

PRÁCTICA 2

Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

Tareas previas y cuestiones

A) De los fundamentos teóricos (Marcar la respuesta o respuestas correctas):

- Un indicador ácido-base es:
 - Una sustancia que en disolución presenta diferente coloración a pH ácido y a pH básico.
 - Una sustancia que en función del pH de la disolución absorbe luz de diferente longitud de onda.
 - Una sustancia que en disolución presenta diferente coloración en función de la especie, ácida o básica, que predomine.
- El pH de viraje de un indicador es:
 - El pH en que ambas formas del indicador están presentes con igual concentración.
 - La zona de pH en que ambas formas del indicador están presentes con concentraciones en proporción no superior a 1:10.
 - El valor de pH para el cual el indicador cambia de color.
- El naranja de metilo se utiliza en la valoración de:
 - Un ácido fuerte con una base fuerte.
 - Un ácido débil con una base fuerte.
 - Un ácido fuerte con una base débil.
- ¿Cuáles de las siguientes disoluciones se pueden calificar de disoluciones tampón o amortiguadoras?:
 - 100 mL de HCl 0.1 M más 100 mL de NaCl 0.1 M.
 - 100 mL de HAc 1 M más 100 mL de NaAc 0.01 M.
 - 100 mL de HAc 0.1 M más 50 mL de NaOH 0.1 M.
- La ecuación de Henderson-Hasselbach, la cual proporciona el pH aproximado de un tampón HA/A⁻, es:
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{A}^-]_0 / [\text{HA}]_0)$
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{HA}]_0 / [\text{A}^-]_0)$
 - $\text{pH} = \text{pK}_a - \log ([\text{HA}]_0 / [\text{A}^-]_0)$
- Indique cuáles de las siguientes afirmaciones relacionadas con la radiación electromagnética son correctas:
 - La radiación electromagnética está constituida por fotones, cuya energía es proporcional a la longitud de onda de la radiación.
 - Cuando se irradia una sustancia con luz monocromática de una determinada longitud de onda se la está bombardeando con fotones que tienen todos la misma energía.
 - Al pasar del visible al ultravioleta la longitud de onda de la radiación disminuye y la energía de los fotones aumenta.
- La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Indique cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:
 - Cuando una sustancia absorbe luz, las moléculas que la componen acumulan esa energía, pasando del estado de mínima energía, llamado estado fundamental, a estados de mayor energía que denominamos estados excitados.
 - Las sustancias que absorben radiación en la zona del visible son coloreadas.
 - Las sustancias que absorben radiación de longitud de onda en la zona del rojo (~650 nm) son de color rojo.
- La absorbancia (A) de una disolución:
 - Aumenta al aumentar la concentración de la especie absorbente.
 - Tiene unidades de $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.
 - Es independiente de la cubeta en que se introduzca la muestra de la disolución.
- El coeficiente de absorción molar (ϵ):
 - Depende de la longitud de onda de la radiación.

- b) Tiene unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
 - c) Depende de la sustancia.
10. El espectro de absorción de una especie en disolución se registra:
- a) Midiendo la absorbancia en función de la concentración de la especie absorbente.
 - b) Variando la longitud de onda de la radiación incidente.
 - c) Por diferencia con un “blanco” que no contiene la especie absorbente.
11. Para un indicador ácido-base se registra el espectro de absorción a diferentes pHs y se observa un punto isobéptico. En este punto se cumple que:
- a) Los coeficientes de absorción molar de las formas ácida y básica del indicador son iguales.
 - b) La concentración total ha sido la misma a todos los pHs.
 - c) La absorbancia es la misma a todos los pHs.

B) Del diseño experimental:

1. Escriba el equilibrio de ionización del naranja de metilo y la expresión de la constante de equilibrio. Obtenga la relación entre el pK_a y el pH de la disolución.
2. Escriba la ecuación del pK_a del naranja de metilo en términos de absorbancia e indique el significado de cada uno de las magnitudes que en ella aparecen.
3. Consulte los valores bibliográficos del pK_a del indicador naranja de metilo y del ácido fórmico a 25 °C.
4. ¿Cómo podemos estar seguros de que en una disolución de naranja de metilo sólo está presente su forma ácida? ¿Cómo se consigue este pH?
5. ¿Cómo podemos estar seguros de que en una disolución de naranja de metilo sólo está presente su forma básica? ¿Cómo se consigue este pH?
6. En una disolución acuosa de naranja de metilo, ¿a qué pH están presentes ambas formas del indicador en la misma proporción? ¿Cómo se consigue este pH?
7. ¿Qué volumen de ácido fórmico concentrado ($d = 1.20 \text{ g/mL}$; riqueza = 85 %) es necesario para preparar 250 mL de HCO_2H 0.1 M? Explicar con detalle, indicando el material volumétrico a utilizar, la preparación de la disolución 0.1 M de fórmico.
8. ¿Qué cantidad de NaOH sólido hay que pesar para preparar 250 mL de NaOH 0.1 M?
9. La disolución de fórmico se valora con la de NaOH. ¿Qué volumen de HCO_2H utilizaremos si queremos gastar unos 25 mL de NaOH? ¿Cómo medirá dicho volumen? ¿Qué indicador utilizaremos en la valoración?
10. ¿Por qué se valora el ácido fórmico? ¿Por qué no necesitamos conocer la concentración exacta de la disolución de sosa y, por tanto, ésta no se valora con ftalato ácido de potasio?
11. Cuando se añade la mitad del volumen de equivalencia obtenido en la valoración del ácido fórmico con sosa al volumen de ácido fórmico utilizado en la valoración (25 mL), ¿por qué tenemos una disolución tampón? Calcule el pH de la disolución resultante de forma aproximada.
12. ¿Por qué antes de medir la absorbancia del naranja de metilo se mide la del “blanco”? ¿En qué consiste la disolución denominada blanco?
13. Para registrar el espectro de las diferentes disoluciones de naranja de metilo utilizadas en la experiencia, hay que utilizar el “blanco” ¿sólo cuando se comienza a registrar el espectro o en cada medida de absorbancia? Justifique la respuesta.
14. Haga un esquema del procedimiento experimental a realizar.

C) Cuestiones post-laboratorio:

1. En esta experiencia se utilizan disoluciones tampón de ácido fórmico. ¿Podríamos utilizar ácido acético en lugar de fórmico para preparar las disoluciones tampón? Dato: $pK_a(\text{HAc}) = 4.74$.
2. Para realizar la experiencia se preparan 250 mL de ácido fórmico 0.1 M y 250 mL de sosa 0.1 M. Para preparar los 250 mL de ácido fórmico 0.1 M se utiliza aproximadamente 1 mL de ácido fórmico comercial. Por error, un alumno ha utilizado 2 mL. ¿Cómo se dará cuenta de su error? ¿Necesita preparar una nueva disolución de ácido fórmico o puede realizar la experiencia?
3. Un alumno valoró tres alícuotas de 25 mL de ácido fórmico 0.1 M. Los volúmenes de NaOH 0.1 M utilizados en las valoraciones fueron: 13.5, 13.4 y 13.5 mL. El estudiante se sorprendió. ¿Por qué? El estudiante piensa que se ha equivocado al preparar alguna de las disoluciones. ¿Cree que el estudiante debería preparar de nuevo las disoluciones de sosa y/o de ácido o podría utilizar las disoluciones anteriores para preparar las disoluciones tampón?
4. Si pudiéramos determinar el pK de la fenolftaleína siguiendo el mismo procedimiento experimental que para el naranja de metilo, deberíamos preparar una disolución tampón. En el laboratorio dispone de disoluciones 0.1 M de amoníaco, sosa, ácido acético y ácido clorhídrico. Sabiendo que el pH de viraje de la fenolftaleína está entre 7 y 9, ¿cómo prepararía una disolución tampón adecuada para realizar la experiencia?