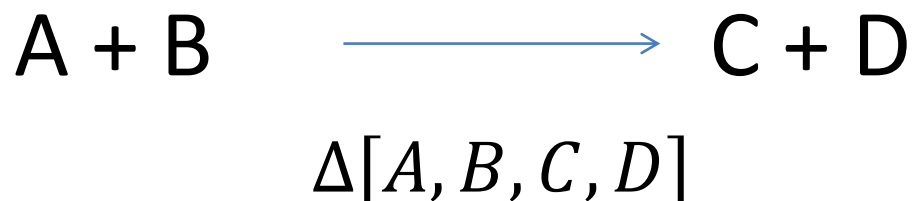


(Algunos) **Métodos experimentales** **para estudios de cinética química**

Química Física II – 1er Cuatrimestre 2019

FCEN - UBA

Cómo se determina el avance de la reacción



Magnitudes físicas
(presión, volumen, rotación óptica,
turbidez, conductividad)

Especies químicas
(titulación, espectrofotometría, ion
selectivo, electroquímica, NMR, masa)

Elección dependerá de:

- Estado y tipo de reactivos y productos
- Medio de reacción
- Tiempo característico de la reacción
- Medición cerca o fuera del equilibrio

De qué manera inicio la reacción

Mezclado en “batch” (agregado + agitación): tiempo 0.1 seg – 1 seg

$$\tau_{reacción} = (k_{reacc})^{-1} \sim \Delta t_{lim}^{REACC} \longrightarrow \text{Límite impuesto por la reacción}$$

$$\Delta t_{lim}^{EXP} = \Delta t_{perturbacion} + \Delta t_{mezclado} + \Delta t_{medición}$$

Supongamos una reacción de orden 1: $[A] = A_0 e^{-k_1 t}$

$$k_1 = 0.01 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_1 = 100 \text{ s}$$

(tiempo que tarda para caer a 0.36 $[A]_0$ (1/e))

Tardó 1 seg para caer 1% de $[A]$

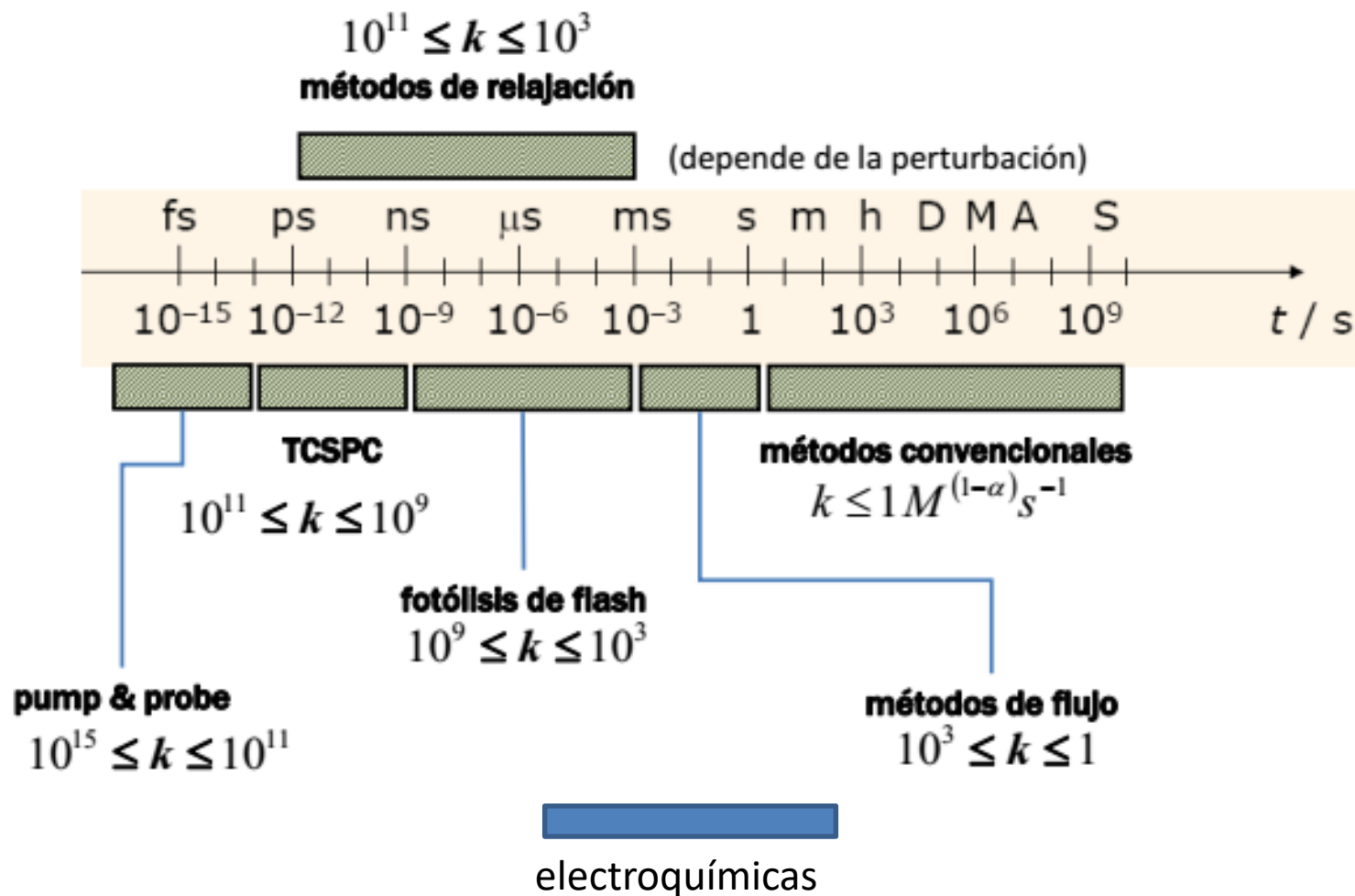
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_1 = 1 \text{ s}$$

Tardó 0,01 seg para caer 1% de $[A]$

Si quiero medir cinéticas más rápidas...mezclar más rápido!!!

Métodos y escalas de tiempo

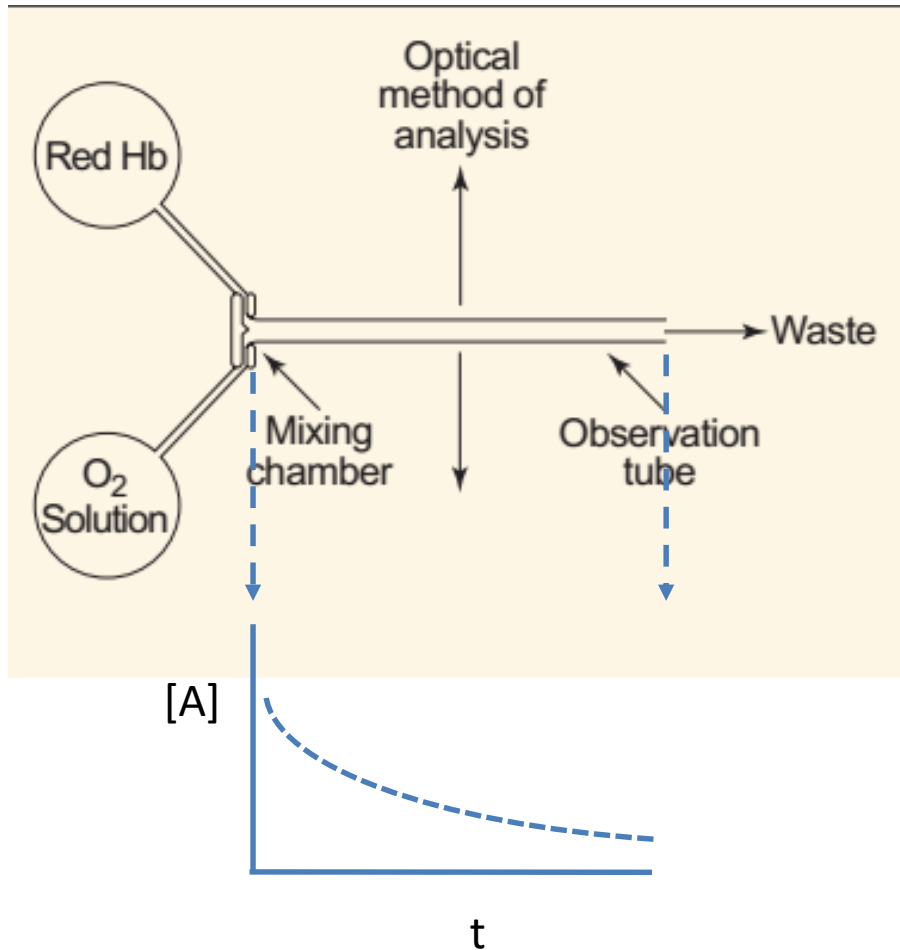


TCSPC: time correlated single-photon counting

Métodos de flujo: rápido y furioso

Flujo continuo

Disminuir tiempo de mezclado y homogeneización → Cámara de mezclado



Desarrollado en 1922 por Hartridge & Roughton

Estudios unión O₂ –hemoglobina (Hb)
 $t_{1/2} \sim \text{ms}$

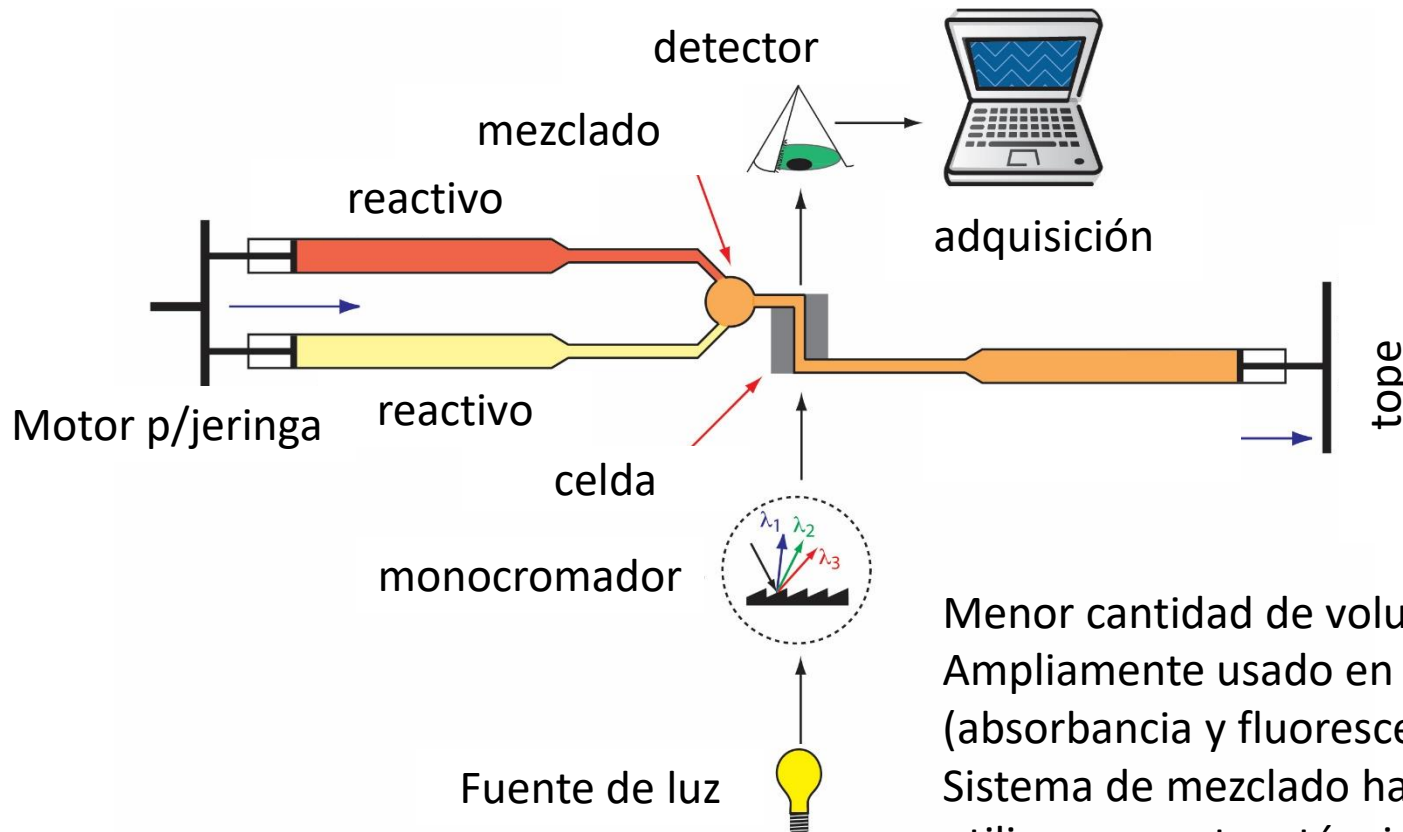
Convierte tiempo en distancia
Placa fotográfica → arreglo de diodos

Requiere grandes cantidades de reactivos

$$t_{\text{residencia}} = \text{distancia} / \text{flujo} \quad (\text{m} / \text{ms}^{-1})$$

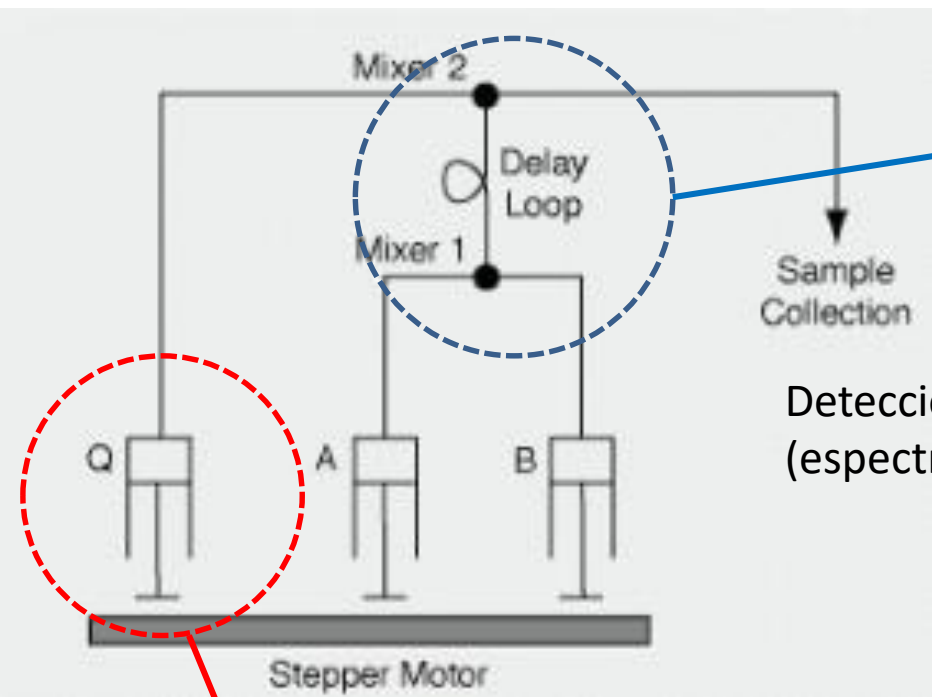
Flujo detenido (*stopped-flow*)

(también es un “salto de concentración”)



Menor cantidad de volumen (<math>< \text{mL}</math>)
Ampliamente usado en cinética enzimática (absorbancia y fluorescencia)
Sistema de mezclado ha comenzado a utilizarse en otras técnicas (masa, Raman, dispersión de rayos x)

Flujo desactivado (*quenched flow*)



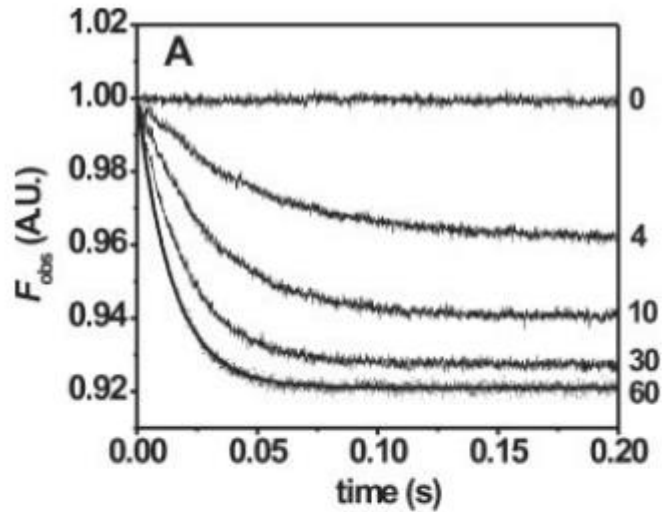
“circuito de retardo”
(flujo y largo determinan tiempo de residencia)

Detección de reacción
(espectro, HPLC, masa etc)

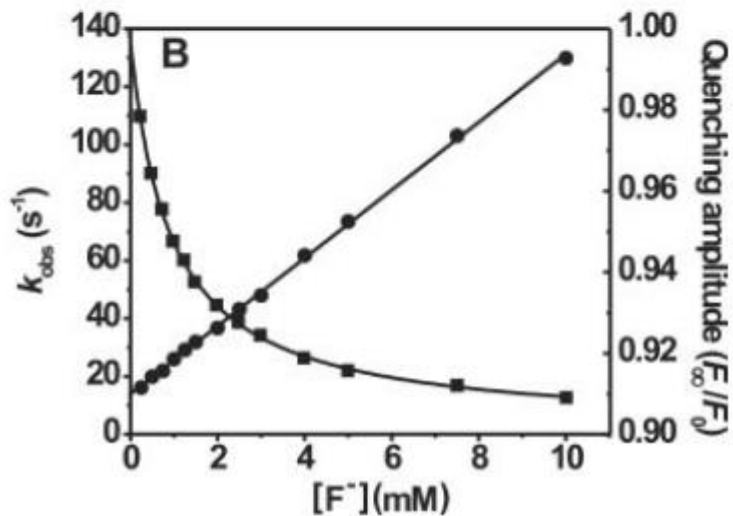
Estudio de formación de intermediarios

Desactivado de reacción (Q)
(ácido, base, orgánico, quelante)

Ejemplos de flujo detenido



Desactivación de fluorescencia de Tirosinasa por iones F^-



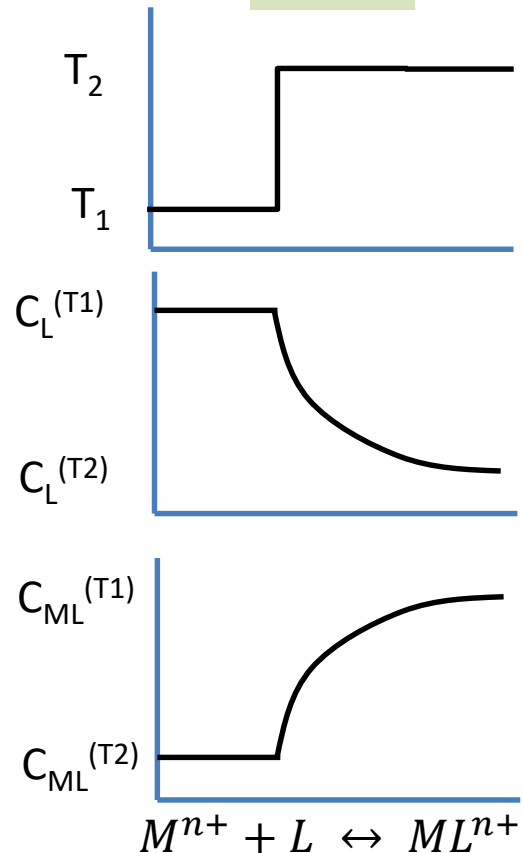
Condiciones de pseudo-primer orden

$[\text{F}^-] \gg [\text{Tyr}]$, $[\text{Tyr}] = 2.5 \mu\text{M}$

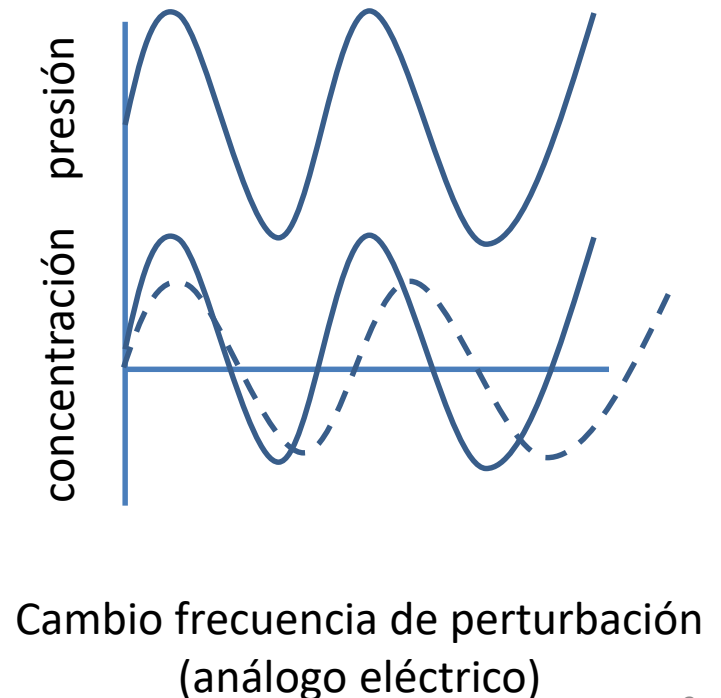
Métodos de relajación

- “Desequilibrar” al sistema
- Aplicable reacciones reversibles
- Perturbación: T, P o ΔE y veo la respuesta
- Tipo escalón (salto) o periódica (estacionario)

salto

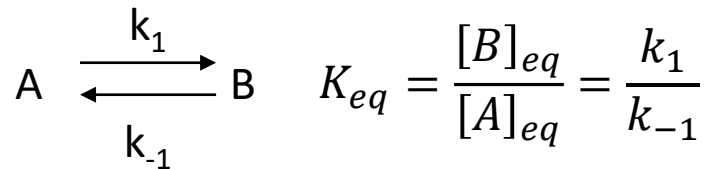


periódica

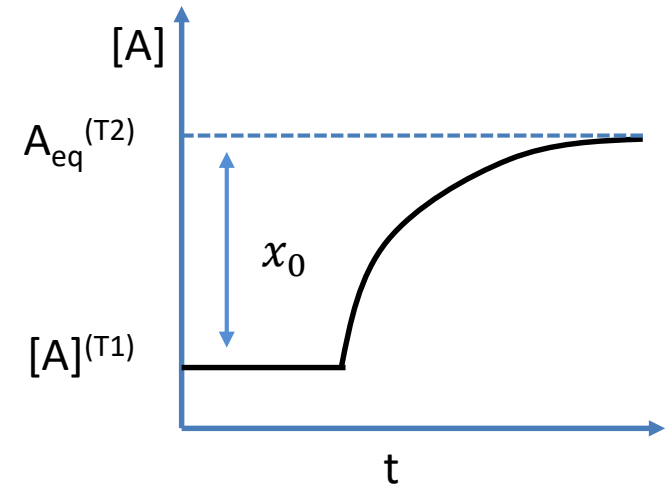


Método de relajación: salto

Parto de una situación de equilibrio



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$



Puedo plantear la perturbación como x

$$x = x_A = -x_B$$

$[A]_{eq}$ y $[B]_{eq}$ finales

$$[A] = [A]_{eq} - x$$

$$[B] = [B]_{eq} + x$$



$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

Método de relajación: salto

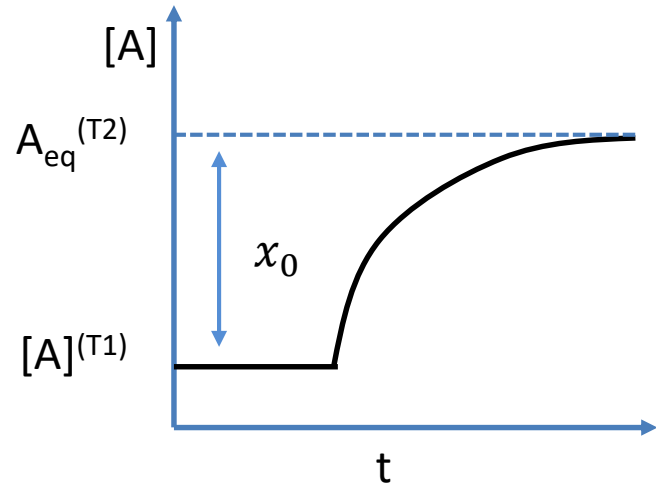
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1([A]_{eq} + x) + k_{-1}([B]_{eq} - x) \quad k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x + k_{-1}x = x(k_1 + k_{-1})$$

$$x = x_0 e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

$$[A] = [A]_{eq} + x_0 e^{-(k_1+k_{-1})t}$$



$$[A] = [A]_{eq} + \left([A]^{T1} - [A]_{eq}^{T2} \right) e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

Formas de “saltar”

Salto de temperatura (*T-jump*) $\left. \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

- Más común. Generalmente $\Delta H \neq 0$.
- Solución debe ser conductora.
- Resolución μs (setup eléctrico)
- Calentamiento por laser infrarrojo (10 – 1 ns). OH (agua). Laser I_2 1315 nm

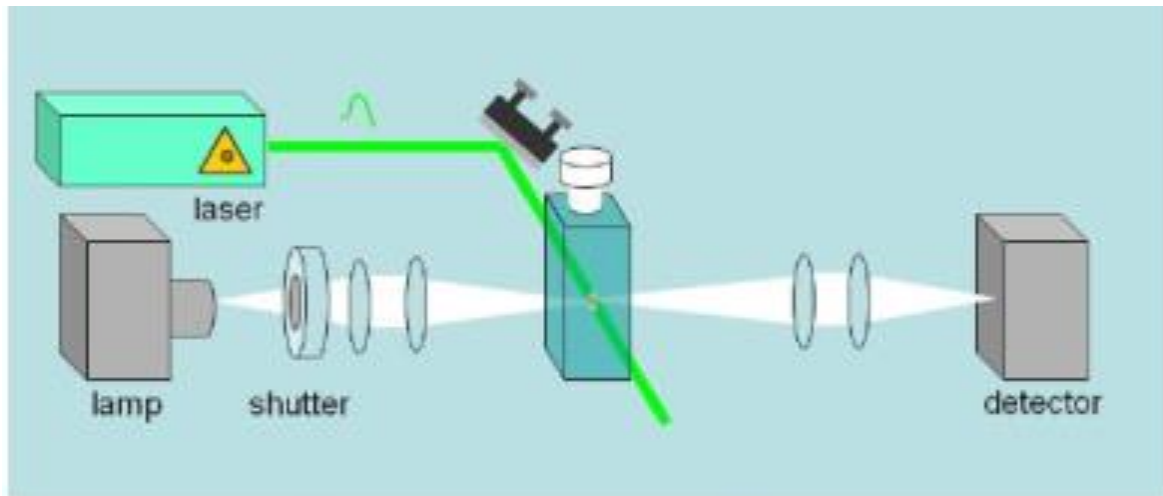
Salto de presión (*P-jump*) $\left. \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT^2}$

- $\Delta P = 100 - 200$ atm.
- Resolución 50 μs
- Dificultad en repetir experiencias (piezoeléctricos)

Salto eléctrico (*E-jump*) $\left. \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial E} \right)_{T,P} = -\frac{\Delta M}{RT^2}$

- Electrolitos débiles
- Cambios en momentos dipolares (formación de puentes H, zwitteriones)
- k_1 & k_{-1} H_2O (1955, Eigen & De Maeyer)

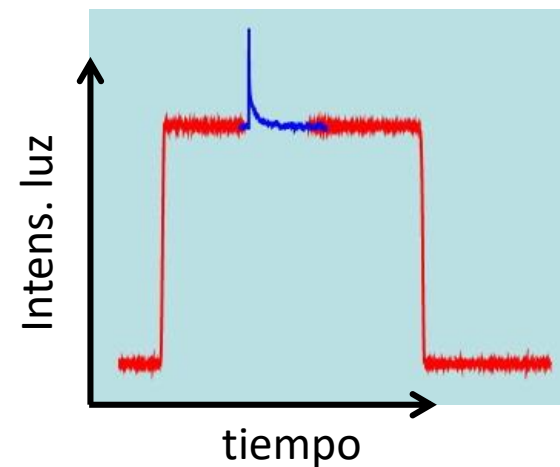
Flash fotólisis



Perturbamos con luz, no hay problemas de mezclado

Excitación es corta comparado proceso observado (μs a ns)

Estudia fundamentalmente estados excitados



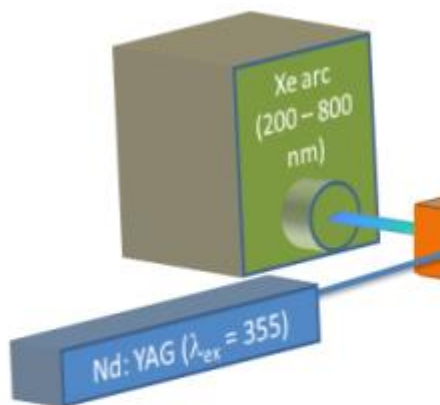
Premio Nobel 1967

Norrish (Cambridge, GB)

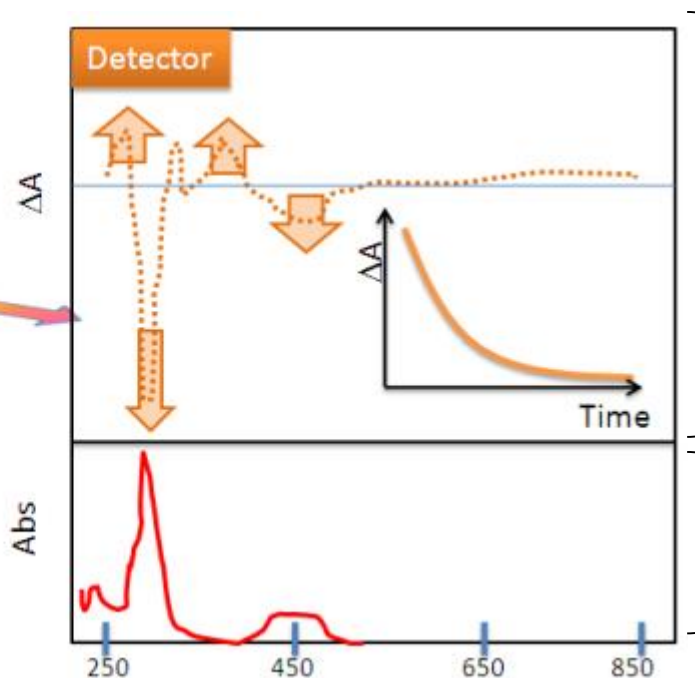
Porter (Londres, GB)

Compartido con Eigen (MPI,
Alemania), E-Jump

Flash fotólisis



The Photochemistry Portal
photochemistry.wordpress.com

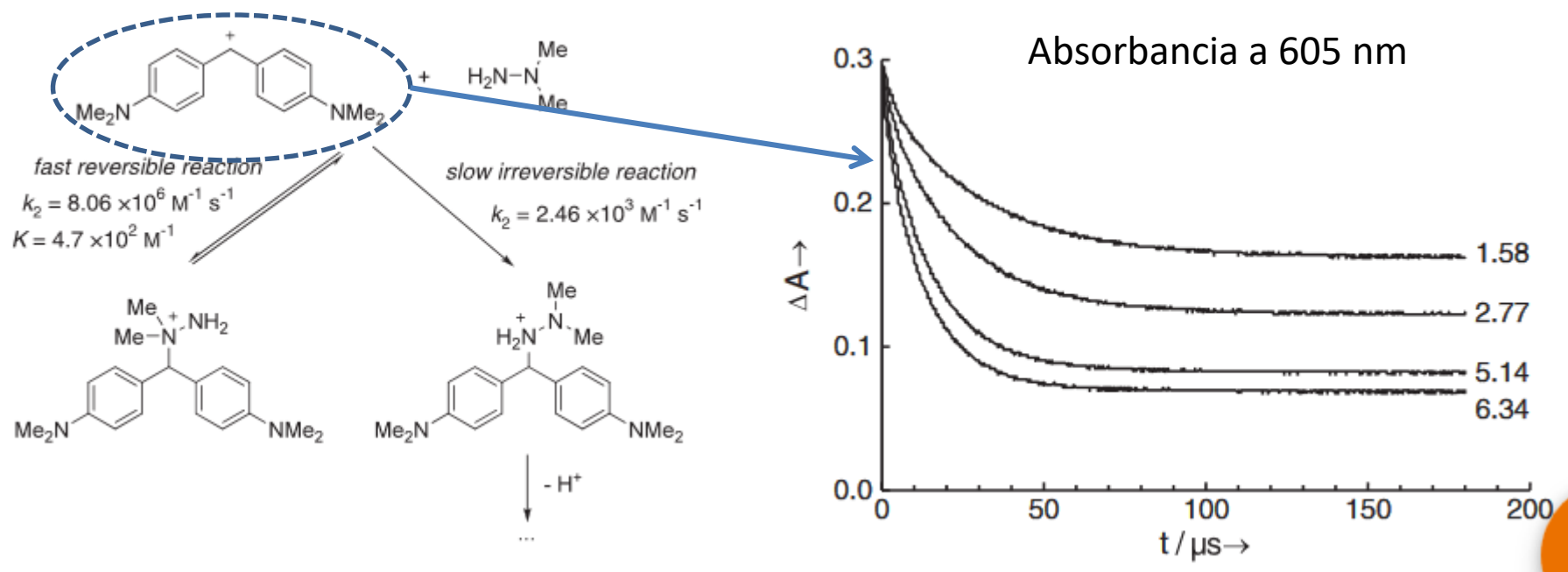


Espectro “transitorio”
expresado como ΔA

Especies excitadas \uparrow , $\Delta A > 0$
Estado fundamental \downarrow , $\Delta A < 0$

Espectro de absorbancia de
estado fundamental

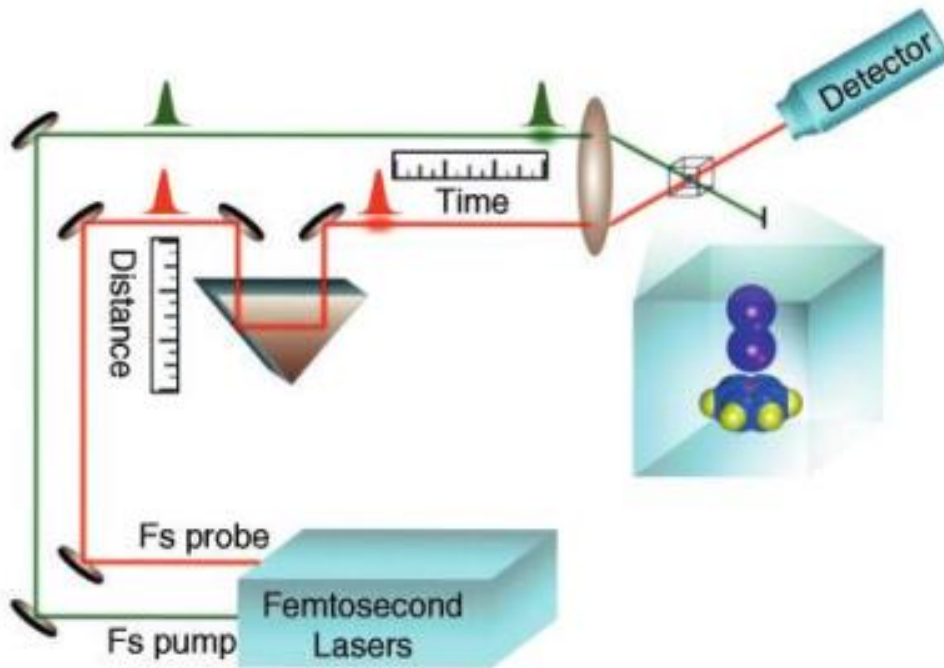
Flash photolysis - ejemplo



Equilibrio de carbocation es rápido

Femtoquímica

Métodos “pump and probe” (bombeo y análisis)



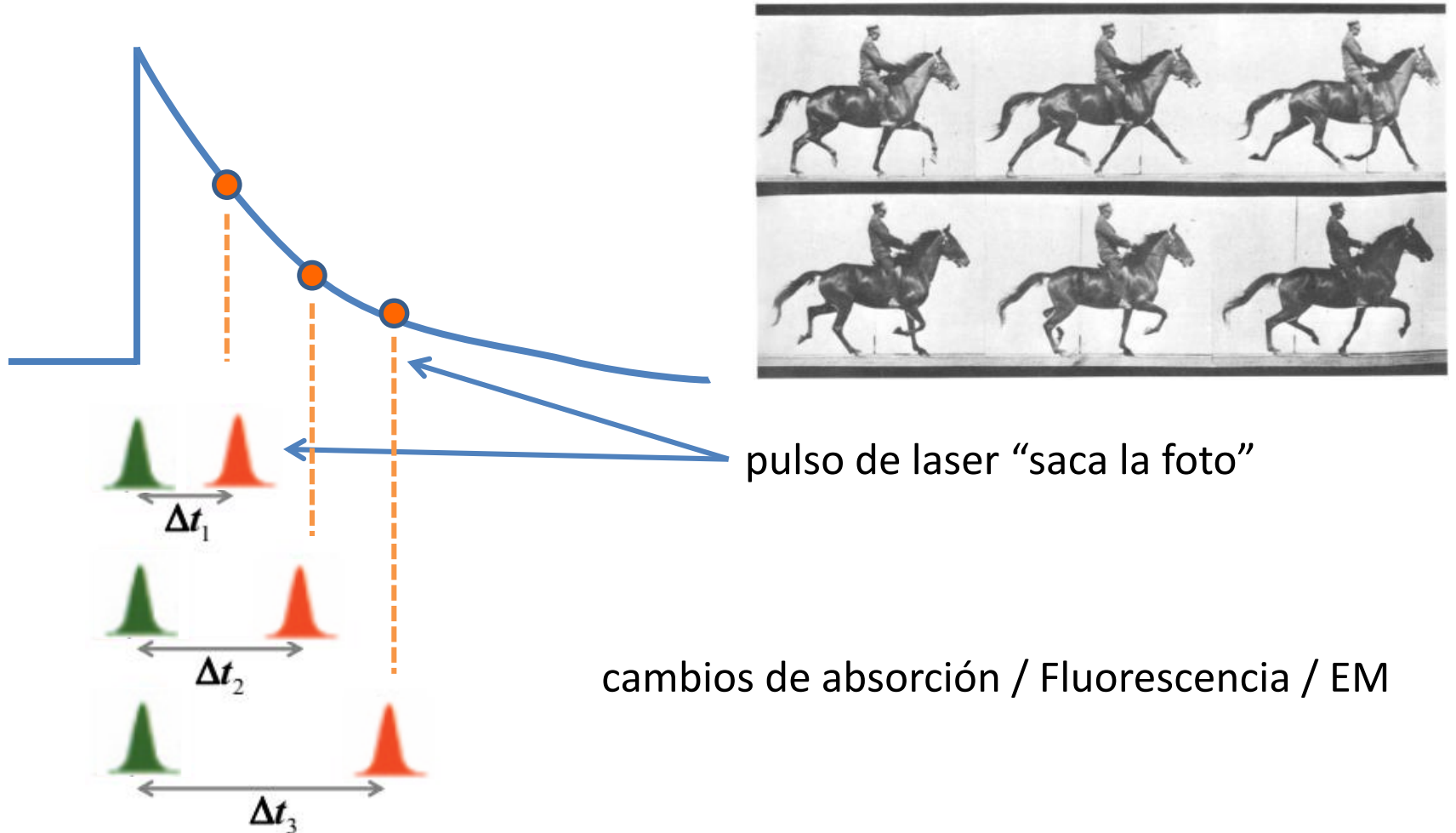
Delay en distancia → tiempo

1 m – 3 ns

3 μm – 10 fs (10^{-14} s!)

Se puede “ver” la formación de intermediarios en el orden de ns-ps, disociaciones, procesos vibracionales
Superficies de energía potencial

Sacando «fotos» con un laser



Cambiando el retardo se «construye» la curva. Sincronización es FUNDAMENTAL

Laser IR “sintoniza” la TE

Directing the path of light-induced electron transfer at a molecular fork using vibrational excitation

Milan Delor^{1*}, Stuart A. Archer¹, Theo Keane¹, Anthony J. H. M. Meijer¹, Igor V. Sazanovich², Gregory M. Greetham², Michael Towrie² and Julia A. Weinstein^{1*}

Excitación e⁻ (UV pump)

Excitación vibracional (IR pump)



Genero 2 especies posibles D⁺•-B-A⁻

(cambio isotópico no afecta niveles e⁻)

Control direccional de la transferencia electrónica

