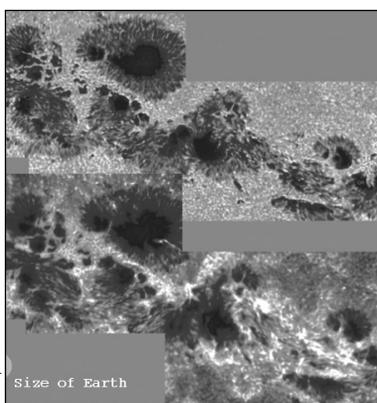


# CAPÍTULO 24

## Introdução aos Métodos Espectroquímicos

M. Sigwarth, J. Eirod, K.S. Balasubramanian, S. Fletcher / NSO / AURA / NSF



Esta imagem composta de uma mancha solar foi coletada com o telescópio solar Dunn no Observatório do Pico Sacramento no Novo México em março de 2001. A parte inferior, que consiste em quatro quadros, foi coletada no comprimento de onda de 393,4 nm, e a parte superior foi coletada a 430,4 nm. A imagem inferior representa a concentração de íons cálcio, com a intensidade da cor proporcional à quantidade desse íon na mancha solar. A imagem acima mostra a presença de moléculas CH. Empregando dados como esses, é possível determinar a localização e a abundância de praticamente qualquer espécie química no universo visível. Observe que a Terra poderia se encaixar no núcleo da mancha solar negra mostrada na parte superior de cada uma das imagens compostas.

As medidas baseadas na luz ou outras formas de radiação eletromagnética são amplamente empregadas em química analítica. As interações da radiação com a matéria são o objeto de estudo da ciência da espectroscopia. Os métodos **espectroscópicos** de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse.<sup>1</sup> Podemos classificar os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios  $\gamma$ , os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofrequência (RF). De fato, o uso corrente estende mais ainda o significado da espectroscopia de forma a incluir técnicas que nem mesmo envolvem o uso de radiação eletromagnética, como a espectroscopia acústica, de massas e de elétrons.

► Outros tipos de radiação eletromagnética incluem os raios  $\gamma$ , os raios X, as microondas e a radiação RF (radiofrequência). Os métodos espectroscópicos ópticos envolvem a radiação UV, visível ou infravermelha.

A espectroscopia tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Além disso, os **métodos espectroquímicos** têm provido talvez as ferramentas mais amplamente empregadas para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Neste capítulo iremos discutir os princípios básicos que são necessários para se entender as medidas feitas com a radiação eletromagnética, particularmente aquelas que lidam com a absorção da radiação UV, visível e IV. A natureza da radiação eletromagnética e suas interações com a matéria são

<sup>1</sup>Para estudos complementares, ver F. Settle, Ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Seções III e IV. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Parte I, vol. 7, Capítulos 1-3. Nova York: Wiley, 1981; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*. Nova York: Academic Press, 1978.

ênfatisadas. Os próximos quatro capítulos são devotados aos instrumentos espectroscópicos (Capítulo 25), espectroscopia de absorção molecular (Capítulo 26), espectroscopia de fluorescência molecular (Capítulo 27) e espectroscopia atômica (Capítulo 28).

## 24A PROPRIEDADES DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

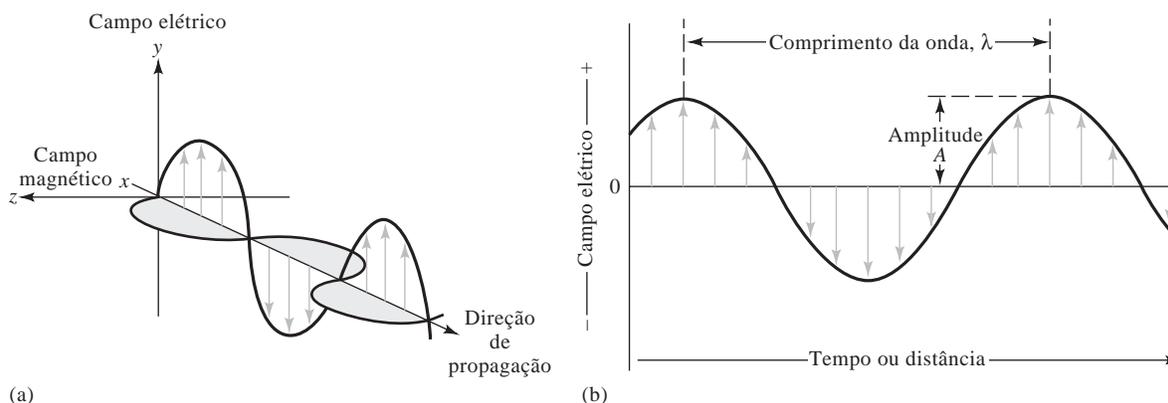
A **radiação eletromagnética** é uma forma de energia que é transmitida através do espaço a velocidades enormes. Denominamos a radiação eletromagnética nas regiões do UV/visível e algumas vezes no infravermelho (IV) **luz**, embora estritamente falando, o termo deveria se referir somente à radiação visível. A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Em contraste com as ondas sonoras, a luz não requer nenhum meio de suporte para a sua transmissão; assim, ela facilmente passa pelo vácuo. A luz também se propaga cerca de um milhão de vezes mais rapidamente que o som.

O modelo ondulatório falha quando se considera os fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante. Para esses processos, a radiação eletromagnética pode ser tratada como pacotes discretos de energia ou partículas chamadas **fótons** ou **quanta**. Essas formas de visualizar a radiação como partículas e como ondas não são mutuamente excludentes, mas sim complementares. De fato, como veremos, a energia de um fóton é diretamente proporcional a sua frequência. De forma similar, essa dualidade se aplica aos feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares, as quais podem produzir efeitos de interferência e difração que são tipicamente associados a um comportamento ondulatório.

### 24A-1 Propriedades das Ondas

Quando se lida com fenômenos como a reflexão, refração, interferência e difração, a radiação eletromagnética é modelada de forma conveniente como ondas constituídas de um campo elétrico e um campo magnético oscilantes e perpendiculares entre si, como mostrado na Figura 24-1a. O campo elétrico para uma dada frequência oscila de forma senoidal no espaço e no tempo, como exposto na Figura 24-1b. Aqui, o campo elétrico é representado como um vetor cujo comprimento é proporcional à intensidade do campo. O eixo  $x$  nesse gráfico pode representar o tempo quando a radiação passa por um ponto fixo no espaço ou a distância para um tempo fixo. Observe que a direção na qual o campo oscila é perpendicular àquela na qual a radiação se propaga.

◀ Atualmente sabemos como os elétrons e fótons se comportam. Mas como poderíamos chamar isto? Se disser que se comportam como partículas, eu darei a impressão errada; assim como se disser que se comportam como ondas. Eles se comportam em sua própria inimitável forma, que poderia ser chamada de forma mecânico-quântica. Eles se comportam de uma forma que não se parece com nada que você já tenha visto. — R. P. Feynman.<sup>2</sup>



**Figura 24-1** A natureza ondulatória de um feixe de radiação com uma única frequência. Em (a), uma onda plano-polarizada é apresentada propagando-se ao longo do eixo  $x$ . O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. Se a radiação não fosse polarizada, um componente do campo elétrico seria visto em todos os planos. Em (b), somente as oscilações do campo elétrico são mostradas. A amplitude da onda é o comprimento do vetor de campo elétrico no ponto máximo da onda, enquanto o comprimento da onda é a distância entre dois máximos sucessivos.

<sup>2</sup> R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, p. 122. Nova York: Random House, 1994.

A **amplitude** de uma onda eletromagnética é uma quantidade vetorial que fornece a medida da intensidade do campo elétrico ou magnético no ponto de máximo da onda.

O **período** de uma onda eletromagnética é o tempo em segundos necessário para que dois máximos ou mínimos sucessivos passem por um determinado ponto no espaço.

A **freqüência** de uma onda eletromagnética é o número de oscilações que ocorrem em um segundo.

A unidade de freqüência é o **hertz** (Hz), que corresponde a um ciclo por segundo. Isto é,  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ . A freqüência de um feixe de radiação eletromagnética não se altera quando este atravessa diferentes meios.

► A velocidade e o comprimento de onda da radiação decrescem quando esta passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso. A freqüência permanece constante.

► Note que na Equação 24-1,  $v$  (distância/tempo) =  $v$  (ondas/tempo)  $\times \lambda$  (distância/onda).

► Para até três algarismos significativos, a Equação 24-2 pode ser aplicada igualmente para o ar ou o vácuo.

O **índice de refração**  $\eta$  de um meio mede a extensão da interação entre a radiação eletromagnética e o meio através do qual ela passa. Ele é definido como  $\eta = c/v$ . Por exemplo, o índice de refração da água à temperatura ambiente é de 1,33, o que significa que a radiação passa pela água a uma razão  $c/1,33$  ou  $2,26 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ . Em outras palavras, a luz se move 1,33 vezes mais lentamente na água do que o faz no vácuo. A velocidade e o comprimento de onda da radiação tornam-se proporcionalmente menores à medida que a radiação passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso, enquanto a sua freqüência permanece constante.

TABELA 24-1

Unidade de Comprimento de Onda para Várias Regiões Espectrais		
Região	Unidade	Definição
Raio X	Angstrom, Å	$10^{-10} \text{ m}$
Ultravioleta/visível	Nanometro, nm	$10^{-9} \text{ m}$
Infravermelho	Micrometro, $\mu\text{m}$	$10^{-6} \text{ m}$

### Características das Ondas

Na Figura 24-1b, a **amplitude** da onda senoidal é apresentada, e o comprimento de onda é definido. O tempo em segundos necessário para a passagem de dois máximos sucessivos ou dois mínimos por um ponto fixo no espaço é denominado **período**,  $p$ , da radiação. A **freqüência**,  $\nu$ , é o número de oscilações do vetor campo elétrico por unidade de tempo e é igual a  $1/p$ .

A freqüência da onda de luz, ou de qualquer onda de radiação eletromagnética, é determinada pela fonte que a emite e permanece constante independentemente do meio que esta atravessa. Em contraste, a **velocidade**,  $v$ , da frente de onda que atravessa um meio depende de ambos o meio e a freqüência. O **comprimento de onda**,  $\lambda$ , é a distância linear entre dois máximos ou mínimos sucessivos de uma onda, como mostrado na Figura 24-1b. A multiplicação da freqüência (em ondas por unidade de tempo) pelo comprimento de onda (em distância por onda) fornece a velocidade da onda, em distância por unidade de tempo ( $\text{cm s}^{-1}$  ou  $\text{m s}^{-1}$ ), como pode ser visto na Equação 24-1. Observe que ambos, a velocidade e o comprimento de onda, dependem do meio.

$$v = \nu\lambda \quad (24-1)$$

A Tabela 24-1 fornece as unidades de comprimento de onda para várias regiões espectrais.

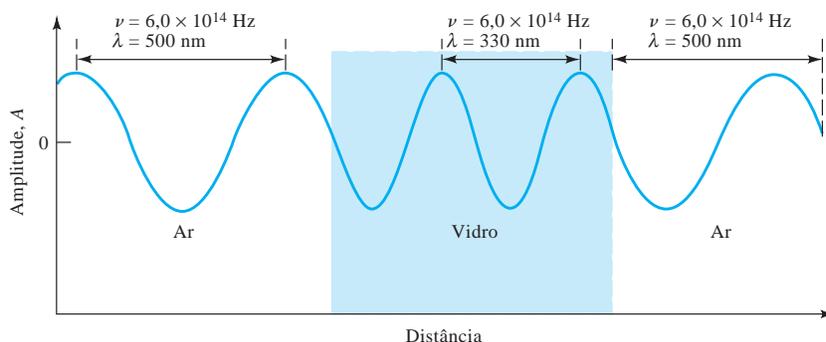
### A Velocidade da Luz

No vácuo, a luz move-se com sua velocidade máxima. Essa velocidade, à qual é dada o símbolo especial  $c$ , é igual a  $2,99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ . A velocidade da luz no ar é somente cerca de 0,03% menor que sua velocidade no vácuo. Assim, para o vácuo ou para o ar, a Equação 24-1 fornece convenientemente a velocidade da luz.

$$c = \nu\lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \quad (24-2)$$

Em um meio contendo matéria, a luz move-se com velocidades menores que  $c$  por causa da interação entre o campo eletromagnético e os elétrons dos átomos ou moléculas do meio. Uma vez que a freqüência da radiação é constante, o comprimento de onda deve diminuir quando a luz passa do vácuo para um meio contendo matéria (ver Equação 24-2). Esse efeito é ilustrado pela Figura 24-2 para um feixe de radiação visível. Observe que o efeito é bastante significativo.

O **número de onda**  $\bar{\nu}$  é uma outra forma de se descrever a radiação eletromagnética. É definido como o número de ondas por centímetro e é igual a  $1/\lambda$ . Por definição,  $\bar{\nu}$  tem unidade de  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 24-2** Alteração do comprimento de onda quando a radiação passa do ar para um vidro denso e volta ao ar. Observe que o comprimento de onda se reduz de aproximadamente 200 nm, ou mais que 30%, quando a radiação passa pelo vidro; uma alteração inversa ocorre quando a radiação entra novamente no ar.

### EXEMPLO 24-1

Calcule o número de onda de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de  $5,00 \mu\text{m}$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{5,00 \mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 2.000 \text{ cm}^{-1}$$

### Intensidade e Potência Radiantes

A **potência radiante**  $P$  em watts (W) é a energia de um feixe que atinge uma determinada área por unidade de tempo. A **intensidade** é a potência radiante por unidade de ângulo sólido.<sup>3</sup> Ambas as quantidades são proporcionais ao quadrado da amplitude do campo elétrico (ver Figura 24-1b). Embora não seja estritamente correto, a “potência radiante” e a “intensidade” são freqüentemente empregadas como sinônimos.

### 24A-2 A Natureza de Partícula da Luz: Fótons

Em muitas interações entre radiação e matéria, é mais útil considerar a luz como constituída por fótons ou quanta. Podemos relacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda, freqüência e número de onda por

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (24-3)$$

em que  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ). Observe que o número de onda e a freqüência, em contraste com o comprimento de onda, são diretamente proporcionais à energia do fóton. O comprimento de onda é inversamente proporcional à energia. A potência radiante de um feixe de radiação é diretamente proporcional ao número de fótons por segundo.

### EXEMPLO 24-2

Calcule a energia em joules de um fóton da radiação descrita no Exemplo 24-1. Aplicando a Equação 24-3, escrevemos

$$\begin{aligned} E &= hc\bar{\nu} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3,00 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 2000 \text{ cm}^{-1} \\ &= 3,98 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

<sup>3</sup>O ângulo sólido é a projeção tridimensional no vértice de um cone, medida como a área interceptada pelo cone em uma esfera unitária cujo centro está no vértice. O ângulo é medido em estereoradianos (er).

O **número de onda**  $\bar{\nu}$  em  $\text{cm}^{-1}$  (Kaysler) é empregado com maior freqüência para descrever a radiação na região do infravermelho. A parte mais útil do espectro infravermelho para detecção e determinação de espécies orgânicas vai de 2,5 a 15 mm, que corresponde à faixa de número de onda de  $4.000$  a  $667 \text{ cm}^{-1}$ . O número de onda de um feixe de radiação eletromagnética é diretamente proporcional à sua energia e, portanto, à sua freqüência.

Um **fóton** é uma partícula de radiação eletromagnética que tem massa zero e energia  $h\nu$ .

A Equação 24-3 fornece a energia da radiação em unidades SI de **joules**, em que um joule (J) é o trabalho realizado por uma força de um newton (N) atuando sobre uma distância de um metro.

◀ A freqüência e o número de onda são proporcionais à energia do fóton.

◀ Algumas vezes, falamos de “um mol de fótons”, significando  $6,022 \times 10^{23}$  partículas de radiação de um determinado comprimento de onda. A energia de um mol de fótons com comprimento de  $5,00 \mu\text{m}$  é, portanto,  $6,022 \times 10^{23}$  fótons/mol de fótons  $\times 3,98 \times 10^{-20} \text{ J/fóton} = 24,0 \text{ kJ/mol}^{-1}$  fótons.

## 24B INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Os tipos de interação mais interessantes em espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. Outros tipos de interações, como a reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração, são frequentemente mais relacionados com alterações das propriedades globais dos materiais do que com os níveis energéticos de moléculas ou átomos específicos. Embora essas interações globais sejam também de interesse da espectroscopia, aqui limitaremos nossa discussão àquelas que envolvem transições de níveis energéticos. Os tipos específicos de interações que observamos dependem fortemente da energia da radiação empregada e o modo de detecção.

TABELA 24-2

Regiões do espectro de UV, Visível e IV	
Região	Faixa de Comprimento de Onda
UV	180–380 nm
Visível	380–780 nm
IV-Próximo	0,78–2,5 $\mu\text{m}$
IV-Médio	2,5–50 $\mu\text{m}$

► Você pode se lembrar das cores no espectro visível por meio do mnemônico **VELA VAIV**, que abrevia Vermelho, Laranja, Amarelo, Verde, Azul, Índigo e Violeta.

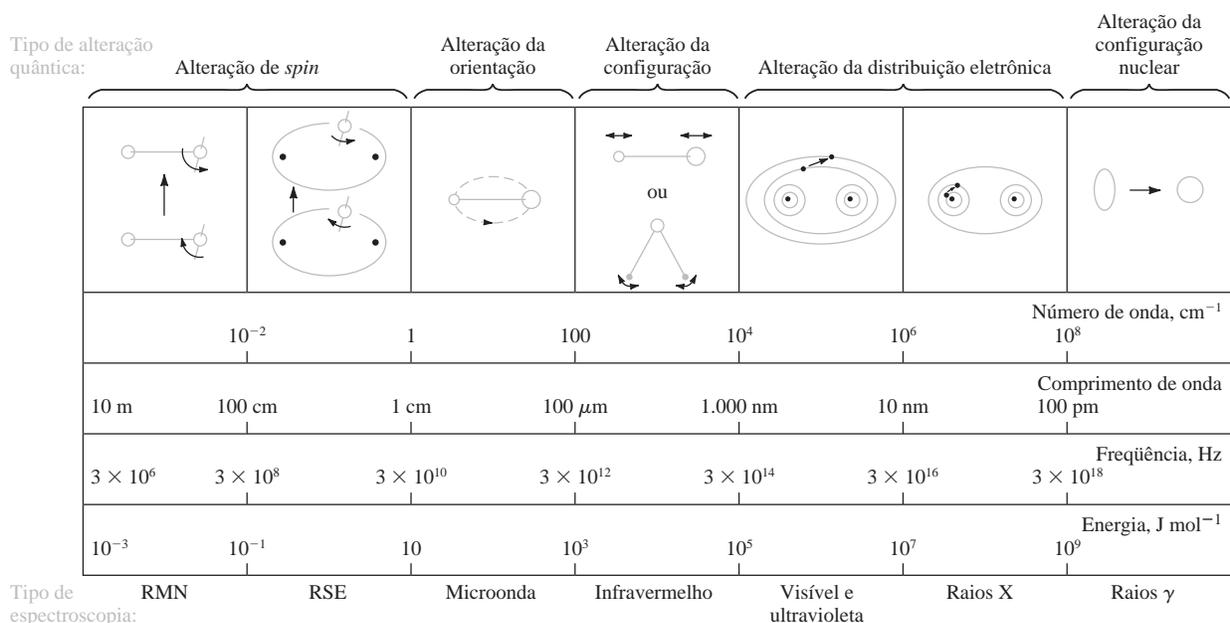
A região visível do espectro se estende de aproximadamente 400 nm a 700 nm.

### 24B-1 O Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético cobre uma faixa enorme de energias (frequências) e, portanto, de comprimentos de onda (Tabela 24-2). As frequências úteis variam de  $10^{19}$  Hz (raios  $\gamma$ ) a  $10^3$  Hz (ondas de rádio). Um fóton de raio X ( $\nu \approx 3 \times 10^{18}$  Hz,  $\lambda \approx 10^{-10}$  m), por exemplo, é aproximadamente 10.000 vezes mais energético que um fóton emitido por uma lâmpada comum ( $\nu \approx 3 \times 10^{14}$  Hz,  $\lambda \approx 10^{-6}$  m) e  $10^{15}$  vezes mais energético que um fóton de radiofrequência ( $\nu \approx 3 \times 10^3$  Hz,  $\lambda \approx 10^5$  m).

As divisões principais do espectro são mostradas em cores no caderno colorido ao final deste livro. Observe que a parte visível, a qual nossos olhos respondem, é somente uma parte diminuta do espectro total. Os tipos de radiação como os raios  $\gamma$  ou ondas de rádio diferem da luz visível somente com relação à energia (frequência) dos seus fótons.

A Figura 24-3 apresenta as regiões do espectro eletromagnético que são empregadas em análises espectroscópicas. Também estão expostos os tipos de transições atômicas e moleculares que resultam das interações da radiação com a amostra. Observe que a radiação de baixa energia empregada na ressonância nuclear magnética (RNM) e



**Figura 24-3** As regiões do espectro eletromagnético. A interação de um analito com a radiação eletromagnética pode resultar nos tipos de alterações mostradas. Observe que as alterações na distribuição eletrônica ocorrem na região UV/visível. O número de onda, comprimento de onda, frequência e energia são características que descrevem a radiação eletromagnética. (De C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3. ed., p. 7. Nova York: McGraw-Hill, 1983.)

ressonância de *spin* eletrônica (RSE) causam alterações sutis, tais como mudanças de *spin*; a radiação de alta energia empregada na espectroscopia de raios  $\gamma$  pode produzir efeitos muito mais drásticos, como alterações na configuração nuclear.

Observe que os métodos espectroquímicos, que utilizam não somente a radiação visível, como também a ultravioleta e a infravermelha, são freqüentemente denominados **métodos ópticos**, mesmo a despeito do fato de que o olho humano não seja sensível a nenhum dos dois últimos tipos de radiação. Essa terminologia, que é algo ambíguo, é o resultado de dois fatos: as características comuns dos instrumentos para as três regiões espectrais e as similaridades na forma na qual visualizamos as interações dos três tipos de radiação com a matéria.

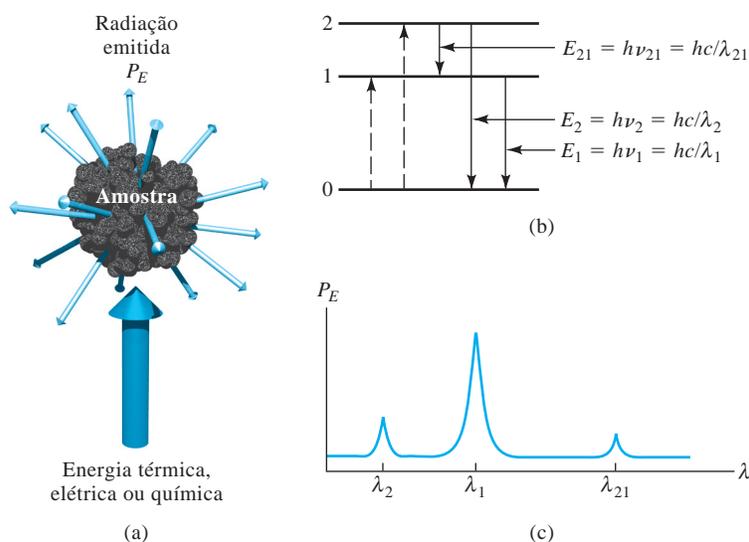
Os **métodos ópticos** são métodos espectroscópicos baseados na radiação ultravioleta, visível e infravermelho.

## 24B-2 Medidas Espectroscópicas

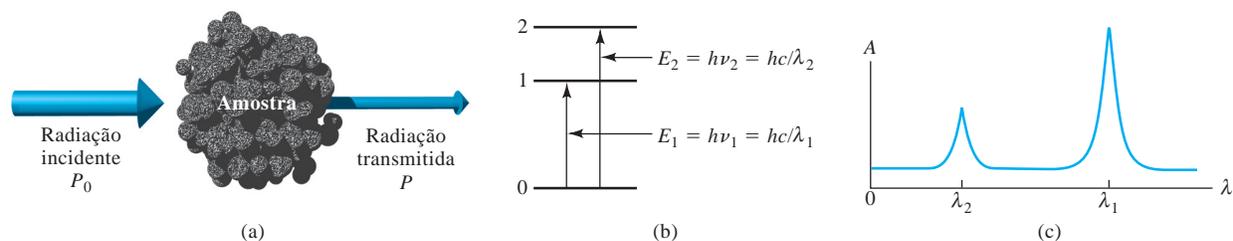
Os espectroscopistas empregam as interações da radiação com a matéria para obter informações sobre uma amostra. Muitos elementos químicos foram descobertos por meio da espectroscopia (ver Destaque 24-1). De alguma forma, a amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou **estado fundamental**. O estímulo então resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou **estado excitado**. Obtemos informações sobre o analito medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação.

A Figura 24-4 ilustra o processo envolvido na espectroscopia de emissão e de quimiluminescência. Aqui, o analito é estimulado por calor ou energia elétrica ou por uma reação química. A **espectroscopia de emissão** envolve geralmente métodos nos quais o estímulo é o calor ou a energia elétrica, enquanto a **espectroscopia de quimiluminescência** refere-se à excitação do analito por meio de uma reação química. Em ambos os casos, a medida da potência radiante emitida quando o analito retorna ao estado fundamental pode fornecer informações sobre a sua identidade e concentração. Os resultados dessas medidas são freqüentemente expressos por meio do **espectro**, que se refere a um gráfico da radiação emitida em função da freqüência ou do comprimento de onda.

Um exemplo familiar de **quimiluminescência** é o da luz emitida pelo vaga-lume. Na reação promovida pelo vaga-lume, a enzima luciferase catalisa a fosforilação oxidativa da luciferina com o trifosfato de adenosina para produzir a oxiluciferina, dióxido de carbono, monofosfato de adenosina e luz. A quimiluminescência envolvendo as reações biológicas ou enzimáticas é freqüentemente denominada **bioluminescência**. Os populares bastões luminosos constituem outro exemplo familiar de quimiluminescência



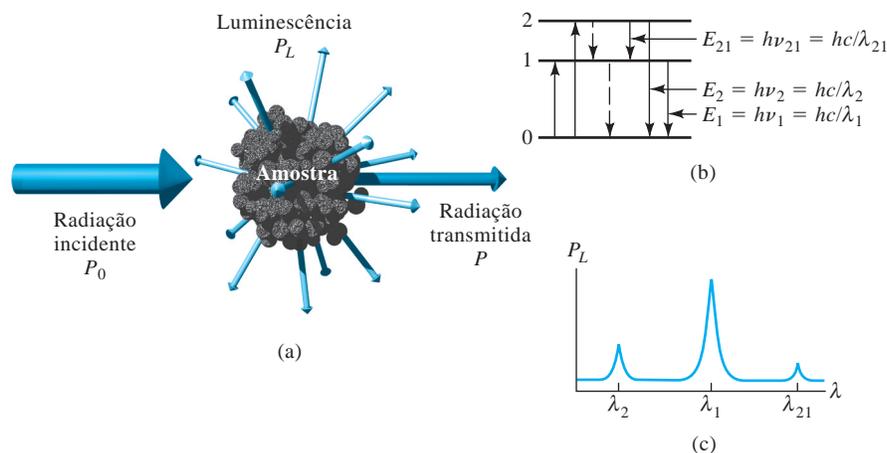
**Figura 24-4** Processos de emissão ou de quimiluminescência. Em (a), a amostra é excitada pela aplicação de energia térmica, elétrica ou química. Esses processos não envolvem energia radiante e, portanto, são chamados processos não-radiativos. No diagrama de níveis energéticos (b), as linhas pontilhadas com setas apontadas para cima simbolizam esses processos de excitação não-radiativos, enquanto as linhas sólidas com setas apontadas para baixo indicam que o analito perde sua energia pela emissão de um fóton. Em (c), o espectro resultante é mostrado como uma medida da potência radiante emitida  $P_E$  em função do comprimento de onda,  $\lambda$ .



**Figura 24-5** Métodos de absorção. A radiação com potência radiante incidente igual a  $P_0$  pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência  $P$ . Para que a absorção ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder a uma das diferenças de energia mostradas em (b). O espectro de absorção resultante é exposto em (c).

Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. Por exemplo, a radiação pode ser espalhada ou refletida. O que é importante para nós é que uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado, como pode ser visto na Figura 24-5. Na **espectroscopia de absorção**, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra. Na **espectroscopia de fotoluminescência** (Figura 24-6), a emissão de fótons é medida após a absorção. As formas mais importantes de fotoluminescência para os propósitos analíticos são as **espectroscopias de fluorescência e fosforescência**.

Vamos focar aqui a espectroscopia de absorção na região UV/visível do espectro porque esta é largamente empregada em química, biologia, ciências forenses, engenharia, agricultura, análises clínicas, dentre muitos outros campos. Observe que o processo apresentado na Figura 24-6 pode ocorrer em qualquer região do espectro eletromagnético; os diferentes níveis energéticos podem ser níveis nucleares, eletrônicos, vibracionais ou de *spin*.



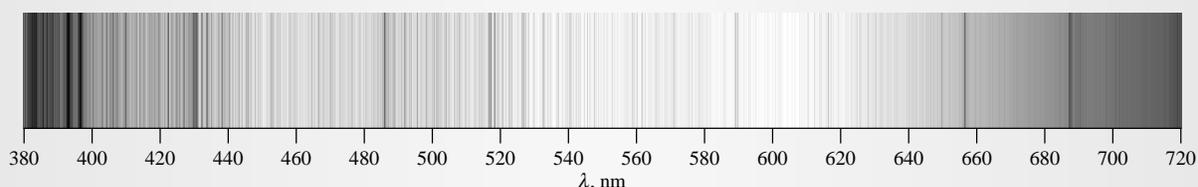
**Figura 24-6** Métodos de fotoluminescência (fluorescência e fosforescência). A fluorescência e a fosforescência resultam da absorção da radiação eletromagnética e da dissipação de energia por emissão de radiação (a). Em (b), a absorção pode causar a excitação do analito para os estados 1 ou 2. Uma vez excitado, o excesso de energia pode ser perdido por emissão de um fóton (luminescência, mostrada por uma linha sólida) ou por processos não-radiativos (linhas interrompidas). A emissão ocorre em todos os ângulos, e os comprimentos de onda emitidos (c) correspondem às diferenças de energia entre os níveis. A principal diferença entre a fluorescência e fosforescência está na escala de tempo da emissão, com a fluorescência sendo muito rápida e a fosforescência mais lenta.

**DESTAQUE 24-1****A Espectroscopia e a Descoberta dos Elementos**

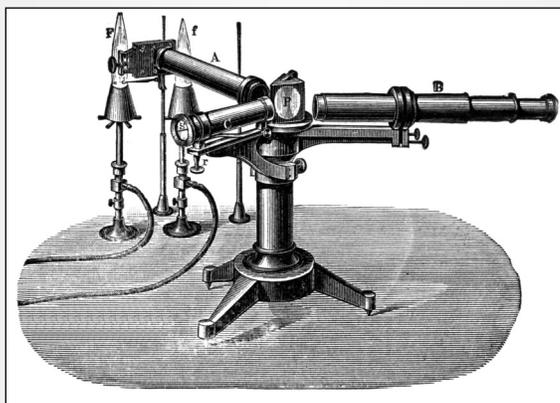
A era moderna da espectroscopia começou com a observação do espectro solar feita por Sir Isaac Newton em 1672. No experimento de Newton, os raios do sol passaram por uma pequena abertura para dentro de uma sala escura, na qual encontraram um prisma e se dispersaram nas cores do espectro. A primeira descrição das características do espectro além da simples observação de suas cores foi atribuída a Wollaston em 1802, ao notar as linhas escuras em uma imagem fotográfica do espectro solar. Estas linhas, juntamente com outras mais de 500 – as quais são mostradas no espectro solar da Figura 24D-1 –, foram descritas posteriormente em detalhes por Fraunhofer. Com base nas suas observações, a primeira das quais foi feita em 1817, Fraunhofer atribuiu letras às linhas mais proeminentes, começando com “A” na extremidade do vermelho do espectro.

Ficou, contudo, para Gustav Kirchhoff e Robert Wilhelm Bunsen, em 1859 e 1860, a explicação da origem das linhas Fraunhofer. Bunsen inventou o seu famoso queimador (Figura 24D-2) poucos anos antes, o que tornou possível as observações espectrais do fenômeno de emissão e absorção em uma

chama quase transparente. Kirchhoff concluiu que as linhas “D” de Fraunhofer eram decorrentes do sódio presente na atmosfera solar e as linhas “A” e “B” eram consequência do potássio. Ainda chamamos as linhas de emissão do sódio linhas “D”. Estas são responsáveis pela coloração observada nas chamas contendo sódio ou nas lâmpadas de vapor de sódio. A ausência de linhas de lítio no espectro solar levou Kirchhoff a concluir que havia pouco lítio existente no sol. Durante esses estudos, Kirchhoff também desenvolveu as suas famosas leis relacionando a absorção e a emissão de luz pelos corpos e em interfaces. Juntamente com Bunsen, Kirchhoff observou que diferentes elementos poderiam produzir diferentes cores de chamas e gerar espectros que exibiam diferentes bandas coloridas ou linhas. Kirchhoff e Bunsen são considerados os descobridores do uso da espectroscopia na análise química. O método foi rapidamente empregado para muitas outras finalidades práticas, incluindo a descoberta de novos elementos. Em 1860, os elementos céscio e rubídio foram descobertos, seguidos em 1861 pelo tálio e em 1864 pelo índio. A era da análise espectroscópica tinha claramente se iniciado.



**Figura 24D-1** O espectro solar. As linhas verticais escuras são as linhas de Fraunhofer. Ver a figura 18 do caderno colorido para uma versão completa do espectro. Imagens criadas pelo Dr. Donald Mickey, da University of Hawaii Institute for Astronomy, dos dados espectrais do National Solar Observatory. Os dados NSOS/Kitt Peak FTS empregados foram produzidos pelo NSF/NOAO.



**Figura 24D-2** Queimador de Bunsen do tipo empregado nos primórdios dos estudos espectroscópicos com um espectroscópio de prisma do tipo usado por Kirchhoff. (Obtido de H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*. Stuttgart, Alemanha: S. Hirzel Verlag GmbH & Co., 1900.)

## 24C ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO

Em espectroscopia, **atenuar** significa diminuir a energia por área unitária de um feixe de radiação. Em termos do modelo de fótons, atenuar significa diminuir o número de fótons por segundo presentes no feixe.

Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética, como descrito na Figura 24-5. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação **atenua** o feixe de acordo com a lei da absorção que será descrita posteriormente.

## 24C-1 O Processo de Absorção

A lei de absorção, também conhecida como **lei de Beer-Lambert** ou somente como **lei de Beer**, nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico<sup>4</sup>), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação.

O termo **radiação monocromática** refere-se à radiação de uma única cor; isto é, um único comprimento de onda ou frequência. Na prática, é virtualmente impossível produzir-se luz de uma única cor. Discutiremos os problemas práticos de se produzir radiação monocromática no Capítulo 25.

A Figura 24-7 mostra a atenuação de um feixe paralelo de radiação monocromática quando este passa por uma solução absorvente de espessura de  $b$  cm e de concentração igual a  $c$  mols por litro. Em virtude das interações entre os fótons e as partículas absorventes (lembre-se da Figura 24-5), a potência radiante do feixe decresce de  $P_0$  a  $P$ . A **transmitância**  $T$  da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na Equação 24-4. A transmitância é frequentemente expressa como uma porcentagem denominada **porcentagem de transmitância**.

► A porcentagem de transmitância

$$= \%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

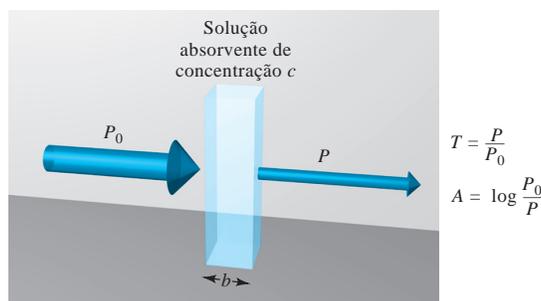
$$T = P/P_0 \quad (24-4)$$

**Absorbância**

A absorbância  $A$  de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na Equação 24-5. Observe que quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui. A relação entre transmitância e absorbância é ilustrada pela planilha de cálculo de conversão apresentada na Figura 24-8. As escalas nos instrumentos antigos eram lineares em transmitância; os instrumentos modernos apresentam escalas lineares de absorbância ou um computador que calcula a absorbância a partir das quantidades medidas.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (24-5)$$

**Figura 24-7** Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a  $b$ , e sua concentração, igual a  $c$ .



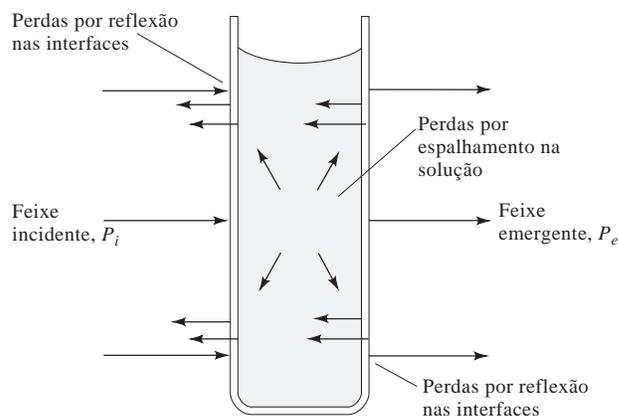
<sup>4</sup> NRT: Os autores da edição em inglês empregam “comprimento do caminho atravessado pela luz”. Esta tradução utilizará o termo “caminho óptico” com o mesmo significado e cujo uso em português já se encontra muito bem estabelecido.

	A	B	C	D	E
1	<b>Cálculo da absorvância a partir da transmitância</b>				
2	<b>T</b>	<b>%T</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	
3	0.001	0.1	3.000	3.000	
4	0.010	1.0	2.000	2.000	
5	0.050	5.0	1.301	1.301	
6	0.075	7.5	1.125	1.125	
7	0.100	10.0	1.000	1.000	
8	0.200	20.0	0.699	0.699	
9	0.300	30.0	0.523	0.523	
10	0.400	40.0	0.398	0.398	
11	0.500	50.0	0.301	0.301	
12	0.600	60.0	0.222	0.222	
13	0.700	70.0	0.155	0.155	
14	0.800	80.0	0.097	0.097	
15	0.900	90.0	0.046	0.046	
16	1.000	100.0	0.000	0.000	
17					
18	<b>Documentação da Planilha</b>				
19	Cell B3=100*A3				
20	Cell C3=-LOG10(A3)				
21	Cell D3=2-LOG10(B3)				

**Figura 24-8** Planilha de cálculo de conversão estabelecendo a relação entre a transmitância  $T$ , porcentagem de transmitância  $\%T$  e a absorvância  $A$ . Os dados de transmitância a ser convertidos devem ser inseridos nas células de A3 até A16. A porcentagem de transmitância é calculada nas células B3 pela fórmula mostrada na seção de documentação, célula A19. Essa fórmula é copiada para as células de B4 até B16. A absorvância é calculada pelo  $-\log T$  nas células C3 a C16 e de  $2 - \log \%T$  nas células D3 até D16. As fórmulas para a primeira células nas coluna C e D são mostradas nas células A20 e A21.

### Medida da Transmitância e da Absorvância

Ordinariamente, a transmitância e a absorvância, como definidas nas Equações 24-4 e 24-5 e descritas pela Figura 24-7, não podem ser medidas como mostrado, considerando-se que a solução a ser estudada deva estar contida em algum tipo de recipiente (células ou cubeta). Perdas por reflexão ou espalhamento podem ocorrer nas paredes das células, como pode ser observado na Figura 24-9. Essas perdas podem ser substanciais. Por exemplo, cerca de 8,5% de um feixe de luz amarela é perdido por reflexão quando este passa por uma célula de vidro. A luz pode também ser espalhada em todas as direções a partir da superfície de moléculas grandes ou de partículas (como poeira) presentes no solvente, e esse espalhamento pode causar uma atenuação adicional do feixe quando este passa através da solução.



**Figura 24-9** Perdas por reflexão e espalhamento com uma solução contida em uma célula de vidro típica. As perdas por reflexão podem ocorrer em todas as fronteiras entre os diferentes materiais. Nesse exemplo, a luz passa pelas seguintes fronteiras, denominadas interfaces, ar-vidro, vidro-solução, solução-vidro e vidro-ar.

Para compensar para esses efeitos, a potência do feixe, transmitida através de uma célula com a solução do analito, é comparada com a potência que atravessa uma célula idêntica contendo somente o solvente ou o branco dos reagentes. Uma absorvância experimental que se aproxima muito da absorvância verdadeira da solução é assim obtida; isto é,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \quad (24-6)$$

Os termos  $P_0$  e  $P$  vão daqui para a frente se referir à potência de um feixe que tenha passado por uma célula contendo o branco (solvente) e o analito, respectivamente.

### Lei de Beer

De acordo com a lei de Beer, a absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente  $c$  e ao caminho óptico  $b$  do meio absorvente, como expresso pela Equação 24-7.

$$A = \log (P_0/P) = abc \quad (24-7)$$

► A absorvidade molar de uma espécie em um máximo de absorção é característica daquela espécie. As absorvidades molares de pico para muitos compostos orgânicos se situam na faixa de 10 a 10.000 ou maiores. Alguns complexos de metais de transição apresentam absorvidades molares de 10.000 a 50.000. As absorvidades molares altas são desejáveis em análises quantitativas porque levam a uma alta sensibilidade analítica.

Aqui,  $a$  é a constante de proporcionalidade denominada **absortividade**. Uma vez que a absorvância é uma grandeza adimensional (sem unidade), a absorvidade deve ter unidades que cancelam as unidades de  $b$  e  $c$ . Se, por exemplo,  $c$  tiver unidades de  $\text{g L}^{-1}$  e  $b$ , as unidades de  $\text{cm}$ , a absorvidade terá as unidades de  $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Quando expressamos a concentração na Equação 24-7 em mols por litro e  $b$  em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absorvidade molar, à qual é dado o símbolo especial,  $\epsilon$ . Assim,

$$A = \epsilon bc \quad (24-8)$$

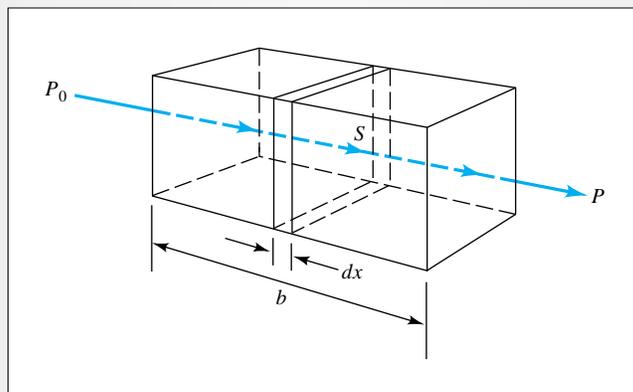
em que  $\epsilon$  possui as unidades de  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### DESTAQUE 24-2

#### Derivação da Lei de Beer<sup>5</sup>

Para derivarmos a lei de Beer, consideramos um bloco de matéria absorvente (sólido, líquido ou gasoso) mostrado na Figura 24D-3. Um feixe de radiação paralelo e monocromático com potência igual a  $P_0$  atinge o bloco perpendicularmente à sua superfície; após passar por um caminho de comprimento  $b$  do material, o qual contém  $n$  partículas absorventes (átomos, íons ou moléculas), sua potência é reduzida para  $P$  como resultado da absorção. Considere agora uma seção transversal do bloco de área  $S$  e de espessura infinitesimal  $dx$ . Dentro dessa seção existem  $dn$  partículas absorventes; associada com cada partícula, podemos imaginar uma superfície na qual ocorre a captura de fótons. Isto é, se um fóton atinge aleatoriamente uma dessas áreas, a absorção vai ocorrer imediatamente. A área total projetada dessas superfícies de captura dentro da seção é designada como  $dS$ ; a razão da área de captura para a área total é, então,  $dS/S$ . Na média estatística, essa razão representa a probabilidade de captura de fótons dentro da seção.

<sup>5</sup> Para derivações da lei de Beer, ver F. C. Strong, *Anal. Chem.*, v. 24, p. 338, 1952; D. J. Swinehart, *J. Chem. Ed.*, 1972, 32, p. 333, 1972 e J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 34-35. Upper Saddle River, N. J.: Prentice-Hall, 1988.



**Figura 24D-3** Atenuação da potência inicial  $P_0$  por uma solução contendo  $c \text{ mol L}^{-1}$  de soluto absorvente e um caminho óptico de  $b \text{ cm}$  ( $P < P_0$ ).

A potência do feixe que penetra na secção,  $P_x$ , é proporcional ao número de fótons por centímetro quadrado por segundo e  $dP_x$  representa a quantidade removida por segundo dentro da secção; a fração absorvida é, então,  $-dP_x/P_x$ , e essa razão é também igual à probabilidade média de captura. O sinal negativo é dado ao termo para indicar que  $P$  sofre um decréscimo. Assim,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (24-9)$$

Lembre-se de que  $dS$  é a soma das áreas de captura das partículas dentro da secção; deve ser, portanto, proporcional ao número de partículas, ou

$$dS = adn \quad (24-10)$$

em que  $dn$  é o número de partículas e  $a$  é uma constante de proporcionalidade, a qual é denominada *secção transversal de captura*.<sup>6</sup> Combinando as Equações 24-9 e 24-10 e integrando sobre o intervalo entre 0 e  $n$ , obtemos

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

a qual, quando integrada, fornece

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Então convertamos para logaritmo na base 10, invertemos a fração para mudarmos o sinal e obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2,303 S} \quad (24-11)$$

(continua)

<sup>6</sup>NRT: O termo mais empregado em português para este parâmetro é “secção de choque”.

em que  $n$  é o número total de partículas dentro do bloco mostrado na Figura 24D-3. A secção transversal de área  $S$  pode ser expressa em termos do volume do bloco  $V$  em  $\text{cm}^3$  e seu comprimento  $b$  em cm. Assim,

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

Substituindo-se essa quantidade na Equação 24-11, encontramos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303 V} \quad (24-12)$$

Observe que  $n/V$  tem unidades de concentração (isto é, número de partículas por centímetro cúbico); podemos facilmente converter  $n/V$  para mols por litro. Assim, o número de mols é dado por

$$\text{número de moles} = \frac{n \text{ partículas}}{6,022 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

e  $c$  em  $\text{mol L}^{-1}$  é dado por

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{6,022 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1.000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} \\ &= \frac{1000 n}{6,022 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Combinando-se essa relação com a Equação 24-12, obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,022 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1.000}$$

Finalmente, as constantes nessa equação podem ser combinadas em um único termo  $\epsilon$  para fornecer

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (24-13)$$

que é a lei de Beer.

### *Termos Empregados na Espectrometria de Absorção*

Além dos termos que temos introduzido para descrever a absorção de energia radiante, você pode encontrar outros termos na literatura ou associados a instrumentos antigos. Os termos, símbolos e definições encontrados na Tabela 24-3 são recomendados pela American Society for Testing Materials, bem como pela American Chemical Society. A terceira coluna contém os nomes e símbolos antigos. Considerando que uma nomenclatura padrão seja altamente desejável para evitar ambigüidades, aconselhamos fortemente que você aprenda e empregue os termos e símbolos recomendados e evite o uso dos termos antigos.

TABELA 24-3

Termos e Símbolos Importantes empregados em Medidas de Absorção		
Termo e Símbolo*	Definição	Nome e Símbolo Alternativo
Potência radiante incidente, $P_0$	Potência radiante em watts incidente na amostra	Intensidade incidente, $I_0$
Potência radiante transmitida, $P$	Potência transmitida pela amostra	Intensidade transmitida, $I$
Absorbância, $A$	$\log(P_0/P)$	Densidade óptica, $D$ ; extinção, $E$
Transmitância, $T$	$P/P_0$	Transmissão, $T$
Caminho óptico amostra, $b$	Comprimento sobre o qual a atenuação ocorre	$l, d$
Absortividade, † $a$	$A/(bc)$	Coefficiente de extinção, $k$
Absortividade molar, ‡ $\epsilon$	$A/(bc)$	Coefficiente de extinção molar

\*Terminologia recomendada pela American Chemical Society (*Anal. Chem.*, n. 62, p. 91, 1990.).

† $c$  pode ser expressa em  $\text{g L}^{-1}$  ou em outras unidades específicas de concentração;  $b$  pode ser expresso em cm ou outras unidades de distância.

‡ $c$  é expressa em  $\text{mol L}^{-1}$ ;  $b$  é expresso em cm.

### Utilização da Lei de Beer

A lei de Beer, como expressa pelas Equações 24-6 e 24-8, pode ser empregada de diversas formas. Podemos calcular as absortividades molares das espécies se a concentração for conhecida, como mostrado no Exemplo 24-3. Podemos utilizar o valor medido de absorbância para obter a concentração se a absortividade e o caminho óptico forem conhecidos. As absortividades, no entanto, são funções de variáveis como o tipo de solvente, a composição da solução e da temperatura. Por causa da variação da absortividade com esses parâmetros, nunca é muito prudente tornar-se dependente de valores tabelados na literatura para realizar uma análise quantitativa. Portanto, uma solução padrão do analito no mesmo solvente e à temperatura similar é empregada para se obter a absortividade no momento da análise. Com mais frequência, empregamos uma série de soluções padrão do analito para construir uma curva de calibração, ou curva de trabalho, de  $A$  versus  $c$  (ver Capítulo 26, Figura 23-6) ou para obter uma equação linear por regressão (ver Capítulo 8). Pode ser necessário também que a composição global da solução padrão do analito tenha de ser reproduzida de forma a se tornar a mais próxima possível daquela da amostra, para compensar os efeitos de matriz. Alternativamente, o método da adição de padrão (ver Seções 8C-3 e 26A-4) é empregado com o mesmo propósito.

### EXEMPLO 24-3

Uma solução  $7,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de permanganato de potássio apresenta uma transmitância de 44,1% quando medida em uma célula de 2,10 cm no comprimento de onda de 525 nm. Calcule (a) a absorbância dessa solução; (b) a absortividade molar do  $\text{KMnO}_4$ .

(a)  $A = -\log T = -\log 0,441 = -(-0,3554) = 0,355$

(b) Da Equação 24-8,

$$\begin{aligned}\epsilon &= A/bc = 0,3554/(2,10 \text{ cm} \times 7,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 2,33 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

*Aplicação da Lei de Beer para Misturas*

A lei de Beer aplica-se também para soluções contendo mais de um tipo de substância absorvente. Se não houver interações entre as várias espécies, a absorvância total para um sistema multicomponente em um determinado comprimento de onda é a soma das absorvâncias individuais. Em outras palavras,

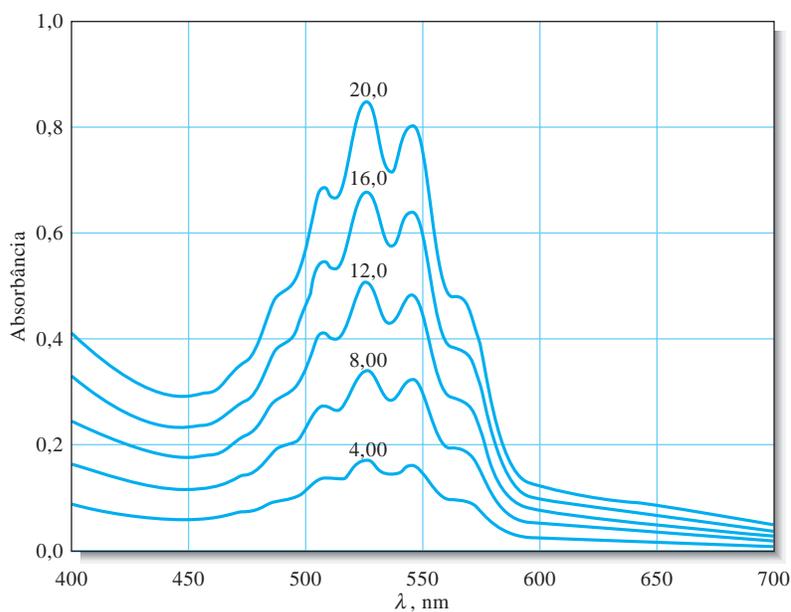
► As absorvâncias são aditivas se as espécies absorventes não interagem entre si.

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \cdots + \varepsilon_n b c_n \quad (24-14)$$

em que os subscritos referem-se aos componentes absorventes 1,2, ... ,  $n$ .

**24C-2 Espectros de Absorção**

Um **espectro de absorção** é um gráfico da absorvância *versus* o comprimento de onda, como ilustrado na Figura 24-10. A absorvância pode também ser apresentada em forma de gráfico contra o número de onda ou a frequência. Muitos espectrofotômetros modernos de varredura produzem os espectros de absorvância diretamente. Os instrumentos antigos muitas vezes indicam a transmitância e produzem os gráficos de  $T$  ou  $\%T$  *versus* o comprimento de onda. Ocasionalmente, os gráficos que empregam o  $\log A$  como ordenada são utilizados. O eixo logaritmo leva a uma perda de detalhes espectrais, mas é conveniente para se comparar soluções com amplas diferenças de concentrações. Um gráfico da absorvidade molar **E** em função do comprimento de onda é independente da concentração. Esse tipo de gráfico espectral é característico para uma dada molécula e algumas vezes é empregado para auxiliar na atribuição ou confirmação da identidade de uma espécie em particular. A cor de uma solução está relacionada com seu espectro de absorção (ver Destaque 24-3).



**Figura 24-10** Espectros de absorção típicos do permanganato de potássio a diferentes concentrações. Os números adjacentes às curvas indicam a concentração de manganês em *ppm*. A espécie absorvente é o íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ ; o caminho óptico  $b$  da célula é de 1 cm. Um gráfico da absorvância no comprimento de onda de máximo a 525 nm *versus* a concentração de permanganato é linear e, dessa forma, o absorvente segue a lei de Beer.

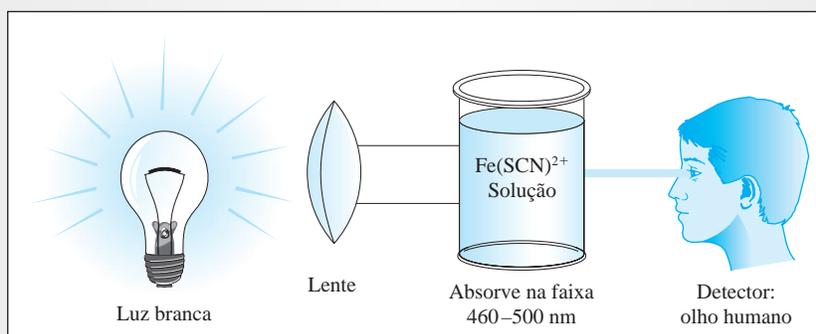
**DESTAQUE 24-3**

Por que uma Solução Vermelha é Vermelha?

Uma solução contendo  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  é vermelha não porque o complexo adiciona radiação vermelha ao solvente, mas porque absorve o verde da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente vermelho de forma inalterada. (Figura 24D-4). Assim, em uma determinação colorimétrica de ferro baseada no seu complexo com tiocianato, o máximo de variação na absorbância com a concentração ocorre com a radiação verde; a variação da absorbância com a radiação vermelha é desprezível. Em geral, a radiação empregada em uma análise colorimétrica deve ser a cor complementar da solução do analito. A tabela seguinte mostra essa relação para várias partes do espectro visível.

**O Espectro Visível**

Região de Comprimento de Onda Absorvida, nm	Cor da Luz Absorvida	Cor Complementar Transmitida
400–435	Violeta	Amarela-esverdeada
435–480	Azul	Amarela
480–490	Azul-esverdeada	Laranja
490–500	Verde-azulada	Vermelha
500–560	Verde	Púrpura
560–580	Amarela-esverdeada	Violeta
580–595	Amarela	Azul
595–650	Laranja	Azul-esverdeada
650–750	Vermelha	Verde-azulada

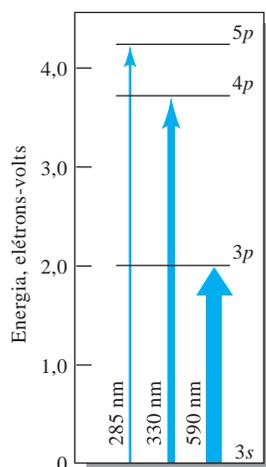


**Figura 24D-4** A cor de uma solução. A luz branca de uma lâmpada ou do sol atinge a solução de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . O espectro de absorção largo mostra um máximo de absorbância na faixa de 460-500 nm. A cor complementar vermelha é transmitida.

**Absorção Atômica**

Quando um feixe de radiação policromática ultravioleta ou visível passa através de um meio contendo átomos no estado gasoso, somente poucas frequências são atenuadas por absorção. Quando registrado em um espectrofotômetro de alta resolução verifica-se que o espectro consiste em certo número de linhas de absorção muito estreitas.

A Figura 24-11 mostra um diagrama parcial de energia para o sódio explicitando as principais transições de absorção atômicas. As transições, mostradas como setas entre os níveis, envolvem a excitação do único elétron externo do sódio de seu orbital do estado fundamental à temperatura ambiente,  $3s$ , para os orbitais  $3p$ ,  $4p$  e  $5p$ . Estas excitações são promovidas pela absorção de fótons de radiação cujas ener-



**Figura 24-11** Diagrama parcial de energia para o sódio, mostrando as transições resultantes da absorção a 590, 330 e 285 nm.

O **elétron-volt (eV)** é uma unidade de energia. Quando um elétron com carga  $q = 1,60 \times 10^{-19}$  coulombs é movido por meio de uma diferença de potencial de 1 volt = 1 joule/coulomb, a energia necessária (ou liberada) é igual a  $E = qV = (1,60 \times 10^{-19} \text{ coulombs}) (1 \text{ joule/coulomb}) = 1,60 \times 10^{-19} \text{ joule} = 1 \text{ eV}$ .

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1,60 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 3,83 \times 10^{-20} \text{ calorias} \\ &= 1,58 \times 10^{-21} \text{ L atm} \end{aligned}$$

Uma **transição eletrônica** envolve a transferência de um elétron de um orbital para outro. Tanto os átomos (orbitais atômicos) como as moléculas (orbitais moleculares) podem sofrer esse tipo de transição.

► As transições vibracionais e rotacionais ocorrem em espécies poliatômicas porque somente essas espécies possuem estados vibracionais e rotacionais com diferentes energias.

► O estado fundamental de uma espécie atômica ou molecular é aquele de menor energia da espécie. À temperatura ambiente, muitas espécies estão em seus estados fundamentais.

gias se igualam exatamente às diferenças de energia entre os estados excitados e o estado fundamental  $3s$ . As transições entre dois diferentes orbitais são denominadas **transições eletrônicas**. O espectro de absorção atômica não é ordinariamente registrado por causa das dificuldades instrumentais. Ao contrário, a absorção atômica é medida em um único comprimento de onda usando uma fonte muito estreita e quase monocromática (ver Seção 28D).

#### EXEMPLO 24-4

A diferença de energia entre os orbitais  $3s$  e  $3p$  na Figura 24-11 é de 2,107 eV. Calcule o comprimento de onda da radiação que será absorvida ao se excitar um elétron de um orbital  $3s$  para o estado  $3p$  ( $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ). Rearranjando a Equação 24-3 obtém-se

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{E} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s} \times 10^7 \text{ nm/cm}}{2,107 \text{ eV} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\ &= 590 \text{ nm} \end{aligned}$$

#### Absorção Molecular

As moléculas sofrem três tipos diferentes de transições quantizadas quando excitadas pela radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Para a radiação ultravioleta e visível, a excitação envolve a promoção de elétrons presentes em um orbital molecular ou atômico de baixa energia para um orbital de maior energia. Temos frisado que a energia do fóton  $h\nu$  deve ser igual à diferença de energia entre os dois orbitais.

Além das transições eletrônicas, as moléculas exibem dois tipos adicionais de transições induzidas por radiação: **transições vibracionais** e **transições rotacionais**. As transições vibracionais ocorrem porque a molécula apresenta um número muito grande de níveis energéticos quantizados (ou estados vibracionais) associados com as ligações que mantêm a molécula unida.

A Figura 24-12 é um diagrama parcial de energia que mostra alguns processos que ocorrem quando uma espécie poliatômica absorve a radiação infravermelha, visível e ultravioleta. As energias  $E_1$  e  $E_2$ , dois dos muitos estados eletrônicos excitados de uma molécula, são mostradas em relação à energia do estado fundamental  $E_0$ . Além disso, as energias relativas para poucos dos muitos estados vibracionais associados com cada estado eletrônico são indicadas pelas linhas suaves horizontais.

Você pode ter uma idéia da natureza dos estados vibracionais imaginando uma ligação em uma molécula como uma mola vibrando com os átomos ligados às suas duas extremidades. Na Figura 24-13a, dois tipos de vibração de estiramento são apresentados. Em cada vibração, os átomos primeiro se aproximam e depois se afastam um do outro. A energia potencial desse sistema a qualquer instante depende da extensão com a

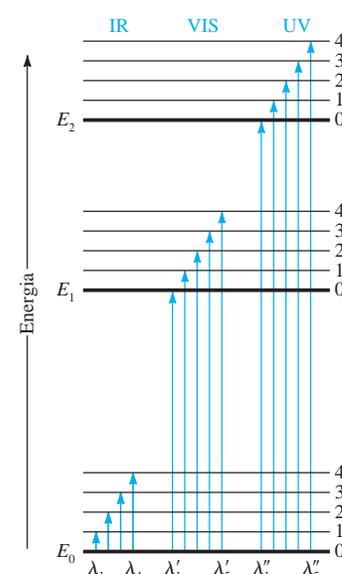
qual a mola foi estirada ou comprimida. Para uma mola comum, a energia do sistema varia continuamente e atinge um máximo quando a mola se encontra completamente estirada ou comprimida. Em contraste, a energia de um sistema de mola de dimensões atômicas pode assumir somente certas energias discretas denominadas níveis energéticos vibracionais.

A Figura 24-13b mostra quatro outros tipos de vibrações moleculares. As energias associadas a cada um desses estados vibracionais geralmente diferem um do outro e das energias associadas com as vibrações de estiramento. Alguns desses níveis energéticos vibracionais associados com cada um dos estados eletrônicos da molécula são apontados pelas linhas indicadas pelos números 1, 2, 3 e 4 na Figura 24-12. (O nível vibracional mais baixo é indicado por um 0). Observe que as diferenças de energia entre os estados vibracionais são significativamente menores que entre os níveis energéticos dos estados eletrônicos (tipicamente, uma ordem de grandeza menor). Embora não estejam sendo mostrados, a molécula possui uma quantidade enorme de estados rotacionais que são associados à movimentação rotacional da molécula ao redor do seu centro de gravidade. Esses estados rotacionais são superpostos a cada estado vibracional apresentados no diagrama de energia. As diferenças de energia entre esses estados são menores que aquelas existentes entre os estados vibracionais por uma ordem de grandeza. A energia total  $E$  associada com uma molécula é então dada por

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (24-15)$$

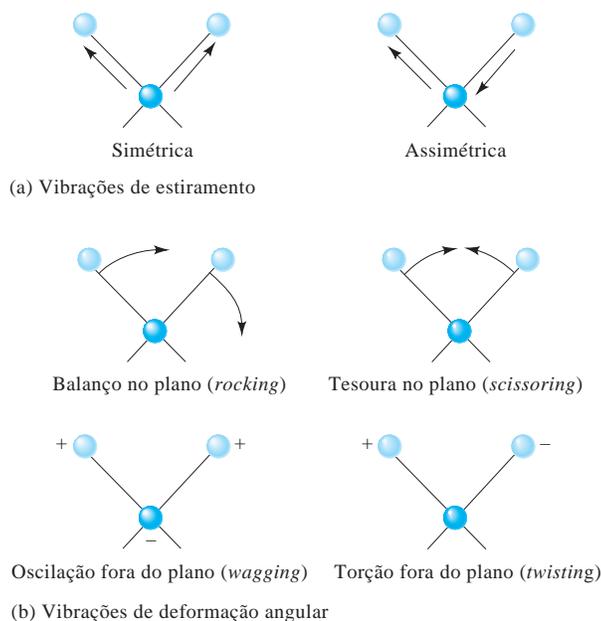
em que  $E_{\text{eletrônica}}$  é a energia associada com os elétrons nos vários orbitais externos da molécula;  $E_{\text{vibracional}}$ , a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e  $E_{\text{rotacional}}$  considera a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade.

**Absorção no Infravermelho** A radiação infravermelha geralmente não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas, porém pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados



**Figura 24-12** Diagrama de níveis energéticos mostrando algumas mudanças que ocorrem durante a absorção da radiação infravermelha (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares. Observe que para certas moléculas, a transição de  $E_0$  para  $E_1$  pode requerer a radiação UV em vez da visível. Com outras moléculas, a transição  $E_0$  para  $E_2$  pode ocorrer com a radiação visível em vez da UV.

◀ A radiação infravermelha não é suficientemente energética para promover as transições eletrônicas.



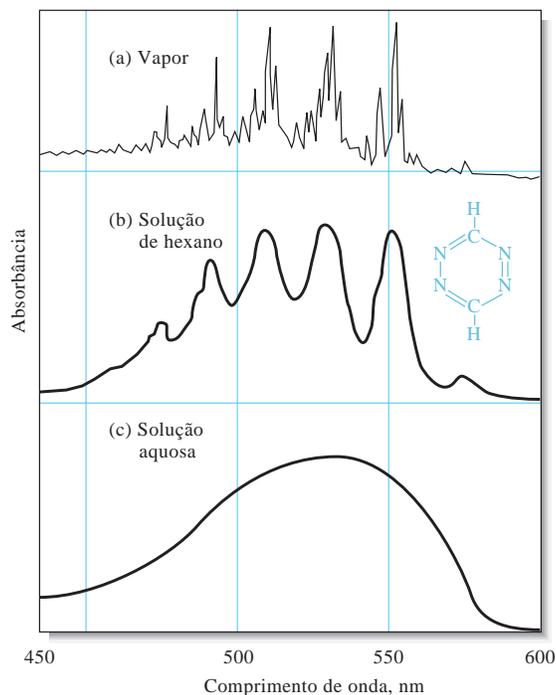
**Figura 24-13** Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.

com o estado eletrônico fundamental da molécula. Quatro dessas transições são expostas na parte inferior à esquerda da Figura 24-12 ( $\lambda_1$  a  $\lambda_4$ ). Para que a absorção ocorra, a fonte tem de emitir radiação nas frequências correspondentes exatamente às energias indicadas pela extensão das quatro setas.

**Absorção da Radiação Ultravioleta e Visível** As setas centrais na Figura 24-12 sugerem que as moléculas consideradas absorvem a radiação visível de cinco comprimentos de onda, dessa forma promovendo os elétrons para os cinco níveis vibracionais do nível eletrônico excitado  $E_1$ . Os fótons ultravioletas, mais energéticos, são necessários para produzir a absorção indicada pelas cinco setas à direita.

Como sugerido pela Figura 24-12, a absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível consiste em **bandas de absorção** constituídas por linhas próximas entre si. Uma molécula real apresenta muito mais níveis energéticos que aqueles mostrados aqui; assim, uma banda de absorção típica consiste em um número muito grande de linhas. Em uma solução, a espécie absorvente é circundada pelo solvente e a natureza da banda da absorção molecular torna-se indistinta, pois as colisões tendem a desdobrar as energias dos estados quânticos, originando picos de absorção suavizados e contínuos.

A Figura 21-14 mostra alguns espectros na região do visível da 1,2,4,5-tetrazina que foram obtidos sob diferentes condições: em fase gasosa, em fase líquida e em solução aquosa. Observe que na fase gasosa as moléculas individuais da tetrazina estão suficientemente separadas umas das outras para vibrarem e girarem livremente, portanto, muitos picos de absorções individuais que resultam de transições entre os vários estados vibracionais e rotacionais aparecem no espectro. No estado líquido, e em solução, contudo, as moléculas da tetrazina não conseguem girar livremente, assim, não vemos uma estrutura fina no espectro. Além disso, as colisões frequentes e as interações entre a tetrazina e as moléculas de água causam uma modificação energética irregular nos níveis vibracionais e geram um espectro com o formato de uma banda única e larga. As tendências mostradas nos espectros da tetrazina nessa figura são típicas dos espectros de outras moléculas obtidos sob condições similares.



**Figura 24-14** Espectros de absorção típicos na região visível. O composto é a 1,2,4,5-tetrazina. Em (a), o espectro é o da fase gasosa, no qual muitas linhas em razão das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais são distinguíveis. Em um solvente não-polar (b), as transições eletrônicas podem ser observadas, contudo a estrutura vibracional e rotacional é perdida. Em um solvente polar (c), as forças de interação intermoleculares levam os picos eletrônicos a se fundirem para fornecer uma única absorção contínua. (De S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, p. 1265, 1959.)

### 24C-3 Os Limites da Lei de Beer

Existem poucas exceções para o comportamento linear entre a absorvância e o caminho óptico a uma concentração fixa. Contudo, frequentemente observamos os desvios da proporcionalidade direta entre a absorvância e a concentração, quando o caminho óptico  $b$  é mantido constante. Alguns desses desvios, denominados **desvios reais**, são fundamentais e representam limitações reais da lei de Beer. Outros são resultantes do método que empregamos para efetuar as medidas de absorvância (**desvios instrumentais**) ou resultantes de alterações químicas que ocorrem com a variação da concentração (**desvios químicos**).

#### Limitações Reais da Lei de Beer

A lei de Beer descreve o comportamento da absorção somente para soluções diluídas e nesse sentido é uma **lei limite**. Para concentrações que excedem  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , a distância média entre os íons ou moléculas da espécie absorvente diminui a ponto de que cada partícula afeta a distribuição de carga, e assim a extensão da absorção, dos seus vizinhos. Uma vez que a extensão dessa interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa desvios da relação linear entre a absorvância e a concentração. Um efeito similar ocorre algumas vezes em soluções diluídas de absorventes que contêm altas concentrações de outras espécies, particularmente eletrólitos. Quando os íons estão muito próximos uns aos outros, a absorvância molar do analito pode ser alterada em razão de interações eletrostáticas. Isso leva a um afastamento da lei de Beer.

◀ Leis-limite em ciência são aquelas válidas sob certas condições-limite como para as soluções diluídas. Além da lei de Beer, outras leis-limite em química incluem a lei de Debye-Hückel (ver Capítulo 10) e a lei da migração independente, a qual descreve a condutância elétrica por íons.

#### Desvios Químicos

Como mostrado no Exemplo 24-5, os desvios da lei de Beer aparecem quando a espécie absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de forma diferente do analito. A extensão desses desvios pode ser prevista a partir das absorvâncias molares das espécies absorventes e das constantes de equilíbrio envolvidas. Infelizmente, uma vez que nem sempre estamos cientes de que esses processos estão afetando o analito, não há oportunidade de se corrigir a medida de absorvância. Os equilíbrios típicos que dão origem a esse efeito incluem o equilíbrio monômero-dímero, equilíbrio de complexação de metal quando um ou mais agentes complexantes estão presentes, equilíbrio ácido-base e equilíbrio de associação entre o solvente e o analito.

#### EXEMPLO 24-5

As soluções contendo diversas concentrações de um indicador ácido  $\text{HIn}$  ( $K_a = 1,42 \times 10^{-5}$ ) foram preparadas em  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em ambos os meios, os gráficos da absorvância tanto em  $430 \text{ nm}$  como em  $570 \text{ nm}$  contra a concentração total do indicador não são lineares; contudo, a lei de Beer é obedecida em ambos os comprimentos de onda de  $430 \text{ nm}$  e  $570 \text{ nm}$  pelas espécies individuais  $\text{HIn}$  e  $\text{In}^-$ . Portanto, se soubéssemos as concentrações de equilíbrio de  $\text{HIn}$  e  $\text{In}^-$ , poderíamos compensar a dissociação do  $\text{HIn}$ . Geralmente, no entanto, as concentrações individuais não são conhecidas, mas apenas a concentração total  $c_{\text{total}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ .

Calcule a absorvância para uma solução com  $c_{\text{total}} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A grandeza da constante de dissociação do ácido sugere que do ponto de vista prático, o indicador se encontra totalmente na sua forma não dissociada ( $\text{HIn}$ ) em solução de  $\text{HCl}$  e completamente dissociado como  $\text{In}^-$  em  $\text{NaOH}$ . As absorvâncias molares nos dois comprimentos de onda foram determinadas como

	$\epsilon_{430}$	$\epsilon_{570}$
$\text{HIn}$ (em solução de $\text{HCl}$ )	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
$\text{In}^-$ (em solução de $\text{NaOH}$ )	$2,06 \times 10^4$	$9,60 \times 10^2$

(continua)

Gostaríamos, agora, de encontrar as absorvâncias (em uma célula de 1,00 cm) das soluções não-tamponadas do indicador na faixa de concentração de  $2,00 \times 10^{-5}$  a  $16,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Primeiro, encontre a concentração de  $\text{HIn}$  e  $\text{In}^-$  na solução  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  não-tamponada. Da equação química da reação de dissociação, sabemos que  $[\text{H}^+] = [\text{In}^-]$ . Além disso, a expressão do balanço de massas para o indicador nos diz que  $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A substituição dessas relações na expressão do  $K_a$  fornece

$$\frac{[\text{In}^-]^2}{2,00 \times 10^{-5} - [\text{In}^-]} = 1,42 \times 10^{-5}$$

a qual pode ser resolvida para fornecer  $[\text{In}^-] = 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{HIn}] = 0,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . As absorvâncias nos dois comprimentos de onda são obtidas pela substituição dos valores de  $\epsilon$ ,  $b$  e  $c$  na Equação 24-13. O resultado é que  $A_{430} = 0,236$  e  $A_{570} = 0,073$ . Podemos de forma similar calcular  $A$  para muitos outros valores de  $c_{\text{total}}$ . Os dados adicionais, obtidos da mesma forma, são mostrados na Tabela 24-4. A Figura 24-15 exibe um gráfico nos dois comprimentos de onda e que foi construído a partir de dados obtidos da mesma forma.

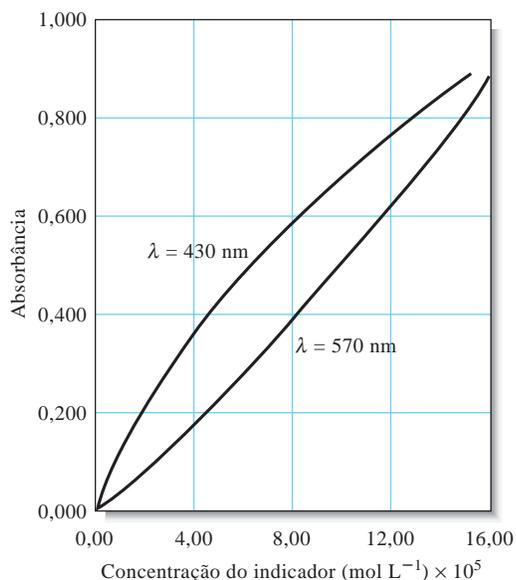
**DESAFIO:** Faça cálculos para confirmar que  $A_{430} = 0,596$  e que  $A_{570} = 0,401$  para uma solução cuja concentração analítica de  $\text{HIn}$  seja de  $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os gráficos da Figura 24-15 ilustram os tipos de desvio da lei de Beer que ocorrem quando o sistema absorvente sofre dissociação ou associação. Observe que a direção da curvatura é oposta nos dois comprimentos de onda.

TABELA 24-4

Dados de Absorvância para Várias Concentrações do Indicador do Exemplo 24-5				
$c_{\text{HIn}}, \text{mol L}^{-1}$	$[\text{HIn}]$	$[\text{In}^-]$	$A_{430}$	$A_{570}$
$2,00 \times 10^{-5}$	$0,88 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4,00 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8,00 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12,0 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16,0 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887

**Figura 24-15** Desvios químicos da lei de Beer para soluções não-tamponadas de um indicador  $\text{HIn}$ . Os valores de absorvância foram calculados para várias concentrações do indicador, como mostrado no Exemplo 24-5. Observe que existe um desvio positivo em 430 nm e um desvio negativo em 570 nm. A 430 nm, a absorvância é devido primariamente a forma ionizada do indicador  $\text{In}^-$  e é, de fato, proporcional à fração ionizada. A fração ionizada varia de forma não-linear com a concentração total. Em concentrações totais baixas ( $[\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ ), a fração ionizada é maior que em altas concentrações totais e um erro positivo ocorre. A 570 nm, a absorvância é devido principalmente a forma ácida associada a  $\text{HIn}$ . A fração nessa forma é inicialmente pequena e aumenta de forma não-linear com a concentração total, causando o desvio negativo mostrado.



*Desvios Instrumentais: Radiação Policromática*

A lei de Beer se aplica estritamente somente quando as medidas forem feitas com a radiação monocromática. Na prática, as fontes policromáticas que apresentam uma distribuição contínua de comprimentos de onda são utilizadas em conjunto com uma rede ou um filtro para isolar uma banda bastante simétrica de comprimentos de onda ao redor do comprimento de onda a ser empregado (ver Seção 25A-3).

A derivação seguinte mostra o efeito da radiação policromática na lei de Beer. Considere um feixe de radiação constituído de somente dois comprimentos de onda,  $\lambda'$  e  $\lambda''$ . Pressupondo que a lei de Beer se aplique estritamente a cada um dos comprimentos de onda, podemos escrever para  $\lambda'$

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \varepsilon'bc$$

ou

$$\frac{P'_0}{P'} = 10^{\varepsilon'bc}$$

em que  $P'_0$  é a potência incidente e  $P'$ , a potência resultante em  $\lambda'$ . Os símbolos  $b$  e  $c$  são, respectivamente, o caminho óptico e a concentração do absorvente e  $\varepsilon'$  é a absorvidade molar em  $\lambda'$ . Então

$$P' = P'_0 10^{-\varepsilon'bc}$$

De forma similar para  $\lambda''$

$$P'' = P''_0 10^{-\varepsilon''bc}$$

Quando uma medida de absorbância é feita com a radiação composta por ambos os comprimentos de onda, a potência do feixe emergente da solução é a soma das potências emergentes nos dois comprimentos de onda  $P' + P''$ . Da mesma forma, a potência total incidente é a soma das  $P'_0 + P''_0$ . Portanto a absorbância medida  $A_m$  é

$$A_m = \log \left( \frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''} \right)$$

Então substituímos  $P'$  e  $P''$  e descobrimos que

$$A_m = \log \left( \frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\varepsilon'bc} + P''_0 10^{-\varepsilon''bc}} \right)$$

ou

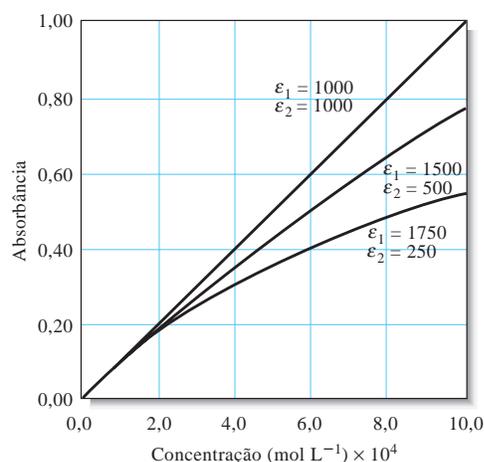
$$A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 10^{-\varepsilon'bc} + P''_0 10^{-\varepsilon''bc})$$

Podemos ver que quando  $\varepsilon' = \varepsilon''$ , essa equação pode ser simplificada para

$$\begin{aligned} A_m &= \log(P'_0 + P''_0) - \log[(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon'bc})] \\ &= \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 + P''_0) - \log(10^{-\varepsilon'bc}) \\ &= \varepsilon'bc = \varepsilon''bc \end{aligned}$$

◀ Desvios da lei de Beer ocorrem com frequência quando a radiação policromática é empregada na medida da absorbância.

◀ Geralmente quanto melhor for o instrumento, menos provável é a ocorrência de desvios da lei de Beer devido à radiação policromática.



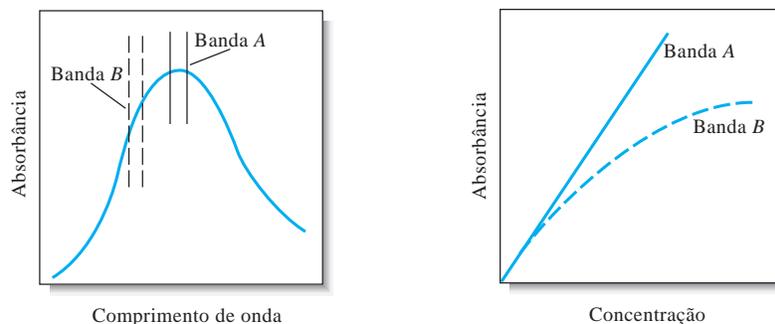
**Figura 24-16** Desvios da lei de Beer com a radiação policromática. O absorvente tem as absorptividades molares indicadas nos dois comprimentos de onda  $\lambda'$  e  $\lambda''$ .

**Luz policromática**, literalmente uma luz multicolorida, é a luz constituída de muitos comprimentos de onda, como aquela produzida por um filamento de tungstênio em uma lâmpada. A luz monocromática pode ser produzida pela filtragem, difração ou refração da luz policromática (ver Capítulo 25, Seção 25A-3).

e a lei de Beer é obedecida. Como mostrado na Figura 24-16, contudo, a relação entre  $A_m$  e a concentração não é mais linear quando as absorptividades molares são diferentes. Além disso, à medida que a diferença entre  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  aumenta, o desvio da linearidade cresce. Essa derivação pode ser expandida de forma a incluir outros comprimentos de onda adicionais; o efeito permanece o mesmo.

Se a banda de comprimentos de onda selecionada para as medidas espectrofotométricas corresponder a uma região do espectro de absorção na qual a absorptividade molar do analito for essencialmente constante, os desvios da lei de Beer serão mínimos. Muitas bandas moleculares na região do UV/visível e muitas na região do infravermelho se mostram como nessa descrição. Para estas, a lei de Beer é obedecida, como demonstrado para a banda A na Figura 24-17. Contudo, algumas bandas de absorção na região UV/visível e muitas na região do infravermelho

são muito estreitas e os desvios da lei de Beer são comuns, como ilustrado para a banda B na Figura 24-17. Dessa forma, para se evitar os desvios é recomendado que se selecione um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção, em que a absorptividade do analito se altera pouco com o comprimento de onda. As linhas de absorção atômica são tão estreitas que requerem fontes especiais para se obter a concordância com a lei de Beer, como será discutido no Capítulo 25, Seção 25A-2.



**Figura 24-17** Efeito da radiação policromática sobre a lei de Beer. No espectro de absorção da figura acima, a absorptividade do analito é praticamente constante sobre a banda A da fonte. Observe no gráfico da lei de Beer na figura acima que o uso da banda A estabelece uma relação linear. No espectro, a banda B coincide com uma região sobre a qual a absorptividade do analito se altera. Note o desvio significativo da lei de Beer resultante no gráfico.

### Desvios Instrumentais: Luz Espúria

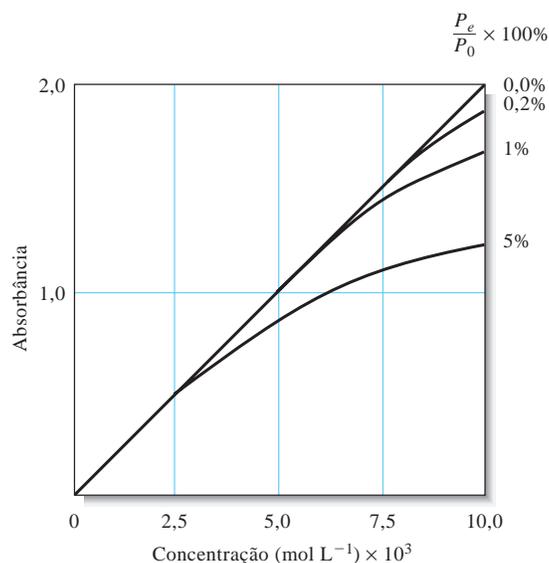
A radiação espúria, comumente chamada **luz espúria**, é definida como a radiação do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda nominal escolhida para uma determinação. Essa radiação espúria freqüentemente resulta do espalhamento e reflexões das superfícies das redes, lentes ou espelhos, filtros e janelas. Quando as medidas são feitas na presença de luz espúria, a absorbância observada é dada por

$$A' = \log \frac{P_0 + P_e}{P + P_e}$$

em que  $P_e$  é a potência radiante da luz espúria. A Figura 24-18 mostra um gráfico da absorvância aparente  $A'$  versus a concentração para vários níveis de  $P_e$  relativos a  $P_0$ . A luz espúria sempre leva a absorvância aparente a ser menor que a absorvância verdadeira. Os desvios decorrentes da luz espúria são mais significativos para os valores altos de absorvância. Considerando que a radiação espúria possa ser tão alta como 0,5% em instrumentos modernos, os níveis de absorvância maiores que 2,0 raramente são medidos a menos que as precauções especiais sejam tomadas ou sejam empregados instrumentos especiais com níveis de luz espúria extremamente baixos. Alguns instrumentos de filtro de baixo custo mostram desvios da lei de Beer para os valores de absorvância relativamente baixos como 1,0 por causa dos altos níveis de radiação espúria ou pela presença de luz policromática.

### Células desiguais

Outro desvio da lei de Beer quase trivial, mas importante, é causado pelo uso de células desiguais. Se as células que contêm o analito e o branco não apresentam o mesmo caminho óptico e não são equivalentes em suas características ópticas, uma interseção vai ocorrer na curva de calibração e a equação real será  $A = \epsilon bc + k$  em vez da Equação 24-8. Esse erro pode ser evitado utilizando-se células muito parecidas ou empregando-se um procedimento de regressão linear para se calcular ambos, a inclinação e o intercepto, da curva de calibração. Em muitos casos, esta é a melhor estratégia porque um intercepto pode também ocorrer se a solução do branco não compensar totalmente as interferências. Outra forma de se evitar o problema das células desiguais com instrumentos de feixe único é empregar a mesma célula mantendo-a na mesma posição para as medidas do branco e para as do analito. Depois de se obter a leitura para o branco, a célula é esvaziada por aspiração, lavada e preenchida com a solução do analito.



**Figura 24-18** Desvios da lei de Beer causados por vários níveis de luz espúria. Observe que a absorvância começa a se distanciar da linearidade com a concentração a altos níveis de luz espúria. A luz espúria sempre limita o valor máximo de absorvância que pode ser medido porque quando a absorção é alta, a potência da radiação que atravessa a amostra se torna comparável ou até mesmo menor que o nível da luz espúria.

## 24D EMISSÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

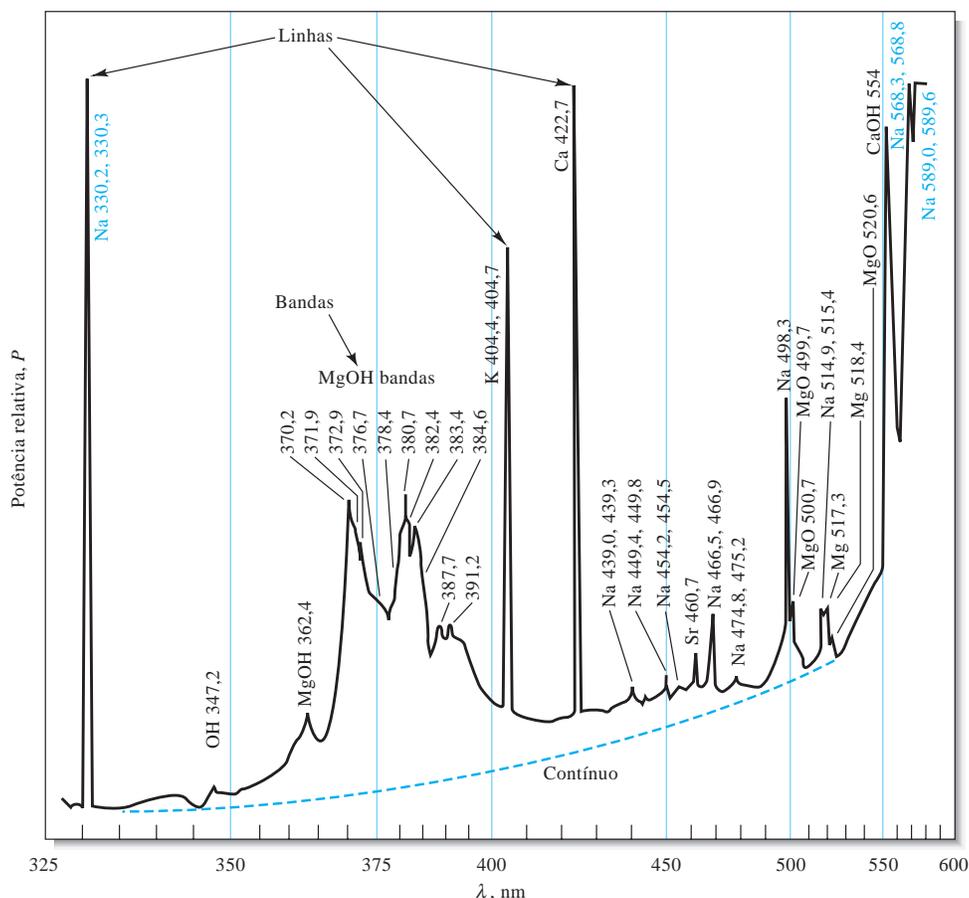
Os átomos, os íons e as moléculas podem ser excitados para um ou mais níveis de maior energia por meio de diversos processos, incluindo o bombardeamento com elétrons ou outras partículas elementares, expo-

► As espécies químicas podem ser levadas a emitir luz por (1) bombardeamento com elétrons; (2) aquecimento em um plasma, em uma chama ou arco elétrico; ou (3) irradiação com um feixe de luz.

sição a plasmas de altas temperaturas, chama, arco elétrico ou exposição a uma fonte de radiação eletromagnética. O tempo de vida de uma espécie excitada é geralmente transitório ( $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  s) e a relaxação para um nível de energia mais baixo ou para o estado fundamental ocorre com a liberação do excesso de energia na forma de radiação eletromagnética, de calor ou talvez de ambos.

### 24D-1 Espectro de Emissão

A radiação de uma fonte é convenientemente caracterizada por meio de um espectro de emissão, o qual normalmente tem a forma de um gráfico da potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou frequência. A Figura 24-19 ilustra um espectro de emissão típico, o qual foi obtido aspirando-se uma solução de sal de cozinha (salmoura) para uma chama de hidrogênio-oxigênio. Três tipos de espectro estão sobrepostos na figura: um espectro de linhas, um espectro de bandas e um espectro contínuo. O espectro de linhas é formado por uma série de picos agudos e bem-definidos resultantes da excitação de átomos isolados. O espectro de bandas é composto de diversos grupos de linhas tão próximas que não podem ser completamente resolvidas. A fonte das bandas são as moléculas ou radicais presentes na chama. Finalmente, o espectro contínuo, mostrado como uma linha interrompida cinza, é responsável pelo aumento da intensidade de fundo que surge acima 350 nm. Os espectros de linhas e de bandas encontram-se sobrepostos a esse contínuo. A fonte do espectro contínuo é descrita nas páginas 736 e 737.



**Figura 24-19** Espectro de emissão de uma amostra de salmoura obtida em uma chama de hidrogênio-oxigênio. O espectro consiste em espectros sobrepostos de linhas, de bandas e contínuo dos constituintes da amostra. Os comprimentos de onda característicos das espécies que contribuem para o espectro são listados ao lado de cada ocorrência. (De R. Hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2. ed., p. 484. Nova York: Interscience, 1979.)

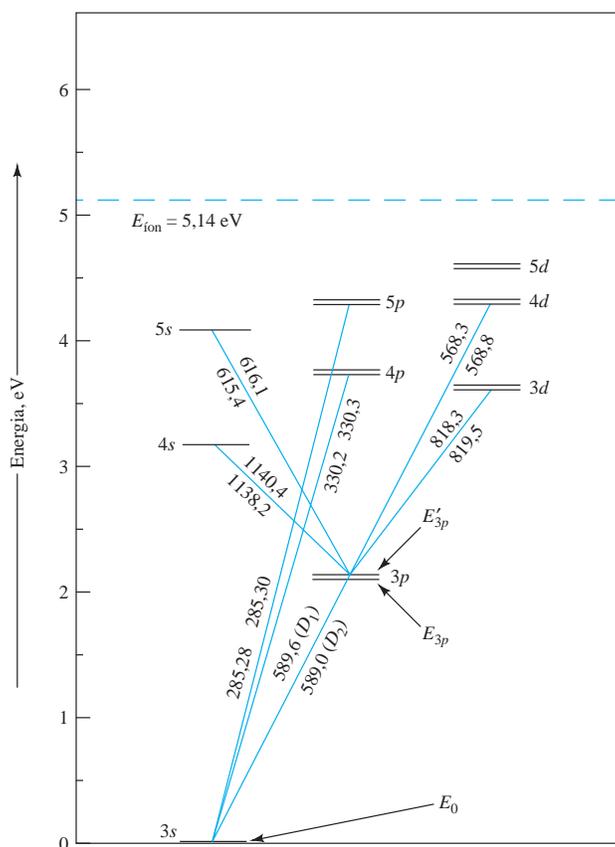
### Espectro de Linhas

Os espectros de linhas ocorrem quando as espécies radiantes são constituídas de partículas atômicas isoladas e que se encontram bem separadas, como em um gás. As partículas individuais em um meio gasoso se comportam independentemente umas das outras e o espectro na maioria dos meios é constituído de uma série de linhas agudas com larguras de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  Å ( $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  nm). Na Figura 24-19, as linhas para o sódio, potássio, estrôncio, cálcio e magnésio são identificadas.

O diagrama de níveis de energia da Figura 24-20 mostra a fonte de três das linhas que aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19. A linha horizontal, rotulada 3s na Figura 24-20, corresponde à menor energia do átomo ou ao seu estado fundamental  $E_0$ . As linhas horizontais rotuladas por 3p, 4p e 4d representam três níveis eletrônicos de energias mais altas do sódio. Observe que cada um dos estados p e d são desdobrados em dois outros níveis de energia bastante próximos em função do *spin* do elétron. O único elétron externo no orbital do estado 3s do átomo de sódio pode ser excitado para qualquer um destes níveis por absorção de energia térmica, elétrica ou radiante. Os níveis energéticos  $E_{3p}$  e  $E'_{3p}$  representam, então, as energias do átomo quando seu elétron é promovido para os dois estados 3p por absorção. A promoção para esses estados é indicada pela linha cinza entre os níveis 3s e os dois níveis 3p na Figura 24-20. Poucos nanossegundos depois da excitação, o elétron retorna do estado 3p para o estado fundamental, emitindo um fóton cujo comprimento de onda é dado pela Equação 24-5.

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589,6 \text{ nm}$$

De uma forma similar, a relaxação a partir do estado 3p' para o estado fundamental fornece um fóton com  $\lambda_2 = 589,0$  nm. Esse processo de emissão é mostrado mais uma vez pela linha cinza entre os níveis 3s e



**Figura 24-20** Diagrama de níveis de energia para o sódio no qual as linhas horizontais representam os orbitais atômicos, os quais são identificados pelas suas respectivas notações. A escala vertical é a energia do orbital dada em elétron-volts (eV) e as energias dos estados excitados relativos ao orbital do estado fundamental 3s podem ser lidas a partir do eixo vertical. A linha de cor cinza mostra as transições permitidas que resultam em emissão de diversos comprimentos de onda (em nm) indicados próximo às linhas. A linha horizontal interrompida representa a energia de ionização do sódio. (Adaptado de J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 206. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.)

3p na Figura 24-20. O resultado é que o processo de emissão a partir de dois níveis 3p muito próximos produz duas linhas correspondentes também muito próximas no espectro de emissão denominadas **dubleto**. Essas linhas, indicadas pelas transições rotuladas de  $D_1$  e  $D_2$  na Figura 24-2, são as famosas linhas “D” de Fraunhofer discutidas no Destaque 24-1. Elas são tão intensas que aparecem completamente fora da escala no canto superior direito do espectro de emissão na Figura 24-19.

A transição a partir do estado mais energético 4p para o estado fundamental (ver a Figura 24-20) produz um segundo *dubleto* em comprimento de onda mais curto. A linha que aparece próxima de 330 nm na Figura 24-19 resulta dessas transições. A transição 4d para 3p fornece um terceiro *dubleto* em cerca de 568 nm. Observe que todos os três *dubletos* aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19 como uma única linha. Isso é o resultado da resolução limitada do espectrômetro empregado para produzir o espectro, como discutido nas Seções 25A-3 e 28A-1. É importante notar que os comprimentos de onda mostrados na Figura 24-20 são idênticos aos comprimentos de onda de pico de absorção do sódio (ver Figura 24-11) uma vez que as transições envolvidas ocorrem entre os mesmos pares de estados.

À primeira vista, pode parecer que a radiação poderia ser absorvida e emitida por átomos entre quaisquer pares de estados apresentados na Figura 24-20, porém, de fato, somente certas transições são permitidas enquanto outras são proibidas. As transições que são permitidas ou proibidas de produzirem linhas nos espectros atômicos dos elementos são determinadas pelas leis da mecânica quântica na qual são denominadas **regras de seleção**. Essas regras estão além do escopo da nossa discussão.<sup>7</sup>

### Espectros de Bandas

Os espectros de bandas são produzidos com frequência em fontes espectrais devido à presença de radicais gasosos ou pequenas moléculas. Por exemplo, na Figura 24-19, bandas de OH, MgOH e MgO são apontadas e consistem em uma série de linhas muito próximas que não podem ser resolvidas completa-

mente pelo instrumento utilizado na obtenção do espectro. As bandas se originam de numerosos níveis vibracionais quantizados que se sobrepõem ao nível energético do estado fundamental da molécula. Para uma discussão complementar a respeito de espectros de bandas ver a Seção 28B-3.

► Um espectro de emissão contínuas de bandas é constituído por muitas linhas próximas que são muito difíceis de ser resolvidas.

### Espectros Contínuos

Como pode ser observado na Figura 24-21, espectros verdadeiramente contínuos são produzidos quando sólidos, como o carbono e o tungstênio, são aquecidos à incandescência. A radiação térmica desse tipo, a qual é denominada radiação de corpo negro, é mais característica da temperatura da superfície emissora que do material que a constitui. A radiação de corpo negro é produzida por um sem-número de

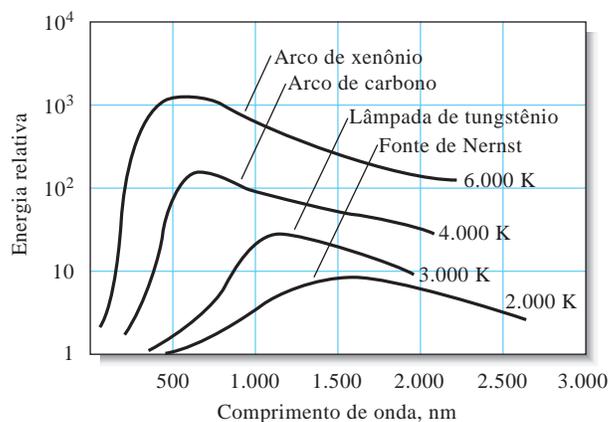
oscilações atômicas e moleculares excitadas por energia térmica em um sólido condensado. Observe que a energia dos picos na Figura 24-21 se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da temperatura. Como mostra a figura, uma temperatura muito alta é necessária para levar uma fonte termicamente excitada a emitir uma fração substancial da sua energia como radiação ultravioleta.

► Os espectros de emissão não apresentam qualquer característica de linhas e geralmente são produzidos pelo aquecimento de sólidos a altas temperaturas.

Parte do fundo de radiação contínua do espectro de uma chama, como mostrado na Figura 24-19, é produzida, provavelmente, por partículas incandescentes presentes na chama. Note que esse fundo diminui rapidamente à medida que o comprimento de onda se aproxima da região ultravioleta do espectro.

Os sólidos aquecidos são importantes fontes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo, em instrumentos analíticos, como veremos no Capítulo 25.

<sup>7</sup>J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 205. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.



**Figura 24-21** Curvas de radiação de corpo negro para várias fontes de luz. Observe o deslocamento dos picos com a variação da temperatura das fontes.

### Efeito da Concentração em Espectros de Linhas e de Bandas

A potência radiante  $P$  de uma linha ou banda depende diretamente do número de átomos ou moléculas excitados, o que por sua vez é proporcional à concentração da espécie presente na fonte. Então, podemos escrever

$$P = kc \quad (24-16)$$

em que  $k$  é uma constante de proporcionalidade. Essa relação é a base da espectroscopia quantitativa de emissão, a qual será descrita em mais detalhe na Seção 28C.

### 24D-2 Emissão por Fluorescência e Fosforescência

A fluorescência e a fosforescência são processos de emissão analiticamente importantes nos quais os átomos ou moléculas são excitados pela absorção de um feixe de radiação eletromagnética. A espécie excitada então relaxa para o estado fundamental fornecendo seu excesso de energia como fótons. A fluorescência ocorre muito mais rapidamente que a fosforescência e se completa em cerca de  $10^{-5}$  s (ou menos) depois do momento da excitação. A emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da irradiação. Nossas discussões serão focadas mais no fenômeno de fluorescência, pois, em química analítica, esta é consideravelmente mais importante que a fosforescência.

#### Fluorescência Atômica

Os átomos gasosos fluorescem quando são expostos à radiação com um comprimento de onda que se iguala exatamente a uma das linhas de absorção (ou emissão) do elemento em questão. Por exemplo, os átomos de sódio gasosos são promovidos ao estado excitado de energia  $E_{3p}$ , como mostrado na Figura 24-20, por meio da absorção de radiação de 589 nm. A relaxação pode então ocorrer por reemissão de radiação fluorescente de comprimento de onda idêntico. Quando os comprimentos de onda de excitação e de emissão são os mesmos, a emissão resultante é chamada **fluorescência ressonante**. Os átomos de sódio poderiam também exibir a fluorescência ressonante quando expostos à radiação de 330 nm ou 285 nm. Além disso, contudo, o elemento poderia também produzir fluorescência não-ressonante relaxando inicialmente para o nível de energia  $E_{3p}$  por uma série de colisões não radiativas com outras espécies presentes no meio. Uma relaxação posterior para o estado fundamental pode então ocorrer, quer por emissão de um fóton de 589 nm ou por desativação por meio de novas colisões.

A **fluorescência ressonante** é a radiação idêntica em comprimento de onda à radiação que excitou a fluorescência.

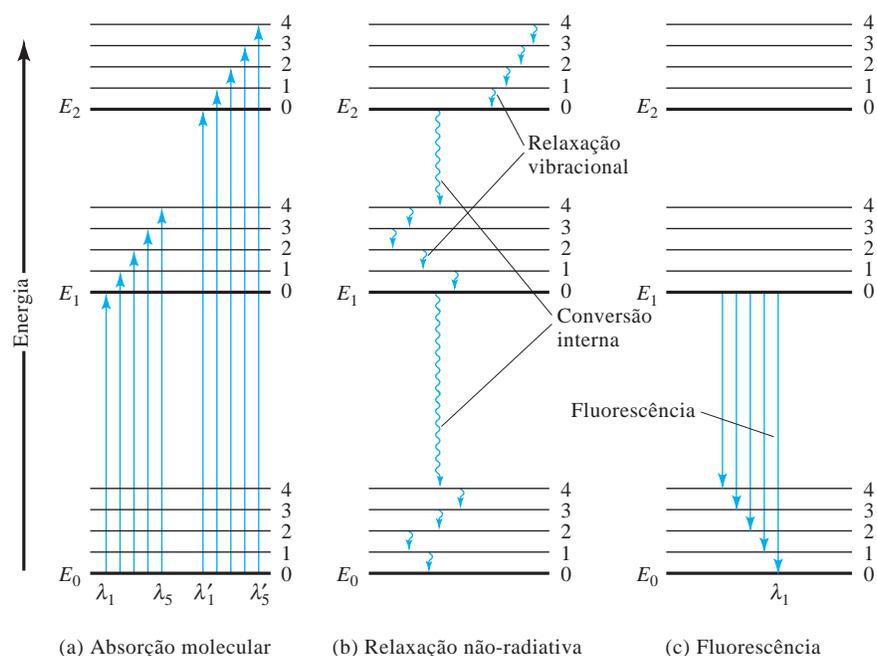
◀ Em 1900, Max Planck (1858-1947) descobriu a fórmula (agora denominada com frequência de lei de radiação de Planck) que modelou quase que perfeitamente curvas como aquelas mostradas na Figura 24-21. Ele fez acompanhar esta descoberta do desenvolvimento de uma teoria que fez duas suposições marcantes em relação aos átomos e moléculas oscilantes em um corpo negro. Ele assumiu (1) que estas espécies poderiam ter somente energias discretas e (2) que elas poderiam absorver ou emitir energia em unidades discretas ou quanta. Estas suposições, as quais estão implícitas na Equação 24-3, forneceram os fundamentos para o desenvolvimento da teoria quântica e eventualmente lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física em 1918.

### Fluorescência Molecular

A fluorescência é um processo fotoluminescente no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética, como exposto na Figura 24-22a. A espécie excitada então relaxa voltando ao estado fundamental, rendendo seu excesso de energia como fótons. Como observamos na Seção 24D, o tempo de vida de uma espécie excitada é breve porque existem diversos mecanismos pelos quais um átomo ou molécula excitados podem perder seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental. Dois dos mais importantes desses mecanismos, a **relaxação não-radiativa** e a **emissão fluorescente**, são ilustrados nas Figuras 24-22b e c.

**Relaxação Não-radiativa** Dois tipos de relaxação não-radiativa são apresentados na Figura 24-22b. A **desativação vibracional** ou **relaxação**, indicada por setas onduladas curtas entre os níveis vibracionais, ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. Durante as colisões, o excesso de energia vibracional é transferido para as moléculas do solvente em uma série de etapas, como indicado na figura. O ganho em energia vibracional do solvente reflete-se em um ligeiro aumento da temperatura do meio. A relaxação vibracional é um processo tão eficiente de desativação que o tempo de vida do estado excitado é de somente cerca de  $10^{-15}$  s. A relaxação não-radiativa entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico também pode ocorrer. Este tipo de relaxação, que é denominada **conversão interna**, é indicado pelas duas setas onduladas mais longas na Figura 24-22b e é um processo muito menos eficiente que a relaxação vibracional, de forma que o tempo médio de vida de um estado eletrônico excitado está entre  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$  s. Os mecanismos pelos quais esse tipo de relaxação ocorre não são completamente compreendidos, porém, o efeito líquido é novamente o aumento da temperatura do meio.

**Fluorescência** São poucas as moléculas que fluorescem porque a fluorescência requer características estruturais que diminuam a velocidade dos processos de relaxação não-radiativos ilustrados na Figura 24-22b e que aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência mostrada na Figura 24-22c. Muitas moléculas falham em apresentar essas características e sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade



**Figura 24-22** Diagrama de níveis de energia mostrando algumas alterações de energia que ocorrem durante a absorção. Relaxação não-radiativa e fluorescência por uma espécie molecular.

que é significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa; portanto, a fluorescência não ocorre. Como mostrado na Figura 24-22c, as bandas de radiação são produzidas quando moléculas relaxam do estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado  $E_1$  para os muitos níveis vibracionais do estado  $E_0$ . Como no caso das bandas de absorção molecular, as bandas de fluorescência constituem-se em um grande número de linhas próximas umas das outras e que são geralmente difíceis de ser resolvidas. Observe que a transição de  $E_1$  para o estado vibracional mais baixo do estado fundamental ( $\lambda_1$ ) apresenta a maior energia de todas as transições na banda. O resultado é que todas as outras linhas que terminam em níveis vibracionais mais altos do estado fundamental são de menor energia e produzem emissão fluorescente de comprimentos de onda maiores que  $\lambda_1$ . Isto é, as bandas de fluorescência molecular consistem na sua maior parte de linhas de comprimentos de onda maiores que a banda de radiação absorvida, responsável pela sua excitação. Esse deslocamento no comprimento de onda é chamado, algumas vezes, **deslocamento Stokes**. Uma discussão mais detalhada sobre a fluorescência molecular é feita no Capítulo 27.

O **deslocamento Stokes** refere-se à radiação fluorescente que ocorre em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda empregado para excitar a fluorescência.

## EXERCÍCIOS NA WEB

Para aprender mais sobre a lei de Beer, use o *site* Google para encontrar o Glossário da IUPAC de Termos Empregados em Fotoquímica. Encontre a forma pela qual a absorvidade molar de um composto ( $\epsilon$ ) se relaciona com a secção de choque de absorção ( $\sigma$ ). Multiplique a secção de choque pelo número de Avogadro e observe o resultado. Como o resultado iria se alterar se a absorvância fosse expressa como  $A = -\ln(P/P_0)$  em vez da definição usual em termos de logaritmos na base 10? Quais são as unidades de  $\sigma$ ? Qual das quantidades  $\epsilon$  ou  $\sigma$  é uma quantidade macroscópica? Qual é uma quantidade microscópica? Observe que o termo da IUPAC para absorvidade molar é **coeficiente de absorvidade molar**. Qual desses termos é mais adequado. Explique e justifique sua resposta.

XXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- \*24-1. Por que uma solução de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  é azul?
- 24-2. Qual é a relação entre  
\*(a) absorvância e transmitância?  
(b) absorvidade  $a$  e absorvidade molar  $\epsilon$ ?
- \*24-3. Identifique os fatores que fazem que a relação da lei de Beer se desvie da linearidade.
- 24-4. Descreva a diferença entre os desvios “reais” da lei de Beer e aqueles advindos da instrumentação ou de fatores químicos.
- 24-5. Como uma transição eletrônica se assemelha a uma transição vibracional? Como elas se diferem?
- 24-6. Calcule a frequência em hertz de  
\*(a) um feixe de raios X com comprimento de onda igual a  $2,97 \text{ \AA}$ .  
(b) uma linha de emissão do cobre a  $324,7 \text{ nm}$ .  
\*(c) a linha a  $632,8 \text{ nm}$  produzida pelo laser de He-Ne.  
(d) a saída de um laser de  $\text{CO}_2$  a  $10,6 \mu\text{m}$ .  
\*(e) um pico de absorção infravermelho a  $3,75 \mu\text{m}$ .  
(f) um feixe de microondas de  $1,86 \text{ cm}$ .
- 24-7. Calcular o comprimento de onda em centímetros de

- \*(a) uma torre de um aeroporto transmitindo em 118,6 MHz.  
 (b) um ANR (auxiliar de navegação por rádio) transmitindo em 114,10 kHz.  
 \*(c) um sinal de RNM em 135 MHz.  
 (d) um pico de absorção com número de onda igual a  $1.375 \text{ cm}^{-1}$ .
- 24-8.** Um espectrofotômetro infravermelho simples cobre a faixa de comprimento de onda de 3 a  $15 \mu\text{m}$ . Expresse essa faixa em termos de (a) número de onda e (b) em hertz.
- \***24-9.** Um instrumento ultravioleta/visível/infravermelho próximo sofisticado apresenta uma faixa de comprimento de onda de 185 a 3.000 nm. Quais são as faixas do instrumento em número de onda e em frequência?
- \***24-10.** Calcule a frequência em hertz e a energia em joules de um fóton de raio X com comprimento de onda de  $2,35 \text{ \AA}$ .
- 24-11.** Calcular o comprimento de onda e a energia em joules associada com um sinal de 220 MHz.
- 24-12.** Calcular o comprimento de onda  
 \*(a) da linha de sódio a 589 nm em uma solução aquosa de índice de refração igual a 1,27.  
 (b) da saída de um laser de He-Ne a 632,8 nm quando este atravessa uma peça de quartzo que apresenta índice de refração igual a 1,55.
- 24-13.** Quais são as unidades de absorvidade quando o caminho óptico é dado em centímetros e a concentração é expressa em  
 \*(a) partes por milhão?  
 (b) microgramas por litro?  
 \*(c) porcentagem de massa por volume?  
 (d) gramas por litro?
- 24-14.** Expresse as seguintes absorbâncias em termos de porcentagem de transmitância:  
 \*(a) 0,0350  
 (b) 0,936  
 \*(c) 0,310  
 (d) 0,232  
 \*(e) 0,494  
 (f) 0,104
- 24-15.** Converta os seguintes dados de transmitâncias para as respectivas absorbâncias:  
 \*(a) 22,7%  
 (b) 0,567  
 \*(c) 31,5%  
 (d) 7,93%  
 \*(e) 0,103  
 (f) 58,2%
- 24-16.** Calcule a porcentagem de transmitância de soluções que apresentam duas vezes as absorbâncias listadas no Problema 24-14.
- 24-17.** Calcular as absorbâncias de soluções com a metade das transmitâncias daquelas do Problema 24-15.
- 24-18.** Avalie as quantidades que faltam na tabela a seguir. Quando necessário, use o valor 200 como massa molar do analito.

	A	%T	$\epsilon$	a	b	c	
			$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$	cm	M	ppm
*(a)	0,172		$4,23 \times 10^3$		1,00		
(b)		44,9		0,0258		$1,35 \times 10^{-4}$	
*(c)	0,520		$7,95 \times 10^3$		1,00		
(d)		39,6		0,0912			1,76
*(e)			$3,73 \times 10^3$		0,100	$1,71 \times 10^{-3}$	
(f)		83,6			1,00	$8,07 \times 10^{-6}$	
*(g)	0,798				1,50		33,6
(h)		11,1	$1,35 \times 10^4$			$7,07 \times 10^{-5}$	
*(i)		5,23	$9,78 \times 10^3$				5,24
(j)	0,179				1,00	$7,19 \times 10^{-5}$	

- \*24-19.** Uma solução contendo 8,75 ppm de  $\text{KMnO}_4$  apresenta uma transmitância de 0,743 em uma célula de 1,00 cm a 520 nm. Calcular a absorptividade molar do  $\text{KMnO}_4$ .
- 24-20.** O berílio(II) forma um complexo com a acetilacetona ( $166,2 \text{ g mol}^{-1}$ ). Calcular a absorptividade molar do complexo, dado que uma solução 1,34 ppm apresenta uma transmitância de 55,7% quando medida em uma célula de 1,00 cm a 295 nm, o comprimento de onda de máxima absorção.
- \*24-21.** A 580 nm, o comprimento de onda de seu máximo de absorção, o complexo  $\text{FeSCN}^{2+}$  apresenta uma absorptividade molar de  $7,00 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Calcule
- a absorbância de uma solução  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo a 580 nm em uma célula de 1,00 cm.
  - a absorbância de uma solução na qual a concentração do complexo é duas vezes aquela do item (a).
  - a transmitância das soluções descritas nos itens (a) e (b).
  - a absorbância de uma solução que apresenta a metade da transmitância daquela descrita no item (a).
- \*24-22.** Uma alíquota de 5,00 mL de uma solução que contém 5,94 ppm de ferro(III) é tratada com um excesso apropriado de  $\text{KSCN}$  e diluída para 50,00 mL. Qual é a absorbância da solução resultante a 580 nm em uma célula de 2,50 cm? Ver o Problema 24-21 para os dados de absorptividade.
- 24-23.** Uma solução contendo o complexo formado entre  $\text{Bi(III)}$  e a tiouréia apresenta uma absorptividade molar de  $9,32 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a 470 nm.
- Qual é a absorbância de uma solução  $6,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo a 470 nm em uma célula de 1,00 cm.
  - Qual é a porcentagem de transmitância da solução descrita no item (a).
  - Qual é a concentração molar do complexo em uma solução que apresenta a absorbância descrita no item (a) quando medida a 470 nm em uma célula de 5,00 cm.
- \*24-24.** O complexo formado entre  $\text{Cu(I)}$  e 1,10 fenantrolina apresenta uma absorptividade molar de  $7.000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a 435 nm, o comprimento de onda de máxima absorção. Calcule
- a absorbância de uma solução  $6,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo quando medida em uma célula de 1,00 cm a 435 nm.
  - a porcentagem de transmitância da solução do item (a).
  - a concentração da solução que em uma célula de 5,00 cm apresenta a mesma absorbância da solução em (a).
  - o caminho óptico necessário para se obter um valor de absorbância que seja igual àquele da solução do item (a) para uma solução do complexo de concentração igual a  $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .
- \*24-25.** Uma solução cujo valor “verdadeiro” de absorbância [ $A = -\log(P/P_0)$ ] é igual a 2,10 foi colocada em um espectrofotômetro com uma porcentagem de luz espúria ( $P_s/P_0$ ) de 0,75. Qual é a absorbância  $A'$  que será medida? Qual é o erro relativo resultante?
- 24-26.** Um composto X deve ser determinado por espectrofotometria UV/visível. Uma curva de calibração é construída a partir de soluções padrão de X com os seguintes resultados: 0,50 ppm,  $A = 0,24$ ; 1,5 ppm,  $A = 0,36$ ; 2,5 ppm,  $A = 0,44$ ; 3,5 ppm,  $A = 0,59$ ; 4,5 ppm,  $A = 0,70$ . Uma amostra de X forneceu uma absorbância igual a 0,50 nas mesmas condições de medida dos padrões. Encontre a inclinação e a interseção da curva de calibração, o erro padrão em y, a concentração da amostra de X de concentração desconhecida, o desvio padrão na concentração de X. Construa um gráfico da curva analítica e determine, manualmente, empregando o gráfico, a concentração da amostra.
- \*24-27.** Uma forma comum de determinar fósforo em urina consiste em tratar a amostra, com molibdênio(VI) após se remover as proteínas, e então reduzir o complexo 12-molibdofosfato com ácido ascórbico para

fornecer uma espécie de cor azul intensa. A absorvância do azul de molibdênio pode ser medida a 650 nm. Um paciente produziu 1.122 mL de urina em 24 horas. Uma alíquota de 1,00 mL da amostra foi tratada com Mo(VI) e ácido ascórbico e foi diluída para um volume de 50,00 mL. Uma curva analítica foi preparada tratando-se alíquotas de 1,00 mL de soluções padrão de fosfato da mesma forma que a amostra de urina. As absorvâncias dos padrões e da amostra de urina foram medidas a 650 nm, obtendo-se os seguintes resultados:

Solução	Absorvância a 650 nm
1,00 ppm P	0,230
2,00 ppm P	0,436
3,00 ppm P	0,638
4,00 ppm P	0,848
Amostra de urina	0,518

- (a) Encontre a inclinação, o intercepto e o erro padrão em  $y$  da curva de calibração. Construa um gráfico da curva de calibração. Determine a concentração em ppm de P na amostra de urina e seu desvio padrão a partir da equação da reta obtida por mínimos quadrados. Compare a concentração desconhecida com aquela obtida manualmente por meio do gráfico da curva de calibração.
- (b) Qual massa, em gramas, foi eliminada pelo paciente por dia?
- (c) Qual é a concentração de fosfato na urina em  $\text{mmol L}^{-1}$ .

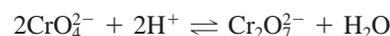
 **24-28.** O nitrito é determinado comumente por meio de um procedimento colorimétrico empregando-se uma reação denominada reação de Griess. Nessa reação, a amostra contendo nitrito reage com a sulfanilamida e N-(1-Naftil) etilenodiamina para formar uma espécie colorida que absorve a 550 nm. Empregando-se um instrumento automático de análise, os seguintes resultados foram obtidos para soluções padrão de

nitrito e para uma amostra contendo uma quantidade desconhecida dessa espécie:

Solução	Absorvância a 550 nm
2,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,065
6,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,205
10,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,338
14,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,474
18,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,598
Amostra	0,402

- (a) Encontre a inclinação, o intercepto e o desvio padrão da curva de calibração.
- (b) Construa um gráfico da curva de calibração.
- (c) Determine a concentração de nitrito na amostra e o seu desvio padrão.

**24-29.** A constante de equilíbrio para a reação



é  $4,2 \times 10^{14}$ . As absorvâncias molares para as duas espécies principais na solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  são

$\lambda$ , nm	$\epsilon_1(\text{CrO}_4^{2-})$	$\epsilon_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
345	$1,84 \times 10^3$	$10,7 \times 10^2$
370	$4,81 \times 10^3$	$7,28 \times 10^2$
400	$1,88 \times 10^3$	$1,89 \times 10^2$

Quatro soluções foram preparadas dissolvendo-se  $4,00 \times 10^{-4}$ ;  $3,00 \times 10^{-4}$ ;  $2,00 \times 10^{-4}$ ; e  $1,00 \times 10^{-4}$  mols de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em água e diluindo-se a 1,00 L com um tampão a pH 5,60. Calcular a absorvância teórica (em célula de 1,00 cm) para cada solução e plotar os dados para (a) 345 nm; (b) 370 nm; (c) 400 nm.

**24-30. Problema Desafiador.** O NIST mantém uma base de dados dos espectros dos elementos no endereço <http://physlab2.nist.gov/>. Os seguintes níveis de energia para a espécie neutra de lítio foram obtidos dessa base de dados:

Configuração Eletrônica	Nível, eV
$1s^22s^1$	0,00000
$1s^22p^1$	1,847819 1,847861
$1s^23s^1$	3,373130
$1s^23p^1$	3,834260 3,834260
$1s^23d^1$	3,878609 3,878614
$1s^24s^1$	4,340944
$1s^24p^1$	4,521650 4,521650
$1s^24d^1$	4,540722 4,540725

- (a) Construa um diagrama parcial de energia similar àquele da Figura 24-20. Identifique cada nível de energia com o seu orbital correspondente. Observe a energia da primeira ionização do lítio no *site* do NIST e indique-a com uma linha horizontal no seu diagrama.
- (b) Navegue na página do NIST na Web e selecione o *link Physical Reference Data*. Localize e selecione o banco de dados atômicos espectrais (*Atomic Spectral Data*) e clique no ícone *Lines*. Utilize o formulário para obter as linhas espectrais para o Li (I) entre 300 nm e 700 nm, incluindo as informações de níveis de energia. Observe que a tabela obtida contém os comprimentos de onda, a intensidade relativa e as mudanças na configuração eletrônica para as transições que originam cada uma das linhas. Adicione linhas conectando os níveis de energia parcial do diagrama do item (a) para ilustrar as transições e identifique cada linha com o comprimento de onda de emissão. Quais das transições em seu diagrama se referem a *dubletos*.
- (c) Empregue os dados de intensidade *versus* comprimento de onda que você obteve em (b) para esquematizar um espectro de emissão para o lítio. Colocando-se uma amostra de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em uma chama, qual seria a cor da chama?
- (d) Descreva como o espectro da chama de um composto iônico de lítio, como o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , produz o espectro de átomos neutros de lítio.
- (e) Aparentemente não há linhas de emissão para o lítio entre 544 nm e 610 nm. Por quê?
- (f) Descreva como a informação obtida nesse problema poderia ser empregada para se detectar a presença de lítio em urina. Como você determinaria a quantidade de lítio quantitativamente?