

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



**“ANALISIS CUANTITATIVO DE XILENOS
Y ETILBENCENO EN GASOLINAS
POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
Y ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA”**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:

RENE MAX BUSTILLO DIAZ

PARA OPTAR AL TITULO DE.

LICENCIADO EN QUIMICA



OCTUBRE DE 1987

SAN SALVADOR,

EL SALVADOR,

CENTRO AMERICA

T
535.842
B 982

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10117782

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



ANALISIS CUANTITATIVO DE XILENOS Y ETILBENCENO
EN GASOLINAS, POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y
ULTRAVIOLETA

TRABAJO DE GRADUACION PARA OPTAR EL GRADO ACA-
DEMICO DE LICENCIADO EN QUIMICA

P R E S E N T A D O P O R

RENE MAX BUSTILLO DIAZ

A S E S O R A D O P O R

LICENCIADO JOSE RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

CIUDAD UNIVERSITARIA, EL SALVADOR, C.A

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

R E C T O R

LICENCIADO LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO GENERAL

INGENIERO RENE MAURICIO MEJIA MENDEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

D E C A N O

LICENCIADO LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO

DOCTORA AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

A S E S O R

LICENCIADO JOSE RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

JURADO EXAMINADOR

LICENCIADA ANA ILMA MARTINEZ MARTIR

DOCTOR FRANCISCO MANUEL CASTILLO

LICENCIADO ORLANDO CANJURA URRUTIA

A G R A D E C I M I E N T O S

- AL LICENCIADO JOSE RAFAEL MARTINEZ GUEVARA : Por su acertada Asesoría
- A LA LICENCIADA ANA ILMA MARTINEZ MARTIR : Por su desinteresada colaboración en el desarrollo del trabajo.
- AL SENOR JOSE ORLANDO MARTINEZ MARTIR : Por su aportación en la elaboración y desarrollo del programa de computadora para el cálculo de matrices.
- AL JURADO EXAMINADOR : Por su pronta colaboración
- A TODOS LOS AMIGOS COMPAÑEROS Y FAMILIARES : Por su continuo ánimo hasta el final.

I N D I C E	PAGINA
PROLOGO	2
INTRODUCCION	4
CAPITULO 1	
FUNDAMENTOS Y LEYES DE LA ESPEC- TROSCOPIA.	7
INTERACCION DE LA RADIACION ELEC- TROMAGNETICA Y LA MATERIA.	10
ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSOR - CION DE LA RADIACION ELECTROMAGNE TICA.	14
LEYES CUANTITATIVAS.	15
CAPITULO 2	
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. GENERALIDADES.	21
PRINCIPIO FISICOQUIMICO DE LA TECNICA.	23
MODELO DEL OSCILADOR ARMONICO SIMPLE.	24
VIBRACIONES MOLECULARES.	33

INDICE	PAGINA
CONDICIONES PARA LA ABSORCION DE LA RADIA CION INFRARROJA.	36
CAPITULO 3	
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA	
GENERALIDADES.	38
Excitación electrónica.	41
Enlaces. σ	43
Enlaces π	43
Excitación de los pares electrónicos no compartidos.	44
CAPITULO 4	
ANALISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS	46
PROCEDIMIENTO	
A- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	52
B- ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA.	52
A- METODOLOGIA DEL TRABAJO U V.	53
B- METODOLOGIA DEL TRABAJO U V.	54
MATERIALES Y EQUIPO.	54
REACTIVOS.	55

INDICE	PAGINA
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS A PARTIR DEL ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	56
ILUSTRACION DE CALCULO PARA ABSORTIVIDADES MOLARES.	60
DETERMINACION DE CONCENTRACIONES	64
ILUSTRACION.	
ILUSTRACION DE CALCULOS DE CONCENTRACIONES MANUAL I R	68
ILUSTRACION DE CALCULOS DE CONCENTRACION (Manuales) U V.	73
DETERMINACION DE ABSORTIVIDADES MOLARES POR GRAFICOS ABSORBANCIA VRS. CONCENTRACION.	93
DISCUSION Y CONCLUSIONES.	96
BIBLIOGRAFIA.	105

INDICE DE ILUSTRACIONES

FIG NO		PAGINA
1	ONDAS ELECTROMAGNETICAS DE PLANO POLARIZADO Y DE UNA SOLA FRECUENCIA.	11
2	PROCESO DE ABSORCION DE LA RADIACION.	16
3	REGISTRO DEL MOVIMIENTO ARMONICO SIMPLE.	27
4	FORMAS DE LOS ORBITALES σ, σ^* y π, π^*	41
5	EXCITACION DE LOS PARES ELECTRONICOS NO COMPAR- TIDOS.	45

INDICE DE TABLAS

TABLA NO		PAGINA
1	RANGOS UTILES DE TRANSPARENCIA DE SOLVENTES EN LA REGION DEL ULTRAVIOLETA CERCANO.	40
2	CALCULOS DE DESVIACION STANDAR DEL ESPECTOFOTOMETRO I R A - PARTIR DEL POLIESTIRENO.	57
3	FRECUENCIAS DE ABSORCION.	58
4	DATOS PARA CALCULO DE "E" PA RA COMPUESTOS PUROS A DIFE - RENTES FRECUENCIAS.	59
5	DATOS PARA EL ANALISIS DE E TILBENCENO Y XILENOS EN GA- SOLINA.	59
6	ABSORBANCIAS Y TRANSMITAN- CIAS EN GASOLINA REGULAR- POR ESPECTROSCOPIA I R	63

TABLA NO		PAGINA
7	ABSORBANCIAS Y TRANSMITANCIAS EN GASOLINA ESPECIAL POR ESPECTROSCOPIA I R.	65
8	CONCENTRACIONES EXPERIMENTALES ESPECTROSCOPIA I R. CALCULOS <u>MA</u> NUALES. a- Gasolina regular b- Gasolina especial	66 67
9	CONCENTRACIONES EXPERIMENTALES ESPECTROSCOPIA I R. CALCULOS - POR COMPUTADORA. a- Gasolina regular b- Gasolina especial	69 70
10	CUADRO COMPARATIVO DE CALCULOS MANUALES Y COMPUTADORA I R. a- Gasolina regular b- Gasolina especial	71 72
11	ESPECTROSCOPIA U V. DATOS PARA ANALISIS DE ETILBENCENO Y XILE- NOS.	73

TABLA Nº		PAGINA
12	ABSORBANCIAS ESPECTROSCOPIA U V	74
13	CONCENTRACIONES EXPERIMENTALES ESPECTROSCOPIA U V. Cálculos Manuales.	74
14	CONCENTRACIONES EXPERIMENTALES U V. CALCULOS POR COMPUTADORA.	75
15	CUADRO COMPARATIVO DE CALCULOS MANUALES Y COMPUTADORA U V.	76
16	ABSORTIVIDADES MOLARES A FRE - CUENCIAS ESPECIFICAS.	93
 GRAFICOS		
1 - 16	DETERMINACION DE ABSORTIVIDA DES MOLARES A FRECUENCIAS - ESPECIFICAS.	94

ESPECTROS

PAGINA

1	LINEA BASE I R	77
2-3	CELDA I R	78
4	ESPECTRO DEL POLIESTIRENO ESTANDAR I R.	80
5-6	ETILBENCEN Y XILENOS GRADO		
7-8	REACTIVO I R.	81
4-10	GASOLINA ESPECIAL Y REGU-		
11-12	LAR I R.	85
13-14	ETILBENCENO Y XILENOS A		
15-16	DIFERENTES CONCENTRACIO- NES U V.	89
17-18	GASOLINAS REGULAR Y ESPE		
19-20	CIAL U V RANGO 325/200 nm.min.		91
	120/60 nm min.....		91

P R O L O G O

El desarrollo del presente trabajo de graduación, está orientado hacia la utilización de las técnicas de espectroscopía infrarroja y ultravioleta, como métodos de cuantificación y caracterización de mezclas de compuestos químicos. Estas técnicas instrumentales constituyen en la actualidad un método aplicable no sólo al análisis de mezclas, sino - que cubren las necesidades del químico en su trabajo diario tanto de investigación como a nivel industrial.

Para fines didácticos, los docentes pueden obtener un marco de referencia que permita al estudiante la comprensión de la aplicación de la espectroscopía I R y U V, al análisis cuantitativo de mezclas y una aplicación práctica del álgebra de matrices en la resolución de problemas analíticos.

El trabajo se ha desarrollado de la siguiente manera: Una introducción que contiene aspectos generales, tales como antecedentes y justificación, que sirven de marco general a la investigación realizada y cinco capítulos que ordenan de una manera adecuada el contenido del trabajo. El capítulo 1 incluye información básica aplicable a la espectroscopía infrarroja y U V. En el capítulo 2 se desarrollan algunos aspectos teóricos importantes de la espectroscopía infrarroja. En el capítulo 3, se hace una consideración semejante con la espectroscopía U V. En el capítulo 4 se detalla en forma resumida el proceso experimental y -

resultados obtenidos.

En el capítulo 5 se presentan la discusión y conclusiones pertinentes del Trabajo.

I N T R O D U C C I O N

Actualmente la espectroscopía infrarroja se considera como la más poderosa técnica instrumental disponible para una rápida identificación y cuantificación de compuestos químicos, así como en el control de calidad de materias primas, productos en proceso y terminados. Entre los campos donde el análisis infrarrojo tiene amplia aplicación tenemos :

- a- Agricultura, donde se utiliza en el análisis cualitativo y cuantitativo de fertilizantes sólidos y líquidos, piedra caliza, urea - formaldehído, insecticidas y residuos de insecticidas, identificación de nitratos, investigación de sílica y alúmina en el suelo - y efectos sobre los fertilizantes etc.
- b- Combustibles donde se utiliza entre otros para investigar la cinética de reacciones y análisis de los combustibles cuando se queman, identificación de los gases de escape, composición y análisis de grasas esenciales en aviones etc.
- c- Contaminación ambiental en el análisis de oxidantes, ozono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos del petróleo, mercaptanos, productos finales en la combustión orgánica y escape de gases, rápida identificación de aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos presentes en el "smog", medidas y control del monóxido de carbono. etc.

d- Energía atómica, en la identificación de productos formados en la descomposición durante la radiación de compuestos orgánicos identificación y análisis de impurezas de los solventes usados en procesos de estudio experimental, también es la mejor herramienta valuable en la producción de aguas pesadas donde el estricto control analítico del deuterio contenido es muy necesario, etc.

e- Bioquímica, en la identificación y determinación de estructuras moleculares de enzimas, aminoácidos, análisis de lípidos, proteínas, hemoglobina, vitaminas, esteroides, azúcares, determinación simultánea de Triglicéridos, fosfolípidos y colesterol, etc.

Y muchas otras aplicaciones similares en cosméticos, aceites esenciales, alimentos, emulsiones, carbón mineral, etc.

Las aplicaciones analíticas de espectroscopía en el rango U.V, no es tan amplio como el I R, pero es aplicable en el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos especialmente en el análisis de sustancias aromáticas y heterocíclicas o compuestos con enlaces conjugados.

La utilización de la espectroscopía infrarroja y U.V. en la cuantificación y caracterización de mezclas, en el presente trabajo, obedece a que por consultas realizadas en RASA (Refinería Acajula S.A) no aplican un método de análisis para la cuantificación de xilenos y etilbenceno en gasolina, en tal sentido se espera proporcionar una técnica sencilla a efecto de contribuir a la re-

solución de tal situación .

Específicamente nos limitamos a considerar tales compuestos; porque éstos isómeros presentan un elevado valor antidetonante, en la gasolina.

En cuanto a la técnica del trabajo, se basa en la propiedad de aditividad de las absorbancias en un análisis de mezclas. En nuestro caso la mezcla está constituida por cuatro componentes: o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno; de tal manera que tendremos cuatro especies absorbentes a cuatro longitudes de onda diferentes.

La determinación de los cálculos de las concentraciones de los cuatro componentes de la mezcla se realiza midiendo cuatro absorbancias a - cuatro frecuencias y se insertan estos valores en cuatro ecuaciones - lineales que posteriormente se resuelven utilizando el álgebra de matrices.

Por los resultados consideramos que el método experimental es muy satisfactorio y que cumple con los objetivos propuestos.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS Y LEYES DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION

En este capítulo se incluye alguna información básica aplicable a la espectroscopia ultravioleta e infrarroja, y algunos datos generales referentes a la interacción de la radiación electromagnética y la materia.

Los símbolos y términos más importantes utilizados en las medidas de absorción son : (1)

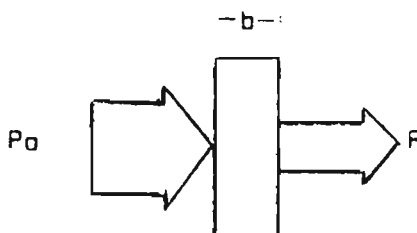
Término	Símbolo	Definición	Otros nombres
Potencia radiante	P, P_0	Energía de la radiación en ergios incidente en el detector, por cm^2 de superficie y por segundo	Intensidad de la radiación I, I_0 .
Absorción Absorbancia	A	$\log P_0/P$	Densidad óptica $D,$
Transmitancia	T	P/P_0	Transmisión, $T,$
Absortividad	a	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente de extinción, K
Absortividad Molar	ϵ	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente de extinción molar.

(1) Skoog, D.A and West, D.M. Análisis Instrumental Nueva Editorial Interamericana S.A de C.V. México 1984.

(*2) La ASTM (1971), ha hecho un esfuerzo considerable, para crear una nomenclatura uniforme. Los términos y símbolos que se enumeran en las dos primeras columnas de la Tabla anterior se basan precisamente en sus recomendaciones.

Transmitancia (T) de una solución, es la fracción de radiación incidente Transmitida por la solución, o sea que :

$$T = P/P_0$$



Esta figura representa la atenuación que experimenta un haz de radiación por una solución que absorbe.

Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes, el poder radiante del haz disminuye de P_0 a P .

Por lo general la transmitancia se expresa como porcentaje.

ABSORBANCIA (A)

- Es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, T, en el que el disolvente puro es el material de referencia.

La absorbancia de una solución está definida por la ecuación :

$$A = - \log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

Puede observarse que a diferencia de la transmitancia, la absorbancia de una solución aumenta a medida que aumenta la atenuación del haz.

ABSORTIVIDAD Y ABSORTIVIDAD 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 absorción.

$$A = abc$$

donde "a" es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. Es evidente que la magnitud de "a" depende las unidades utilizadas para "b" y "c". Cuando se expresa la concentración en moles por litro y la trayectoria a través de la celda en centímetros, la absorptividad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ .

$$A = \oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{c}$$

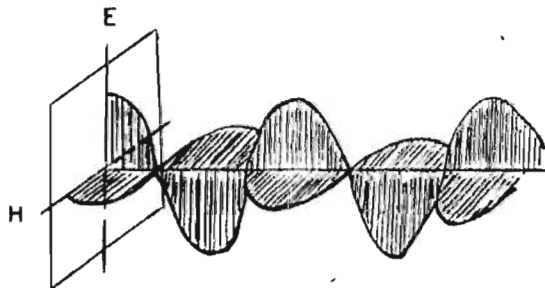
INTERACCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA Y LA MATERIA

El espectro electromagnético, es el rango total de longitudes de onda o frecuencias de la radiación electromagnética; y la radiación electromagnética es básicamente un campo de fuerza en el espacio que tiene una frecuencia, velocidad e intensidad características. Desde este punto de vista, si consideremos el volumen centrado en la trayectoria de un haz de radiación, cualquier partícula que tenga una carga eléctrica o un momento magnético se sentirá ya sea atraída o repelida por la radiación.

³Con anterioridad a los estudios realizados por James Clerk Maxwell, sobre el campo electromagnético, y en un esfuerzo por sustituir las fuerzas eléctricas y magnéticas por fuerzas elásticas, en la teoría de propagación de la luz; se llegó a concebir la luz en algunos casos como una onda que se movía a través de un fluido invisible, y en otras como un sólido elástico.

Posteriormente Maxwell postuló, que la luz era el resultado de cambios en las vibraciones eléctricas. Esto surgió del concepto vectorial eléctrico y magnético de los disturbios electromagnéticos propuestos por él; en el que consideraba una onda electromagnética de frecuencia ω , que es una corriente eléctrica alterna, con un efecto magnético-

asociado. La onda tiene vectores eléctricos y magnético que representan el campo de una fuerza, y que son perpendiculares no sólo a la dirección de la trayectoria sino también entre sí.



Ondas electromagnéticas de plano polarizado y una sola frecuencia.

Figura 1

En la figura 1 se representa un tren de ondas electromagnéticas de plano polarizado y de una sola frecuencia; lo que significa que el vector eléctrico E vibra en un sólo plano y el vector magnético H en otro. - Partiendo de esta premisa y conociendo que las moléculas constantemente están experimentando movimientos moleculares que se clasifican como vibratorios (donde los átomos dentro de la molécula experimentan diversos tipos de vibración con respecto a otra molécula); rotacionales - (donde los átomos giran alrededor de uno o más ejes que bisectan la molécula) tales movimientos se cuantizan y pueden ser sólo de ciertos valores discretos permitidos.

Además una molécula puede existir, gracias a los diferentes arreglos de los electrones en orbitales moleculares en múltiples estados electrónicos que también se cuantizan. Las transiciones entre estos estados de energía son posibles cuando se agrega al sistema una energía igual a la diferencia energética entre dos estados cualesquiera.

$$\Delta E = E_F - E_I$$

Donde ΔE = es cambio de energía -
al pasar del estado -
inicial al final.

E_i = Energía inicial

E_f = Estado final de energía

Cuando se elimina la fuente de energía, la molécula puede reaccionar o relajarse al estado de energía original. Si ocurre la relajación se libera energía igual a ΔE , a menudo en forma de luz o calor.

Cuando los átomos, iones o moléculas absorben energía radiante sólo para volverla a emitir, bien sea como línea o banda espectral, se dice que la materia que ha absorbido esta energía a pasado a un estado excitado; este cambio suele representarse por :



Así la energía radiante de diferente longitud de onda produce efectos-

diferentes en el material absorbente, de aquí se establece que las diferentes regiones del espectro electromagnético, que provee la energía necesaria para producir un espectro en particular son :

a- Región de Microondas : Es la radiación que provee la energía necesaria para producir la rotación en las moléculas, se emplea para proporcionar la energía conveniente para la información acerca de las longitudes y los ángulos de enlace, las bandas resultantes no son características de un enlace en particular en la molécula; pero son características de la molécula como un todo.

La espectroscopía de microondas rara vez se emplea para obtener datos que nos comprueben la estructura molecular, generalmente se emplea en moléculas que tienen una estructura general conocida y para la cual se desea información más detallada (cambios en la energía rotacional)

b- Región del Infrarrojo : Nos da la energía suficiente para estirar y doblar los enlaces en la molécula lo que da como resultado la espectroscopía infrarroja. Las bandas obtenidas por absorción en una molécula dan origen al espectro vibracional, y son características tanto de un enlace en particular como de grupos funcionales.

c- Región Visible y Ultravioleta Cercano : Nos dá la energía para originar transiciones electrónicas. Estos electrones pueden encontrarse en insaturaciones o como electrones no enlazantes. Es-

tos espectros son llamados espectros electrónicos y constituyen la base de la espectroscopía ultravioleta.

- d- Región de Radio frecuencia : Algunos átomos tienen la característica de absorber energía en esta región. Las moléculas que contienen estos átomos cuando se colocan en un campo magnético originan un espectro de resonancia magnética nuclear o resonancia electrónica del espín.

ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSORCIÓN DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA

Para la cuantificación de la absorción; se dirige un haz de radiación a la muestra y se mide la intensidad de la radiación transmitida.

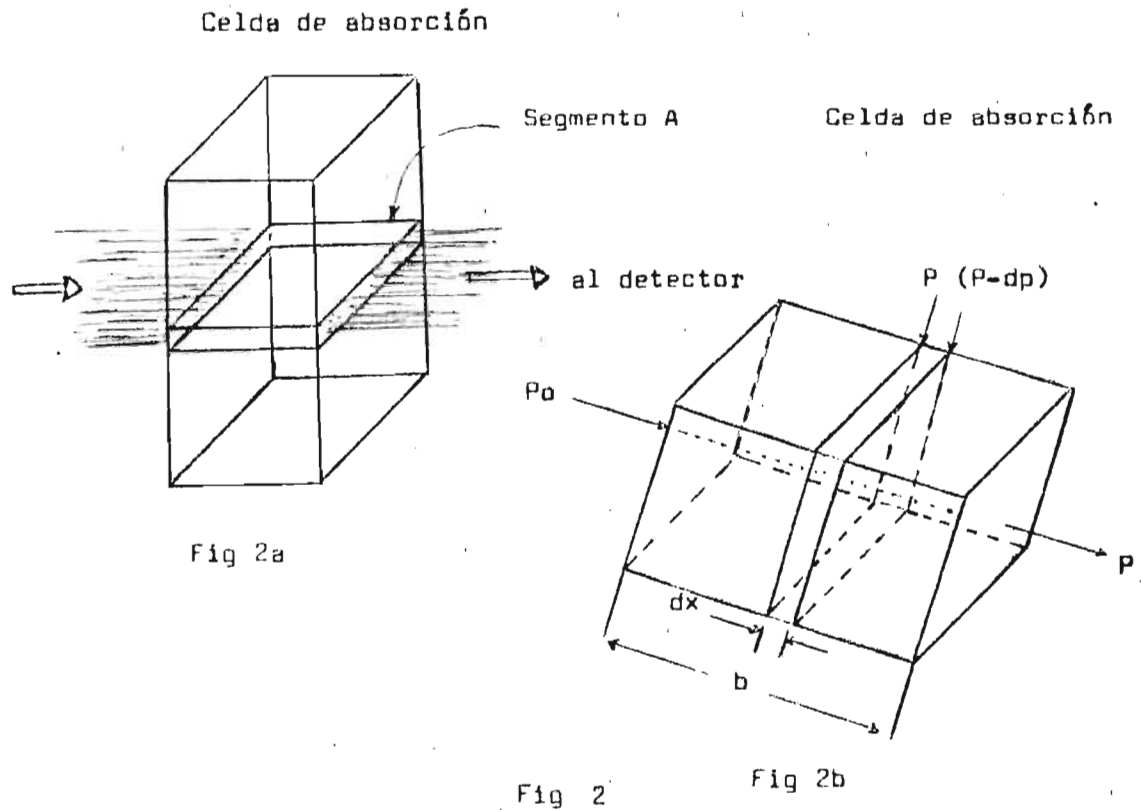
La radiación absorbida por la muestra es determinada por la comparación entre la intensidad de la radiación transmitida cuando no hay especies absorbentes y cuando las especies presentes en la muestra absorben. El poder radiante de un haz que colisiona es proporcional al número de fotones por segundo que pasan a través de una sección transversal. Si los fotones que chocan en la muestra poseen igual energía a la requerida para causar un cambio en la energía cuantizada, puede ocurrir la absorción. La fracción de la energía radiante absorbida dependerá de la probabilidad con que se dé el cambio de la energía involucrada. La absorción reduce el poder radiante de la radiación transmitida; la dispersión y la reflexión, también disminuyen

ese poder; sin embargo, para la mayoría de sistemas, esas pérdidas son pequeñas comparadas con la absorción.

LEYES CUANTITATIVAS

Consideremos el cambio en el poder radiante que ocurre cuando una radiación monocromática pasa a través de la celda de absorción. Primero llenamos la celda con una solución "blanco", la cual normalmente contiene, el solvente más las otras especies diferentes a las principales de absorción. Con esta solución blanco en la celda, el poder radiante de la radiación transmitida representa el poder radiante incidente menos las pérdidas por dispersión, reflexión o cualquier absorción por las especies fuera del objeto de estudio (que normalmente son insignificantes).

Denotamos este poder radiante como P_0 ; porque sirve como un corrector del poder radiante incidente cuando el blanco es reemplazado por la misma muestra.



Proceso de absorción de la radiación

Refiriéndonos a la figura 2 analicemos el fenómeno que ocurre cuando la radiación pasa a través de un segmento A de la muestra. Usando la notación diferencial del cálculo, dp , representa la disminución en el poder de la radiación en una capa infinitesimalmente pequeña dx , como consecuencia de la absorción.

Considérese ahora una sección transversal de la figura 2 b de área S y espesor infinitesimal dx .

Dentro de esta sección hay dos partículas absorbentes. Asociada -

con cada partícula se puede imaginar una superficie en la que puede producirse captura de fotones. Esto es, si un fotón llega por azar a una de estas áreas, se producirá absorción inmediatamente.

Cada área proyectada de estas superficies de captura en la sección transversal S , se designa como dS ; y la probabilidad de captura de un sólo fotón que pasa por la sección será dS/S . En un promedio estadístico esta razón representa la probabilidad de captura de fotones dentro de la sección.

La potencia del haz que penetra en la sección, P_x , es proporcional al número de fotones por cm^2 por segundo y dP_x representa la cantidad eliminada por segundo en la sección (número de fotones que pasan en la sección S por segundo); la fracción capturada es entonces $-dP_x/P_x$ y esta razón es en promedio igual a la probabilidad de captura; al término se le da signo negativo para indicar que el poder radiante experimenta reducción, así :

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (1.1)$$

Recuérdese que $\int dS$ es la suma de las áreas de captura para las partículas de la sección; en consecuencia debe ser proporcional al número de partículas,

$$dS = Kdn \quad (1.2)$$

donde dn es el número de partículas y K es una constante de proporcionalidad que puede denominarse sección transversal de captura.

Combinando las ecuaciones (1.1) y (1.2) y sumando a través del intervalo de P a n se obtiene :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{Kdn}{S}$$

La integración da

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{Kn}{S}$$

Convirtiendo a logaritmos de base 10 e invirtiendo la fracción para cambiar el signo, tenemos :

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{Kn}{2.303 S} \quad (1.3)$$

donde n es el número total de partículas existentes en el bloque mostrado en la figura 1 b .

El área de la sección transversal S puede expresarse en términos del-

volumen del bloque V y su longitud b. Así :

$$S = \frac{V}{b} \quad \text{cm}^2$$

Sustituyendo en la ecuación (1.3)

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{Knb}{2.303 V} \quad (1.4)$$

Pero n/V tiene unidades de concentración (número de partículas por centímetro cúbico) de donde,

$$C = \frac{n \text{ partículas}}{6.02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 / \text{litro}}{V \text{ cm}^3} =$$

$$\frac{1000n}{6.02 \times 10^{23} V} \quad \text{mol/litro}$$

Combinando con ecuación (1.4) se obtiene

$$\text{log} \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \times 10^{23} Kbc}{2.303 \times 1000}$$

Resumiendo todas las constantes en un único término ϵ , tenemos :

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (1.5)$$

Lo que constituye la ley de Beer-Lambert.

Donde ϵ es característica de la absorción de una molécula o ión en un solvente particular y a una longitud de onda determinada.

El valor de ϵ es independiente de la concentración y de la trayectoria de la longitud de la radiación.

CAPITULO 2

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

GENERALIDADES

Las moléculas orgánicas sufren tensiones, flexiones y rotaciones alrededor de varios enlaces y de la molécula; estos movimientos moleculares tienen frecuencias características que dependen tanto de los átomos que forman el enlace, como de la naturaleza del enlace que los une. Cuando se irradia una muestra con luz que contiene esas frecuencias características (o longitudes de onda), se absorbe la luz selectivamente, creando así un pico o un valle en el espectro continuo de la luz; el aparato recoge estos picos en el papel gráfico.

Las longitudes de onda características de los grupos funcionales orgánicos ocurren en un intervalo que comprende de 2.5μ a 16μ ; en este intervalo del espectro, los movimientos moleculares consisten, principalmente, en vibraciones y rotaciones. Los instrumentos que operan en este intervalo se llaman espectrofotómetros infrarrojos.

La interpretación de un espectro infrarrojo comienza con un examen sistemático de la banda más grande del espectro, el primer objetivo es identificar los grupos funcionales mayores, esto se hace fácilmente cuando -

el grupo funcional absorbe en una región que está libre de las demás absorciones, tal como la región de 4.4μ , donde sólo absorben el enlace carbono-carbono y el triple enlace carbono-nitrógeno; otros como el grupo carbonilo, pueden localizarse fácilmente, pero como puede ser cualquiera de la serie que contiene grupos carbonilo; requerirá de un análisis posterior. Se puede obtener información más detallada, considerando las cercanías del grupo funcional y su efecto sobre la localización de la banda de absorción; por ejemplo, la conjugación con los enlaces múltiples, desplaza la banda de absorción del grupo carbonilo hacia frecuencias más bajas (longitudes de onda mayores).- Se han determinado empíricamente muchas correlaciones como ésta.

El infrarrojo fundamental, que es el rango considerado en trabajos de análisis cualitativo y cuantitativo; se divide en dos regiones, la primera que va de 2.5 a 7.69μ y la segunda de 7.69 a 16.66μ (región de la huella dactilar), donde existen gran número de bandas de absorción que son bastante características de cada compuesto. La identificación completa de esta región, así como las otras regiones del espectro proporcionan una prueba inéquivoca de si dos compuestos orgánicos son idénticos. Por último observese que hay un término cuantitativo asociado con la intensidad de la banda de absorción, conocido como absortividad molar ϵ . Este término varía bastante según los diferentes grupos funcionales, así por ejemplo; el grupo carbonilo de un éster tiene aproximadamente un coeficiente de extinción molar de -

800; una olefina triplemente sustituida lo tiene de sólo 5.

PRINCIPIO FISICOQUIMICO DE LA TECNICA

Los espectros moleculares, pueden ser de tres clases : de rotación, de vibración y electrónicos. Los espectros de rotación se originan por la absorción de fotones por parte de las moléculas, con la conversión completa de la energía del fotón en energía de rotación de la molécula.

Los espectros de vibración aparecen cuando la absorción de energía radiante produce cambios en la energía de la vibración molecular; puesto que sólo están permitidas ciertas energías discretas en la molécula, y la absorción de la luz corresponde a una transición entre dos niveles de energía, por esta razón los espectros de vibración son discontinuos. Las diferencias de energía encontradas en los espectros de vibración - son aproximadamente, cien veces mayores que las correspondientes a los espectros de rotación.

Puesto que los cambios espectrales de rotación son relativamente pequeños tienen como efecto el ensanchar la banda de vibración. Algunas - frecuencias de vibración están prohibidas, es decir, no aparecen en el espectro infrarrojo de acuerdo con las reglas de selección; estas reglas de selección son más restrictivas para moléculas muy simétricas.-

El requisito general para la actividad infrarroja de una vibración, es que la vibración tiene que producir un cambio periódico del momento dipolar en la molécula ; si no ocurre tal cambio, la vibración es prohibida en el infrarrojo. Por supuesto la molécula puede todavía efectuar la vibración, pero no será activada por la absorción infrarroja, y por ese motivo, no será detectada en el espectrofotómetro infrarrojo.

MODELO DEL OSCILADOR ARMONICO SIMPLE

Una aproximación del movimiento vibratorio de los núcleos de una molécula diatómica se puede representar como la vibración de un oscilador armónico simple en el cual la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento de conformidad a la ley de Hooke.

Para su demostración se plantea primeramente la ecuación del oscilador armónico simple ,

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{k}{m} x \quad (1)$$

La ecuación (1) es una ecuación diferencial que proporciona una relación entre una función del tiempo $x(t)$ y su derivada segunda con respecto al tiempo, $\frac{d^2 x}{dt^2}$, para encontrar la posición de la partícula,

en función del tiempo, debemos encontrar una función $x(t)$ que satisfaga esta relación.

Ahora bien, sabemos por cálculo diferencial que la función seno y la función coseno tienen esta propiedad; y considerando que el movimiento armónico no sólo es periódico, sino también limitado tenemos que :

$$x(t) = \text{Cos } t$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \text{cos } t = - \text{Sen } t \quad \text{Y}$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \text{cos } t = - \text{Cos } t$$

Esta propiedad no se altera si multiplicamos la función coseno por una constante X_0 . Obteniendo como una solución tentativa que

$$X = X_0 \text{ Cos } (\omega t + \delta) \quad (2)$$

donde X_0 , ω , δ son constantes

Además la constante δ se presta a combinaciones cualesquiera de soluciones de senos y cosenos. Por consiguiente con las constantes desconocidas (2) llega a ser una solución tan general como podemos

hacerlo, de la ecuación (1). Para determinarse estas constantes de tal manera que la ecuación (2), sea efectivamente la solución de la ecuación (1), derivamos la ecuación (2) dos veces con respecto al tiempo. Teniendo :

$$\frac{dx}{dt} = - \omega X_0 \text{ Sen} (\omega t + \delta)$$

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = - \omega^2 X_0 \text{ Cos} (\omega t + \delta)$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (1) obtenemos:

$$- \omega^2 X_0 \text{ Cos} (\omega t + \delta) = - \frac{K}{m} X_0 \text{ Cos} (\omega t + \delta)$$

De donde, si escogemos la constante ω de modo que $\omega^2 = \frac{K}{m}$ (3)

entonces $X = X_0 \text{ Cos} (\omega t + \delta)$ es de hecho una solución de un oscilador armónico simple; por consiguiente, todos los movimientos dados por la ecuación (1) tienen el mismo período de oscilación, y este período está determinado solamente por la masa m de la partícula que vibra y por la constante de fuerza K .

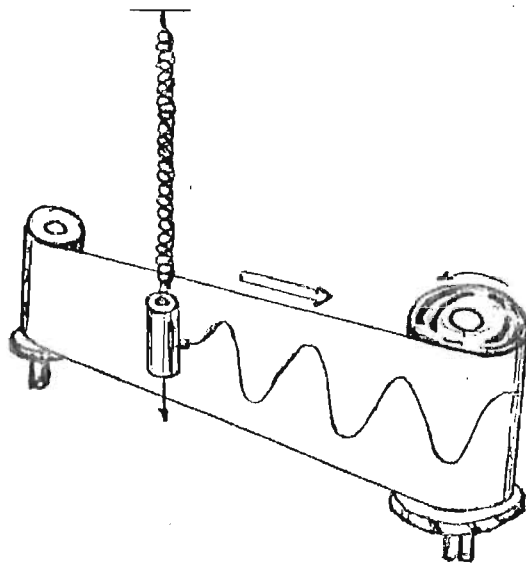


Fig 3

Registro del movimiento armónico simple.

La frecuencia ν del oscilador es el número de vibraciones completas por unidad de tiempo y está dada por :

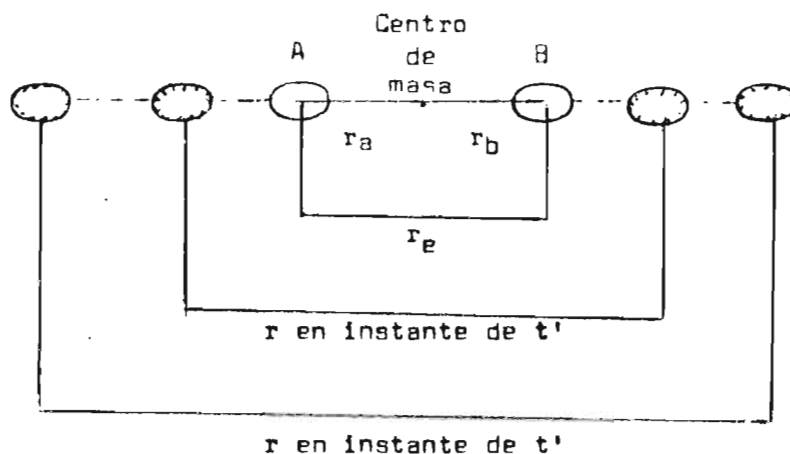
$$\nu = 1/T = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (4)$$

Ecuación aplicada a un sistema macroscópico

Ahora bien, cuando una molécula diatómica vibra, el movimiento de un átomo acercándose a otro es de vibración ν igual que un resorte, y - los estudios espectroscópicos demuestran que las radiaciones del espectro electromagnético, correspondientes al infrarrojo, son los suficientemente energéticos, como para producir vibraciones en las moléculas, y en consecuencia permiten que las moléculas ocupen niveles más altos de energía.

Al igual que las moléculas diatómicas, también las poliatómicas tienen la capacidad de realizar vibraciones llamadas modos de vibración.

Consideremos ahora la forma de vibrar que tienen los átomos en una molécula. En las moléculas, los átomos vibran uno contra el otro en lugar de hacerlo contra una pared fija, como lo expresado en la ley de Hooke.



Vibración de los átomos en una molécula en cualquier instante t

$$r_a + r_b = r$$

desplazamiento $x = r - r_e$

Tomando siempre que k es la constante de fuerza, y los valores de r serán las distancias internucleares variables; y, " r_e " la distancia internuclear en equilibrio, se encuentra que siendo la fuerza de resti-

tución sobre cada átomo igual a, $-k(r-r_e)$, y como la fuerza que tiende a restaurar la molécula diatómica a su distancia internuclear de equilibrio es igual a $m_1 a_1 = m_2 a_2$ (por ley de Newton), entonces se observa que :

$$a_1 = \frac{d^2 r_1}{dt^2} \quad (5)$$

$$a_2 = \frac{d^2 r_2}{dt^2} \quad (6)$$

Tendremos entonces :

$$\frac{m_1 d^2 r_1}{dt^2} = -k(r-r_e) \quad (7)$$

$$\frac{m_2 d^2 r_2}{dt^2} = -k(r-r_e) \quad (8)$$

donde r_1 y r_2 son las posiciones de los átomos 1 y 2.

Para moléculas diatómicas en las que se considera el centro de gravedad fijo, donde se cumple $m_1 r_1 = m_2 r_2$ y cambiando con la relación

$r_1 + r_2 = r$, obtenemos :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_2 + m_1} r \quad (10)$$

Aplicando la segunda Ley de Newton $F = ma$; y comparando con la Ley de Hooke $F = kx$, donde $x = (r - r_e)$; tendremos para cualquiera de las partículas que :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (11)$$

Si consideramos que :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \quad (\text{masa reducida})$$

Obtenemos que $\frac{\mu d^2 x}{dt^2} = -Kx \quad (12)$

Observamos entonces que las vibraciones de los dos átomos de una molécula se han reducido a la vibración de una sola masa puntual μ , cuya amplitud, es igual al cambio de la distancia internuclear en la molécula.

Para un sistema de dos partículas la frecuencia de vibración será :

$\omega = 1/2\pi \sqrt{\frac{K}{M}}$ (13) y los niveles de vibración estarán dados -
por :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \omega$$

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h/2\pi \sqrt{K/M} \quad (14)$$

donde : E_v = energía de vibración

v = número cuántico de vibración que puede tomar valores de 0, 1, 2 etc.

h = constante de Planck.

La ecuación (14) enseña que el oscilador está en un estado de vibración mínima cuando $v = 0$ en donde la energía $E_0 = \frac{1}{2} h \omega$, llamada de punto cero del oscilador, no se elimina incluso aunque la molécula se enfríe hasta 0°K.

Para una transición vibracional desde un nivel cuyo número cuántico es V^1 a otro V , la energía absorbida está dada por :

$$\begin{aligned} E_V &= E_V - E_{V^1} = (V + \frac{1}{2}) h \nu_0 - (V^1 + \frac{1}{2}) h \nu_0 \\ &= (V - V^1) h \nu_0 \end{aligned}$$

donde ν_0 es la frecuencia fundamental de vibración.

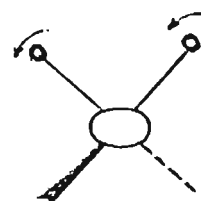
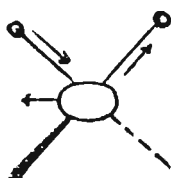
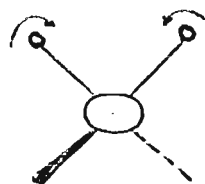
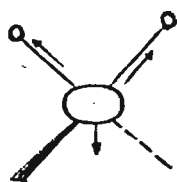
VIBRACIONES MOLECULARES

Las moléculas no son conjuntos rígidos de átomos, sino que se pueden comparar a sistemas de diferentes masas que representan los átomos de la molécula, y resortes de longitudes variables que corresponden a sus enlaces químicos. Hay dos tipos fundamentales de vibraciones moleculares : vibraciones de estiramiento y vibraciones de deformación.

a- Vibraciones de Estiramiento : que son movimientos rítmicos a través de los cuales se unen los ejes de los átomos en tal forma que la distancia interatómica se aumenta o disminuye, permaneciendo estos en el mismo eje de enlace.

b- Vibraciones de Deformación : que consiste en cambios en los ángulos de enlace entre enlaces con un átomo común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al remanente de la molécula, sin movimiento de los átomos con respecto a otros.

Algunas de las vibraciones de estiramiento y de deformación que pueden existir dentro de una molécula se ven en el esquema siguiente :



Simétrica
Vibraciones de estiramiento

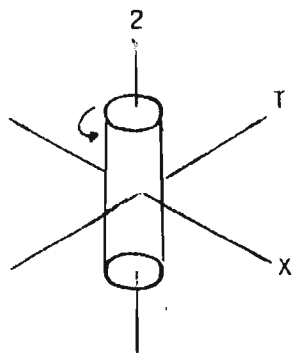
Asimétrica

Tijera
Vibraciones de deformación

Sacudida

Los movimientos vibratorios en las moléculas no se pueden desligar de los movimientos de traslación y rotación; siendo los movimientos de traslación los desplazamientos de masa en cualquier dirección de los ejes de coordenadas. Cuando el desplazamiento se efectúa en los tres ejes se dice que tiene tres grados de libertad de traslación.

Los movimientos de rotación serán los movimientos de una partícula alrededor de un eje determinado; teniendo para moléculas no lineales tres grados de libertad y para el desplazamiento de rotación de una molécula lineal se tendrán únicamente dos grados de libertad de rotación, uno en el plano xz y otro en el plano yz.



Ahora bien.

Las vibraciones de estiramiento y deformación de un enlace ocurren a determinadas frecuencias cuantizadas.

Cuando la luz infrarroja, de la misma frecuencia incide en la molécula se produce absorción de energía y la amplitud de la vibración aumenta. Cuando la molécula vuelve del estado excitado al estado normal, la energía absorbida es liberada en forma de calor.

Así, cada una de las vibraciones llamadas modos de vibración, corresponde a un grado de libertad de vibración, y cada uno de estos grados tiene una serie de niveles de energía permitidos. Una molécula con n átomos tiene un total de $3n$ grados de libertad, y puesto que 3 de ellos son grados de libertad de traslación de la molécula total y 3 (ó 2 si la molécula es lineal) son grados de libertad de rotación, existen entonces $3n-6$ ($3n-5$ en moléculas lineales) grados de libertad de vibración. Por lo tanto existen $3n-6$ (ó $3n-5$) distribuciones diferentes de niveles de energía. Entonces para que una determinada vibración resulte en absorción de energía infrarroja debe causar una variación en el momento dipolar de la molécula.

De este modo, moléculas que contienen ciertos elementos de simetría - mostrarán espectros más simples. Las vibraciones de deformación generalmente necesitan menos energía y ocurren a longitudes de onda mayores (número de onda menor) que las vibraciones de estiramiento. Estas vibraciones dependen de la fuerza de los enlaces.

Ahora bien, para moléculas con un número muy grande de átomos, los valores $3n-6$, también pueden ser muy grandes. En tal sentido existe un teorema, según el cual cada una de las vibraciones deberán ser simétricas o antisimétricas, con respecto a cualquier elemento de simetría.

CONDICIONES PARA LA ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN INFRARROJA

La energía radiante puede ser absorbida por una molécula y producirá una forma de vibración natural, siempre que se cumplan las condiciones siguientes :

- a- la frecuencia natural de vibración molecular, tiene que ser igual a la frecuencia de la absorción.
- b- la frecuencia de vibración debe cumplir la ecuación $E = h\nu$.
- c- La molécula debe tener un dipolo eléctrico y la vibración, deberá producir un cambio en la posición relativa de las cargas del dipolo.

lo; se ha llegado a comprobar que si la proporción del cambio en el dipolo durante la vibración es muy rápida, la absorción será muy intensa. Al contrario cuando la proporción del cambio es muy lenta, la absorción de la radiación es débil.

Si seguimos paso a paso las diferentes absorciones estas aparecen como un gráfico continuo, el cual es característico de determinada molécula, por las frecuencias que absorben sus enlaces. Es así que la representación de la vibración de absorción de la radiación para cada frecuencia, es el espectro infrarrojo de esa molécula.

El estudio del espectro infrarrojo, nos ofrece no solamente la identificación de un compuesto en particular sino que también nos da la información necesaria sobre su estructura.

Cuando una oscilación particular de una molécula se hace imposible por la simetría de la molécula, no se observa ninguna radiación correspondiente a esta oscilación. Se dice entonces que la forma de vibración es inactiva para el infrarrojo.

C A P I T U L O 3

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

G E N E R A L I D A D E S

El espectro en el ultravioleta, a diferencia del espectro en el infrarrojo, se origina por excitación electrónica de la molécula con la luz irradiante. Lo importante de este hecho, desde el punto de vista químico, es que los espectros en la región ultravioleta señalan la presencia de insaturaciones en la molécula absorbente. Esto se debe a que, con pocas excepciones, sólo la molécula que contiene enlaces múltiples tiene suficientes estados excitados estables para originar absorciones en el ultravioleta cercano; es decir que la absorción molecular en esta región del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula.

Así los hidrocarburos saturados, los alcoholes y los ésteres son transparentes en esta región. Además las olefinas monofuncionales - los acetilenos, los ácidos carboxílicos, los ésteres, las amidas y las oximas tienen máximos de absorción justamente fuera de la región - cercana (a unos 200 nm) y, en general, sólo muestran el final de la absorción.

Una tercera clase de compuestos que comprenden los aldehídos, cetonas, compuestos nitrados alifáticos y los ésteres de nitrato se ca

racterizan por máximos de absorción en el ultravioleta cercano, pero éstos son de intensidad tan pequeña, que sólo son útiles bajo circunstancias especiales.

Podemos concluir que el espectro ultravioleta es menos informativo - que el espectro infrarrojo, ya que la mayoría de ellos carecen de la estructura detallada de las bandas pero de todos modos la espectroscopía ultravioleta proporciona un apreciable método analítico suplementario.

Los modernos espectrofotómetros de ultravioleta de doble haz, generalmente trazan gráficos de la absorbancia contra la longitud de onda en nanómetros. Ya que la absorbancia (A) de una solución tiene un significado cuantitativo en la espectroscopía ultravioleta y como las soluciones empleadas son lo suficientemente diluidas para que se cumpla la ley de Beer, casi siempre es conveniente convertir la absorbancia en coeficiente de extinción molar (ϵ). Estas cualidades se relacionan entre sí por medio de la ecuación

$$\epsilon = \frac{A}{bc}$$

en donde :

b = longitud de la celda en centímetros (usualmente 1 cm)

c = concentración en moles por litro.

Se ha visto que ϵ es una medida de la absorbancia de una solución a una concentración de un mol por litro en una celda de 1 cm, por lo que valores de ϵ en espectros diferentes son comparables aunque se hubieran usado concentraciones un poco distintas para trazarlos.

Los disolventes más usados son : ciclo hexano, etanol al 95%, etanol absoluto que no contenga benceno y dioxano. La concentración que se debe usar puede estimarse, si se dispone de alguna información sobre el valor esperado para el máximo valor de ϵ . A continuación se presenta un cuadro que contiene los rangos útiles de transparencia de solventes en la región del ultravioleta cercano.

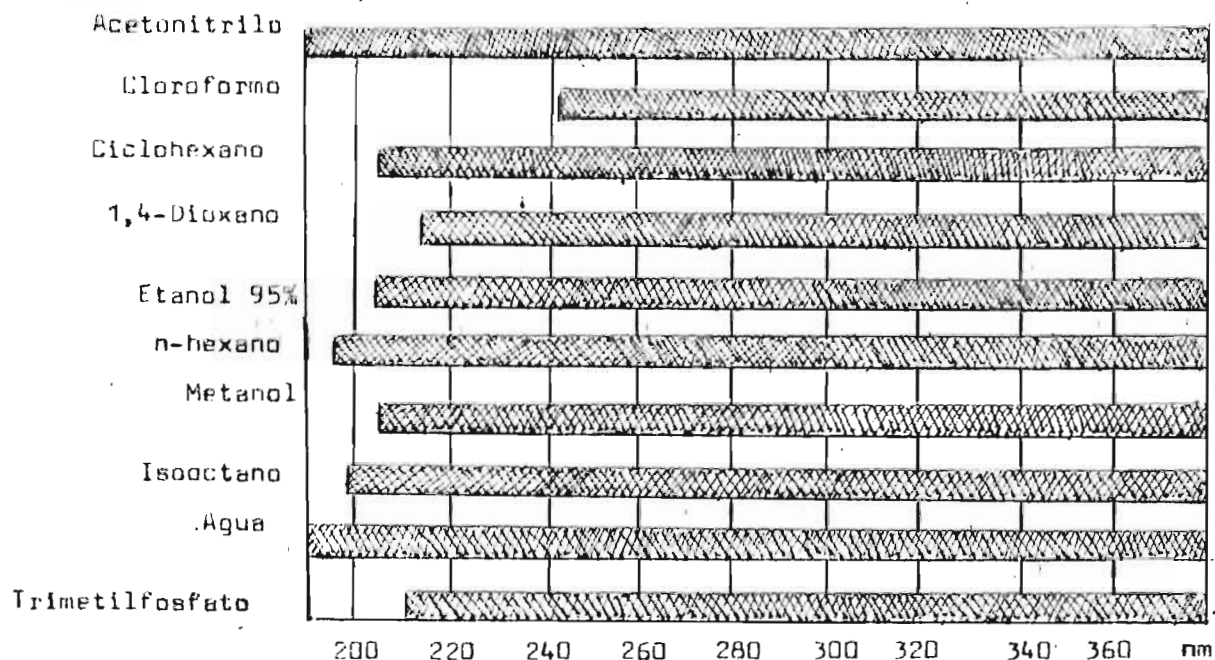


Tabla 1

Rangos útiles de transparencia de solventes en la región del ultravioleta cercano. (región oscura)

EXCITACION ELECTRONICA

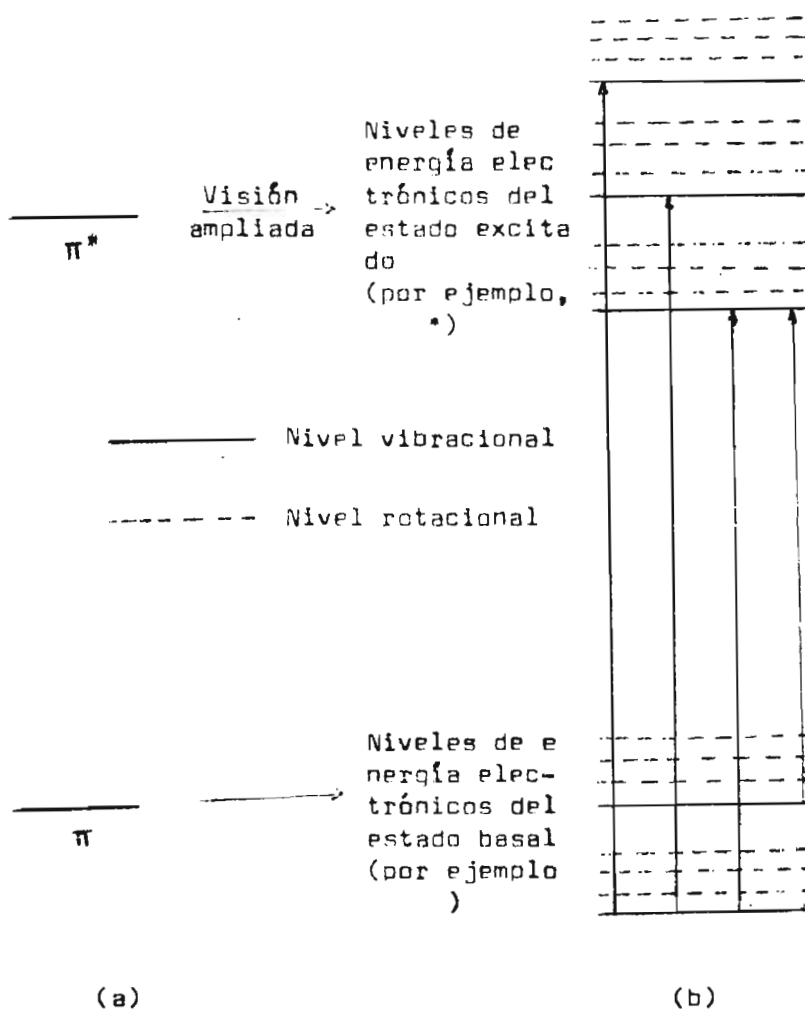
Los niveles de energía electrónicos de una molécula en condiciones normales, se denomina estado fundamental, y los niveles electrónicos más-altos representan los estados excitados primero, segundo, tercero, cuar-to, etc, así la absorción de energía luminosa por compuestos orgánicos en la región visible y ultravioleta implica la transferencia de elec-trones de los orbitales σ , π y n desde el estado fundamental a es-tados de mayor energía. Estos estados son descritos como orbitales -moleculares que están desocupados en el estado fundamental o no excita-do y se llaman orbitales antienlazantes. El orbital antienlazante aso-ciado con el enlace σ se llama orbital σ^* (sigma asterisco) y el aso-ciado con el π se denomina π^* (pi asterisco).

Las formas generalizadas de los orbitales σ , σ^* y π , π^* se ob-servan en la figura 4.0, donde las líneas llenas se refieren a los or-bitales de enlace σ y π , y las líneas punteadas representan los -orbitales antienlace σ^* y π^* los puntos se refieren a centros atómi-cos.



Figura 4.0

Diagrama de nivel de energía típico que relaciona las energías de los diversos estados de energía de una molécula (b) representación ampliada de (a) que muestra los diferentes niveles de energía electrónicos, rotacionales y vibracionales de cada estado.



Para que se realice una transición electrónica se requiere la energía necesaria para promover electrones al nivel más alto. Esta absorción de energía es la que se mide y registra en la espectroscopía U V.

La cantidad de energía requerida para la excitación electrónica, varía de acuerdo con la naturaleza del enlace químico y la estructura molecular.

E N L A C E S σ

Los electrones en un enlace σ están fuertemente unidos entre núcleos atómicos y pueden excitarse a un estado de energía más alto, sólo a por longitudes de onda muy cortas en la región del U V. lejano. La excitación de los electrones de valencia en los enlaces σ , C - C y C - H (como en los alcanos), requieren una radiación de 130 nm o menos (220 Kcal/mol o 950.5 KJ/mol). La elevación de estos electrones a un nivel más alto de energía se denomina transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ porque los electrones se excitan de un orbital de enlace σ a un orbital antienlazante σ^* , tales transiciones requieren de gran energía y rara vez se observan.

E N L A C E S π

A diferencia de los electrones que constituyen los enlaces σ , los

electrones de enlace en los enlaces π se enlazan menos fuertemente y son más móviles. Como resultado de ello, es más sencillo excitarlos a niveles de energía más altos (y menos estables) a niveles de energía más altos (y menos estables), y estas transiciones electrónicas se pueden observar en la región U V. con la mayoría de los instrumentos. Dichas transiciones se denominan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, ya que los electrones experimentan transiciones entre los orbitales de enlace π y los antienlazantes π^* .

EXCITACION DE LOS PARES ELECTRONICOS NO COMPARTIDOS

Otro tipo de excitación electrónica involucra pares de electrones no compartidos en átomos que forman parte de un enlace múltiple. Por ejemplo se puede desplazar un electrón de no enlace en el oxígeno del grupo carbonilo, $C=O$ a un estado de energía más alta, inestable, mediante la aplicación de energía. Este tipo de transición recibe el nombre de transición $n \rightarrow \pi^*$ en donde n se refiere a los pares de electrones no enlazados, (en este ejemplo en el oxígeno). Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ también son posibles, pero son de menos importancia y se usan menos en la determinación de estructuras.

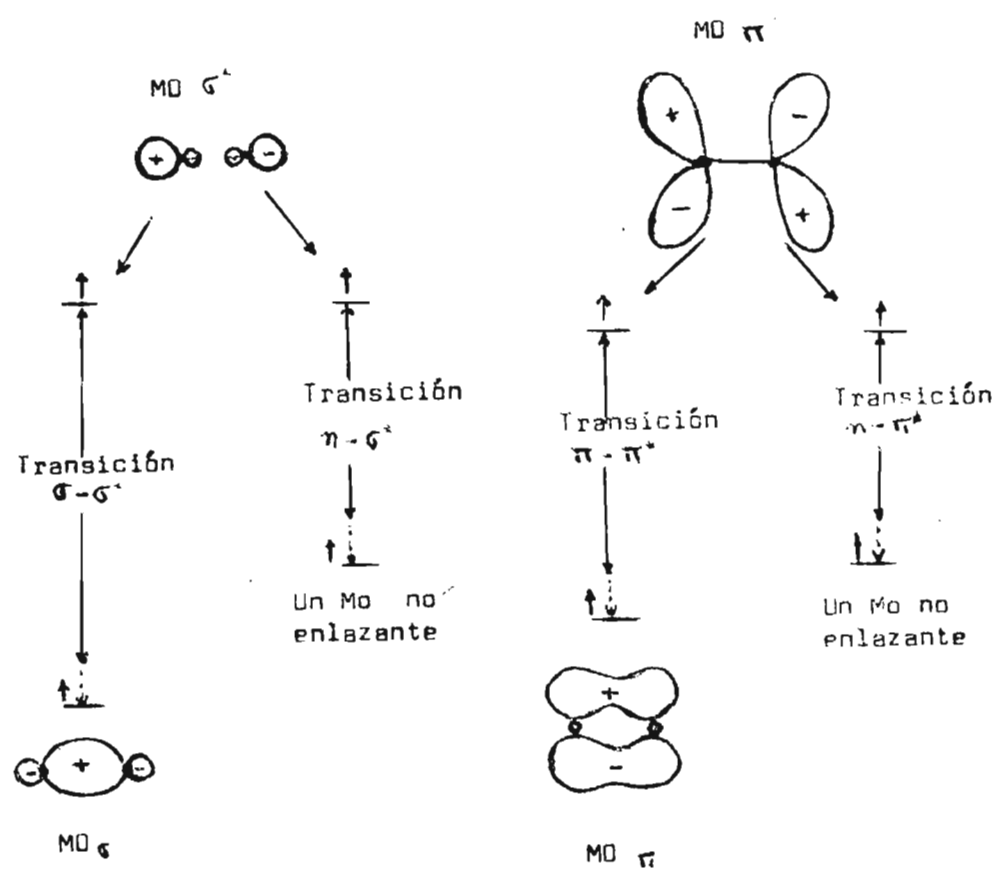


Figura 5

CAPITULO 4

ANALISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS

- Utilización de la propiedad de aditividad de las absorbancias.

El empleo de la propiedad de aditividad de las absorbancias para el análisis cuantitativo de mezclas, implica la determinación de las absorbancias de mezcla (A_m), para cada una de las longitudes de onda de los diferentes componentes puros, para después introducir este dato en las ecuaciones que permitirán determinar las concentraciones de cada componente de mezcla a determinarse. Tomando en consideración la ecuación propuesta por Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$) y considerando que " ϵ " (absortividad molar) es independiente de la concentración, pero dependiente de la longitud de onda " λ "; Tenemos que para los componentes puros :

$$A_m = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_n \dots$$

$$\lambda_1 \longrightarrow A_m = A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV}$$

$$\lambda_2 \longrightarrow A_m = A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV}$$

$$\lambda_3 \longrightarrow A_m = A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV}$$

$$A_m = A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV}$$

Donde I, II, III y IV son los componentes de mezcla.

De cada uno de estos se obtienen los datos de (absorbancia) "A", del espectro : la concentración de la densidad particular de cada uno; y el espesor de la celda que es un valor constante, con esta información calculamos la absortividad molar aplicando $\epsilon = \frac{A}{bc}$

Para cada caso particular; conociendo el valor de " ϵ " (de los componentes puros) , el espesor de la celda y el valor de las absorbancias de mezcla de los componentes, procedemos al cálculo de las diferentes concentraciones de estos componentes en la mezcla, así :

$$A_1 \rightarrow A_m = \epsilon_I^{bc} I + \epsilon_{II}^{bc} II + \epsilon_{III}^{bc} III + \epsilon_{IV}^{bc} IV$$

$$A_2 \rightarrow A_m = \epsilon_I^{bc} I + \epsilon_{II}^{bc} II + \epsilon_{III}^{bc} III + \epsilon_{IV}^{bc} IV$$

$$A_3 \rightarrow A_m = \epsilon_I^{bc} I + \epsilon_{II}^{bc} II + \epsilon_{III}^{bc} III + \epsilon_{IV}^{bc} IV$$

$$A_4 \rightarrow A_m = \epsilon_I^{bc} I + \epsilon_{II}^{bc} II + \epsilon_{III}^{bc} III + \epsilon_{IV}^{bc} IV$$

Donde :

$$k_1 \rightarrow E_I^b = A_1 \quad E_{II}^b = B_1 \quad E_{III}^h = C_1 \quad E_{IV}^b = D_1$$

$$k_2 \rightarrow E_I^b = A_2 \quad E_{II}^h = B_2 \quad E_{III}^h = C_2 \quad E_{IV}^b = D_2$$

$$k_3 \rightarrow E_I^b = A_3 \quad E_{II}^b = B_3 \quad E_{III}^h = C_3 \quad E_{IV}^h = D_3$$

$$k_4 \rightarrow E_I^h = A_4 \quad E_{II}^h = B_4 \quad E_{III}^b = C_4 \quad E_{IV}^h = D_4$$

Aplicando álgebra de matrices tenemos que para las cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas.

$$k_1 \quad A_m = A_1 C_I + B_1 C_{II} + C_1 C_{III} + D_1 C_{IV}$$

$$k_2 \quad A_m = A_2 C_I + B_2 C_{II} + C_2 C_{III} + D_2 C_{IV}$$

$$k_{A_m}^3 = A_3 C_I + B_3 C_{II} + C_3 C_{III} + D_3 C_{IV}$$

$$k_{A_m}^4 = A_4 C_I + B_4 C_{II} + C_4 C_{III} + D_4 C_{IV}$$

Tenemos que : (4*)

$$C_I = \begin{array}{c} k_1 \\ A_m \\ k_2 \\ A_m \\ k_3 \\ A_m \\ k_4 \\ A_m \end{array} \begin{array}{c} B_1 \quad C_1 \quad D_1 \\ B_2 \quad C_2 \quad D_2 \\ B_3 \quad C_3 \quad D_3 \\ B_4 \quad C_4 \quad D_4 \end{array} \div \begin{array}{c} A_1 \quad B_1 \quad C_1 \quad D_1 \\ A_2 \quad B_2 \quad C_2 \quad D_2 \\ A_3 \quad B_3 \quad C_3 \quad D_3 \\ A_4 \quad B_4 \quad C_4 \quad D_4 \end{array}$$

$$C_{II} = \begin{array}{c} A_1 \quad k_1 \\ A_m \quad C_1 \quad D_1 \\ A_2 \quad k_2 \\ A_m \quad C_2 \quad D_2 \\ A_3 \quad k_3 \\ A_m \quad C_3 \quad D_3 \\ A_4 \quad k_4 \\ A_m \quad C_4 \quad D_4 \end{array} \begin{array}{c} B_1 \quad C_1 \quad D_1 \\ B_2 \quad C_2 \quad D_2 \\ B_3 \quad C_3 \quad D_3 \\ B_4 \quad C_4 \quad D_4 \end{array}$$

$$C_{III} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline A_1 & B_1 & \begin{array}{c} \lambda_1 \\ Am \end{array} & D_1 \\ \hline A_2 & B_2 & \begin{array}{c} \lambda_2 \\ Am \end{array} & D_2 \\ \hline A_3 & B_3 & \begin{array}{c} \lambda_3 \\ Am \end{array} & D_3 \\ \hline A_4 & B_4 & \begin{array}{c} \lambda_4 \\ Am \end{array} & D_4 \\ \hline A_1 & B_1 & C_1 & D_1 \\ \hline A_2 & B_2 & C_2 & D_2 \\ \hline A_3 & B_3 & C_3 & D_3 \\ \hline A_4 & B_4 & C_4 & D_4 \\ \hline \end{array}$$

$$C_{IV} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline A_1 & B_1 & C_1 & \begin{array}{c} \lambda_1 \\ Am \end{array} \\ \hline A_2 & B_2 & C_2 & \begin{array}{c} \lambda_2 \\ Am \end{array} \\ \hline A_3 & B_3 & C_3 & \begin{array}{c} \lambda_3 \\ Am \end{array} \\ \hline A_4 & B_4 & C_4 & \begin{array}{c} \lambda_4 \\ Am \end{array} \\ \hline A_1 & B_1 & C_1 & D_1 \\ \hline A_2 & B_2 & C_2 & D_2 \\ \hline A_3 & B_3 & C_3 & D_3 \\ \hline A_4 & B_4 & C_4 & D_4 \\ \hline \end{array}$$

De donde :

$$\begin{aligned}
 & (A_m^1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_m^4) + (C_1 \cdot D_2 \cdot A_m^3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_m^2 \cdot D_3 \cdot C_4) \\
 & (A_m^4 \cdot B_3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_m^1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_m \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_m \cdot B_2 \cdot C_1)
 \end{aligned}$$

$$C_I = \frac{\dots}{\dots}$$

$$\begin{aligned}
 & (A_1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot D_2 \cdot A_3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot C_4) \\
 & (A_4 \cdot B_3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot C_1)
 \end{aligned}$$

$$(A_1 \cdot A_m^2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (A_m^1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot C_2 \cdot A_3 \cdot A_m^4) + (D_1 \cdot A_m \cdot B_2 \cdot C_4)$$

$$(A_4 \cdot A_m^3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (A_m^4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_1 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot A_m^1) + (D_1 \cdot A_m \cdot B_2 \cdot C_2)$$

$$C_{II} = \frac{\dots}{\dots}$$

$$(A_1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot D_2 \cdot A_3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot C_4)$$

$$(A_4 \cdot B_3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot C_1)$$

$$(A_1 \cdot B_2 \cdot A_m^3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot A_m^2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot C_2 \cdot A_3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot A_m^4)$$

$$C_{III} = \frac{\dots}{\dots}$$

$$(A_4 \cdot B_3 \cdot A_m^2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot A_m^3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot A_m^1)$$

$$(A_1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot D_2 \cdot A_3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot C_4)$$

$$(A_4 \cdot B_3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot C_1)$$

$$(A_1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot A_m^4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot A_m^1 \cdot A_4) + (C_1 \cdot A_m \cdot A_3 \cdot B_4) + (A_m^2 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot C_4)$$

$$C_{IV} = \frac{\dots}{\dots}$$

$$(A_m^1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot A_m^4) + (B_4 \cdot C_3 \cdot A_m^1 \cdot A_1) + (C_4 \cdot C_2 \cdot A_m^3 \cdot B_1) + (A_m^2 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot C_1)$$

$$(A_1 \cdot B_2 \cdot C_3 \cdot D_4) + (B_1 \cdot C_2 \cdot D_3 \cdot A_4) + (C_1 \cdot D_2 \cdot A_3 \cdot B_4) + (D_1 \cdot A_2 \cdot B_3 \cdot C_4)$$

$$(A_4 \cdot B_3 \cdot C_2 \cdot D_1) + (B_4 \cdot C_3 \cdot D_2 \cdot A_1) + (C_4 \cdot D_3 \cdot A_2 \cdot B_1) + (D_4 \cdot A_3 \cdot B_2 \cdot C_1)$$

PROCEDIMIENTO :

Comprende las siguientes etapas :

A ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

- i- Tomar espectros de calibración (cálculo, desviación media del espectro del poliestireno estandar, espesor de celda.
- ii- Tomar espectros por separado de o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno; todos grado reactivo para seleccionar bandas analíticas.
- iii- Muestreo.
- iv- Tomar espectros de gasolinas y por comparación con los espectros de los componentes puros (bandas analíticas) determinar la presencia de xilenos y etilbencenos en las mismas.

B ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

- i- Estudio preliminar del manejo del aparato.
- ii- Tomar espectros por separado de o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno; para determinar máximos de absorbancia de cada componente.
- iii- Tomar espectros de las diferentes muestras de gasolina.

- iv- Medir las absorbancias de cada uno de los componentes por analizar (etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno; presentes en la mezcla.

A METODOLOGIA DEL TRABAJO I R.

- i- Cálculo de la absorptividad molar para los componentes puros en sus longitudes de onda características.
- ii- Aplicar estos valores obtenidos para cálculos de absorbancia de mezcla, tomando en consideración la propiedad de aditividad que presenta la absorbancia.
- iii- Obtenidos los valores de absorbancia de mezcla y aplicando el procedimiento para resolver un sistema no homogéneo compatible de n ecuaciones con n incógnitas $Ax = H$; método de los determinantes, obtener las concentraciones de cada uno de los componentes de mezcla (o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno) en gasolinas.
- iv- Comprobar resultados de cálculos realizados por programa - computadora.

8 METODOLOGIA DEL TRABAJO U V.

- i- Cálculo de absorptividad molar " ϵ " para los componentes puros, por método gráfico absorbancia Vs concentración a cada longitud de onda característica.
- ii- Aplicando valores de absorptividad específica e incluyendo los valores de las absorbancias de mezcla y procediendo a la aplicación de matrices para cálculo de concentraciones de los componentes de mezcla, se determinarán las concentraciones de o-xileno, p-xileno y etilbenceno en gasolina.
- iii- Comprobación de resultados obtenidos por programa de computadora.

MATERIALES Y EQUIPO

- a- Espectrofotómetro infrarrojo 710 A
- b- Atenuador o peine óptico
- c- Caldas desmontables
- d- Separador de teflón
- e- Espectrofotómetro doble haz U V. - visible
Perkin Elmer Lambda 3A

- f- Celdas de cuarzo 1 cm de espesor
- g- Graficador Perkin Elmer 56
- h- Registrador Perkin Elmer R 100A
- i- Balanza analítica Mettler
- j- 7 Beakers
 - 4 beakers 100 ml.
 - 1 beakers 50 ml.
 - 2 beakers 10 ml.
- k- 45 frascos volumétricos de 10 ml.
- l- 5 tubos de ensayo
- m- 6 picetas
- n- 2 erlenmeyer 50 ml.
- ñ- 1 lupa
- l - 3 pipetas
 - 1 pipeta : 1 ml.
 - 1 pipeta : 2 ml.
 - 1 pipeta : 5 ml
- e- 1 jeringa 10 μ l.

Reactivos

- a- Acetona
- Ciclohexano
- c- O-xileno
- d- m-xileno

e- p-xileno

f- etilbenceno

g- gasolinas.

Resultados Experimentales y Cálculo a partir del Análisis por -
espectroscopia infrarroja.

Cálculo del espesor de la celda I R

Rango considerado $2400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$

Normal $72 + 72/2 = 72$ picos

Rápido $58 + 62/2 = 60$ picos

$$b = \frac{n}{2(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{72}{2(2400-1800)\text{cm}^{-1}} = 0.06 \text{ cm}$$

$$b = \frac{n}{2(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{60}{2(2400-1800)\text{cm}^{-1}} = 0.05 \text{ cm}$$

$$b = \frac{0.06\text{cm} + 0.05 \text{ cm}}{2} = 0.055 \text{ cm}$$

Cálculos de Calibración a partir del poliestireno

Tabla 2

Señal	Frecuencia Práctica (cm ⁻¹)	Frecuencia Teórica (cm ⁻¹)	Diferencia de frecuencia (cm ⁻¹)	Longitudes de Onda en μm.	Prácticas	Diferencias
1	2975	3027	52	3.30	3.356	-0.066
2	2810	2851	41	3.51	3.56	-0.05
3	1908	1944	36	5.14	5.25	-0.09
4	1775	1807	32	5.55	5.65	-0.10
5	1580	1601	21	6.25	6.26	-0.01
6	1480	1495	15	6.69	6.78	-0.09
7	1180	1181	1	8.47	8.46	-0.01
8	1145	1154	9	8.67	8.70	-0.03
9	1030	1026	-2	9.73	9.75	-0.02
10	900	907	7	11.09	11.10	-0.01
11	700	699	-1	14.31	14.40	-0.09

Ver espectro Nº 4

$$\text{Desviación Media} = \text{M.O.} = \sum_{j=1}^n |x_j - \bar{x}| = 15.1570 \text{ cm}^{-1}$$

(frecuencia)

$$\bar{X} = \frac{(3027-2975) + (2851-2810) + (1944-1908) + (1802-1775) + (1601-1580) + (1495-1480) + (1181-1180) + (1154-1145) + (1028-1030) + (907-900) + (699-700)}{11}$$

$$\bar{X} = 18.7272$$

$$M.D = \frac{/52-18.7272/ + /41-18.7272/ + /36-18.7272/ + /27-18.7272/ + /21-18.7272/ + /15-18.7272/ + /1-18.7272/ + /9-18.7272/}{11}$$

$$M.D = 15.1570 \text{ cm}^{-1}$$

Tabla 3

Compuesto	Frecuencia de máxima absorción teórica	Frecuencia de absorción experimental	Frecuencia absorción corregida.
Etilbenceno	695 cm^{-1}	700 cm^{-1}	695 \pm 15.16 cm^{-1}
n-xileno	741 cm^{-1}	755 cm^{-1}	741 \pm 15.15 cm^{-1}
m-xileno	768 cm^{-1}	780 cm^{-1}	768 \pm 15.16 cm^{-1}
p-xileno	795 cm^{-1}	800 cm^{-1}	795 \pm 15.16 cm^{-1}

DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES

TABLA 4 DATOS PARA CALCULOS DE ϵ (Absortividad molar) PARA COMPUESTOS PUROS A DIFERENTES FRECUENCIAS.

Frecuencia cm ⁻¹	A (Absorbancia)				Concentrac.
	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno	Moles/Litro
695	0.2291	0.227095	0.502097	1.54965784	8.152198
741	0.0000	0.191267	1.3440316	0.000000	8.2242
768	0.882681	0.9175945	0.0864378	1.2740696	8.034528
795	1.511159	1.6318057	1.6318057	0.0118695	8.01132

TABLA 5 DATOS PARA EL ANALISIS DE ETILBENCENO, o-XILENO, m-xileno, p-xileno en gasolina.

Frecuencia cm ⁻¹	Absortividad Molar* por Longitud de la celda			
	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
695	0.0281028	0.02785695	0.061590428	0.190090865
741	0.00000	0.02325664	0.163424415	0.000000
768	0.109861345	0.1142064	0.010758314	0.15857435
795	0.188628	0.20368755	0.20368755	0.001481603

* Las absortividades molares a frecuencias especificas para cada componente se determinaron a partir de la relacion de Beer-Lambert, $A = \epsilon bc$, siendo el espesor de la celda de 0.055 cm y las concentraciones de referencia las de los componentes puros **TABLA 4.

A manera de ejemplo para ilustrar los resultados de la tabla 5 se analiza el etilbenceno (8.152198 moles/litro), para el que se obtuvo una absorbancia de 0.2291 empleando la celda de 0.055 cm.

$$0.2291 = \epsilon \times (8.152198 \text{ moles/litro}) (0.055 \text{ cm})$$

$\epsilon = 0.51096$ litro/cm-mol; si este valor se multiplica por la longitud de celda 0.055 cm obtenemos el dato de la primera columna y primera fila de la tabla de datos 5. (0.0281028). De igual forma se obtienen los resultados restantes.

Aplicando el sistema no homogéneo de ecuaciones tenemos :

k_1

$$A_m = A_1 C_I + B_1 C_{II} + C_1 C_{III} + D_1 C_{IV}$$

k_2

$$A_m = A_2 C_I + B_2 C_{II} + C_2 C_{III} + D_2 C_{IV}$$

k_3

$$A_m = A_3 C_I + B_3 C_{II} + C_3 C_{III} + D_3 C_{IV}$$

k_4

$$A_m = A_4 C_I + B_4 C_{II} + C_4 C_{III} + D_4 C_{IV}$$

Donde tenemos n ecuaciones con n incógnitas, vemos que tiene solu

ción única cuando la característica de la matriz A de los coeficientes es igual a n , es decir que $|A| \neq 0$ (matriz regular).

Sea A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) la matriz obtenida a partir de A , sustituyendo la columna i por los términos independientes, tenemos que, - si $|A| \neq 0$ el sistema $AC = H$.

Tiene solución Única dada por :

$$C_I = \frac{|A_1|}{|A|} \quad C_{II} = \frac{|A_2|}{|A|} \quad C_{III} = \frac{|A_3|}{|A|} \quad C_{IV} = \frac{|A_4|}{|A|}$$

Donde $A =$

0.0281028	0.02785695	0.61590428	0.19009086
0.0000000	0.02325664	0.163424415	0.0000000
0.109861345	0.1142064	0.010758314	0.15857435
0.188628	0.20368755	0.20368755	0.00144160

$$A = - 0.000533746$$

TABLA 6

GASOLINA REGULAR
 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA POR ESPECTROS
 COPIA I R .

COMPUESTO	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3		MUESTRA 4	
	%T	Absorbancia	%T	Absorbancia	%T	Absorbancia	%T	Absorbancia
ETILBENCENO	39	0.4089354	32	0.49485	40	0.39794	35	0.455932
o-XILENO	56	0.251812	51	0.2924298	57	0.244125	50	0.301030
m-XILENO	40	0.397940	33	0.481486	43	0.366532	32	0.49485
p-XILENO	25	0.602060	21	0.677781	26	0.585027	18	0.74473

Muestra 1

Gasolina Regular

0.408935393	0.02785695	0.061590428	0.19009086
0.251811973	0.02325664	0.163424415	0.00000000
0.397940	0.1142064	0.010758314	0.15857435
0.602060	0.20368755	0.20368755	0.00144160

C₁=

| A |

$$C_1 = \frac{-0.000815143}{-0.000533746} = 1.527211445 \text{ moles/litro}$$

TABLA 7
 GASOLINA ESPECIAL
 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA POR ESPECTROSCOPIA I R

COMPUESTO	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
	%T	Absorbancia	%T	Absorbancia	%T	Absorbancia
ETILBENCENO	36	0.4436975	36	0.4436975	37	0.431798
o-XILENO	43	0.31875876	49	0.30980342	46	0.337242
m-XILENO	35	0.455932	33	0.48148606	34	0.468521
p-XILENO	21	0.6777807	17	0.76955108	22	0.657577

TABLA 8 ESPECTROSCOPIA IR

TABLA DE RESULTADOS CONCENTRACIONES OBTENIDAS

a) GASOLINA REGULAR

COMPUESTO	MUESTRA 1 Conc. Moles/litro	MUESTRA 2 Moles/litro	MUESTRA 3 Moles/litro	MUESTRA 4 Moles/litro	\bar{x} Moles/litro
ETILBENCENO	1.527211445	1.66036279	1.487640188	1.95812802	1.658335611
O-XILENO	0.628036557	0.75912887	0.3832682	1.262424449	0.75821451
m-XILENO	1.536828079	1.789622779	1.493980283	1.83907514	1.66467657
p-XILENO	1.605518355	1.958899926	1.597658811	1.67833951	1.710104151

TABLA 8 ESPECTROSCOPIA IR

TABLA DE RESULTADOS CONCENTRACIONES OBTENIDAS

b) GASOLINA ESPECIAL

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	\bar{X}
C O M P U E S T O	Conc. Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro
ETILBENCENO	1.486524	2.0265198	1.2580255	1.590356433
o-XILENO	0.947516829	1.227696208	1.196295616	1.123636213
m-XILENO	1.950562667	1.89407482	2.033050777	1.95922942
p-XILENO	1.597662559	1.604474788	1.439675634	1.54733766

Cálculos Manuales

REGISTRAS REGULAR

CONTAMINADO MUESTRA 1

.408935393	.02785695	.061590458	.190090865	
.251811973	.02325664	.163424415	0	
.39794	.1142064	.010758314	.15857435	
.60206	.20368755	.20368755	.001481603	

.0281028	.02785695	.061590458	.190090865	
0	.02325664	.163424415	0	
.109861345	.1142064	.010758314	.15857435	
.188628	.20368755	.20368755	.001481603	

0000001515925	.0004346335207	0	.0011135059683	.0015482910815	
0021360351851	0	.0002265725877	.0000008445198	.0023634522927	- .000015161211
0000000104177	.0001361725605	0	0	.0001361829782	
0006692290551	0	0	.0000002331509	.0006694622060	- .000533279228

I A I
Ci=----- = 1.528582342257
I A I

.0281028	.408935393	.061590458	.190090865	
0	.251811973	.163424415	0	
.109861345	.39794	.010758314	.15857435	
.188628	.60206	.20368755	.001481603	

.0281028	.02785695	.061590458	.190090865	
0	.02325664	.163424415	0	
.109861345	.1142064	.010758314	.15857435	
.188628	.20368755	.20368755	.001481603	

0000001127982	.0019989985401	0	0	.0019991033383	
0023318571479	0	0	.0000025244488	.0023343815967	- .000335278258
0000000104177	.0001361725605	0	0	.0001361829782	
0006692290551	0	0	.0000002331509	.0006694622060	- .000533279228

I A I
C2=----- = .6287105159090
I A I

TABLA 9

CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO

e) ESPECTROSCOPIA I R GASOLINA REGULAR

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	\bar{X}
C O M P U E S T O	Conc. Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro
ETILBENCENO	1.528582342257	1.661844962338	1.488974237220	1.95987169308	1.659822178
o-XILENO	0.6287105159090	0.75993442433740	0.3842413639365	1.263676944888	0.759140811
m-XILENO	1.542383409365	1.791279740844	1.495345165053	1.843582148439	1.668147616
p-XILENO	1.604428891276	1.960613399082	1.599052077016	1.679805203957	1.7109773393

Cálculos por computadora

TABLA 9
 CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO

b) ESPECTROSCOPIA I R GASOLINA ESPECIAL

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	\bar{x}
COMPUSTO	Moles/litro	Moles/litro	Moles/litro	Moles / litro
ETILBENCO	1.487879613236	2.033438212192	1.25879582865	1.593371218
O-XILENO	0.9484993582	1.22913416243	1.196239439798	1.12462432
M-XILENO	1.952003636903	1.897185107886	2.06494867667	1.97137914
P-XILENO	1.599061224827	1.60589142426	1.44890178474	1.5512848

Cálculos por computadora

TABLA 10

CUADRO COMPARATIVO DE CALCULOS MANUALES Y COMPUTADORA
 GASOLINA REGULAR I R
 CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO

COMPUESTO	\bar{X}_1 Cálculo Manual	\bar{X}_2 Cálculo Computad.	Diferencia del $ \bar{X}_2 - \bar{X}_1 $
ETILBENCENO	1.658335611	1.659822178	0.001486567
O-XILENO	0.75821451	0.759140811	0.000926301
m-XILENO	1.66467657	1.668147616	0.003271046
p-XILENO	1.710104151	1.710977393	0.000873242

TABLA 10 b
 CUADRO COMPARATIVO DE CALCULOS MANUALES Y COMPUTADORA
 GASOLINA ESPECIAL I R
 CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO

COMPUESTO	\bar{X}_1 Cálculo Manual	\bar{X}_2 Cálculo Computadora	Diferencia de $ \bar{X}_2 - \bar{X}_1 $
ETILBENCENO	1.590356433	1.593371218	0.003014785
o-XILENO	1.123836218	1.12462432	0.000788102
m-XILENO	1.95922942	1.97137914	0.01215972
p-XILENO	1.54733766	1.5512848	0.00394714

TABLA 11
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Datos para análisis de etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno (Compuestos puros en solución de ciclohexano) en gasolinas por espectroscopía U V .

Longitud de onda máxima absorción (nm)	Absortividad Molar X Longitud de celda			
	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
250.0	877.61	823.74	804.50	811.32
252.1	534.78	577.97	576.35	518.55
254.2	536.00	531.62	545.45	555.17
257.0	444.57	423.21	434.46	498.53

Los cálculos de la máxima absorción se determinaron midiendo directamente - del gráfico (ver espectros 13, 14). Las absortividades molares a frecuencias específicas para cada componente se determinaron por la pendiente del gráfico absorbancia vrs. concentración (ver pág. 10) la celda utilizada - fue de 1.00 cm.

Cálculos Espectroscopía U V.

$$D = \begin{vmatrix} 877.61 & 823.74 & 804.50 & 811.32 \\ 534.78 & 577.97 & 576.35 & 518.55 \\ 536.00 & 531.62 & 545.45 & 555.17 \\ 444.57 & 423.25 & 434.46 & 498.53 \end{vmatrix} = 3881078000$$

= Valor parte interior de la matriz

Concentración	877.61	823.74	804.50	0.35
p-xileno	534.78	577.97	576.35	0.38
Muestra 1	536.00	531.62	545.45	0.495
Gasolina Especial	444.57	423.25	434.46	0.48

D

= 0.002790778 moles/litro x factor de dilución

= 2.790778 moles/litro

TABLA 12
ESPECTROSCOPIA U V ABSORBANCIAS

MUESTRA	GASOLINA ESPECIAL				GASOLINA REGULAR			
	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno	Etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
1	0.35	0.38	0.495	0.48	0.255	0.30	0.35	0.34
2	0.44	0.52	0.63	0.66	0.25	0.28	0.35	0.34
3	0.26	0.305	0.36	0.37	0.26	0.29	0.38	0.36

TABLA 13
TABLA DE RESULTADOS CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO
ESPECTROSCOPIA U V

COMPUESTO	GASOLINA ESPECIAL				GASOLINA REGULAR			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{X}	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{X}
Etilbenceno	-2.9200276	-3.685637	-2.07383	-2.8932477	-2.061021	-2.071064	-2.353416	-2.1685003
o-xileno	-2.007572	-2.658112	-1.396514	-2.0193933	-1.20364	-1.342703	-1.524227	-1.356857
m-xileno	3.778427	4.793051	2.706604	3.7593606	2.691352	2.679194	3.008266	2.792937
p-xileno	2.790778	3.728568	2.011375	2.843573	1.790802	1.910721	2.119736	1.94042

Cálculos Manuales

Tabla 14 Concentraciones Experimentales en moles/litro

Compuesto	Gasolina Especial	Gasolina Regular
Etilbenceno	-2.920645478	-2.08126624
o-Xileno	-2.002807620	-1.20333520
m-Xileno	3.7787897325	2.69158217
p-Xileno	2.7902580805	1.79049550

Nota: Estos datos corresponden a la parte experimental con espectroscopía ultravioleta, haciendo los cálculos por computadora.

- * Para un análisis espectroscópico, ya sea cualitativo o cuantitativo, es necesario tener la estructura detallada de las bandas, así como un rango de longitudes de onda en la que las bandas estén lo suficientemente separadas, como para poder visualizar con exactitud la ubicación en que el compuesto absorbe, en el caso específico de cuantitativo de mezclas, tal como el análisis de xileno y etilbenceno en gasolinas, nos encontramos ante estructuras que absorben en un intervalo bien próximo, en la región ultravioleta, dos nanómetros aproximadamente, obteniendo cantidades negativas de concentración, que es una consecuencia de la absorbanza en una misma banda de dos o más componentes.

TABLA 15

CUADRO COMPARATIVO DE CALCULOS MANUALES Y COMPUTADORA. U V
CONCENTRACIONES EN MOLES/LITRO

COMUESTO	Gasolina Regular moles/litro		Gasolina Especial		Moles/litro
	Cálculo Manual	Cálculo Computador	Cálculo Manual	Cálculo Computadora moles/lit	
ETILBENCENO	-2.081021	-2.08126624	-2.9200276	-2.920645478	
o-XILENO	-1.20364	-1.20333520	-2.003572	-2.00280762	
m-XILENO	2.691352	2.69158217	3.778427	3.7787897325	
p-XILENO	1.790802	1.7904955	2.790778	2.79025808	

X = Cálculos Manuales

X₁ = Cálculos computadora

	Gasolina Regular		Gasolina Especial	
	X - X ₁		X - X ₁	
ETILBENCENO	0.00024524		0.000617878	
o-XILENO	0.0003048		0.00076438	
m-XILENO	0.00023017		0.00036273	
p-XILENO	0.0003065		0.00051992	

REMARKS

Espectro No 1

ORIGIN Aire (Linea base)

PURITY

SPEED NORMAL FAST

SLITS NORMAL WIDE

PHASE gas

CONCENTRATION

THICKNESS

DATE 30 - Junio - 86

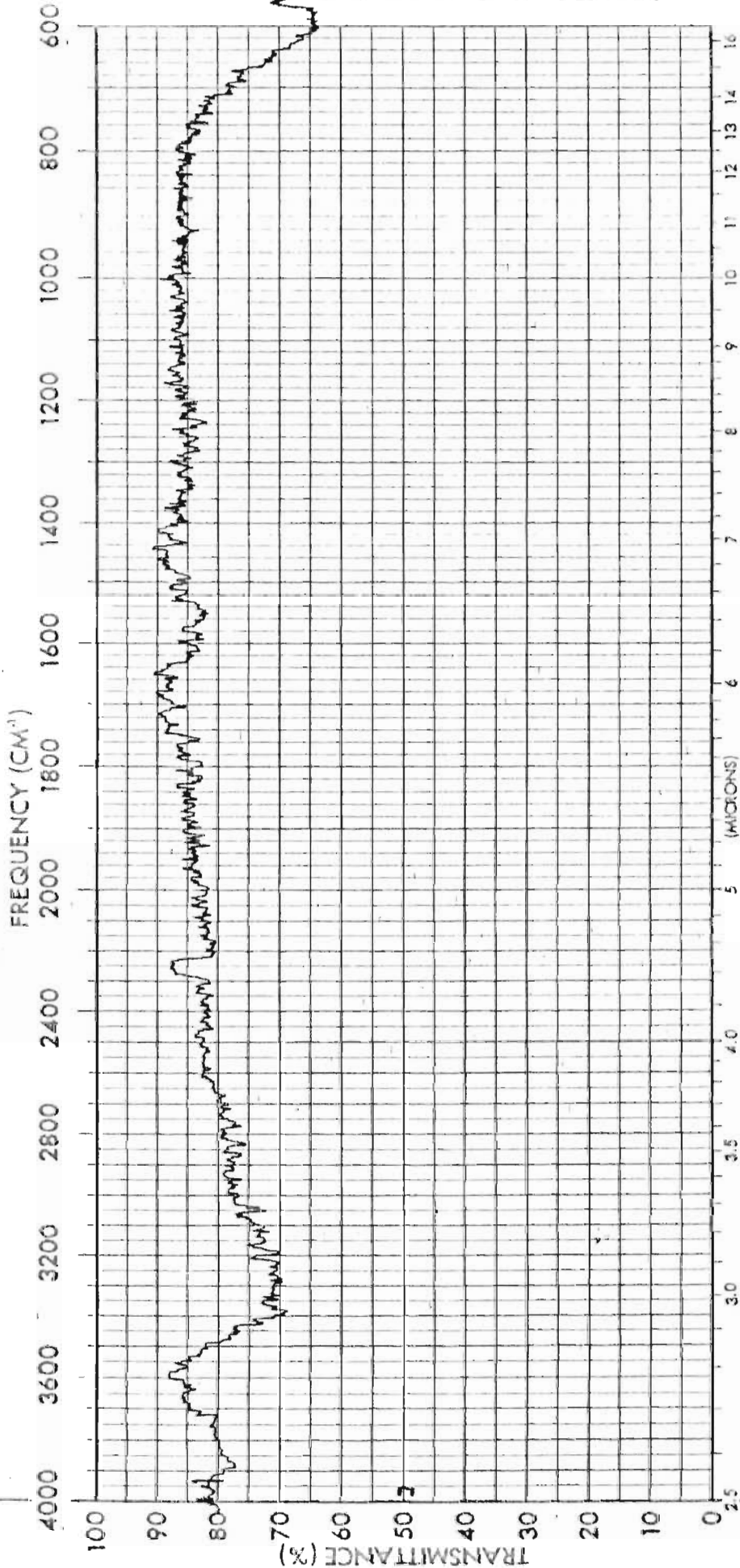
OPERATOR René Max Bustillo

PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1

SAMPLE 2



REMARKS

IRI IN-ELMI II

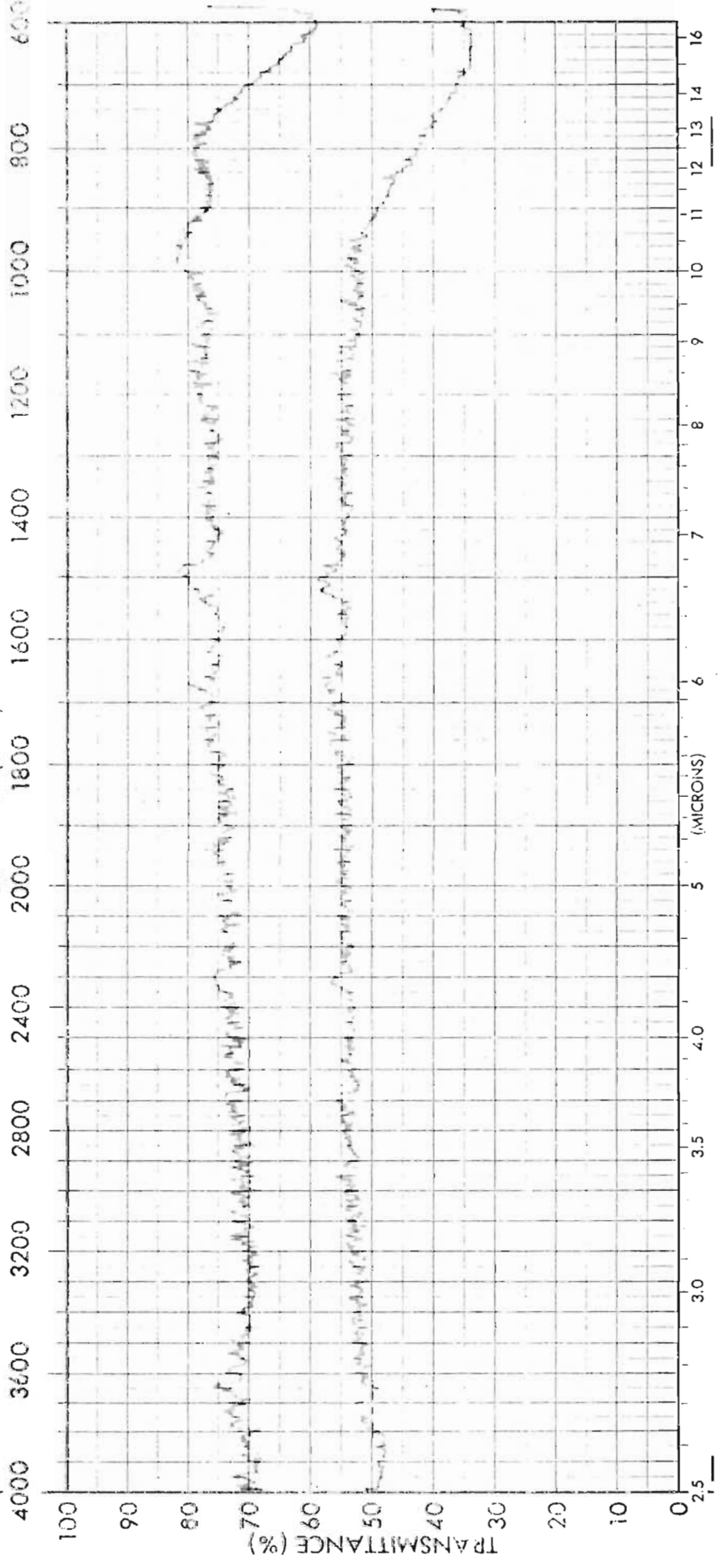
Espectra No 2

ORIGIN Leida
 PURITY -
 SPEED NORMAL - FAST
 SLITS NORMAL - WIDE
 PHASE gas (aire)
 CONCENTRATION -
 THICKNESS (?)
 DATE 29 - April - 86
 OPERATOR René Max Bustillo

SPECTRUM NO. 1
 SAMPLE 1 _____

 SAMPLE 2 _____

FREQUENCY (CM⁻¹)



PERKIN-ELMER

SPECTRUM NO. 2

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____

ORIGIN Celide

PURITY _____

SPEED _____ NORMAL _____ FAST _____

SLITS _____ NORMAL _____ WIDE _____

PHASE gas (aire)

CONCENTRATION _____

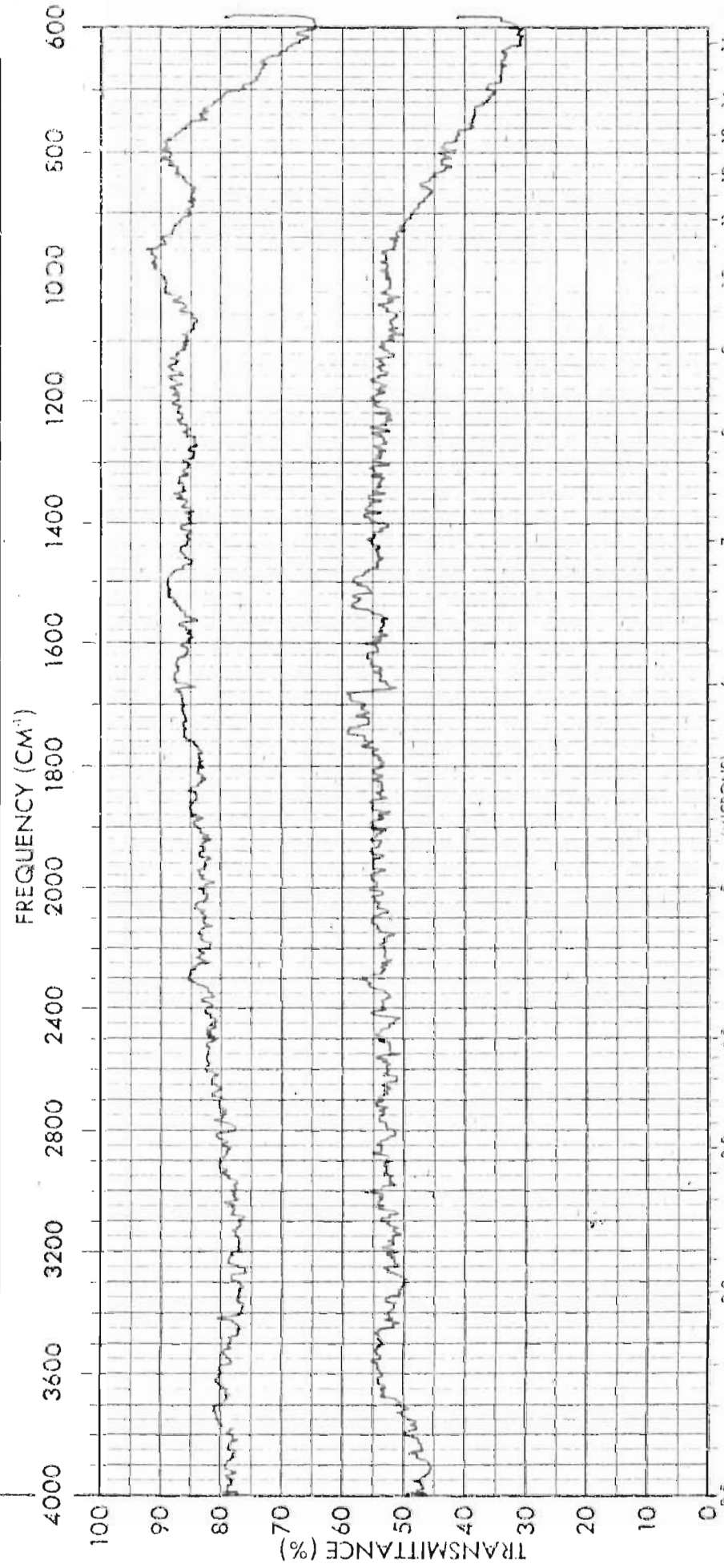
THICKNESS (?)

DATE 29 - April - 86

OPERATOR René Max Bustillo

REMARKS

Espectro NO 3



REMARKS

Espectro No 4

ORIGIN Poliestireno estandar

PURITY 100%

SPEED NORMAL - FAST

SLITS NORMAL - WIDE

PHASE Película

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

DATE 18 - Abril - 86

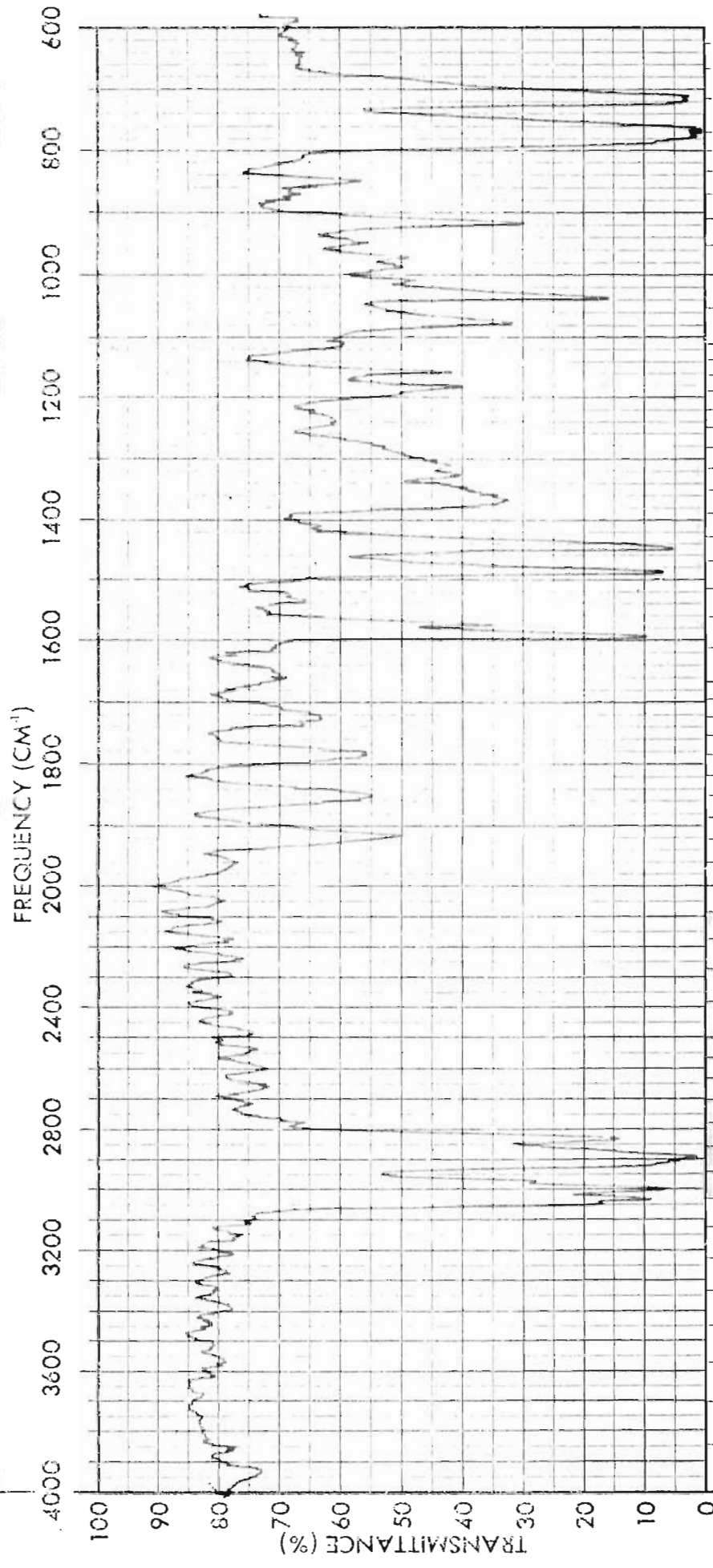
OPERATOR René Max Bustillo

P | KILHELI IR

SPECTRUM NO. 3

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____



REMARKS

Espectro nº 5

ORIGIN Etilbenceno

PURITY Calidad reactivo

SPEED NORMAL - FAST

SLITS NORMAL - WIDE

PHASE liquida

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

DATE 23 - April - 86

OPERATOR René Max Bustillo

PARKIN-ILM I I

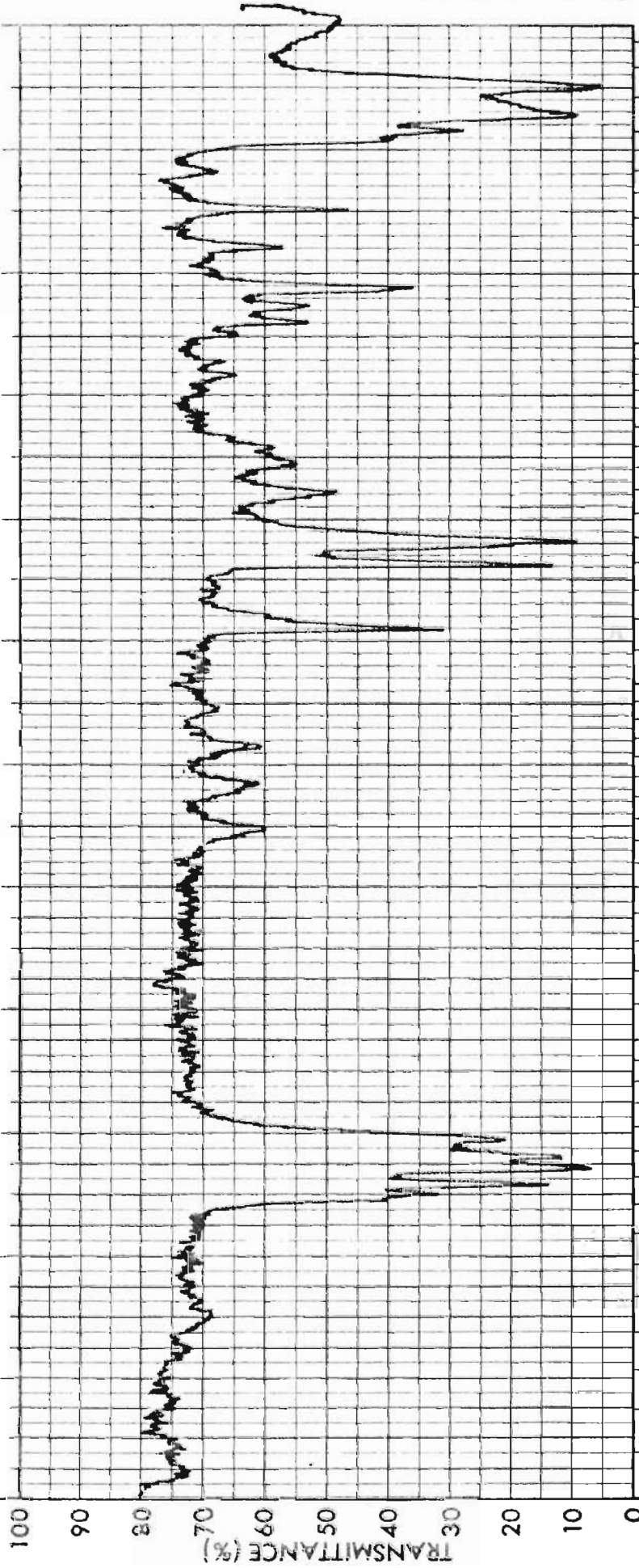
SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____

FREQUENCY (CM⁻¹)

4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600



TRANSMITTANCE (%)

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

REMARKS

Espectro NP 6

ORIGIN o-xileno

PURITY Calidad reactivo

SPEED NORMAL - FAST

SLITS NORMAL - WIDE

PHASE liquido

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

DATE 21 - April - 86

OPERATOR René Max Bustillo

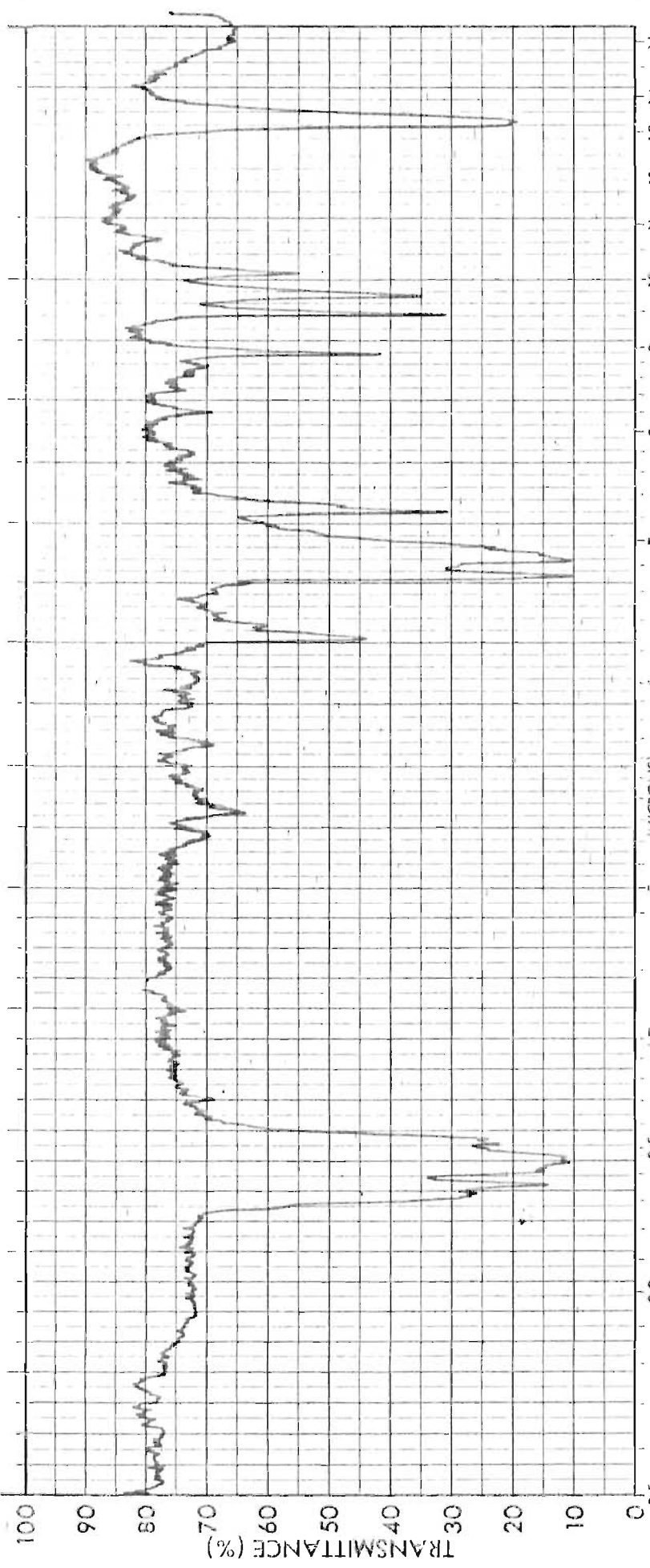
ELIKIN-ILMEI

SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____

FREQUENCY (CM⁻¹) 4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600



(MICRONS)

REMARKS

Espectro Nº 7

ORIGIN m-xileno

PURITY Calidad reactiva

SPEED NORMAL FAST

SLITS NORMAL WIDE

PHASE liquido

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

DATE 21 - Abril - 86

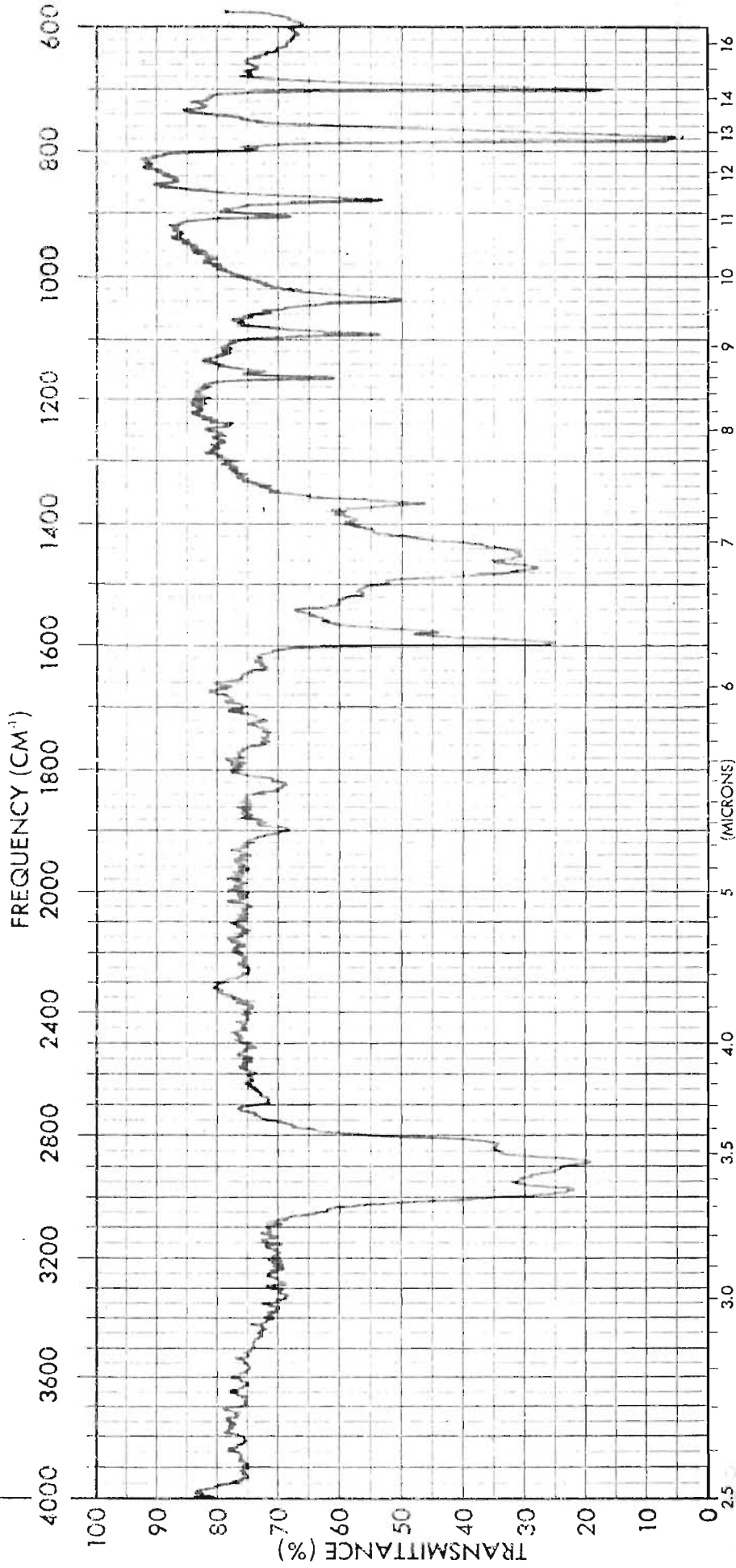
OPERATOR René Max Bustillo

P | K I I H I L M | I I

SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____



PEIKIN-ILMIR

ORIGIN P-xileno
 PURITY Celidad reactiva
 SPEED NORMAL FAST
 SLITS NORMAL WIDE
 PHASE Líquido
 CONCENTRATION _____
 THICKNESS _____
 DATE 21-11-55
 OPERATOR René Mex Bustillo

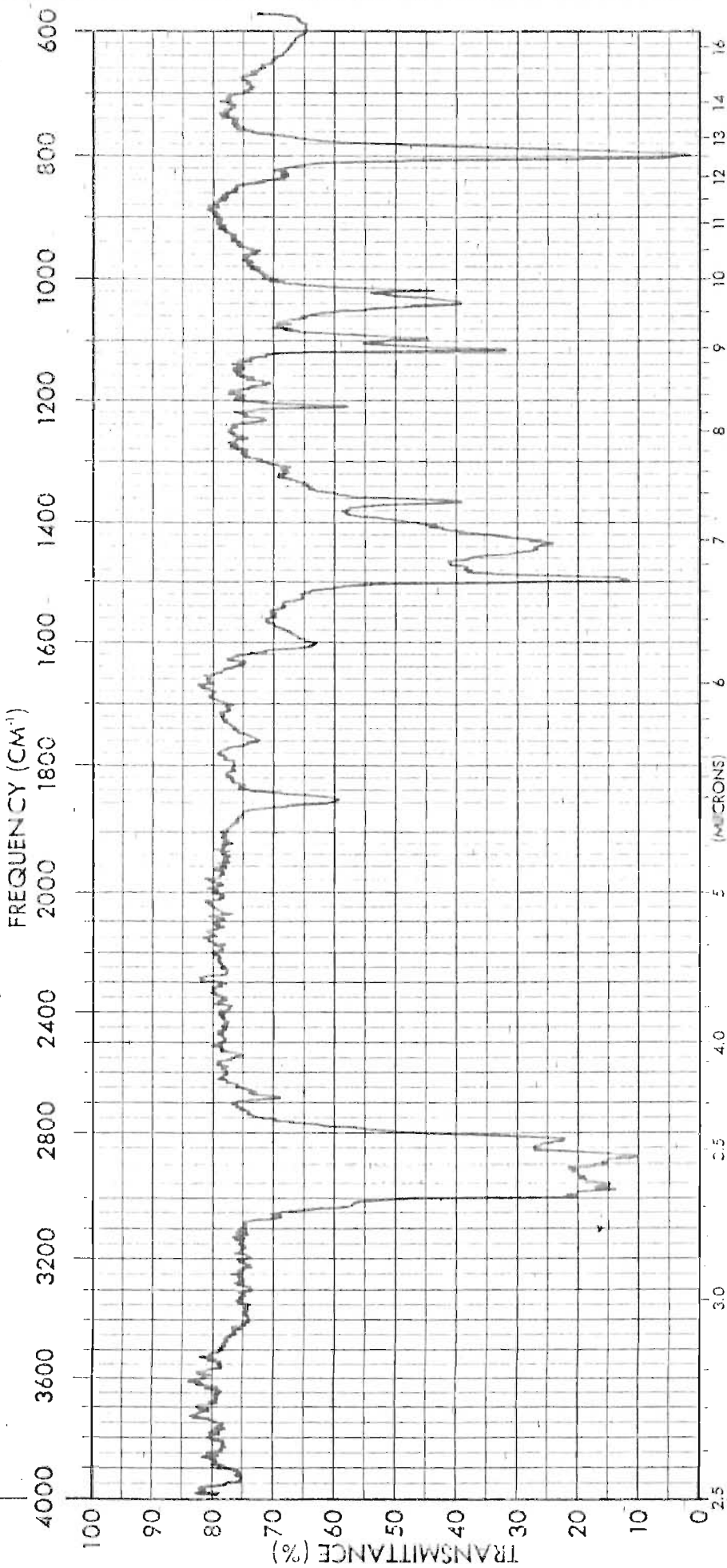
SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1

SAMPLE 2

REMARKS

Espectro No 8



REMARKS

Espectro NR 9

ORIGIN Gasoline Esso

PURITY Regular

SPEED NORMAL - FAST

SLITS NORMAL - WIDE

PHASE Liquida

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

DATE 30 - Junio - 86

OPERATOR René Max Bustillo

IR

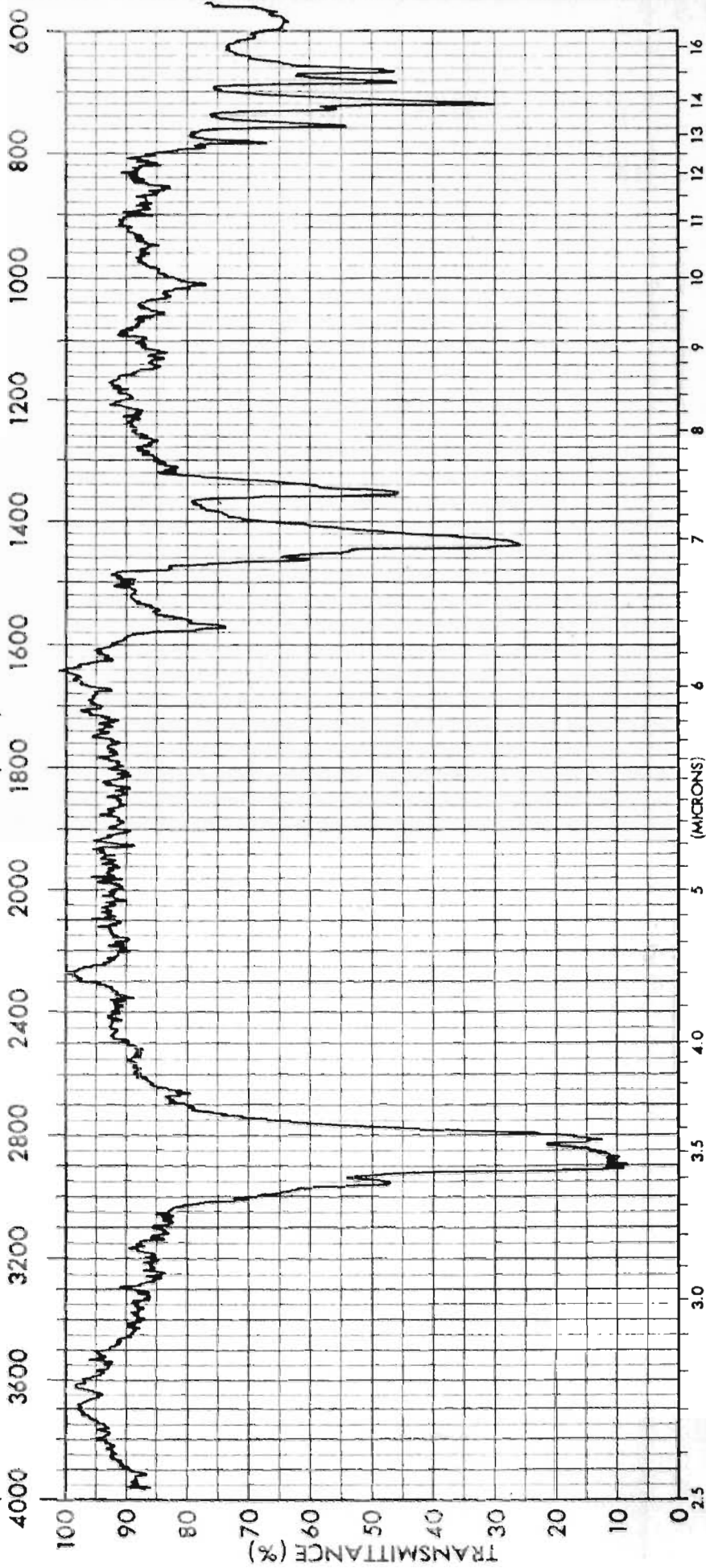
SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1

SAMPLE 2

FREQUENCY (CM⁻¹)

FREQUENCY (CM⁻¹)



TRANSMITTANCE (%)

(MICRONS)

PERKIN-ELMER

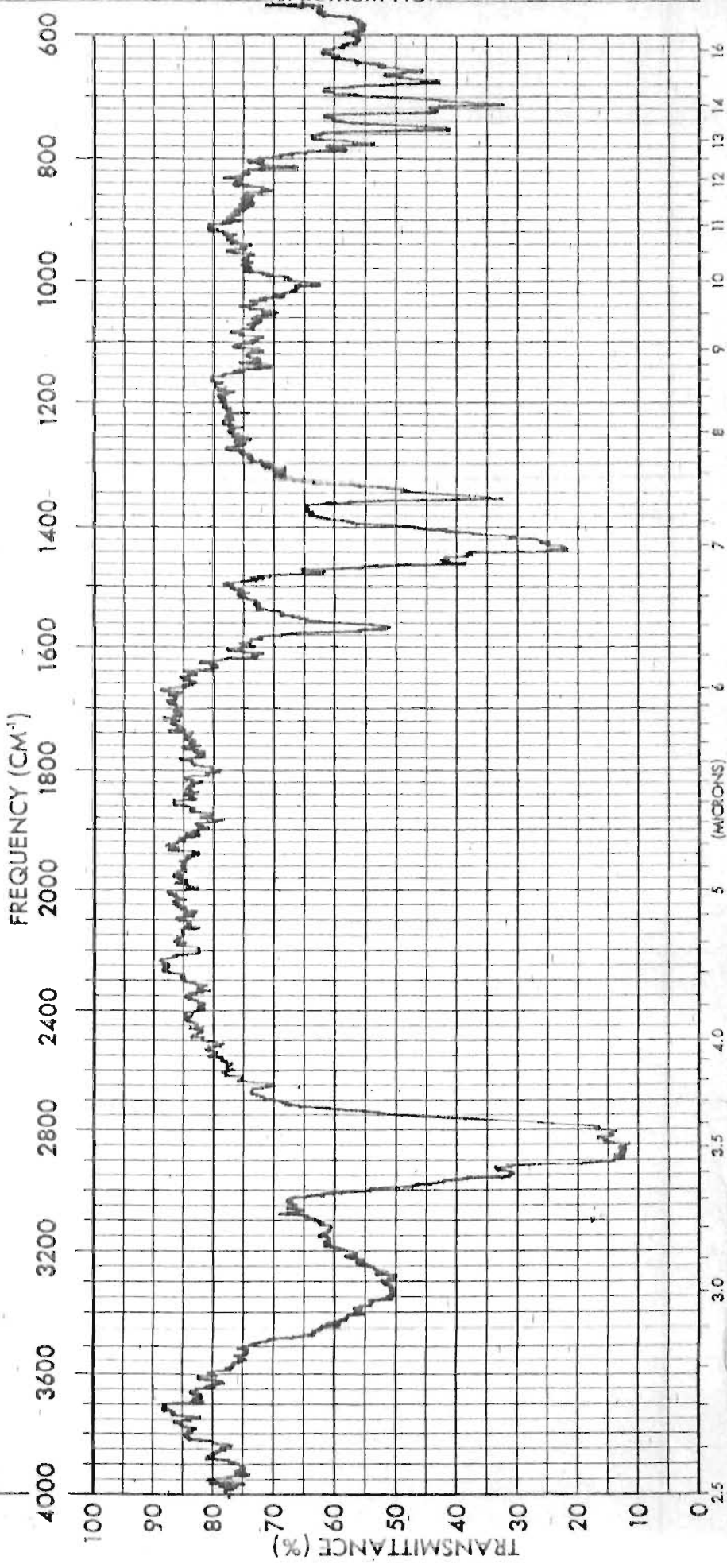
ORIGIN Gasolina Esso Especial
 PURITY _____
 SPEED NORMAL - FAST
 SLITS NORMAL - WIDE
 PHASE Líquida
 CONCENTRATION _____
 THICKNESS _____
 DATE 29 - Julio - 86
 OPERATOR René Max Bustillo

REMARKS _____
 Espectro Nº 10

SPECTRUM NO. _____

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____



PIRKII HELI III

ORIGIN Gesolina Esso Especial
 PURITY Gesolina reciente
 SPEED NORMAL - FAST
 SLITS NORMAL - WIDE
 PHASE Liquida
 CONCENTRATION _____
 THICKNESS _____
 DATE 29 - Julio-86
 OPERATOR René Max Bustillo

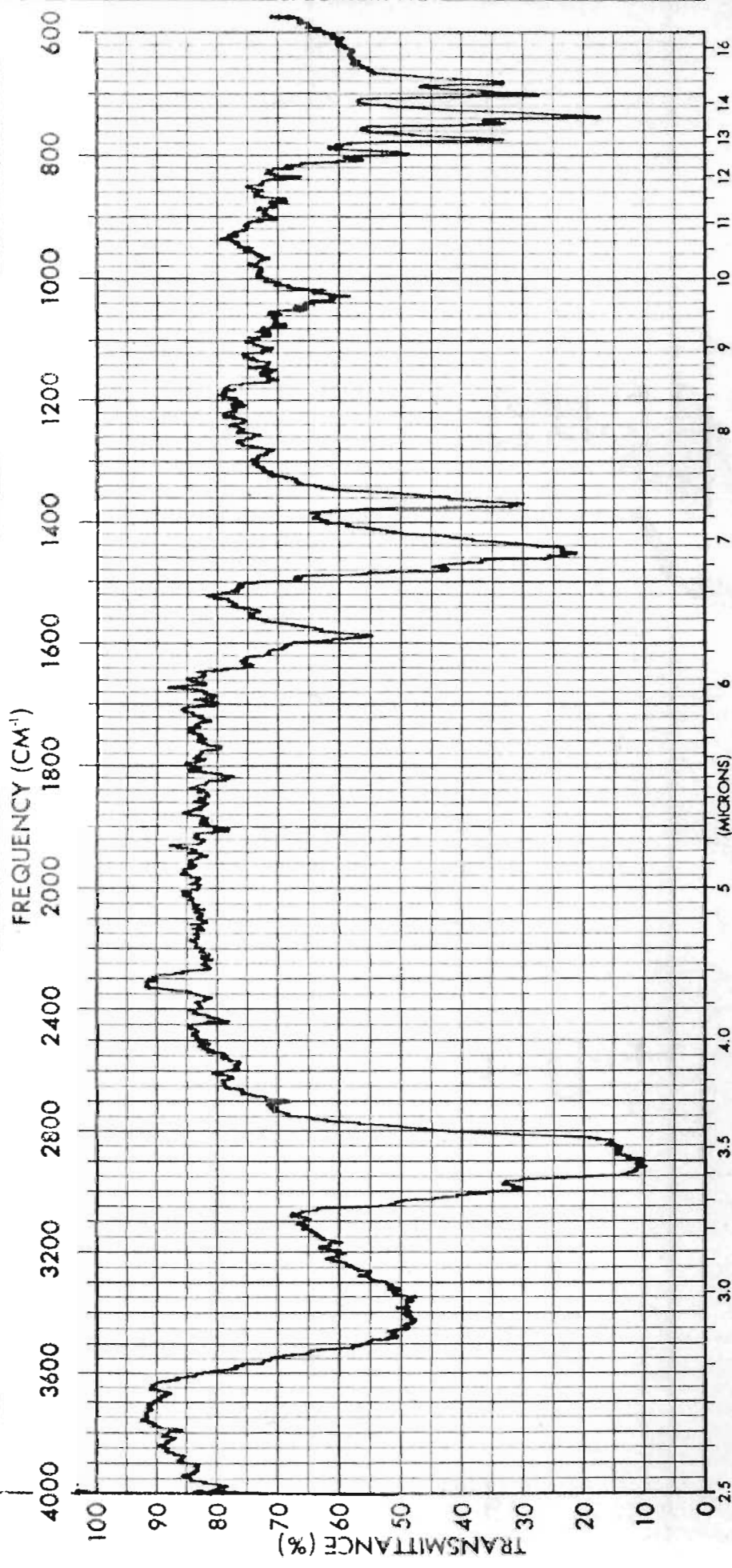
REMARKS

Espectro Nº 11

SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1

SAMPLE 2



PIRKHIN-ELMI IR

REMARKS

Espectro Nº 12

ORIGIN Gasolina Essc

PURITY Regular reciente

SPEED NORMAL FAST

SLITS NORMAL WIDE

PHASE Líquida

CONCENTRATION _____

THICKNESS _____

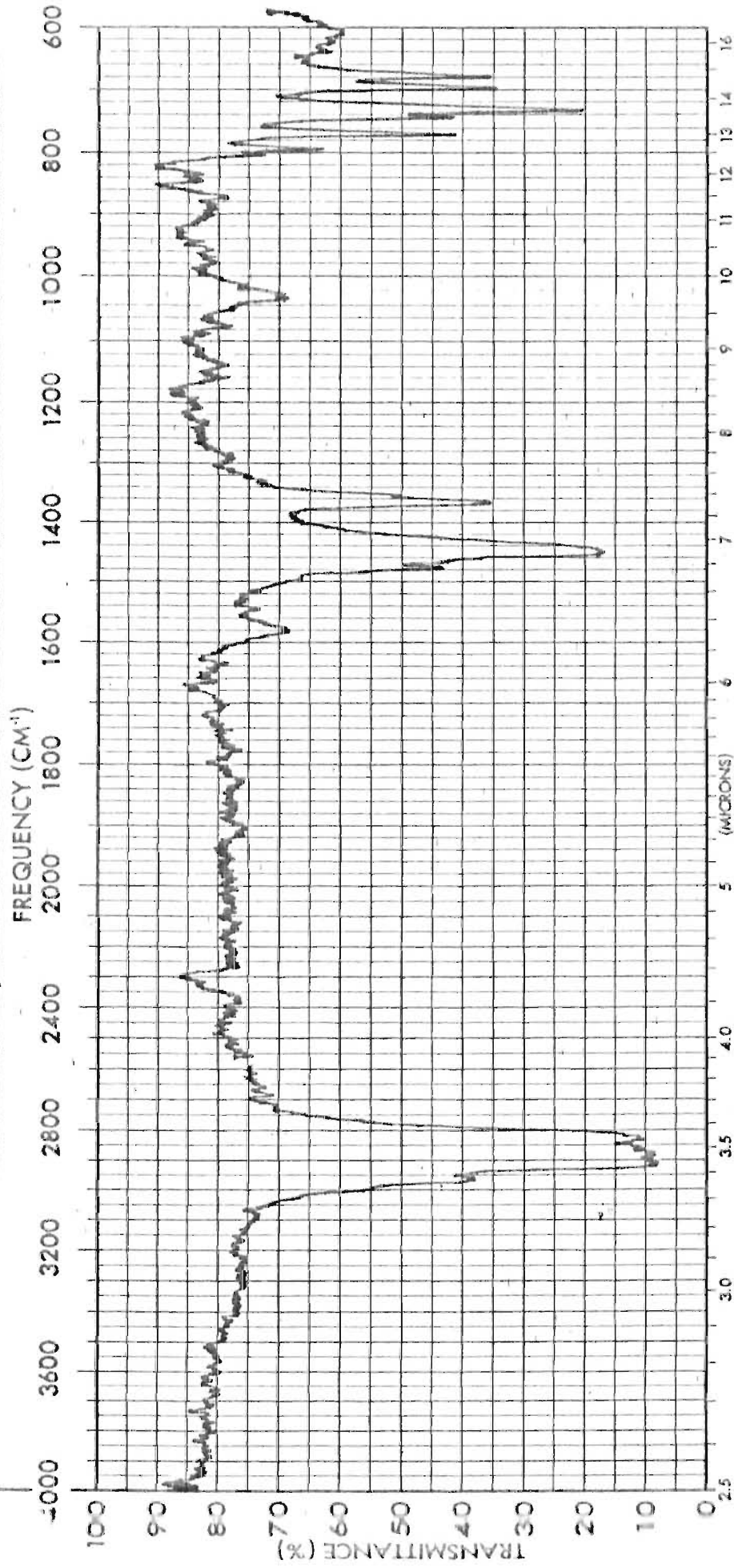
DATE 28 - Abril-86

OPERATOR René Max Bustillo

SPECTRUM NO. 1

SAMPLE 1 _____

SAMPLE 2 _____



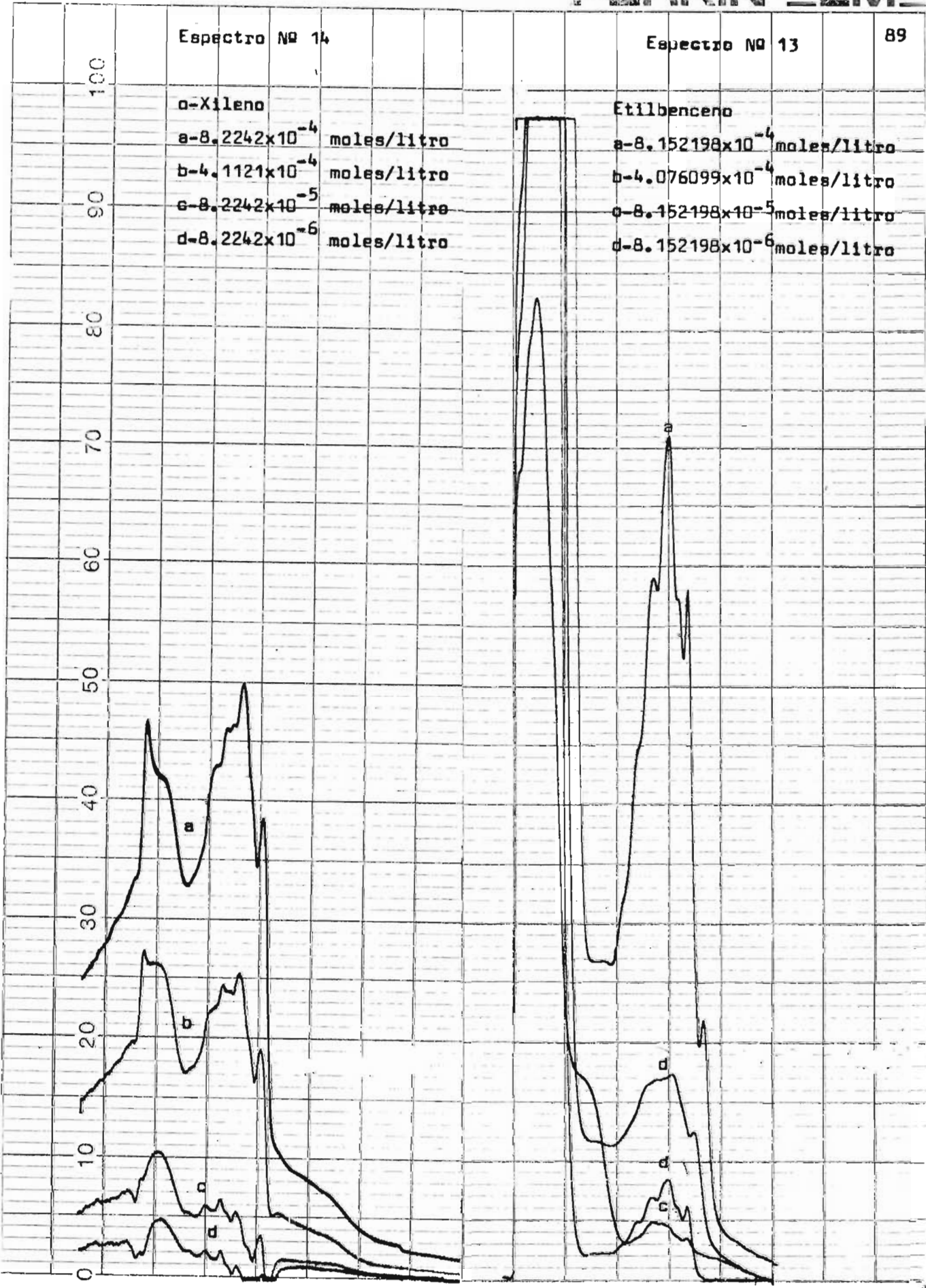
Espectro Nº 14

Espectro Nº 13

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

o-Xileno
 a- 8.2242×10^{-4} moles/litro
 b- 4.1121×10^{-4} moles/litro
 c- 8.2242×10^{-5} moles/litro
 d- 8.2242×10^{-6} moles/litro

Etilbenceno
 a- 8.152198×10^{-4} moles/litro
 b- 4.076099×10^{-4} moles/litro
 c- 8.152198×10^{-5} moles/litro
 d- 8.152198×10^{-6} moles/litro



Espectro Nº 16
p-xileno

Espectro Nº 15
m-xileno

a- 8.01132×10^{-4} moles/litro

a- 8.034528×10^{-4} moles/litro

b- 4.00566×10^{-4} moles/litro

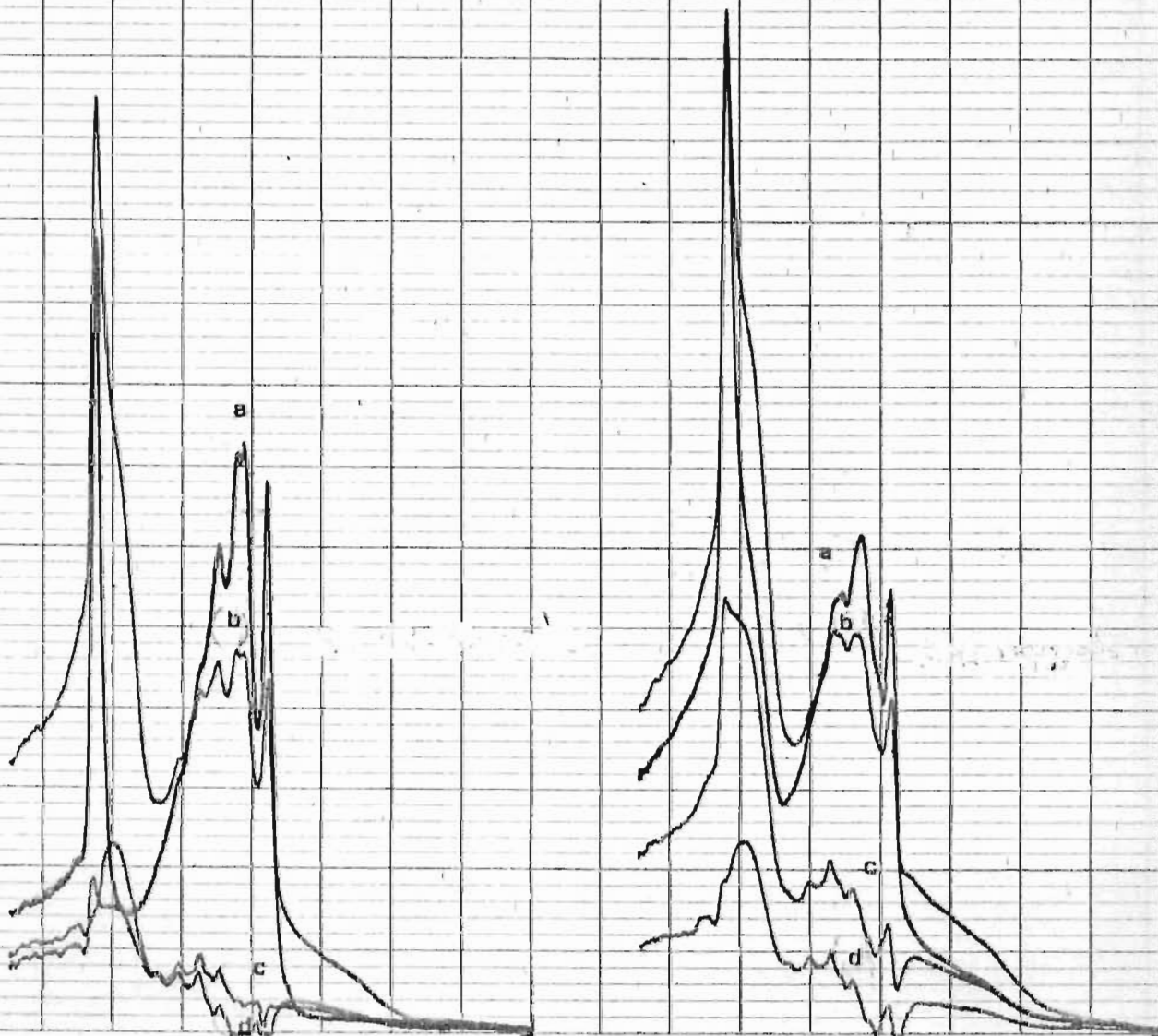
b- 4.017264×10^{-4} moles/litro

c- 8.01132×10^{-5} moles/litro

c- 8.034528×10^{-5} moles/litro

d- 8.01132×10^{-6} moles/litro

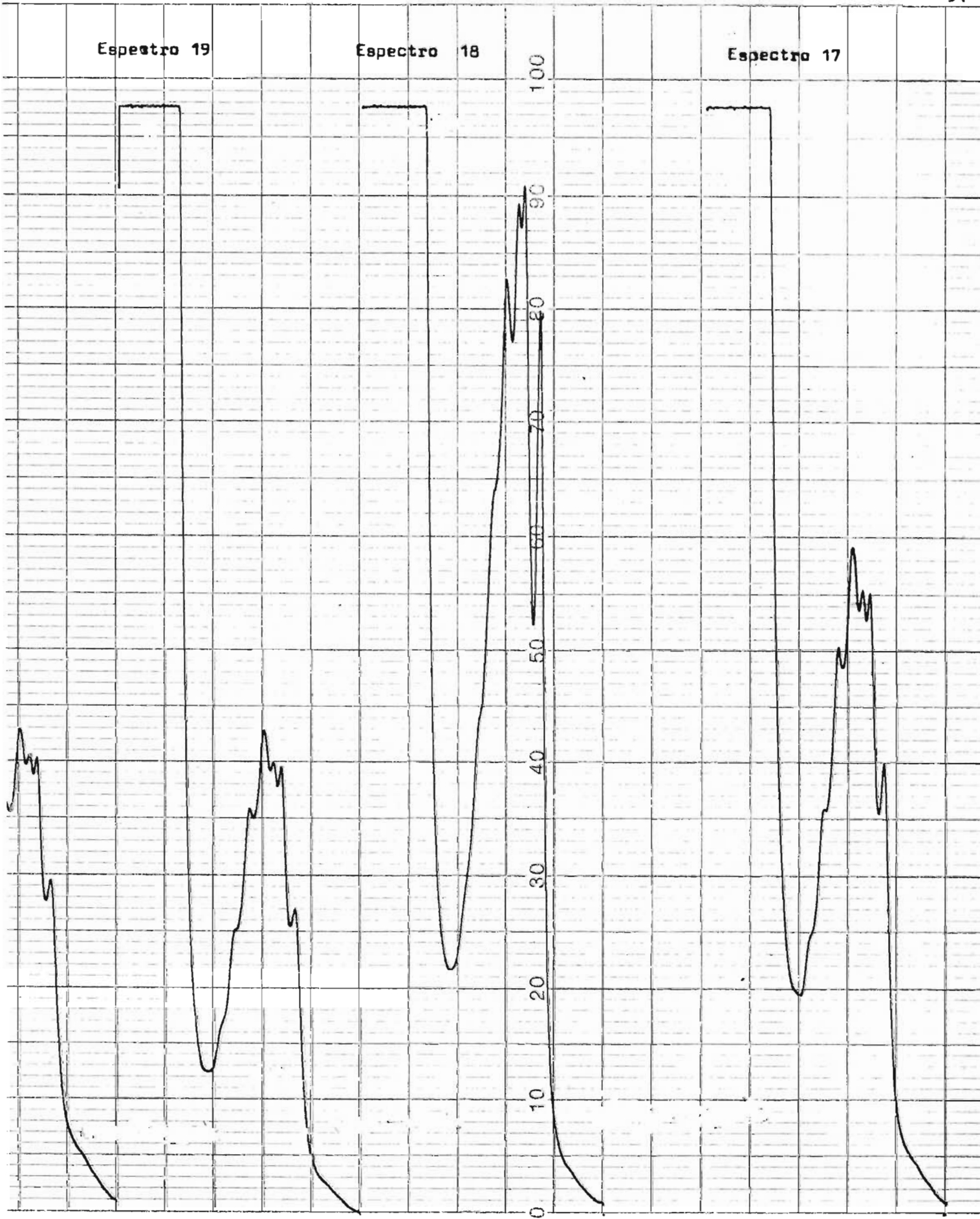
d- 8.034528×10^{-6} moles/litro



Espectro 19

Espectro 18

Espectro 17



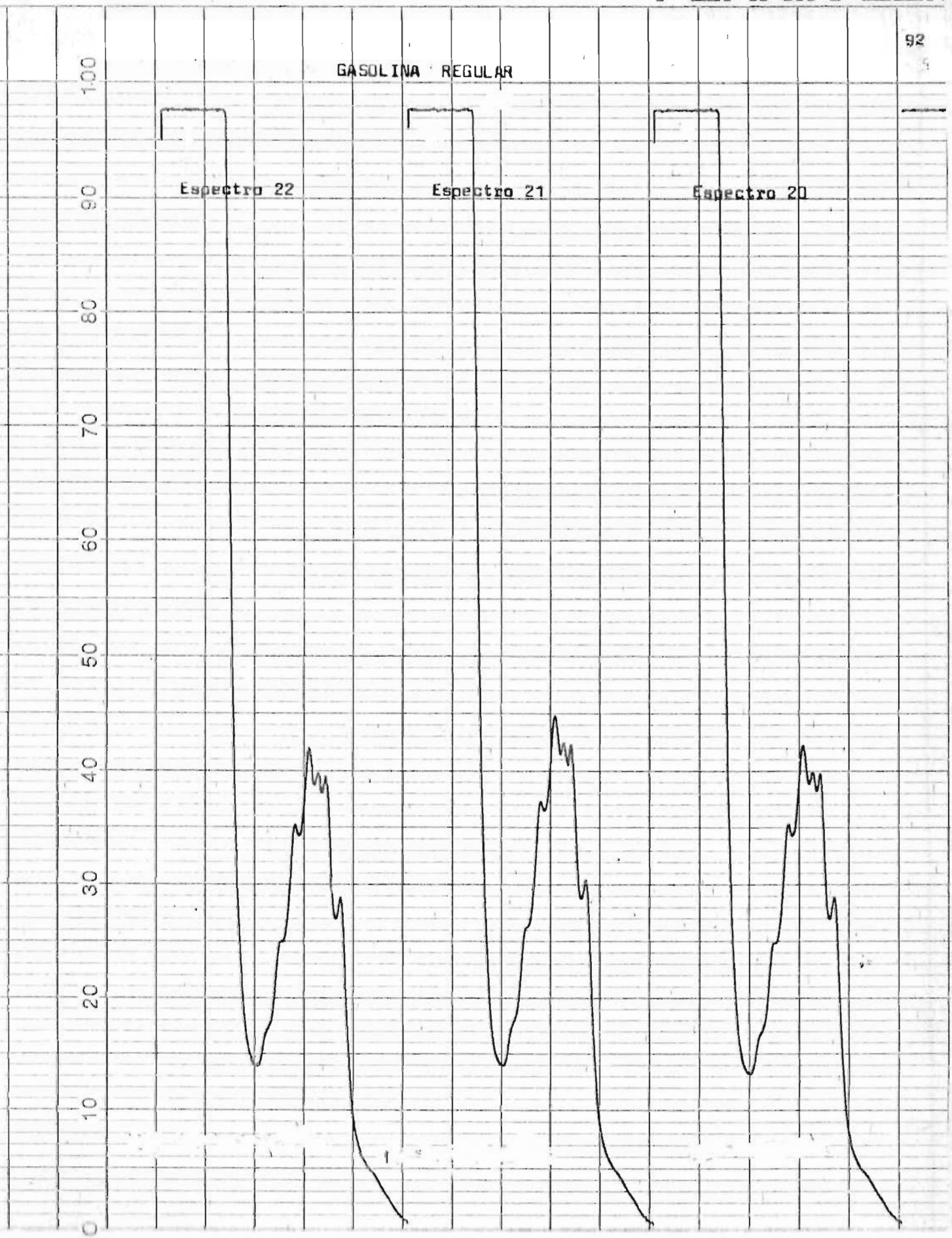
GASOLINA REGULAR

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Espectro 22

Espectro 21

Espectro 20



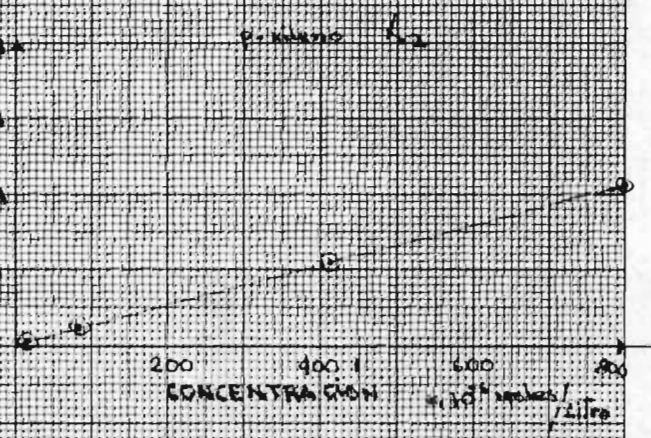
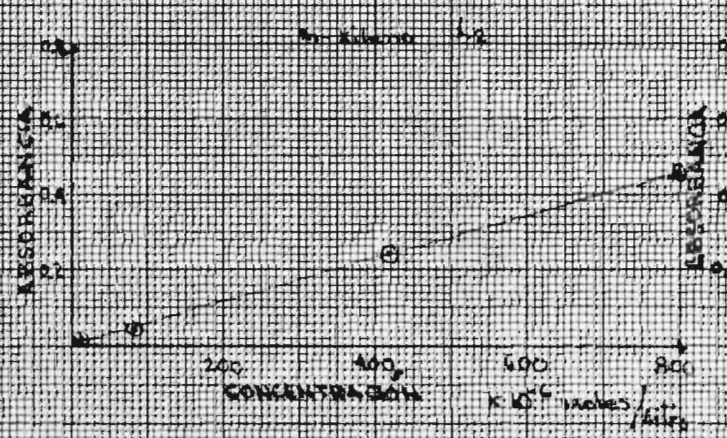
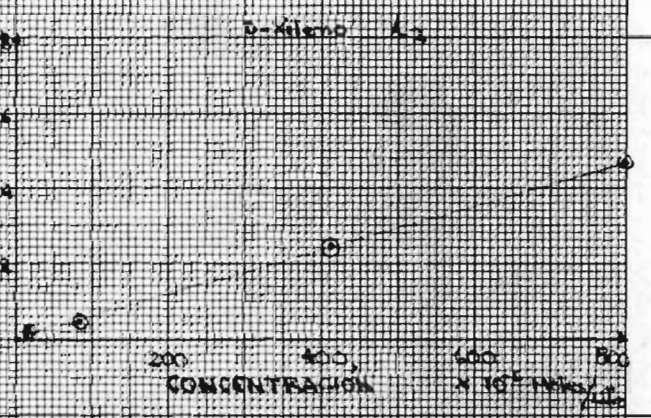
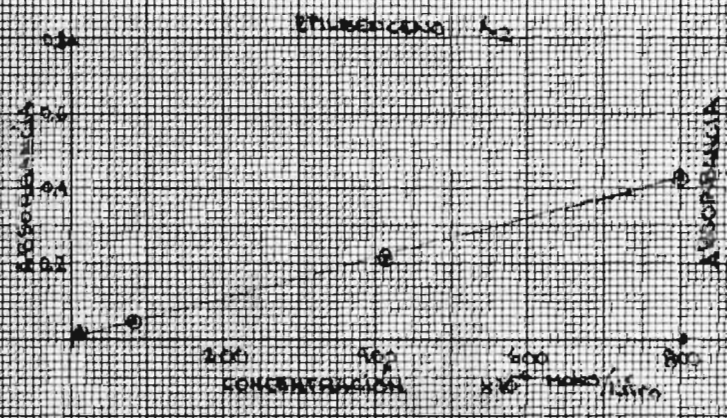
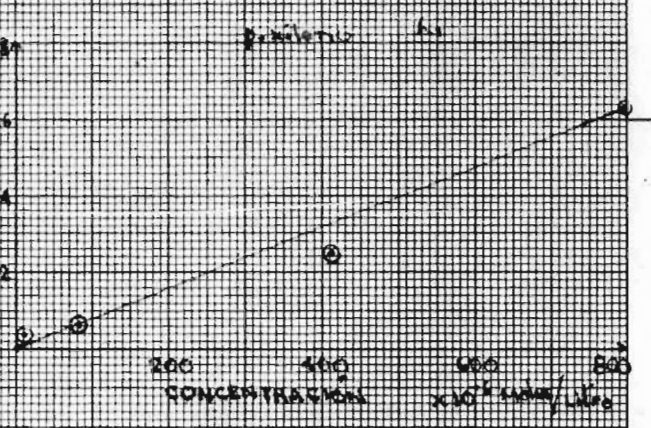
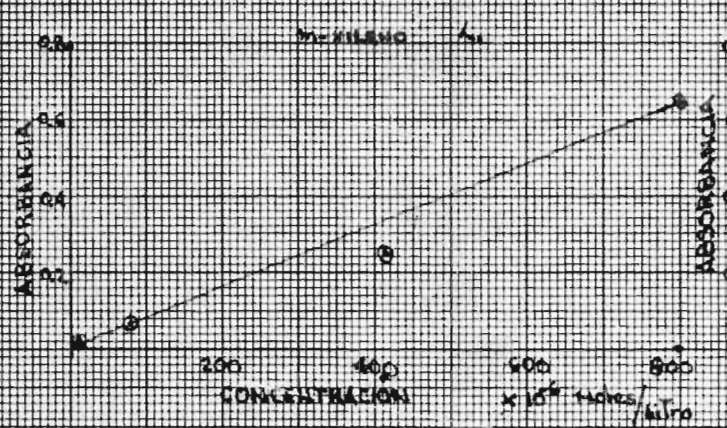
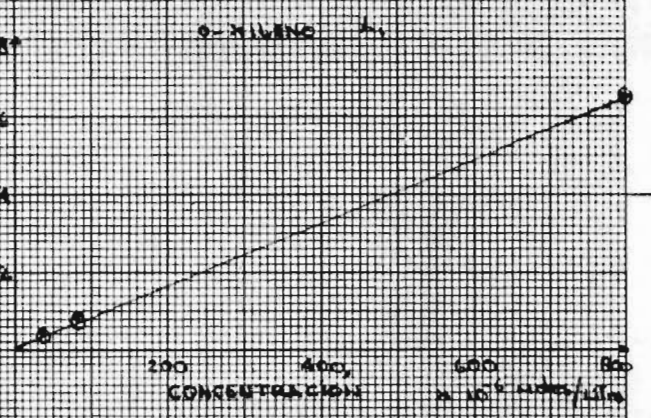
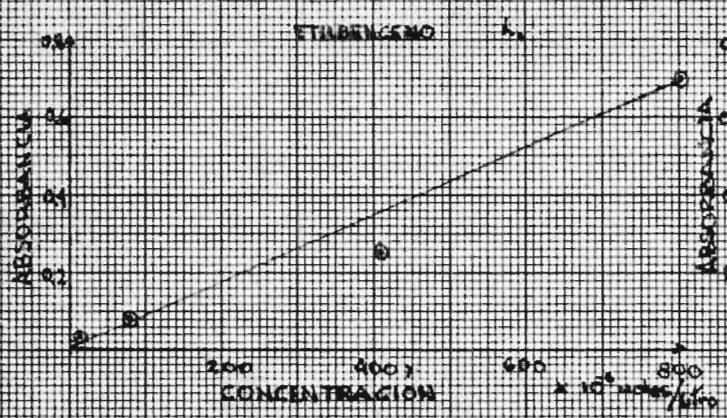
Determinación de absorptividades Molares a Frecuencias específicas para cada componente.

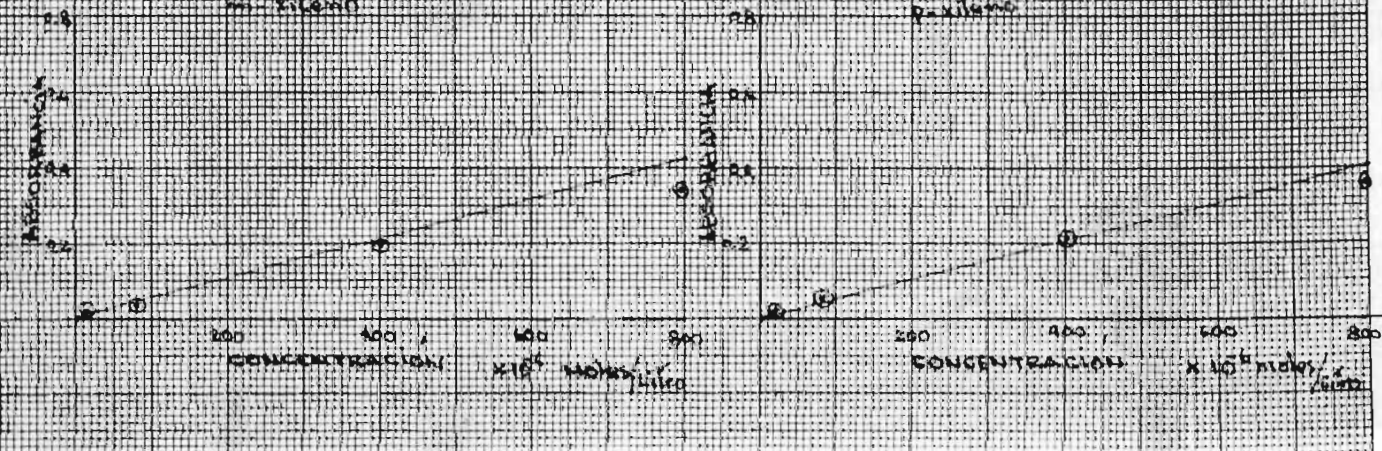
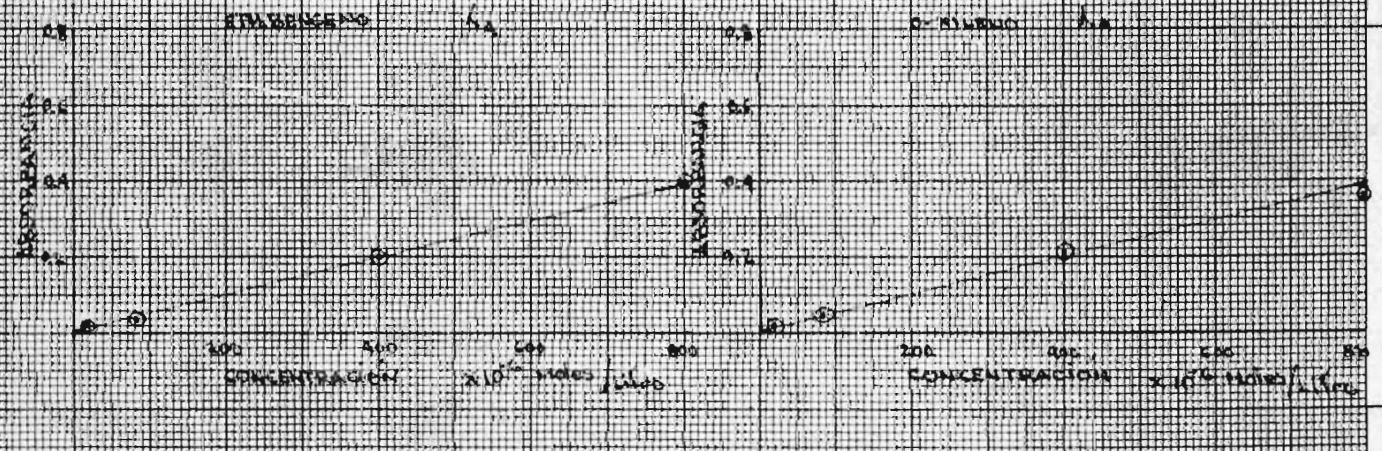
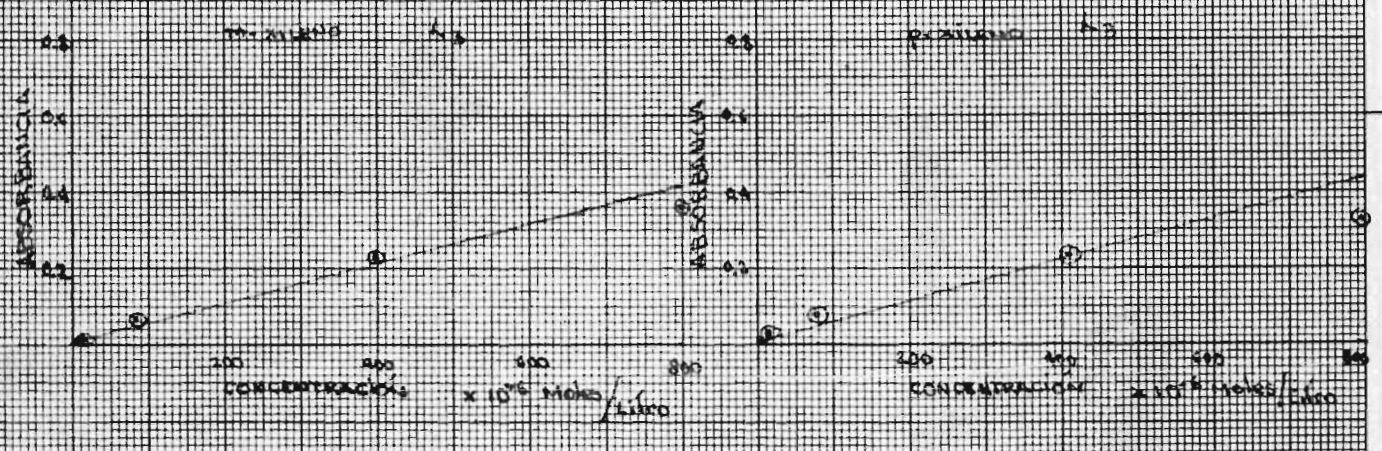
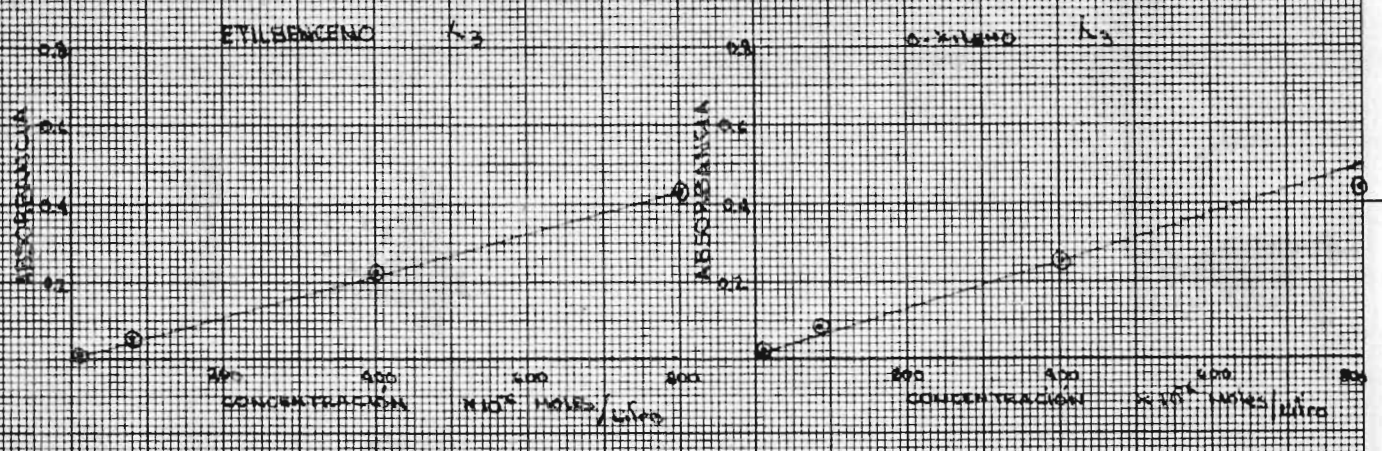
$$\phi = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad \text{Pendiente de la recta.}$$

COMPONENTE	k_1 (E=litro/cm.mcd)	k_2 (E=lit/cm.mcd)	k_3 (E=lit/cm.mcd)	k_4 (E= lit/cm.mcd)
ETILBENCENO	877.61	534.78	536.00	444.57
o-XILENO	823.74	577.97	531.62	423.25
m-XILENO	804.50	576.35	545.45	434.46
p-XILENO	811.32	518.55	555.17	498.53

Absorptividades Molares a Frecuencias Específicas.

Gráficos Absorbancia vs concentración .





C A P I T U L O 5
DISCUSION Y CONCLUSIONES

D I S C U S I O N

Al efectuar el presente trabajo de análisis cuantitativo de xilenos y etilbenceno en gasolina por espectroscopía infrarroja y U V; nos hemos enfrentado a situaciones importantes de mencionar tales como :

- a- Calibración del aparato (espectrofotómetro I R. P.E. 710 A), efectuando el cálculo de la desviación media, tomando como referencia el espectro del poliestireno estandar, donde se obtuvo el valor de 15.1570 cm^{-1} como desviación media de la frecuencia (ver tabla 2 pág. 57).
- b- Determinación del espesor de la celda a utilizar en espectroscopía infrarroja. Esta medida se efectúa, partiendo del espectro de la celda vacía. De esta manera el espesor de la celda está relacionado con el número de picos obtenidos entre dos frecuencias cualesquiera por la siguiente ecuación :

$$b = \frac{n}{2(\nu_2 - \nu_1)}$$

Donde b es el espesor de la celda, n el número de picos y ν_1 y ν_2 son las frecuencias escogidas, de tal manera que puedan contarse los picos, el valor obtenido para la celda fue $b = 0.055 \text{ cm}$. Ver-

página 49 y espectros Nº 1, 2 y 3.

El procedimiento para este cálculo se realizó así :

- i- Se escogieron como límites de frecuencia 2400 y 1800 cm^{-1} , luego se procedió a contar el número de picos en ese rango, obteniéndose se para el espectro normal 72 picos y para el rápido, 60 picos- como promedio, aplicando posteriormente la fórmula, se obtuvo el valor señalado.
- c- Obtención del espectro de los compuestos puros (todos grado reactivo). En base a ellos se seleccionaron las bandas analíticas - (espectros*) etilbenceno* Nº 5 o-xileno* Nº 6, m-xileno* Nº 7, p-xileno* Nº 8, además de considerar cuatro absorbancias a cuatro frecuencias, para el cálculo del valor de "E"; necesario para incluirlo junto con el valor del espesor de la celda como el valor- constante A_n, B_n, C_n, D_n ; en las ecuaciones lineales para el cálculo de las concentraciones de los cuatro isómeros considerados.
- d- Muestreo para el análisis de xilenos y etilbenceno.
- En cada una de las muestras se midieron cuatro absorbancias, a cuatro frecuencias y se insertaron estos valores en cuatro ecuaciones lineales así :

$$k_1 A_m = A_1 C_I + B_1 C_{II} + C_1 C_{III} + D_1 C_{IV}$$

k_2

$$A_m = A_2 C_I + B_2 C_{II} + C_2 C_{III} + D_2 C_{IV}$$

k_3

$$A_m = A_3 C_I + B_3 C_{II} + C_3 C_{III} + D_3 C_{IV}$$

k_4

$$A = A_4 C_I + B_4 C_{II} + C_4 C_{III} + D_4 C_{IV}$$

La manipulación matemática fue facilitada por el uso del álgebra de matrices.

Los valores de las concentraciones obtenidas siguiendo este proceso, pueden observarse en la tabla 8a para gasolinas regulares y en la tabla 8b para gasolina especial.

Aún con todos los inconvenientes presentados en el desarrollo del análisis cuantitativo de xilenos, y etilbenceno por espectrofotometría-

I R ; se está satisfecho con los resultados obtenidos; además esta técnica instrumental, es muy importante para análisis del tipo considerado en este trabajo, y dejamos como sugerencia, se incluya dentro del programa de Química Instrumental por la aplicación industrial en el análisis químico y en general por la versatilidad en análisis de mezclas que presenta este método instrumental.

Considerando la segunda parte del trabajo con la utilización de la espectroscopia ultravioleta podemos mencionar.

- a- Se determinaron los máximos de absorbancia de los componentes puros para seleccionar las bandas analíticas (espectros*) etilbenceno* Nº 13, o-xileno* Nº 14 m-xileno* Nº 15, p-xileno* Nº 16, además se hicieron cuatro diluciones de cada uno de los componentes puros, midiendo sus absorbancias, para posteriormente calcular mediante el gráfico absorbancia Vrs. concentración, el valor de la absorptividad molar de cada uno de los cuatro componentes a cuatro longitudes de onda ver gráficos páginas 93, 94, 95.
- b- Muestreo. Para el análisis se diluyó cada una de las muestras por un factor de dilución igual a mil, para poder efectuar las lecturas en el rango U V; siguiendo el procedimiento del literal "d" pág 97 (IR), y posteriormente multiplicando este valor por el factor de dilución obtuvimos los resultados reportados en la tabla 12 pág 74.

CONCLUSIONES

El análisis cuantitativo de mezclas, es posible realizarlo, tanto por espectroscopía I R, como por espectroscopía U V; siempre y cuando los espectros por analizar, presenten las estructuras detalladas de las - bandas, y que estas se encuentren lo suficientemente separadas, como para poder medir con exactitud la ubicación de la absorbanza.

Aún cuando es posible realizar el análisis cuantitativo de gasolinas, tanto por espectrofotometría infrarroja como por espectrofotometría - ultravioleta; no es posible realizar comparaciones entre estos dos mé - todos instrumentales de análisis; en primer lugar porque en la técnica seguida para el análisis por espectrofotometría U V, se deben to - mar en consideración algunos parámetros como solvente y pureza del - mismo, ya que las trazas de impurezas pueden decrecer el rango usual - hacia las más bajas longitudes de onda, ocasionando con ello errores - en el análisis, además en la manipulación de la muestra (diluciones) se pueden incluir otros errores que están fuera del alcance del opera - dor, como son, errores debido al material y equipo utilizado y los - errores indeterminados que siguen la ley de probabilidad y constitu - yen errores fortuitos (al azar), que se dan aún cuando se tengan las más elevadas precauciones en la operación (análisis); estos y otros - factores limitan esta técnica en el análisis de mezclas; prueba de - ello son los resultados obtenidos en este trabajo, pues se obtuvie -

ron valores negativos de concentración para el etilbenceno y o-xileno y los valores de las concentraciones para los otros dos isómeros se incrementaron de manera considerable; por consiguiente los resultados no fueron tan definidos como con la espectrofotometría infrarroja; ésto se lo podemos atribuir a la presencia de un mismo grupo cromóforo en la estructura molecular de los xilenos, y que la influencia de la posición de los radicales alquílicos en el anillo aromático no desplaza la señal (picos), lo suficiente como para poder medir con exactitud la ubicación de las absorbancias, pues en una misma banda aparecen tres de los cuatro componentes; para nuestro caso las diferencias entre los máximos de absorbancia de los componentes de la mezcla era de dos a cuatro nanómetros.

La espectrofotometría I R, presenta ventajas sobre la espectrofotometría U V, en el análisis de mezclas pues no se requiere de solventes, ni diluciones para el análisis, se requiere menos tiempo para la operación, además los espectros I R, proporcionan la información estructural de las moléculas necesarias para el análisis; al considerar las bandas de absorción éstas se encuentran lo suficientemente separadas como para efectuar un buen análisis.

Las medidas de detonación de las gasolinas son indicadas por el número de octano; cuanto mayor sea este número menos tendencia tendrá la gasolina a detonar, entre los hidrocarburos los que presentan el mayor índice de octano son los hidrocarburos aromáticos, en consecuencia pueden adicionarse para inhibir las detonaciones. En este aná-

lisis se consideraron los xilenos por presentar un valor antidetonante elevado, sus diferencias en las concentraciones entre la gasolina regular y especial, se observan al comparar la tabla 8a con la 8b.

Variación de la concentración de xilenos y etilbenceno entre gasolina regular y gasolina especial.

Gasolina regular	Variación en moles/litro	Gasolina especial	Variación en moles/litro
Etilbenceno	0.058	o-xileno	0.3656217
p-xileno	0.162766	m-xileno	0.294352

COMPARACIONES

Espectroscopía I R

- Se requiere menos tiempo para realizar análisis

Espectroscopía U V

- El proceso de análisis es más largo, pues se requiere tiempo adicional para la preparación de muestras.

Espectroscopía I R

- La Muestra líquida no necesita diluirse para la obtención del espectro.
- El espectro es más informativo, considera en él toda la molécula.
- Las bandas están suficientemente separadas como para permitir un análisis más completo y exacto.

Espectroscopía U V

- Es necesario un factor de dilución para poder obtener un espectro.
- El espectro se debe únicamente a grupos cromóforos existentes en la estructura molecular.
- Las bandas espectrales están muy próximas, lo que dificulta un análisis exacto.

Al comparar los datos obtenidos de las tablas 8a y 8b pág 66 con la tabla 9, se observa una diferencia un ve de las centésimas a las milésimas, y, se atribuye a la capacidad de las máquinas (calculadora, computadora) se puede comparar por ejemplo los datos obtenidos para una muestra específica, donde los valores coinciden hasta la cuarta cifra decimal (ver muestra 1 de la tabla 13 pág 74 y comparar con la tabla 14 pág 75 que corresponden a la misma muestra). Los cuadros comparativos de resultados (cálculos) se pueden observar en la pág - 71 y pág 76.

En resumen, consideramos que el método experimental es muy satisfactorio y que cumple con los objetivos propuestos para su desarrollo.

B I B L I O G R A F I A

1. American Petroleum Research Project 44, Catalog of Infrared Spectral Data. Obtainable from Carnegie Institute of Technology, Pittsburg 13, pa.
2. Ayres, G. H., Análisis Químico Cuantitativo, Ediciones del Castillo, S.A. Madrid 1970.
3. Ayres, F., Matrices, Libros Mc Graw - Hill 1969. (4*)
4. Brieger, G., A Laboratory Manual for Modern Organic Chemistry, Harper & Row, Publishers Incorporated 1969.
5. Conley, R.T., Espectroscopía Infrarroja, Editorial Alhambra, S.A. 1979.
6. Considine, D.M., Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, Sixth Edition, Editorial Van Nostrand Reinhold 1983. (2*), (3*)
7. Creitz, E. C., Secretary, National Bureau of Standards. Washington 25, D.C. Keysort Card.

8. Delahay, P., Instrumental Analysis, New York, The Mac Millan - Company 1967.
9. Dyer, J.R., Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos. Editorial Prentice (Hall International) 1973.
10. Flemin, I., Williams, D.H., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1966.
11. Gilmar, H., Treatise on Organic Chemistry, Vol. III, Application of Infrared and Ultraviolet Spectra To Organic Chemistry", Foil - Miller, John Wiley and Sons 1953.
12. Lambert, J.B., Shurvell, H. F., Verbit L., Cooks, R.G., and Stout, G.H., Organic Structural Analysis, Mac Millan, New York 1976.
13. Morcillo, R.J., Espectroscopía Infrarroja, Monografía Nº 12, serie Química. Programa Científico y Tecnológico Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General DEA.
14. Rao, C.N. R., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kanpur, India 1963. Academic Press New York.

15. Reilley, N.C., Sanyer, T.D., Experiments for Instrumental Methods, Mc Graw - Hill Book Company Inc. New York 1961.
16. Resnick, R., Halliday, D., Física Parte I, 8a. Impresión Compañía Editorial Continental, S.A. 1975.
17. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds. 3a Ed. Wiley, New York - 1974.
18. Strobel, A.H., Instrumentación Química. Editorial Limusa México - 1974.
19. Wilkerson, C. R., Infrared Quantitative Analysis Data. Published in Analytical Chemistry with the Cooperation of the Coblenz Society.