

quando um elétron é excitado para um nível vibracional mais alto de um estado eletrônico, a relaxação para o nível vibracional mais baixo desse estado ocorre antes que a transição eletrônica para o estado fundamental possa ocorrer. Por essa razão, a radiação produzida pela excitação elétrica ou térmica de espécies poliatômicas quase sempre resulta de uma transição *do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado* para um dos muitos níveis vibracionais do estado fundamental.

O mecanismo pelo qual uma espécie excitada vibracionalmente relaxa para o estado eletrônico mais próximo envolve a transferência de seu excesso de energia para outros átomos do sistema através de uma série de colisões. Como relatado, esse processo ocorre com enorme velocidade. A relaxação de um estado eletrônico para outro pode ocorrer também por transferência de energia colisional, mas a velocidade desse processo é mais lenta, de forma que a relaxação pela liberação de fótons é favorecida.

O diagrama de níveis de energia da Figura 6-17b ilustra o mecanismo pelo qual duas bandas de radiação, que consistem de cinco linhas pouco espaçadas, são emitidas por uma molécula excitada por energia térmica ou elétrica. Para uma molécula real, o número de linhas individuais é muito maior porque, além dos numerosos estados vibracionais, uma grande quantidade de estados rotacionais poderia estar a eles superposta. As diferenças de energia entre os níveis rotacionais é talvez uma ordem de grandeza menor que a dos estados vibracionais. Assim, a banda de uma molécula real deveria ser composta de muito mais linhas que as que mostramos na Figura 6-17b, e essas linhas deveriam estar muito mais próximas.

Espectro Contínuo

Como mostrado na Figura 6-18, um espectro contínuo verdadeiro é produzido quando sólidos são aquecidos até a incandescência. Essa classe de radiação térmica, que é chamada de *radiação do corpo negro*, é característica da temperatura da superfície emissora, e não do material que compõe esta superfície. A radiação do corpo negro é produzida por inumeráveis oscilações de átomos e moléculas, no estado sólido, excitados por energia térmica. Observe que os picos de energia na Figura 6-18 se deslocam para comprimentos de onda menores com o aumento da temperatura. Fica claro que são necessárias temperaturas muito altas para que uma fonte termicamente excitada emita uma fração considerável de sua energia como radiação ultravioleta.

Como observado anteriormente, parte da radiação contínua de fundo exibida no espectro de chama, mostrado na Figura 6-15, é provavelmente emissão térmica das partículas incandescentes na chama. Observe que essa radiação de fundo diminui rapidamente quando se aproxima da região ultravioleta.

Sólidos aquecidos são fontes importantes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo nos instrumentos analíticos.

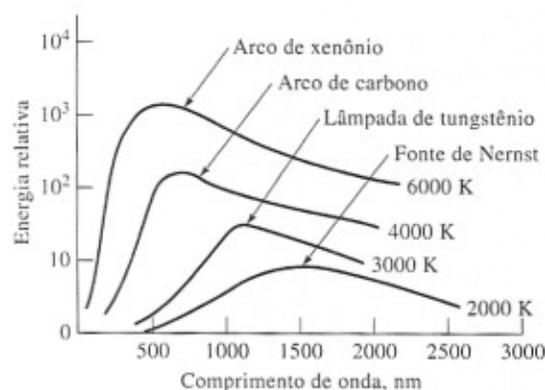


Figura 6-18 Curvas da radiação do corpo negro.

6C-4 Absorção da Radiação

Quando a radiação atravessa uma camada de um sólido, líquido ou gás, algumas frequências são seletivamente removidas pela *absorção*, um processo no qual a energia eletromagnética é transferida para átomos, íons ou moléculas que compõem a amostra. A absorção promove essas partículas de seu estado normal à temperatura ambiente, ou estado fundamental, para um ou mais estados excitados de maior energia.

De acordo com a teoria quântica, átomos, íons ou moléculas têm somente um número limitado de níveis de energia discretos. Para que a absorção da radiação ocorra, a energia do fóton de excitação deve ser *exatamente* igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado da amostra absorvedora. Uma vez que essa diferença de energia é única para cada espécie, um estudo das frequências da radiação absorvida fornece um meio de caracterizar os constituintes de uma amostra de matéria. Para isso, determina-se experimentalmente um gráfico da absorvância em função do comprimento de onda, ou da frequência (*absorvância* é uma medida do decréscimo na potência radiante, definida na Equação 6-32 na Seção 6D-2). Um espectro de absorção típico é mostrado na Figura 6-19.

O exame dos quatro gráficos da Figura 6-19 revela que o espectro de absorção varia muito na sua aparência: alguns são constituídos por numerosos picos estreitos, enquanto outros consistem de curvas contínuas e largas. Em geral, a natureza de um espectro é influenciada por variáveis, tais como complexidade, estado físico e vizinhanças da espécie absorvedora. Mais significativo, entretanto, são as diferenças entre os espectros de absorção para moléculas e para átomos.

Absorção Atômica

A passagem de radiação visível ou ultravioleta policromática através de um meio constituído de partículas monoatômicas, como mercúrio ou sódio gasosos, provoca a absorção de algumas frequências bem-definidas (veja a Figura 6-19). A relativa simplicidade desses espectros é devido ao peque-

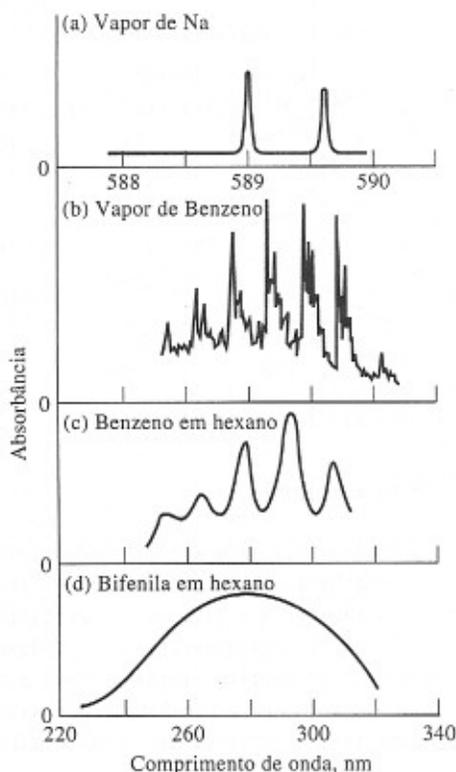


Figura 6-19 Alguns espectros de absorção típicos.

no número de estados de energia possíveis para as partículas absorvedoras. A excitação pode ocorrer somente em um processo eletrônico, no qual um ou mais elétrons dos átomos são levados para níveis de energia mais altos. Por exemplo, o vapor de sódio exibe dois picos de absorção estreitos e próximos na região do amarelo no espectro visível (589,0 e 589,6 nm), que são o resultado da excitação do elétron 3s para dois estados 3p que diferem somente ligeiramente em energia. Também são observadas várias outras linhas estreitas de absorção, que correspondem a outras transições eletrônicas permitidas. Por exemplo, um pico no ultravioleta em torno de 285 nm é resultado de uma excitação do elétron 3s do sódio para o estado excitado 5p, um processo que requer energia maior do que para a excitação para o estado 3p (na verdade, o pico a 285 nm é também um duplete; a diferença de energia entre os dois picos é tão pequena que os instrumentos não conseguem resolvê-la).

As radiações visível e ultravioleta têm energia suficiente para provocar as transições somente dos elétrons da camada mais externa, ou dos elétrons de ligação. Por outro lado, as frequências dos raios X são muitas ordens de grandeza mais energéticas (veja o Exemplo 6-3) e são capazes de interagir com os elétrons mais próximos do núcleo dos átomos. Os picos de absorção que correspondem às transições eletrônicas desses elétrons mais internos são observadas na região dos raios X.

Absorção Molecular

Os espectros de absorção para moléculas poliatômicas, particularmente no estado condensado, são consideravelmente mais complexos que os espectros atômicos porque o número de estados de energia das moléculas é geralmente enorme quando comparado com o número de estados de energia para os átomos isolados. A energia E , associada às bandas de uma molécula, é constituída de três componentes. Isto é,

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (6-21)$$

onde $E_{\text{eletrônica}}$ descreve a energia eletrônica da molécula que provém dos estados de energia de muitos elétrons de ligação. O segundo termo à direita refere-se ao total da energia associada a uma quantidade massiva de vibrações interatômicas que estão presentes nas espécies moleculares. Geralmente, uma molécula apresenta um número muito maior de níveis de energia vibracional quantizada do que níveis eletrônicos. Finalmente, $E_{\text{rotacional}}$ é a energia resultante de vários movimentos rotacionais na molécula, novamente o número de estados rotacionais é muito maior que o de estados vibracionais. Então, para cada estado de energia eletrônica de uma molécula, normalmente existem muitos estados vibracionais possíveis; e, para cada um dos estados vibracionais, são possíveis numerosos estados rotacionais. Como consequência, o número de níveis de energia possível para uma molécula é, normalmente, várias ordens de grandeza maior que o número de níveis de energia possível para uma partícula atômica.

A Figura 6-20 é uma representação gráfica dos níveis de energia associados a alguns dos numerosos estados vibracionais de uma molécula. A linha espessa indicada como E_0 representa o nível de energia da molécula no seu estado fundamental (seu estado de menor energia eletrônica); as linhas indicadas como E_1 e E_2 representam as energias de dois estados eletrônicos excitados. Vários dos muitos níveis de energia vibracionais (e_0, e_1, \dots, e_n) estão mostrados para cada um destes estados eletrônicos.

Como pode ser visto na Figura 6-20, para um dado estado eletrônico, a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado eletronicamente excitado é grande em relação às diferenças de energia entre níveis vibracionais (normalmente os dois diferem por um fator de 10 a 100).

As setas na Figura 6-20a indicam algumas das transições que resultam da absorção da radiação. A radiação visível provoca a excitação de um elétron de E_0 para qualquer um dos n níveis vibracionais associados a E_1 (somente cinco dos n níveis vibracionais são mostrados na Figura 6-20). As frequências de absorção potenciais são as dadas por n equações, com a forma

$$n_i = \frac{1}{h}(E_1 + e'_i - E_0) \quad (6-22)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

Similarmente, se um segundo estado eletrônico tem m níveis vibracionais (quatro dos quais são mostrados), as frequências de absorção potenciais para a radiação ultravioleta são as dadas pelas m equações na forma

$$n_i = \frac{1}{h} (E_2 + e_i'' - E_0) \quad (6-23)$$

onde $i = 1, 2, 3 \dots, m$.

Finalmente, como mostra a Figura 6-20a, a radiação menos energética, infravermelho próximo e médio, somente pode provocar transições entre k níveis vibracionais do estado fundamental. Então, as k frequências de absorção potenciais são dadas por k equações, que podem ser formuladas como

$$\nu_i = \frac{1}{h} (e_i - e_0) \quad (6-24)$$

onde $i = 1, 2, 3 \dots, k$.

Embora não apareçam na Figura 6-20, muitos níveis de energia rotacionais estão associados a cada nível vibracional. A diferença de energia entre os níveis de energia rotacionais é pequena relativamente às diferenças de energia entre os níveis vibracionais. As transições entre um estado fundamental e um excitado são atingidas por radiação com comprimento de onda rotacional no intervalo de 0,01 a 1 cm, que inclui as radiações de microondas e infravermelho distante.

Diferentemente do espectro de absorção atômica, que consiste de uma série de linhas estreitas e bem-definidas, o

espectro molecular nas regiões visível e ultravioleta são normalmente caracterizadas por regiões de absorção que sempre abrangem um intervalo substancial de comprimentos de onda (veja a Figura 6-19b,c). A absorção molecular também envolve transições eletrônicas. Entretanto, como mostrado pelas Equações 6-23 e 6-24, muitas linhas de absorção muito próximas estarão associadas a cada transição eletrônica, devido à existência de numerosos estados vibracionais. Além disso, como foi mencionado, muitos níveis de energia rotacionais estão associados a cada estado vibracional. Como conseqüência, o espectro para uma molécula normalmente consiste de uma série de linhas de absorção muito próximas que constituem uma *banda de absorção*, como as mostradas para o vapor de benzeno na Figura 6-19b. A menos que um instrumento de alta resolução seja empregado, os picos individuais não podem ser detectados, e o espectro terá a aparência de picos alisados e largos como os mostrados na Figura 6-19c. Finalmente, no estado condensado, e na presença de moléculas de solvente, as linhas individuais tendem a alargar-se ainda mais de forma a produzir um *espectro contínuo*, como está mostrado na Figura 6-19d. Os efeitos do solvente serão considerados nos próximos capítulos.

A absorção vibracional pura é observada na região do infravermelho, onde a energia da radiação é insuficiente para provocar transições eletrônicas. Esse espectro exibe picos de absorção estreitos e próximos, que são resultantes de

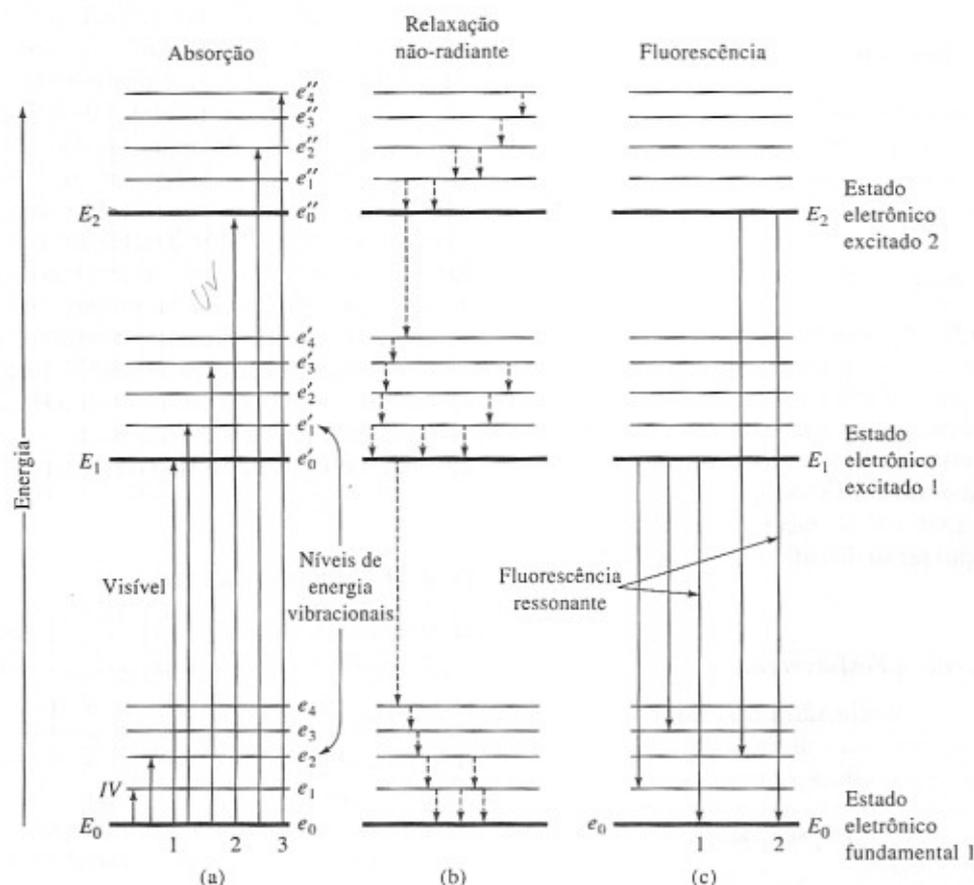


Figura 6-20 Diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula orgânica fluorescente.

transições entre os diferentes níveis quânticos vibracionais (veja as transições indicadas como *IV* na parte inferior da Figura 6-20a). Variações nos níveis rotacionais podem dar origem a uma série de picos para cada estado vibracional; porém, em amostras líquidas e sólidas, a rotação geralmente é impedida, de forma que essas pequenas diferenças de energia normalmente não são detectadas. Entretanto, espectros rotacionais puros para gases podem ser observados na região de microondas.

Absorção Induzida por um Campo Magnético

Quando elétrons ou núcleos de certos elementos são submetidos a um campo magnético forte, níveis de energia quantizados adicionais podem ser observados como consequência das propriedades magnéticas dessas partículas elementares. As diferenças de energia entre dois estados induzidos são pequenas, e as transições entre os estados são obtidas somente pela absorção de radiações de comprimentos de onda longos (ou baixa frequência). As ondas de rádio no intervalo de 30 a 500 MHz ($\lambda = 1.000$ a 60 cm) geralmente afetam os núcleos; enquanto que, para os elétrons, as microondas com frequência em torno de 9.500 MHz ($\lambda = 3$ cm) são absorvidas. A absorção pelos núcleos ou por elétrons em campos magnéticos é estudada por técnicas de *ressonância magnética nuclear* (RMN) e *ressonância de spin eletrônico* (RSE), respectivamente; os métodos de ressonância magnética nuclear serão considerados no Capítulo 19.

6C-5 Processos de Relaxação

O tempo de vida de um átomo ou molécula excitado por absorção de radiação é normalmente breve porque existem muitos *processos de relaxação* que permitem seu retorno ao estado fundamental.

Relaxação Não-Radiante

Como mostrado na Figura 6-20b, a *relaxação não-radiante* envolve perda de energia em uma série de pequenas etapas, com a energia de excitação sendo convertida em energia cinética pela colisão com outras moléculas. Um aumento muito pequeno da temperatura do sistema é, então, obtido.

A relaxação, como mostrado na Figura 6-20c, pode também ocorrer pela emissão de radiação fluorescente. Outros processos de relaxação serão discutidos nos Capítulos 15, 18 e 19.

Relaxação Fluorescente e Fosforescente

Fluorescência e fosforescência são importantes processos analíticos de emissão, nos quais átomos ou moléculas são excitados por um feixe de radiação eletromagnética; então, a emissão radiante ocorre quando as espécies excitadas retornam ao estado fundamental. A fluorescência ocorre mais rapidamente que a fosforescência e geralmente se completa após 10^{-5} s a partir do instante da excitação. A emissão fos-

forescente acontece em períodos superiores a 10^{-5} s e pode permanecer ativa por minutos, ou mesmo horas, após a irradiação ter cessado. A fluorescência e a fosforescência são mais facilmente observáveis a um ângulo de 90 graus em relação ao feixe incidente.

A *fluorescência ressonante* descreve o processo no qual a radiação emitida é idêntica, em frequência, à radiação empregada na excitação. As linhas numeradas como 1 e 2 nas Figuras 6-20a e 6-20c ilustram a fluorescência ressonante. Aqui, a espécie é excitada para o estado de energia E_1 ou E_2 pela radiação que tem uma energia $(E_1 - E_0)$ ou $(E_2 - E_0)$. Após um breve período, ocorre a emissão de radiação de idêntica energia, como mostrado na Figura 6-20c. A fluorescência ressonante é mais comumente produzida por *átomos* no estado gasoso, que não tem estados de energia vibracional superpostos aos níveis de energia eletrônicos.

A *fluorescência não-ressonante* é produzida pela irradiação de *moléculas* em solução ou no estado gasoso. Como mostrado na Figura 6-20a, a absorção da radiação promove as moléculas para qualquer um dos muitos níveis vibracionais associados a dois níveis eletrônicos excitados. Entretanto, os tempos de vida desses estados excitados vibracionais são somente da ordem de 10^{-15} s, o que é muito menor que os tempos de vida dos estados excitados eletrônicos (10^{-8} s). Por essa razão, na média, a relaxação vibracional ocorre antes da relaxação eletrônica. Em consequência, a energia da radiação emitida é menor que a da absorvida, a diferença é igual à energia de excitação vibracional. Por exemplo, para a absorção numerada como 3 na Figura 6-20a, a energia absorvida é igual a $(E_2 - E_0 + e_4' - e_0')$, enquanto que a energia da radiação fluorescente é novamente dada por $(E_2 - E_0)$. Assim, a radiação emitida tem uma frequência menor, ou comprimento de onda maior, que a radiação que excitou a fluorescência. Esse deslocamento no comprimento de onda para frequências mais baixas é, às vezes, chamado de *deslocamento de Stokes*. Tanto a radiação ressonante como a não-ressonante podem acompanhar a fluorescência de moléculas, embora a última tenda a predominar por causa do grande número de estados excitados vibracionais.

A fosforescência ocorre quando uma molécula excitada relaxa para um estado eletrônico metaestável (chamado *estado tripleto*), que tem um tempo de vida médio em torno de 10^{-5} s. A natureza desse tipo de estado excitado é abordada no Capítulo 15.

6C-6 O Princípio da Incerteza

O *princípio da incerteza* foi proposto pela primeira vez em 1927 por Werner Heisenberg, que postulou que a natureza coloca limites sobre a precisão com que determinados pares de medidas físicas podem ser realizados. O princípio da incerteza, que tem implicações amplas importantes na análise instrumental, é facilmente derivado do princípio da superposição, que foi discutido na Seção 6B-4. As aplicações desse princípio poderão ser encontradas em muitos dos próximos capítulos que tratam dos métodos espectroscópicos.⁵

Suponhamos que desejemos determinar a frequência ν_1 de um feixe de radiação monocromática por comparação com uma base de tempo padrão, que é um oscilador que produz feixes de luz com uma frequência ν_2 conhecida precisamente. Para detectar e medir a diferença entre as frequências conhecida e desconhecida, $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$, deixamos que os dois feixes interfiram entre si, como na Figura 6-5, e também determinamos o intervalo de tempo de um batimento (*A* até *B* na Figura 6-5). O tempo mínimo Δt requerido para fazer essa medida pode ser igual ou maior que o período de um batimento, o que, como mostrado na Figura 6-5, é igual a $1/\Delta\nu$. Portanto, o tempo mínimo para uma medida é dado por

$$\Delta t \geq 1/\Delta\nu$$

ou

$$\Delta t \Delta\nu \geq 1 \quad (6-25)$$

Observe que, para determinar $\Delta\nu$ com incerteza zero, é requerido um tempo de medida infinito. Se a observação se estende sobre um período curto, a incerteza será grande.

Multiplicando ambos os lados da Equação 6-25 pela constante de Planck, obtemos:

$$\Delta t \cdot (h\Delta\nu) = h$$

Da Equação 6-17, torna-se claro que

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

e

$$\Delta t \cdot \Delta E = h \quad (6-26)$$

A Equação 6-26 é uma das muitas maneiras de formulação do princípio da incerteza de Heisenberg. O significado em palavras desta equação é o que segue. Se a energia *E* de uma partícula ou sistema de partículas – fótons, elétrons, nêutrons ou prótons, por exemplo – for medida por um período de tempo Δt conhecido exatamente, então essa energia tem uma incerteza igual a no mínimo $h/\Delta t$. Dessa forma, a energia de uma partícula pode ser conhecida com zero de incerteza somente se for observada por um tempo infinito. Para períodos finitos, as medidas de energia nunca poderão

⁵ Um tratado geral sobre o princípio da incerteza, incluindo aplicações, é dado por L. S. Bartell, *J. Chem. Ed.*, 1985, 62, 192.

ser mais precisas que $h/\Delta t$. As conseqüências práticas dessa limitação aparecerão em muitos dos capítulos posteriores.

6D ASPECTOS QUANTITATIVOS DAS MEDIDAS ESPECTROQUÍMICAS

Como mostrado na Tabela 6-2, os métodos espectroquímicos classificam-se em quatro categorias principais. Todas as quatro necessitam da medida da *potência* radiante, *P*, que é a energia de um feixe de radiação que incide em uma determinada área por segundo. Nos instrumentos modernos, a potência radiante é determinada com um detector de radiação que converte a energia radiante em sinal elétrico *S*. Em geral, *S* é uma voltagem ou corrente que é idealmente proporcional à potência radiante. Isto é,

$$S = kP \quad (6-27)$$

onde *k* é uma constante.

Muitos detectores exibem uma pequena resposta constante na ausência de radiação, que é conhecida como *corrente residual* ou *corrente de escuro*. Nestes casos, a resposta é descrita pela equação

$$S = kP + k_d \quad (6-28)$$

onde *k_d* é a corrente residual, que geralmente é pequena e constante pelo menos por curtos períodos de tempo. Os instrumentos espectroquímicos normalmente estão equipados com um circuito de compensação que reduz *k_d* para zero sempre que uma medida é efetuada. A Equação 6-27 é aplicável a esses instrumentos.

6D-1 Métodos de Emissão, Luminescência e Espalhamento

Como mostrado na coluna 3 da Tabela 6-2, nos métodos de emissão, luminescência e espalhamento, a potência da radiação emitida por um analito após a excitação é normalmente proporcional à concentração *c* do analito (*P_e* = *kc*). Combinando esta equação com a Equação 6-28, obtêm-se:

$$S = k'c \quad (6-29)$$

onde *k'* é uma constante que pode ser determinada excitando-se o analito presente em uma ou mais padrões de forma que este emita radiação e medindo-se *S*. Uma relação aná-

TABELA 6-2 Principais Classes de Métodos Espectroquímicos

Classe	Potência de Radiação Medida	Relações de Concentração	Tipos de Métodos
Emissão	Emitida, <i>P_e</i>	<i>P_e</i> = <i>kc</i>	Emissão atômica
Luminescência	Luminescência, <i>P_l</i>	<i>P_l</i> = <i>kc</i>	Fluorescência atômica e molecular, fosforescência e quimiluminescência
Espalhamento	Espalhada, <i>P_{sc}</i>	<i>P_{sc}</i> = <i>kc</i>	Espalhamento Raman, turbidimetria e nefelometria
Absorção	Incidente, <i>P₀</i> , e transmitida, <i>P</i>	$-\log \frac{P}{P_0} = kc$	Absorção atômica e molecular

loga também se aplica para os métodos de luminescência e espalhamento.

6D-2 Métodos de Absorção

Como mostrado na Tabela 6-2, os métodos quantitativos de absorção requerem duas medidas de potência: uma antes que um feixe passe através do meio que contém o analito (P_0) e outra depois (P). Dois termos que são largamente usados em espectrometria de absorção e estão relacionados com a razão entre P_0 e P são a *transmitância* e a *absorbância*.

Transmitância

A Figura 6-21 mostra um feixe paralelo de radiação antes e depois de atravessar um meio que tem espessura b cm e uma concentração c de uma espécie absorvente. Em consequência das interações entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, a potência do feixe é atenuada de P_0 para P . A *transmitância* T do meio é então a fração da radiação transmitida através do meio:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (6-30)$$

A transmitância frequentemente está expressa como porcentagem ou

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad (6-31)$$

Absorbância

A absorbância A de um meio é definida pela equação

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (6-32)$$

Observe que, em contraste com a transmitância, a absorbância de um meio cresce quando a atenuação do feixe torna-se maior.

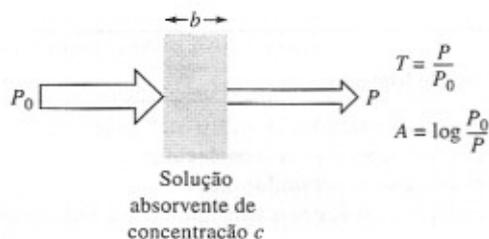


Figura 6-21 A atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente.

Lei de Beer

Para as radiações monocromáticas, a absorbância é diretamente proporcional ao comprimento do caminho b através do meio e à concentração c das espécies absorventes. Esta relação é dada por

$$A = abc \quad (6-33)$$

onde a é uma constante de proporcionalidade, chamada de *absortividade*. A magnitude de a é claramente dependente das unidades usadas para b e c . Para soluções de uma espécie absorvente, b é dado em termos de centímetros e c em gramas por litro. A absortividade então terá como unidades $L g^{-1} cm^{-1}$.

Quando a concentração na Equação 6-32 está expressa em mols por litro e a largura da cela em centímetros, a absortividade é chamada *absortividade molar*, e é dada por um símbolo especial ϵ . Assim, quando b é considerado em centímetros e c em mols por litro,

$$A = \epsilon bc \quad (6-34)$$

onde ϵ tem como unidade $L mol^{-1} cm^{-1}$.

As Equações 6-33 e 6-34 são expressões da *lei de Beer*, que servem como base para análises quantitativas, tanto para medidas por absorção atômica como molecular. Existem algumas limitações na aplicação da lei de Beer, que serão discutidas em detalhes na Seção 13B.

Medidas de Transmitância e de Absorbância

A Figura 6-22 mostra um esquema de um instrumento simples conhecido como fotômetro, usado para a medida da transmitância e absorbância de soluções aquosas usando um feixe de radiação visível filtrada. Neste instrumento, a radiação proveniente de um bulbo de tungstênio atravessa um vidro colorido que restringe a radiação a uma banda limitada de radiação contígua. O feixe atravessa então um diafragma variável que permite ajustes da potência da radiação que atinge a cela transparente que contém a amostra. Um obturador pode ser colocado na frente do diafragma para bloquear completamente o feixe. Com a abertura do obturador, a radiação incide em uma célula fotoelétrica que converte a energia radiante do feixe em uma corrente que é detectada e medida com um microamperímetro. A

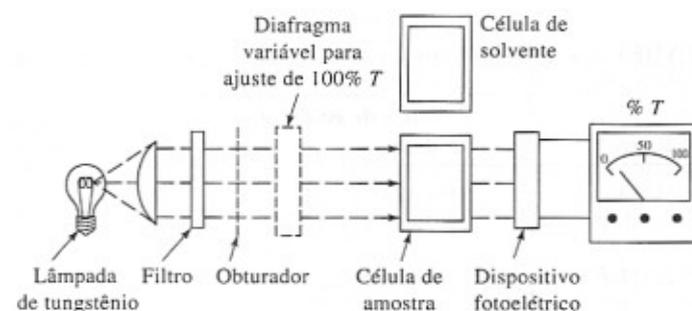


Figura 6-22 Fotômetro de feixe único para medidas de absorção na região visível.

saída do medidor S é descrita pela Equação 6-28. Observe que o medidor tem uma escala linear que se estende de 0 a 100.

Para este instrumento produzir uma leitura direta em porcentagem de transmitância, dois ajustes preliminares são feitos, nominalmente o *ajuste de 0% T*, ou ajuste da *corrente residual*, e o *ajuste de 100% T*. O ajuste de 0% T é feito com o detector bloqueado fechando-se o obturador mecânico. Qualquer corrente residual pequena no detector é anulada eletricamente até que a agulha do detector marque zero.

O ajuste de 100% T é feito com o obturador aberto e com a cela contendo somente solvente no caminho da luz. Normalmente, o solvente fica contido em uma cela que é o máximo possível idêntica à cela que contém a amostra. O ajuste de 100% T com esse instrumento envolve a variação da potência do feixe por meio do diafragma variável; em alguns instrumentos, o mesmo efeito é conseguido variando-

se eletricamente a intensidade de radiação da fonte. A potência radiante que atinge o detector é variada até que o medidor leia exatamente 100. Efetivamente, esse procedimento ajusta P_0 na Equação 6-31 ao valor 100%. Quando o solvente é substituído pela cela que contém a amostra, a escala então indicará diretamente a porcentagem de transmitância, como mostrado na equação

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

Obviamente, uma escala de absorbância também pode ser inserida no mecanismo de medida. Como mostrado na Figura 6-23, essa escala não será linear a menos que a saída seja convertida em uma escala logarítmica por um *hardware* ou *software* apropriado.

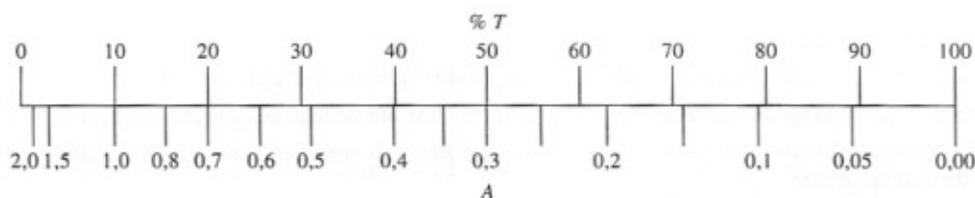


Figura 6-23 Escala de leitura para um fotômetro de baixo custo.

6E QUESTÕES E PROBLEMAS

6-1 Defina:

- radiação coerente
 - dispersão de uma substância transparente
 - dispersão anômala
 - função trabalho de uma substância
 - efeito fotoelétrico
 - estado fundamental de uma molécula
 - excitação eletrônica
 - radiação de corpo negro
 - fluorescência
 - fosforescência
 - fluorescência ressonante
 - fóton
 - absortividade
 - número de onda
 - relaxação
 - deslocamento de Stokes
- 6-2 Calcule a frequência em hertz, a energia em joules e a energia em elétron-volts de um fóton de raios X que tem comprimento de onda de $2,70\text{Å}$.
- 6-3 Calcule a frequência em hertz, o número de onda, a energia em joules e a energia em kJ/mol associado à banda de absorção vibracional de $5,715\ \mu\text{m}$ de uma cetona alifática.

Capítulo 13

Introdução à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível

Este capítulo oferece material introdutório que é aplicável principalmente à espectroscopia de absorção da radiação eletromagnética na região de comprimento de onda entre 160 e 780 nm. Parte do conteúdo, no entanto, é também aplicável à espectroscopia na região do infravermelho. Medidas de absorção da radiação ultravioleta e visível têm ampla aplicação na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas.¹

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorbância, conforme representado pela equação

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (13-1)$$

Todas as variáveis nesta equação estão definidas na Tabela 13.1. Essa equação é uma representação matemática da lei de Beer.

13A MEDIDA DA TRANSMITÂNCIA E ABSORBÂNCIA

Normalmente, a transmitância e a absorbância, como definidas na Tabela 13.1, não podem ser medidas em laboratório porque a solução do analito precisa estar contida em um recipiente transparente, ou célula (também chamada de célula ou cubeta). Como mostra a Figura 13.1, ocorre reflexão nas duas interfaces ar/parede bem como nas duas interfaces parede/solução. A atenuação resultante do feixe de luz é substancial, conforme o Exemplo 6.2, no qual observa-se que cerca de 8,5% de um feixe de luz amarela são perdidos por reflexão ao passar através de uma célula de vidro contendo água. Além disso, pode ocorrer atenuação de um feixe de luz por espalhamento por moléculas grandes e, às vezes, por absorção pelas paredes do recipiente. Para compensar esses efeitos, a potência do feixe transmitido pela solução do analito é comparada com a potência do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas o solvente. A transmitância e a absorbância experimentais que se aproximam muito das verdadeiras são obtidas através das equações

$$T = \frac{P_{\text{solução}}}{P_{\text{solvente}}} = \frac{P}{P_0} \quad (13-2)$$

$$A = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad (13-3)$$

¹ Algumas referências úteis sobre métodos de absorção incluem: E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapters 1-3. New York: Wiley, 1981; R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; F. Grum, in *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds., Vol. I, Part III B, Chapter 3. New York: Wiley-Interscience, 1972; H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; G. F. Lothian, *Absorption Spectrophotometry*, 3rd ed. London: Adam Hilger Ltd., 1969; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 13. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

Os termos P_0 e P , usados daqui para a frente neste livro, referem-se às potências da radiação após sua passagem através de células contendo respectivamente o solvente e o analito.

TABELA 13-1 Termos e Símbolos Importantes nas Medidas de Absorção

Termo e Símbolo*	Definição	Nome Alternativo e Símbolo
Potência de radiação P, P_0	Energia da radiação (em ergs) incidente em um detector de 1 cm^2 de área por segundo	Intensidade da radiação I, I_0
Absorbância A	$\log \frac{P_0}{P}$	Densidade óptica D ; extinção E
Transmitância T	$\frac{P}{P_0}$	Transmissão T
Caminho da radiação† b	—	l, d
Absortividade† a	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente de extinção k
Absortividade molar ‡ ϵ	$\frac{A}{bc}$	Coefficiente molar de extinção

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

† c pode ser expresso em g/L ou em outras unidades de concentração; b pode ser expresso em cm ou em outras unidades de comprimento.

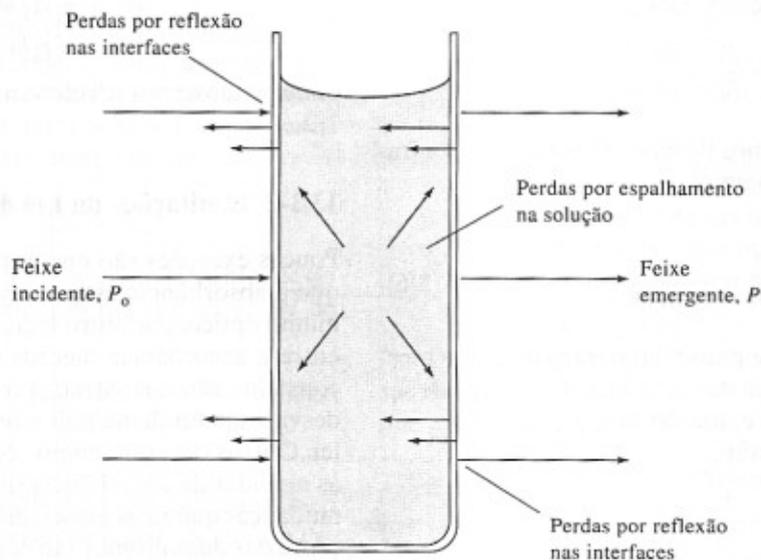
‡ c está expresso em mol/L; b está expresso em cm.

13B LEI DE BEER

A Equação 13.1 representa a *lei de Beer*. Essa relação pode ser racionalizada como segue.² Consideremos o bloco de material absorvente (sólido, líquido ou gás) mostrado na Figura 13.2. Um feixe paralelo de radiação monocromática com potência P_0 incide no bloco perpendicularmente à superfície. Após passar através de uma espessura b do material, que contém n átomos, íons ou moléculas absorventes,

sua potência decresce para P como resultado da absorção. Consideremos agora uma seção transversal do bloco com área S e uma espessura infinitesimal dx . Nessa seção, há dn partículas absorventes; associada a cada partícula, podemos imaginar uma superfície na qual ocorrerá captura de fótons. Isto é, se um fóton atinge uma dessas áreas por acaso, sua absorção se dará imediatamente. A área total projetada dessas superfícies de captura dentro desta seção é representada por dS ; a razão entre a área de captura e a área total, então, é dS/S . Em uma média estatística, essa razão representa a probabilidade de captura de fótons dentro da seção.

² A discussão que segue está baseada no artigo F. C. Strong, *Anal. Chem.*, 1952, 24, 338.


Figura 13-1 Perdas por reflexão e espalhamento.

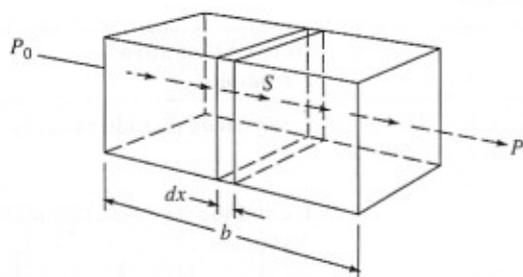


Figura 13-2 Atenuação da radiação com potência inicial P_0 por uma solução contendo c mols por litro de soluto absorvente e com caminho óptico de b cm. $P < P_0$.

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

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (13-4)$$

Lembremos, agora, que dS é a soma das áreas de captura para partículas dentro da seção; portanto, deve ser proporcional ao número de partículas, ou

$$dS = adn \quad (13-5)$$

onde dn é o número de partículas e a é uma constante de proporcionalidade, que pode ser chamada de *seção de choque de captura*. Combinando as Equações 13-4 e 13-5 e integrando no intervalo entre 0 e n , obtemos

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

e, resolvendo as integrais, chegamos a

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

Convertendo para logaritmos de base 10 e invertendo a fração para mudar o sinal, obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2,303S} \quad (13-6)$$

onde n é o número total de partículas dentro do bloco mostrado na Figura 13.2. A área da seção transversal S pode ser expressa em termos do volume do bloco V em cm^3 e seu comprimento b em cm. Assim,

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

A substituição dessa quantidade na Equação 13-6 resulta

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303V} \quad (13-7)$$

Note que, uma vez que n/V tem unidades de concentração, isto é, o número de partículas por centímetro cúbico, podemos facilmente converter n/V para mols por litro. Assim, o número de mols é dado por

$$\text{número de mols} = \frac{n \text{ partículas}}{6,02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

e c em mol/L é dado por

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{6,02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1.000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} \\ &= \frac{1.000 n}{6,02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Combinando essa relação com a Equação 13.7, resulta

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1.000}$$

Finalmente, as constantes nessa equação podem ser reunidas em um termo único ϵ para dar

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (13-8)$$

que é a formulação da lei de Beer.

13B-1 Aplicação da Lei de Beer a Misturas

A lei de Beer também se aplica a um meio contendo mais de uma espécie de substâncias absorventes. Pressupondo-se que não haja interação entre as várias espécies, a absorbância total para um sistema com múltiplos componentes é dada por

$$\begin{aligned} A_{\text{total}} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\ &= \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n \end{aligned} \quad (13-9)$$

onde os subscritos se referem aos componentes absorventes 1, 2, ..., n .

13B-2 Limitações da Lei de Beer

Poucas exceções são encontradas para a generalização de que a absorbância está relacionada linearmente com o caminho óptico. Por outro lado, desvios da proporcionalidade entre a absorbância medida e a concentração quando b é constante são encontrados frequentemente. Alguns desses desvios são fundamentais e representam limitações reais da lei. Outros ocorrem como consequência da maneira como as medidas de absorbância são feitas ou como resultado de mudanças químicas associadas com variações de concentração; estas duas últimas são conhecidas, respectivamente, como *desvios instrumentais* e *desvios químicos*.