

# Espectroscopia de absorción visible-ultravioleta

### Objetivo

•*Parte A.*- Comprobación de la Ley de Beer-Lambert y determinación del coeficiente de absorción molar para disoluciones acuosas de  $NiSO_4$ .

•*Parte B.*- Determinación del producto de solubilidad del  $Ni(OH)_2$ .

### PARTE A

#### Fundamento teórico

La utilización de técnicas espectroscópicas permite estudiar la absorción y emisión de la radiación electromagnética por la materia. La serie de frecuencias absorbidas por una muestra se denomina espectro de absorción y las frecuencias emitidas constituyen el espectro de emisión.

Al igual que sucede en los espectros atómicos, cuando un haz de luz de radiación electromagnética compuesto por fotones de energía  $h\nu$  incide sobre una muestra de materia, las moléculas de dicha muestra pasarán a un estado de energía superior, absorbiendo así energía. Cuando un átomo absorbe un fotón, se produce un cambio de niveles energéticos; correspondientes a los diferentes estados electrónicos. Sin embargo en una molécula la situación es más complicada, dado que la absorción de energía puede provocar no sólo las transiciones electrónicas correspondientes a los electrones de la molécula, sino también cambios en los estados de rotación y vibración de la molécula, puesto que en una molécula, la energía de rotación y de vibración se encuentran cuantizadas al igual que la electrónica. De todo esto se deduce que la espectroscopia molecular es más complicada de interpretar que la espectroscopia atómica.

Las técnicas experimentales de espectroscopia molecular se denominan en función de la región del espectro electromagnético a la que corresponde la radiación absorbida por la muestra. Existen así técnicas espectroscópicas de *ultravioleta (UV)*, *visible*, *infrarrojo (IR)* y *microondas*.

Las transiciones entre estados electrónicos moleculares, corresponden a una absorción en las regiones del ultravioleta (UV) y del visible. Las transiciones vibracionales corresponden a la absorción de energía en la región del IR, mientras que las transiciones rotacionales corresponden a la región de microondas.

El equipo del que se dispone en el laboratorio, es un espectrofotómetro de *VIS-UV* cercano que nos permite variar la longitud de onda de la radiación incidente en el intervalo  $325\text{ nm} < \lambda < 1000\text{ nm}$ . Por tanto, nosotros nos concentraremos en la información que podemos obtener en esta región del espectro.

Las sustancias químicas que son coloreadas muestran absorción en la región visible correspondiente al espectro electromagnético. A cada longitud de onda en esta región le corresponde un color diferente. Una sustancia que muestra color ha absorbido una o varias

longitudes de onda en la región visible y refleja o transmite las otras.

Por ejemplo disoluciones de ión cúprico hidratado  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  muestran una absorción de energía a  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , que corresponde a la zona anaranjada del espectro. Esto supone que dicho ión absorbe un fotón cuya frecuencia es de unos  $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ , produciéndose un tránsito electrónico entre dos niveles de energía que se diferencian en  $\Delta E = E_f - E_i = h \cdot 5 \cdot 10^{14}$ . Cuando se elimina este componente de la luz, la luz transmitida ya no se ve blanca sino que aparece azul a nuestros ojos. Si la longitud de onda del fotón absorbida por una molécula cae fuera de la región del visible entonces la luz transmitida se ve igual (para nosotros) que la luz incidente (es decir blanca) y la sustancia constituida por estas moléculas se ve incolora.

En el laboratorio trabajaremos con disoluciones de  $NiSO_4$  que son de color verde y muestran una absorción a  $\lambda = 398 \text{ nm}$ . Se medirá la absorción de luz para disoluciones de diferente concentración con objeto de comprobar la *Ley de Beer-Lambert* cuya deducción aparece a continuación.

### Medida de la intensidad de luz absorbida. Ley de Beer-Lambert

La disminución de la intensidad ( $I$ ), que tiene lugar cuando la radiación atraviesa una muestra de espesor diferencial ( $dx$ ), que contiene especies absorbentes ( $J$ ) a una concentración molar  $[J]$ , resulta ser proporcional al espesor, intensidad incidente y concentración de las especies absorbentes. Como puede comprobarse experimentalmente

$$dI = -\alpha [J] I dx \quad (1)$$

o bien, reordenando la relación diferencial

$$d \ln I = -\alpha [J] dx \quad (2)$$

donde  $\alpha$  es un coeficiente de proporcionalidad.

Para obtener la intensidad transmitida ( $I_F$ ) por una muestra de espesor  $l$ , cuando la intensidad incidente es ( $I_i$ ), se integra la expresión (1), obteniéndose

$$\int_{I_i}^{I_F} d \ln I = -\alpha \int_0^l [J] dx \quad (3)$$

y en el caso de que la concentración sea uniforme e independiente de la posición

$$\ln \left( \frac{I_F}{I_i} \right) = -\alpha [J] l \quad (4)$$

o bien

$$I_F = I_i e^{-\alpha [J] l} \quad (5)$$

La expresión (5) es conocida como *Ley de Beer-Lambert*. Se observa que la intensidad disminuye exponencialmente con el aumento del espesor de la muestra y la concentración.

Con frecuencia, esta misma ley se expresa también en base decimal, en este caso las expresiones correspondientes son las que se muestran a continuación

$$\log\left(\frac{I_F}{I_i}\right) = -\varepsilon[J]l \quad (6)$$

$$I_F = I_i 10^{-\varepsilon[J]l} \quad (7)$$

siendo  $\varepsilon$ , el *coeficiente de absorción molar* (conocido antiguamente como *coeficiente de extinción molar*), el cual está relacionado con  $\alpha$  mediante

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2.303} \quad (8)$$

El coeficiente  $\varepsilon$ , depende de la molécula y de la frecuencia de la radiación incidente. Sus dimensiones son

$$[\varepsilon] : (\text{concentración} \times \text{longitud})^{-1}$$

expresadas normalmente como  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , donde  $M$  significa molaridad.

El producto adimensional

$$A = \varepsilon[J]l \quad (9)$$

es denominado *absorbancia* ( $A$ ) de la muestra y la relación  $(I_F / I_i)$ , *transmitancia* ( $T$ ), de tal forma que

$$A = -\log T = \varepsilon[J]l \quad (10)$$

## Experimental

### •Material

Espectrofotómetro de absorción V-UV en la banda de absorción de 398 nm; gradilla con 6 células portamuestras; pipeta.

Disoluciones acuosas 0'10, 0'08, 0'06, 0'04 y 0'02 Molar de  $NiSO_4$ .

### •Procedimiento

Para comprobar la Ley de Beer-Lambert, se toman muestras de disoluciones de  $NiSO_4$  en agua, correspondientes a las concentraciones que aparecen en la tabla. Se determina para cada una de ellas la absorbancia con el espectrofotómetro disponible en el laboratorio en la banda de absorción correspondiente a 398 nm.

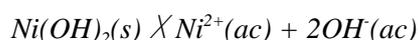
Concentración (M)	Absorbancia (A)
0,10	
0'08	

0'06	
0 '04	
0'02	

## PARTE B

### Fundamento teórico

*Determinación del Producto de Solubilidad de Ni(OH)<sub>2</sub>.* Considérese una disolución saturada de Ni(OH)<sub>2</sub> en contacto con Ni(OH)<sub>2</sub> sólido. El equilibrio de solubilidad puede presentarse como



Este caso corresponde a un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio, en la que la concentración de Ni(OH)<sub>2</sub> se considera constante por ser un sólido, se escribe como:

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}]^2$$

en donde K<sub>ps</sub> se denomina constante de producto de solubilidad o simplemente producto de solubilidad. El valor de K<sub>ps</sub> es una medida de la solubilidad del compuesto. Cuanto más pequeño es K<sub>ps</sub> menos soluble es el compuesto.

Nuestro objetivo es determinar K<sub>ps</sub> para Ni(OH)<sub>2</sub> para lo cual debemos conseguir en primer lugar tener una disolución saturada de Ni(OH)<sub>2</sub> en equilibrio con Ni(OH)<sub>2</sub> sólido y en segundo lugar determinar las concentraciones de [Ni<sup>2+</sup>] y [OH<sup>-</sup>] en dicha disolución.

### Experimental

#### •Material

Gradilla con tubos de ensayo; embudo de vidrio; papel de filtro; vaso de precipitados de 100 ml; pipeta milimetrada de 5 ml; probeta de 25 ml; pH-metro. NiSO<sub>4</sub> 0'1 M; NaOH 0'04 M.

#### •Procedimiento

Se toman 12 ml de una disolución de NiSO<sub>4</sub> (0,1M) y se añaden 3 ml de una disolución de NaOH (0,04M). Al mezclar ambas disoluciones se produce un precipitado de Ni(OH)<sub>2</sub> que se encuentra en equilibrio con una disolución saturada de Ni(OH)<sub>2</sub>. Para aislar la disolución del precipitado se filtra utilizando un filtro de papel. Se toman dos partes de la disolución filtrada, una de ellas se mide en el espectrofotómetro VIS-UV determinándose la absorbancia y la otra se mide en el pH-metro determinándose el pH de la misma.

### Cálculos de la parte A

- 1.- Representar gráficamente la absorbancia frente a la concentración de la muestra.
- 2.- Valores de la pendiente (*m*) y de la ordenada en el origen (*0, 0*) determinadas por mínimos cuadrados

$$m =$$

$$O'O =$$

3.- Valores de la pendiente y de la ordenada en el origen obtenidos gráficamente

$$m =$$

$$O'O =$$

4.- Representar, en la misma figura obtenida en el apartado 1, la recta correspondiente al ajuste por mínimos cuadrados.

5.- Determinar a partir de la pendiente de mínimos cuadrados el coeficiente de absorción molar

$$\epsilon =$$

### Cálculos de la parte B

1.- Determinar la concentración de  $Ni^{2+}$  en la disolución saturada de  $Ni(OH)_2$  a partir de la absorbancia medida y de los cálculos del coeficiente de absorción molar determinado en la parte A.

Rellenar los datos pedidos a continuación:

$$A =$$

$$|Ni^{2+}| =$$

2.- Determinar la concentración de  $OH^-$  en la disolución saturada de  $Ni(OH)_2$  a partir del  $pH$  de la disolución.

Rellenar los datos pedidos a continuación:

$$pH =$$

$$|OH^-| =$$

Calcular el  $K_{ps}$  de  $Ni(OH)_2$

$$K_{ps} =$$

3.- Comparar el resultado experimental obtenido con el dato bibliográfico que deberá obtener de la bibliografía, citando su procedencia.