Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Determinación de constantes de acidez de indicadores pH y de constantes de formación de indicadores metalocrómicos con iones metálicos por medio de la espectroscopia UV-vis y su variación en el cambio de la fuerza iónica

TESIS

Para obtener el título de

Licenciado en Química

P R E S E N T A

Yael de Jesús Pineda Hernández

ASESOR

M. en C. Jorge Ruvalcaba Juárez

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2025

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de mi abuela.

Gracias por encaminarme en mi sueño de ser químico.

Declaratoria

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o en referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.

Yael de Jesús Pineda Hernández

_____

Nombre y firma

Agradecimientos

A Guadalupe, mi fuente de amor y sabiduría, que me regaló la llave del conocimiento y me guio hacia un futuro brillante, gracias por ser mi guía y apoyo incondicional.

A mi abuela Apolonia, mi guía y modelo, gracias por creer en mí y apoyarme en cada paso de mi camino hacia la química. Tu amor y sabiduría son mi mayor tesoro.

A mi hermana Itzel, mi compañera de vida y mi mayor confidente, mi inspiración y refugio.

A mi padre Álvaro y a mi abuelo Eufemio, por enseñarme a vencer el miedo y enfrentar las adversidades.

A mis tías Maribel y Adriana, por cuidarme y brindarme su amor, siendo un apoyo en los peores momentos.

A Cristian, Denice, Julieta, Nallely, Fernanda y Valeria por brindarme su amistad y confianza, se convirtieron en mis hermanos en cada sentido de la palabra.

Al M. en C. Jorge Ruvalcaba Juárez por guiarme durante toda la investigación y formarme como químico, su dedicación y experiencia me permitieron llegar a mi meta

Al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, por abrirme las puertas en su equipo de investigación.

Al equipo de investigación del L-112, por su apoyo y retroalimentación durante la investigación.

Lista de símbolos y acrónimos

Lista de símbolos utilizados para la expresar distintas magnitudes.

Símbolo	Significado	Unidades
A	Absorbancia de una especie colorida	
a_i	Actividad química de la i-ésima especie	
C	Concentración molar efectiva	mol L^{-1}
c	Velocidad de la luz	m s^{-1}
ΔE	Energía de transición	J
h	Constante de Planck	J s^{-1}
H_0	Hipótesis nula	
H_1	Hipótesis alternativa	
I	Fuerza iónica del medio de reacción	mol L^{-1}
$[i]$	Concentración molar efectiva de la i-ésima especie	mol L^{-1}
$K°$	Constante de equilibrio termodinámica	
K_{ap}	Constante de equilibrio aparente	
l	longitud del paso óptico	cm
P	Irrandiancia del haz de luz que emerge de la muestra	W m^{-2}
P_0	Irrandiancia del haz de luz que entra en la muestra	W m^{-2}
pIn	Cologaritmo de la concentración del indicador	
pK_a	Cologaritmo de la constante de disociación acida	
pL	Cologaritmo de la concentración del ligante	
pM	Cologaritmo de la concentración del metal	
R^2	Coeficiente de determinación en una correlación lineal	
T	Fracción de la luz que pasa a través de la muestra	
T	Temperatura	K
z_i	Valor de la carga de la i-ésima especie	

Símbolos griegos empleados para expresar distintas magnitudes.

Símbolo	Significado	Unidades
γ_i	Coeficiente de actividad de la i-ésima especie	
λ	Longitud de onda	nm
β_n	Constante aparente de la formación global para n partículas unidades al polireceptor	
β_1	Pendiente de una regresión lineal	
β_0	Ordenada al origen de una regresión lineal	
$\bar{\alpha}$	Coeficiente de especiación de Ringbom	
ε	Coeficiente de absortividad molar	L mol^{-1} cm^{-1}
ρ	Densidad	g L^{-1}

Acrónimos empleados y su correspondiente significado.

Acrónimo	Significado
Az	Azul de timol
DPE	Diagrama de predominio de estados
Mu	Murexida
NET	Negro de eriocromo T
VDB	Verde de bromocresol

Contenido

Resumen 1
1. Marco teórico 2
1.1 Constante de equilibrio 2
1.1.1 Actividad y concentración. 3
1.2 Variables que influyen en la constante de equilibro. 5
1.2.1 Efecto de la fuerza iónica. 5
1.3 Equilibrio ácido-base 7
1.4 Espectroscopía UV-visible. 8
1.4.1 Espectrofotometría y Ley Lambert-Beer. 8
1.4.2 La espectroscopia UV-vis para la determinación del pK_a. 11
1.4.2 Extensión del modelo para la determinación de constante de formación aparentes de complejos de indicadores metalocrómicos con iones metálicos. 14
1.5 Indicadores de trabajo. 16
1.5.1 Verde de bromocresol (VDB). 16
1.5.2 Negro de eriocromo T (NET). 16
1.5.3 Murexida (Mu). 17
1.5.4 Azul de timol (Az). 18
2. Hipótesis. 19
3. Objetivos 20
3.1 Objetivo general 20
3.2 Objetivos particulares 20
4. Metodología 21
4.1 Equipo e instrumentación 21
4.2 Disoluciones y reactivos 21
4.2.1 Disolución de Zn (II) 21
4.2.2 Disolución Buffer NH_4^+/NH_3 21
4.2.3 Disolución de Ni(II) 21
4.2.4 Disoluciones de los indicadores pH y metalocrómicos. 21
4.2.5 Disoluciones buffer Brintton–Robinson 21
4.3 Determinación de condiciones óptimas para la formación de complejos. 22
4.4 Obtención de los coeficientes de absortividad molar. 22

4.5 Determinación del punto isosbéstico y del pK_a de los indicadores pH. 22
4.6 Determinación de pK_c de indicadores metalocrómicos con iones metálicos. . 23
4.7 Determinación de la constante termodinámica de formación K°. 23
4.8 Tratamiento de datos 23
5. Resultados y discusión. 24
5.1 Estudio teórico de la formación de los complejos [ZnNET] y [NiMu]. 24
5.1.1 Formación del complejo [ZnNET]. 24
5.1.2 Formación del complejo [NiMu]. 25
5.2 Determinación de los coeficientes de absortividad molar de los indicadores metalocrómicos y los complejos correspondientes. 26
5.3 Determinación de constantes aparentes de disociación acida, pK_a. 30
5.3.1 Verde de bromocresol 30
5.3.2 Determinación de pK_a del NET 32
5.3.3 Determinación de pK_a del azul de timol. 34
5.4 Determinación de constantes de formación pK_c 35
5.4.1 Determinación de pK_c del [ZnNET] 36
5.4.2 Determinación de pK_c del [NiMu] 37
5.5 Determinación de constates termodinámicas K° 37
6. Conclusiones 40
Referencias 41
Anexo A. Información termodinámica. 44
Anexo B. Construcción del DPE a través del Modelo Extendido de los Coeficientes de Especiación de Ringbom. 45
Anexo C. Puntos isosbésticos experimentales. 47

Resumen

En este trabajo se presenta la metodología analítica para la determinación de los valores de las constantes de acidez aparentes (pK_a) de una serie de indicadores ácido-base y metalocrómicos, como el verde de bromocresol, el negro de eriocromo T (NET), y el azul de timol; así como las constantes de formación aparentes ($\beta_{1,n}^{M^{2+}|In}$) de los complejos formados entre los indicadores murexida y NET, con los cationes metálicos zinc(II) y níquel(II), respectivamente, utilizando la técnica de espectroscopía UV-visible. Para conseguir el objetivo se determinó el punto isosbéstico de cada una de las entidades químicas en disolución en conidicones de amortiguamiento. A partir de dicha propiedad, y utilizando la ley Lambert-Beer-Bouguer, fue posible construir un modelo lineal con en el que se determinaron dichos valores de las constantes enunciadas, variando en cada ensayo la fuerza iónica y analizando en consecuencia el efecto que imprime esta variable. Con el conjunto de estas constantes aparentes se estimó el valor de la constante termodinámica, K°, mediante la aproximación de Gutelberg de la Ley Debye-Hückel para cada polisistema.

1. Marco teórico

Las reacciones químicas son procesos en un conjunto de sustancias denominadas reactivos o reactantes conformadas por átomos o moléculas, interactúan entre si para dar lugar a nuevos compuestos, llamados productos. En estos procesos se debe absorber o liberar energía, es por esto por lo que las reacciones químicas son procesos termodinámicos, ya que la materia (ya sean átomos o moléculas) sufre un cambio de estado. (1)

La forma de expresar las reacciones químicas es por medio de las ecuaciones químicas. En la Ecuación 1 se muestra la expresión más común para representarlas.

Ecuación 1.

$$A + B \rightarrow C + D$$

Siendo A y B reactivos, C y D productos.

Un tipo importante de reacciones químicas son las reacciones reversibles, en las cuales la reacción puede ocurrir en ambos sentidos. Cuando la velocidad de formación de productos se iguala a la velocidad de formación de reactivos se dice que se ha alcanzado el equilibrio químico (ΔG=0)**.** En la Ecuación 2 se muestra la ecuación química para representar un equilibrio químico simple. (2)

Ecuación 2.

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Donde a, b, c, d son los respectivos coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos.

1.1 Constante de equilibrio

Para una reacción química elemental, homogénea y en equilibrio (como la planteada en la Ecuación 2), las velocidades de formación tanto de reactivos como productos son iguales. En la Ecuación 3 y 4 se muestran las velocidades de formación de productos y reactivos para el equilibrio químico planteado en la ecuación 2.

Ecuación 3.

$$v_R = K_R[A]^a[B]^b$$

Ecuación 4.

$$v_P = K_P[C]^c[D]^d$$

Donde v_R y v_P son las velocidades de formación de reactivos y productos, K_R y K_P son las constantes de velocidad de la formación de productos y reactivos, $[A]^a[B]^b$ y $[C]^c[D]^d$ son las concentraciones molares efectivas de productos y reactivos elevados a sus correspondientes coeficientes estequiométricos (a, b, c, d)(3)

Al estar al equilibrio, se cumple que:

Ecuación 5.

$$v_R = K_R[A]^a[B]^b = v_P = K_P[C]^c[D]^d$$

La relación entre las constantes de velocidad tanto de productos como reactivos se muestra en la Ecuación 6.

Ecuación 6.

$$\frac{K_P}{K_R} = K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

A la ecuación 6, se le conoce como constante de equilibrio (K) o bien, ley de acción de masas. Los valores de la constante de equilibrio ayudan a conocer el sentido en el que el equilibrio químico se desplaza. (4,5)

- K <1, el equilibrio se desplaza hacia reactivos.
- K= 1, el sistema se encuentra en equilibrio.
- K >1, el equilibrio se desplaza hacia productos.

Otra manera de expresar las constantes de equilibrio es por la actividad de las especies químicas que participan en el equilibrio químicos, pues existe una relación constante entre las actividades de reactivos y productos. Esta relación se consigue dividiendo el producto de las actividades de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, entre el producto de las actividades de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos. (6) La representación de la constante de equilibrio a partir de las actividades se muestra en la Ecuación 7 para la reacción química presentada en la Ecuación 2.

Ecuación 7.

$$K° = \frac{(\mathrm{a_C})^c(\mathrm{a_D})^d}{(\mathrm{a}_A)^a(\mathrm{a}_B)^b}$$

Donde $K°$ es el valor de la constante de equilibrio termodinámica, $(\mathrm{a_C})^c(\mathrm{a_D})^d$ el producto de las actividades de los productos elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos y $(\mathrm{a}_A)^a(\mathrm{a}_B)^b$ el producto de las actividades de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

1.1.1 Actividad y concentración.

La concentración molar es una medida de la cantidad de sustancia de una especie en un litro de disolución (mol L^{-1}), mientras que la actividad es la medida de su comportamiento. Así, la actividad es un parámetro en donde se puede establecer el comportamiento de una especie en disolución. (4)

Para un comportamiento ideal, es decir, una disolución homogénea en la que la interacción entre moléculas de los componentes soluto y solvente es exactamente igual a las interacciones entre moléculas de cada componente entre si dentro de una disolución, el valor de su constante de equilibrio se denomina constante termodinámica K°, y está en

función de las actividades de las especies presentes en el equilibrio; mientras que, para la disolución que se desvía del comportamiento ideal, su constante de equilibrio depende de las concentraciones de todas las especies del equilibrio, llamando a esta constante aparente, $K_{ap.}$[7,8]

En la Ecuación 8 se establece la relación de la actividad y la concentración de una especie[9]:

Ecuación 8.

$$a_i = \gamma_i [i]$$

Donde a_i la actividad de la i-ésima especie, γ_i es el coeficiente de actividad de la i-ésima especie y $[i]$ la concentración molar efectiva de la i-ésima especie.

A partir de esta expresión se establece la relación de la actividad con la concentración de todas las especies presentes en un equilibrio químico. Si aplicamos esta relación a un equilibrio de disociación (Ecuación 9) obtenemos la constante termodinámica expresada en las actividades de las especies involucradas en el equilibrio en cuestión, en donde la constante de equilibrio termodinámica siempre va a estar definida a fuerza iónica igual a cero [10] (Ecuación 10)

Ecuación 9.

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Ecuación 10.

$$K° = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}$$

En la Ecuación 11 se muestra la constante de equilibrio expresada en términos de las concentraciones molares efectivas de las especies involucradas en el equilibrio de disociación (K_{ap}).

Ecuación 11.

$$K_{ap} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Si aplicamos la Ecuación 8 para cada especie y los sustituimos en la Ecuación 12, la expresión se expresa de la siguiente forma:

Ecuación 12.

$$K° = \frac{\gamma_{A^+}[A^+]\gamma_{B^-}[B^-]}{\gamma_{AB}[AB]}$$

Agrupando términos, la Ecuación 12 se reescribe de la siguiente forma (Ecuación 13):

Ecuación 13.

$$K° = \frac{\gamma_{A^+}\gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}} * \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\gamma_{A^+}\gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}} K_{ap} = \frac{\prod_j \gamma_j^{\upsilon_j}}{\prod_j \gamma_i^{\upsilon_i}} K_{ap}$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad del i-ésimo reactivo, γ_j es el coeficiente de actividad del i-ésimo producto, υ_i es el coeficiente estequiométrico del i-ésimo reactivo, y υ_j es el coeficiente estequiométrico del i-ésimo producto.

A partir de la Ecuación 13 es posible correlacionar la constante aparente con la constante termodinámica.

De manera simple, podemos definir a la constante termodinámica (K°) como aquella constante de equilibrio que está definida a una fuerza iónica específica, mientras que la constante aparente (K_{ap}) es el valor de la constante de equilibrio que se encuentra definida a una fuerza iónica distinta de cero. (11)

1.2 Variables que influyen en la constante de equilibro.

1.2.1 Efecto de la fuerza iónica.

Las interacciones que existen entre especies iónicas en una disolución son las que determinan la actividad de las especies presentes en el equilibrio. Para poder determinar la actividad de los iones en disolución, es necesario conocer su coeficiente de actividad, y por ende calcular el valor de la K_{ap}.(12)

Uno de los principales modelos matemáticos para el cálculo de coeficientes de actividad iónicos es el modelo Debye-Hückel. Para explicar este modelo, es importante la introducción del concepto de fuerza iónica, ya que es necesario establecer cuantitativamente la presencia de los iones en disolución. En la Ecuación 14, la muestra cómo realizar el cálculo de fuerza iónica.

Ecuación 14.

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2[i]$$

Donde I es la fuerza iónica, en unidades de mol L^{-1}, z_i el valor de la carga de ion, y [i] la concentración molar efectiva de la i-ésima especie en unidades de mol L^{-1}.

De acuerdo con la ecuación anterior, una disolución presentará una elevada fuerza iónica si los iones presentan una elevada carga y/o se presenta en una elevada concentración, de esta manera el valor de la fuerza iónica está asociado a una abundancia relativa de iones.(13)

Una de las aproximaciones del modelo Debye-Hückel establece que el cálculo del logaritmo del coeficiente de actividad se realiza de acuerdo con la Ecuación 15, el cual presenta una dependencia lineal con respecto a la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

Ecuación 15.

$$log\gamma_i = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

γ_i es el coeficiente de actividad del ion, $|Z_+Z_-|$es el valor de la carga de los iones, Ies la fuerza iónica, la constante A depende de la temperatura y de la constante dieléctrica del medio (ε), cuando el medio es agua y la temperatura es de 25°, el valor de la constante A es 0.5115.

El modelo Debye-Hückel establece que cuando una disolución tiene comportamiento ideal (disolución diluida), la concentración de sus iones tiende a 0, y por ende la fuerza iónica también tenderá a 0. Así su coeficiente de actividad es la unidad. A estas condiciones, el valor de K_{ap} es el valor de la constante de equilibrio termodinámica K°.

El coeficiente de actividad se calcula de acuerdo con la Ecuación 16.

Ecuación 16.

$$log\gamma_i = -\frac{|z_i| \cdot (3.6284 \cdot 10^{-4}) \cdot (\rho)^{1/2} \cdot \sqrt{I}}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}} + (\varepsilon T) \cdot \text{å}_\text{i} \cdot \ (\rho)^{1/2} \cdot \sqrt{I}}$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de la i-ésima especie iónica, z_i es el valor de la carga de la i-ésima entidad iónica, I es el valor de la fuerza iónica (expresada en mol L^{-1}), å es el radio iónico de la i-ésima especie iónica, expresado en Ángstrom, ρ es la densidad del disolvente (g mL^{-1}), ε es el valor de la permitividad relativa del disolvente y T es la temperatura absoluta.[13]

La Ecuación 16 es válida para cualquier valor de fuerza iónica; sin embargo, existen modificaciones a la ecuación Debye—Hückel para ciertos intervalos de fuerza iónica. En la Tabla 1 se muestran los modelos para el cálculo de coeficientes de actividad y los correspondientes intervalos de fuerza iónica en los que son válidos. [14]

Tabla 1. Modelos para el cálculo del coeficiente de actividad a distintos valores de fuerza iónica.

Modelo	Ecuación	Intervalos de fuerza iónica (mol L^{-1})
Debye-Hückel	$log\gamma_i = -A\|Z_+Z_-\|\sqrt{I}$	I < 0.02
Debye-Hückel extendida	$log\gamma_i = -\frac{\|Z_+Z_-\|A_\gamma\sqrt{I}}{1 + \text{å}\ B_\gamma\sqrt{I}}$	0.02 < I < 0.2
Davies	$log\gamma_i = -\frac{\|Z_+Z_-\|A_\gamma\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I$	0.2 < I < 0.5
Guggenheim	$log\gamma_i = -\frac{\|Z_+Z_-\|A_\gamma\sqrt{I}}{1 + \text{å}\ B_\gamma\sqrt{I}} + b_\gamma I$	0.5 < I < 1.0

El valor de la fuerza iónica influye en el valor de la constante de equilibrio aparente, pues esta constante depende de la fuerza iónica y la incorporación de los coeficientes de actividad de los iones producirá una modificación el valor y sentido del equilibrio que se esté estudiando.

1.3 Equilibrio ácido-base

El equilibrio ácido-base se estudia a partir de la definición de Brönsted-Lowry, en la que se define a un ácido como aquella sustancia capaz de ceder iones H^+ y a una base como aquella especie que capaz de aceptar iones H^+. Una extensión de la definición de Brönsted-Lowry es el concepto de par conjugado ácido-base. Una base conjugada es la especie que resulta cuando un ácido pierde un protón, en caso contrario, un ácido conjugado resulta cuando una base recibe un protón. (15)

La representación de este equilibrio ácido-base se muestra en la Ecuación 17.

Ecuación 17.

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

A la expresión de la constante de equilibrio de la reacción presentada en la Ecuación 21 se le llama K_a, dicho equilibrio puede escribirse en términos de la Ley de Acción de Masas de acuerdo con la Ecuación 18.

Ecuación 18.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} = \frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}}$$

Los valores que regularmente adquiere K_a suelen ser demasiado pequeños, por lo que, para facilitar el manejo de estos parámetros, K_a se expresa en términos logarítmicos, aplicando co-logaritmo, $-\log(K_a)$. A esta expresión se le conoce como pK_a. (16)

Ecuación 19.

$$-\log K_a = pK_a$$

A partir del valor de pK_a es posible clasificar cuantitativamente la fuerza de una especie ácida, así como establecer el intervalo de pH en el que predomina el ácido, HA, y el intervalo donde predomina la base conjugada, A^-. Mientras el valor de la constante de disociación ácida tenga un valor cercano a cero, la acidez del par ácido-base incrementa (16).

Dentro del estudio de este equilibrio, la ecuación de Henderson-Hasselbach es una expresión que sirve para el cálculo de pH de un par conjugado ácido-base débil. Tomando en cuenta el equilibrio de la Ecuación 20, se presenta la ecuación Henderson-Hasselbach para un para un par conjugado. (17)

Ecuación 20.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

La ecuación implica el uso de las concentraciones molares efectivas del ácido (HA) y su base conjugada (A^-) así como del valor de pK_a del par en cuestión.

1.4 Espectroscopía UV-visible.

La espectroscopía Ultravioleta-Visible, abreviada como UV-Vis en lo subsecuente, es un tipo de espectrofotometría que utiliza la radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta cercano del espectro electromagnético. La radiación de este intervalo del espectro electromagnético es absorbida por las moléculas, lo que provoca transiciones electrónicas. [18] En la Figura 1 se muestra el espectro electromagnético y la región del UV-Vis.

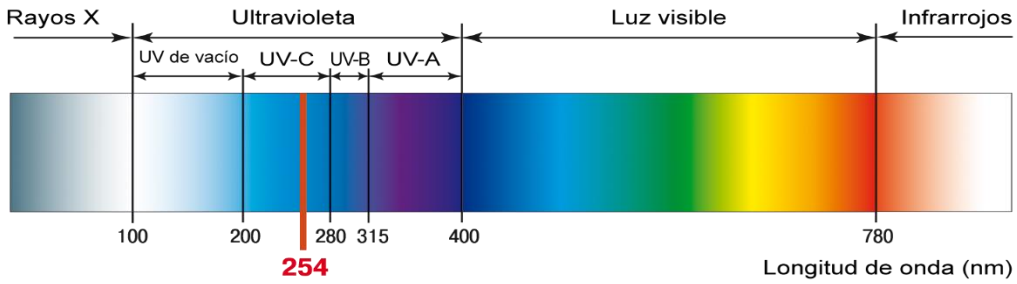

Figura 1. Espectro electromagnético y la región UV-visible.[18]

Las transiciones electrónicas ocurren cuando un electrón absorbe un fotón, ocasionando que la energía de la molécula aumente y provocando que ocurra una transición electrónica de un electrón hacia un orbital vacío de mayor energía y cuando ocurre esto, el electrón pasa de un estado menos energético a un estado excitado. La diferencia de energía (ΔE) de esta transición provoca que las especies químicas presenten coloración, pues la magnitud de la energía de transición estará asociada a un valor de longitud de onda. La ecuación de Planck-Einstein (Ecuación 21) determina la diferencia de energía asociada a la transición de un electrón a un nivel más energético. [18]

Ecuación 21.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde ΔE es la energía de transición en J, h la constante de Planck con un valor de 6.622×10^{-34} J s^{-1}, c es la velocidad de la luz, 2.998×10^{8} m s^{-1}, y λ el valor de la longitud de onda expresada en m.

1.4.1 Espectrofotometría y Ley Lambert-Beer.

Cuando un compuesto absorbe luz, la irradiancia del haz de luz disminuye, la irradiancia, P, es la energía por segundo por unidad de área del haz de luz (W m^{-2}).

En la Figura 2 se ilustra una esquematización típica de un espectrofotómetro. La luz pasa a través de un monocromador (un prisma, una rejilla o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda.

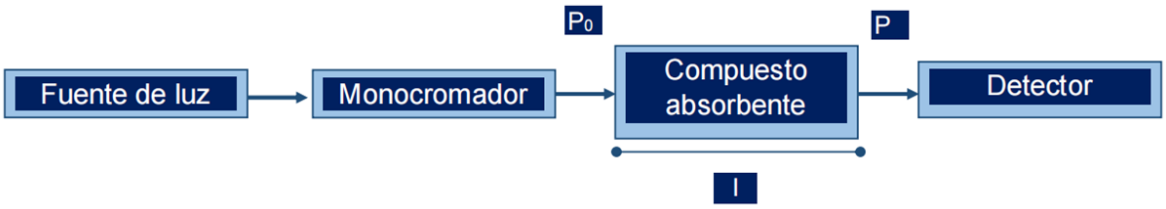

Figura 2. Diagrama esquemático de un experimento espectrofotométrico. P_0 es la irradiancia del haz que entra en la muestra; P es la irradiancia del haz de luz que emerge de la muestra; l la longitud del camino a través de la muestra.

La luz de una sola longitud de onda se dice que es monocromática, lo que significa "un color". La luz monocromática, con irradiancia P_0, incide sobre una celda de longitud l. La irradiancia del haz que emerge del otro lado de la muestra es P. Parte de la luz es absorbida por la muestra por lo que $P \leq P_0$.[19]

La transmitancia, T, se define como la fracción de la luz que pasa a través de la muestra. Se representa en la siguiente expresión:

Ecuación 22.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

La transmitancia tiene intervalo de 0 a 1. El porcentaje de transmitancia es el producto de la transmitancia obtenida por cien, $T \cdot 100\%$.

Por otro lado, la absorbancia se define de acuerdo con la Ecuación 23.

Ecuación 23.

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

La absorbancia es un parámetro relevante, ya que resulta ser directamente proporcional a la concentración, c, de las especies que absorben luz, a una longitud de onda característica, en la muestra, de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer-Bouguer (Ecuación 24):

Ecuación 24.

$$A = \varepsilon_\lambda C l$$

Donde l es la longitud del paso óptico en cm, c es la concentración molar efectiva de la especie que absorbe en el medio en mol L^{-1} y ε_λ es el coeficiente de absortividad molar, a un valor determinado de longitud de onda, en unidades de L mol^{-1} cm^{-1}. Cabe señalar que los valores de A y ε dependerán del valor de longitud de onda en el que éstos sean determinados.

La ley de Lambert-Beer puede ser empleada para análisis rutinario pues existe un comportamiento lineal entre la concentración del analito y la cantidad de luz absorbida por el mismo.

Es viable crear un gráfico de A=f(c) de una serie de disoluciones del analito a diferente concentración para construir una línea recta a partir de la cual se puede realizar la cuantificación de una muestra problema. Para que el comportamiento lineal de esta ecuación se mantenga, los valores de absorbancia deben ser tal que $A \leq 1.2$[20]

La representación gráfica de la variación de la absorbancia con respecto a la longitud de onda se conoce como espectro de absorción UV-Vis (o simplemente espectro UV-Vis) y es característico y único para cada compuesto químico en un disolvente determinado. En la Figura 3 se presenta un ejemplo de un espectro UV-vis para el verde de bromocresol.

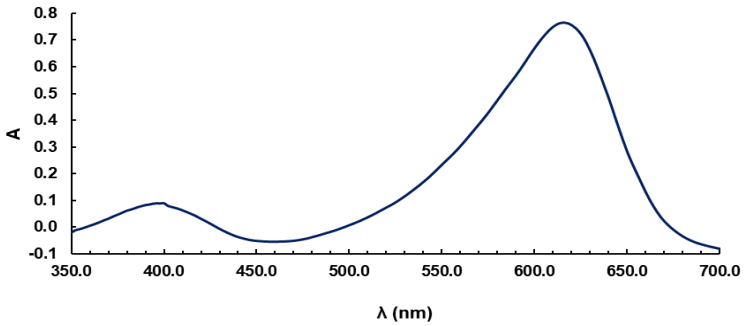

Figura 3. Ejemplo de un espectro de absorción UV-vis del verde de bromocresol (10^{-5} mol L^{-1}) disuelto en agua a pH=12.35.

En los espectros UV-vis es posible identificar y determinar el valor de longitud de onda óptima de un compuesto, pues el valor de esta longitud de onda es aquel en el que el compuesto o la molécula tiene un valor máximo de absorbancia. Las especies químicas absorberán un color en el intervalo del espectro visible, pero reflejarán otro, es decir la sustancia absorbe ciertas longitudes de onda de la luz y nuestros ojos detectan el color complementario. En la Tabla 2 se muestran los colores absorbidos con su respectivo color complementario.

Tabla 2. Intervalos de longitudes de onda de colores absorbidos y su respectivo color complementario.

Rango de longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color complementario
380-420	Violeta	Amarillo-Verde
420-440	Violeta-Azul	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Azul-Verde	Rojo
500-520	Verde	Morado
520-550	Amarillo -Verde	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-Verde
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Azul-Verde
680-780	Purpura	Verde

A la parte de una molécula responsable de la absorción de luz se le llama cromóforo. Un cromóforo es un grupo funcional que presenta electrones de enlace o antienlace, capaces de absorber energía y promover transiciones electrónicas de estos electrones a un nivel energético mayor, a diferentes longitudes de onda.

Los cromóforos son entonces los grupos no saturados responsables de la absorbancia de la UV. Dicha absorbancia de radiación UV es el resultado de la excitación de electrones hacia estados de mayor energía. [21,22]

Por otro lado, los grupos auxocromos son sustituyentes qué, al unirse al cromóforo, aumentan la intensidad de color. Algunos sustituyentes típicos son:

- Grupos metilo
- Grupos hidroxilo
- Grupos alcoxilo
- Halógenos

Esto para compuestos orgánicos, en el caso de compuestos inorgánicos la coloración dependerá del tipo de ion o ligante al que esté enlazado el metal, de la geometría del compuesto, así como del desdoblamiento de orbitales *d* del metal. [23]

1.4.2 La espectroscopia UV-vis para la determinación del pK_a.

Un indicador ácido-base es un compuesto químico halocrómico que se agrega en pequeñas cantidades a una solución para que la acidez o basicidad de la solución pueda estimarse de manera visual o espectroscópicamente mediante cambios en las propiedades de absorción y/o emisión. Dado que los indicadores son especies ácidas débiles, la ley Lambert-Beer puede utilizarse para perfilar una ecuación para la determinación de pK_a de indicadores ácido-base, tomando como base la ecuación Henderson-Hasselbach. Para determinar el valor de la constante de acidez aparente del par ácido-base, es esencial la obtención del punto isosbéstico. El punto isosbéstico se obtiene al graficar los espectros de UV-vis del indicador a distintos valores de pH. El punto isosbéstico corresponde al valor de longitud de onda en donde la absorbancia es igual para todos los espectros independientemente de su nivel de especiación química (Figura 4). [24,25,26]

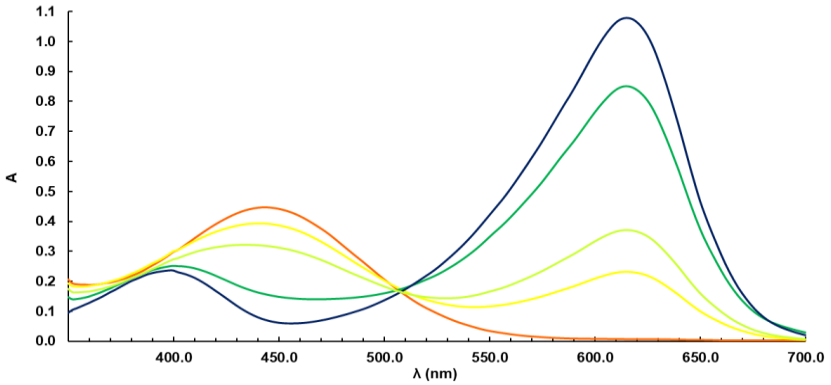

Figura 4. Punto isosbéstico del verde de bromocresol donde el espectro azul (–) corresponde al indicador en su forma libre, In^-, el espectro naranja (–) corresponde al indicador protonado, HIn, los espectros de color amarillo (–) y verde (–) pertenecen a sistemas donde las ambas especies predominan.

Para la modificación de la ecuación Henderson-Hasselbach, como función de la absorbancia, se parte de la ley de aditividades. Cuando hay varias especies en disolución que absorben en la región UV-visible, en el caso ideal de que éstas no interaccionen, se cumple para cada espectro de un par ácido-base HIn/In^- que:

Ecuación 25.

$$A_i = A_{HIn} + A_{In^-}$$

Aplicando la Ley de Lambert-Beer a la Ecuación 25:

Ecuación 26.

$$A_i = [HIn]\varepsilon_{HIn}l + [In^-]\varepsilon_{In^-}l$$

Por otro lado, para los espectros de las disoluciones cuyo valor de pH se encuentre cercano a los límites de la escala de acidez la aplicación de la Ley de Lambert-Beer es:

Ecuación 27.

$$A_{HIn} = [HIn]\varepsilon_{HIn}l$$

Ecuación 28.

$$A_{In^-} = [In^-]\varepsilon_{In^-}l$$

En todas las disoluciones se ha de cumplir esta relación:

Ecuación 29.

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

Es decir, la suma de las concentraciones molares efectivas de ambas especies C_{HIn} y C_{In^-} será siempre la concentración analítica de diseño, C_T. En particular, en las disoluciones de valor de pH en los límites de la escala, la Ecuación 25 se convierte en la Ecuación 27 cuando la especie predominante es HIn y en la Ecuación 28 cuando la especie predominante es In^-, respectivamente.

Ecuación 30.

$$C_T = [HIn]$$

Ecuación 31.

$$C_T = [In^-]$$

La absorbancia de las especies HIn e In^- se expresa de acuerdo con la Ecuación 32 y Ecuación 33:

Ecuación 32.

$$A_{HIn} = C_T \varepsilon_{HIn} l$$

Ecuación 33.

$$A_{In^-} = C_T \varepsilon_{In^-} l$$

Que se pueden escribir también como:

Ecuación 34.

$$\varepsilon_{HIn} l = \frac{A_{HIn}}{C_T}$$

Ecuación 35.

$$\varepsilon_{In^-} l = \frac{A_{In^-}}{C_T}$$

Sustituyendo los anteriores valores $\varepsilon_{HIn} l$ y $\varepsilon_{In^-} l$ en la Ecuación 26 obtenemos:

Ecuación 36.

$$A_i = [HIn]\frac{A_{HIn}}{C_T} + [In^-]\frac{A_{In^-}}{C_T}$$

Multiplicando C_T a la Ecuación 36 para simplificar obtenemos:

Ecuación 37.

$$A_i C_T = [HIn]\, A_{HIn} + [In^-]\, A_{In^-}$$

Sustituyendo C_T con la Ecuación 29 en la expresión anterior, obtenemos:

$$A_i([HIn] + [In^-]) = [HIn]\, A_{HIn} + [In^-]\ \ A_{In^-}$$

$$A_i[HIn] + A_i\,[In^-]\ = [HIn]\, A_{HIn} + [In^-]\ \ A_{In^-}$$

$$A_i[In^-]\ \ - [\mathrm{In}^-]A_{In^-} = [HIn]A_{HIn} - A_i[HIn]$$

$$[In^-]\ \ (A_i -\ \ A_{In^-}) = [HIn](A_{HIn} - A_i)$$

Ecuación 38.

$$\frac{(A_{HIn} - A_i)}{(A_i - A_{In^-})} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Finalmente, si se sustituye la Ecuación 38 en la Ecuación 20 tenemos:

Ecuación 39.

$$pH = pK_a + \log\frac{(A_{HIn} - A_i)}{(A_i - A_{In^-})}$$

Donde pH_i es el valor de pH del i-ésimo espectro de absorción, A_i es la absorbancia leída del i-ésimo espectro de absorción en el intervalo de pH de trabajo, A_{HIn} es la absorbancia de la especie HIn que se obtiene cuando el valor de pH se encuentra en los límites de la zona ácida, A_{In^-} es la absorbancia de la especie In^- que se obtiene cuando el valor de pH se encuentra en los límites de la zona alcalina y pK_a que es el cologaritmo de la constante de acidez aparente. [24-28]

A partir de la ecuación Henderson-Hasselbach en función de la absorbancia es viable determinar el valor de la constante de disociación ácida, al tener forma de ecuación lineal, pues la ordenada al origen es el valor de pK_a.

1.4.2 Extensión del modelo para la determinación de constante de formación aparentes de complejos de indicadores metalocrómicos con iones metálicos.

Otro tipo de indicadores que son usados dentro del análisis químico, son los conocidos indicadores metalocrómicos, este tipo de compuestos son usados para la detección del punto final de valoración de cationes metálicos en las que el indicador presenta un color distinto cuando éste se encuentra coordinado al metal, y uno distinto cuando el indicador se encuentre libre en el sistema de valoración[29].

Mientras las condiciones de reacción sean las adecuadas, en términos de pH y pL, es posible la determinación del punto isosbéstico de complejos metálicos, es decir, que las condiciones óptimas de pH y pL estén presentes en distintos sistemas de la misma concentración del indicador y, en cada uno de los sistemas se agreguen volúmenes crecientes de una disolución estándar del metal, es decir, se amortigüe el valor del pM; a diferencia de los indicadores ácido-base, en los que se modifica el valor de pH. En la Figura 5 se muestra la determinación del punto isosbéstico de un indicador metalocrómico.

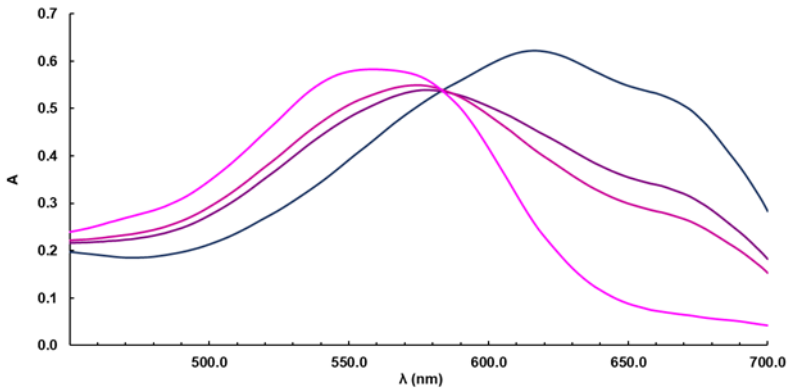

Figura 5. Punto isosbéstico de un indicador metalocrómico, donde el espectro azul (–) corresponde al indicador en su forma libre In^{2-}, el espectro rosado corresponde al complejo *[MIn]* (–), los dos espectros morados corresponden a sistemas contienen cantidades distintas del complejo y del indicador. Disuelto en un buffer NH_4^+/ NH_3.

Ya que este tipo de indicadores presentan un punto isosbéstico es posible aplicar el modelo de la ecuación de Henderson-Hasselbach en función de la absorbancia para la determinación del pK_c aparente asociado a la formación del complejo $[MIn]$ (25,27)

Para la determinación del K_f aparente, primeramente, se plantea el equilibrio de formación del complejo:

Ecuación 40.

$$[ML] + H_iIn \rightleftarrows [MIn] + L + iH^+$$

Donde M es el metal, L es algún ligante del medio de reacción que forme complejos con el metal, H_iIn es cualquier especie asociada al indicador metalocrómico libre y H^+ son protones.

Si expresamos el equilibrio anterior de acuerdo con la ley de acción de masas, se llega a la siguiente constante de equilibrio:

Ecuación 41.

$$K_f = \frac{\left[[MIn]\right][L][H^+]^i}{\left[[ML]\right][H_iIn]}$$

Para que el equilibrio de formación del complejo se pueda llevar a cabo, es necesario amortiguar ciertos parámetros del medio de reacción como el pH y pL. Al amortiguar dichos parámetros se obtiene entonces un constante bicondicional, de acuerdo con la Ecuación 42.

Ecuación 42.

$$\frac{K_f}{[H^+]^i[L]} = K_f'' = \frac{\left[[MIn]\right]}{\left[[ML]\right][H_iIn]}$$

Al aplicar logaritmo a la Ecuación 42, la constante bicondicional se expresa de la siguiente forma:

Ecuación 43.

$$\log K_f'' = \log\left[[MIn]\right] - \log\left[[ML]\right] - \log[H_iIn]$$

Si se despeja $\log[[ML]]$ ya que [ML] estará asociado a la concentración total del metal que se colocó inicialmente en la disolución, es decir, [M'], de la Ecuación 43, se llega a una nueva ecuación donde es posible el cálculo de pM':

Ecuación 44.

$$-\log\left[[ML]\right] = -\log K_f'' + \log[H_iIn] - \log\left[[MIn]\right] = pM'$$

Si se aplica propiedades de logaritmos a la ecuación anterior, se obtiene la Ecuación para la determinación de K_c'' aparente del complejo *[MIn].*

Ecuación 45.

$$pM' = p\,K_f'' + log\,\frac{[H_iIn]}{[[MIn]]}$$

La Ecuación 45 presenta un arquetipo similar a la ecuación de Henderson-Hasselbach. Dado que la ecuación es similar a la deducida para un sistema ácido-base, la expresión puede reescribirse de acuerdo con la Ecuación 46 para utilizar las absorbancias determinadas durante el análisis espectrofotométrico bajo condiciones de amortiguamiento bien controladas.

Ecuación 46.

$$pM = pK_f'' + log\,\frac{(A_{MIn} - A_i)}{(A_i - A_{In})}$$

1.5 Indicadores de trabajo.

1.5.1 Verde de bromocresol (VDB).

Se utiliza como un indicador de pH y como un colorante de seguimiento para la electroforesis en gel de agarosa de ADN. Un uso importante de este indicador es que se utiliza para la verificación de espectrofotómetros, a partir de la determinación de su punto isosbéstico. El valor de pK_a del indicador es 4.5, siendo de color amarillo en un intervalo de valores de 0.0 < pH < 4.0, de color verde en valores de 4.0 < pH < 4.5 y en valores de pH= 4.5-14 de color azul en intervalos de valores de 4.5 < pH < 14.0. En la Figura 6 se muestra la estructura del verde de bromocresol.[30]

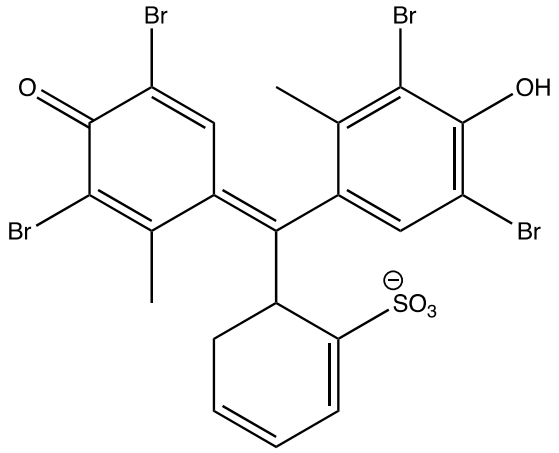

Figura 6. Estructura del verde de bromocresol en su forma protonada (Hin).

1.5.2 Negro de eriocromo T (NET).

El negro de eriocromo T es un indicador metalocrómico que resulta ser esencial dentro de las cuantificaciones complejométricas. Por ejemplo, en el proceso de determinación de la

dureza del agua, pues este indicador forma un complejo estable con los catiónes Ca^{2+} y Mg^{2+}.

Otros cationes metálicos con los que el NET forma complejos son Ca^{2+} y Zn^{2+}, por lo que este indicador también es utilizado para la determinación de estos metales en distintas muestras. El color del complejo con metales es rosa, pero si el metal se encuentra en elevada concentración, el color del complejo se torna vino [31,32]

Aunque no es común, se utiliza como indicador pH, siendo de color rojo en un intervalo de 0.0 < pH < 6.2 (H_2In), presenta color azul en valores de 6.2 < pH < 11.5 (HIn^-) y un color naranja en un intervalo de 11.5 < pH < 14 (In^{2-}). El NET cuenta con dos valores de constante de acidez (pK_a): 6.2, 11.55, esto se debe a que en su estructura (Figura 7) cuenta con dos grupos -*OH*, por lo que este grupo funcional es quien proporciona los iones H^+ (deprotonación del alcohol) cuando se encuentra en disolución.

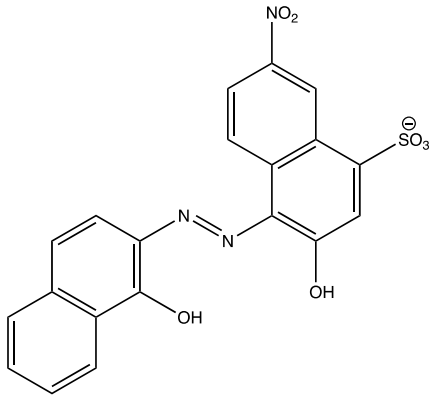

Figura 7. Estructura del NET en su forma protonada (H_2In).

1.5.3 Murexida (Mu).

La murexida es un compuesto orgánico ampliamente utilizado en química analítica, particularmente en valoraciones volumétricas visuales para la cuantificación de metales como cadmio, cobalto, níquel y torio. El color que presenta el complejo con estos cationes metálicos es amarillo. Presenta un color rosa en un intervalo de 0.0 < pH < 9.2; color morado en 9.2 < pH < 10.5 y de color azul para pH > 10.5. Las constantes de acidez del indicador son pK_a= 9.2, 10.5. La Figura 9 muestra la estructura de la murexida. [33,34]

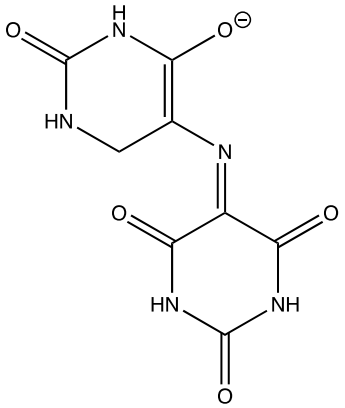

Figura 8. Estructura de la murexida en su forma protonada (H_2In).

1.5.4 Azul de timol (Az).

El azul de timol es una sustancia orgánica usada como indicador de pH. Cuando el pH es inferior a 2.8, el color del indicador es rojo, seguido inmediatamente por el primer rango, que se ubica entre 2.8 y 8.0, donde se torna de color amarillo parduzco. Este color permanece estable hasta que se alcanza el pH 8.0, donde la segunda región de cambio está entre 8.0 y 9.6 donde el compuesto se torna de color violeta azulado. [35]

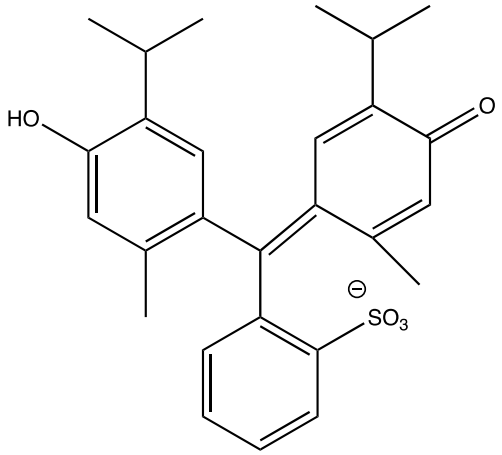

Figura 9. Estructura del azul de timol en su forma protonada HIn.

2. Hipótesis.

En un conjunto de espectros de absorción de una familia de disoluciones, la existencia de un punto isosbéstico elucida la presencia inequívoca de un par conjugado al que se le puede asignar un valor de constante de equilibrio aparente que será dependiente de la ionicidad y temperatura del medio de reacción.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Evaluar la influencia de la fuerza iónica sobre las constantes de equilibrio aparentes, mediante espectroscopia UV-visible, para los equilibrios concurrentes de tipo ácido-base y complejos de una serie de indicadores químicos y su interacción con distintos cationes metálicos.

3.2 Objetivos particulares

- Estimar las constantes de acidez aparentes de los indicadores verde de bromocresol, negro de eriocromo T y azul de timol.
- Estimar las constantes de formación aparentes de los indicadores metalocrómicos negro de eriocromo T y murexida con los cationes Zn(II) y Ni(II) respectivamente.
- Describir el efecto de la fuerza iónica sobre las constantes de acidez aparentes y de formación aparentes.
- Presentar una metodología en la que por, medio de la técnica de espectroscopia UV-Visible, permita determinar constantes de acidez aparentes de una serie de indicadores ácido-base, así como las constantes de formación aparentes de indicadores metalocrómicos con metales de transición.

4. Metodología

4.1 Equipo e instrumentación

Para la obtención de todos los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro de doble haz de la marca Perkin-Elmer® modelo LAMBDA 365. Se usó el software UV Express para el manejo del equipo, así como para el almacenamiento y manipulación de los datos experimentales. Para la determinación de la absorbancia, se emplearon dos celdas de cuarzo de l = 1.0 cm de longitud.

4.2 Disoluciones y reactivos

4.2.1 Disolución de Zn (II)

Se prepararon 100.0 mL de disolución Zn(II) pesando 0.7419 g de zinc metálico (100 % m m^{-1}), al que posteriormente se le agregaron 25 mL de ácido nítrico 1.0 M, con la finalidad de oxidar Zn^0 hacia Zn^{2+}. Una vez que se detuvo el desprendimiento de burbujas, la disolución se llevó al aforo con agua desionizada, teniendo una disolución de Zn(II) de concentración C = 1.13 $_X10^{-1}$ mol L^{-1}

4.2.2 Disolución Buffer NH_4^+/NH_3

Se prepararon 200.0 mL de una disolución buffer del par NH_4^+/NH_3 de concentración 1.0 M. Para ello, se pesaron 7.4710 g de nitrato de amonio (NH_4NO_3), posteriormente se le agregaron 14.0 mL de una disolución de hidróxido de amonio (NH_4OH) 1.0 mol L^{-1}, llevando al aforo con agua desionizada. El pH de la disolución amortiguadora fue de pH= 9.23. Las mediciones de pH se realizaron con un electrodo de la marca CORNING.

4.2.3 Disolución de Ni(II)

Se pesaron 2.1095 g de itrato de Niquel (II) ($Ni(NO_3)_2$ 97% m m^{-1}), al cual se le agrego 1.0 mL de la disolución buffer NH_4^+/NH_3, agregando agua c.b.p. 100.0 mL utilizando agua desionizada. La concentración formal de Ni (II) fue de C =1.12 $_X10^{-1}$ mol L^{-1}

4.2.4 Disoluciones de los indicadores pH y metalocrómicos.

Para todas las disoluciNones, se emplearon aproximadamente 10 μmol del indicador, añadiendo 20 μL del buffer NH_4^+/NH_3 para poder disolver el sólido. Una vez disuelto el indicador, se llevó al aforo añadiendo agua desionizada c.b.p 25.0 mL.

4.2.5 Disoluciones buffer Brintton–Robinson

Para la preparación de los buffers Brintton–Robinson, se emplearon distintas cantidades de reactivo para tener la serie de valores de pH de trabajo. En la Tabla 3 se muestran las cantidades de reactivos para preparar 1.0 L de disolución amortiguadora a fuerza iónica 1.0 M.

Tabla 3. Cantidades utilizadas para la preparación de 1.0 L de buffers Brintton–Robinson a fuerza iónica 1.0 M.

pH	Cantidades utilizadas				
	CH_3COOH 1.05 mol L^{-1} (mL)	H_3PO_4 0.85 mol L^{-1} (mL)	H_3BO_3 100% m m^{-1} (g)	KNO_3 99% m m^{-1} (g)	KOH 1.0 mol L^{-1} (mL)
1.98	20.0	24.0	1.2369	100.8642	-
4.03	20.0	24.0	1.2369	99.4507	26.0
6.01	20.0	24.0	1.2369	97.1759	45.0
8.07	20.0	24.0	1.2369	93.8061	60.0
10.05	20.0	24.0	1.2369	91.6852	80.0
10.96	20.0	24.0	1.2369	89.7826	88.00

4.3 Determinación de condiciones óptimas para la formación de complejos.

Se realizó el estudio teórico de las condiciones experimentales óptimas a través de la construcción de los diagramas de zonas de predominio por función continua que incorporará la presencia de fases condensadas, para la formación de los complejos [ZnNET] y [NiMu], de acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las valoraciones complejométricas para la determinación de los correspondientes iones metálicos[36].

4.4 Obtención de los coeficientes de absortividad molar.

Se prepararon cinco sistemas de diferente concentración del complejo y del indicador, según sea el caso. Para cada uno de estos sistemas se obtuvo el espectro de absorción. Se graficó el valor de absorbancia máxima en la longitud de onda óptima de la especie en función de la concentración analítica del sistema correspondiente, ya que la ley Lambert-Beer tiene comportamiento lineal, al graficar los valores de A *vs.* C y obtener la ecuación de la recta del gráfico, se determina el valor del coeficiente de absortividad molar, ε, del valor de la pendiente, realizando prueba de linealidad a las curvas de calibración. [20]

4.5 Determinación del punto isosbéstico y del pK_a de los indicadores pH.

Se prepararon dos disoluciones del indicador de interés, añadiendo a la primera un volumen suficiente de un ácido nivelado (ácido nítrico 1.0 mol L^{-1}) para amortiguar un pH cercano a cero; y a la segunda disolución se le añadió un volumen de una base nivelada (hidróxido de potasio 1.0 mol L^{-1}), para amortiguar un pH cercano a 13.0. Se obtuvieron los espectros de ambas disoluciones y se determinó la absorbancia máxima de la disolución ácida (A_{HIn}) y la disolución básica (A_{In^-}). Con ayuda de la disolución amortiguadora descrita en el apartado 4.2.5 se prepararon varias disoluciones del indicador a distintos valores de pH (pH_i) y se registraron los espectros de absorción correspondientes. Se determinaron los valores de absorbancia máxima, A_i, de cada espectro obtenido. Es importante mencionar que el valor de absorbancia fue medido siempre a la misma longitud de onda[24-28].

4.6 Determinación de pK_c de indicadores metalocrómicos con iones metálicos.

Se utilizaron las disoluciones de NET y murexida previamente descritas en el apartado 4.2.4. Se registraron las absorbancias de varios sistemas en los que la concentración del indicador, y la del buffer NH_4^+/NH_3 se mantuvo constante, variando únicamente la concentración del metal (pM'); utilizando la disolución de Zinc (II) para el indicador NET y la disolución de Ni(II) para el indicador murexida. Para fijar el valor de fuerza iónica, en cada serie de mediciones se varió la concentración del buffer[30].

4.7 Determinación de la constante termodinámica de formación K°.

Se estimó el valor de la constante termodinámica K^o asociada a cada equilibrio. Esta estimación se realizó a partir de la aproximación de Gutelberg [37].

En la Ecuación 47 se muestra la ecuación de recta que se utilizó para la determinación de la constante termodinámica para cada equilibrio químico:

Ecuación 47.

$$pK_{ap} = pK° - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Donde $\mathrm{pK_{ap}}$ es el valor de la constante aparente, $\mathrm{pK°}$ es el valor de la constante termodinámica e I es la fuerza iónica.

4.8 Tratamiento de datos

Para todos los ajustes lineales se obtuvieron los parámetros estadísticos necesarios para evaluar la veracidad del modelo a través de pruebas de linealidad como: análisis de residuales, prueba de hipótesis y el valor del coeficiente de correlación. Para el análisis estadístico se usó del software Excel®.[36]

5. Resultados y discusión.

5.1 Estudio teórico de la formación de los complejos [ZnNET] y [NiMu].

Las expresiones para la construcción de los DEP de las figuras 10 y 11 se muestran el anexo B.

5.1.1 Formación del complejo [ZnNET].

Simulando las condiciones de valoración para la estandarización de EDTA (pNH_3' = 0, pM' = 2, pIn' = 5)[38] se construyó el Diagrama de Predominio de Estados (por sus siglas, DPE) para la determinación de las condiciones óptimas para la formación del complejo [ZnNET] así como el equilibrio de formación. En la Figura 10 se muestra en DPE para la formación del complejo construido a partir de una función continua que incluye la presencia de entidades químicas en que se encuentran en una fase condensada.

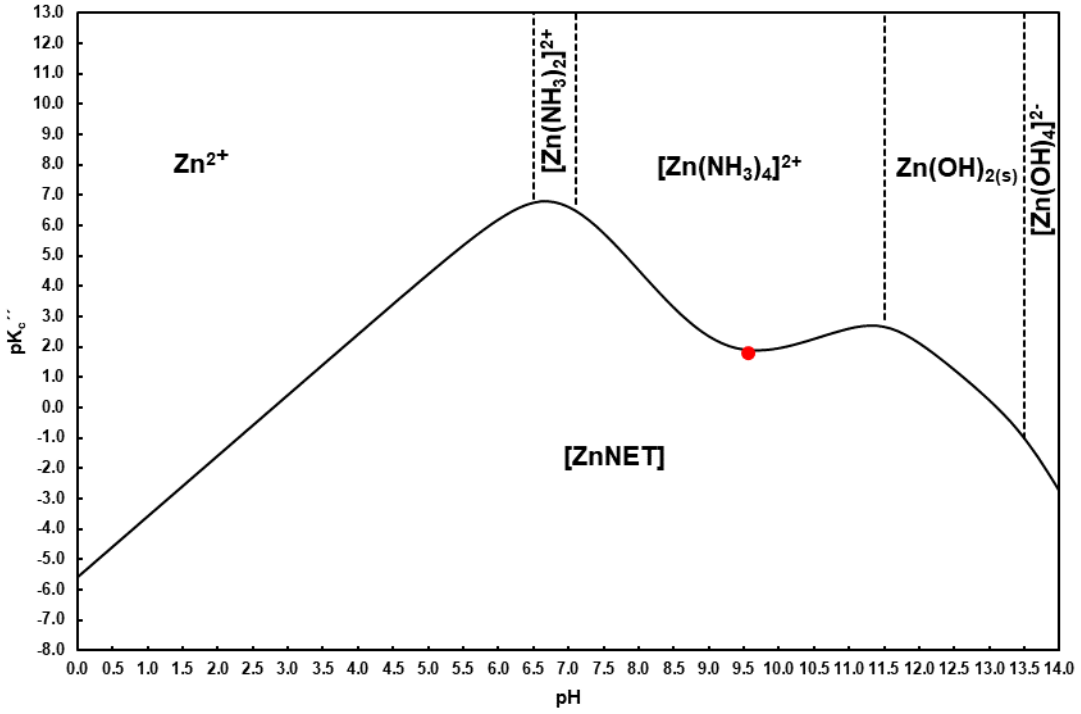

Figura 10. DPE para la formación del complejo [ZnNET] a pM' = 2, pNH_3' = 0.

Se encontró que reproduciendo las condiciones experimentales para la formación del complejo de Zinc (II)' con NET', a condiciones de pH = 9.2, pM' = 2.0, pNH_3' = 0.0 y pIn' = 5.0, el $\log K''''_{rnx}$ = 2.10. A pesar de que el valor de logaritmo de la constante de reacción no presenta una cuantitatividad máxima, experimentalmente dicha constante debe ser numéricamente menor con respecto a la constante de formación del Zinc (II)' con EDTA con respecto al caso en el que se empleé NET como indicador de la valoración, esto permite visualizar adecuadamente el cambio de coloración en el punto final de valoración.

El valor $\log K''''_{rnx}$ se encuentra en un pH donde ocurre un cambio de especiación asociado al NH_3, por lo que existen dos equilibrios representativos para la formación del complejo de

Zinc (II)' con NET'. Los equilibrios representativos de formación se muestran a continuación en las Ecuaciones 48 y 49.

Ecuación 48.

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + HNET^- \rightleftarrows [ZnNET] + 4NH_3 + H^+$$

Ecuación 49.

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + HNET^- \rightleftarrows [ZnNET] + 3NH_3 + NH_4^+$$

El hecho de que existan dos equilibrios representativos se debe a que la formación del complejo es a un valor de pH=9.2, el mismo valor asociado al pK_a del par ácido-base NH_4^+/NH_3, a fuerza iónica 0.2 mol L^{-1} y 25°C, por lo que las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ se encuentran en proporciones equivalentes. El análisis de la Ecuación 48 se empleó para estudiar la formación del complejo [ZnNET], dado que permite visualizar con mayor claridad las condiciones de estabilización en la constante de equilibrio condicional. No obstante, es relevante señalar que la discusión también puede abordarse mediante la Ecuación 49, que proporciona una perspectiva alternativa.

5.1.2 Formación del complejo [NiMu].

Con disoluciones de Níquel (II)' también es posible la estandarización de EDTA, a partir de una valoración de Níquel (II)' estándar con EDTA, usando murexida como indicador visual.[34] Las condiciones de valoración son similares al sistema de EDTA–Zinc (II)'. Se construyó así el respectivo DPE para el sistema Níquel (II)'-NH_3'-Mu' para la determinación de condiciones óptimas (Figura 11).

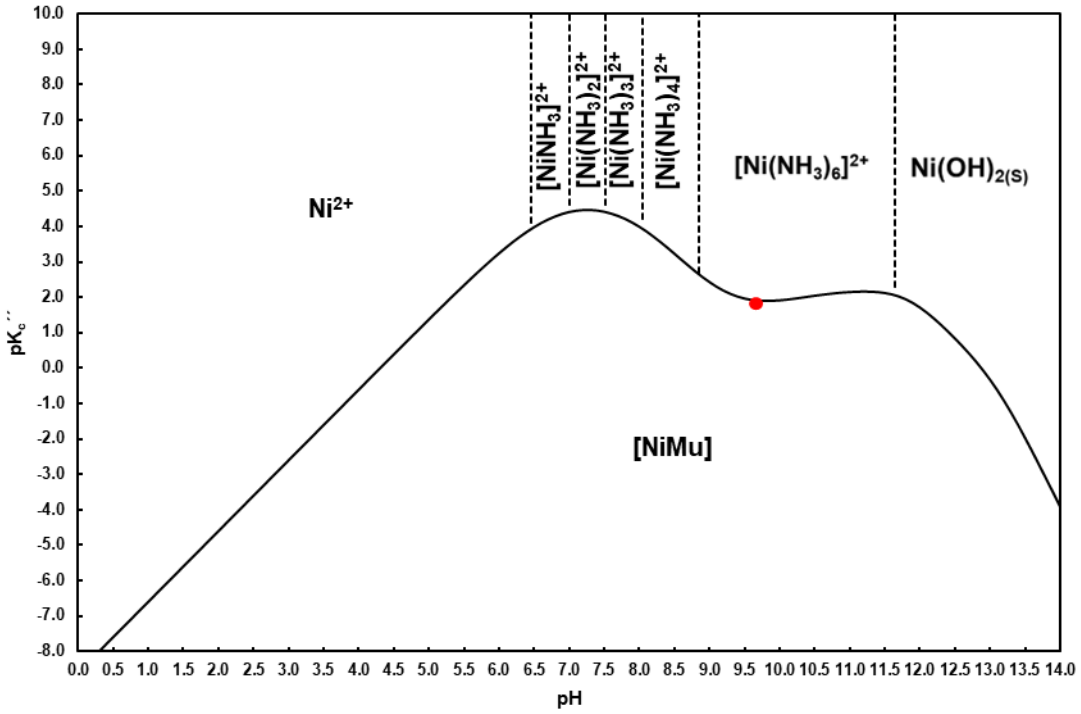

Figura 11. DPE para la formación del complejo [NiMu] a pH=9.2, pM=2, pNH_3=0

Tras la construcción del DPE y elección de las condiciones experimentales (pH = 9.2, pM' = 2.0, pNH3' = 0.0 y pIn' = 5.0), el equilibrio representativo se presenta en la Ecuación 50.

Ecuación 50.

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + HMu^- \leftrightarrows [NiMu] + 6NH_3 + H^+$$

Al igual que el caso de la formación del complejo [ZnNET], la formación del complejo [NiMu] se da en un corte de especiación asociado al NH_3, por lo que se empleó la Ecuación 50 para el estudio de la formación del [NiMu], ya que al igual que el estudio del complejo de Zn(II), las condiciones de amortiguamiento quedan mejor representadas al involucrar las concentraciones del ligante (NH_3) y de pH (H^+).

En el anexo A y B se muestran los datos para la construcción de los DPE.

5.2 Determinación de los coeficientes de absortividad molar de los indicadores metalocrómicos y los complejos correspondientes.

Haciendo uso de la relación lineal que guarda la absorbancia y la concentración de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer, se determinó el coeficiente de absortividad molar de los indicadores metalocrómicos, así como el de los respectivos compuestos de coordinación.

En la Figura 12 se muestra un ejemplo del ajuste lineal asociado a la curva de calibración para el indicador NET; por otro lado, en la Tabla 4 se presenta el intervalo de concentraciones y absorbancias para la construcción de la curva.

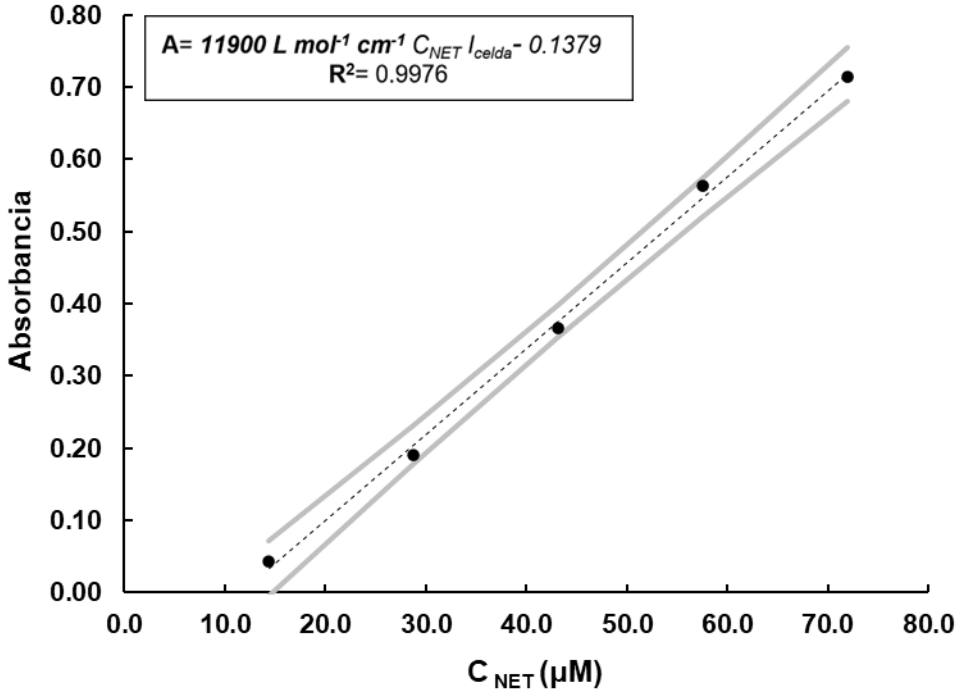

Figura 12. Curva de calibración del NET siguiendo la ley Lambert-Beer a pH=9.23 con buffer NH^+_4/NH_3.

Tabla 4. Absorbancias a la longitud de onda optima del NET a distintas concentraciones.

Concentración del NET (μM)	Absorbancia (λ_{op}=609 nm)
14.39	0.044
28.78	0.191
43.17	0.366
57.56	0.564
71.95	0.714

Se realizó el tratamiento estadístico para asegurar que el modelo lineal de la Ley de Lambert-Beer es el adecuado, a través de la obtención del grafico de residuales, el error típico de la pendiente de recta, así como de la ordenada al origen y sus correspondientes intervalos de confianza. Para la obtención del gráfico de residuales se empleó el programa Excel®; observando el comportamiento homocedástico de los residuales. En la Figura 13 se muestran los gráficos de residuales obtenido por Excel®

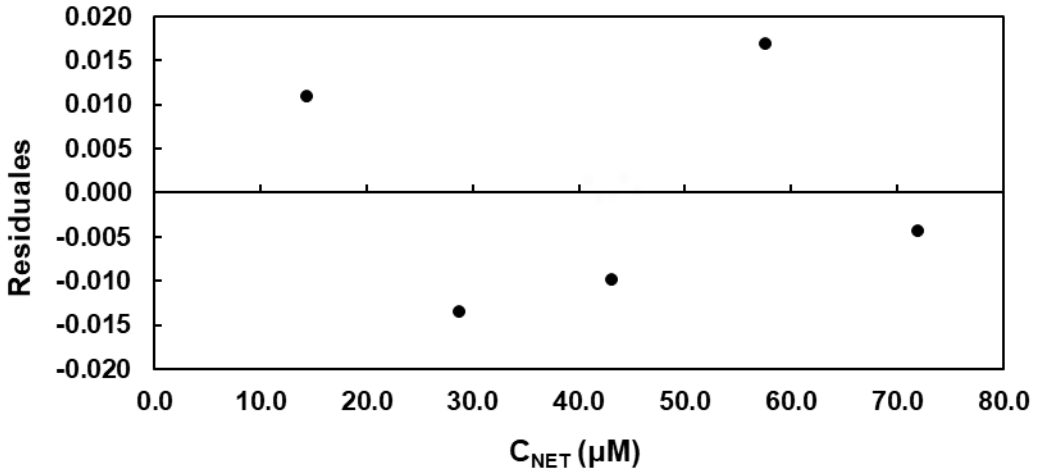

Figura 13. Gráfico de residuales para la curva de calibración del NET para la determinación del coeficiente de absortividad molar a una longitud de onda λ = 609 nm.

Al considerarse homocedasticos los residuales de la curva de calibración se concluye que la varianza de los errores es constante, por ende, la curva de calibración del NET presenta un comportamiento lineal.

Otra prueba importante para la comprobar la veracidad de la linealidad de la curva, es la prueba de hipótesis, para la que se propuso lo siguiente:

"Si la pendiente, $m=0$, entonces $A(C_{NET})=b$, y la absorbancia no de dependerá de la concentración del NET, por lo que no habrá relación entre la absorbancia y la concentración del NET."

Teniendo las siguientes hipótesis:

Ecuación 51.

$$H_0: m = 0$$

Ecuación 52.

$$H_1: m \neq 0$$

Para la toma de decisión, se propuso que si $F_{exp}>F_{crit}$ se rechaza H_0, por ende, se acepta H_1, lo que implica que existe relación entre la absorbancia y la concentración, lo que significa que la curva de calibración presenta un comportamiento lineal.

Los valores de F_{exp} y F_{crit} se obtuvieron por medio de Excel, al momento de realizar el análisis de regresión lineal, los valores se muestran en la Figura 14:

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	*Suma de cuadrados*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Valor crítico de F*
Regresión	1	0.293299876	0.293299876	1249.43858	4.97907E-05
Residuos	3	0.000704236	0.000234745		
Total	4	0.294004112			

Figura 14. Análisis de varianza para la determinación de los valores de F_{exp} y F_{crit} por medio de Excel.

Como se puede observar, el valor de F_{exp} fue mayor al de F_{crit}, por lo que se rechazó H_0, y por ende la curva realizada presenta un comportamiento lineal.

La curva de calibración del NET presenta un modelo lineal, pues cumplió con las tres pruebas de linealidad las cuales son:

1. Residuales con comportamiento homocedásticos.
2. Prueba de hipótesis ($F_{exp}>F_{crit}$).
3. Coeficiente de correlación mayor a 0.98 (R^2=0.9976).

Para cada indicador y complejo se registró la coloración a las condiciones de trabajo, el coeficiente de absortividad molar, la longitud de onda óptima y la ecuación de recta, realizando el análisis estadístico correspondiente. En la Figura 15 se muestran los espectros UV-Vis de los compuestos, mientras que en la Tabla 5 se presenta un compilado de las propiedades de cada sistema.

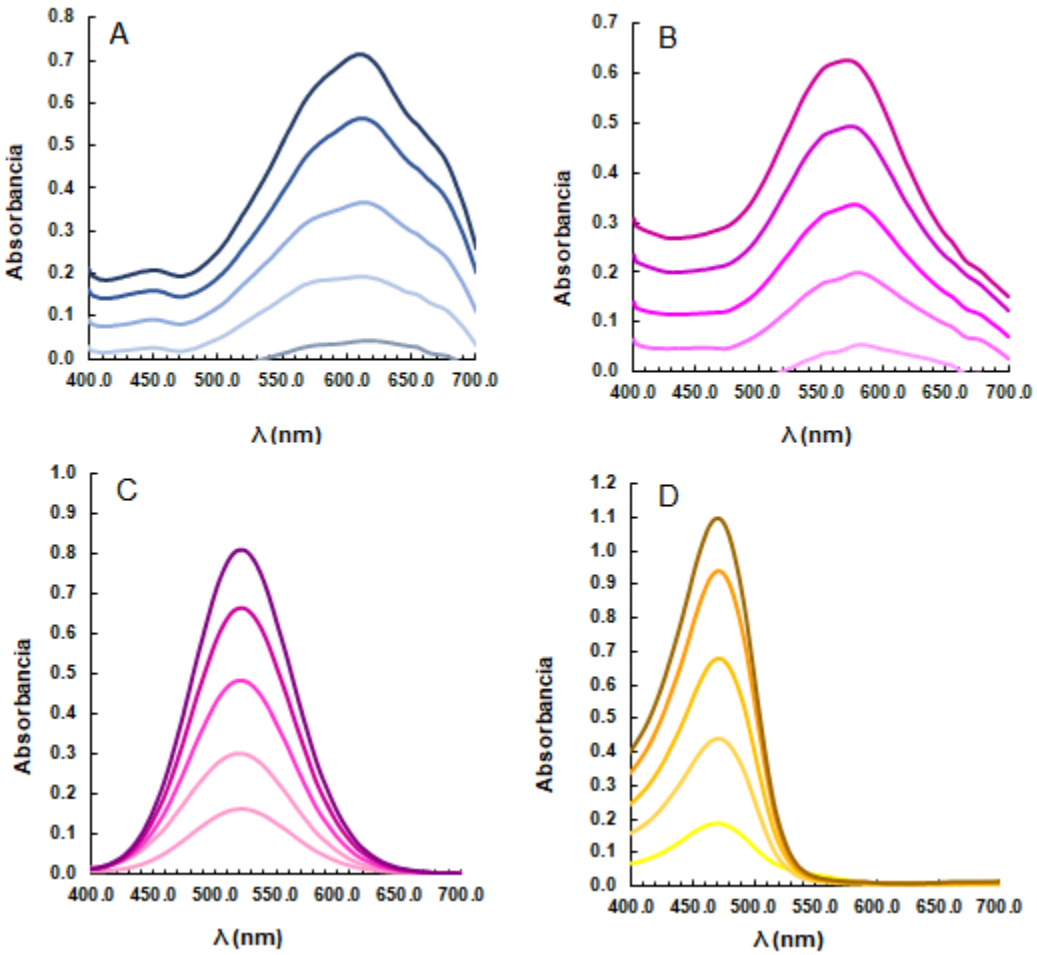

Figura 15. Espectros de absorción UV-vis de los metales metalocrómicos y sus respectivos complejos a distintas concentraciones. (A) NET. (B) [ZnNET]. (C) Murexida. (D) [NiMu].

Tabla 5. Valores de los coeficientes de absortividad molar de indicadores y de los respectivos complejos formados.

Compuesto	Coloración al pH de trabajo	$\varepsilon_{\lambda,\ pH=9.23}$ (L mol^{-1} cm^{-1})	$\lambda_{óptima}$ (nm)
NET	Azul marino	11900.0 ± 336.7	609
[ZnNET]	Rosa	8304.22 ±103.46	570
Murexida	Morado	11332.45 ± 319.92	524
[NiMu]	Amarillo	15840.47 ± 696.69	480

5.3 Determinación de constantes aparentes de disociación acida, pK_a.

5.3.1 Determinación del pK_a Verde de bromocresol

En la Figura 16 se muestra el punto conjunto de espectros del verde de bromocresol (VDB) determinados experimentalmente. En la Tabla 6 se muestran los valores de pH y de absorbancia medidos para el indicador verde de bromocresol. El punto isosbéstico de este indicador se encuentra en una longitud de onda, λ = 512 nm. A medida que aumenta el valor de pH, la absorbancia incrementa para la especie química completamente libre del indicador, In^-.

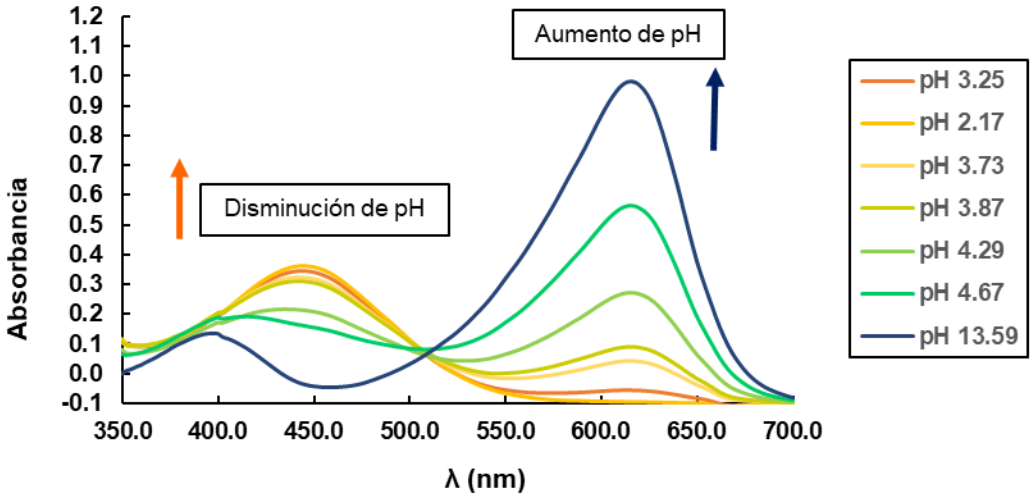

Figura 16. Conjunto de espectros de absorción para el par HVDB/VDB$^-$ para la determinación del punto isosbestico a fuerza iónica 1.02 M.

Se observa que en los espectros de absorción obtenidos a valores cercano a pH = 5.0 la banda de absorción asociada al indicador protonado (*HIn*) desaparece completamente. Así, para la determinación del punto isosbéstico del verde de bromocresol sólo fue necesario utilizar disoluciones en un intervalo de 1.0 ≤ pH ≤ 5.0, y una disolución de pH cercano a 13.5.

Tabla 6. Valores de absorbancia en la longitud de onda optima del verde de bromocresol a distintos pH.

pH	$A_{\lambda=619\ nm}$	$log\frac{(A_{HIn}-A_i)}{(A_i-A_{In^-})}$
2.17	0.0095	-
3.25	0.0343	-1.3998
3.73	0.0422	-0.8330
3.87	0.0908	-0.6788
4.29	0.2732	-0.2827
4.67	0.5642	0.1999
13.59	0.9805	-

A partir de los datos presentados en la Tabla 5, se construyó del grafico de $pH_i = f\left(log\left(\frac{(A_{HIn}-A_i)}{(A_i-A_{In^-})}\right)\right)$ para estimar el valor de pK_a con ayuda del valor de la ordenada al origen. Al tratarse de un ajuste a través del método de mínimos cuadrados, se aplicaron las pruebas de linealidad mencionadas anteriormente. En la Figura 17 se presenta el ajuste lineal $pH_i = f\left(log\left(\frac{(A_{HIn}-A_i)}{(A_i-A_{In^-})}\right)\right)$ para el indicador verde de bromocresol obtenido experimentalmente.

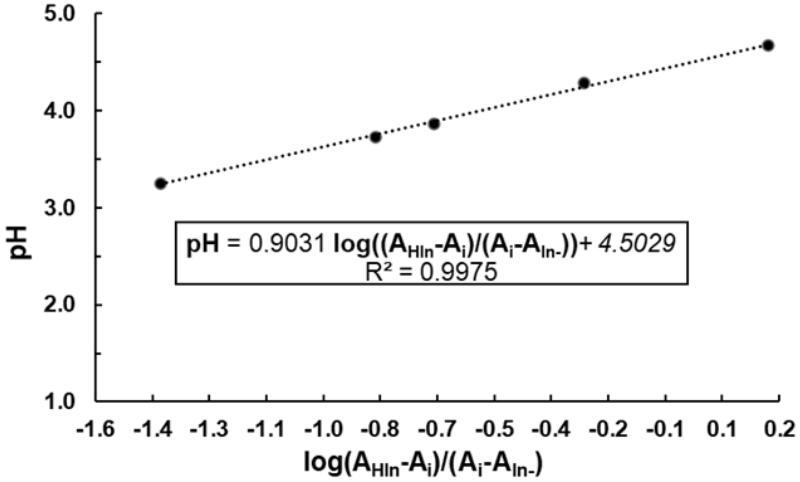

Figura 17. Gráfico de $\mathrm{pH_i} = \mathrm{f}\left(\log\left(\frac{(\mathrm{A_{HVDB}}-\mathrm{A_i})}{(\mathrm{A_i}-\mathrm{A_{VDB^-}})}\right)\right)$ para la determinación del pK_a, del par HVDB/VDB^- a fuerza iónica 1.02 M.

Siguiendo la metodología presentada, se prepararon una serie de sistemas a distintos valores de fuerza iónica para estimar los valores de las constantes de acidez aparentes. El punto isosbéstico resultó encontrarse en la misma longitud de onda para todos los casos, λ=512 nm. Los valores de pK_a obtenidos tras el análisis estadístico se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7. Valores del pK_a del verde de bromocresol a distintas fuerzas iónicas.

I (mol/L)	pK_a
0.0254	4.85 ± 0.06
0.0441	4.78 ± 0.12
0.2095	4.65 ± 0.10
0.4028	4.61 ± 0.03
1.0227	4.50 ± 0.02

Se observa que el incremento de la fuerza iónica ocasiona un decremento en el valor de pK_a, por consecuencia la acidez del indicador se ve modificada. Esto puede comprenderse como un cambio en el comportamiento en la fuerza del ácido, es decir, la disminución de la fuerza iónica ocasiona que el indicador se comporte como un ácido cada vez más débil. Para explicar esto, planteamos el siguiente equilibrio:

Ecuación 53.

$$H^+ + In^- \rightleftarrows HIn$$

Si se plantea el equilibrio de formación del ácido, se observa que al aumentar la concentración de iones el valor de $\log \beta_{1,1}^{In^-|H^+}$ disminuye, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, y el equilibrio se desplaza hacia reactivos. Si este valor disminuye el valor del pK_a también disminuye, dada la íntima relación que estas dos constantes mantienen, $\log \beta_{1,1}^{In^-|H^+} = pK_a$.(39)

Otra manera de visualizar el efecto de la fuerza iónica en la constante de acidez es por medio de la Ley de Acción de Masas:

Ecuación 54.

$$\beta_{1,1}^{In^-|H^+} = \frac{1}{K_a} = \frac{[HIn]}{[H^+][In^-]}$$

Si la concentración de los iones aumenta, es decir, si se tiene una fuerza iónica elevada, el valor de $\beta^{In^-|H^+}$ disminuirá debido a la alta densidad iónica que se tiene en dirección de reactivos de la Ecuación 54. Por otro lado, al disminuir la concentración de iones, es decir, tener un sistema con fuerza iónica baja, el valor de $\beta^{In^-|H^+}$aumentará ya que la densidad poblacional de iones en el sentido de reactivos es menor y el equilibrio se desplazará en esta dirección.

De acuerdo con los valores obtenidos de pK_a, aparentemente no se aprecia una variación importante entre los valores de constantes aparentes de acidez; sin embargo, el valor de pK_a es la expresión co-logarítmica de la constante aparente del equilibrio en cuestión, si comparamos los valores del pK_a en los dos valores extremos de las condiciones experimentales se tiene lo siguiente:

Ecuación 55.

$$\frac{\beta_{1,1}^{In^-|H^+}|_{I=1.0227\ M}}{\beta_{1,1}^{In^-|H^+}|_{I=0.0254\ M}} = \frac{10^{-4.5029}}{10^{-4.8594}} = 2.27$$

La constante aparente de acidez a fuerza iónica elevada es el doble de grande en comparación a la constante aparente de acidez a fuerza iónica baja. Dicho esto, la fuerza iónica tiene un efecto significativo en la magnitud de estas constantes(40).

5.3.2 Determinación de pK_a del NET.

Experimentalmente sólo se logró la determinación del valor de $pK_{a,1}$ para el indicador negro de eriocromo T (NET).

Para este indicador se utilizó un intervalo de pH de 7.0 ≤ pH ≤ 11.0. El valor de la longitud de onda del punto isosbéstico para el indicador NET fue de λ = 550 nm. El punto isosbéstico se mantuvo a la misma longitud de onda durante todos los ensayos. El análisis estadístico de los resultados fue idéntico al descrito para los indicadores ácido-base.

Para el NET, el equilibrio de disociación se muestra en la Ecuación 56:

Ecuación 56.

$$HIn^{-} \rightleftarrows H^{+} + In^{2-}$$

Siendo que la especie que predomina en 7 ≤ pH ≤ 11 es *HNET*$^{-}$; mientras que la especie *NET*$^{2-}$ predomina en 11.0 ≤ pH ≤ 14.0. En la Figura 18 se presenta la serie de espectros de absorción para este indicador, donde se señala su punto isosbéstico.

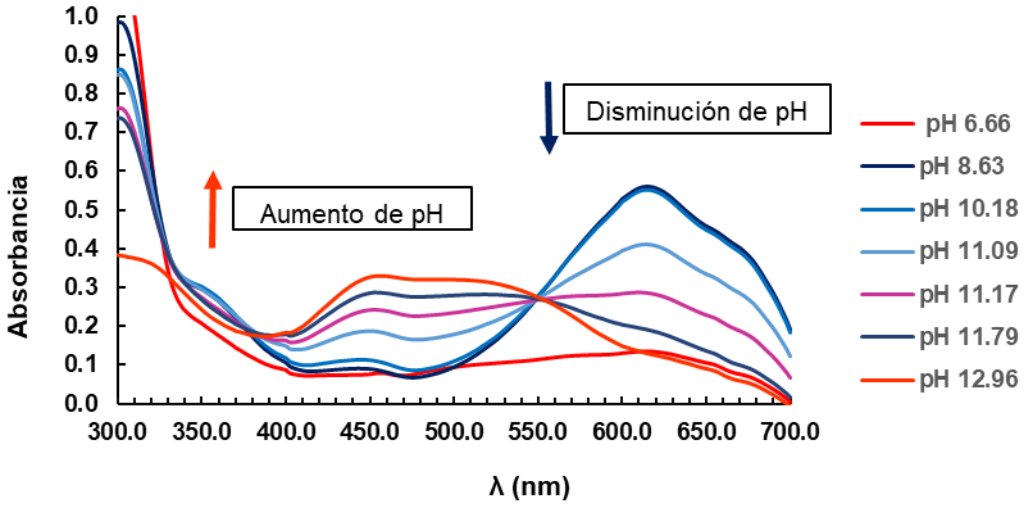

Figura 18. Conjunto de espectros de absorción para el par HNET^{-}/NET^{2-} para la determinación del punto isosbéstico fuerza iónica 0.40 mol L^{-1} .

Fue posible visualizar el punto isosbéstico asociado al pK$_a$, (a pesar de no ser posible determinarlo experimentalmente) el cual se encuentra en λ = 330 nm. Un sistema químico presentará *n* puntos isosbésticos asociados a los *n* pares conjugados que existan en disolución. En la Figura 19 se muestra la función $pH_i = f\left(log\left(\frac{(A_{HNET^{-}} - A_i)}{(A_i - A_{NET^{2-}})}\right)\right)$ para la determinación del valor de pK$_{a,2}$ asociado al segundo punto isosbéstico (λ = 550 nm) a fuerza iónica 0.40 M.

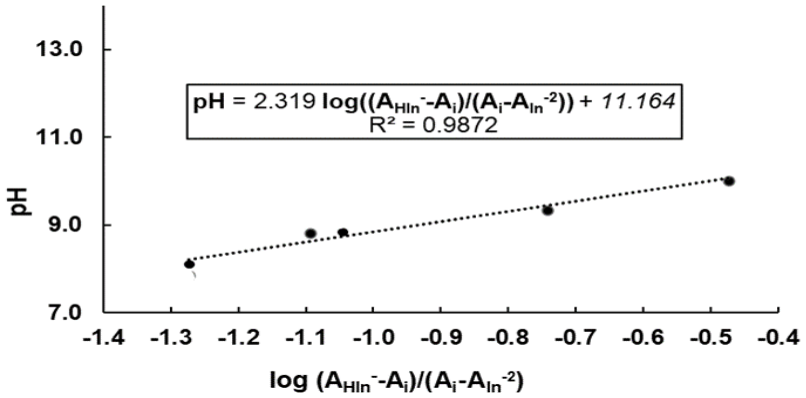

Figura 19. Gráfico de $\mathrm{pH_i} = \mathrm{f}\left(\log\left(\frac{(\mathrm{A_{HNET^{-}}} - \mathrm{A_i})}{(\mathrm{A_i} - \mathrm{A_{NET^{2-}}})}\right)\right)$ para la determinación del pK$_{a,1}$ del par HNET^{-}/NET^{2-} a fuerza iónica 0.40 M.

Una vez que se realizó el análisis de cada ensayo para la obtención de pK_a, se calculó el valor de fuerza iónica correspondiente a cada ensayo. En la Tabla 8 se muestran estos resultados.

Tabla 8. Valores depKa's del NET obtenidos experimentalmente a distintos valores de fuerza ionica.

I (mol/L)	$pK_{a,2}$
0.0114	11.57 ± 0.02
0.0426	11.46 ± 0.02
0.1045	11.39 ± 0.04
0.2544	11.24 ± 0.03
0.4034	11.16 ± 0.01
1.0607	11.06 ± 0.01

La fuerza iónica también presento un efecto significativo en la magnitud de la constante de acidez del NET, conforme se incrementó la fuerza iónica, el valor de la constante disminuyó, teniendo el mismo efecto que se observó con el verde de bromocresol. Para este indicador, la constante de acidez al mayor valor de fuerza iónica resulto ser el triple de grande en comparación a la pK_a al menor valor de fuerza iónica.

5.3.3 Determinación de pK_a del azul de timol.

Los colores del azul de timol (Az) en pH ácido y alcalinos resultan ser similares al del verde de bromocresol, amarillo en pH ácidos y azul en pH alcalinos, por esto mismo el conjunto de espectros para la determinación del punto isosbéstico son muy similares entre estos dos indicadores. Para el azul de timol el punto isosbéstico se encontró en λ = 494 nm.

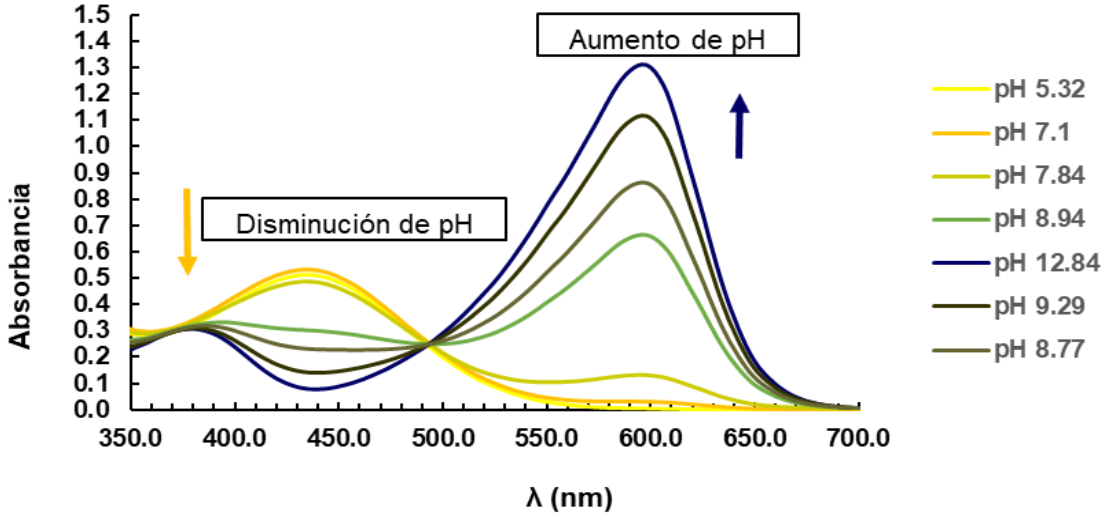

Figura 20. Conjunto de espectros de absorción para el par HAz/Az^- para la determinación del punto isosbéstico fuerza iónica 0.22 mol L^{-1}

Para disoluciones de pH menor a 8.0, el indicador se torna de color amarillo; mientras que, para disoluciones en un intervalo de 8.0 < pH < 9.0 el color del indicador cambia a verde pardo; finalmente para disoluciones de pH superior a 9.0, el indicador se torna de color azul.

En la Figura 20 se muestra el conjunto de espectros utilizados para la determinación tanto de las constantes de acidez aparentes como del punto isosbéstico del azul de timol.

Para la determinación de la constante de disociación acida del azul de timol se utilizaron soluciones amortiguadoras en un intervalo de 5.0 ≤ pH ≤ 9.0, debido a que a valores de pH inferiores a 5.0 el azul de timol experimenta una reacción intermolecular, cambiando su estructura, en la Figura 21 se muestra la estructura del azul de timol a valores de pH ácidos.

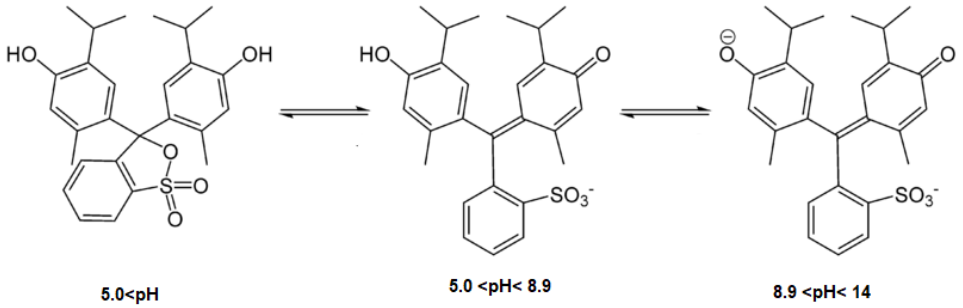

Figura 21. Estructura del azul de timol a distintos valores de pH.

El conjunto de las constantes de acidez para el azul de timol obtenidas experimentalmente se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de pK_a determinados experimentalmente del azul de timol a distintos valores de fuerza iónica.

I (mol/L)	pK_a
0.0222	8.97 ± 0.01
0.2224	8.94 ± 0.01
0.4448	8.92 ± 0.04
0.6673	8.90 ± 0.03
0.8897	8.90 ± 0.01
1.1122	8.90 ± 0.02

5.4 Determinación de constantes de formación pK_c

A partir del estudio teórico de la formación de complejos de indicadores metalocrómicos con iones metálicos fue posible establecer las condiciones óptimas para la formación de dichos complejos. Se determinaron las constantes de formación de los complejos a partir de la Ecuación 45:

Ecuación 45.

$$pM' = pK_c'' + log\frac{(A_{MIn} - A_i)}{(A_i - A_{In})}$$

Ya que para la determinación de K_c se empleó el buffer NH^+_4/NH_3 que sirvió para amortiguar el pL y el pH, además que, para cada sistema, la concentración del metal (pM) así como la

concentración del indicador (pIn) se encontraba amortiguada. En consecuencia, los valores de las constantes determinados experimentalmente fueron constantes tetracondicionales.

5.4.1 Determinación de pK_c del [ZnNET]

Para este complejo, el valor de su punto isosbéstico se encontró en una longitud de onda, λ = 590 nm. El conjunto de $logK_c$ para el complejo [ZnNET] obtenidas experimentalmente se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de constantes de formación aparentes para el complejo [ZnNET] a distintos valores de fuerza iónica.

I (mol/L)	pK_c
0.2368	4.54 ± 0.05
0.4737	4.18 ± 0.02
0.7105	4.03 ± 0.03
0.9474	4.00 ± 0.01
1.1842	4.00 ± 0.01

Para este equilibrio, el aumento de la fuerza iónica provocó una disminución en el K_c'''', si se representa la constante condicional en términos de la ley de acción de masas obtenemos lo siguiente:

Ecuación 57.

$$K_c'' = \frac{K_c}{[NH_3]^4[H^+]} = \frac{[[ZnNET]]}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}][HNET^-]}$$

En términos de ley de acción de masas, la elevada fuerza iónica provoca la disminución en el valor de la constante aparente debido a que al aumentar concentración de iones el equilibrio se ve desplazado hacia reactivos. En la Figura 22 se muestra el punto isosbéstico para este complejo.

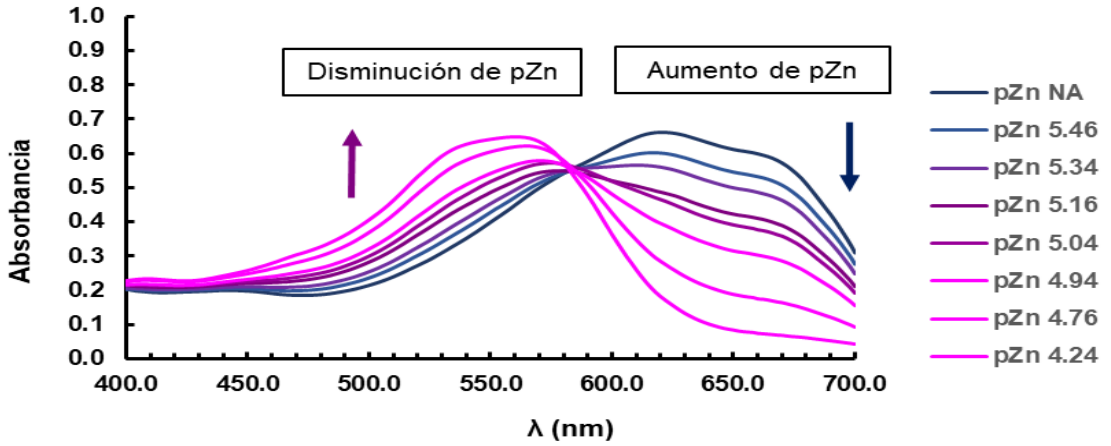

Figura 22. Conjunto de espectros de absorción para el par $ZnNET/NET^{-2}$ para la determinación del punto isosbéstico fuerza iónica 0.23 mol L^{-1}

5.4.2 Determinación de pK_c del [NiMu]

Al igual que para la reacción de formación del complejo de [ZnNET], la formación del complejo de Níquel (II)' con murexida se lleva bajo las mismas condiciones de amortiguamiento, por ende, las constantes obtenidas también son tetracondicionales.

El punto isosbéstico de este complejo se encuentra en λ = 500 nm. En la Tabla 11 se muestran el conjunto de constantes a distintas fuerzas iónicas y en la Figura 23 se observa el punto isosbéstico para este complejo.

Tabla 11. Valores de constantes de formación aparentes para el complejo [NiMu] a distintos valores de fuerza iónica.

I (mol/L)	$logK_c$
0.0011	5.06 ± 0.01
0.0118	5.06 ± 0.01
0.1368	5.03 ± 0.03
0.4737	5.00 ± 0.05
0.7105	5.00 ± 0.02
0.9474	4.99 ± 0.01

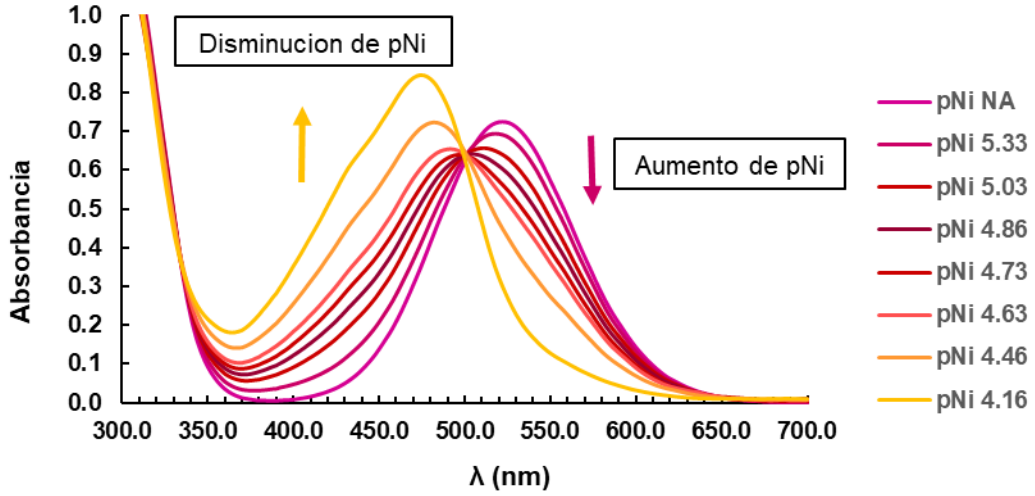

Figura 23. Conjunto de espectros de absorción para el par NiMu/Mu^{2-} para la determinación del punto isosbéstico fuerza iónica 0.13 mol L^{-1}

5.5 Determinación de constates termodinámicas K°

Para la determinación de la constante termodinámica de los indicadores de trabajo se realizó un gráfico de pK_i *vs.* $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$. Se siguió la aproximación de Gutelberg de la Ley Debye-Hückel, donde la ordenada al origen de este grafico dio como resultado el valor de la constante termodinámica. A partir del conjunto de constantes aparentes fue posible la determinación de la constante termodinámica para cada sistema.

La Figura 24 se muestra un ejemplo de análisis para la determinación del valor de $pK_a°$ para el verde de bromocresol, la Tabla 12 muestra el conjunto de constantes de acidez aparentes del verde de bromocresol.

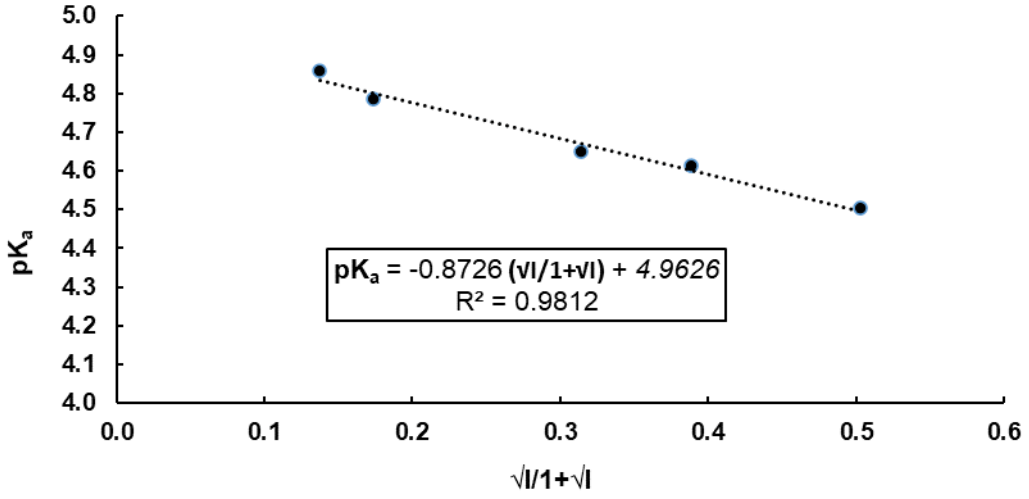

Figura 24. Determinación de $pK_a°$ a partir de la aproximación de Gutelberg de la ley Debye-Hückel para el indicador verde de bromocresol.

Tabla 12. Conjunto de constantes de acidez aparentes del verde de bromocresol a distintas fuerzas iónicas

I (mol/L)	√I/1+√I	pK_a
0.0254	0.1375	4.85 ± 0.06
0.0441	0.1736	4.78 ± 0.12
0.2095	0.3139	4.65 ± 0.10
0.4028	0.3882	4.61 ± 0.03
1.0227	0.5028	4.50 ± 0.02

Para la determinación de la correspondiente constantemente termodinámica asociada a cada indicador ácido base y al complejo Metal-indicador, se extendió la metodología descrita. En la Tabla 13 se muestran los valores de las constantes termodinámicas determinadas experimentalmente para cada compuesto de estudio.

Tabla 13. Valores de constantes termodinámicas de los indicadores y complejos de trabajo.

Donador / Receptor	pK°
HVDB / VDB^-	4.96 ± 0.02
$HNET^-$ / NET^{2-}	11.68 ± 0.02
Haz^- / az^{2-}	9.00 ± 0.006
[ZnNET] / NET^{2-}	5.07 ± 0.05
[NiMu] / Mu^{2-}	5.40 ± 0.03

Las condiciones en las que se determina el valor de la constante termodinámica son fuerza iónica nula y 25°C aproximadamente debido a esto que el valor de la constante termodinámica para todos los compuestos de estudio, presentó un valor mayor a comparación del valor de la constante de equilibrio a fuerza iónica elevada, púes ya se demostró que conforme aumenta la fuerza iónica, el equilibrio se desplaza hacia reactivos donde existe una mayor densidad de iones.

6. Conclusiones

- Para el estudio de sistemas en equilibro en disolución, la fuerza iónica es fundamental para un adecuado análisis de sus propiedades, debido a que afecta el desplazamiento del equilibrio químico en el sentido en que exista mayor densidad de iones. Así, la magnitud de la constante de formación también se ve afectada.
- Para un indicador ácido base, el valor de su constante de disociación ácida se ve afectada conforme hay un aumento en la concentración de iones, pues al aumentar la fuerza iónica se ve favorecida la disociación del indicador, incrementando su fuerza acida.
- El incremento de la fuerza iónica favorece a la formación de un complejo [ML], siendo más estable conforme la concentración de iones aumenta. El amortiguamiento de la fuerza iónica es de suma importancia para una correcta ejecución de una valoración complejométricas.
- Por medio de la determinación del punto isosbéstico, es posible la determinación de valores de constantes de acidez y de formación de complejos a determinadas condiciones, tales como el pH, pL', pIn' y pM', lo que es posible tener un mayor control en el análisis químico al tener valores de K a condiciones de trabajo específicas.
- A través de la determinación del punto isosbéstico fue posible obtener valores de constantes del tipo pKa y pK_f cuando los pares involucrados presenten absorción en el espectro UV-Visible.

Referencias

1. Gayé, Jesús Biel (1997). *Curso sobre formalismo y los métodos de la termodinámica.* Reverte. ISBN 9788429143430.
2. García JLG. *Towards a truly analytical chemical equilibrium*. Educacion Quimica. 2021 Jan 1;32(1):133–46.
3. Narayan GM, Valles A, Venegas F, Yi J, Narayan M. *Learnings from the Relation between the Number of Forward and Reverse Reactions (Transfer Cycles) Required to Converge to Equilibrium and the Ratio of the Forward to the Reverse Rate Constants in Simple Chemical Reactions*. Vol. 6, ACS Omega. American Chemical Society; 2021. p. 38–45
4. Portolés JJ. (2010). *Algunas consideraciones sobre las constantes de equilibrio químico*. Química no Brasil. 4. 145-154.
5. Quílez J. *Acerca de los Orígenes de la Ley de Equilibrio Químico*. En Anales de Química. 2017, vol. 113. nº. 3, p. 191-197
6. Denbigh, K. (1981). "Chapter 4". The principles of chemical equilibrium (4th ed.). Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-28150-8.
7. Rossotti, F. J. C.; Rossotti, H. (1961). *The Determination of Stability Constants*. McGraw-Hill. p. 5Mills I, Cvitas T, Homann K, Kallay N, Kuchitsu K. (1994) *International Union of Pure and Applied Chemistry—Physical Chemistry Division: Quantities, units and symbols in physical chemistry*, 2nd ed.,Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, 1993, ISBN 0-632-03583-8
8. McCarty CG, Vitz E.(2006) *pH Paradoxes: Demonstrating That It Is Not True That pH ≡ -log [H^+]. J. Chem. Educ. 83, 5, 752.*
9. Ramteke, A.A. & Chavan, Sugam & Patil, S.D. & Narwade, M.L.. (2014*). Influence of ionic strength on thermodynamic constant of complexes of chloro substituted pyrazole with Cu (II), Tb (III), and Nd (III) metal ions.* 7. 346-352.
10. Brittain, Harry. (2007*). Ionic Equilibria and the pH Dependence of Solubility. 10.1007/978-0-387-69154-1_2.*
11. Samuelsen L, Holm R, Lathuile A, Schönbeck C.(2019) *Buffer solutions in drug formulation and processing: How pK a values depend on temperature, pressure and ionic strength*. Int J Pharm. Apr 5;560:357–64.
12. Solomon, Theodros. (2001). *The Definition and Unit of Ionic Strength. Journal of Chemical Education* - J CHEM EDUC. 78. 10.1021/ed078p1691.
13. Gagliardi, Leonardo & Castells, Cecilia & Ràfols, Clara & Rosés, Martí & Bosch, Elisabeth. (2007). *Static Dielectric Constants of Acetonitrile/Water Mixtures at Different Temperatures and Debye−Hückel A and a_0B Parameters for Activity Coefficients.* Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA. 52. 10.1021/je700055p.
14. Wright, M.R. (2007). *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. Wiley. ISBN 978-0-470-84293-5.
15. Blétry, Marc. (2018). Henderson *Hasselbalch relationship and weak acid titration.* 10.13140/RG.2.2.11836.13445.
16. Rossotti, Francis J. C; Rozotti, Hazel (1961). *The determination of stability constants : and other equilibrium constants in solution*. New York: McGraw-Hill. pp. 5–10. ISBN 9781013909146. Archived from the original on 7 February 2020.

17. Petrucci, Ralph H.; Harwood, William S.; Herring, F. Geoffrey (2002). *General Chemistry* (8th ed.). Prentice Hall. p. 718. ISBN 0-13-014329-4.
18. Diya Patel, Diya Panchal, Kunj patel, Prof. Mitali Dalwadi, Dr. Umesh Upadhyay. *A review on uv visible spectroscopy*, International Journal of Engineering Development and Research (IJEDR), ISSN:2321-9939, Vol.10, Issue 10, pp.b399-b411, October 2022.
19. Pfieffer, Heinz; Liebhafshy, Herman (1951). *The Origins of Beer's Law*. Journal of Chemical Education (March, 1951): 123–125.Delgado Rosario (2022). *Misuse of Beer–Lambert Law and other calibration curves.* R. Soc. Open Sci. 9: 211103
20. Oshina, Ilze; Spigulis, Janis (2021-10-28). *Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations*. Journal of Biomedical Optics. 26 (10): 100901.
21. Vishwanathan, M. *Principles of Organic Chemistry*. Kollam, Kerala: Jai Sai Publications
22. Clark, Jim (May 2016). *UV-Visible Absorption Spectra*.
23. Housecroft, C. E. and Sharpe, A. G. (2005) *Inorganic Chemistry 2nd edition, England:* Pearson Education Limited. ISBN 0-13-039913-2
24. Hemdan, Sokaina & Mansour, Asma & Ali, Fatma. (2019). Importance of isosbestic point in spectroscopy: review. 62. 1-21. 10.37376/1571-000-062-004.
25. Salgado, L. and Vargas-Hernández, C. (2014) *Spectrophotometric Determination of the pK_a, Isosbestic Point and Equation of Absorbance vs. pH for a Universal pH Indicator*. American Journal of Analytical Chemistry, 5, 1290-1301. doi: 10.4236/ajac.2014.517135.
26. Subirats, Xavier & Fuguet, Elisabet & Rosés, Martí & Bosch, Elisabeth & Ràfols, Clara. (2015). *Methods for pKa Determination (I): Potentiometry, Spectrophotometry, and Capillary Electrophoresis*. 10.1016/B978-0-12-409547-2.11559-8.
27. Ali Niazi, Javad Zolgharnein, Mohammad Reza Davoodabadi. *Spectrophotometric determination of acidity constant of some indicators in various micellar media solutions by rank annihilation factor analysis*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Volume 70, Issue 2, 2008. Pages 343-349, ISSN 1386-1425.
28. Zhou J, Zou SF, Liang WA. Spectrophotometric determination of equilibrium constants of two mutual competitive reactions by the method of isosbestic points. Talanta. 1993 Jun;40(6):925-9. doi: 10.1016/0039-9140(93)80053-t. PMID: 18965729.
29. Perrin, D., & Dempsey, B.D. (1974). Buffers for pH and metal ion control.
30. Guarín Llanes, C. Y., & Mera Benavides, A. C. (1). *Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol.* Revista Ingenierías Universidad De Medellín, 10(19), 79-88.
31. Edbey, Khaled & EL-Hashani, Ashraf & Benhmid, Abdelhadi. (2018). *Spectral Studies of Eriochrome Black T in Cationic Surfactants*. Chemical Science International Journal. 24. 10.9734/CSJI/2018/44312.
32. Hamed, M.A., Ismail, N.M., & Ibrahim, S.A. (1994). *Solvent characteristics in the spectral behaviour of eriochrome black T.* Dyes and Pigments, 26, 297-305.
33. Alzalouk, Zainab & Elsherif, Khaled & Zubi, Ahmed & Atiya, Rafallah & Al-Ddarwish, Salima. (2023). *Metal Chelates of Copper and Nickel with Murexide in Mixed*

Isopropanol: Water Solvent: Spectrophotometric Study. 3. 9-17. 10.37375/sjfssu.v3i1.71.

34. Fischer, M., Knoche, W., Robinson, B. H., & Wedderburn, J. H. M. (1979). *Metal–ion complexation reactions in the presence of surfactants. Part 2.—Mechanism of pH-dependent reaction between nickel(II) and murexide in aqueous solution and application of the reaction to study of micellar phenomena*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 75(0), 119. doi:10.1039/f19797500119
35. Merck. "Thymol Blue." The Merck Index. 14th ed. 2006.
36. Moosavi, S. M., & Ghassabian, S. (2018). *Linearity of Calibration Curves for Analytical Methods: A Review of Criteria for Assessment of Method Reliability.* InTech. doi: 10.5772/intechopen.72932
37. Seymour, M.D., & Fernaṅdo, Q. (1977). *Effect of Ionic Strength on Equilibrium Constants*. Journal of Chemical Education, 54, 225.
38. V. L. Hammersley,(1995). *Total zinc in zinc battery plates by EDTA titration*, Proceedings of the Tenth Annual Battery Conference on Applications and Advances, pp. 39-42, doi: 10.1109/BCAA.1995.398512.
39. Helmenstine, Anne Marie (2020). "Le Chatelier's Principle Definition". ThoughtCo. Archived from the original on 2021-04-20. Retrieved 2022-03-09
40. Butler, J. N. (1998). Ionic Equilibrium. John Wiley and Sons.
41. Martell A, Smith RM. Other Organic Ligands Critical Stability Constants 3.
42. Critical stability constants Volume 2: Amines.
43. Critical stability constants Volume 4: Inorganic Complexes.
44. Martell AE, Smith RM. Critical Stability Constants First Supplement. Vol. 5.
45. Martell AE, Smith RM. Critical Stability Constants Second Supplement. Vol. 6

Anexos

Anexo A. Información termodinámica.

Se muestran los valores de las constantes de equilibrio empleados en esta investigación[41-45].

Tabla 14. Constantes de formación de iones metálicos con OH^- a 25°C.

Catión	Especie	I (mol L^{-1})	log $\beta_1^{M\|OH}$	log $\beta_2^{M\|OH}$	log $\beta_3^{M\|OH}$	log $\beta_4^{M\|OH}$	log $\beta_5^{M\|OH}$	log $\beta_6^{M\|OH}$
Zn^{2+}	ML_i	0.0	4.4	-	14.4	15.5	-	-
Ni^{2+}	ML_i	0.1	3.7	8.00	11.00	15.00	-	-

Tabla 15. Constantes de formación de iones metálicos con NH_3 a 25°C.

Catión	Especie	I (mol L^{-1})	log $\beta_1^{M\|NH_3}$	log $\beta_2^{M\|NH_3}$	log $\beta_3^{M\|NH_3}$	log $\beta_4^{M\|NH_3}$	log $\beta_5^{M\|NH_3}$	log $\beta_6^{M\|NH_3}$
Zn^{2+}	ML_i	0.1	2.32	4.81	7.11	9.32	-	-
Ni^{2+}	ML_i	0.1	2.72	4.89	6.55	7.67	8.34	8.31

Tabla 16. Valores de constantes de acidez a 25°C

Indicador/compuesto	I (mol L^{-1})	Especie	$pK_{a(1)}^{In\|H}$	$pK_{a(2)}^{In\|H}$
Verde de bromocresol	1.0	H_iIn	4.49	-
NET	0.3	H_iIn	6.80	11.31
Azul de timol	1.0	H_iIn	8.66	-
Murexida	0.1	H_iIn	9.2	10.9
Amoniaco	0.5	H_iIn	9.29	-

Tabla 17. Constantes de formación de iones metálicos con indicadores metalocrómicos.

Complejo	I (mol L^{-1})	Especie	log K
[ZnNET]	0.3	[MIn]	12.31
[NiMu]	0.1	[MIn]	11.6

Anexo B. Construcción del DPE a través del Modelo Extendido de los Coeficientes de Especiación de Ringbom.

Construcción del diagrama de predominio para el sistema Zn-NH_3-NET

1) Esquema de reacción

$$n \in \{1,2,3,4\}\ [Zn(NH_3)_n]^{2+} \quad [H_kNET]^{k-2}\ \ k \in \{1,2\}$$

$$\Updownarrow \qquad\qquad \Updownarrow$$

$$Zn(OH)_2 \downarrow \Leftrightarrow \boxed{Zn^{2+} \quad + \quad NET^{2-} \ \rightleftarrows \ [ZnNET]}$$

$$\Updownarrow$$

$$[Zn(OH)_i]^{(2-i)} \quad i \in \{1,2,3,4\}$$

2) Reacción generalizada

$$(Zn^{2+})' \ + \ NET^{2-\prime} \ \rightleftarrows \ [ZnNET]'$$

3) Definición de especies generalizadas

$$[Zn^{2+\prime}] = [Zn^{2+}]\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)}$$
$$[NET^{2-\prime}] = [NET^{2-}]\alpha_{NET^{2-}(H)}$$

4) Definición del coeficiente de especiación

$$[Zn^{2+\prime}] = C_0 = [[Zn^{2+}]] + [[ZnOH^+]] + [[Zn(OH)_2]] + [[Zn(OH)_3]^-] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] + a_{Zn(OH)_2\downarrow} + [[ZnNH_3]^{2+}] + [[Zn(NH_3)_2]^{2+}] + [[Zn(NH_3)_3]^{2+}] + [[Zn(NH_3)_4]^{2+}]$$

$$[NET^{2-\prime}] = C_{NET^{2-}} = [NET^{2-}] + [HNET^-] + [H_2NET]$$

$$[Zn^{2+\prime}] = C_0 = \beta_0^{Zn^{2+}}[Zn^{2+}][OH^-]^0 + \beta_1^{Zn^{2+}}[Zn^{2+}][OH^-]^1 + \beta_2^{Zn^{2+}}[Zn^{2+}][OH^-]^2 + \beta_3^{Zn^{2+}}[Zn^{2+}][OH^-]^3 + \beta_4^{Zn^{2+}}[Zn^{2+}][OH^-]^4 + \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^2}{K_{ps}} + \beta_1^{Zn^{2+}|NH_3}[Zn^{2+}][NH_3] + \beta_2^{Zn^{2+}|NH_3}[Zn^{2+}][NH_3]^2 + \beta_3^{Zn^{2+}|NH_3}[Zn^{2+}][NH_3]^4 + \beta_4^{Zn^{2+}|NH_3}[Zn^{2+}][NH_3]^4$$

$$[Zn^{2+\prime}] = [Zn^{2+}](\sum_{i=0}^{4}\beta_i^{Zn^{2+}}[OH^-]^i) + C_0\ 10^{pK_a-2pOH} + (\sum_{n}^{4}\beta_i^{Zn^{2+}}[NH_3]^n)) = [Zn^{2+}]\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(OH,NH_3)}$$

$$[NET^{2-\prime}] = C_{NET^{2-}} = \beta_0^{NET|H}[NET^{2-}][H^+]^0 + \beta_1^{NET|H}[H^+]^1 + \beta_2^{NET|H}[H^+]^2$$

$$[NET^{2-\prime}] = [NET^{2-}](\sum_{k=0}^{2} \beta_i^{NET|H}[H]^k) = [NET^{2-}]\alpha_{NET(H)})$$

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}$$

5) Construcción del polinomio

$$\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)} = 1 + 10^{pH-9} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-29} + 10^{4pH-41} + 10^{2pH-14} + 10^{2.32-pNH_3} + 10^{4.81-2pNH_3} + 10^{7.11-3pNH_3} + 10^{9.32-4pNH_3}$$

$$\alpha_{NET^{2-}(H)} = 1 + 10^{11.6-pH} + 10^{17.9-pH}$$

6) Construcción del diagrama de predominio

$$\beta_1^{\prime Zn^{2+}|NET} = \frac{[[ZnNET']]}{[Zn^{2+\prime}][NET^{\prime 2-}]}$$

$$\beta_1^{\prime Zn^{2+}|NET} = \frac{[[\boldsymbol{ZnNET}]]}{[\boldsymbol{Zn^{2+}}] \cdot \bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)}\ [\boldsymbol{NET^{2-}}] \cdot \alpha_{NET(H)}}$$

$$\beta_1^{\prime Zn^{2+}|NET} = \beta_1^{Zn^{2+}|NET} \cdot \frac{1}{\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)} \cdot \alpha_{NET(H)}}$$

$$log\beta_1^{\prime Zn^{2+}|NET} = log\beta_1^{Zn^{2+}|NET} - log\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)} - log\alpha_{NET(H)}$$

$$\boldsymbol{log\beta_1^{\prime Zn^{2+}|NET} = 12.21 - log\bar{\alpha}_{Zn^{2+}(H,NH_3)} - log\alpha_{NET(H)}}$$

Se extiende la metodología para la determinación del coeficiente de especiación de Ringbom del sistema Ni-NH_3-Mu:

$$\boldsymbol{log\beta_1^{\prime Ni^{2+}|NET} = 11.16 - log\bar{\alpha}_{Ni^{2+}(H,NH_3)} - log\alpha_{Mu(H)}}$$

Anexo C. Puntos isosbésticos experimentales.

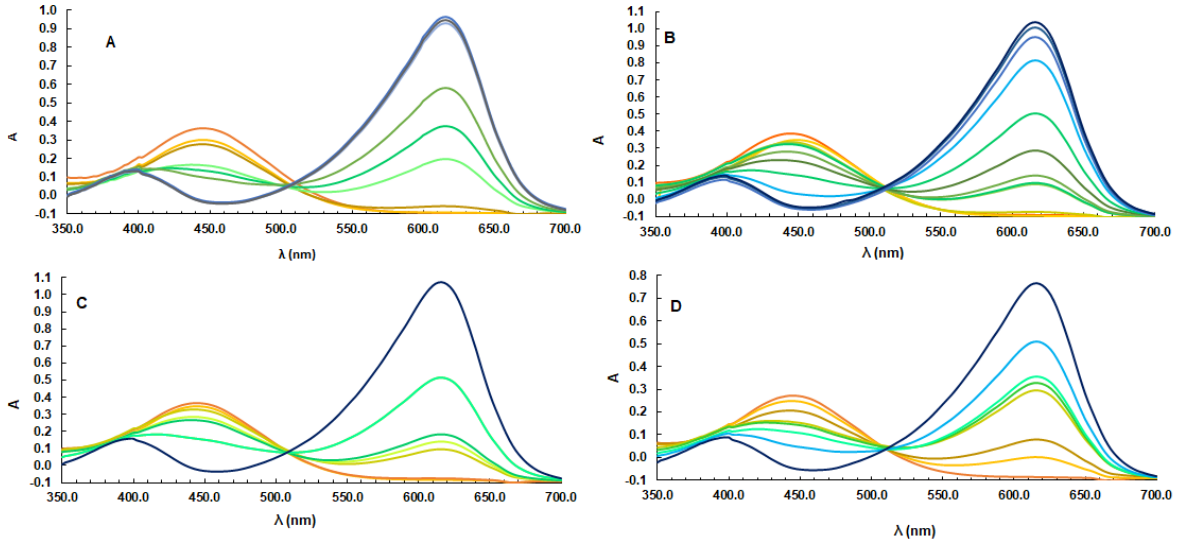

Figura 25. Puntos isosbésticos experimentales del verde de bromocresol a distintas fuerzas iónicas. (A) 0.02 M. (B) 0.04 M. (C) 0.20 M. (D) 0.40 M.

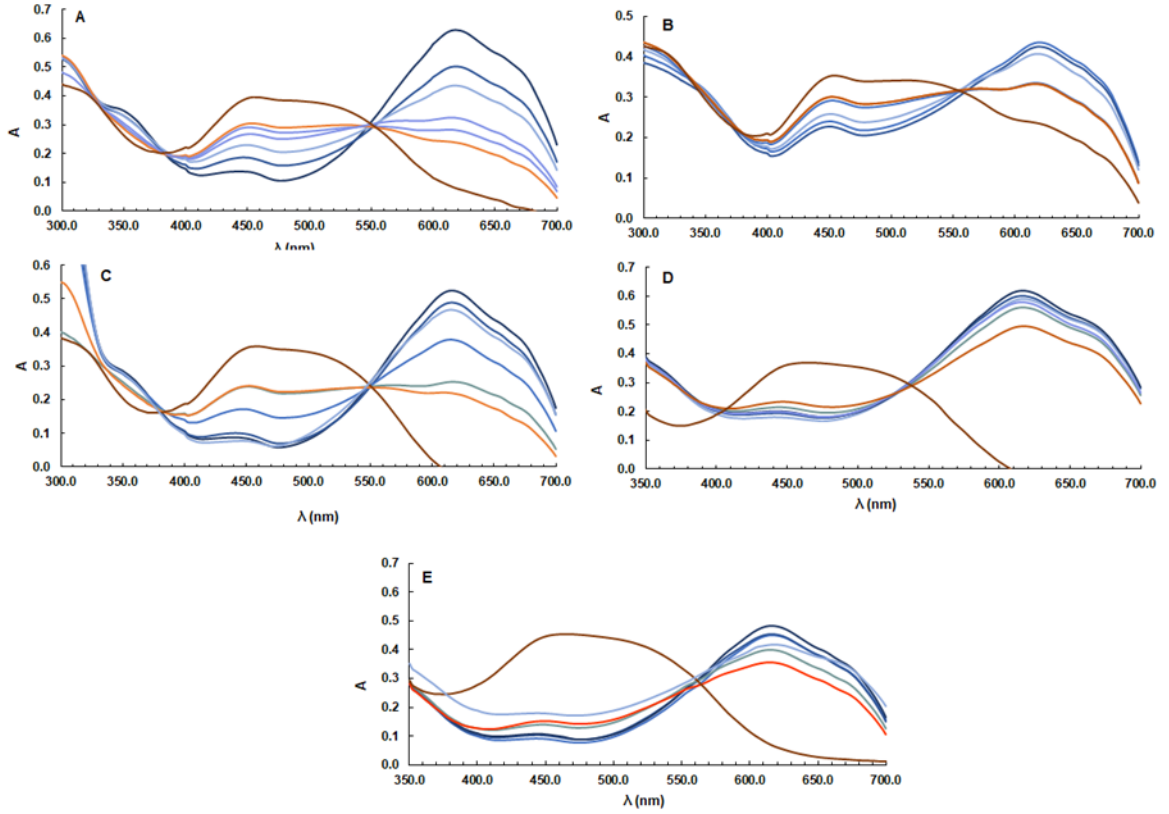

Figura 26. Puntos isosbésticos experimentales del NET a distintas fuerzas iónicas. (A) 0.01 M. (B) 0.04 M. (C) 0.10 M. (D) 0.25 M. (E) 1.06 M.

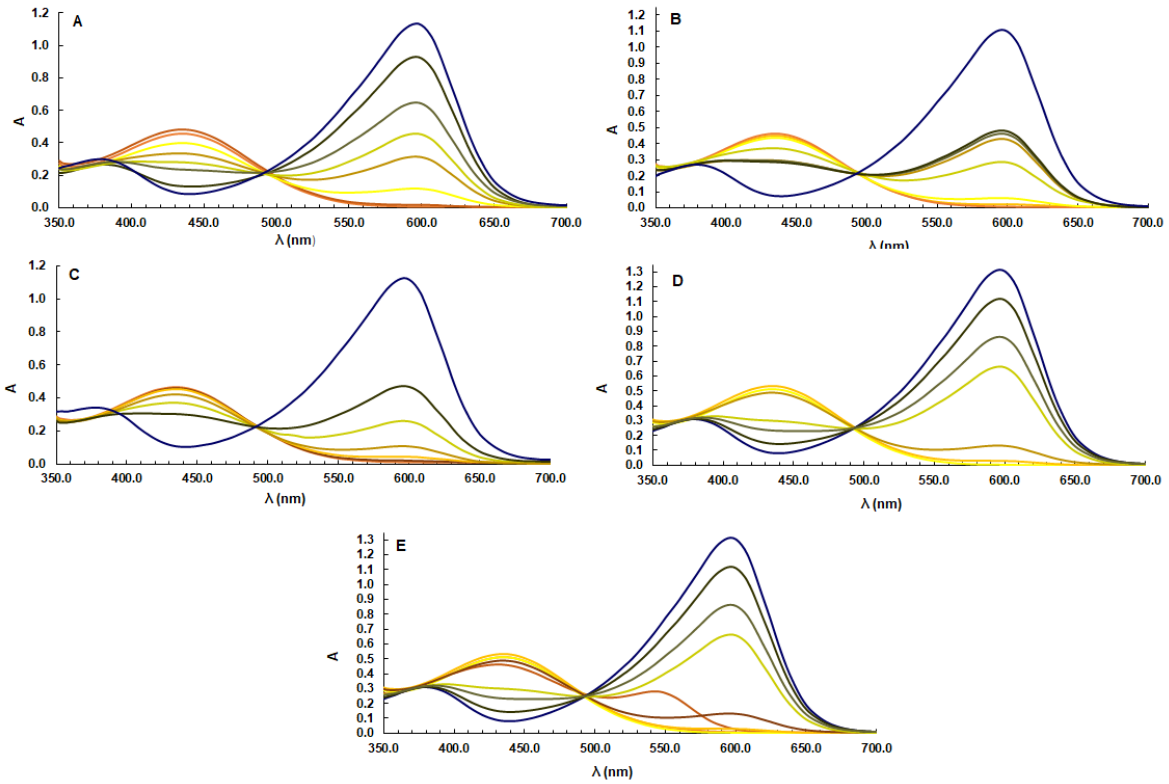

Figura 27. Puntos isosbésticos experimentales del azul de timol a distintas fuerzas iónicas. (A) 0.02M (B) 0.44 M. (C) 0.66 M. (D) 0.88 M. (E)1.11 M

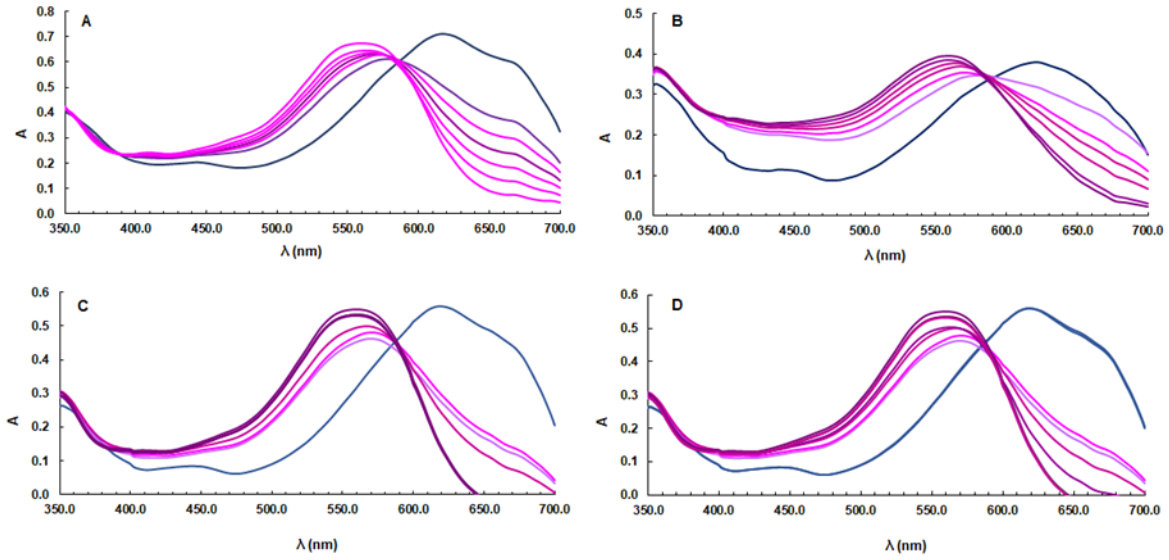

Figura 28. Puntos isosbésticos experimentales del [ZnNET] a distintas fuerzas iónicas. (A) 0.47 M. (B) 0.71 M. (C) 0.94 M.(D) 1.18 M.

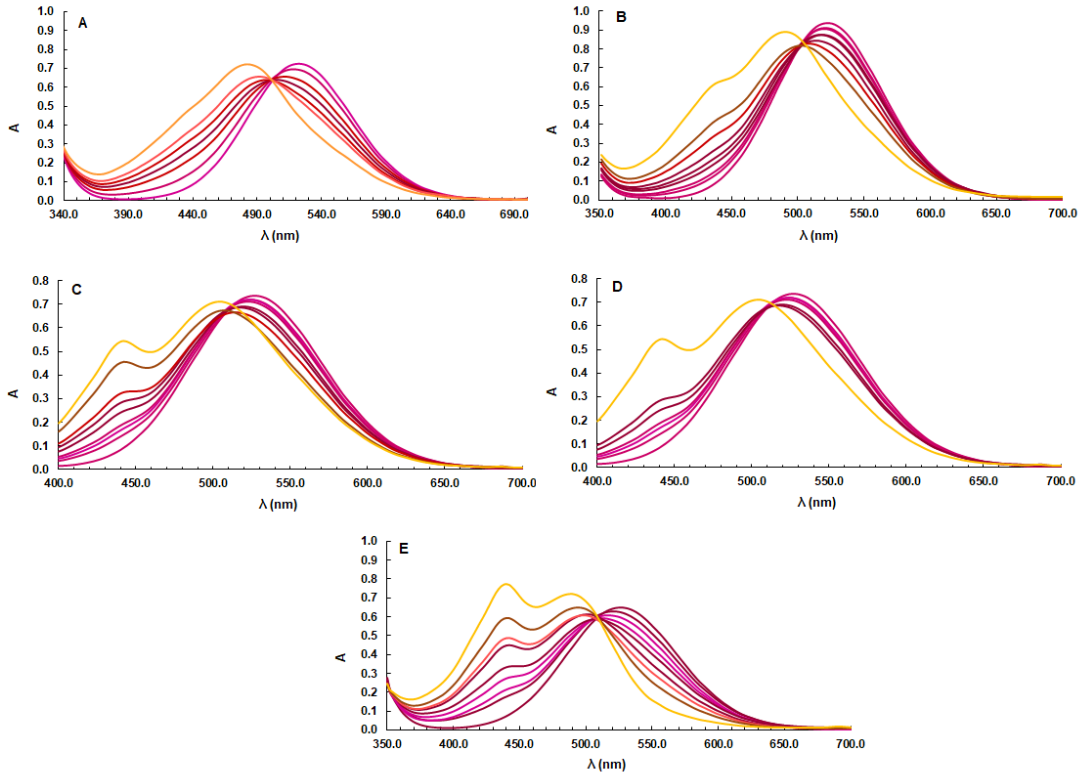

Figura 29. Puntos isosbésticos experimentales del [NiMu] a distintas fuerzas iónicas. (A) 0.001 M. (B) 0.01M. (C) 0.47 M. (D) 0.71 M. (E) 0.94 M.