

CINÉTICA QUÍMICA
DE UNA REACCIÓN
ESPECTROFOTOMETRÍA

Cinética de las reacciones químicas

- Una reacción química tiene dos características de importancia:
 - La posición de equilibrio (estabilidad de la concentración de productos y reactivos)
 - la velocidad de reacción (las reacciones tienen por objeto determinar el mecanismo y la velocidad con que interaccionan las moléculas bajo determinadas condiciones).

Cinética de las reacciones químicas

- La velocidad de una reacción química puede medirse como la velocidad de formación de uno o más de sus productos o bien la velocidad de utilización de sus reactivos.
- Podemos suponer que al aumentar la concentración de los reactivos la probabilidad de interacción de los mismos aumenta conjuntamente con la velocidad que procede tal reacción.

Cinética de las reacciones químicas

- Ambas variables (velocidad de reacción y concentración de los reactivos) son directamente proporcionales, así que matemáticamente debe existir un valor constante, de esta manera podemos escribir:

$$v_r = k \cdot [\text{reactivos}]^n.$$

(velocidad de reacción) = (constante) · (concentración de reactivos)ⁿ

- El valor del exponente n es el orden de la reacción.
- si $n = 1$, estamos en presencia de una reacción de primer orden donde la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo. $v_r = k \cdot [A]$

Definición de términos.

a) Cinética Química

- La cinética química se ocupa del estudio de la rapidez de reacción, de los factores que la afectan y del establecimiento del mecanismo mediante el cual se efectúa la reacción.

b) Rapidez de reacción.

- Es el número de moles por unidad de volumen de una sustancia que reaccionan en una unidad de tiempo, o sea, el cambio de concentración con el tiempo.

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

Rapidez de descomposición

- : Es la disminución de la concentración de una especie reactiva en el tiempo, este decremento se indica por el signo negativo en la ecuación (1) que se manifiesta como una pendiente negativa en la gráfica de C vs t .

Rapidez de formación:

- Se refiere al aumento de concentración de una especie producida en la reacción en cuyo caso la ecuación (1) no llevará el signo negativo y la gráfica de $^{\circ}\text{C}$ vs t mostrará pendiente positiva.
Relación entre las rapideces de descomposición y formación de los diferentes componentes de la mezcla de reacción:

Mecanismo de reacción

Es una descripción detallada del conjunto de etapas o reacciones elementales que dan lugar a los productos de reacción. En el caso de un mecanismo de una sola etapa, representa la trayectoria estereoquímica.

Etapa determinante de rapidez.

- Es la etapa o reacción elemental de menor rapidez dentro del mecanismo, por ello es la que determina la rapidez global de la reacción.

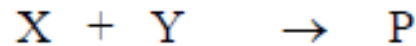
Ley (ecuación) experimental de rapidez.

- Es la expresión matemática, obtenida a partir de datos experimentales que relacionan a la rapidez con las variables que la afectan.

Orden de reacción.

- Es el exponente al cual se encuentra elevada la concentración de un reactivo en la ecuación experimental de rapidez.

- Sea la reacción



- En general la rapidez :

$$r_i = f(C_x^\alpha C_y^\beta)$$

- Donde α y β son los órdenes respecto a X e Y respectivamente y se conocen como órdenes parciales;
- a la suma $(\alpha + \beta) = n$ total se le conoce como orden total o global de la reacción
- α y β NO son los coeficientes estequiométricos, se obtienen experimentalmente.

Constante de rapidez.

- Representa la proporcionalidad entre la rapidez y las variables que la afectan, fundamentalmente la concentración.

$$r_i = f(C_x^\alpha C_y^\beta)$$

$$r_i = k(C_x^\alpha C_y^\beta)$$

- La rapidez sólo tiene sentido instantáneamente, pues cambia con concentración y tiempo, en cambio k es independiente de concentración y tiempo característica de cada sistema en condiciones dadas.
 - $k = f(T, pH, I, cat, inhi)$

La k se determina experimentalmente, sus unidades dependen del orden.

Método integral (ensayo y error).

- Fundamento: Si la reacción obedece una ley de rapidez del tipo $r = k C_n$ y un valor determinado de "n", entonces los datos cinéticos satisfarán la ecuación integrada para tal orden.

Ejemplo: Hidrólisis de la sacarosa para dar glucosa y fructuosa:



$$r = \frac{dx}{dt} = k(a - x_a)^\alpha (b - x_b)^\beta$$

Se aplica el método del aislamiento para diseñar el experimento

$$\frac{dx}{dt} = k_{ps} (a - x_a)^\alpha$$

6

Se suponen valores para α y se integra la ecuación diferencial

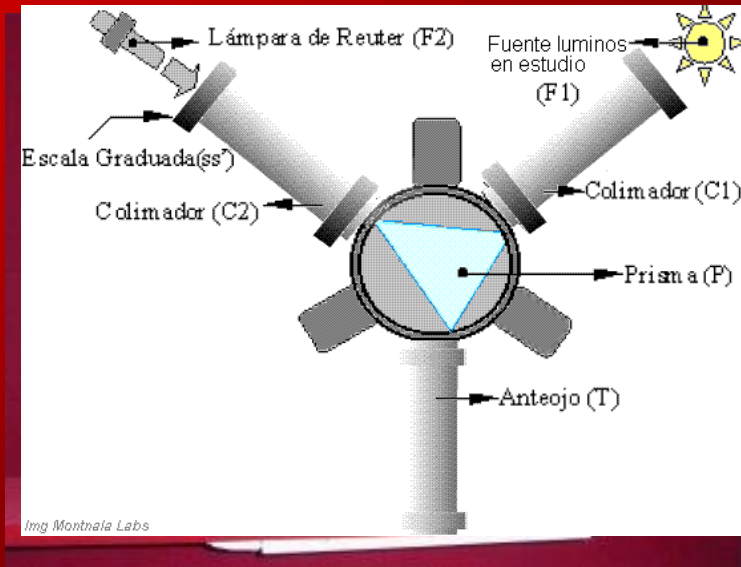


Espectroscopio

- En 1859, los científicos alemanes Gustav Robert Kirchhoff y Robert Wilhelm Bunsen fueron los primeros en darse cuenta de que cada elemento emite y absorbe luz de colores característicos, que componen su espectro.
- Desarrollaron el espectroscopio de prisma en su forma moderna y lo aplicaron al análisis químico.



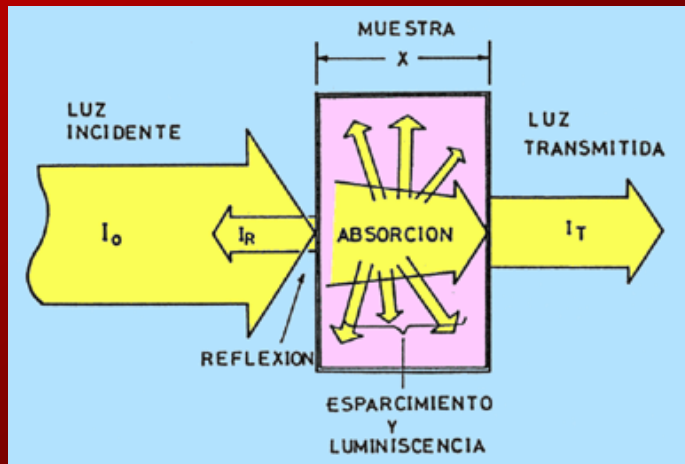
Espectroscopio



- Este instrumento es uno de los dos tipos principales de espectroscopio, está formado por una rendija, un conjunto de lentes, un **prisma** y un ocular.
- La luz que va a ser analizada pasa por una lente colimadora, que produce un haz de luz estrecho y paralelo, y a continuación por el prisma. Con el ocular se enfoca la imagen de la rendija.

INTRODUCCIÓN

Espectrofotometría

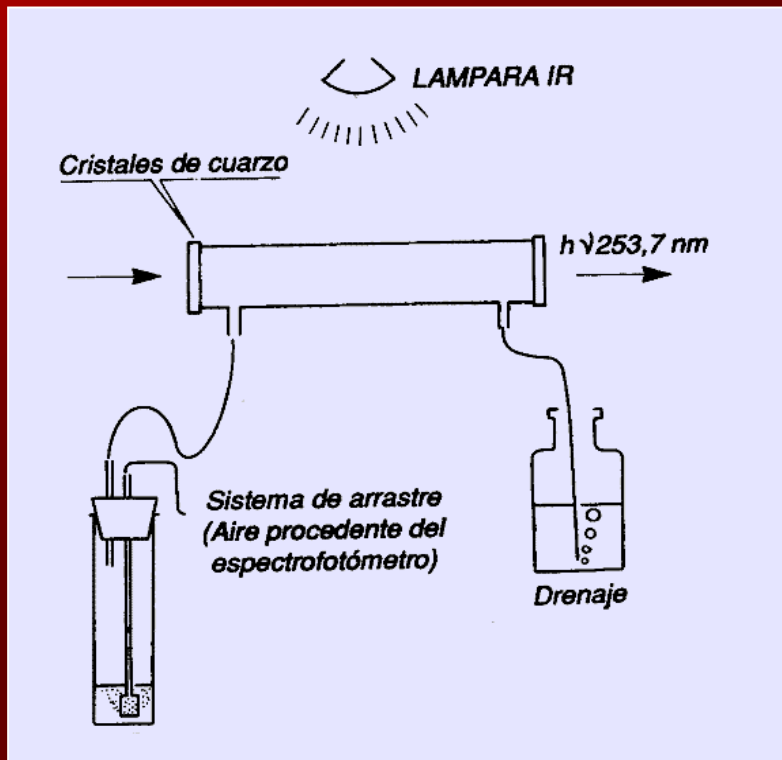


Es la medida de la cantidad de energía radiante absorbida por las moléculas a longitudes de onda específicas.

La espectrofotometría es el método de análisis óptico más usado en las investigaciones biológicas.

Tipos de Espectrofotetría

- La espectrofotetría de absorción de infrarrojos
- La espectrofotetría por resonancia magnética nuclear (RMN)

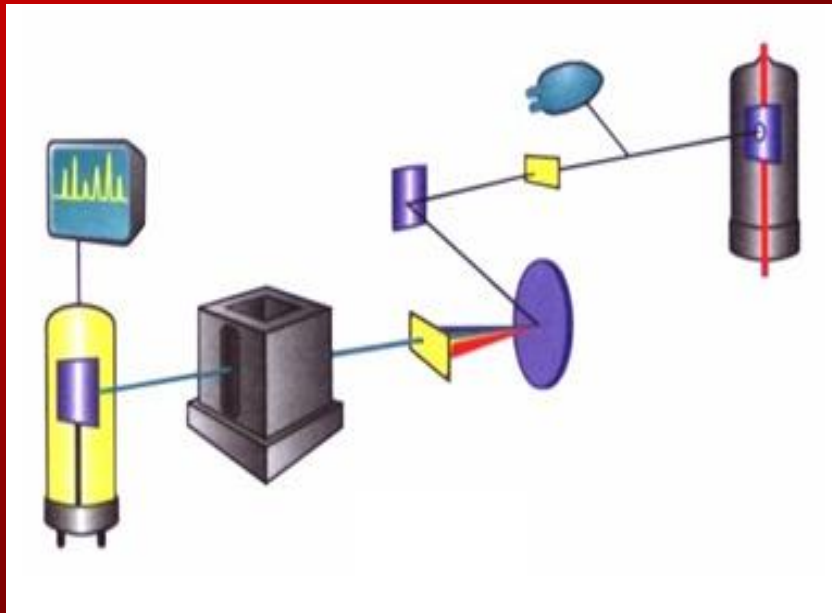


Tipos de Espectrofotometría



- La espectrofotometría de fluorescencia.
- La espectrofotometría de emisión atómica
- La espectrofotometría absorción atómica
- La espectrofotometría de masas
- La espectrofotometría de fluorescencia de rayos X

Espectrofotómetro



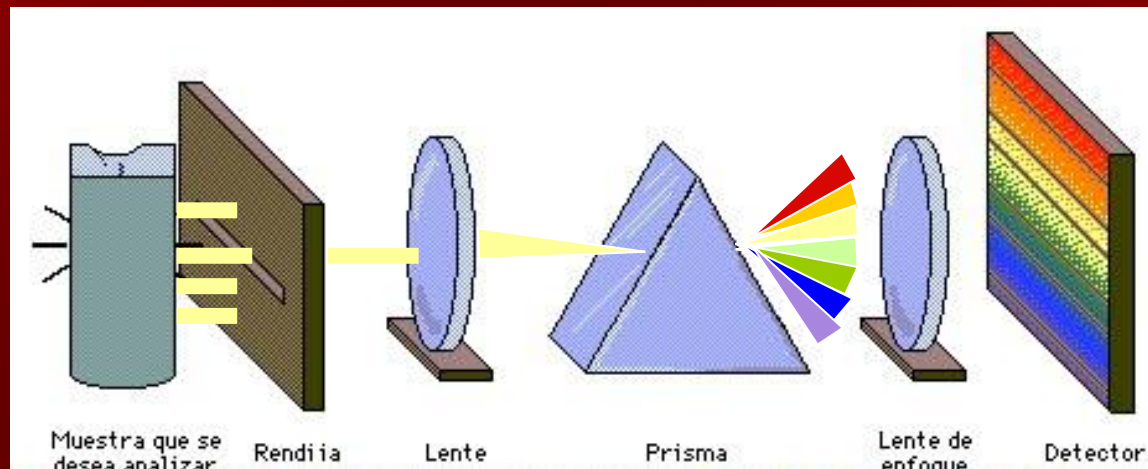
- El espectrofotómetro es un instrumento usado en la física óptica que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia en función de la longitud de onda

Espectrofotómetro



Los componentes esenciales de un espectrofotómetro son :

- Una fuente estable de energía radiante
- Un sistema de lentes, espejos y aberturas (Slits), que definan, colimen (hagan paralelo) y enfoquen el haz de radiación y un monocromador que separe la radiación de bandas estrechas de longitud de onda.
- Un componente transparente a la radiación que contenga la muestra



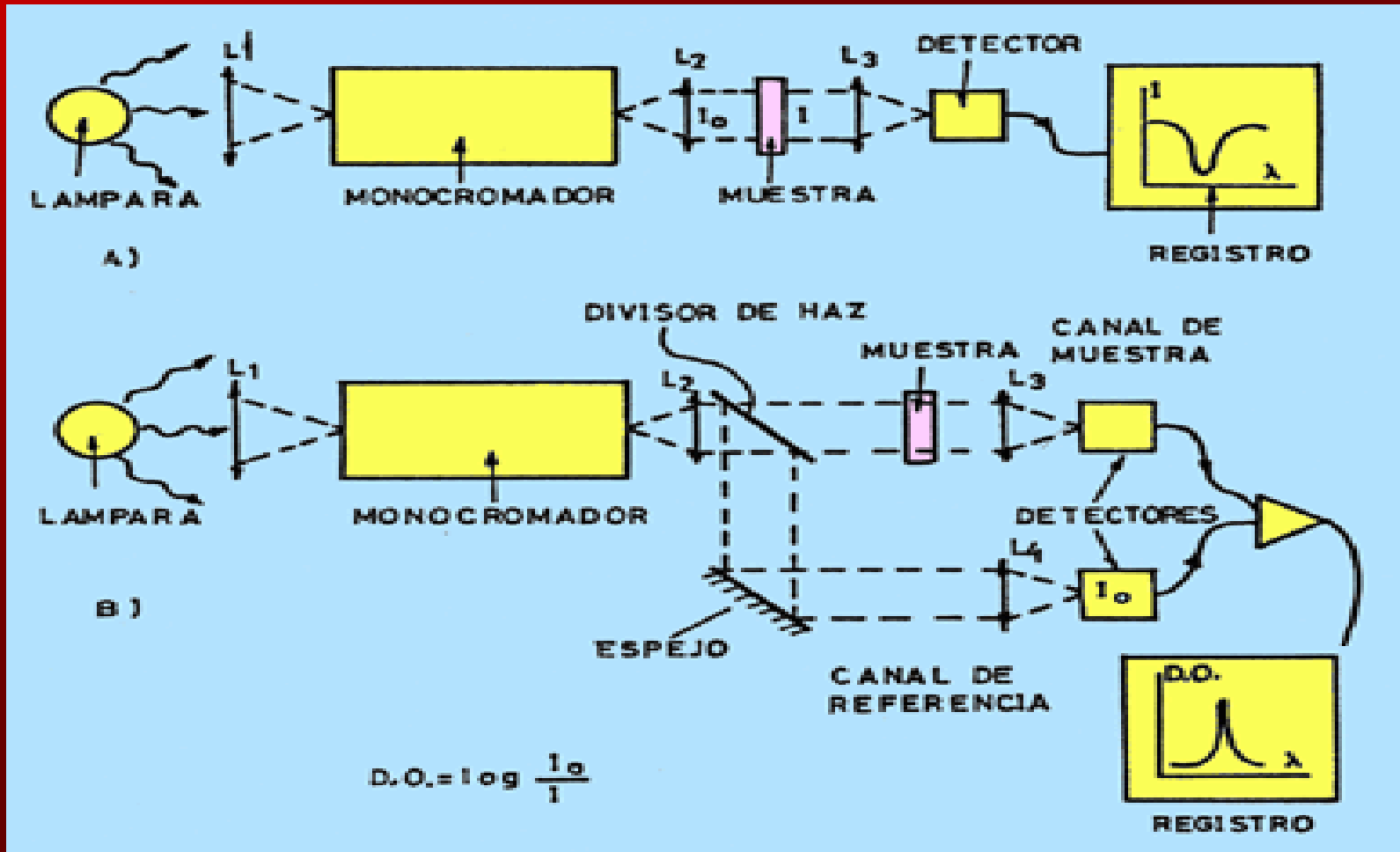
Los componentes esenciales de un espectrofotómetro son :



- Un detector de radiación o transductor que recibe la señal de radiación electromagnética y la convierte en una señal eléctrica de magnitud proporcional a la intensidad de la radiación recibida.
- Un sistema amplificador que produzca o genere una señal eléctrica mucho mayor a la señal recibida
- Un sistema de lectura tal como: Una escala de aguja, un registrador, un sistema de dígitos o una computadora, que transforme la señal eléctrica en una señal que el operador pueda interpretar.



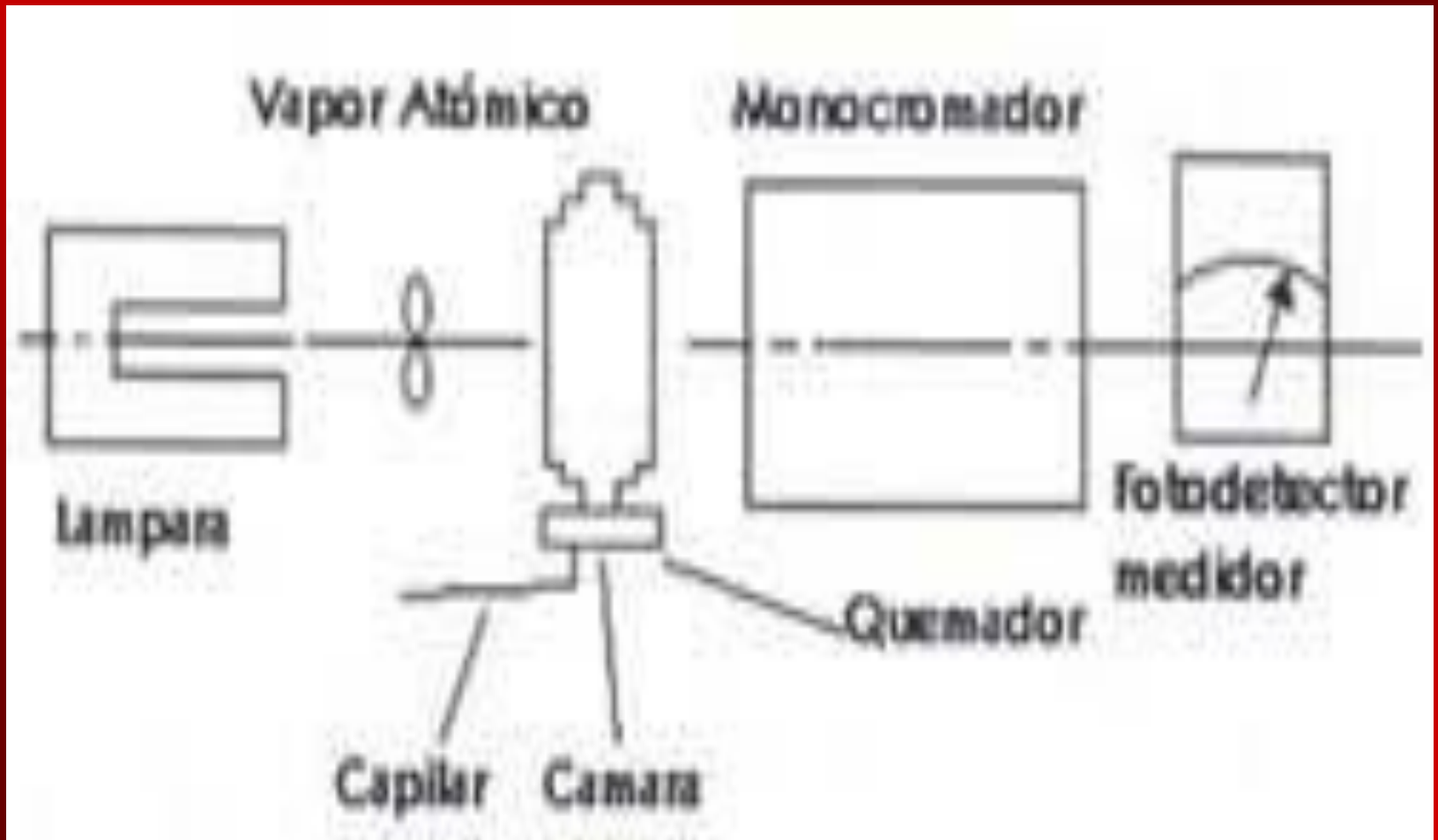
Esquema de un espectrofotómetro de un solo haz y de doble haz



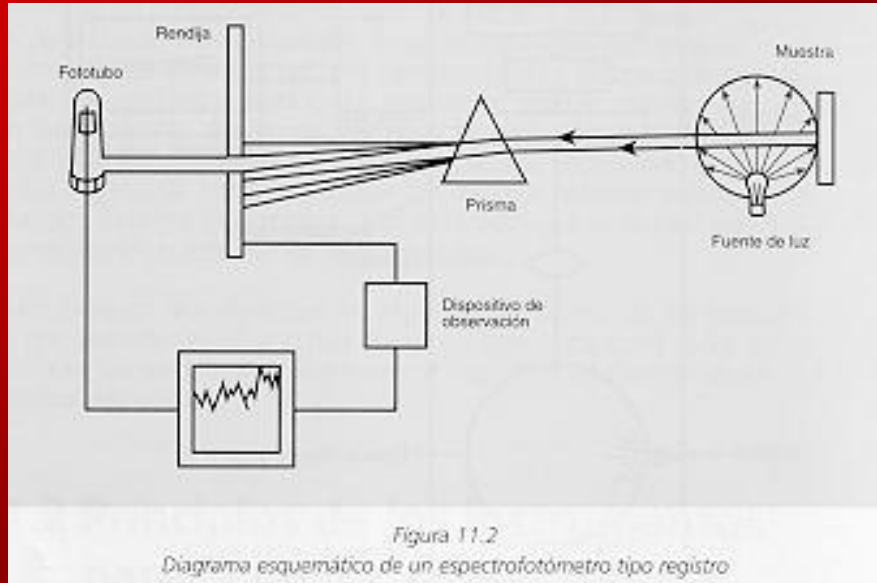
CELDAS



Diagrama de funcionamiento del espectrofotómetro de un solo haz.

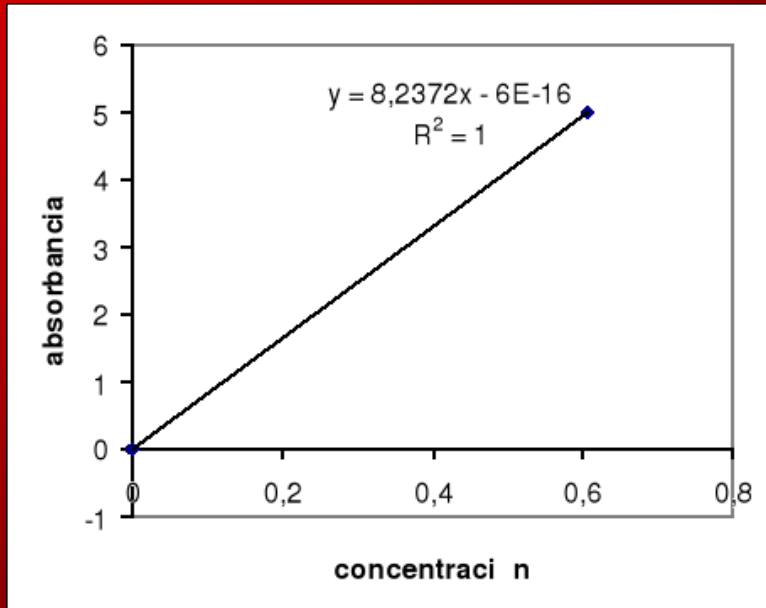


Métodos Espectroscópicos



- Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia.
- Los métodos de emisión utilizan la radiación emitida cuando un soluto es excitado por energía térmica, eléctrica, o energía radiante.

Métodos Espectroscópicos

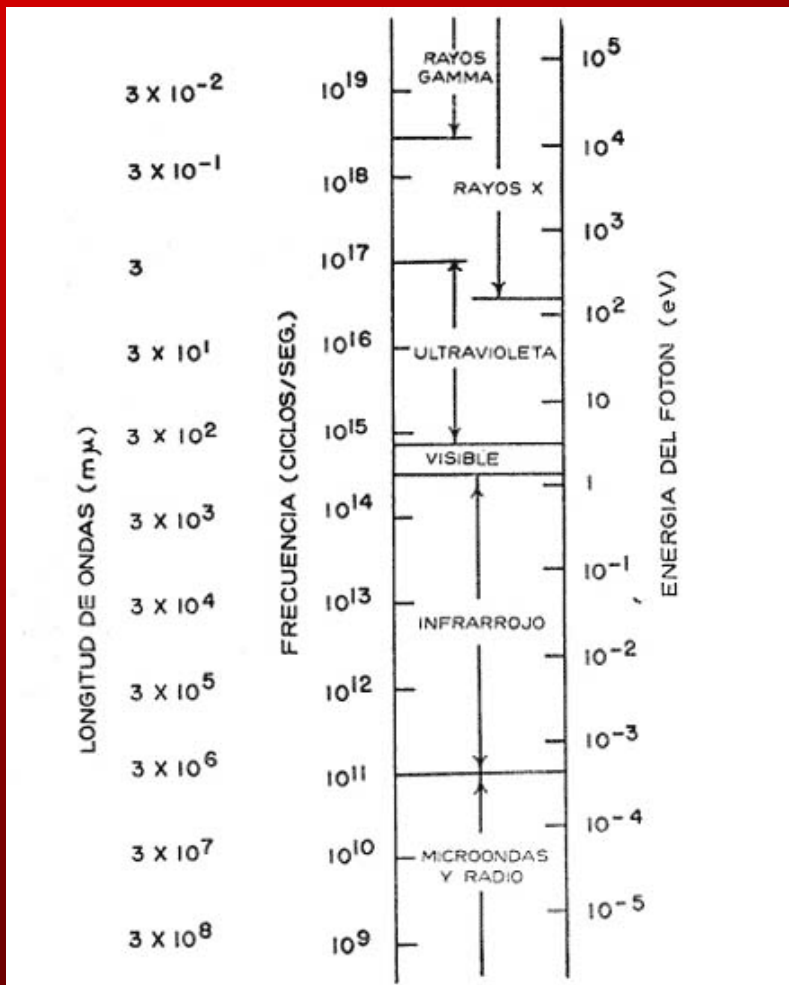


- Los métodos de absorción, por el contrario, están basados en la disminución de la potencia (o atenuación) de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el soluto.
- Los métodos de absorción poseen la considerable ventaja de producir poca o ninguna alteración en el sistema estudiado.

Métodos Espectroscópicos

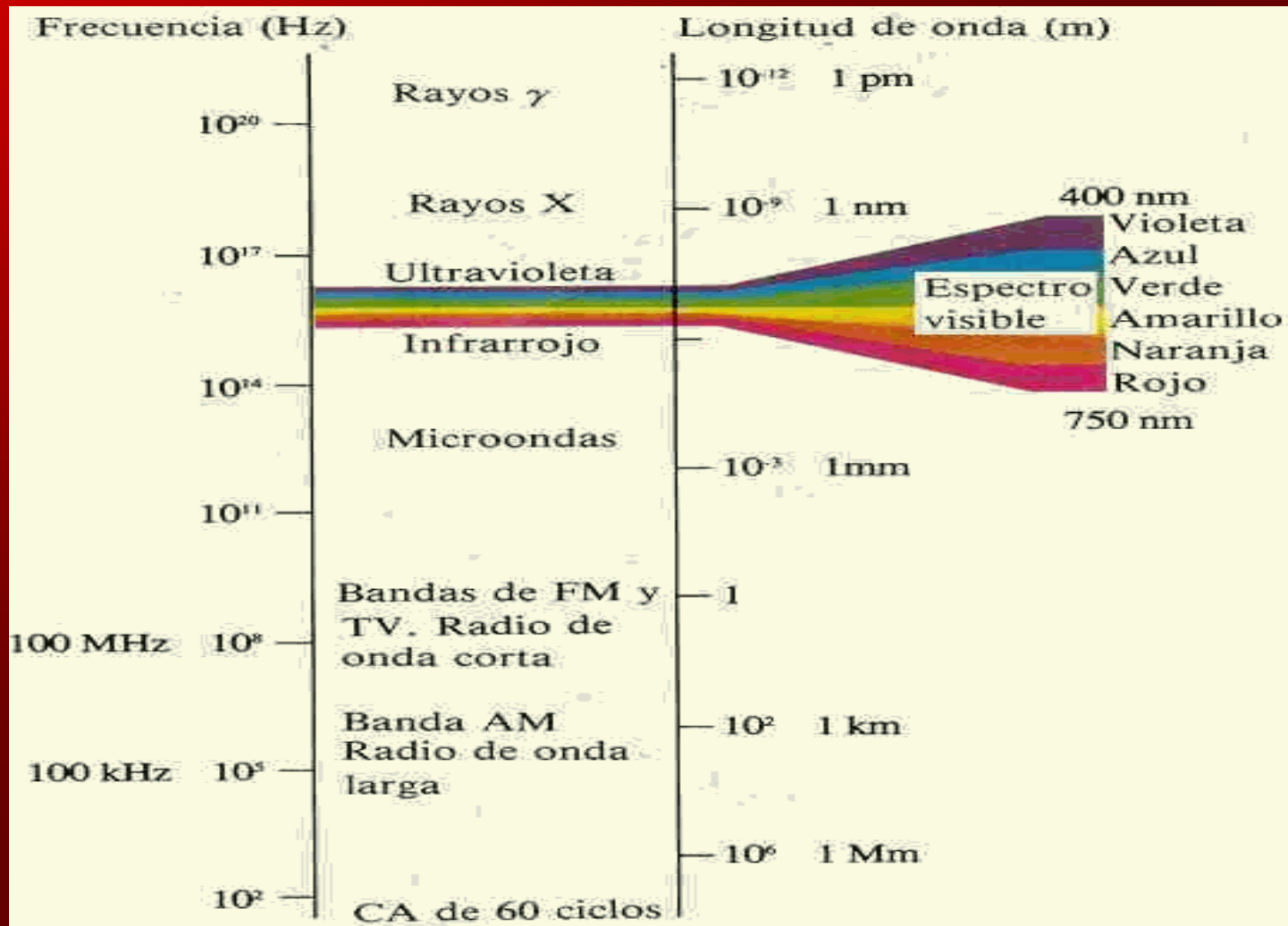
- Los métodos espectroscópicos se consideran como una de las mejores y más utilizadas técnicas instrumentales a disposición del científico, para la adquisición de información tanto cuantitativa como cualitativa.





- Los métodos espectroscópicos se clasifican según la región del espectro electromagnético que esté implicada; siendo las más importantes las regiones de:
 - rayos X,
 - ultravioleta,
 - visible,
 - infrarroja,
 - microondas
 - Radiofrecuencia.

El Espectro Electromagnético



Color de la sustancia

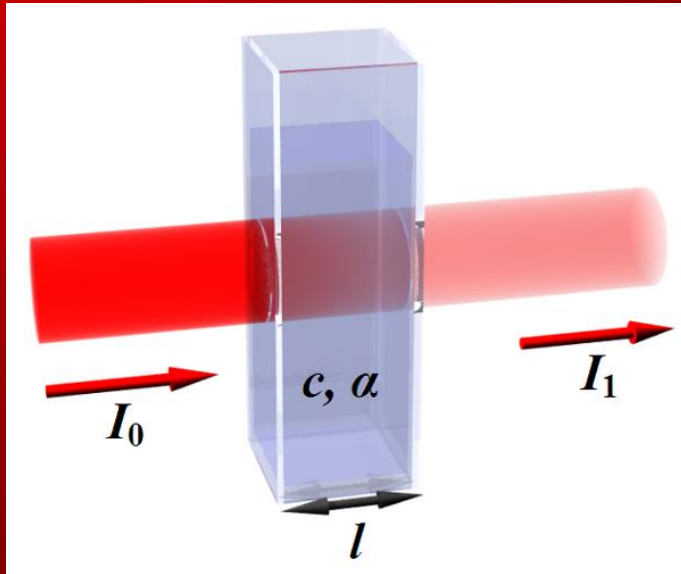


- El color de las sustancias se debe a que éstas absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y solo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida

COLORES DE LA LUZ VISIBLE

<i>LONGITUD DE ONDA DE LA ABSORCIÓN MÁXIMA (nm)</i>	<i>COLOR ABSORBIDO</i>	<i>COLOR OBSERVADO</i>
380-420	Violeta	Amarillo-verdoso
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde-azuloso	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde-amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violeta
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde-azuloso
680-780	Púrpura	Verde

Leyes Fundamentales de la Absorción



- Se denomina absorción al proceso por el cual una especie, en un medio transparente, capta selectivamente ciertas frecuencias de la radiación electromagnética.

Leyes Fundamentales de la Absorción

- **Ley de Lambert:** cuando un haz de luz atraviesa un medio absorbente de concentración constante, la cantidad de energía luminosa absorbida por el medio varía en forma directamente proporcional a la distancia recorrida.

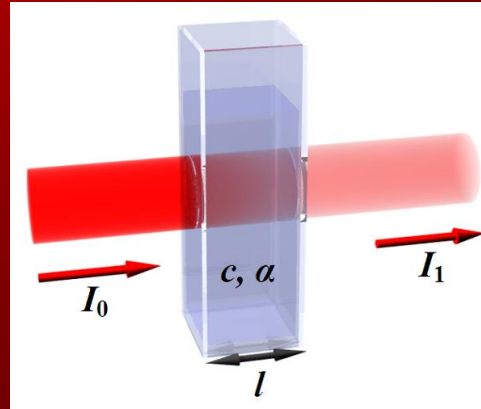
Energía absorbida α b

$$I = I_0 \cdot 10^{-K' \cdot C} \qquad \log \frac{I_0}{I} = K' \cdot C$$

Ley de Beer: Cuando un rayo de luz monocromática pasa a través de un medio absorbente, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que aumenta la concentración de la sustancia absorbente en el medio.

$$I = I_0 \cdot 10^{-K' \cdot C} \qquad \log \frac{I_0}{I} = K' \cdot C$$

Estas dos leyes se combinan en la ley de Lambert-Beer:



$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot C \cdot L}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot L$$

donde ϵ = coeficiente de extinción molar
 ϵ es el coeficiente de extinción cuando la solución contiene un mol por litro

Ley de Lambert

Esto se puede expresar de distintas maneras:

$$A = \alpha lc$$

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha lc}$$

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dónde:

- A es la absorbancia (o absorbencia)
- I_0 es la intensidad de la luz incidente
- I_1 es la intensidad de la luz una vez ha atravesado el medio
- l es la distancia que la luz atraviesa por el cuerpo
- c es la concentración de sustancia absorbente en el medio
- α es el *coeficiente de absorción* o la absorbancia molar de la sustancia
- λ es la longitud de onda del haz de luz
- k es el coeficiente de extinción

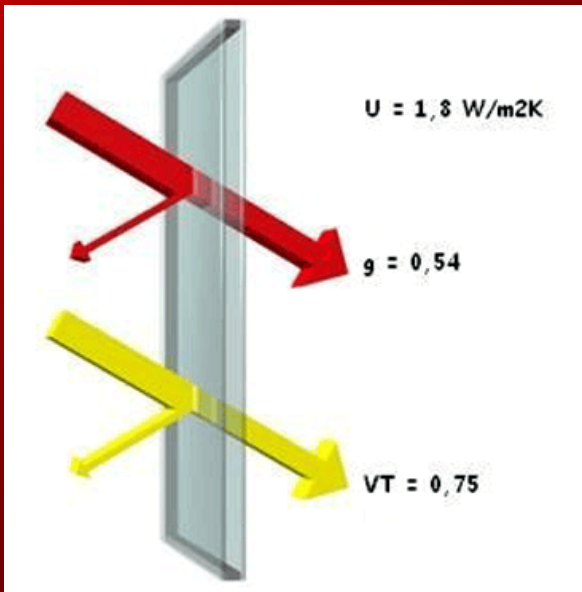
Leyes Fundamentales de la Absorción

- **Ley de Beer:** cuando un haz de luz atraviesa un medio absorbente de espesor constante, la cantidad de energía luminosa absorbida por el medio varía en forma directamente proporcional a la concentración del absorbente en el medio

Energía absorbida $\propto [C]$

Transmitancia

- es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución, por lo general la transmitancia se expresa en porcentaje. Esta definida por la ecuación:



$$T = P / P_0$$

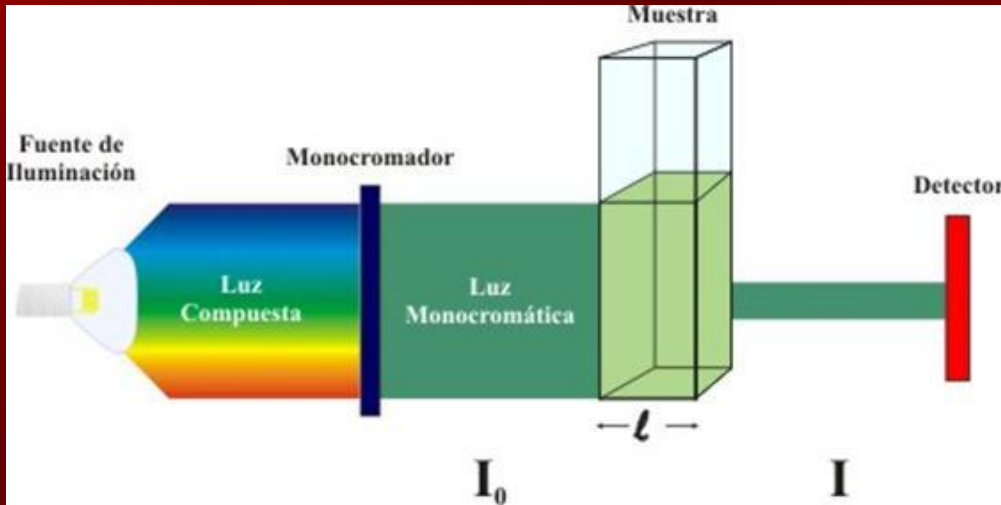
$$T = 10^{-A}$$

$$\%T = T * 100$$

Absorbancia

- Es la medida de la energía radiante que es absorbida por un material o una superficie como función de la longitud de onda de dicha energía. A diferencia de la transmitancia, la absorbancia de una solución que aumenta la atenuación del haz esta definida por la ecuación:

$$A = \text{Log } P_0 / P \quad A = \text{Log } I_0 / I$$



Absorvatividad y Absorvatividad Molar

- la absorbancia es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución y a la concentración de la especie que produce la absorbancia. Esta definida por la ecuación:

$$A = abC \quad (g/l) \quad a = A/bC$$

Donde:

a: constante de proporcionalidad llamada absorvatividad. Cuando se expresa la concentración en moles / litro y la trayectoria a través de la celda en cm., la absorvatividad se denomina absorvatividad molar y se representa con el símbolo "ε".

En consecuencia cuando "b" se expresa en cm. y "C" en moles/ litro.

$$A = \epsilon b C \text{ (mol/lit)}$$

$$\epsilon = \frac{A}{b C}$$

$$C = \frac{A}{\epsilon b}$$

Aplicación de la Espectrofotometría a la cinética de una reacción

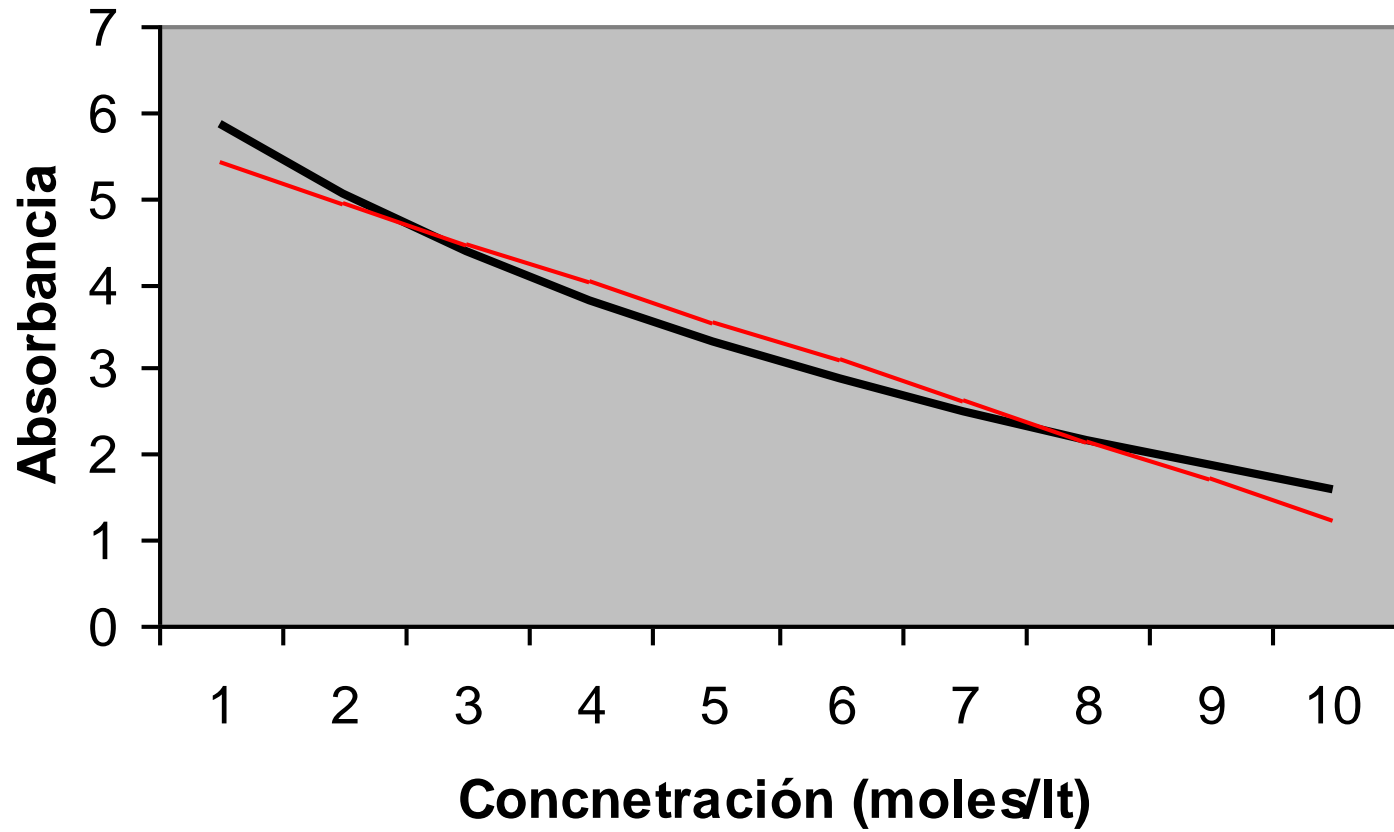
Determinar la concentración de un quelato de hierro que posee una absorbencia molar de 12 000 cada 2 segundos a una transmitancia de .200 hasta .650. Suponiendo un trayecto óptico de 1 cm.

Datos

t (seg.)	T	A = $-\log_{10} T$	C = A/eb Moles/ lt
0	.200	.699	5.83×10^{-5}
2	.250	.602	5.02×10^{-5}
4	.300	.523	4.36×10^{-5}
6	.350	.456	3.80×10^{-5}
8	.400	.398	3.32×10^{-5}
10	.450	.346	2.88×10^{-5}
12	.500	.301	2.51×10^{-5}
14	.550	.259	2.16×10^{-5}
16	.600	.222	1.85×10^{-5}
18	.650	.187	1.56×10^{-5}

t (seg.)	T	A Parámetro	a (x 10-5)	(a-x) (x 10-5) Moles/ lt	1 / t	Ln (a/a- x)	K i
0	.200	.699	5.83	5.83	0	0	0
2	.250	.602	-	5.02	.5	.1495	.07475
4	.300	.523	-	4.36	.25	.2905	.07262
6	.350	.456	-	3.80	.166	.4280	.07104
8	.400	.398	-	3.32	.125	.5630	.07037
10	.450	.346	-	2.88	.1	.7052	.07052
12	.500	.301	-	2.51	.083	.8427	.07094
14	.550	.259	-	2.16	.071	.9929	.07059
16	.600	.222	-	1.85	.062	1.1478	.07116
18	.650	.187	-	1.56	.055	1.3183	.07250

Curva Estandar

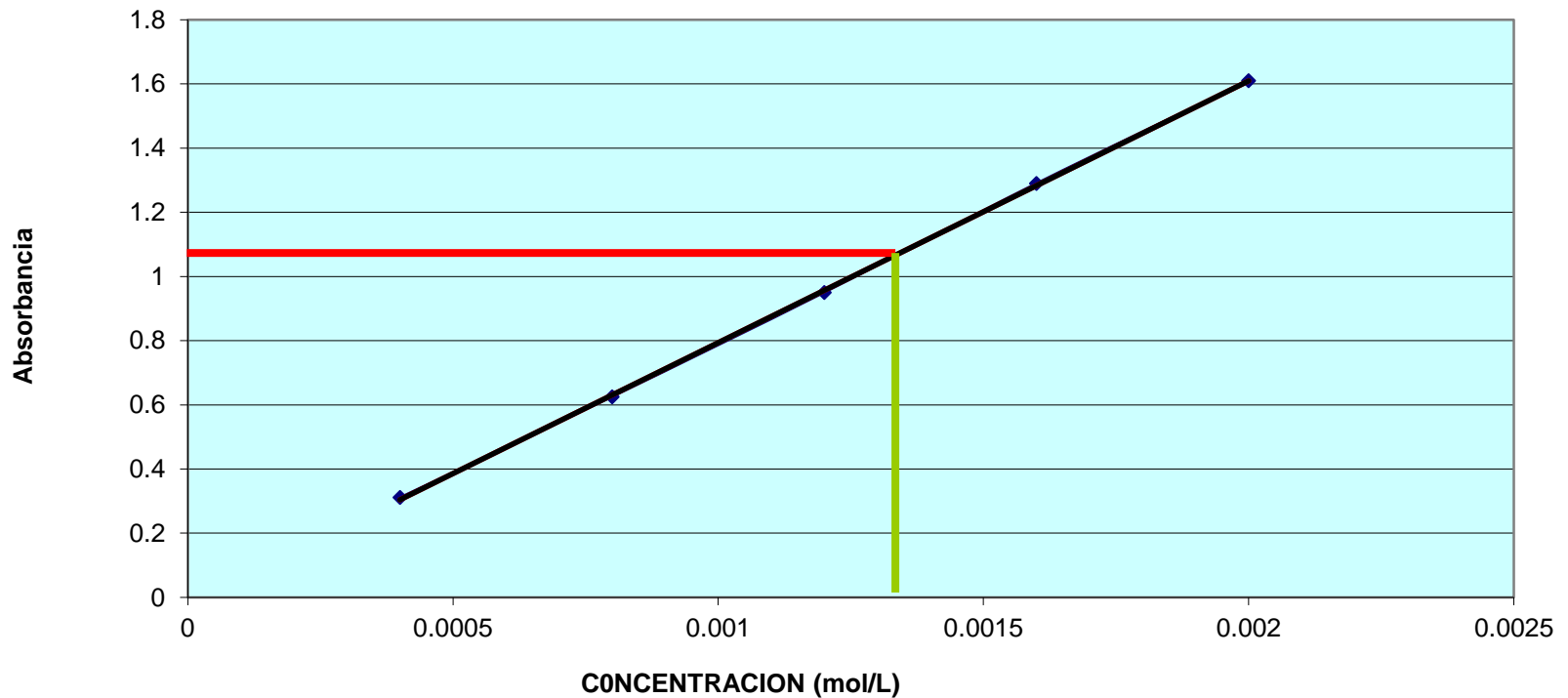


- $y = mx + b$
- $A = 815.75 c - 0.0217$
- $C = (A + 0.0217) / 815.75$
 1.36×10^{-3}

CURVA PATRON

$$y = 815.75x - 0.0217$$

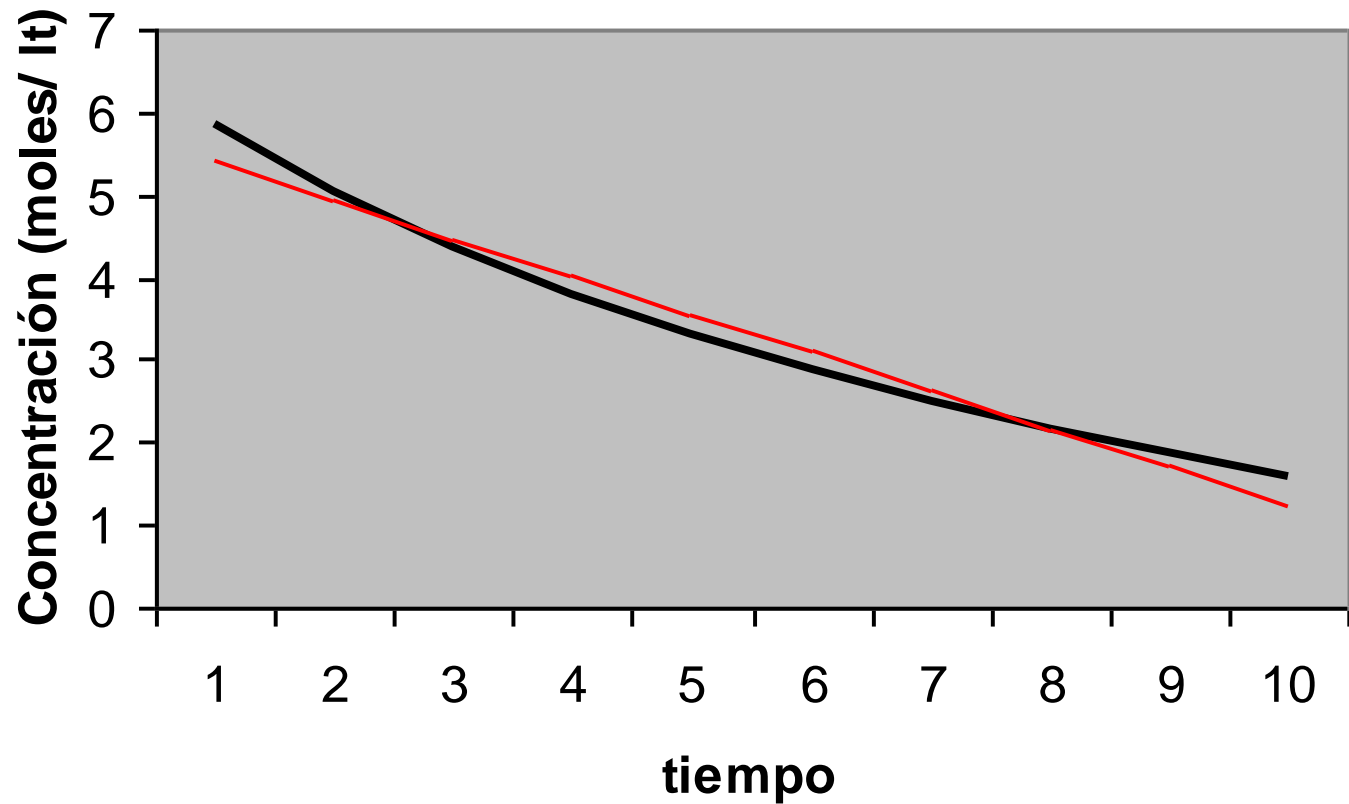
$$R^2 = 0.9998$$



◆ CURVA PATRON

— Lineal (CURVA PATRON)

Curva Estandar



Material y equipo

$I_2 - KI$ (0.002M - 0.2M)
 H_2O

4 vasos de precipitados de 50 ml

2 celdas espectrofotométricas

6 tubos de ensayo

1 pipeta graduada de 10 mL

1 pipeta graduada de 1 mL

1 Espectrofotómetro

Procedimiento experimental

Calibración

Calibración del espectrofotómetro y barrido del espectro de absorción

1. Encender el espectrofotómetro
2. Esperar 15 minutos
3. Calibración: oprimir la tecla MODE, hasta que la luz roja se encuentre en A (absorbancia)
4. Seleccionar la longitud de onda girando la perilla
5. Introducir la celda con el blanco (con un volumen por arriba de la mitad; nunca llena) en la porta-celda, oprime la tecla Δ (0A/100%T) y esperar a que se ponga en ceros la absorbancia
6. Tomar la lectura de absorbancia de la solución propuesta a una longitud de onda **baja** (λ nm). utilizar como blanco agua destilada.
7. Repetir el procedimiento desde el punto 4 dando incrementos regulares a la longitud de onda. Registrar los datos en la tabla 1

Tabla 1. Absorbancia de la solución de I₂ a diferentes longitudes de onda.

Evento	λ (nm)	Absorbancia	Evento	λ (nm)	Absorbancia
1	340		11	470	
2	350		12	480	
3	360		13	490	
4	380		14	500	
5	390		15	510	
6	400		16	520	
7	410		17	530	
8	420		18	540	
9	430		19	550	
10	440		20	560	
11	450		21	570	
12	460		22	580	

Procedimiento experimental

Curva patrón

1. Preparar soluciones de distinta concentración a partir de la solución de referencia $I_2 - KI$ (0.0002M - 0.2M) (Serie tipo)
2. Seleccionar una longitud de onda adecuada para hacer las lecturas de Absorbancia para las soluciones de la serie tipo.
3. Introducir la celda con el blanco (agua destilada), con un volumen por arriba de la mitad; nunca llena, en la porta-celda, oprimir la tecla Δ (0A/100%T) y esperar a que se ponga en ceros la absorbancia
4. Tomar la lectura de absorbancia de las soluciones propuestas para la serie tipo, a la longitud de onda seleccionada (λ nm).
5. Registrar las lecturas de absorbancia y concentración de la serie tipo en la tabla 2