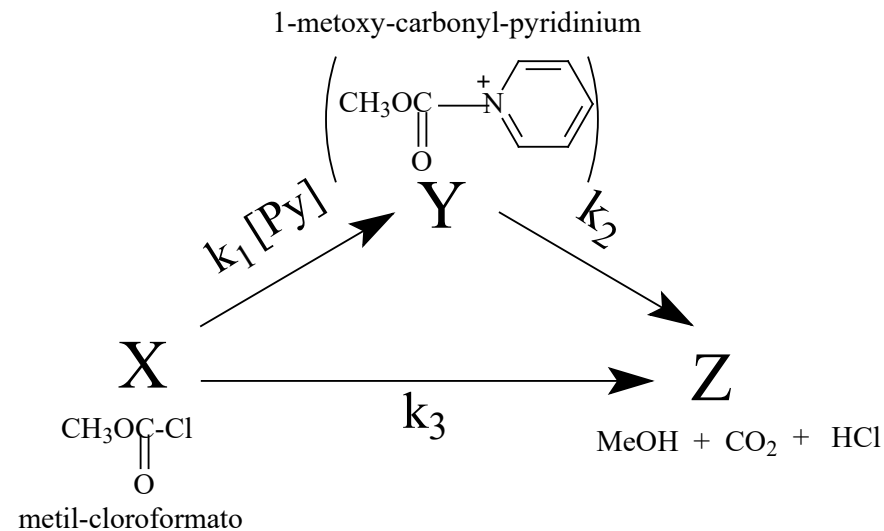
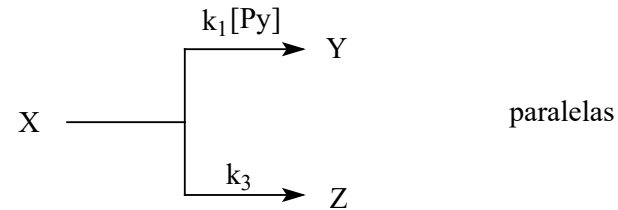
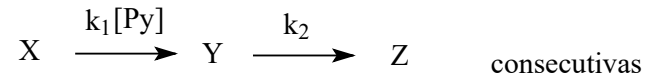


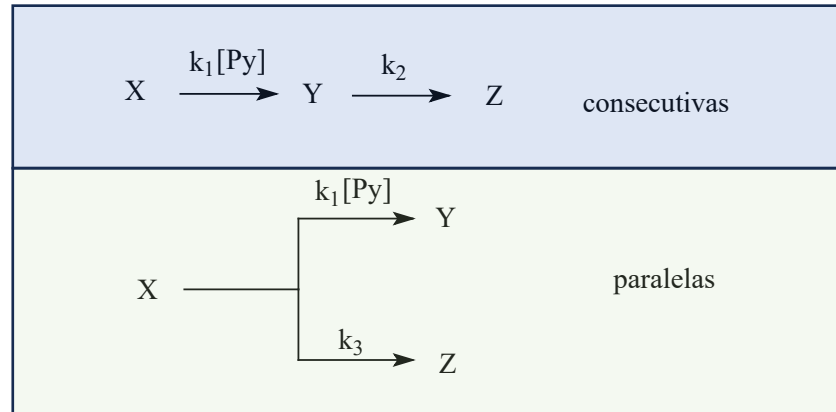
Reacciones Paralelas y Consecutivas

Objetivo:

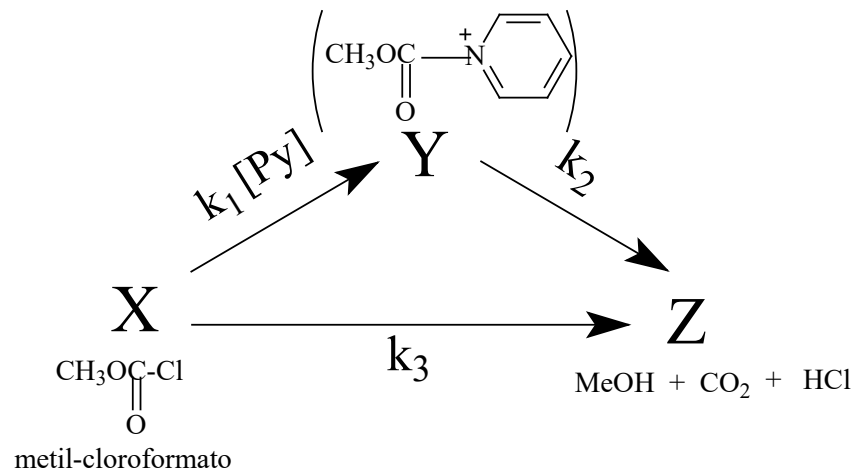
Calcular constantes de rapidez (k_1 y k_3) para mecanismo cinético donde el producto se forma vía dos rutas: una paralela y otra consecutiva a partir de un reactivo.



Cinética del reactivo metil clorofornato (X)



1-metoxycarbonyl-pyridinium



$$-\frac{d[X]}{dt} = k_1[Py][X] + k_3[X]$$

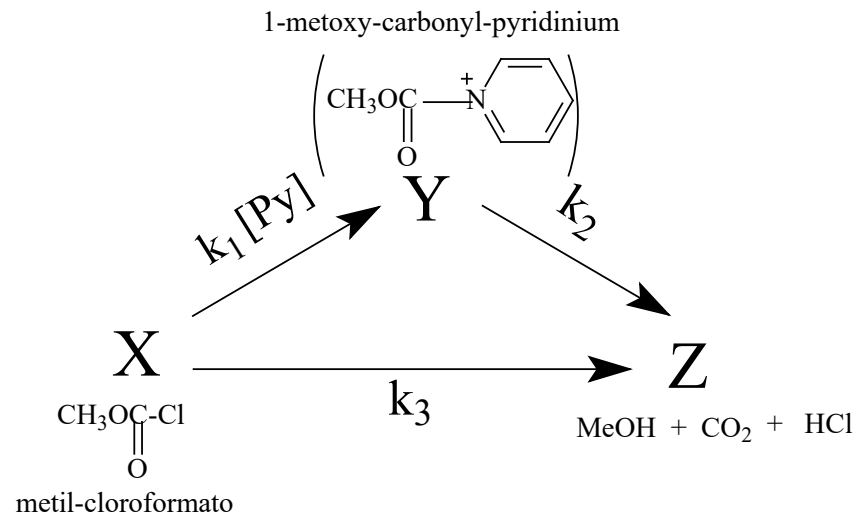
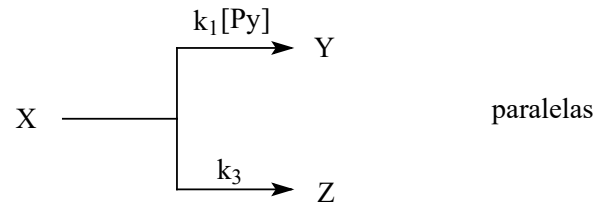
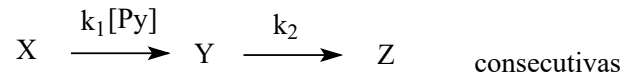
$$-\frac{d[X]}{dt} = (k_1[Py] + k_3)[X] = k_{eff}[X]$$

$$-\int_{[X]_0}^{[X]} \left(\frac{d[X]}{[X]} \right) = (k_{eff}) \int_0^t dt$$

$$[X] = [X]_0 e^{-(k_{eff})t}$$

$$k_{eff} = k_1[Py] + k_3$$

Para el intermediario del ión pyridinio (Y, especie que absorbe en el UV)



$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1 [Py][X] - k_2 [Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} + k_2 [Y] = k_1 [Py][X] = k_1 [Py][X]_0 e^{-k_{eff}t}$$

$$[Y] = \left(\frac{k_1 [Py][X]_0}{k_2 - k_{eff}} \right) \left(e^{-k_{eff}t} - e^{-k_2t} \right)$$

Máximo de [Y] al ser intermediario

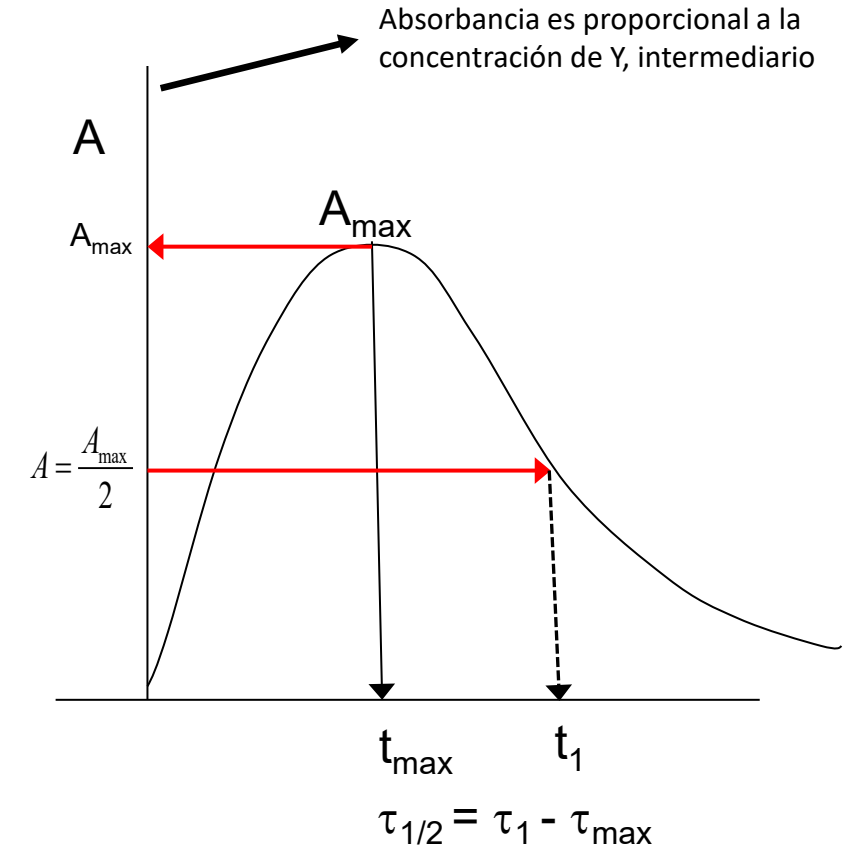
$$\frac{d[Y]}{dt} = 0 = k_1[Py][X] - k_2[Y] \Rightarrow k_2[Y]_m = k_1[Py][X]_m$$

$$[Y]_m = k_1[Py][X]_0 \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{k_2}{k_{eff}} \right)^{\frac{k_{eff}}{k_{eff}-k_2}} \Rightarrow [Y]_m k_2 \left(\frac{k_{eff}}{k_2} \right)^{\frac{k_{eff}}{k_{eff}-k_2}} = [Py][X]_0 k_1$$

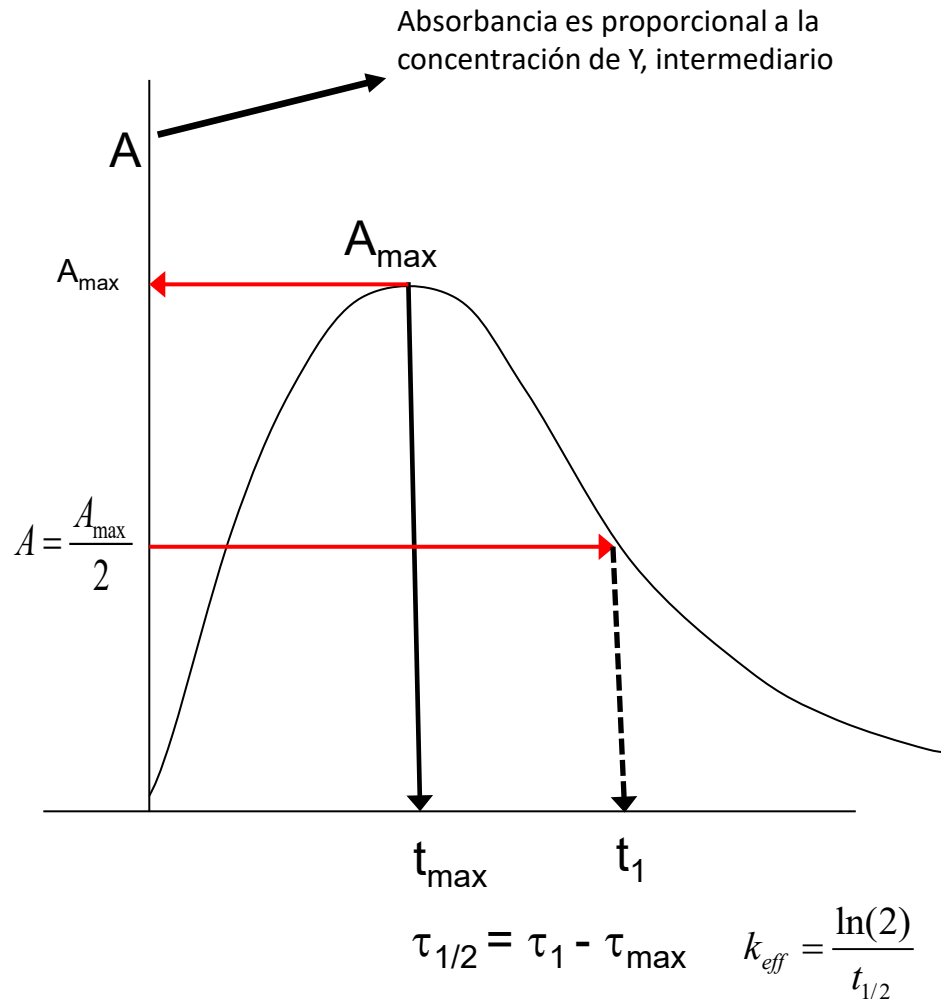
$$[Y] = [Y]_m k_2 \left(\frac{k_{eff}}{k_2} \right)^{\frac{k_{eff}}{k_{eff}-k_2}} \frac{\left(e^{-k_{eff}t} - e^{-k_2t} \right)}{k_2 - k_{eff}}$$

$$A = A_m \left(\frac{k_2}{k_2 - k_{eff}} \right) \left(\frac{k_{eff}}{k_2} \right)^{\frac{k_{eff}}{k_{eff}-k_2}} \left(e^{-k_{eff}t} - e^{-k_2t} \right)$$

$$k_{eff} = k_1[Py] + k_3$$



Determinación de k_{eff} para una corrida cinética



$$A = A_m \left(\frac{k_2}{k_2 - k_{eff}} \right) \left(\frac{k_{eff}}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_{eff}}{k_{eff} - k_2} \right)} \left(e^{-k_{eff}t} - e^{-k_2t} \right)$$

$$J = \left(\frac{k_2}{k_2 - k_{eff}} \right)$$

$$M = \left(\frac{k_{eff}}{k_2} \right)$$

$$Z = \left(\frac{k_{eff}}{k_{eff} - k_2} \right)$$

Solver en Excel:

- 1) Valor Inicial de k_{eff} es $0.693/t_{1/2}$
- 2) Valor inicial de A_m es la absorbancia máxima
- 3) Valor de k_2 es 0.035 1/s

Reacciones Paralelas y Consecutivas

Parte Experimental

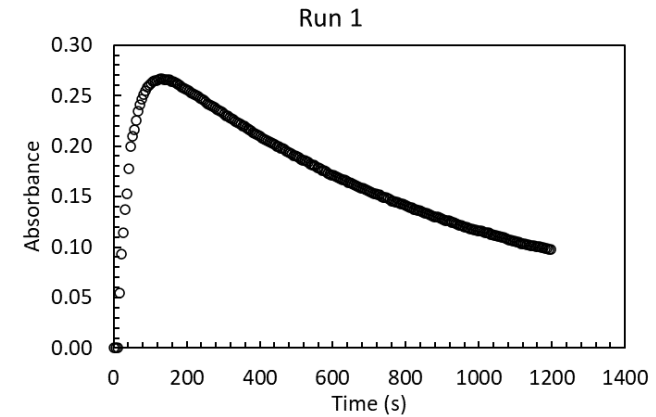
Parte 1: Lecturas cinéticas.

1. Anote en su libreta las concentraciones de los reactivos: piridina, HCl, y NaCl que muestran en las botellas de reactivos.
2. Las corridas cinéticas corresponden a las siguientes mezclas (Usar micropipetas):

Mezcla Reactivos corridas:			
Volumen (uL)			
Corrida	Pyridina	HCl	NaCl
1	1250	1000	250
2	1250	875	375
3*	1250	750	500
4	1250	625	625
5	1250	500	750

*Hacer primero esta corrida

Corrida Cinética:	
Lecturas =	5 segundos
Tiempo =	10 minutos
λ_{lect} =	278 nm



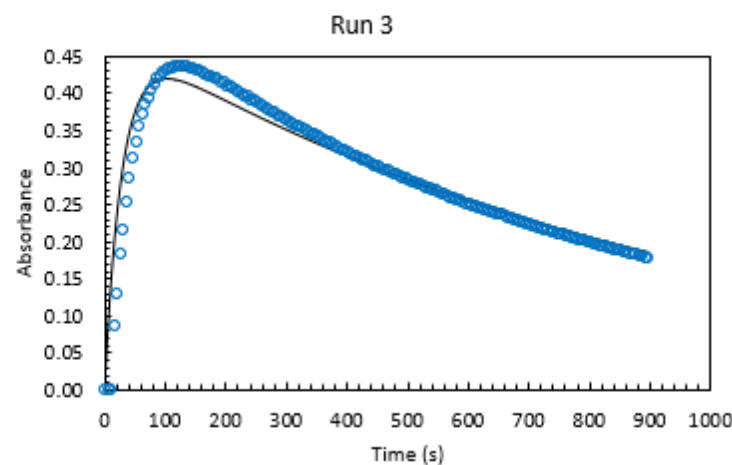
3. **Para una corrida:** mezcle todos los reactivos en la Tabla en la **celda de paso óptico de 1.0 cm**. Agite solución. Espere de 5 a 10 minutos para que la solución se equilibre termalmente. Se recomienda hacer la corrida 3 para verificar la alícuota de cloroformato.
4. Tome lectura del blanco.
5. Inyecte **5.0 uL del metil cloroformato en el centro de la celda y agite con agitador de vidrio**. Dar comienzo en adquisición de datos de absorbancia como función de tiempo presionando START. El instructor verificará la corrida para decidir si se cambia el volumen de la alícuota de cloroformato.

Informe

1. Para cada corrida, determine el A_{max} y calcule la $A_{\text{max}}/2$ junto con sus respectivos valores de tiempo. La diferencia en tiempos es $t_{1/2}$.
2. Determine el valor de $k_{\text{eff}} = \ln(2)/t_{1/2}$. Este valor de k_{eff} se usa como valor inicial en la regresión no-lineal junto con el valor de A_{max} .
3. Lleve a cabo la regresión no-lineal para calcular A_{max} y k_{eff} . El valor de k_2 se fija en 0.035 1/s. Tabule los resultados de k_{eff} de cada corrida.
4. Calcule las concentraciones de los reactivos para cada corrida.
5. Calcule el valor de piridina base libre $[\text{Pyr}]_{\text{libre}}$ teniendo en consideración la constante de acidez (K_a) del ion piridinio.
6. Lleve a gráfica k_{eff} como función de $[\text{Pyr}]_{\text{libre}}$. Esta gráfica representa la ecuación $k_{\text{eff}} = k_1[\text{Pyr}]_{\text{libre}} + k_3$ donde la pendiente es k_1 y el intercepto de k_3 .
7. Informe los valores de las constantes de rapidez unidades y sus incertidumbres.

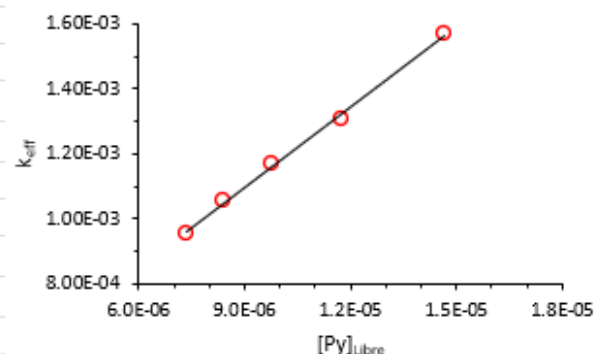
Hoja Excel:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Time (s)	A_{exp}	A_{calc}		Valores estimados Iniciales:				Variables de Regresión:					
2	1.5	0.0008	0.0239		$A_{max} =$	0.4361			$A_{max} =$	0.4200				
3	7.1	0.0008	0.1027		$A_{1/2} =$	0.2180			$k_e =$	0.001065				
4	12.0	0.0005	0.1596		$t_{max} (s) =$	127								
5	17.1	0.0866	0.2090		$t_{max/2} (s) =$	719			SUMXMY2 =	0.121874				
6	22.0	0.1294	0.2484		$t_{1/2} =$	592								
7	27.1	0.1820	0.2824		$k_2 (1/s) =$	0.035								
8	32.1	0.2155	0.3099		k_e estimada =	0.001171								
9	37.0	0.2531	0.3323											
10	42.1	0.2856	0.3514		Documentación									
11	47.0	0.3126	0.3665		Columnas A y B datos experimentales de la corrida									
12	52.1	0.3349	0.3792		Columna C = $=\$J\$2*(\$F\$7/(\$F\$7-\$J\$3))*((\$J\$3/\$F\$7)^{(\$J\$3/(\$J\$3-\$F\$7))}*(EXP((-1)*\$J\$3*A2)-EXP((-1)*\$F\$7*A2)))$									
13	57.0	0.3540	0.3891		$A_{1/2} = F2/2$									
14	62.1	0.3704	0.3974		$t_{1/2} = F5-F4$									
15	67.0	0.3838	0.4037		k_e estimada = $LN(2)/F6$									
16	72.1	0.3941	0.4089		SUMXMY2 = $SUMXMY2(B2:B181,C2:C181)$									
17	77.1	0.4044	0.4127											
18	82.0	0.4115	0.4155											
19	87.1	0.4189	0.4176											
20	92.0	0.4234	0.4189											
21	97.1	0.4272	0.4197											
22	102.0	0.4305	0.4200											
23	107.1	0.4326	0.4199											
24	112.0	0.4343	0.4194											
25	117.1	0.4354	0.4187											
26	122.1	0.4354	0.4177											
27	127.0	0.4361	0.4165											
28	132.1	0.4352	0.4152											
29	137.0	0.4351	0.4137											
30	142.1	0.4332	0.4121											
31	147.0	0.4331	0.4105											
32	152.1	0.4312	0.4087											
33	157.0	0.4297	0.4069											
34	162.1	0.4283	0.4051											
35	167.1	0.4257	0.4032											



Hoja Excel:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	Corrida	Py mL	HCl mL	NaCl mL	[HCl]	pH			Datos Molaridad "Stock"								
2	1	5.00	4.00	1.00	0.0404	1.39			[Py-HCl]	[HCl]	[NaCl]						
3	2	5.00	3.50	1.50	0.0354	1.45			0.1006	0.1011	0.1000						
4	3	5.00	3.00	2.00	0.0303	1.52			± 0.0001	± 0.0003	± 0.0001						
5	4	5.00	2.50	2.50	0.0253	1.60											
6	5	5.00	2.00	3.00	0.0202	1.69											
7																	
8	Volumen total (mL)	10.00															
9	[Py] _{tot}	0.0503															
10	K _a (Pyr-HCl)	5.900E-06															
11	https://www.scripps.edu/baran/heterocycles/Essentials1-2009.pdf																
12																	
13																	
14	Corrida	[Py] _{libre}	k _{eff}														
15	1	7.34E-06	9.56E-04														
16	2	8.39E-06	1.06E-03														
17	3	9.78E-06	1.17E-03														
18	4	1.17E-05	1.31E-03														
19	5	1.47E-05	1.57E-03														

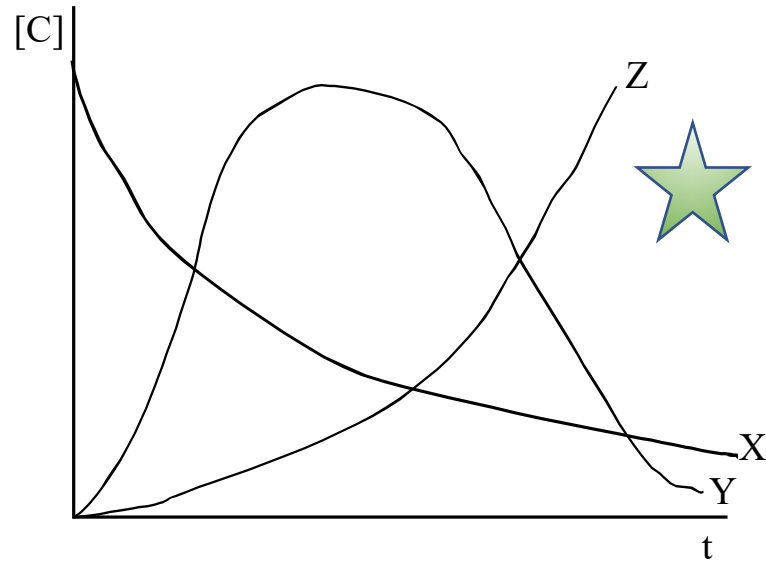


Linest:

k1 =	82.3	0.000358	k3
	2.3	0.00002	
	0.9976	1.35E-05	
	1262.95	3	
	2.29E-07	5.45E-10	
	k ₁ (Unidad)	82.3	
	k ₃ (Unidad)	0.000358	

Gráficas cinéticas dependientes de k

para $k_{\text{eff}} \gg \gg k_2$, $[\text{Py}]$ es alta, paso lento es el # 2



para $k_2 \gg \gg k_{\text{eff}}$ paso lento es el # 1

