

APÉNDICE A

MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE TÉRMINOS ESPECTROSCÓPICOS.

(F. AMÉZQUITA y A. GUERRERO)

Trabajo Presentado por los Autores en el XXII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada.

Introducción

El cálculo de los términos espectroscópicos, es presentado en diferentes referencias mediante métodos muy variados y en la mayoría de los casos complicados. En esta monografía se presenta un método de cálculo sencillo confiable y probado para las configuraciones electrónicas desde ns^l hasta nd^s . Es importante aclarar que para este método no se toma en cuenta la tabla de *Brite*, solamente las restricciones cuánticas sobre L , S , y , J y es aplicable a átomos o iones aislados.

El conocimiento de los términos espectroscópicos es importante para comprender las transiciones que se llevan a cabo en los espectros de emisión de átomos o iones, y de absorción en compuestos de coordinación; así como las propiedades magnéticas y las configuraciones más estables para los átomos.

Cálculo de los términos espectroscópicos

Construyamos una tabla, en la que indique las diferentes combinaciones que resultan al aplicar la regla:

$$\binom{s}{r} = \frac{s!}{(s-r)!r!}$$

Para un sistema p^2 , son dos electrones en seis posibilidades: $\binom{6}{2} = \frac{6!}{(6-2)!2!} = \frac{6 \times 5}{2 \times 1} = 15$ combinaciones.

Ahora dispongamos en una tabla las combinaciones resultantes. Sabemos que para el orbital p los momentos m son $1, 0, -1$, pero cada orbital tiene capacidad para dos electrones con estados de spín $1/2$ y $-1/2$ por lo que la TABLA 1, se ha de construir, además considerando los dos estados de spín por cada m_L .

TABLA 1
Combinaciones de m_L y m_s para un sistema p^2

	1/2	X	X	X	X	X								
1	-1/2	X					X	X	X	X				
	1/2		X				X				X	X		
0	-1/2		X				X			X			X	X
	1/2			X				X			X		X	X
-1	-1/2			X				X			X		X	X

Cada una de las combinaciones fueron confeccionadas a partir de las distintas posibilidades de combinación del estado de spín y del orbital, y cada una de ellas recibirá el nombre de MICROESTADO que estará definido por un valor de L y S en el que: $L = l_1 + l_2$ y $S = s_1 + s_2$, así para cada columna en el diagrama de la TABLA 1, los valores de L y S serán:

TABLA 2

L	2	1	1	0	0	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-2
S	0	1	0	1	0	0	-1	0	-1	0	1	0	0	-1	0

que se obtienen de sumar por columna, los valores de L y S para cada combinación de electrones.

Como se observa, L toma valores de: -2, -1, 0, 1, 2 y S de: -1, 0, 1.

Debemos recordar que cada valor de L y S es un vector que define lo que se llama momento angular orbital y momento angular spín. De la interacción del momento angular del orbital, con el momento angular de spín, resulta un nuevo vector de acoplamiento L y S y se designa por J en el caso más simple de $1+S$ o por J para $L+S$, cuando consideramos más de un electrón.

Los términos espectroscópicos definen estados de energía y se representan como $^{2S+1}X_J$ y para obtenerlos se procede de la siguiente forma:

Ahora, construyamos la “tabla de frecuencias” en la que se indique cuales valores se adoptaron para M_L y M_S en la TABLA 2

TABLA 3.
Tabla de frecuencias con las variables

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2			
1			
0			
-1			
-2			

Observe que la TABLA 3, contiene los valores que se adoptaron tanto para L como para S, y muestra directamente la multiplicidad definida por $2S+1$; esto es cuantos valores de espín se adoptan por un valor de M_L , que representa el numero de valores de j o J que se adoptan; ya que estos resultarán de la suma de $L+S$.

Del análisis de la TABLA 3, podemos concluir que en base a la sustitución en $2S+1$ los tipos de multiplicidad serán $2(1)+1=3$ y $2(0)+1=1$, esto es triplete, y singulete ya que

TABLA 4

S	$2S + 1$	MULTIPLICIDAD
0	1	Singulete
1/2	2	Doblete
1	3	Triplete
3/2	4	Cuadruplete

Cuando	L = 0	el término será	S
	L = 1	“ “ “	P
	L = 2	“ “ “	D
	L = 3	“ “ “	F

Así, para Na en el estado basal, [Ne]3s¹, el término, es: S

Pasemos a llenar la tabla de frecuencia de la TABLA 3, en la que se anotará cada combinación que resulta de la TABLA 3. Para un valor de M_S determinado, por cada valor de M_L , se empleará la designación A B C, no olvide que solo hay tres estados de spín, y la tabla debe ser simétrica.

TABLA 5
Tabla de frecuencias llena. Se indica en forma individual cada microestado que resulta de las combinaciones.

M_L	M_S	1	0	-1
2		B		
1	A	BB	C	
0	A	BBB	C	
-1	A	BB	C	
-2		B		

Es interesante resaltar que para $M_L = 2$ el único valor de S adoptado es 0, esto es singulete; cuando M_L es igual a 1 existen tres valores de spín, esto es $M_s = 1, 0, -1$. ¡Sorprendente!, la TABLA 5, nos dice la multiplicidad para cada valor de M_L y para obtener J basta hacer la suma L + S correspondiente a los valores de spín adoptados por M_L .

Para obtener los términos espectroscópicos procederemos de la siguiente manera: cuando $M_L = 2, M_s = 0$, sume y denomine; esto es: 1D_2

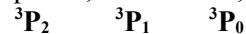
De todas las nueve veces que se adopta el estado de spín cero, a este término se contribuye con $(2J + 1)$ valores, esto es 5. Cancelando un valor de spín desde 2 hasta -2, tomando en cuenta que solo se adopta $S = 0$, la TABLA 5, queda como sigue:

TABLA. 6
Microestados restantes después de cancelar los que contribuyen a 1D_2 .

M_L	M_S	1	0	-1
2				
1	A	B	C	
0	A	BB	C	
-1	A	B	C	
-2				

En la TABLA 6, ahora aparecen los valores de M_L , que pudimos haber anotado desde la TABLA 4. Después de haber cancelado los valores de S que se adoptaron para $M_L = 2$, observamos que el mayor valor de M_L que existe es de $M_L = 1$, término P, y además adopta tres estados de spín; o sea, triplete. El término espectroscópico será: 3P

Para J esperaremos tres valores, según la TABLA 6, sume para P los distintos valores de spín que se adoptaron, o sea: $1 + 1, 1 + 0$ y $1 - 1$ que corresponde, obviamente, a sumar $L + S$, y tenemos:



De nuevo obtengamos la población o peso estadístico:

$$(2 \times 2) + 1 = 5, \quad (2 \times 1) + 1 = 3, \quad 2(0) + 1 = 1, \text{ que en total suman 9.}$$

Cancelé desde $M_L = 1$ hasta $M_L = -1$ pero ahora tomando en cuenta los tres valores de spín que se adoptaron, de esta manera la TABLA 6, quedará:

TABLA. 7
Microestados restantes después de cancelar los que contribuyen a 3P

M_L	M_S	1	0	-1
2				
1				
0		B		
-1				
-2				

En donde el término espectroscópico es 1S_0 y la población $2J + 1 = 1$.

La suma de todas las poblaciones dará el número de combinaciones que se obtuvo inicialmente. Para representar los términos espectroscópicos según su energía se deben tener en cuenta las tres reglas de multiplicidad de Hund.

1. El estado de menor energía será él que tenga el mayor valor de multiplicidad, para este ejemplo es 3P .
2. Cuando existen varios términos con igual multiplicidad será de menor energía el que tenga mayor valor de M_L . Para nuestro ejemplo entre 1D_2 y 1S_0 es de menor energía 1D_2 .
3. Cuando existan distintos valores de J por cada M_L el orden de energía será ascendente según J , cuando el sistema en estudio corresponda a una configuración electrónica menor de la mitad de la capacidad total del orbital y descendente cuando se trate del caso opuesto. Para nuestro ejemplo el orbital p puede contener 6 electrones. Y el sistema p^2 corresponde al caso en que está a menos de la mitad de la capacidad total.

El diagrama de energía para un sistema p^2 será:

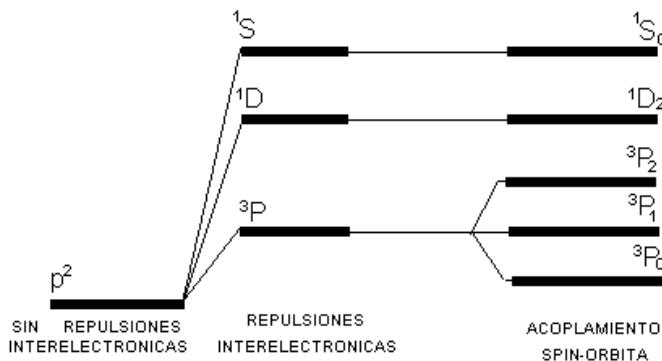


FIG. 1

Para los espectros de emisión las transiciones obedecen las siguientes reglas de selección: $\Delta s = \text{entero}$
 $\Delta L = +1 \text{ y } -1$

$$\Delta J = 0, +1 \text{ y } -1$$

Y en los casos de espectros de absorción ultravioleta visible de los compuestos de coordinación la transición de menor energía obedece además la regla de: $\Delta M_s = 0$.

Volviendo al caso de espectros de emisión las transiciones serán:

TABLA 8

Para la serie de líneas P, desde cualquier p hasta s de menor energía
Para la serie de líneas S, desde cualquier s hasta p de menor energía
Para la serie de líneas D, desde cualquier d hasta p de menor energía
Para la serie de líneas F, desde cualquier f hasta d de menor energía

Las abreviaciones corresponden a: Principal.

Sharp.

Diffuse; y.

Fundamental.

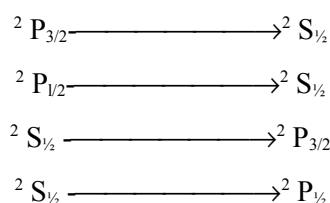
así para el sodio [Ne] 3s¹

Obtenga para el estado basal el término espectroscópico siguiendo el método descrito y llegará a $^2S_{1/2}$

Para cuando el electrón pase a un estado excitado **p** el término será: $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$

Cuando pase al estado excitado **d** el término será: $^2D_{5/2}$ y $^2D_{3/2}$

Teniendo en cuenta las reglas de selección las transiciones serán:



Siendo las dos primeras las que corresponden a la línea D del sodio, como puede observarse en las FIG. 2 y 3.

El método aquí descrito es una adaptación de los autores y permite incluso encontrar los valores no permitidos que se obtienen desde la configuración $d^1 \rightarrow d^5$ en los casos en que la suma $L+S$ es negativa y no se puede adoptar ya que **J** siempre es positivo. Es importante recalcar que las siguientes configuraciones son equivalentes y sus términos espectroscópicos son iguales.

p^1	$< >$	p^5
p^2	$< >$	p^4
		p^3
d^1	$< >$	d^9
d^2	$< >$	d^8
d^3	$< >$	d^7
d^4	$< >$	d^6
		d^5

En la FIG. 4, se presenta una tabla donde están reportados los términos espectroscópicos para varias configuraciones electrónicas.

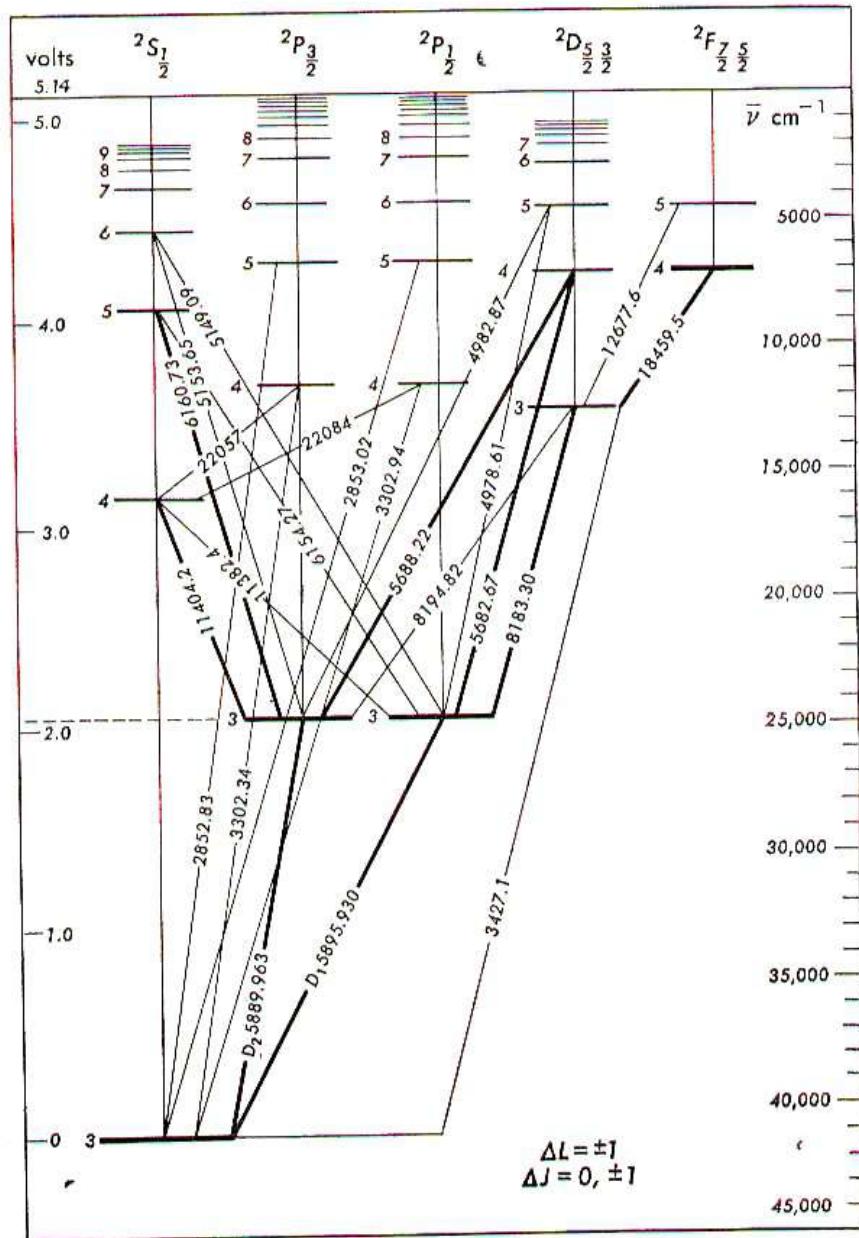


FIG. 2. Diagrama de los niveles de energía del sodio. El número entre las líneas corresponde a las Longitudes de onda, en Angstrom emitido durante las transiciones que generan las series S, P, D y F.

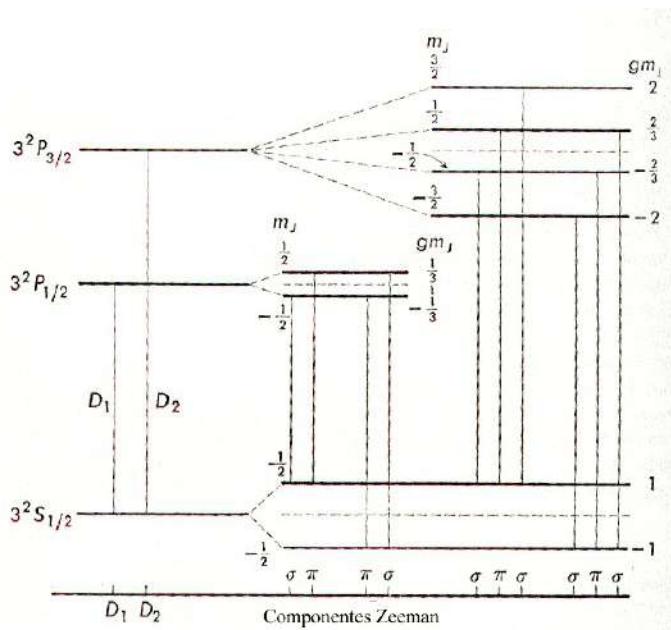


FIG. 3. Diagrama que muestra el fraccionamiento de los niveles de energía de las líneas D del sodio, en un campo magnético débil y las transiciones que resultan en el patrón anómalo de Zeeman de acuerdo a la regla de selección $\Delta m_J = 0, \pm 1$.

TABLA 9
Términos espectroscópicos de varias configuraciones electrónicas.

Electrones equivalentes	
s^2, p^6 , and d^{10}	1S
p and p^5	2P
p^2 and p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d and d^9	2D
d^2 and d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3 and d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P$
d^4 and d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$

Electrones no equivalentes	
$s\ s$	$^1S, ^3S$
$s\ p$	$^1P, ^3P$
$s\ d$	$^1D, ^3D$
$p\ p$	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
$p\ d$	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
$d\ d$	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
$s\ s\ s$	$^4S, ^2S, ^2S$
$s\ s\ p$	$^4P, ^2P, ^2P$
$s\ p\ p$	$^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$
$s\ p\ d$	$^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$

Source: Jeff C. Davis, Jr., "Advanced Physical Chemistry: Molecules, Structure, and Spectra."

Como un ejemplo de un sistema de electrones no equivalentes podemos considerar el calcio cuyo diagrama de energía es el siguiente:

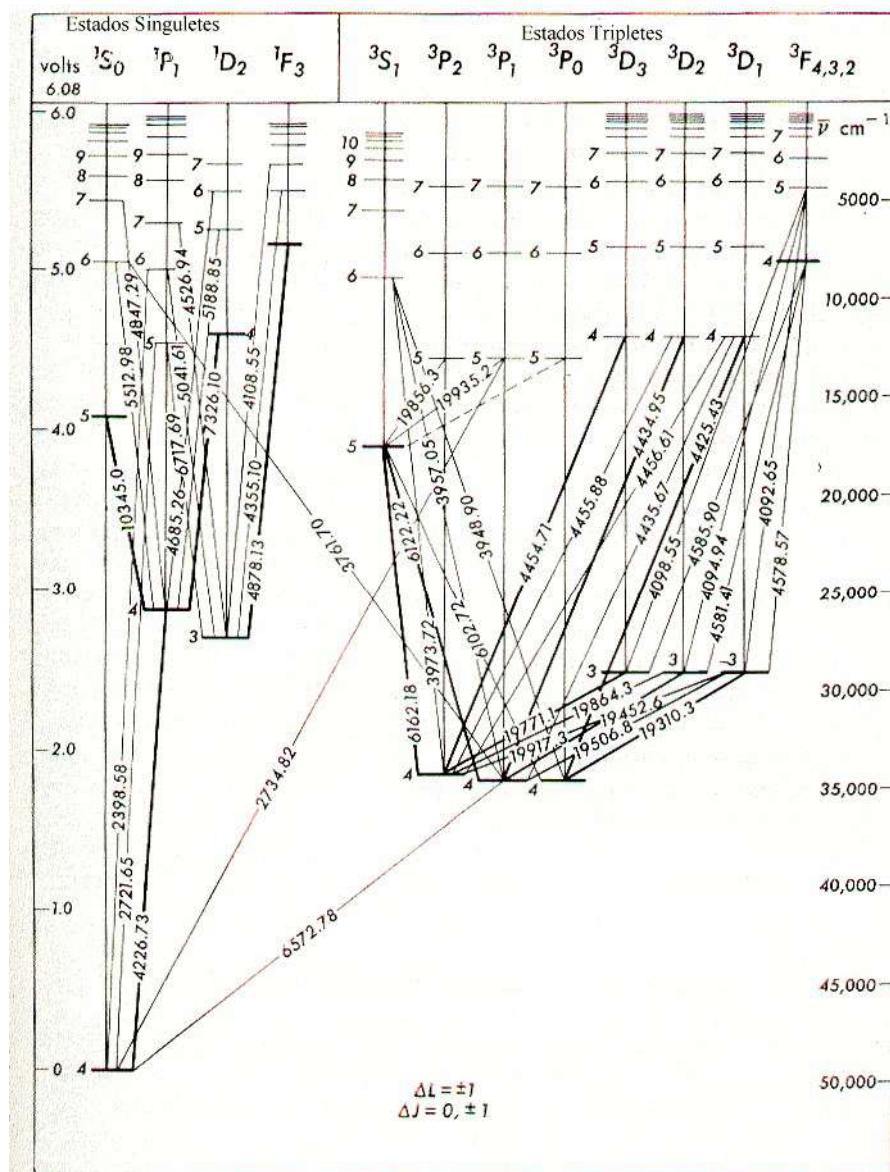


FIG. 4. Diagrama de niveles de energía del calcio. El número entre las líneas corresponde a las Longitudes de onda, en Angstrom emitido durante las transiciones que generan las series S, P, D y F

Cuando se excita un electrón, el otro permanece en el orbital s, y el excitado puede pasar con cualquiera de los dos estados de spín posibles, que dan origen a la multiplicidad de singulete o triplete. Se le recomienda al lector realice el ejercicio de obtención de los términos espectroscópicos.

APÉNDICE B

GLOSARIO DE TÉRMINOS UTILIZADOS EN ESPECTROSCOPIA

Absorbencia: Medida de concentración del material presente: log (de base10) negativo de la Transmisiontancia (-logT) del producto de coeficiente de extinción, paso óptico y la concentración escrito como $A=\epsilon bc$ y en función de T, $A=\log(1/T)$. La absorbencia es adimensional.

Absortividad: Probabilidad de absorber la luz a una longitud de onda particular por un analito específico bajo condiciones específicas, por ejemplo, pH, disolvente y temperatura. Así una cantidad específica de material a condiciones determinadas absorberá una fracción específica de la luz que chocó con él.

Absortividad: es abreviado por una ϵ o por una a . Se usa ϵ cuando la concentración se expresa en Moles/L y sus unidades son $Lmol^{-1}cm^{-1}$, a es para cuando las unidades de concentración son en cualquier otro tipo y se hace el ajuste que corresponda a la expresión $A/b(cm)$ Concentración.

Ajuste: Es la selección de las condiciones apropiadas para el funcionamiento adecuado de un instrumento, o de un sistema de medición.

Alcance de medición: Conjunto de valores del mensurando, para los cuales se supone que el error de un instrumento de medición se encuentra entre límites especificados.

Analito: El material particular o cualidad a ser determinada en un análisis.

Anchura de Rendija: Tamaño de la abertura de la rendija a través de la cual emerge la luz. El tamaño depende del rango de la longitud de onda, habilidad de separación del selector de longitud de onda y aislamiento deseado de longitud de onda específica. Generalmente fijada o programada automáticamente.

Calibración: Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores indicados por un instrumento o un sistema de medición o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes realizados por los patrones o materiales de referencia.

Colorímetros: Los colorímetros utilizan el ojo humano como detector y el cerebro como transductor. Los métodos colorimétricos requieren siempre la utilización de uno o más patrones en el momento en el que se realiza el análisis.

Concentración: La cantidad de un soluto en un volumen determinado de solución, Ej., moles por litro.

Corte de Disolvente: La longitud de onda en la cual el disolvente absorbe una porción significativa de la luz, causando una pérdida de la señal e inhabilidad para ejecutar un análisis. En otras palabras, el disolvente se vuelve opaco a las longitudes de onda usadas. Esto es común en el ultravioleta, raro en la zona visible. En forma práctica es la longitud de onda que corresponde a una absorbencia de uno, utilizando una celda de 1 cm de paso óptico.

Cubeta o celda: Receptáculo transparente en el cual las soluciones de muestra son introducidas en la senda de la luz del espectrómetro. Generalmente cuenta con dos lados iguales Ej., 1 cm, 1 cm mientras que la tercera dimensión es alargada posiblemente tan grande como 15 cm. Para trabajos en ultravioleta, el material es cuarzo. El trabajo en zona visible permite utilizar celdas de vidrio o plástico.

Curva de Calibración: Los resultados de una calibración cuando son graficados, generalmente en coordenadas Cartesianas, Ej., concentración (en molaridad) contra la absorbencia.

Detector: Dispositivo usado para detectar la intensidad de la radiación de la muestra de los haces de la muestra o referencia. Generalmente un diodo de silicio sencillo o un tubo fotomultiplicador más sensible.

Disolvente: Líquido usado para disolver la muestra a analizar. Comúnmente agua o metanol de alta pureza. Generalmente designado, especialmente o purificado para trabajo en ultravioleta , Ej., "Spectro-Quality" o "Spectro-Grade".

Espectro: Series de longitudes de onda de la radiación, pertenecientes a una porción específica del electromagnético continuo, Ej. El espectro visible, donde los "colores" son examinados aumentando la longitud de onda. Para la porción visible del continuo, los colores son rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, índigo y violeta.

Espectrofotómetro de Doble Haz: Es un instrumento en el cual el haz se divide para permitir la comparación de la muestra y el disolvente (o reactivo que sirve como blanco) al mismo tiempo. Por lo general, la operación de este aparato está muy automatizada.

Espectrofotómetro de Simple Haz (Un solo haz): Es un instrumento que tiene una trayectoria óptica. La muestra y el disolvente puro (o el reactivo que funciona como blanco) se examinan por separado para establecer P y P₀ y realizar las mediciones de absorbencia. Por lo general, se opera en forma manual.

Error aleatorio: Es el resultado de una medición menos la media de un número infinito de mediciones del mismo mensurando, efectuadas éstas en condiciones de repetibilidad.

Error de medición: Es el resultado de una medición menos un valor convencionalmente verdadero del mensurando.

Error sistemático: Es la media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando, efectuadas bajo condiciones de repetibilidad, menos un valor verdadero del mensurando.

Exploración: El proceso en donde el rango de longitud de onda del sistema es inspeccionado en orden, generalmente de la longitud de onda más baja a la más alta. Esto generalmente ocurre cuando la red de dispersión es rotada sobre su eje.

Extinción/Coefficiente de Extinción: Sinónimo para la absorbencia y la absorbtividad, respectivamente.

Fotómetro: Es un dispositivo sencillo relativamente barato para los análisis por absorción. El equipo utiliza una lámpara de filamento de tungsteno, lentes para proporcionar un haz paralelo de radiación, un obturador, un filtro, un atenuador de haz en forma de cuña y un detector (microamperímetro).

Fototubo: Es un detector fotoeléctrico común para las regiones ultravioleta-visible e infrarrojo cercano y se encuentra en los instrumentos más baratos.

Frecuencia: El número de veces por unidad de tiempo que la magnitud de una onda electromagnética va de un máximo a un mínimo y posteriormente regresa a la amplitud máxima. La unidad para el número de ondas por segundo es el hertz (Hz).

Fuente: También conocida como "lámpara". Este es el origen de la luz utilizada en el especlrómetro, y puede ser una fuente incandescente para la zona visible o una lámpara de descarga de gas de deutriero para el ultravioleta.

Incertidumbre de medición: Parámetro asociado al resultado de una medición, el cual caracteriza la dispersión de los valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando.

Lámpara de Tungsteno: Es una lámpara de luz, eléctrica, que tiene un filamento calentado por electricidad y que es tungsteno metálico. Al igual que otros sólidos incandescentes, el filamento da una longitud de onda continua que se aproxima a la “radiación de cuerpo oscuro”. En condiciones normales de operación, la lámpara es

adecuada como una fuente para la región visible del espectro y es útil sólo para distancias cortas en las regiones ultravioleta e infrarrojo.

Ley de Beer: Relación entre la cantidad de luz absorbida por un analito y su concentración, paso óptico (b) y absorbividad (a), expresada en gramos por 100 mL o molaridad, escrito como $A=\epsilon bc$.

Ley de Bouguer: Algunas veces se le llama ley de *Lambert*. Dividamos un medio absorbente homogéneo en capas imaginarias de igual espesor. Cada capa absorbe la misma fracción de radiación monocromática que choca contra ella. Con todas las demás sucede lo mismo y la absorbencia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria del haz a través del medio.

Ley de Bouguer-Beer: Es una combinación de las leyes de *Bouguer* y de *Beer*. Con frecuencia se escribe como $A=\epsilon bc$, en donde A =absorbencia, ϵ =absortividad molar y b =longitud de la trayectoria de haz (paso óptico) a través de una solución con una concentración molar de soluto igual a c .

Líneas de Franhoufer: Son las líneas oscuras en el espectro del sol y que son ocasionadas por la absorción de la envoltura solar que está más fría que la superficie. Es de especial interés histórico para la espectrofotometría de absorción atómica.

Límite de Cuantificación: Es la concentración más pequeña con la que pueden realizarse medidas cuantitativas, en base a la desviación estándar y la pendiente de la curva de calibración, puede expresarse como $LC=10\sigma/S$ donde σ es la desviación estándar de las lecturas de la referencia y S es la pendiente de la curva de calibración

Límite de Detección: La cantidad, más pequeña de analito que puede ser vista sobre el nivel de ruido del instrumento, esto es lo que puede detectarse para un nivel de confianza dado. Está determinado por el análisis de muestras con concentración desconocida de analito y por el establecimiento del nivel mínimo al cual puede ser detectable. Basado en la desviación estándar de la respuesta y la pendiente de la curva de calibración se expresa $LD=3\sigma/S$, donde σ es la desviación estándar de las lecturas de la referencia y S es la pendiente de la curva de calibración.

Lineal: Línea recta: En el contexto, esto significa que para el doble de concentración del analito la señal de absorbencia será duplicada. Esto permite la predicción de la concentración utilizando la curva de calibración.

Linealidad: Un experimento que demuestra que la respuesta de un instrumento cambia de una manera previsible con el incremento de analito.

Longitud de Onda: La distancia de una cresta, de una onda electromagnética a la misma posición en la onda subsecuente. Distancia pico a pico, generalmente medida en nanómetros.

Luz Extraviada (luz parásita): Cualquier radiación que llega al detector que no es emitida por la muestra a la longitud de onda seleccionada.

Magnitud (Medible): Atributo de un fenómeno, de un cuerpo o de una sustancia, el cual es susceptible de ser identificado cualitativamente y determinado cuantitativamente.

Material de referencia: Material o sustancia para el cual uno o varios, de los valores de una o varias, de sus propiedades son lo suficientemente homogéneos y bien establecidos para ser utilizados en la calibración de un instrumento, en la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a las propiedades de otros materiales

Material de referencia Certificado: Material de referencia, acompañado de un certificado, para el cual uno o varios, de los valores de una o varias, de sus propiedades están certificados por medio de un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la que se expresa el valor de cada propiedad. Cada valor certificado se especifica con su incertidumbre respectiva.

Matriz: Medio en el que se encuentra el analito.

Mensurando: Magnitud particular sujeta a medición.

Método de medición: Secuencia lógica de operaciones, descritas de manera genérica.

Monocromador: En los espectrofotómetros es un instrumento que aísla una banda estrecha de longitud de onda de toda la energía radiante que llega hasta él. Sus partes principales son un elemento dispersante (un prisma o una rejilla de difracción) y un sistema de rendijas.

Nanómetro, nm: Antiguamente milimicrón o milimicra, $m\mu$. Es una unidad común para la longitud de onda, en particular para la región ultravioleta-visible. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Paso Óptico: La distancia por la que pasa la luz a través de la muestra y su contenedor. En términos prácticos la dimensión de la cubeta o celda.

Patrón de Medición: Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición, destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores de una magnitud para servir de referencia.

Protocolo: Instrucciones detalladas para la realización de todos los aspectos de un programa de medición.

Razón Señal/Ruido: La razón numérica de la señal total a 100% de Transmision al ruido del instrumento.

Red de Dispersión: Una superficie de reflexión cubierta con ranuras microscópicas uniformemente espaciadas, cuyo propósito es separar las longitudes de onda individuales de la luz blanca. La distancia entre las ranuras y el ángulo de las caras está determinada por las longitudes de onda a separar. La red de dispersión (excepto para arreglo de diodos) es rotada a una velocidad determinada y la longitud de onda deseada es emitida a través de una rendija de salida sobre la muestra o el estándar.

Referencia. (Blanco): En el contexto, todo lo que está en el paso de luz de la muestra excepto el analito de interés: cubeta, disolvente y cualquier buffer o matriz para preparar la muestra.

Región Ultravioleta: Es una porción del espectro electromagnético que se encuentra entre el final de la longitud de onda larga de la región de los rayos X, aproximadamente a 40 nm (400 Å), y el límite violeta de la región visible, cerca de los 400 nm (4000 Å). Los químicos emplean de rutina bandas de absorción entre 200 y 400 nm.

Repetibilidad (de los resultados de medición): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, con las mediciones realizadas con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones: el mismo procedimiento de medición, el mismo observador, el mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones, el mismo lugar o la repetición dentro de un periodo corto de tiempo.

Reproducibilidad (de los resultados de mediciones): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición. Las condiciones que se pueden variar pueden ser: método de medición, observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso, el tiempo.

Ruido: Cualquier señal generada por el detector que no responde directamente a la luz transmitida en la longitud de onda requerida.

Selectividad: La selectividad de un método analítico denota el grado de ausencia de interferencias debidas a otras especies contenidas en la matriz de la muestra.

Sensibilidad: La sensibilidad de un instrumento o de un método analítico mide su capacidad de discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Dos factores la limitan, la pendiente de la curva de calibración y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. La *sensibilidad de calibración* es la pendiente de la curva de calibración a la concentración de interés. La *sensibilidad analítica* se expresa como $\gamma = S/\sigma$, donde S es la pendiente y σ la desviación estándar de las mediciones.

Sensor: Elemento de un instrumento de medición o de cadena de medición, que está directamente afectado por el mensurando.

Señal: La salida del detector debida a su respuesta a la luz emergente del contenedor de la muestra o de referencia.

Sesgo: La diferencia entre los resultados de prueba esperados y el valor de referencia aceptado. El sesgo es el error sistemático total en contraste con el error aleatorio.

Técnica: Principio químico o físico utilizado separadamente o en combinación con otras técnicas para analizar la composición de los materiales.

Titulación Fotométrica: Es una titulación en la cual el punto final se detecta por medio de mediciones de absorbancia.

Transmitancia, T: Es la fracción de la energía radiante incidente que transmite o emite la muestra. $T = P/P_0$. A menudo se expresa como un porcentaje: $\%T = (P/P_0) \times 100$.

Trazabilidad: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón de medición, por medio de la cual estos pueden relacionarse a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas.

Tubo de Descarga de Hidrógeno: (Con frecuencia es de deuterio.) Es una fuente para la espectrofotometría de ultravioleta en la cual las líneas de emisión del gas de relleno (H_2 o D_2) tienen un ensanchamiento de presión suficiente para proporcionar una longitud de onda continua a través de la región ultravioleta.

Tubo Fotomultiplicador: Es un detector fotoeléctrico común para las regiones ultravioleta-visible e infrarrojo cercano; más sensible que los fototubos ordinarios, se encuentra en los mejores instrumentos.

Transmitancia: Razón del poder radiante transmitido por una muestra al poder radiante transmitido por una referencia, en una celda equivalente o por algunos medios de compensación para la absorción, perdidas por reflexión, etc. Se relaciona con A mediante $T = 1/10^A$ y se expresa en porcento.

Validación: Confirmar objetivamente el cumplimiento de requisitos particulares para un uso específico propuesto.

Validación de método: Es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método de medición y la identificación de aquellas influencias que pueden modificar estas características y a qué grado le afectan.

Valor de blanco (en medición): es la lectura o resultado originado por la matriz, reactivos y cualquier sesgo residual, en un proceso o instrumento de medición que contribuye al valor obtenido de una magnitud en el procedimiento de medición analítica.

Verificar: Confirmar objetivamente el cumplimiento de requisitos para el funcionamiento de un instrumento o de un sistema de medición.

Visible: La porción del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. La porción del espectro desde 350-780 nm.

APÉNDICE C

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas, es uno de los medios analíticos de aplicación más generalizada, aporta información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales orgánicos e inorgánicos. El primer espectrómetro de masas fué desarrollado en Inglaterra por *J.J. Thompson* en 1912, y por *F. W. Aston* en 1919, pero el instrumento que sirvió de modelo para los equipos actuales fue construido en 1932. En 1963 *Williams, Djerassi* y *Fetizon* escribieron los mecanismos de fragmentación que siguen las moléculas, según los grupos funcionales, dando así una mayor amplitud al uso de esta herramienta analítica.

Los espectros de masa se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa/carga. La espectrometría de masas es probablemente de entre todas las herramientas analíticas al alcance del científico la de aplicación más general en el sentido que la técnica es capaz de suministrar información sobre:

- 1) La composición cualitativa y cuantitativa tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en muestras complejas.
- 2) Las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares; y
- 3) Las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras.

Un espectrómetro de masas es un equipo que produce partículas cargadas eléctricamente, constituidas por iones complejos e iones fragmentarios procedentes de una molécula original, capaz de separarlos de acuerdo a su relación de masa a carga. En muchos casos, junto con las informaciones de las espectrometrías de infrarrojo, ultravioleta-visible y resonancia magnética nuclear, se puede arribar a la identificación definitiva o a la elucidación estructural de compuestos químicos.

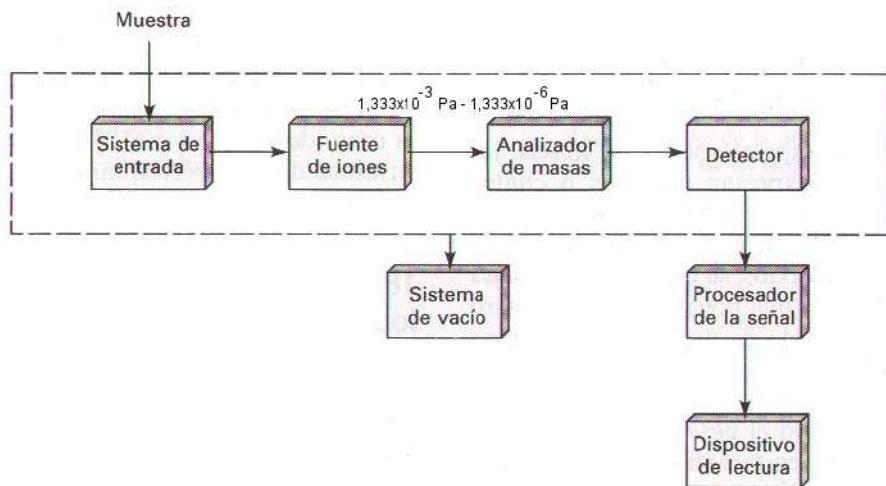


FIG. C.1. Componentes de un espectrómetro de masas.

El diagrama de bloques de la Figura C.1, muestra los componentes principales de los espectrómetros de masas. El objetivo del sistema de entrada es de introducir una pequeña cantidad de muestra (un micromol o menos) en el espectrómetro de masas, donde sus componentes se convierten en iones gaseosos. A menudo, el sistema de entrada contiene un medio para la volatilización de muestras sólidas o líquidas.

La fuente de iones de un espectrómetro de masas, convierte los componentes de una muestra en iones por bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Alternativamente, la ionización se lleva al cabo por energía térmica o eléctrica. En muchos casos el sistema de entrada y la fuente de iones están combinadas en un único componente. En ambos casos, lo que se obtiene es un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos) que es entonces acelerado en el analizador de masas.

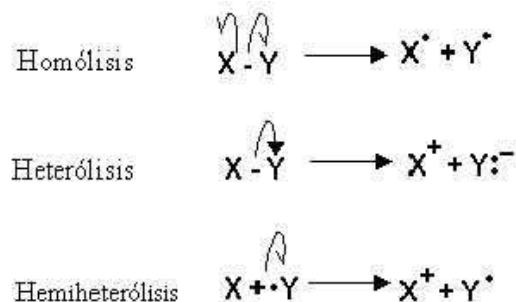
La función del analizador de masas es parecida a la de la rejilla de un espectrómetro óptico. En el primero, sin embargo, la dispersión está basada en las relaciones masa/carga de los iones del analito en vez de en la longitud de onda de los fotones. Existen diversos tipos de espectrómetros de masas, dependiendo de la naturaleza del analizador de masas.

Un espectrómetro de masas contiene un detector (para iones) que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser entonces procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada o registrada de varias maneras. Un hecho característico de los espectrómetros de masas, que no es común con los instrumentos ópticos (pero que se encuentra en los spectrómetros de electrones), es la necesidad de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones ($1,33 \times 10^{-3}$ Pa – $1,333 \times 10^{-6}$ Pa) en todos los componentes del instrumento excepto el procesador de señal y dispositivo de lectura.

PICOS OBSERVADOS:

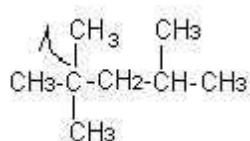
1. PICO BASE (PB). Es el de mayor intensidad y arbitrariamente se le asigna el 100%.
2. ION MOLECULAR $M^{(+)}$. Pico correspondiente al fragmento de peso molecular. Es el primer pico, de mayor intensidad.
3. CONTRIBUCIÓN ISOTÓPICA. Son isótopos ^{13}C y ^{14}C que aparecen antes del M^+ .

TIPOS DE FRAGMENTACION:



REGLAS GENERALES PARA LA INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE MASAS.

1. En general, la altura relativa del pico del ión molecular M^+ decrece en siguiente orden:
Aromáticos. > olefinas conjugadas > compuestos acíclicos > sulfuros > hidrocarburos lineales > tioles > cetonas > aminas > ésteres > éteres > ácidos carboxílicos > hidrocarburos ramificados > alcoholes.
2. La fragmentación se efectúa en la parte más ramificada de la molécula.



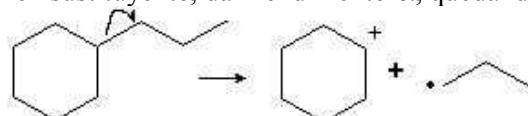
3. En compuestos no saturados la fragmentación se efectúa β alílica a la doble ligadura.



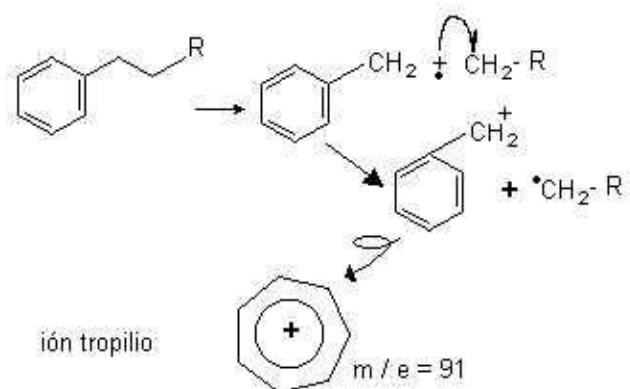
4. En compuestos aromáticos, heteroaromáticos y cíclicos con dobles enlaces darán gran estabilidad al pico del ión molecular M^+ , dando una señal intensa.

Entre más estable sea un fragmento su altura relativa será mayor.

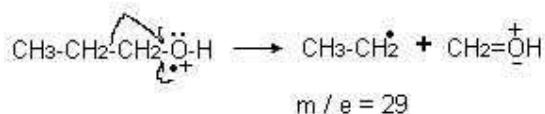
5. Los compuestos cíclicos que tienen sustituyente, dan rendimiento α , quedando el ciclo cargado positivamente.

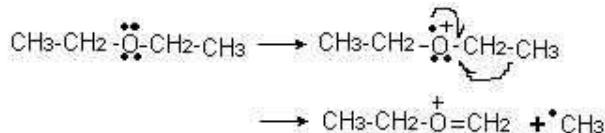
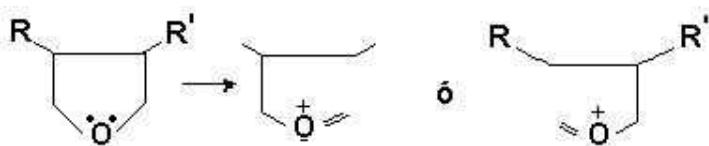


6. En compuestos aromáticos que tienen una cadena lateral, el rompimiento se efectúa en β , quedando la carga (+) α al anillo.

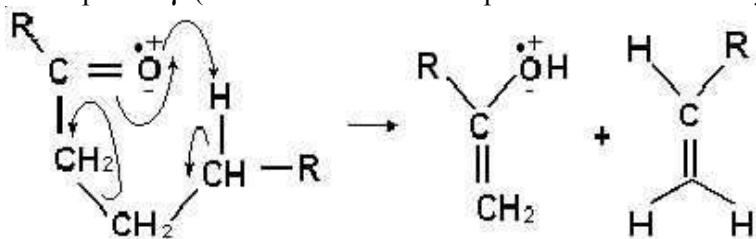


7. Todos los compuestos que contienen heteroátomos darán rompimiento en β , quedando la carga positiva sobre el heteroátomo.





8. En moléculas, con un carbonilo, que tenga más de 3 átomos de carbono; ocurrirá un rompimiento en β al carbonilo y la traslación de un protón γ . (A ésta se la llama Transposición de Mc Lafferty).

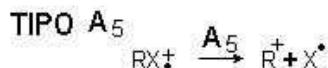
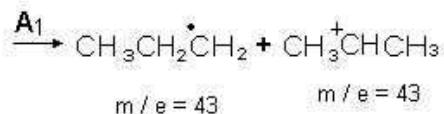
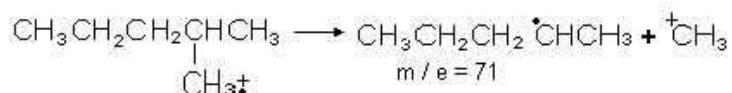
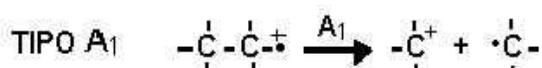
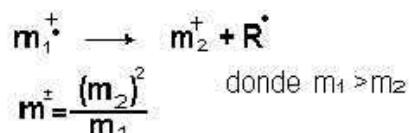


9. Regla del NITRÓGENO. "En compuestos que tengan peso molecular impar habrá probablemente nitrógeno en número impar (1, 3, 5, etc.) y los picos más importantes son de masa par.

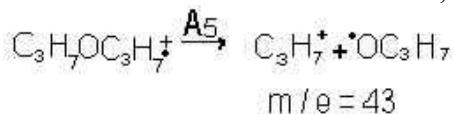
Cuando el peso molecular es par, los picos más importantes son de masa impar, y el compuesto tendrá nitrógeno en número par o no lo tendrá.

TIPOS DE FRAGMENTACION

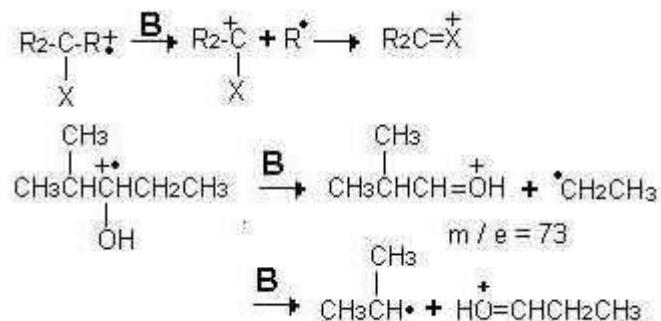
Ión Metaestable:



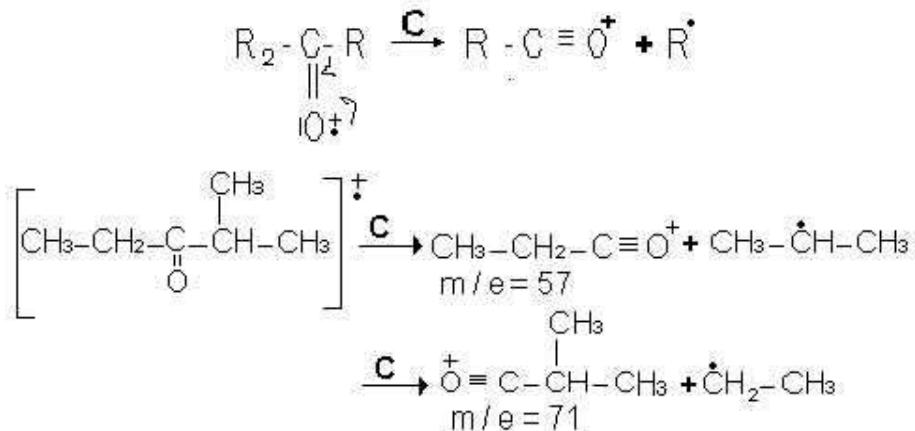
Característico de halogenuros de alquilo también observado donde X= OR, SR ó NR₂.



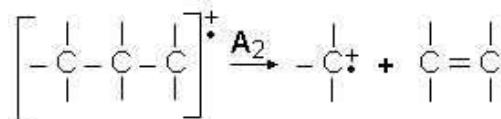
Tipo **B**. Ruptura enlace C-C adyacente a heteroátomo.



Tipo **C**. Similar a B excepto que ocurre en enlaces adyacentes a carbonilos en cetonas, esteres y amidas.

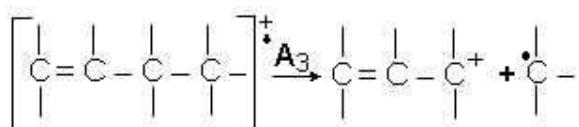


Tipo **A₂**. Movimiento de un par electrónico y la eliminación de una molécula neutra.

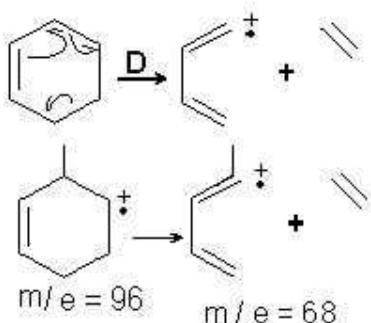


Rompimiento cercano a dobles enlaces

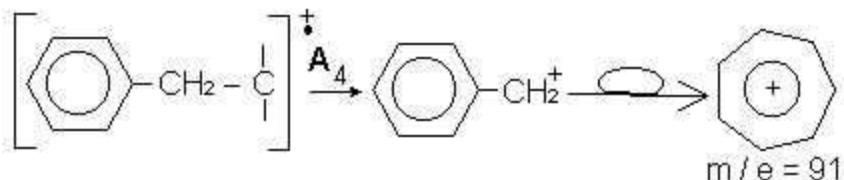
Tipo **A₃**



Tipo D. (Reacción de Retro Diels-Alder)

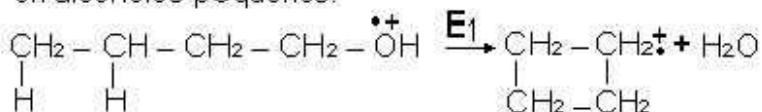
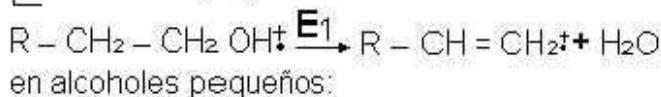
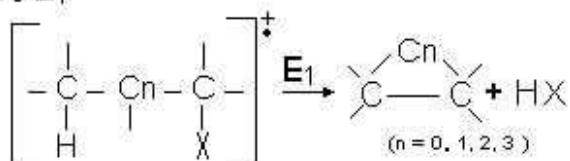


Tipo A₄

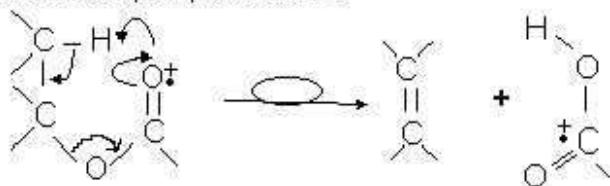


TRANSPOSICIONES

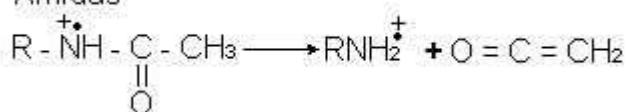
Tipo E₁



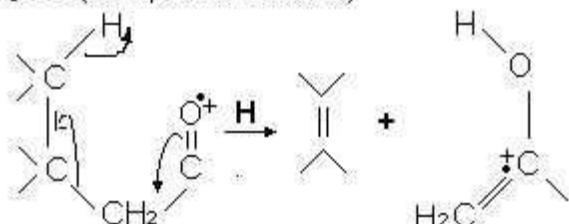
Los ésteres pueden eliminar fragmentos de ácido carboxílico por proceso E₁.



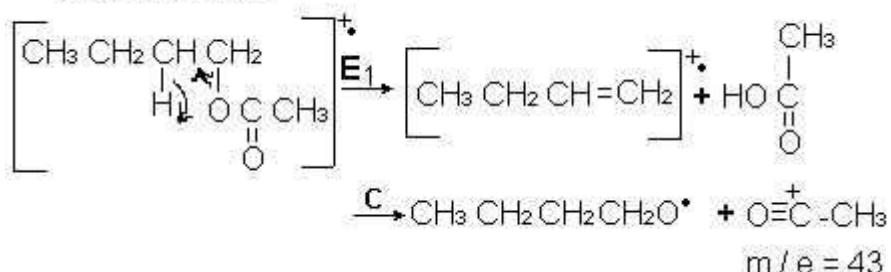
Amidas



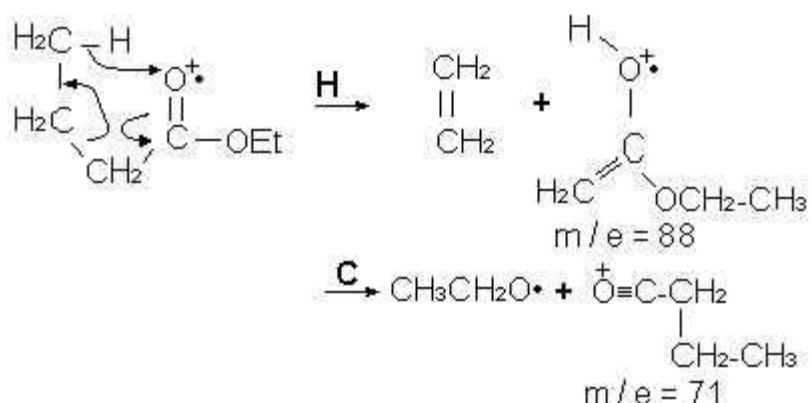
Tipo H. (complemento a E1)



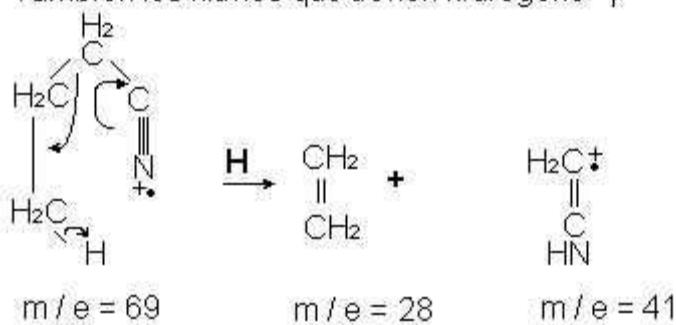
Acetato de Butilo



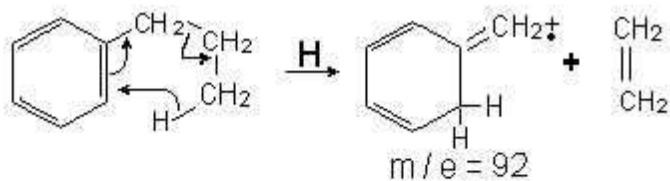
Butirato de Etilo



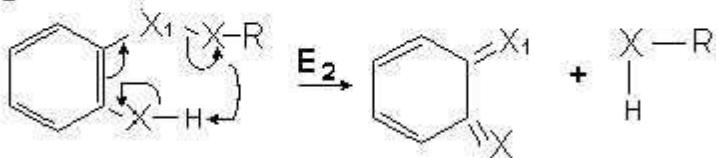
También los nitrilos que tienen hidrógeno ↗



Este rearreglo también es observado en cetonas, ácidos, aldehidos, alquenos, alquilbencenos, alquilheterociclos, aril ésteres y amidas.



Tipo **E₂**

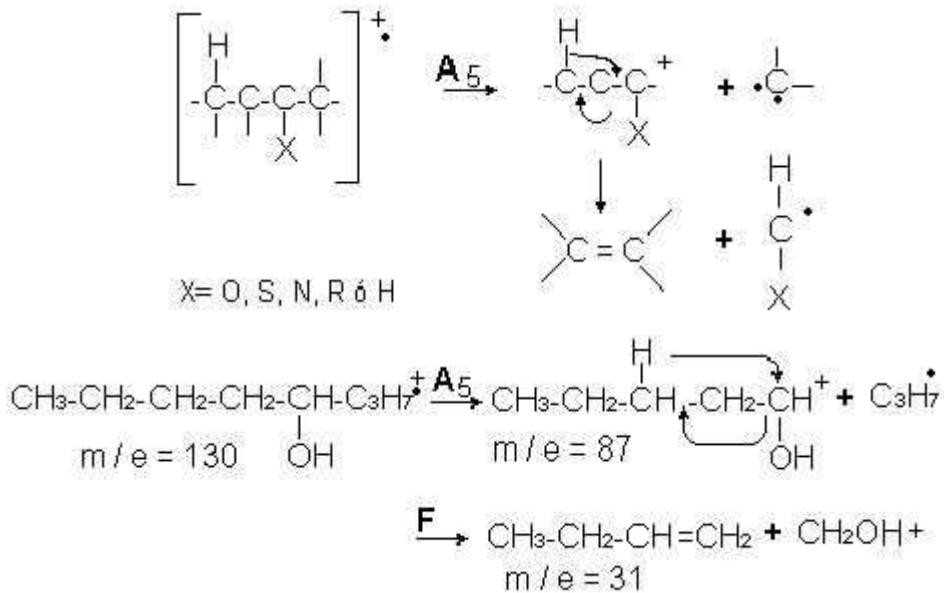


$X = C, N, O, S$

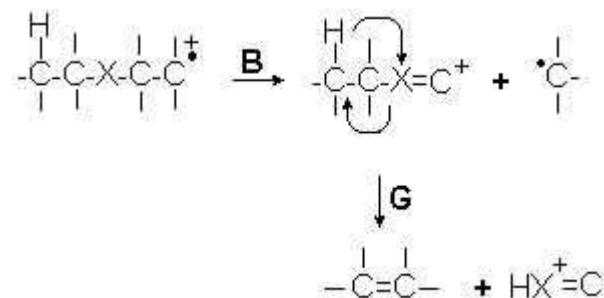
$X_1 = PUEDE SER CARBONILO$

Este es característico en dobles enlaces cis y sistemas aromáticos orto-sustituidos.

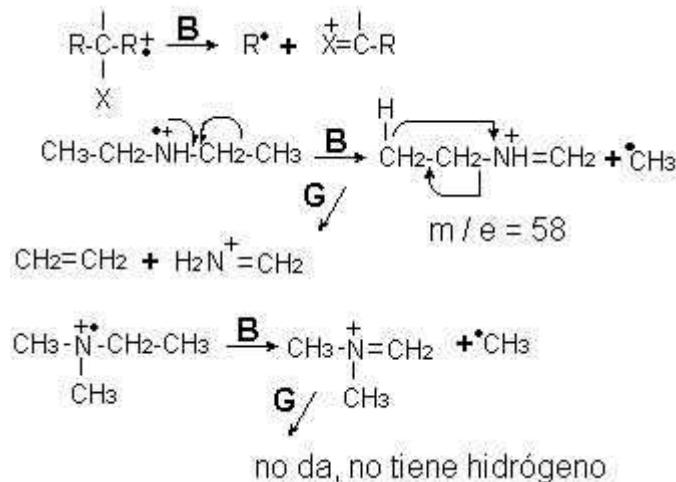
Tipo **F**. Proceso de dos etapas un rompimiento del tipo A produce por rearreglo un ión.



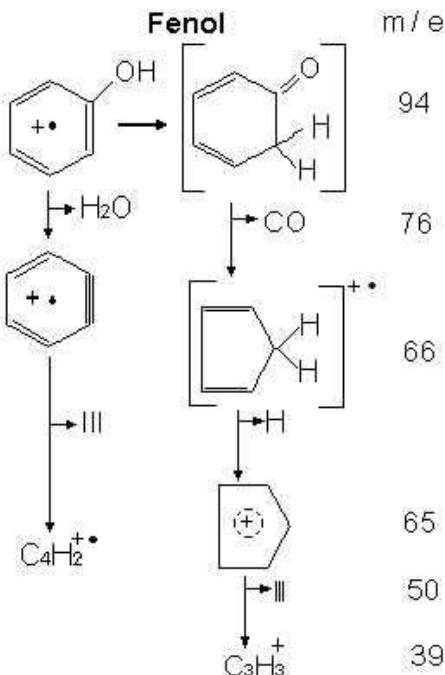
Tipo **G**. Presente en éteres, aminas secundarias y terciarias, sulfuros de dialquilo. Responsable de los fragmentos de masa 30 ($\text{CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2$), 31 ($\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$) y 47 ($\text{CH}_2=\text{SH}$).



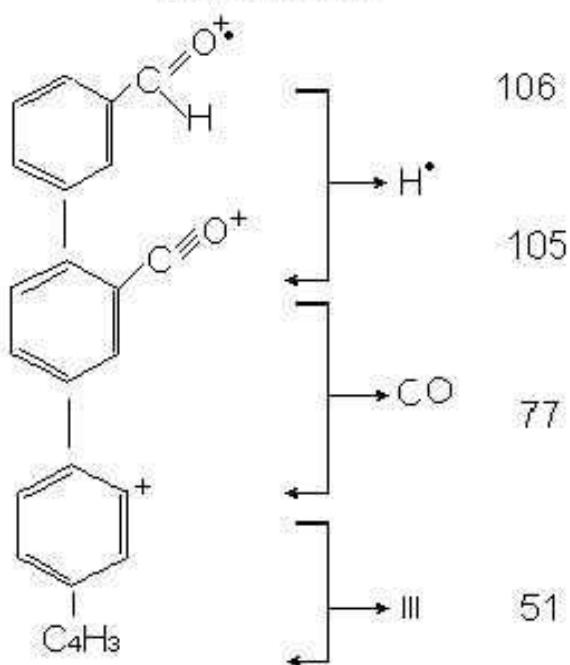
La fragmentación de aminas mayores.



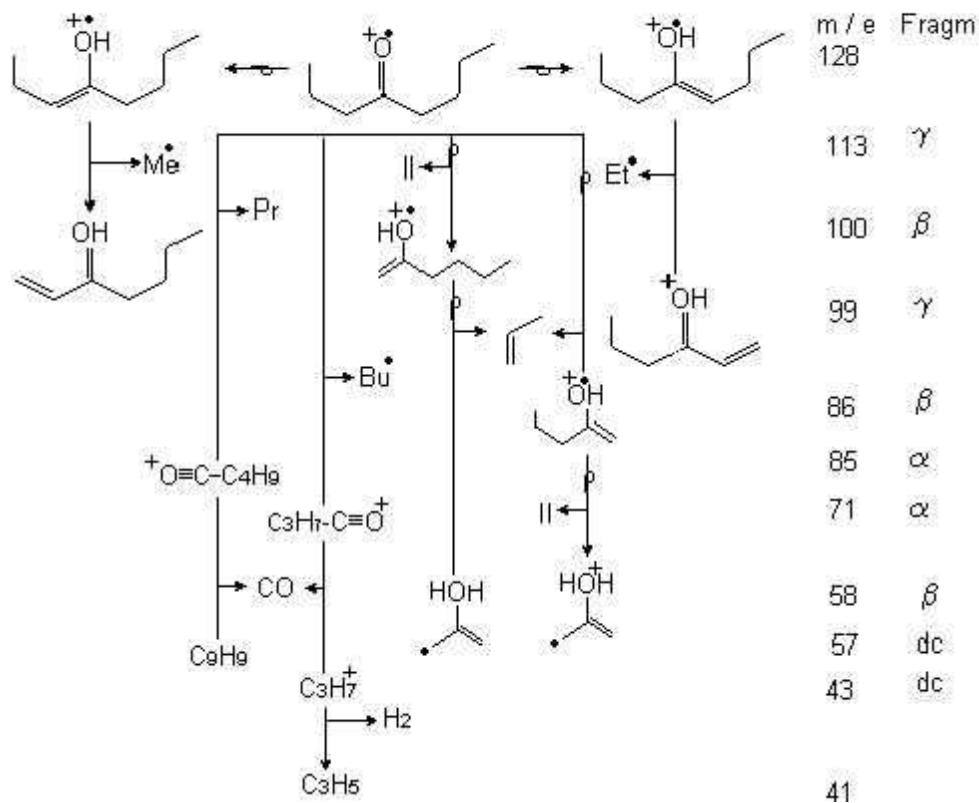
Ejercicios:



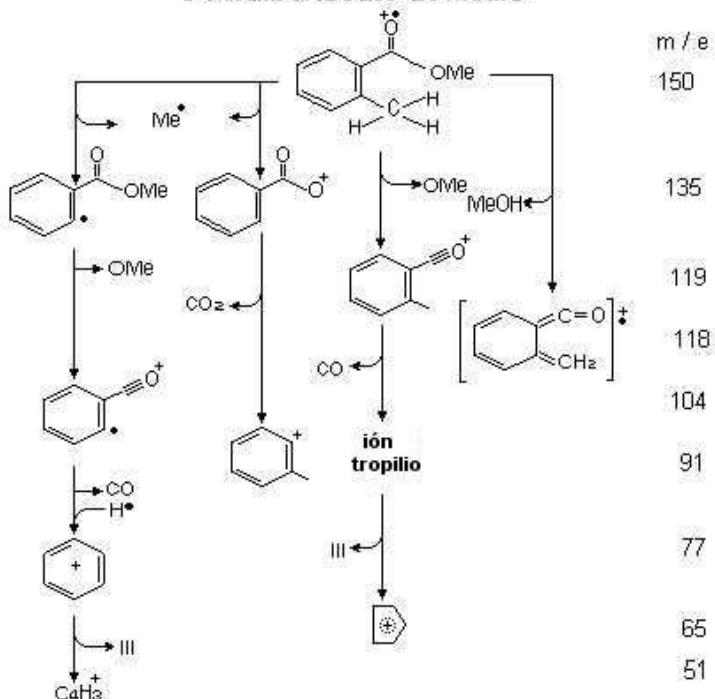
Benzaldehido m / e



4-Octanona



o-Metilbenzoato de Metilo



LECTURAS RECOMENDADAS:

- 1) CALDERON JOSE, STUD MANFRED, *ESPECTROMETRÍA DE MASAS*, ED. ALHAMBRA, MADRID, 1973.
- 2) COOPER W. J., *SPECTROSCOPIC TECHNIQUES FOR ORGANIC CHEMISTS*, WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, USA., 1980.
- 3) DYER (547.346 DYE).
- 4) OTTO RICHARD GOTTLIEB, *INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS*, SECRETARIA GENERAL DE LA ORGANIZACIÓN DE ESTADOS AMERICANOS, WASHINGTON, 1976.
- 5) PARikh (547.3085 PAR).
- 6) SILVERSTEIN BASLLER MORRIL (547.30858 SIL).

APÉNDICE D

EL SISTEMA SI DE UNIDADES

El sistema Internacional de Unidades (SI) ha sido adoptado por la Conferencia General de Pesos y Medidas y confirmado por la Organización Internacional para estandarización (OIE) (ISO) y la Comisión Internacinal Electrónica (OIE)(IEC).

El sistema SI se basa en las siguientes 7 unidades primarias

Magnitud	Unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Corriente eléctrica	ampere	A
Temperatura termodinámica	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad luminosa	candela	cd

Los múltiplos y submúltiplos decimales de las unidades del SI se forman con los siguientes prefijos

Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{24}	yotta	Y	10^{-1}	deci	d
10^{21}	zetta	Z	10^{-2}	centi	c
10^{18}	exa	E	10^{-3}	milli	m
10^{15}	peta	P	10^{-6}	micro	μ
10^{12}	tera	T	10^{-9}	nano	n
10^9	giga	G	10^{-12}	pico	p
10^6	mega	M	10^{-15}	femto	f
10^3	kilo	k	10^{-18}	ato	a
10^2	hecto	h	10^{-21}	zepto	z
10^1	deca	da	10^{-24}	yocto	y

Unidades derivadas del sistema CGS (con nombre especial)

Nombre*	Símbolo	Valor en unidades SI
erg	erg	1 erg= 10^{-7} J (joule)
dyne	dyn	1 dyn= 10^{-5} N (newton)
poise	P	1 P=1 dyn·s/cm ² =0,1 Pa.s (pascal.segundo)
stokes	St	1 St= $1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
gauss	G	1 G corresponde a 10^{-4} T (tesla)
electronvolt	eV	1 eV=1,602 177 33 (49) x 10^{-19} J
oersted	Oe	1 Oe corresponde a $(1\ 000/4\pi)$ A/m
maxwell	Mx	1 Mx corresponde a 10^{-8} Wb (weber)
stilb	sb	1 sb=1 cd/cm ² = 10^4 cd/m ² (candela/m ²)
phot	ph	1 ph= 10^4 lx (lux)
gal	Gal	1 Gal= $1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$
atmósfera normal	atm	1 atm=101 325 Pa

* Es preferible evitar emplearlas y usar el valor en unidades SI.

CONVERSIÓN DE LAS UNIDADES COMUNES A EQUIVALENTES EN UNIDADES DEL SI

Longitud

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ pie} & = 0,3048 \text{ m} \\ 1 \text{ pulg} & = 25,4 \text{ mm} = 2,54 \text{ cm} \end{array}$$

Área

$$1 \text{ pie}^2 \text{ (pie cuadrado)} = 0,092\,903 \text{ m}^2 = 929,030 \text{ cm}^2$$

Volumen

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ pie}^3 \text{ (pie cúbico)} & = 0,028\,316\,8 \text{ m}^3 = 28,3168 \text{ dm}^3 \\ 1 \text{ pulg}^3 \text{ (pulgada cúbica)} & = 16,387\,1 \text{ cm}^3 \end{array}$$

Capacidad

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ gal} & = 4,546\,09 \text{ dm}^3 = 4,546 \text{ L} \\ 1 \text{ gal EUA} & = 3,785\,41 \text{ dm}^3 = 3,785 \text{ L} \\ 1 \text{ pinta} & = 0,568\,261 \text{ dm}^3 = 0,568 \text{ L} \\ 1 \text{ onza fl} & = 28,4131 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ barril de petróleo} & = 42 \text{ gal EUA} = 158,97 \text{ L} \end{array}$$

Masa

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ ton} & = 1\,000 \text{ kg} \\ 1 \text{ quintal (cwt)} & = 50,8023 \text{ kg} \\ 1 \text{ lb} & = 0,453\,592 \text{ kg} \\ 1 \text{ oz} & = 28,3495 \text{ g} \end{array}$$

Temperatura

$$\frac{\text{°C}}{100} = \frac{\text{°R}}{80} = \frac{\text{°F} - 32}{180} = \frac{\text{K} - 273,13}{100}$$

Energía

$$1 \text{ cal}_{15} \text{ (caloría medida a } 15^\circ\text{C}) = 4,1855 \text{ J}$$

Reglas generales para la escritura de las unidades del SI

Reglas Generales para la escritura de las unidades del SI

1. El símbolo de las unidades debe escribirse con minúsculas en caracteres romanos rectos . No en caracteres oblicuos ni con letras cursivas. El símbolo de las unidades debe escribirse con minúscula a excepción hecha de las que se derivan de nombres propios, no utilizar abreviaturas. Ejemplos: newton, N; watt, W.
2. Para escribir una magnitud se debe dejar un espacio entre el valor numérico y el símbolo de la unidad; ejemplo, 3 metros, aceptado 3 m , no aceptado 3m. Solamente en el caso del uso de los símbolos del grado, minuto y segundo de ángulo plano, no se dejará espacio entre estos símbolos y el valor numérico.
3. No se deben colocar puntos después de la unidad, a menos que se termine un párrafo.
4. Los símbolos de las unidades no deben pluralizarse.
5. El signo de multiplicación para indicar el producto de dos o más unidades debe ser de preferencia un punto. Este punto puede suprimirse cuando, a la falta de separación de los símbolos de las unidades que intervengan en el producto no se presten a confusión.
6. Cuando una unidad derivada se forma por el cociente de dos unidades, se puede utilizar una línea inclinada, una horizontal, o bien potencias negativas.
7. No deben utilizarse dos o más líneas inclinadas a menos que se agreguen paréntesis
8. Los símbolos de los prefijos deben ponerse en caracteres romanos (rectos). Sin el espacio entre el símbolo del prefijo y el símbolo de la unidad.
9. Los símbolos de concentración se escriben en mayúscula en caracteres romanos cursivos, ejemplo: normalidad, N; molaridad, M; Formalidad, F; excepto molalidad, m.

10. Los prefijos compuestos deben evitarse.
11. Cuando se escriba la unidad por su nombre, siempre se utilizan minúsculas, ejemplos: newton, watt, ampere. Excepto grado Celsius, que es el único que se escribe con mayúscula.

Reglas para la escritura de los números y signo decimal.

Números

Los números deberán ser generalmente impresos en tipo romano (letra de molde).

Para facilitar la lectura de números con varios dígitos, éstos deben ser separados en grupos apropiados preferentemente de tres, contando el signo decimal a la derecha y a la izquierda, los grupos deben ser separados por un pequeño espacio, nunca una coma, un punto o por otro medio. Ejemplo; tres mil, aceptado 3 000, no aceptado 3,000; dos diezmilésimos, aceptado, 0,000 2; no aceptado, 0,0002.

Signo decimal

El signo debe ser una coma sobre la línea (,), si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero.

Razones por las cuáles se escogió la coma como indicador decimal (recomendación ISO).

- . Se distinguen y se identifican más fácilmente que el punto.
- . El punto puede ser accidental o producto de un descuido.
- . El punto facilita el fraude, puede transformarse en coma, pero no lo contrario.
- . En notación científica, el punto es usado como signo de multiplicación; esto puede provocar confusión, ya que se utiliza el mismo signo para diferentes propósitos.
- . La coma se usa en Europa y en la mayoría de los países sudamericanos.
- . Siempre hay que escribir una cifra antes y después del signo decimal.

Evitar confundir magnitudes con unidades mal expresadas

Se recomienda	No se recomienda
tensión eléctrica, diferencia de potencial, fuerza electromotriz,	voltaje
potencial eléctrico	
corriente eléctrica	amperaje
frecuencia	ciclaje
distancia en kilómetros	kilometraje
potencia, flujo energético	wattaje
volumen	cubicaje

Utilización de términos no adecuados o incorrectamente traducidos

Se recomienda	No se recomienda
alcance	rango
patrón, nivel, modelo, prototipo, usual, común, norma, referencia, primario, normalizado	estándar
verificar, inspeccionar	checkar
interruptor	switch
cuadrante, escala	dial
calibre, calibrador	gauge
indicador electrónico, pantalla	display

APÉNDICE E. Interpretación de espectros de la región Infrarroja

R-1 La identificación de las bandas de absorción características, causadas por grupos funcionales diferentes, es la base para la interpretación de espectros infrarrojos. Es útil hacer una división de la porción media del infrarrojo en nueve regiones y agrupar los diferentes grupos funcionales contenidos en las moléculas orgánicas:

λ (μm)	ν - cm^{-1}	Enlace y tipo de vibración
2,7-3,0	3 750-3 300	O-H, N-H (alargamiento)
3,0-3,3	3 300-3 000	-C≡C-H, >C=CH-, Ar-H, (C-H de alargamiento)
3,3-3,7	3 000-2 700	-CH ₃ , -CH ₂ , -C-H, -COH, (C-H de alargamiento)
4,2-4,7	2 400-2 100	C≡C, C≡N, (alargamiento)
5,2-6,0	1 900-1 650	C=O (alargamiento en ácidos, aldehído, cetona, amida, éster,etc.)
6,2-6,6	1 680-1 500	>C=C< alifáticos y aromáticos , >C=N- (alargamiento)
6,7-7,7	1 475-1 300	C-H, (deformación)
8,3-10,0	1 200-1 000	C-N, C-O, (alargamiento)
10,0-15,4	1 000- 650	>C=CH-, Ar-H, (C-H, deformación fuera del plano)

R-2 Se deben hacer ciertas distinciones importantes en la región, del alargamiento ($3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$) de los enlaces O-H, N-H

Las vibraciones de alargamiento del O-H libre se localizan en el rango de $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$. Las vibraciones del fenol libre se encuentran en el valor más bajo de este rango ($3\ 500\ \text{cm}^{-1}$).

Las bandas de absorción del O-H libre tienen una intensidad menor que las del O-H asociado y solo son evidentes en soluciones muy diluidas y en fase gaseosa.

La absorción del hidrógeno de O-H asociado aparece en el rango de $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ como una banda ancha e intensa.

Las aminas no asociadas presentan bandas en la región de $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$, mientras que las aminas asociadas dan bandas en la región de $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Estas son más débiles que las del O-H asociado, pero más agudas. Las aminas primarias muestran dos bandas, las secundarias e iminas una banda, y las terciarias no muestran ninguna. Las amidas y lactamas también muestran absorción en la región de $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ – $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$.

Los ácidos carboxílicos en estado sólido y aún en soluciones relativamente diluidas existen como dímeros y no muestran la absorción del grupo O-H donde se esperaría, en su lugar ocurre una absorción intensa y ancha en la región de $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ – $2\ 500\ \text{cm}^{-1}$.

R-3 Los diferentes tipos de enlaces C–H muestran absorción dentro de áreas bien definidas en la región de alargamiento del C–H de 3 300–2 700 cm⁻¹. Las posiciones aproximadas de las bandas para el alargamiento del C–H de diferentes tipos de grupos son mostradas a continuación.

Tipo de H	ν - cm ⁻¹	Intensidad de la Banda
C≡C–H	3 300	Fuerte
C=C–H	3 040 – 3 010	Moderada
Ar–H	3 030	Moderada
-CH ₃	2 960 y 2 870	Fuerte
-CH ₂ -	2 930 y 2 850	Fuerte
C–H	2 890	Débil
-CH=O	2 720	Débil

Note que la absorción de C≡C–H, C=C–H y Ar–H absorben arriba de 3 000 cm⁻¹ mientras que el enlace C–H en alifáticos y aldehídicos absorbe debajo de 3 000 cm⁻¹. También note que tanto el -CH₃ y -CH₂- da pico en dos bandas.

R-4 A continuación se resume la región de alargamiento simétrico para el triple enlace:

Tipo de enlace triple	ν - cm ⁻¹	Intensidad de la Banda
H–C≡C–R	2 140–2 100	Fuerte
R–C≡C–R'	2 260–2 190	Variable
RC≡CR	No absorbe	
RC≡N	2 260–2 240	Fuerte

La conjugación causará pequeños desplazamientos de estos valores a números de onda menores, por ejem. Los cianuros de arilo absorben en la región de 2 240 cm⁻¹–2 190 cm⁻¹. Los acetilenos simétricos no muestran absorción porque la vibración simétrica no causa cambios en el momento dipolar.

R-5 Muchas bandas importantes aparecen en la región espectral del carbonilo y las podemos clasificar en la siguiente forma::

Tipo de carbonilo	ν cm ⁻¹	Intensidad de la Banda
Amida	1 700–1 640	Fuerte
Ac. Carboxílico	1 725–1 705	Fuerte
Cetona saturada	1 725–1705	Fuerte
Ésteres (no cíclicos)	1 740–1 710	Fuerte
Aldehído saturado	1 740–1 720	Fuerte
Lactonas de 6 y 7 miembros	1 750–1 730	Fuerte
Halogenuros de acilo	1 815–1 720	Fuerte
Lactonas de 5 miembros	1 780–1 760	Fuerte
Anhídridos	Dos bandas separadas aproximadamente en 60 cm ⁻¹ a 1 850– 1 800 cm ⁻¹ y 1 780–1 740 cm ⁻¹	Fuerte

R-6 La región de alargamiento simétrico del doble enlace de 1 680 cm⁻¹–1 500 cm⁻¹ contiene bandas debidas a los siguientes grupos:

Tipo de Unión doble	ν cm ⁻¹	Intensidad de la Banda
>C=C<	1 680–1 620	Variable
>C=N-	1 690–1 640	Variable
-N=N-	1 630–1 575	Variable

R-7 La región de $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ – $650\ \text{cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de deformación del enlace C–H proporciona información útil para la caracterización de olefinas y la posición en las sustituciones en los anillos aromáticos.

	$\nu\ \text{cm}^{-1}$	Intensidad de la Banda
Deformación del C–H Etilénico		
TIPO OLEFINICO		
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	990 y 910	Fuerte
$\text{RCH}=\text{CRH}$ (<i>cis</i>)	690	Moderada a fuerte
$\text{RCH}=\text{CRH}$ (<i>trans</i>)	970	Moderada a fuerte
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	890	Moderada a fuerte
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	840-790	Moderada a fuerte
Benceno Substituido		
TIPO DE SUBSTITUCION		
AROMÁTICA		
<i>mono</i> sustituido (5H adyacentes)	750 y 700	Usualmente moderada a fuerte
<i>ortho</i> disustituido (4H adyacentes)	750	Usualmente moderada a fuerte
<i>meta</i> disustituido (3H adyacentes)	780-810	Usualmente moderada a fuerte
<i>para</i> disustituido (2H adyacentes)	850-800	Usualmente moderada a fuerte

Referencia: Creswell /Runquist /Campbell, Spectral Analysis of Organic Compounds, 2nd edition, Burgess Publishing Company, U.S.A., 1972.

TABLA DE CONSTANTES DIELECTRICAS DE VARIOS DISOLVENTES			
DISOLVENTE	ϵ	DISOLVENTE	ϵ
<i>n</i> -Pentano	1,84	1,2-Dicloroetano	10,1
<i>n</i> - Hexano	1,89	Piridina (py)	12,3
<i>n</i> -Heptano	1,92	Salicil-aldehido	13,9
<i>n</i> -Octano	1,95	Oxicloruro Fosforoso	14,0
<i>n</i> -Decano	1,991	Etilen-diamina	14,2
Ciclohexano	2,02	Ciclohexanol	15,0
Ciclohexeno	2,20	Acetoacetato de Etilo	15,7
1,4-Dioxano	2,209	Cloruro de Acetilo	15,8
Tetracloruro de Carbono	2,238	Amoniaco	17,0
Benceno	2,3	<i>n</i> -Butanol	17,5
Etil Benceno	2,41	Benzaldehido	17,8
Trietilamina	2,42	<i>iso</i> -Propanol	18,3
Tolueno	2,568	Cianuro de Bencilo	18,4

<i>o</i> -Xileno	2,57	<i>n</i> -Propanol	20,3
Disulfuro de Carbono	2,64	<i>n</i> -Butironitrilo	20,3
Tiofeno	2,73	<i>iso</i> -Butironitrilo	20,4
Furano	2,95	Trimetil Fosfato (TMP)	20,6
Eter Dietílico	4,3	Acetona (AC)	20,7
Anisol	4,33	Anhídrido Acético	20,7
Bromoformo	4,39	Cluroro de Benzoilo	23,0
<i>o</i> -Clorotolueno	4,45	Fluroruo de Benzoilo (BF)	23,0
Cloroformo	4,80	Etanol	24,55
Clorobenceno	5,62 (25°C)	Benzonitrilo (BN)	25,2
<i>iso</i> -Propilamina	6,0	Dicloruro Fenil Fosfórico	26,0
<i>ter</i> -Butilamina	6,0	Propionitrilo	27,7
Acetato de Etilo	6,02	Difloruro Fenil Fosfónico	27,9
<i>p</i> -Clorotolueno	6,06	Hexa-metil-fosforo-amida (HMPA)	30,0
Acido Acético	6,15	Carbonato de Dicloroetileno (DEC)	31,6
Acetato de Metilo	6,7	Metanol	32,65
Tributil Fosfato (TBP)	6,8	Nitrobenceno (NB)	34,82
Anilina	6,89	Nitrometano (NM)	35,9
Etil Amina	6,9	<i>N,N'</i> Dimetilformamida (DMF)	36,1
Cloruro de Bencilo	7,0 (13°C)	<i>N,N'</i> Dimetilacetamida (DMA)	37,8
1,2-Dimetoxietano	7,0	Acetonitrilo (AN)	38,0
Ioduro de Metilo	7,0	Etilen-Glicol	38,66
Dimetoxietano (DME)	7,2	Sulfito de Etileno (ES)	41,0
Clouro de <i>n</i> -Butilo	7,39	Sulfolano (Tetrametilen Sulfona-TMS)	42,0
Tetrahidrofurano (THF)	7,6	Dimetil Sulfoxido (DMSO)	45,0
Tricloro Etano	7,52	Oxicloruro de Selenio	46,0
Cloruro de Metileno	9,0	Hidracina	51,7
Cloruro de Tionilo	9,2	Carbonato de 1,2-Propanodiol (pdc)	69,0
Cloruro de Sulfurilo	10,0	Agua	81,0
1,1-Dicloroetano	10,0 (25°C)	Carbonato de Etileno (EC)	89,1

BIBLIOGRAFIA:

Admed Wasi, J. Chem. Ed., 56, 795(1985)
 Dean John A., Lange's Handbook of Chemistry, Thirteenth Ed. (1985)
 Jensen William B., Chem. Reviews, 78, No. 1, pags. 1-22.(1978)