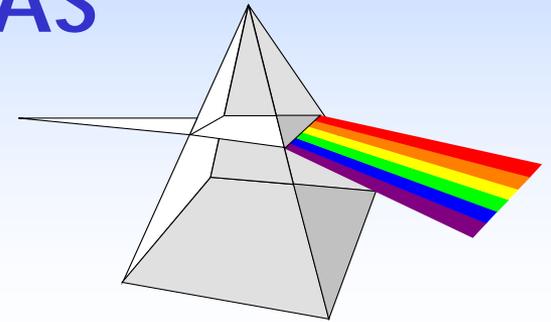


Introducción a las Técnicas Espectroscópicas

INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS



- Propiedades de la radiación electromagnética
- Espectro Electromagnético
- Absorción de la radiación electromagnética
 - Absorción atómica y molecular
 - Relación entre absorbancia y concentración: Ley de Beer
 - Limitaciones de la ley de Beer
- Emisión de la radiación electromagnética
 - Espectros de emisión
 - Emisión atómica y molecular



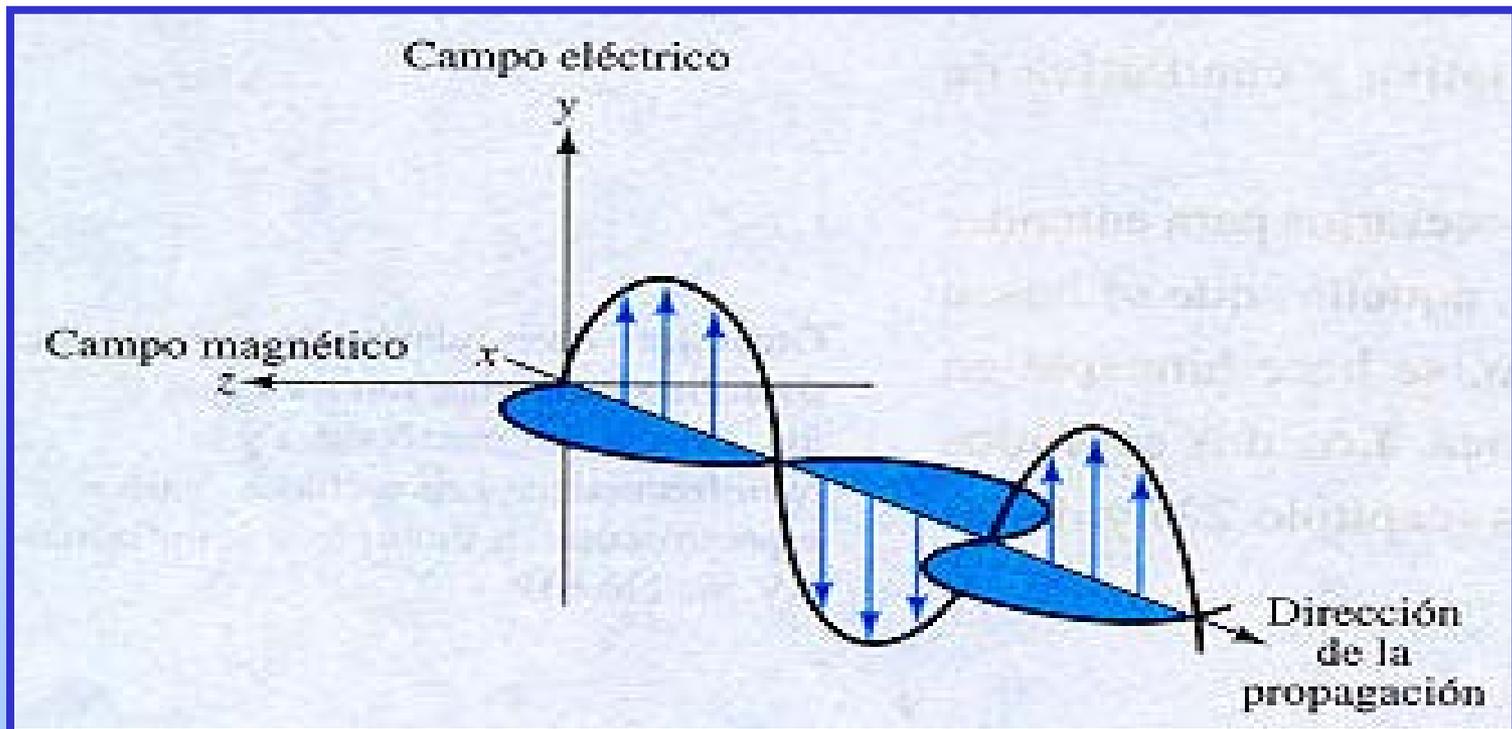
BIBLIOGRAFÍA

- 1.- SKOOG, WEST, HOLLER & CROUCH, "Fundamentos de Química Analítica", Thomson & Paraninfo, Madrid, 2005
- 2.- HARRIS, D. C., "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Reverté, Barcelona, 2007
- 3.- RUBINSON, K. A. y RUBINSON, J. F., "Análisis Instrumental", Pearson Education S.S., Madrid, 2000
- 4.- http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium
(01-10-2017)
- 5.- <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/index.html>
(01-10-2017)

Radiación electromagnética

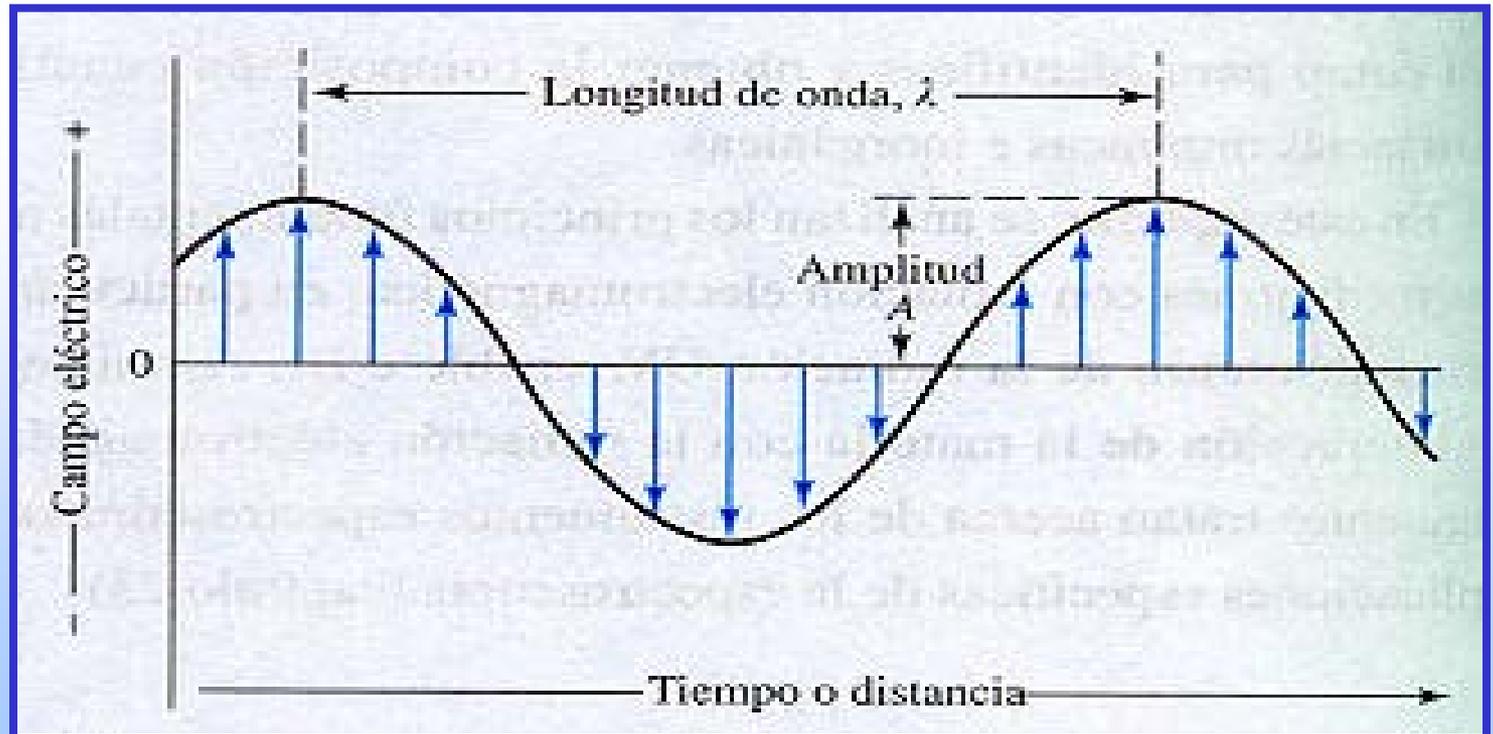
Es el tipo de **energía** que se transmite a través del espacio a gran velocidad

Las propiedades de la radiación electromagnética pueden describirse considerando su **naturaleza de onda y de corpúsculo**



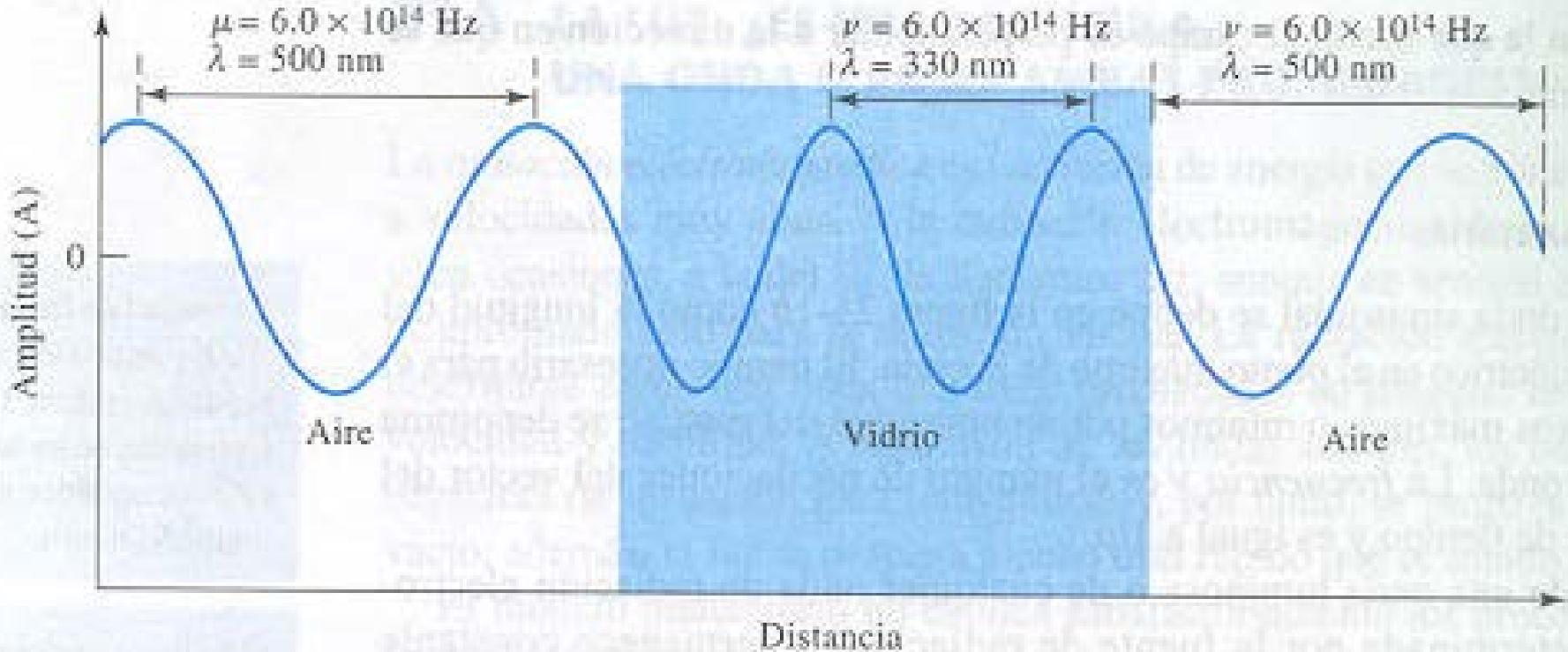
Propiedades de la onda

- La radiación electromagnética se puede describir como un campo eléctrico que experimenta **oscilaciones sinusoidales** a medida que se desplaza en el espacio
- El campo eléctrico se puede representar mediante un vector cuya longitud es proporcional a la fuerza del campo



- Cuando la radiación electromagnética atraviesa un medio material, $v \downarrow$ ya que el campo electromagnético de la radiación interacciona con los electrones de los átomos o las moléculas del medio

Dado que $v = cte \Rightarrow \lambda \downarrow$



Espectro de la radiación electromagnética

Tipo de cambio cuántico

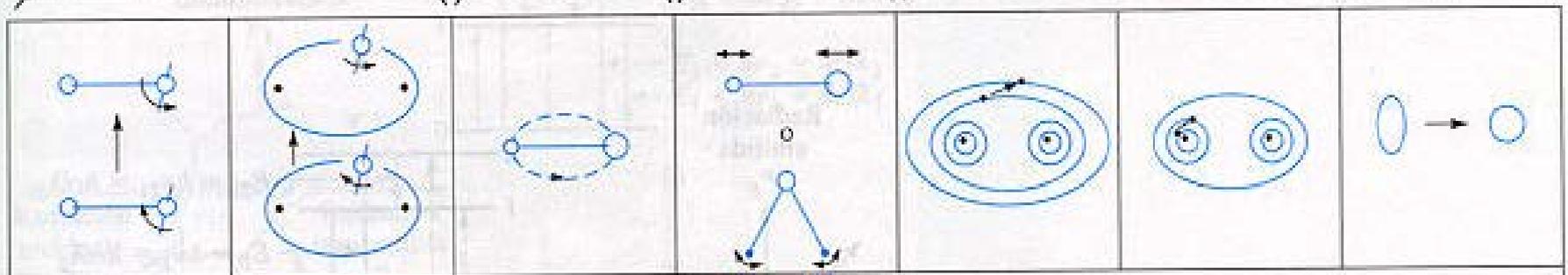
Cambio de espín

Cambio de orientación

Cambio de configuración

Cambio de distribución electrónica

Cambio de configuración nuclear



| | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 10^{-2} | 1 | 100 | 10^4 | 10^6 | 10^8 |
| Número de onda, cm^{-1} | | | | | | |
| 10 m | 100 cm | 1 cm | 100 μm | 1000 nm | 10 nm | 100 pm |
| Longitud de onda | | | | | | |
| 3×10^6 | 3×10^8 | 3×10^{10} | 3×10^{12} | 3×10^{14} | 3×10^{16} | 3×10^{18} |
| Frecuencia, Hz | | | | | | |
| 10^{-3} | 10^{-1} | 10 | 10^2 | 10^5 | 10^7 | 10^9 |
| Energía, J/mol | | | | | | |

Tipo de espectroscopia

RMN

ERE

Microondas

Infrarrojo

Ultravioleta y visible

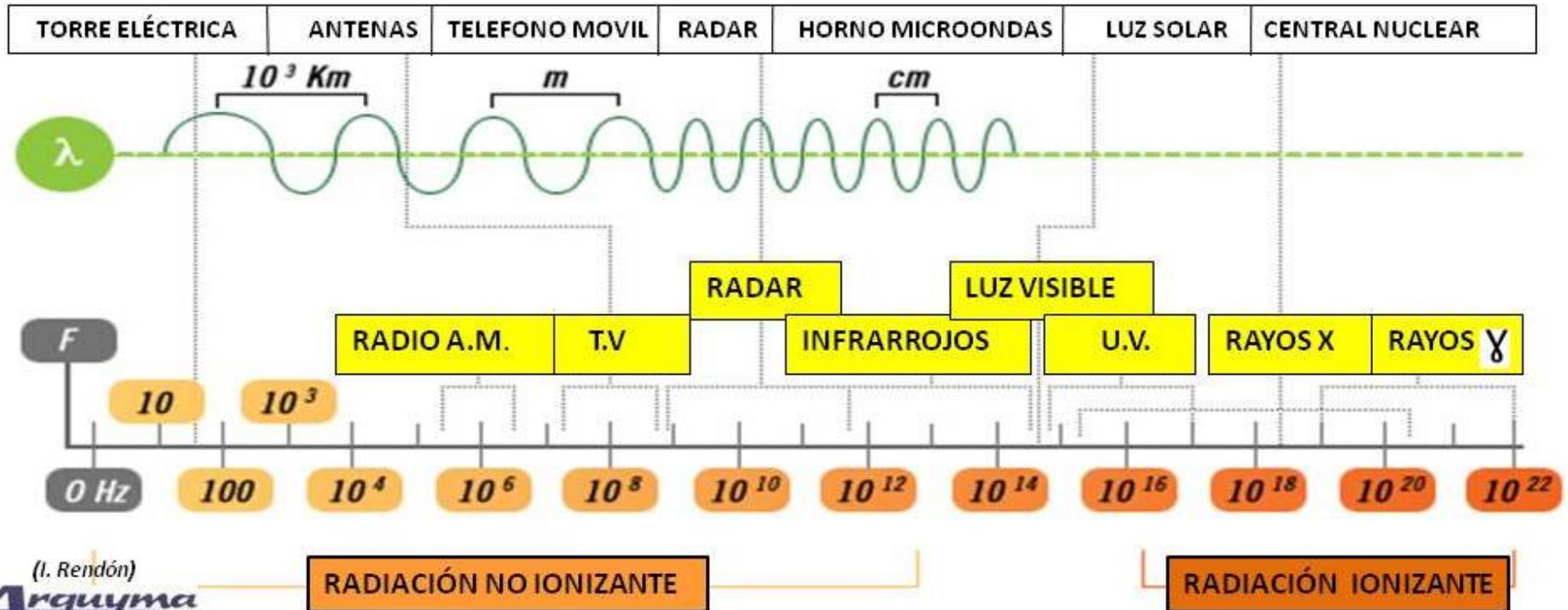
Rayos X

Rayos γ

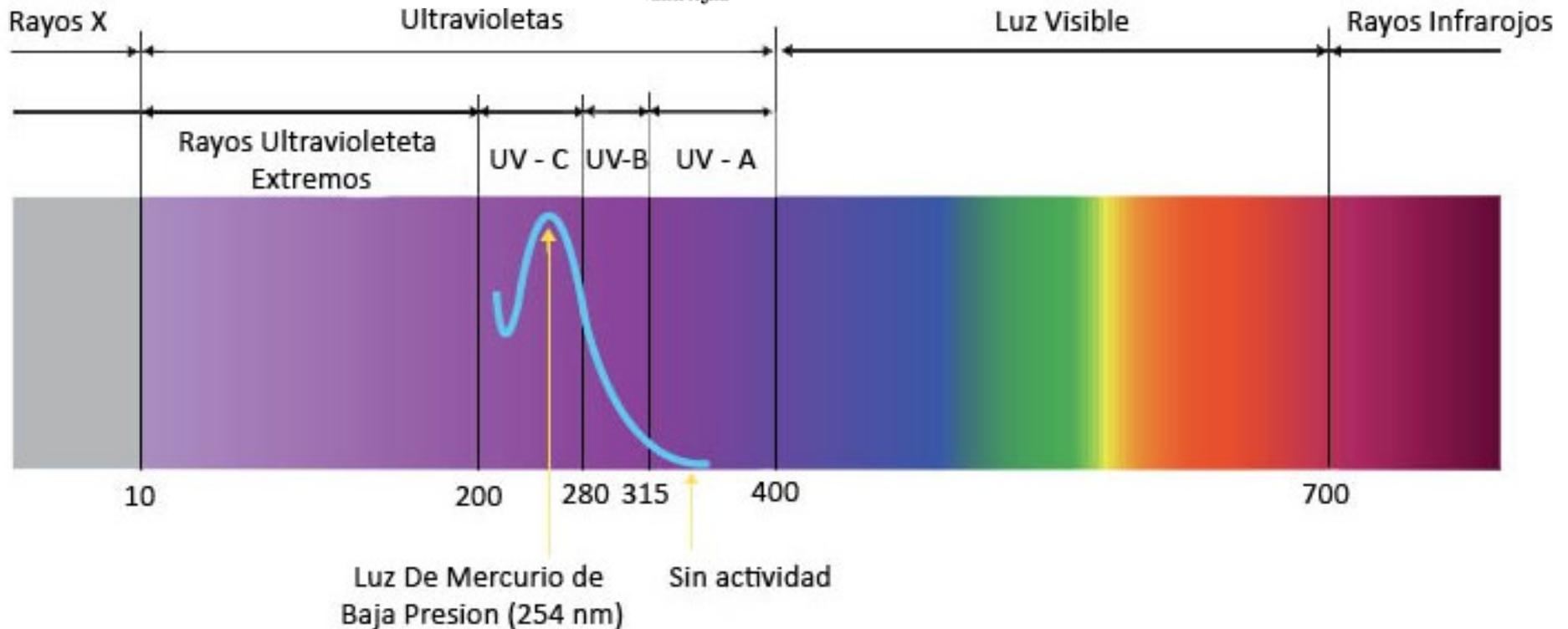
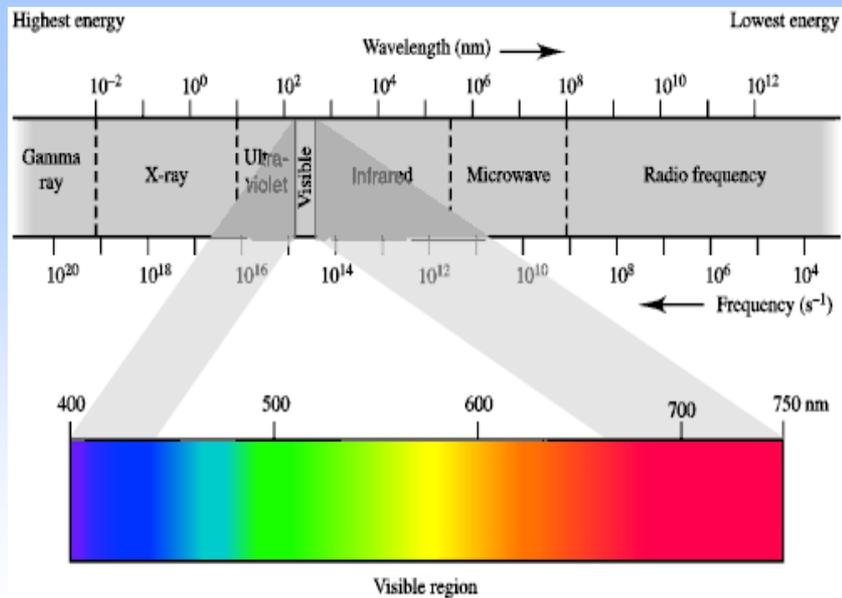
ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO



FRECUENCIAS



(I. Rendón)



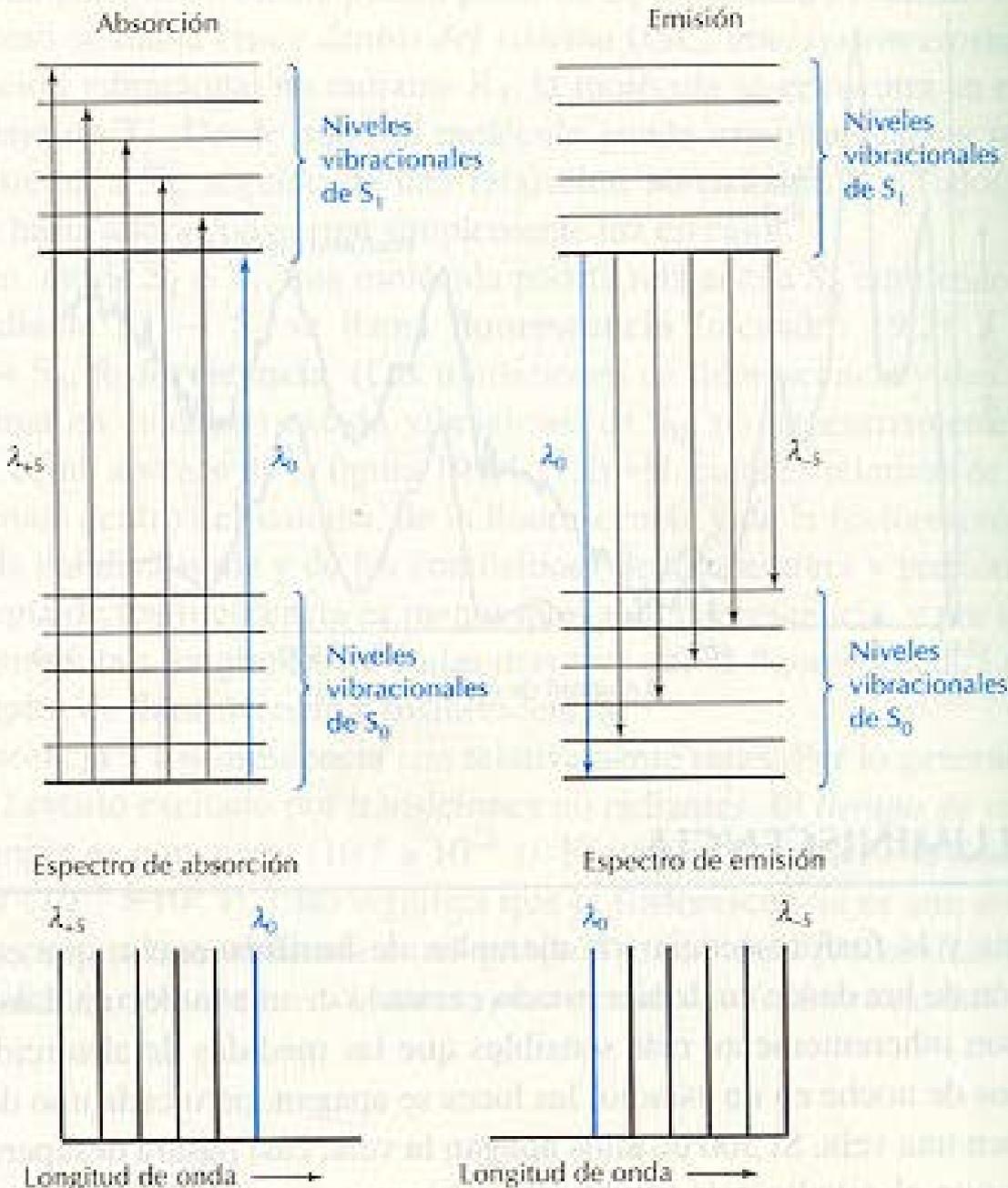
Estructura de los espectros de absorción y emisión



$M^* \rightarrow M + \text{calor}$
(indetectable)

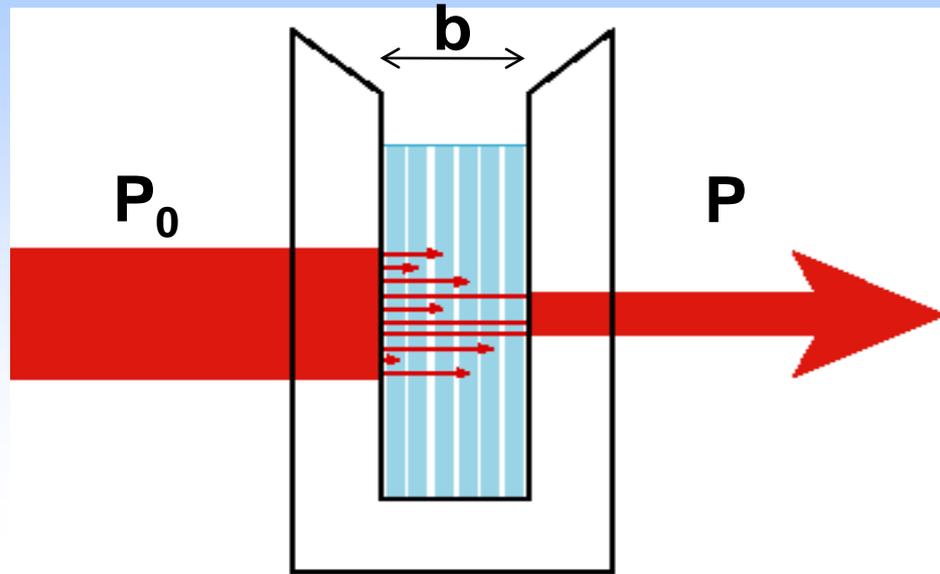
$M^* \rightarrow M + \text{descomposición}$
fotoquímica

$M^* \rightarrow M + \text{reemisión de la}$
radiación



espectro de absorción

Cantidad de luz absorbida o no absorbida por la especie = $f(\lambda, \nu \text{ o } \bar{\nu})$



Transmitancia de la disolución es la fracción de radiación incidente transmitida por la disolución

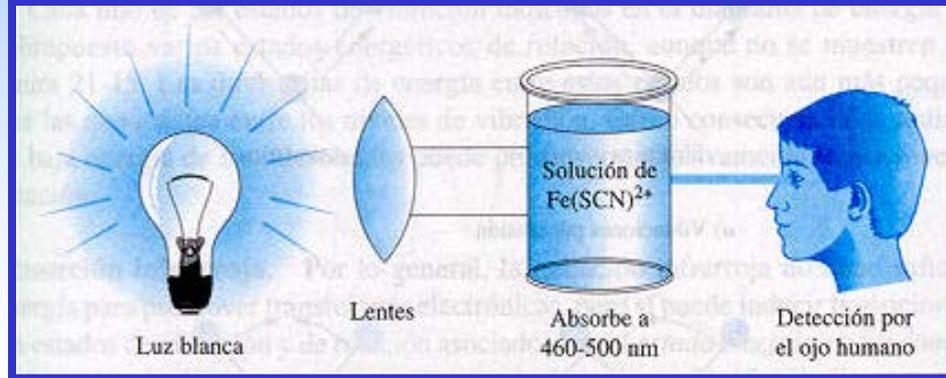
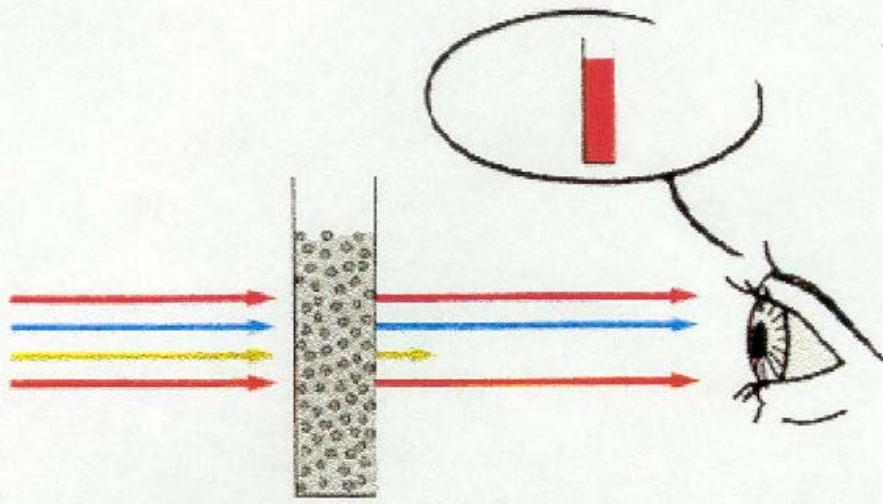
$$T = P / P_0$$

$$\% T = (P / P_0) 100$$

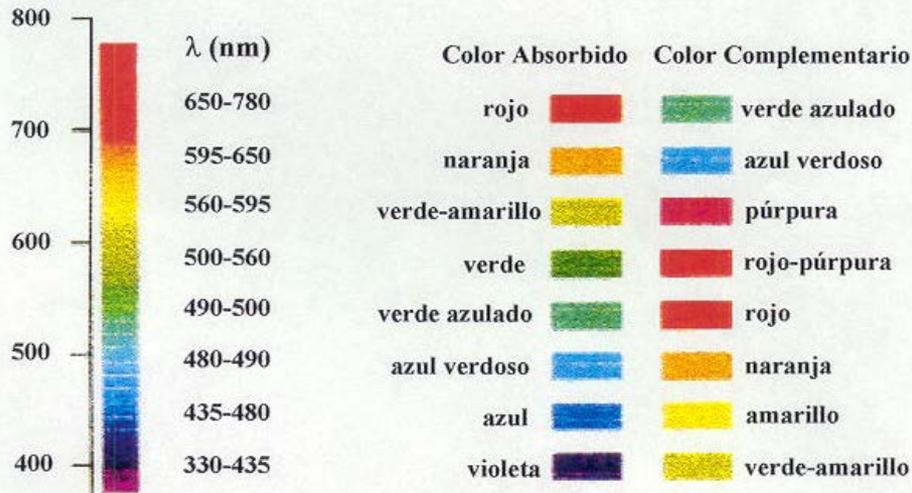
Absorbancia de la disolución $A = -\log T = \log (P_0 / P)$

🌿 Atenuación del Haz ↑ ⇒ T ↓ ⇒ A ↑

Radiación visible



Transmisión y color

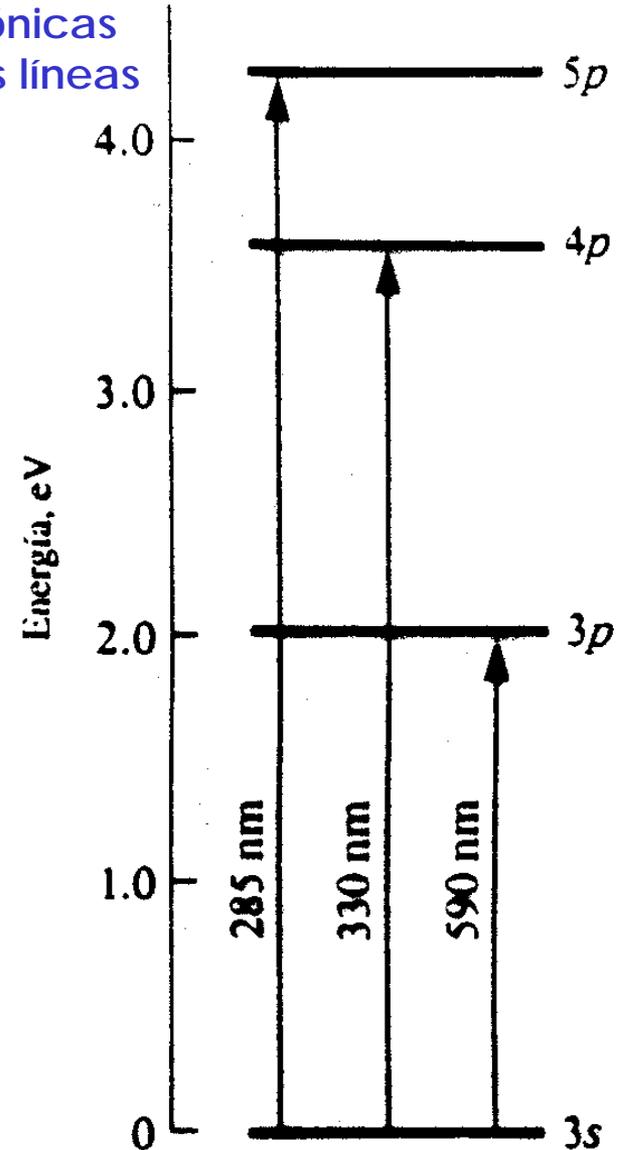
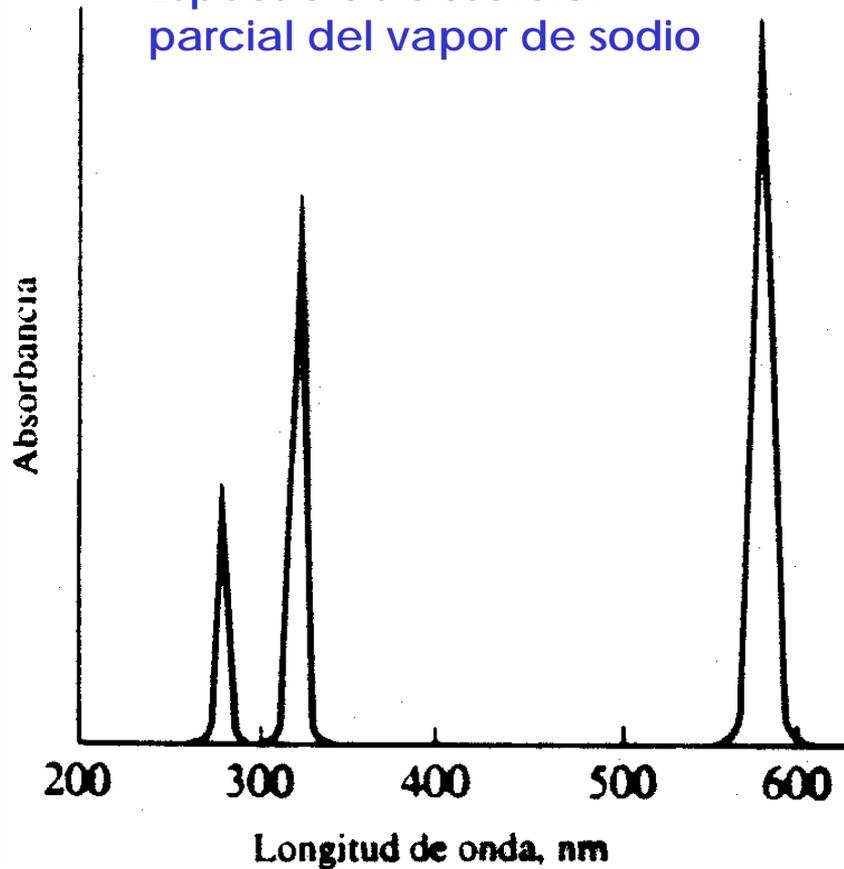


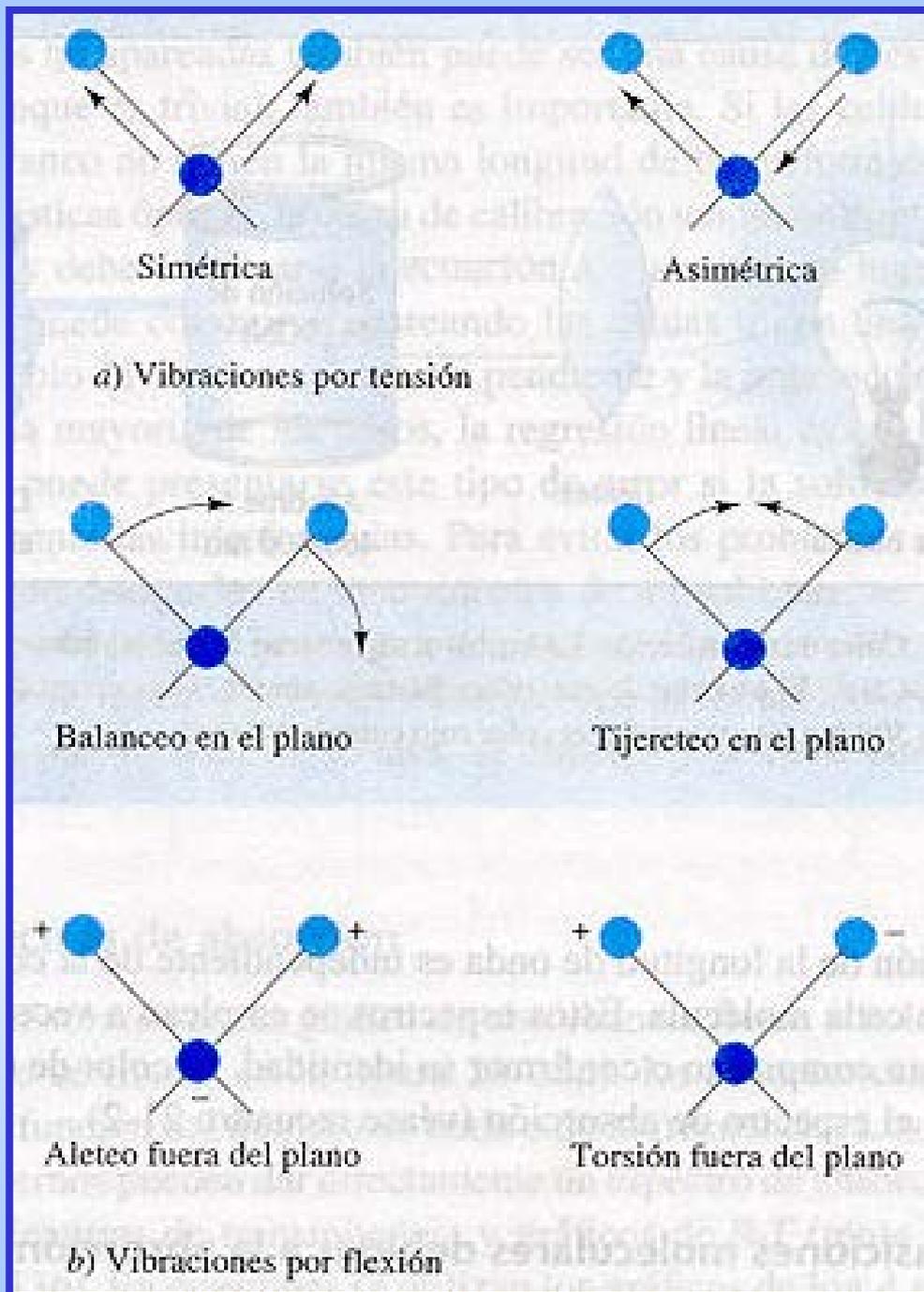
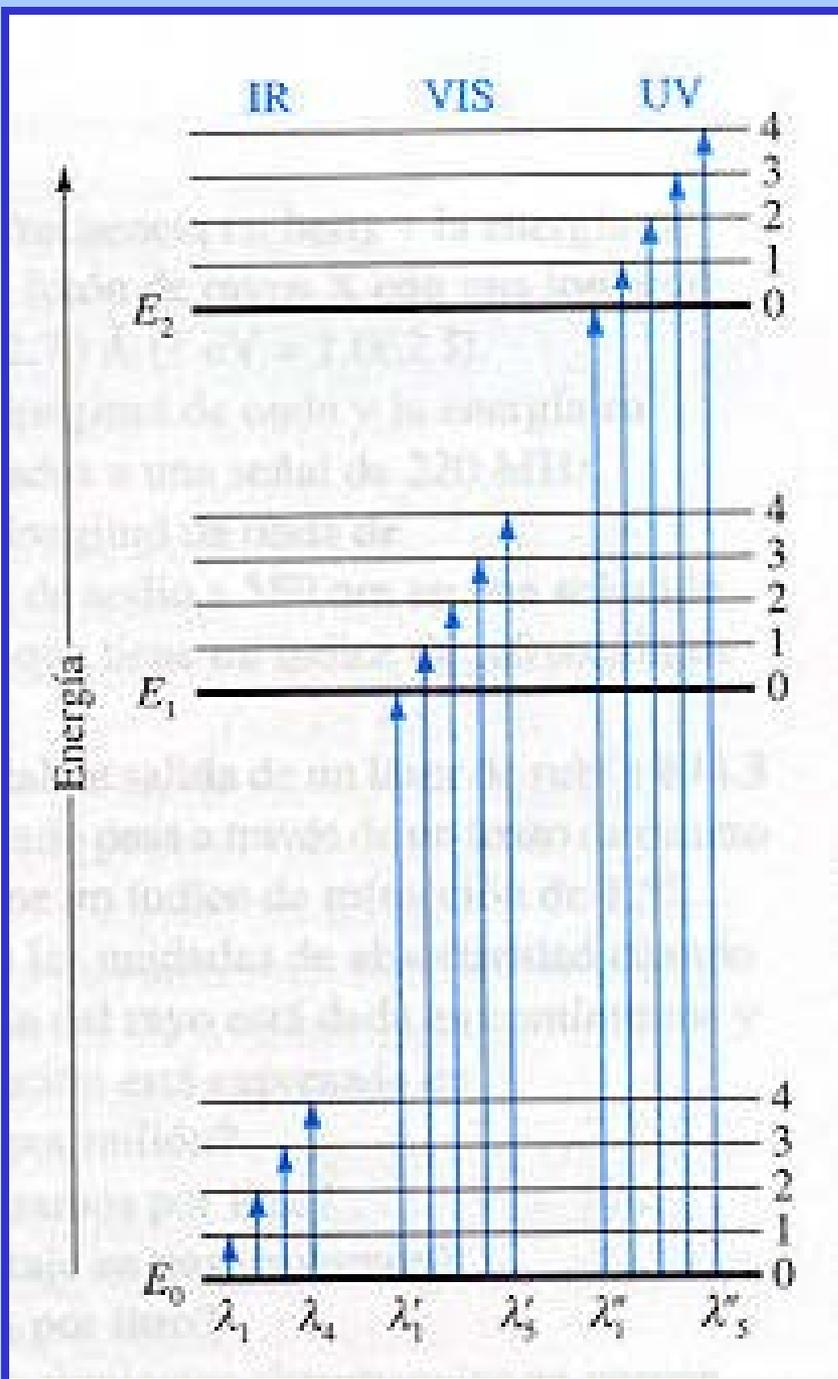
La región visible, la única a la que es sensible el ojo humano, es tan solo una parte muy pequeña de ese espectro

Absorbancia y colores complementarios

Transiciones electrónicas responsables de las líneas

Espectro de absorción parcial del vapor de sodio





Espectros de absorción uv-visible

Absorbancia

a) Fase de vapor

b) En solución de hexano

c) En solución acuosa



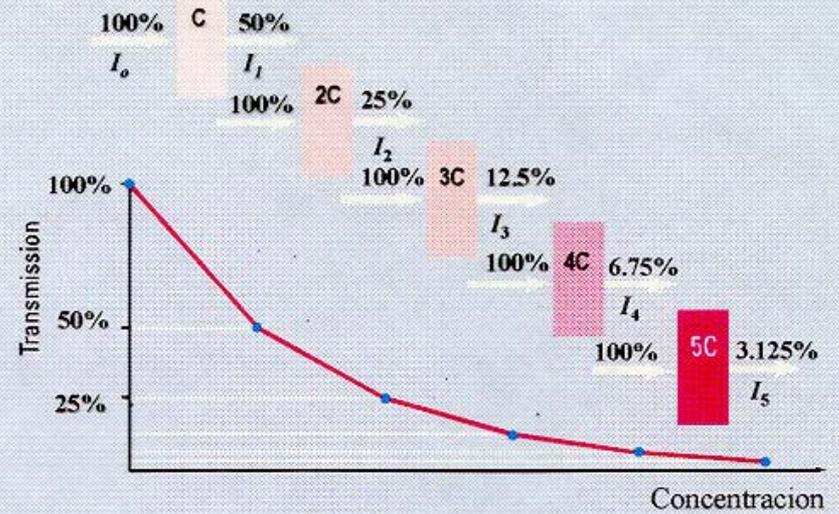
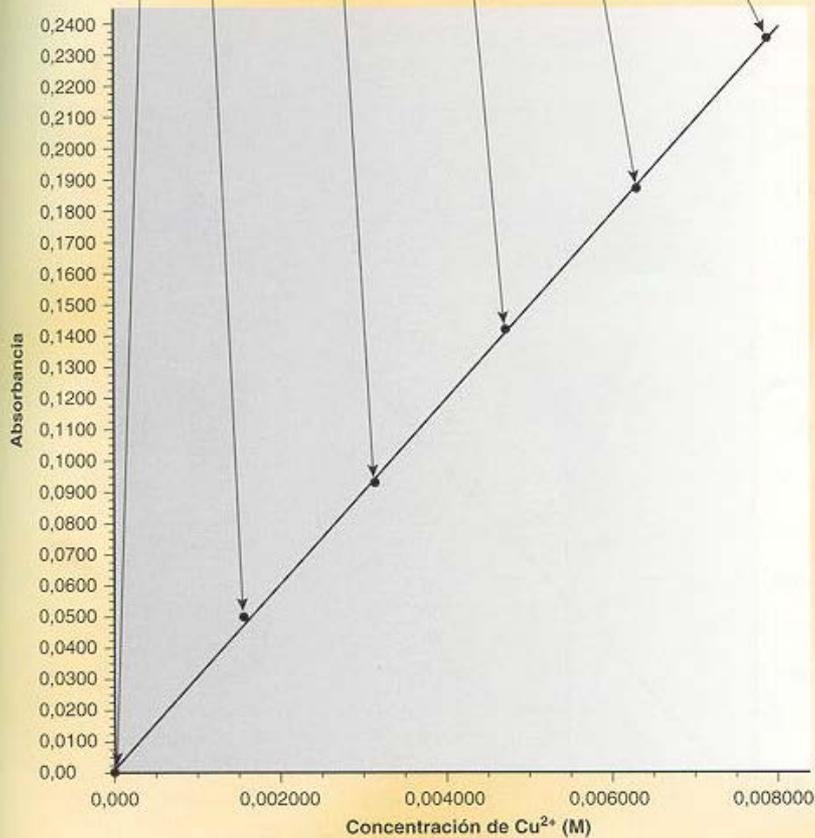
Transiciones electrónicas, de vibración y de rotación

1,2,4,5-tetrazina

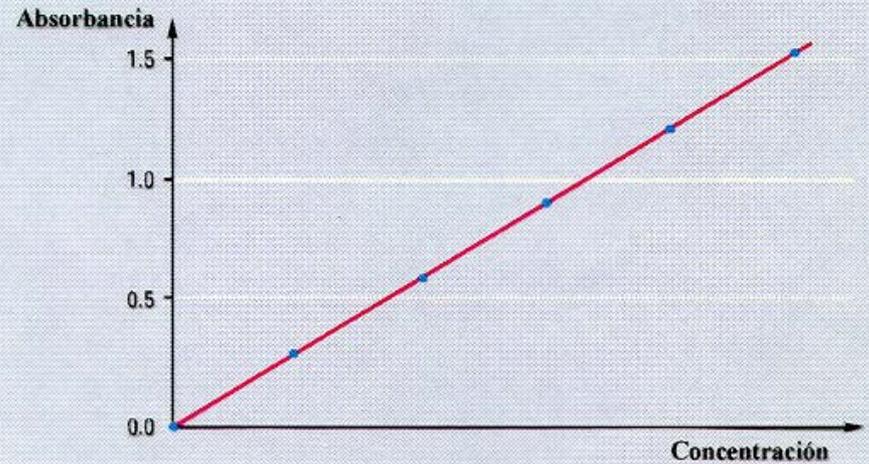
Transiciones electrónicas

Espectro continuo

450 500 550 600
Longitud de onda, nm

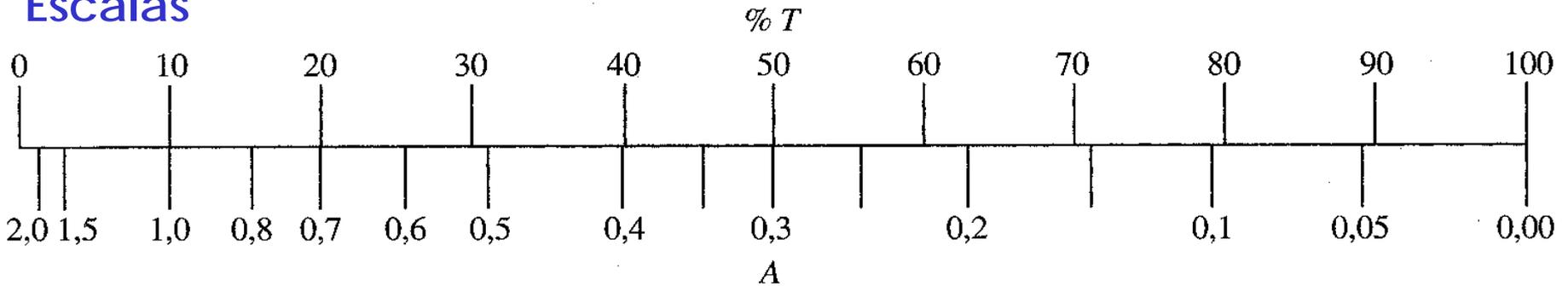


$$T = I / I_0$$



$$A = -\log T = -\log(I / I_0) = \log(I_0 / I) = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Escalas

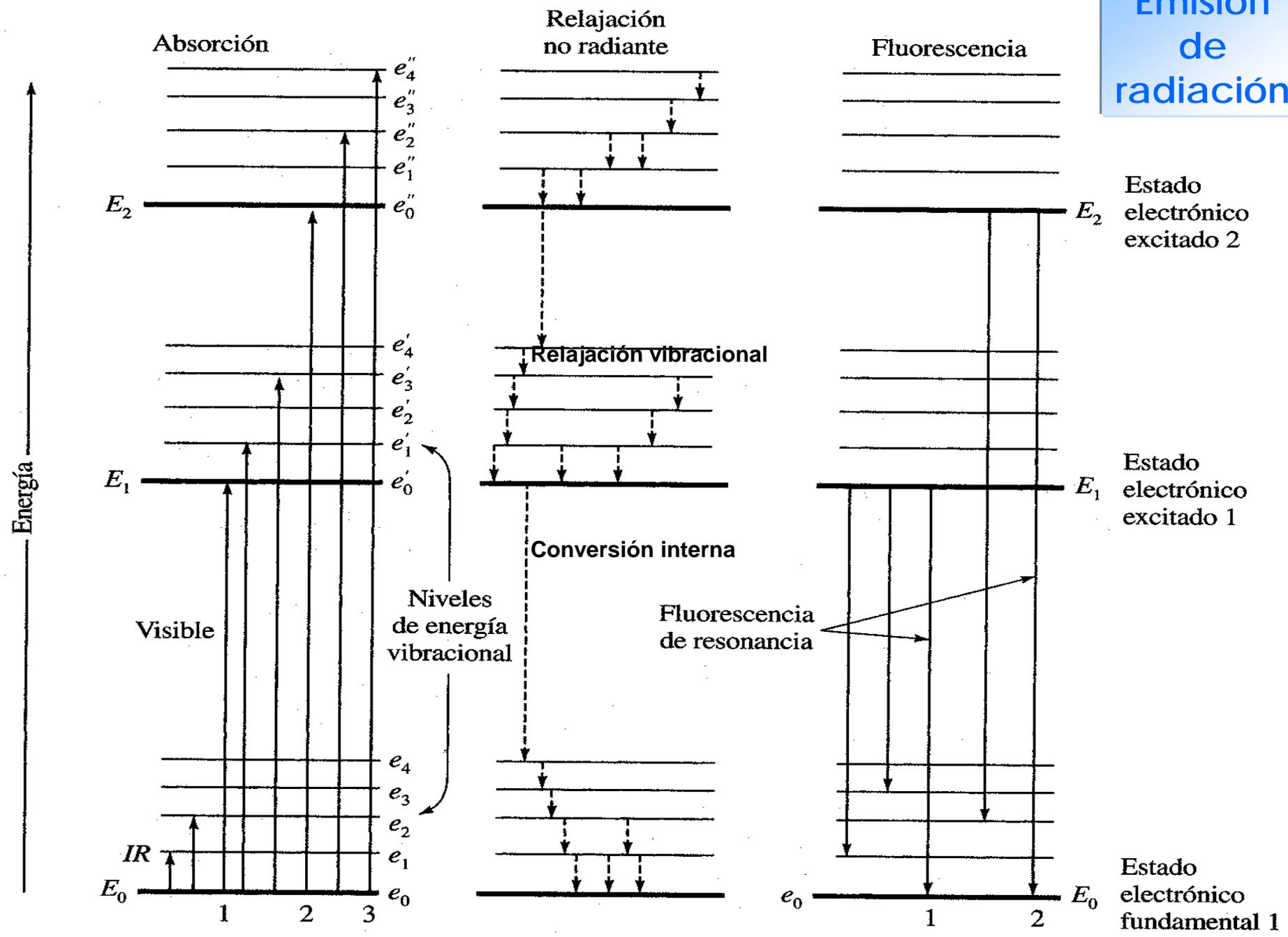


Absorbancia es aditiva

Si en una disolución existen varias especies que absorben a una misma λ , la absorbancia final será la suma de las absorbancias de cada una de ellas

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n$$

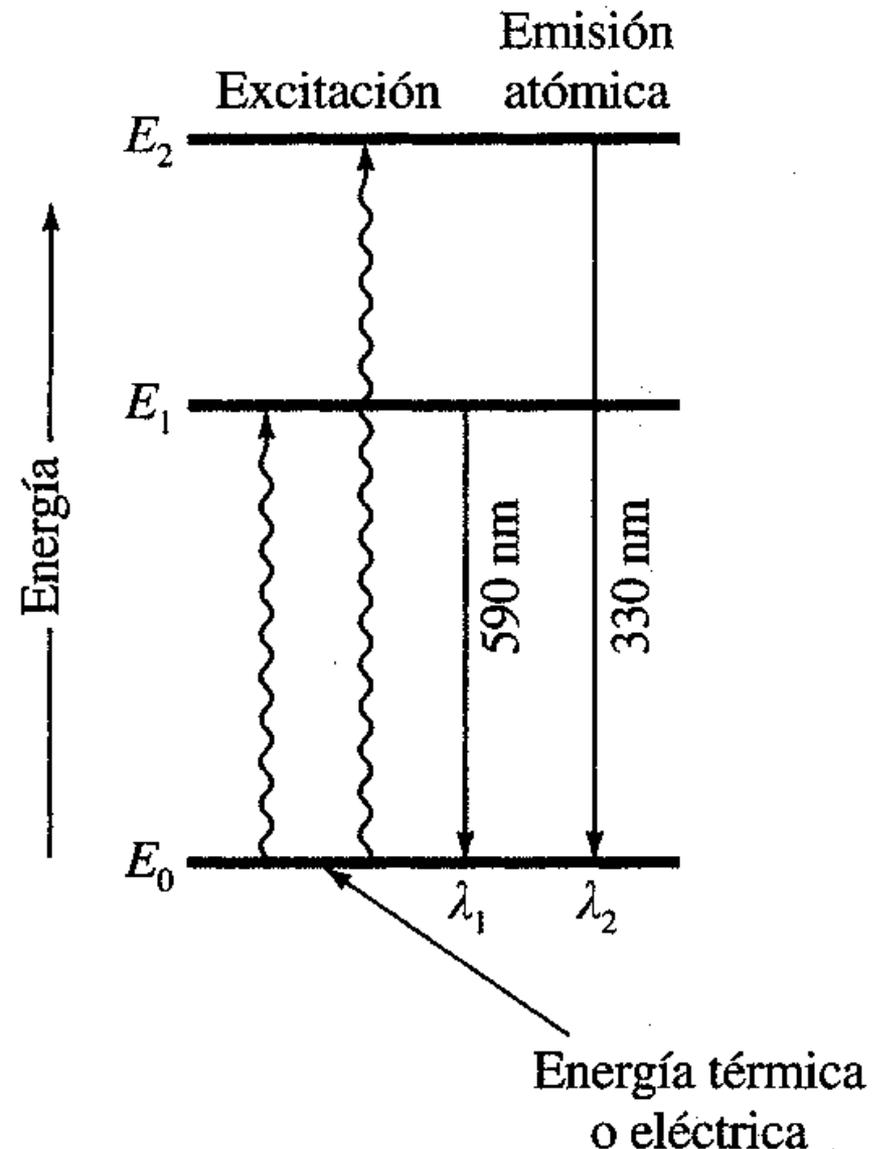
Emisión de radiación



Espectros de rayas o líneas

Espectros de emisión

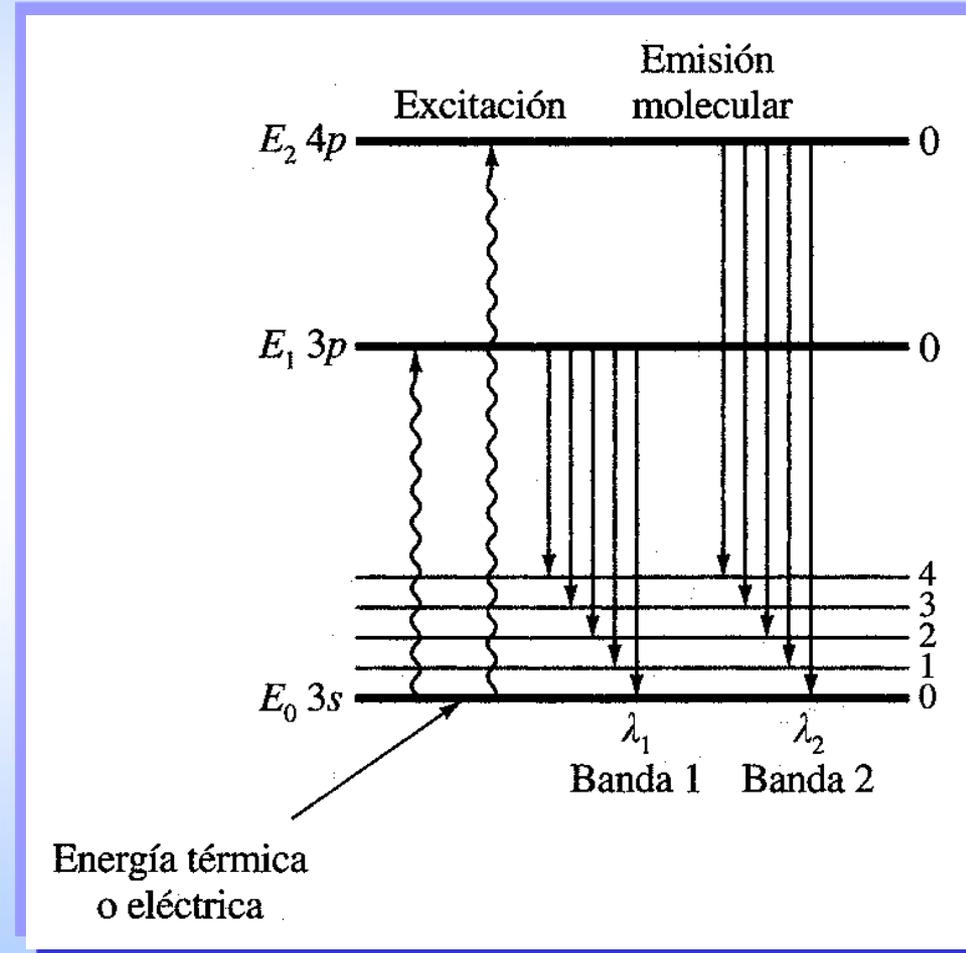
- se producen cuando las especies radiantes son partículas atómicas aisladas, bien separadas, como sucede en un **gas**
- las partículas se comportan de forma independiente unas de otras
- los espectros están constituidos por una serie de **picos muy bien definidos y estrechos**, de unos 10 \AA



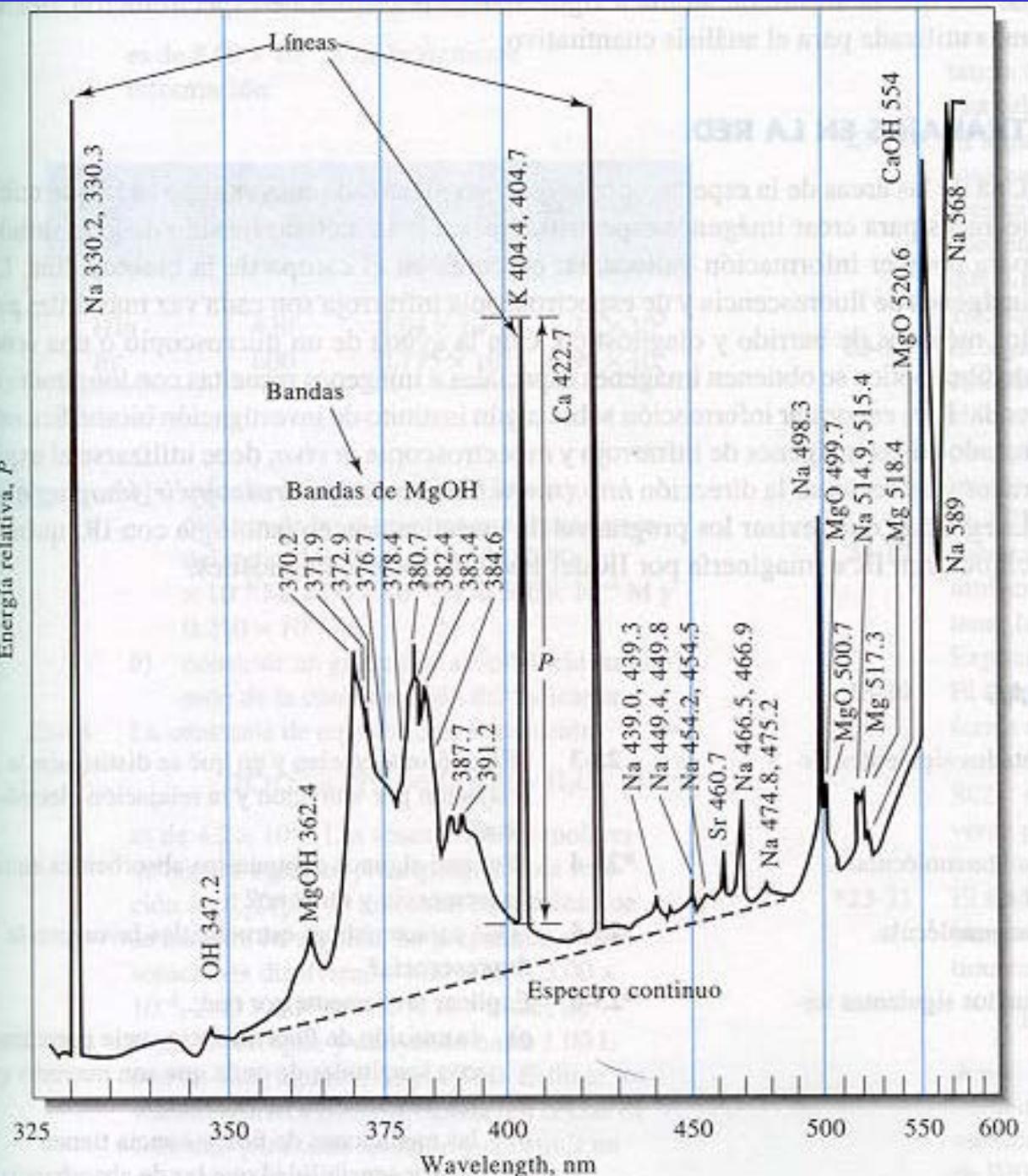
Espectros de bandas

Espectros de emisión

- La presencia de radicales gaseosos o moléculas pequeñas \Rightarrow **bandas debido** a los numerosos **niveles vibracionales** cuantizados que se **superponen al nivel electrónico** fundamental de la molécula
- Cuando el e^- se excita a niveles superiores de energía, que puede ser cualquiera de los niveles vibracionales de los estados excitados, pierde rápidamente esta energía vibracional **ocupando el nivel de vibracional más bajo** de un estado electrónico excitado antes de que se produzca la transición electrónica al estado fundamental
- una **banda molecular** real está formada por muchas rayas muy juntas que corresponden a tránsitos entre dichos niveles



Energía relativa, P



Espectros de emisión

Espectro de emisión de una salmuera