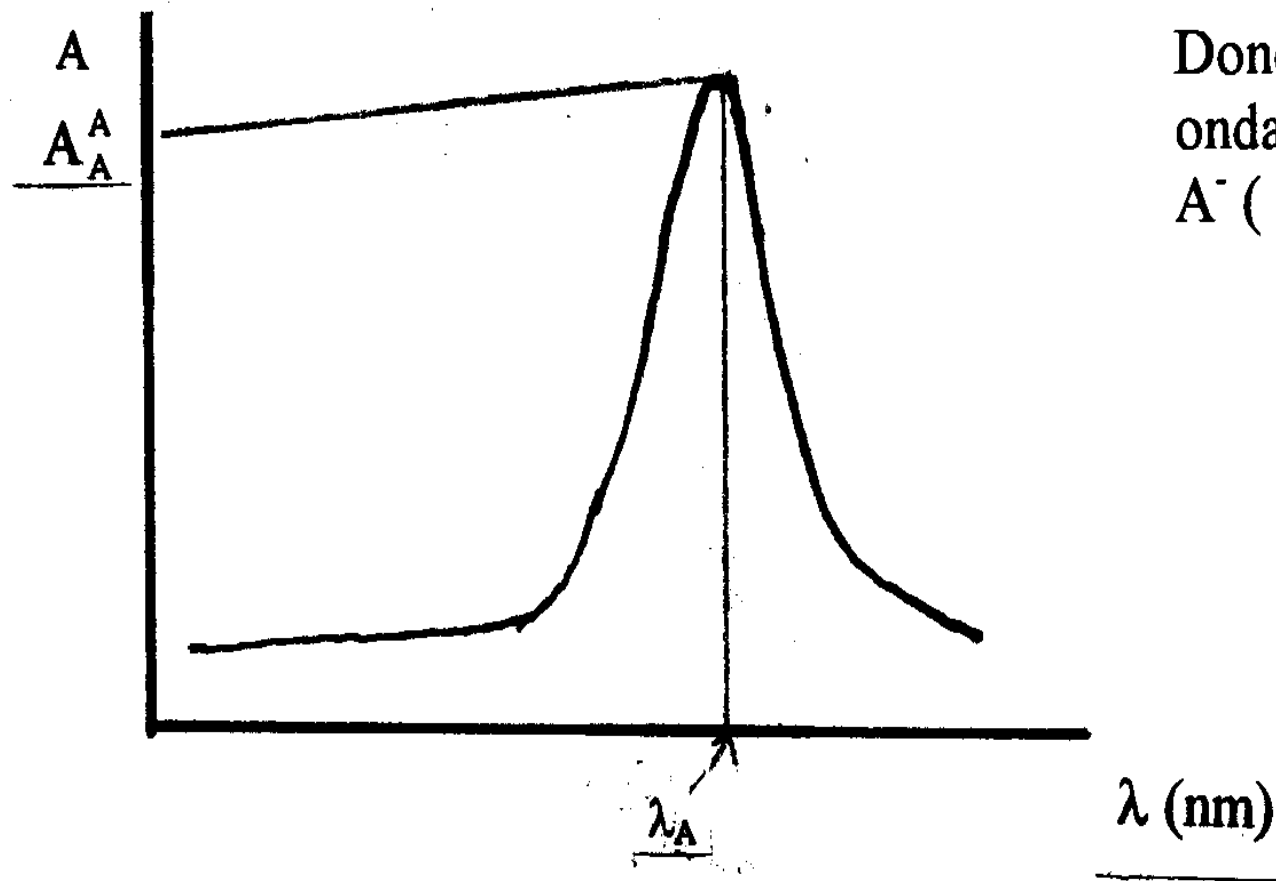
Como ya se mencionó, para una disolución de verde de bromocresol de concentración C_0 , si se fija el pH muy por debajo de su pK_a , la absorbancia dependerá del valor de la absorptividad molar y ésta de la longitud de onda como lo muestra la figura siguiente :



Donde λ_{HA} es la longitud de onda de máxima absorción de HA



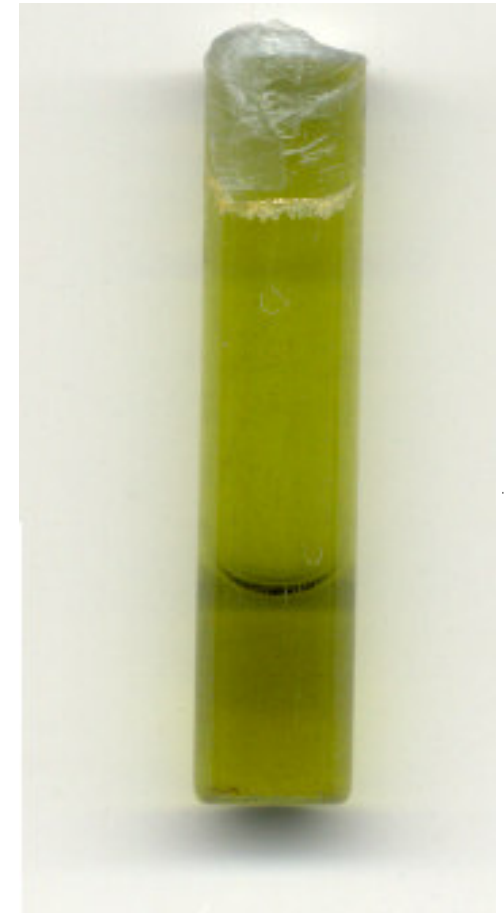
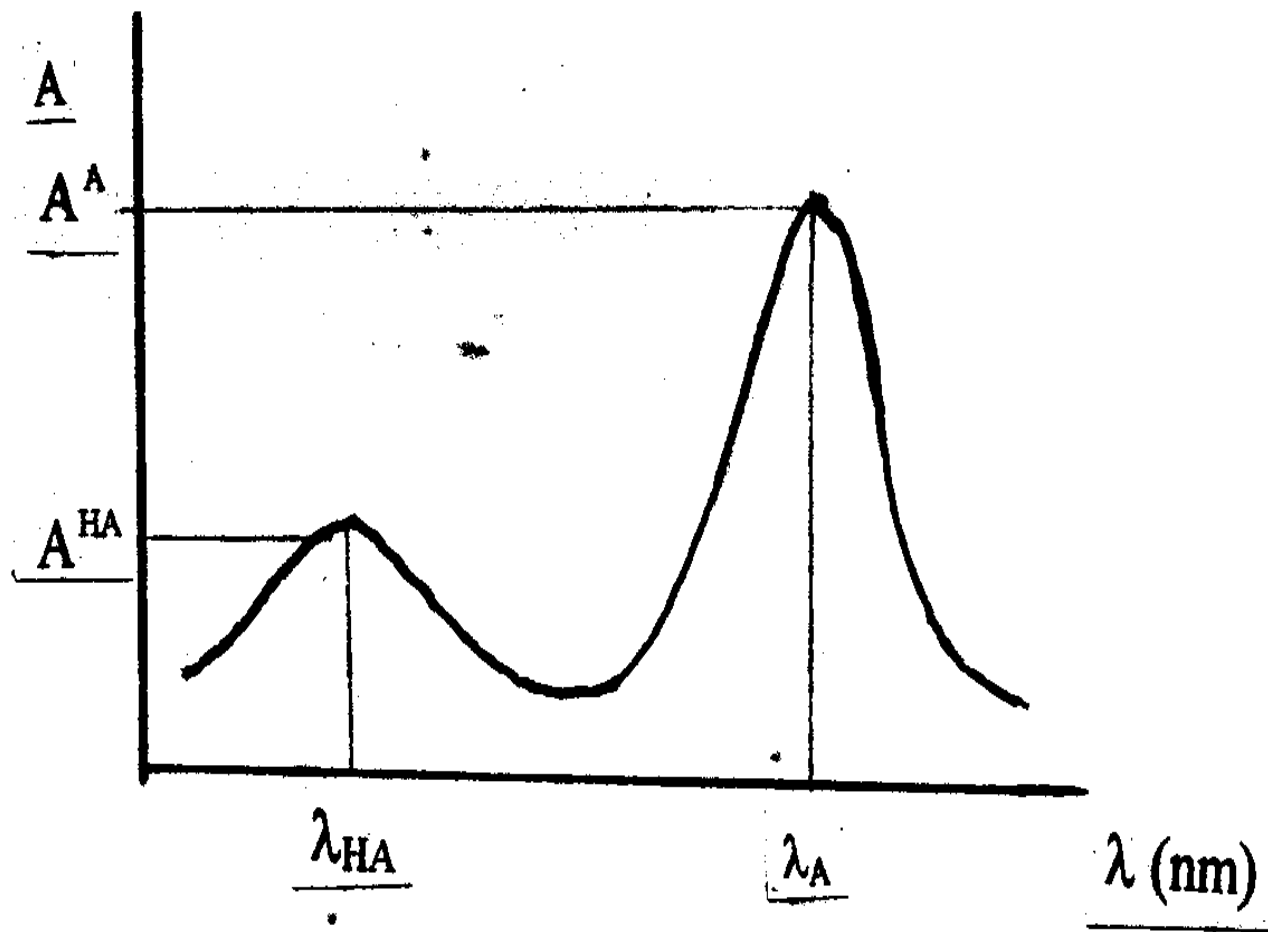
Para una disolución ~~pero~~ ahora muy alcalina, el espectro de absorción será como se muestra en la siguiente figura .



Donde λ_A es la longitud de onda de máxima absorción de A^- (disolución azul).

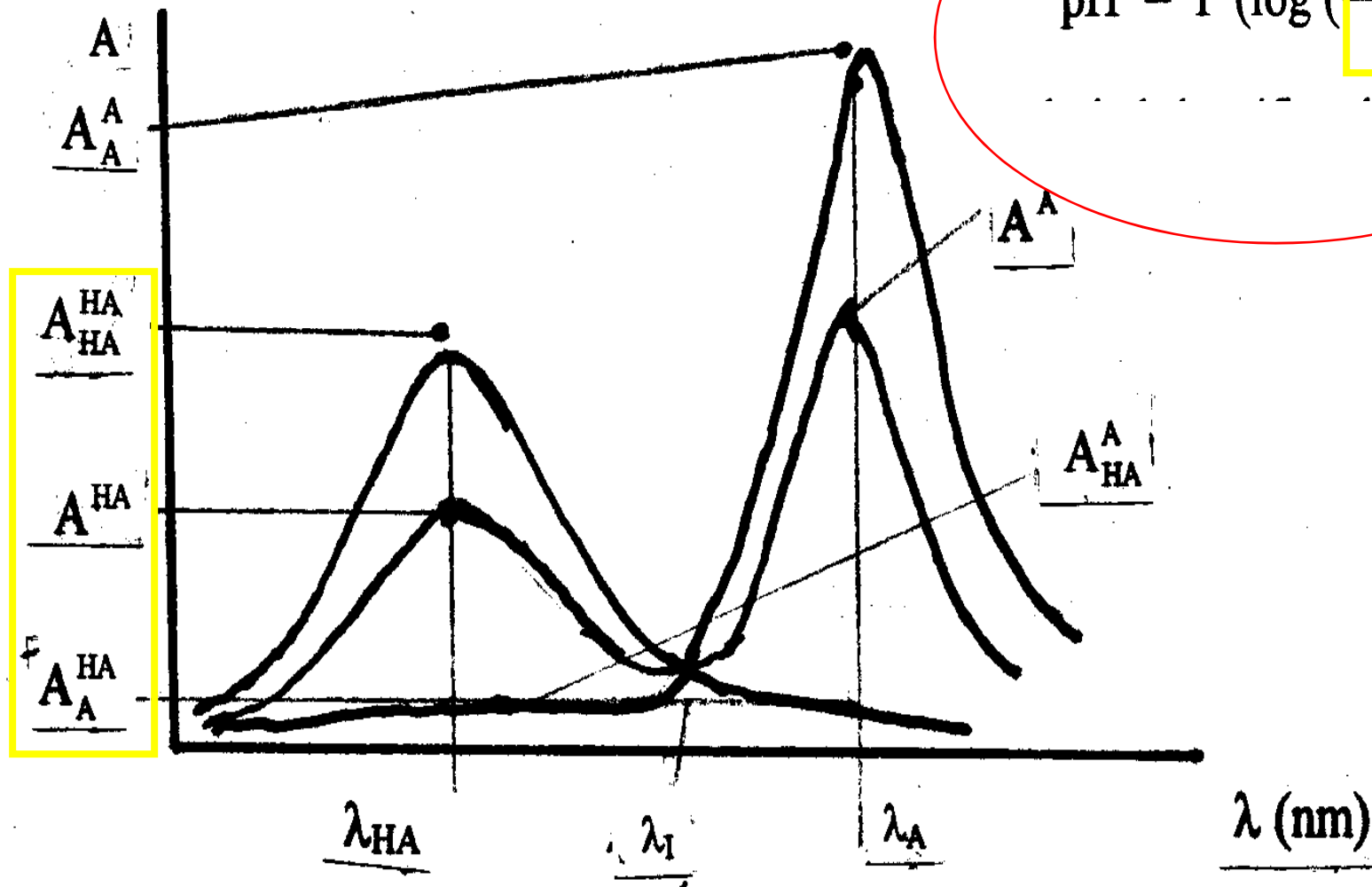


Para una disolución de pH aproximadamente igual a pKa estará presente tanto HA como A⁻ y el espectro de absorción será :



Si se presentan los tres espectros de absorción sobre el mismo eje de coordenadas se obtendría el siguiente gráfico :

$$\text{pH} = f \left(\log \left(\frac{A_{\text{HA}} - A}{A - A_{\text{A}}} \right) \right)$$



$$\text{pH} = f \left(\log \left(\frac{A_{\text{HA}} \cdot A}{A \cdot A_{\text{A}}} \right) \right)$$

