

Disciplina: SQM0415 – Análise Instrumental I

Curso: Análise Instrumental I

Introdução










































Professores da disciplina:

Álvaro José dos Santos Neto

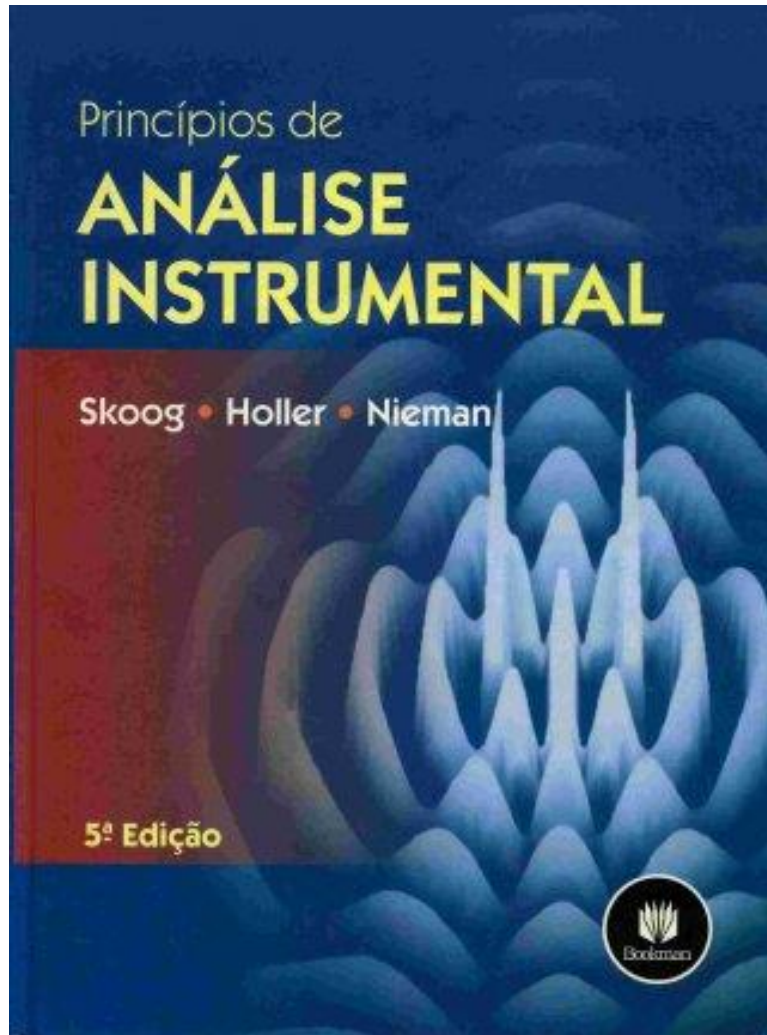
Emanuel Carrilho

Avisos / Lembretes:

- Avaliações:
 - Teoria: 4/5 (P1); 6/7 (P2) = média (1:1)
- Prof. Emanuel Carrilho inicia em 11/5
- *Experimental:*
 - Q-pré; Q-pós; 2 relatórios de práticas; Projeto = (1:1:3:5)x(%participação ativa)
 - desenvolvimento complementar em ambiente Moodle e com Vídeo-aulas
- Nota final: Média da Teoria e Prática
 - OBS: Nota deve ser maior do que 5,0 na Teoria para obter-se a aprovação (no caso de nota inferior a 5,0 na Teoria, será lançada apenas a nota da Teoria para fechamento da disciplina no JupiterWeb).

| | | |
|-------------------|---------------|---|
| qui 9 mar | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 16 mar | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 23 mar | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 30 mar | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 6 abr | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 20 abr | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 27 abr | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 4 mai | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Prova Álvaro - Sala 6/Q5   |
| qui 11 mai | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 18 mai | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 25 mai | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 1 jun | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 8 jun | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 22 jun | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 29 jun | 08:00 – 09:40 | ⊕  SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5   |
| qui 6 jul | 08:00 – 09:40 | ⊕ SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Prova Carrilho - Sala 6/Q5   |

Capítulo 6 – Skoog et al., 5ª Ed.



- **Bibliografia**

- Skoog, Holler & Nieman – Principles of Instrumental Analysis (5th edition)

Bibliografia complementar

- **Análise Química Quantitativa**
 - [Daniel C. Harris](#)

Conceitos Importantes

- Technique:

“... is any chemical or physical principle that can be used to study an analyte.”

- Method:

“... is the application of a technique for the determination of a specific analyte in a specific matrix.”

Conceitos Importantes

- Procedure:

“... is a set of written directions detailing how to apply a method to a particular sample, including information on proper sampling, handling of interferences, and validating results.”

- Protocol:

“... is a set of stringent written guidelines detailing the procedure that must be followed if the agency specifying the protocol is to accept the results of the analysis.”

MÉTODOS ÓPTICOS

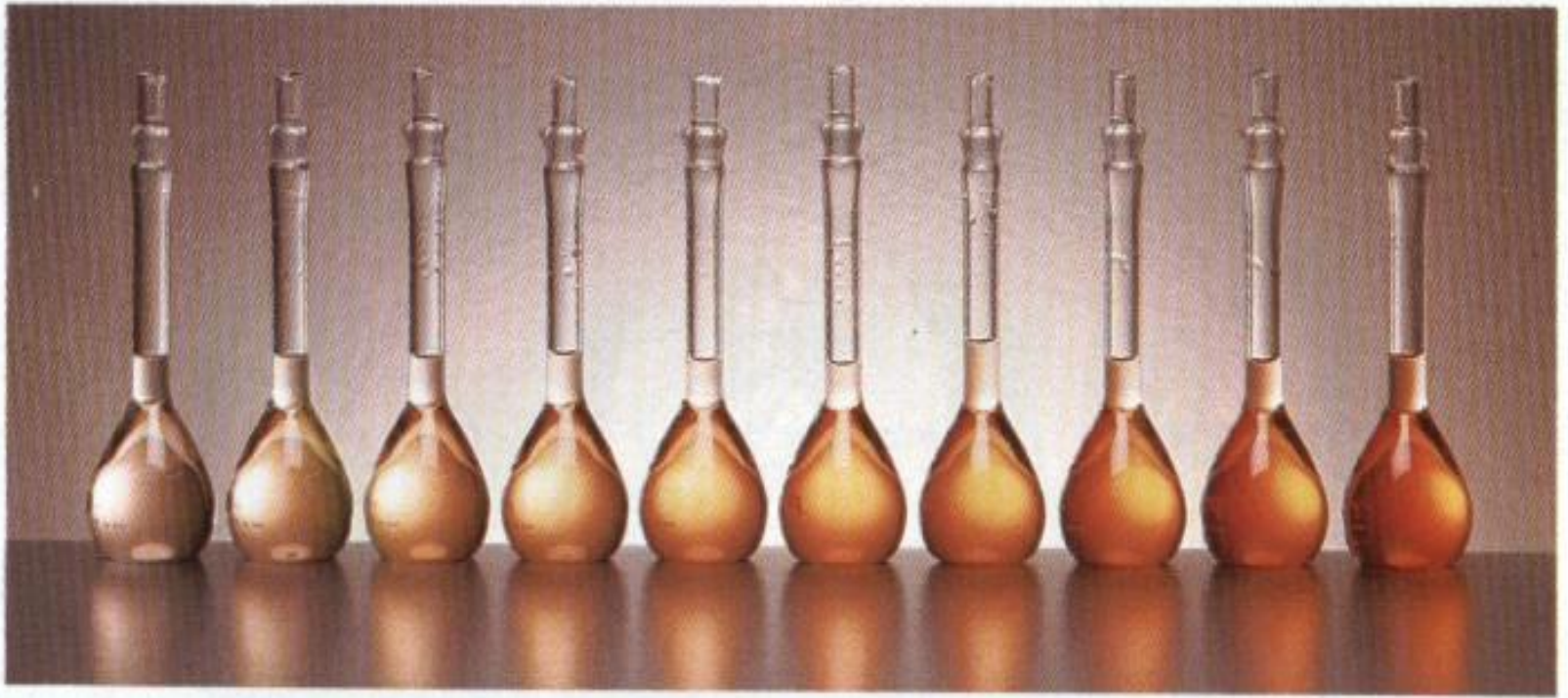
São método que se baseiam nas interações da radiação eletromagnética com a matéria.

ABSORÇÃO

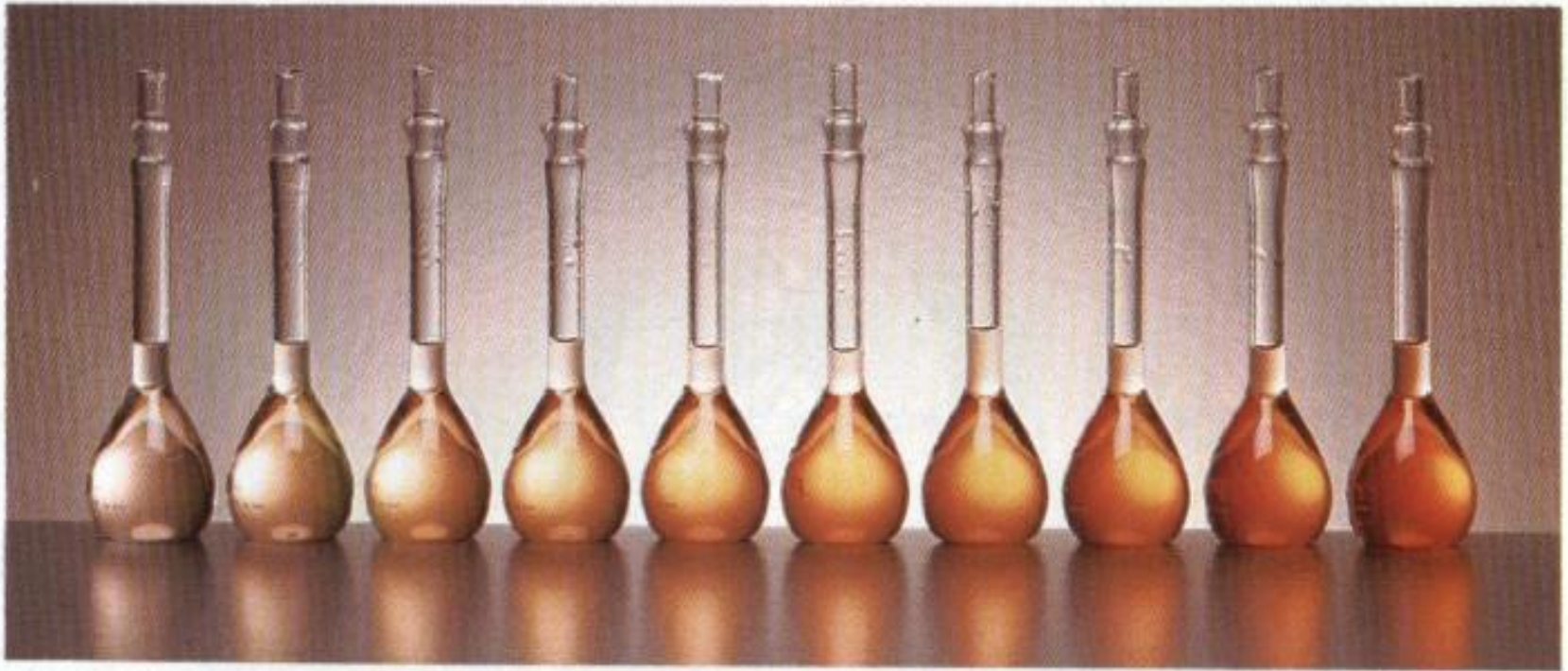
Incide-se radiação no material e verifica-se as consequências.

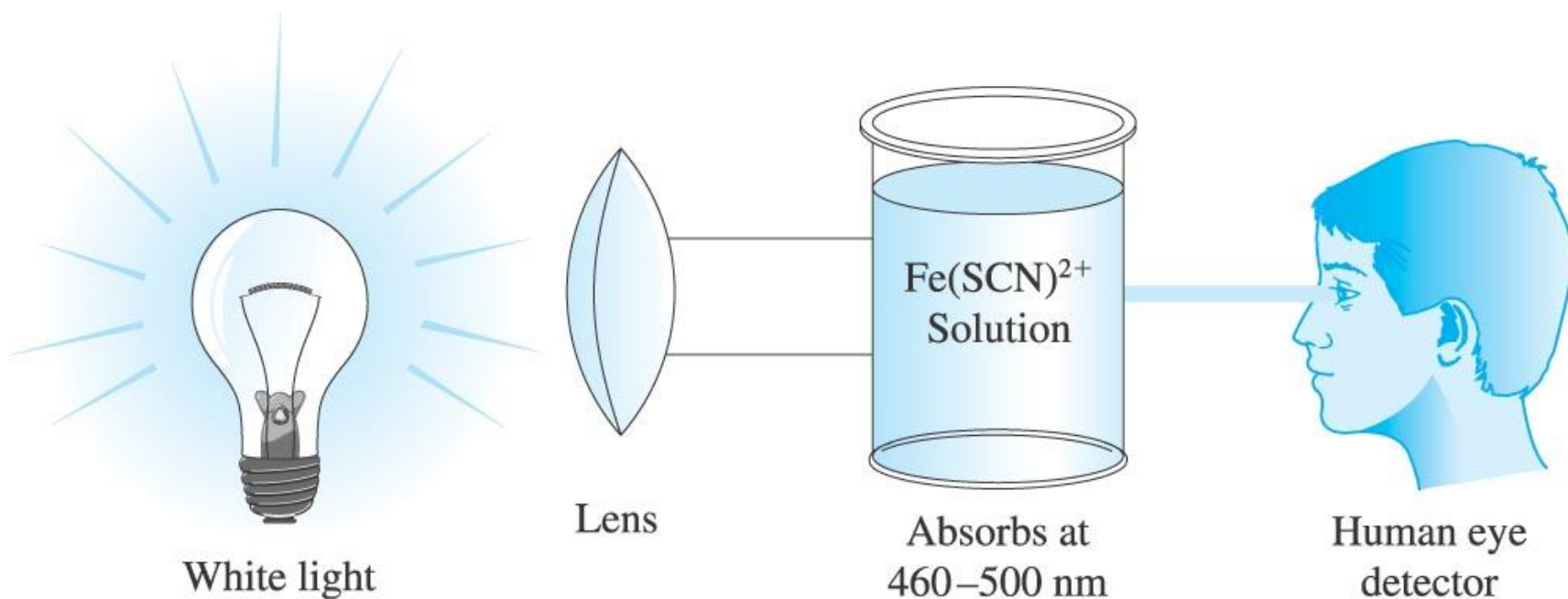
EMISSÃO

Excita-se o material com alguma forma de energia, por exemplo, calor, eletricidade, radiação, e verifica-se as consequências.



Colorimetria Visual

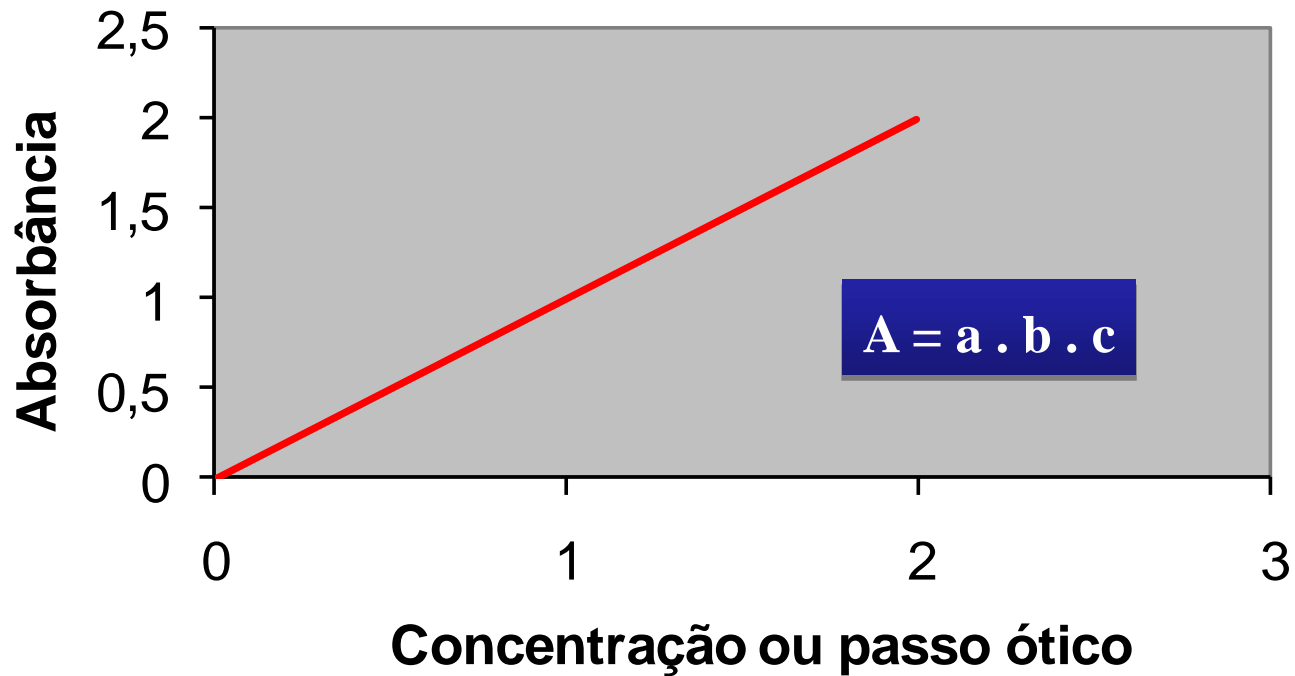




© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Color of a solution. White light from a lamp or the sun strikes the solution of $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. The fairly broad absorption spectrum shows a maximum absorbance in the 460 to 500 nm range. The complementary red color is transmitted.

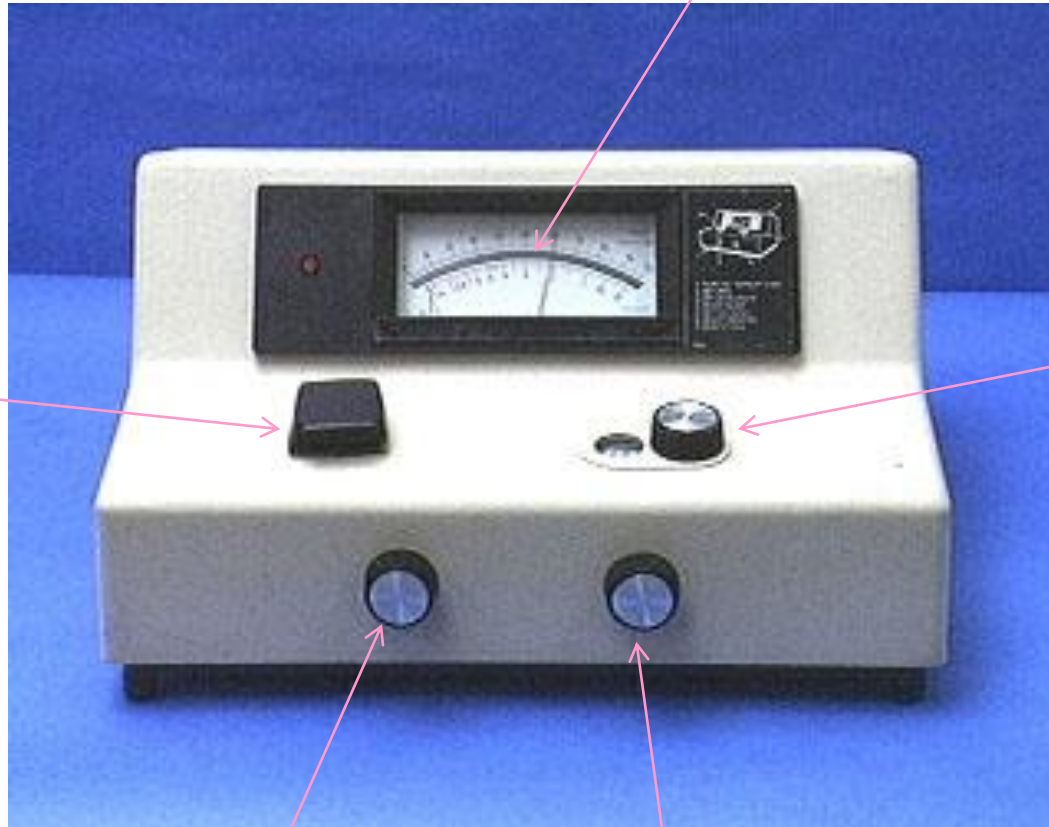
Absorbância em função da concentração



Leitura de absorvância/transmitância

**Local p/
amostra**

**Seletor de
comprimento
de onda**

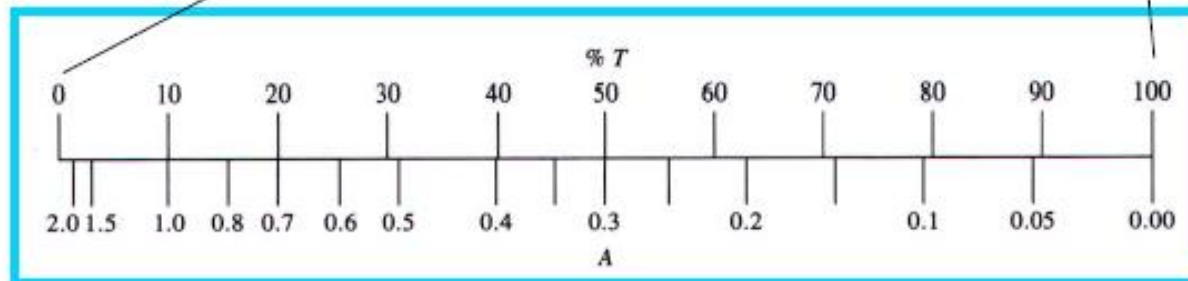
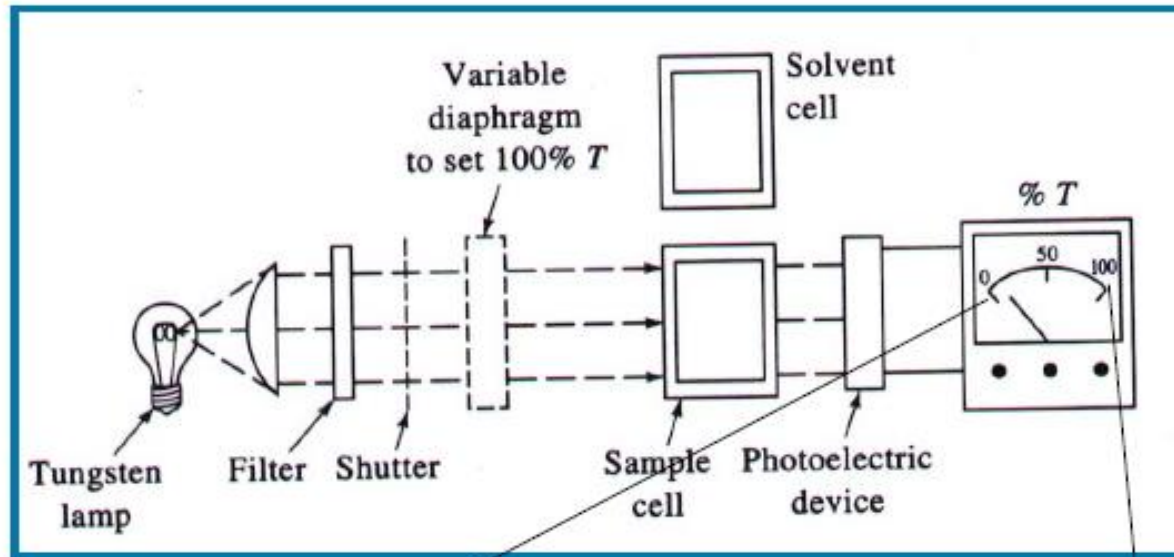


Ajuste do zero

Ajuste do 100% de transmitância

Espectrofotômetro

Instrumento



Cálculo da absorvância (A) a partir da transmitância (T) em planilha eletrônica (Excel)

Microsoft Excel - 1 - Cálculo de absorvância (A).xls

Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Ferramentas Dados Janela Ajuda

D6 fx

| | A | B | C | D | E | F |
|----|---|----------------------|-------------------------------------|---------------------|---|---|
| 1 | Cálculo da absorvância a partir da transmitância | | | | | |
| 2 | %T | T | A | | | |
| 3 | 0,1 | 0,001 | 3,000 | | | |
| 4 | 1,0 | 0,010 | 2,000 | | | |
| 5 | 5,0 | 0,050 | 1,301 | | | |
| 6 | 10,0 | 0,100 | 1,000 | | | |
| 7 | 20,0 | 0,200 | 0,699 | | | |
| 8 | 30,0 | 0,300 | 0,523 | | | |
| 9 | 40,0 | 0,400 | 0,398 | | | |
| 10 | 50,0 | 0,500 | 0,301 | | | |
| 11 | 60,0 | 0,600 | 0,222 | | | |
| 12 | 70,0 | 0,700 | 0,155 | | | |
| 13 | 80,0 | 0,800 | 0,097 | | | |
| 14 | 90,0 | 0,900 | 0,046 | | | |
| 15 | 100,0 | 1,000 | 0,000 | | | |
| 16 | | | | | | |
| 17 | Fórmulas utilizadas | | | | | |
| 18 | células da: | | | Observações: | | |
| 19 | coluna B | =A3/100 | <i>converte %T em T</i> | | | |
| 20 | coluna C | =-LOG(B3) | <i>converte T em A</i> | | | |
| 21 | ou | | | | | |
| 22 | coluna C | =2+(-LOG(A3)) | <i>converte %T diretamente em A</i> | | | |
| 23 | | | | | | |
| 24 | | | | | | |

- **Propriedades da radiação eletromagnética**

- Propriedades ondulatórias
- Propriedades quânticas

- **Componentes de instrumentação ótica**

- Esquema geral
- Fontes de radiação
- Seletores de comprimento de onda
- Compartimento de amostra
- Transdutores de radiação
- Tipos de instrumentos óticos

- **Terminologia:**

- **Espectroscopia**

- Termo geral para a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação.
 - *Radiação eletromagnética \Rightarrow outras formas de energia; ex. íons, e^-*

- **Espectrometria/métodos espectrométricos**

- Amplo grupo métodos analíticos que são baseados em espectroscopia molecular e atômica.
 - Tratam da mediada da intensidade da radiação com um transdutor fotoelétrico.
 - *Ex. luz branca, calor, raios X e γ , microondas*

- **Espectrofotometria**

- Medição de substâncias químicas baseada em informação espectral de um conjunto de fótons, em um espectrofotômetro.

- **Fotometria**

- Quantificação por intensidade de luz, não necessariamente mantendo a informação espectral.

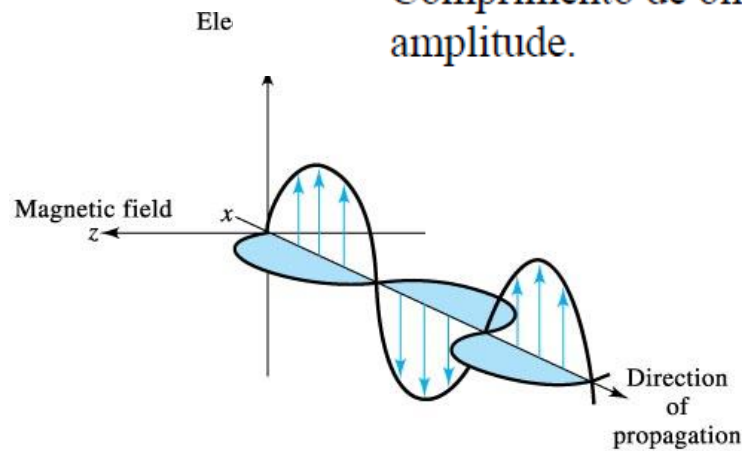
- **Colorimetria**

- Quantificação em colorímetro.

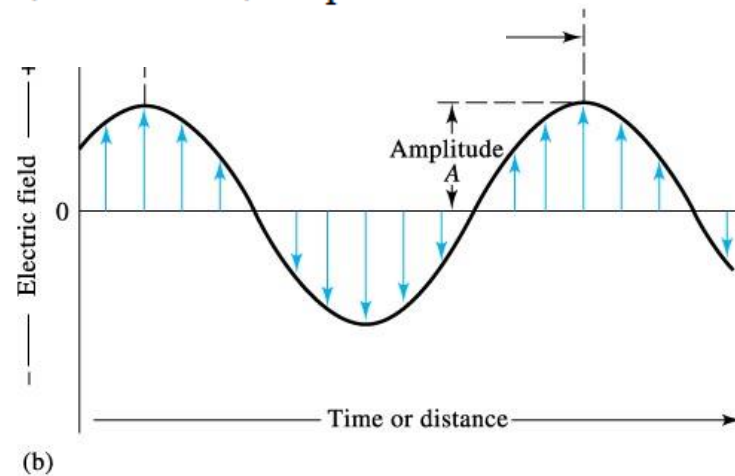
Propriedades da radiação eletromagnética

- A radiação eletromagnética pode ser descrita pelo modelo clássico de uma onda senoidal.

- Comprimento de onda, velocidade, frequência e amplitude.



(a)
© 2004 Thomson - Brooks/Cole



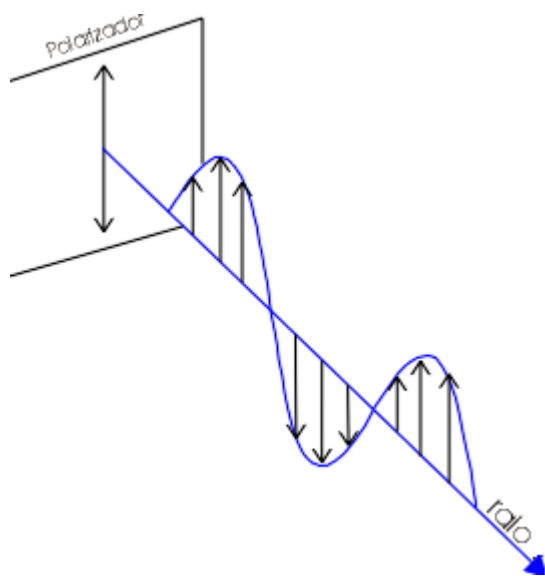
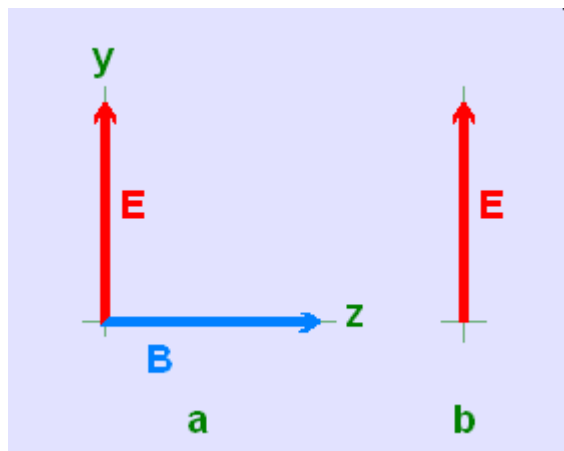
Representação de um feixe de radiação monocromática e *plano-polarizada*.

- (a) Campos elétrico e magnético em propagação ortogonal.
- (b) Representação bi-dimensional do vetor do campo elétrico.

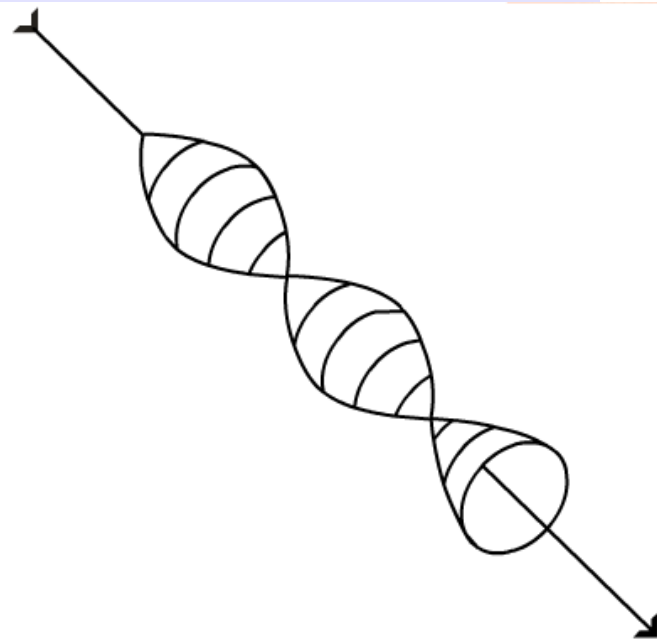
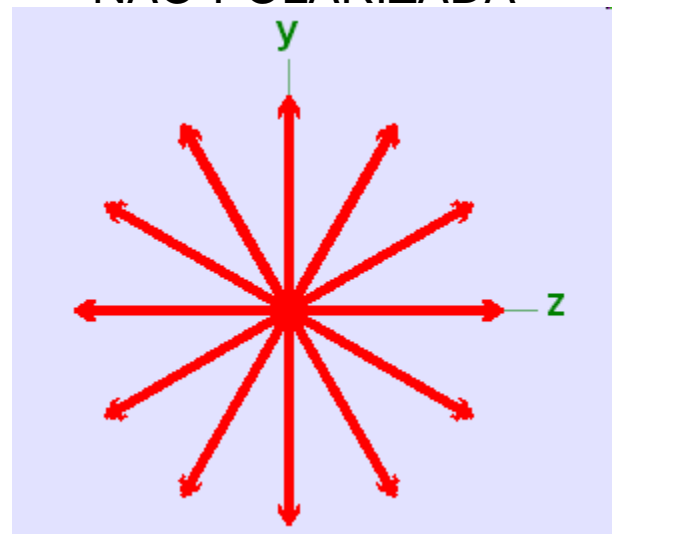
- *Campo Elétrico: transmissão, reflexão, refração, absorção.*
- *Campo Magnético: absorção em RMN*

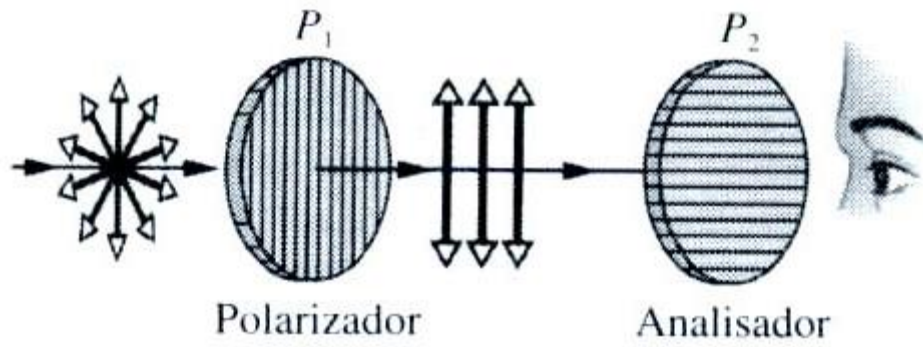
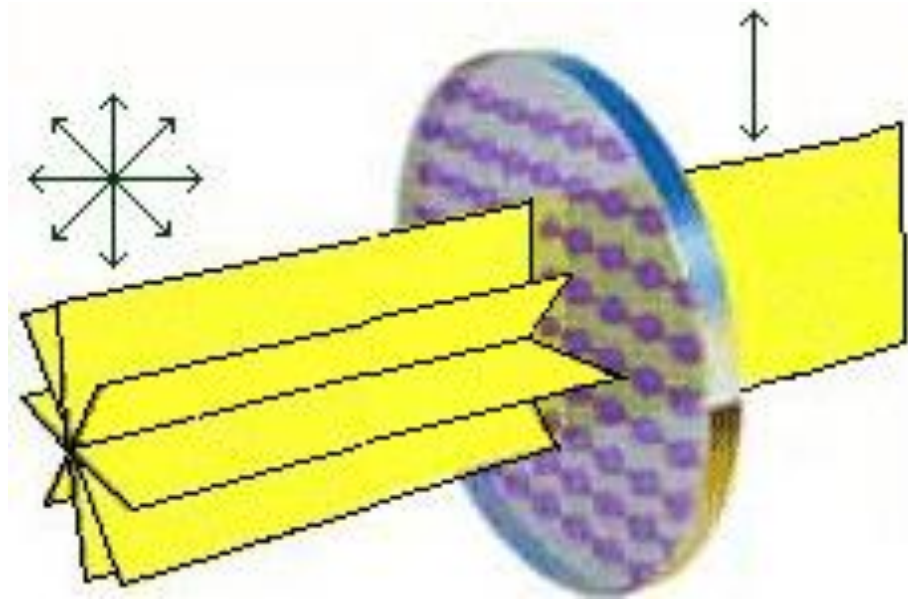
Radiação plano-polarizada versus radiação não-polarizada

POLARIZADA



NÃO-POLARIZADA





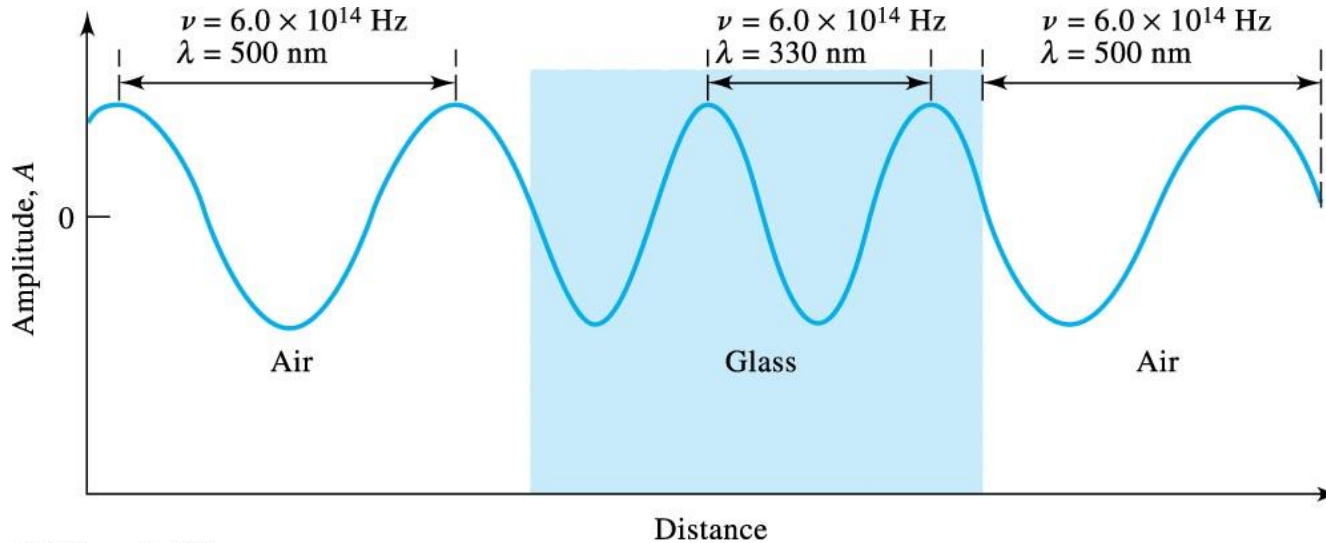
Parâmetros de Onda

- **Amplitude (A)**
 - Comprimento máximo do vetor elétrico
- **Período (p)**
 - Tempo (s) decorrido para a passagem de máximos ou dois mínimos
- **Frequência (ν)**
 - É o número de oscilações por segundo (s^{-1} ou Hertz, Hz) = $1/p$

Parâmetros de Onda

- **Comprimento de onda (λ)**
 - É a distância linear entre dois pontos equivalentes em ondas sucessivas (mínimo ou máximo)
 - Unidades: Raios X – Å (10^{-10} m)
 UV-vis – nm (10^{-9} m);
 IV - μm (10^{-6} m)
- **Velocidade de propagação (v_i)**
$$v_i = v \lambda_i \quad (\text{m/s})$$

- **Influência do meio na propagação da onda**



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

- A frequência depende apenas da fonte e é invariável através dos meios
- A velocidade de propagação é dependente do meio.
 - **Vácuo** $\Rightarrow v_{\text{vácuo}} = c = 2,99792 \times 10^8$ m/s
 - **Ar** $\Rightarrow v_{\text{ar}} = 99,97\%$ c
$$c = v\lambda = 3,00 \times 10^8$$
 m/s = $3,00 \times 10^{10}$ cm/s
 - **Matéria** \Rightarrow velocidade de propagação é retardada pela interação entre o campo eletromagnético e os elétrons ligados do material \Rightarrow índice de refração n

| Tipo de Espectroscopia | Faixa de Comprimento de Onda | Tipo de Transição Quântica |
|---|-------------------------------------|--|
| Emissão de Raios Gama | 0,005 – 1,4 Å | Nuclear |
| Absorção, emissão, fluorescência e difração de Raios X | 0,1 – 100 Å | Elétrons internos |
| Absorção no Ultravioleta de vácuo | 10 – 180 nm | Elétrons de ligação |
| Absorção, emissão e fluorescência UV-vis | 180 – 780 nm | Elétrons de ligação |
| Absorção no IV e espalhamento Raman | 0,78 – 300 µm | Rotação/vibração das moléculas |
| Absorção de microondas | 0,75 – 3,75 mm | Rotação das moléculas |
| Ressonância de spin eletrônico | 3 cm | Spin de e⁻ em um campo magnético |
| Ressonância magnética nuclear | 0,6 – 10 m | Spin nuclear em um campo magnético |

Type of quantum change:

Change of spin Change of orientation Change of configuration Change of electron distribution Change of nuclear configuration

| | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|---------------|
| | | | | | | | |
| 10^{-2} | 1 | 100 | 10^4 | 10^6 | 10^8 | Wavenumber, cm^{-1} | |
| 10 m | 100 cm | 1 cm | 100 μm | 1000 nm | 10 nm | 100 pm | Wavelength |
| 3×10^6 | 3×10^8 | 3×10^{10} | 3×10^{12} | 3×10^{14} | 3×10^{16} | 3×10^{18} | Frequency, Hz |
| 10^{-3} | 10^{-1} | 10 | 10^3 | 10^5 | 10^7 | 10^9 | Energy, J/mol |

Type of spectroscopy:

NMR ESR Microwave Infrared Visible and ultraviolet X-ray g-ray

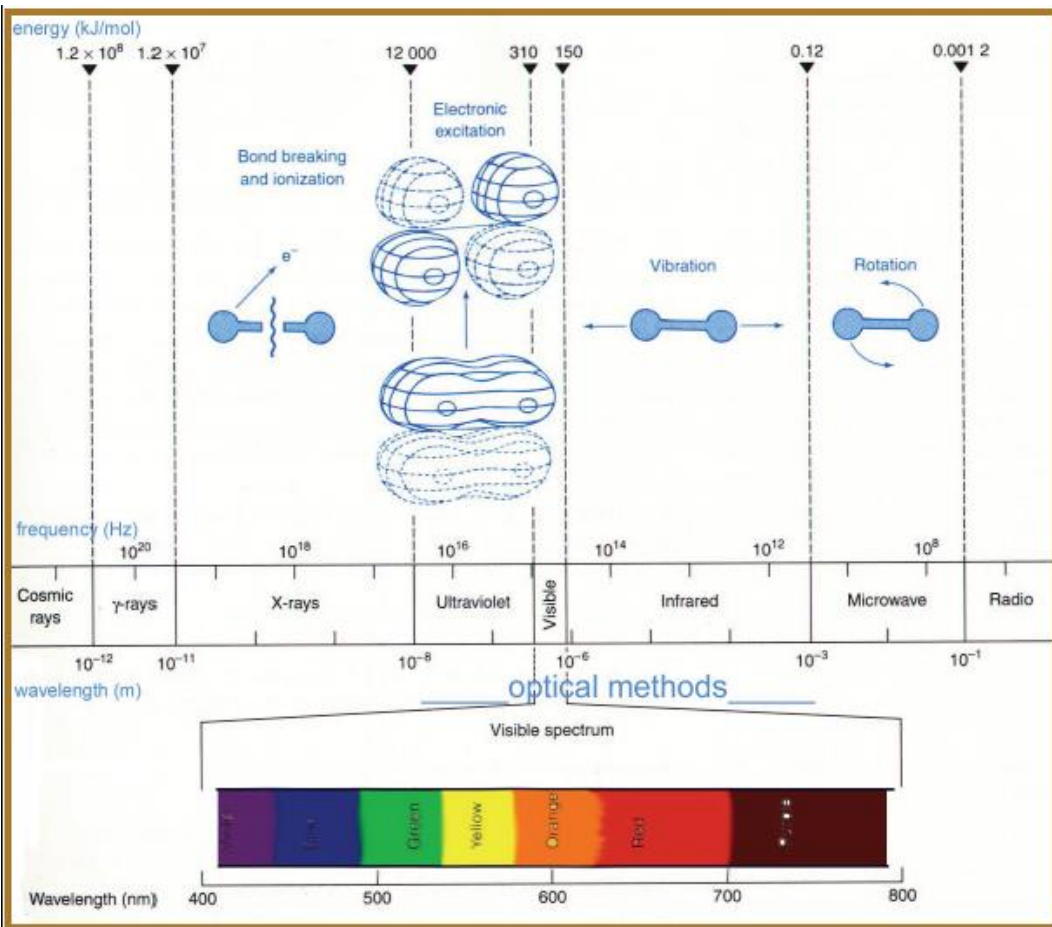


TABLE 24-2

Regions of the UV, Visible, and IR Spectrum

| Region | Wavelength Range |
|---------|------------------------|
| UV | 180–380 nm |
| Visible | 380–780 nm |
| Near-IR | 0.78–2.5 μm |
| Mid-IR | 2.5–50 μm |

Descrição Matemática da Onda

- Considerando apenas o campo elétrico da radiação:

$$y = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi)$$

y : campo elétrico

A : amplitude

ω : velocidade angular

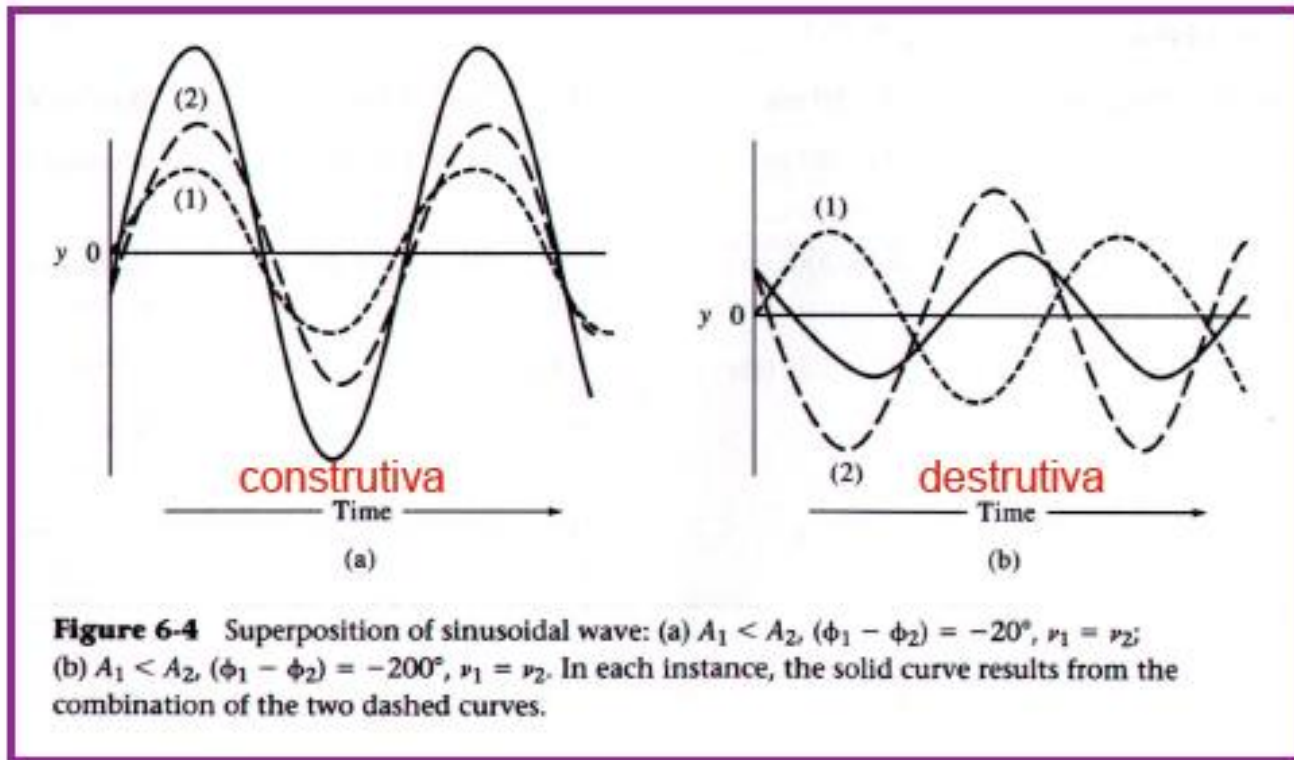
t : tempo

ϕ : ângulo de fase

e sendo $\omega = 2\pi\nu$

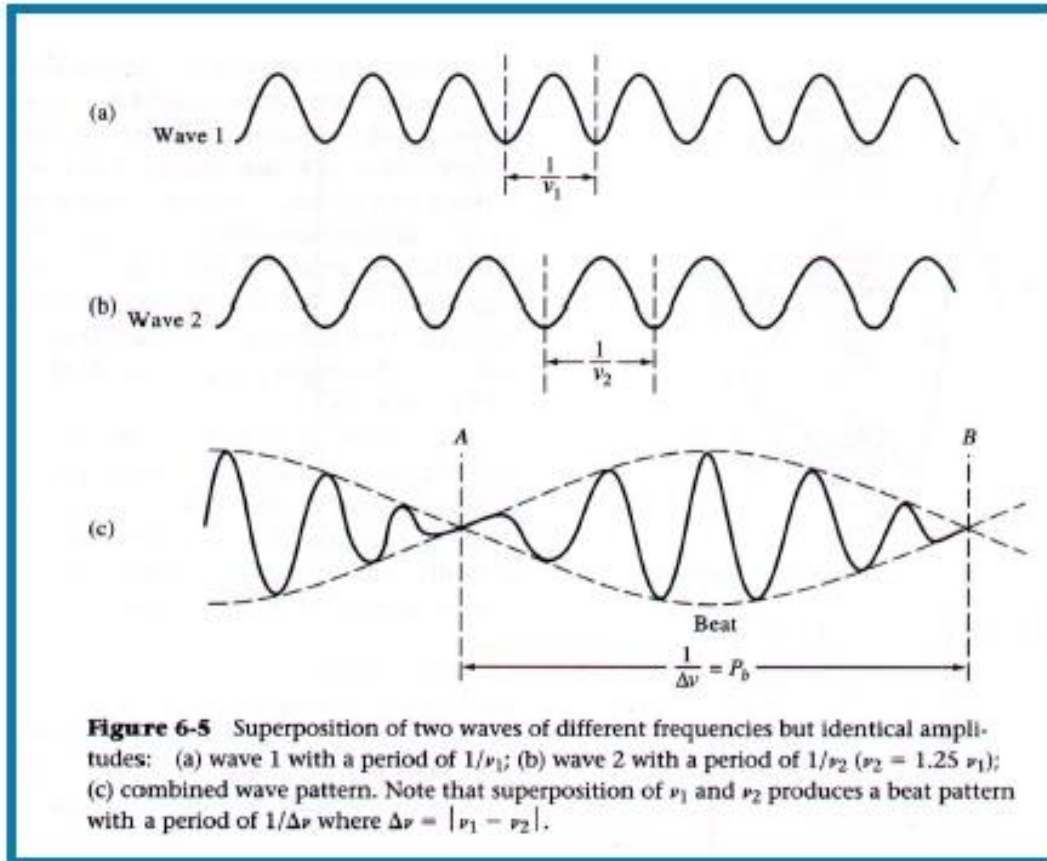
$$y = A \operatorname{sen}(2\pi\nu t + \phi)$$

- **Superposição de ondas – interferências**



- $$y = A_1 \text{sen}(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \text{sen}(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \text{sen}(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

MESMAS FREQUÊNCIAS



FREQÜÊNCIAS DIFERENTES

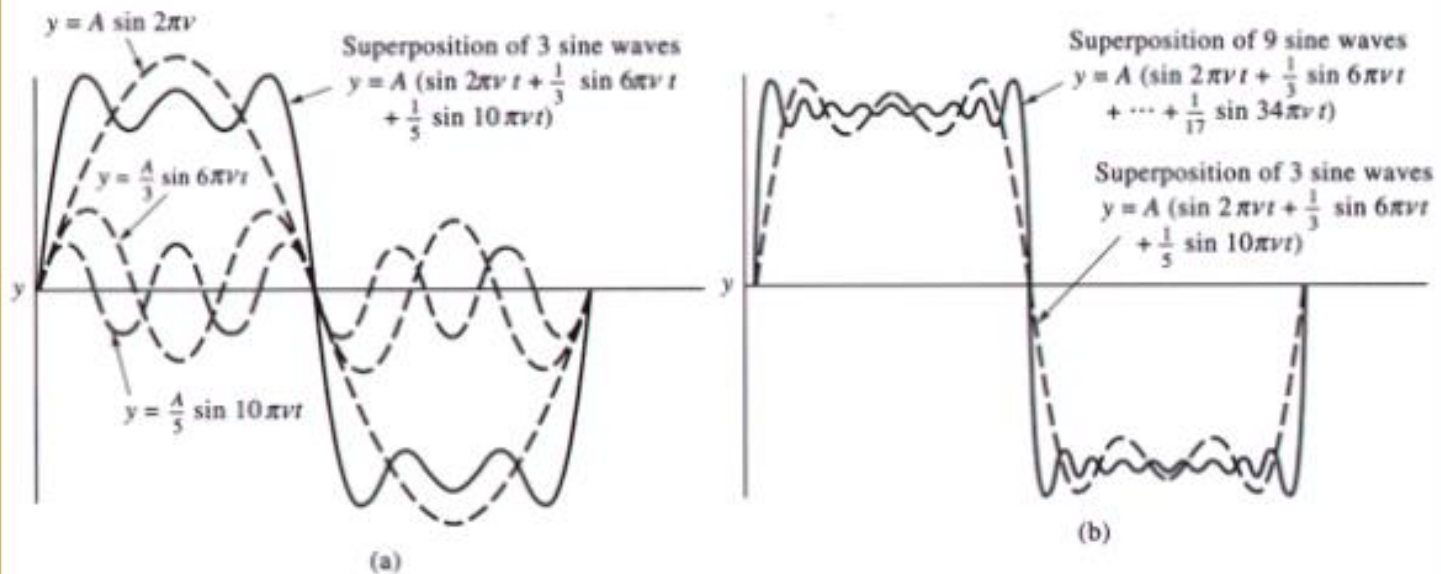


Figure 6-6 Superposition of sine waves to form a square wave: (a) combination of three sine waves; (b) combination of three, as in (a), and nine sine waves.

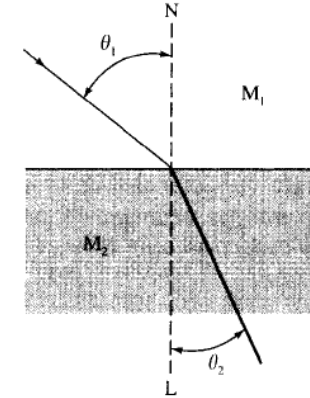
TRANSFORMADA DE FOURIER

Conceitos Básicos

Reflexão

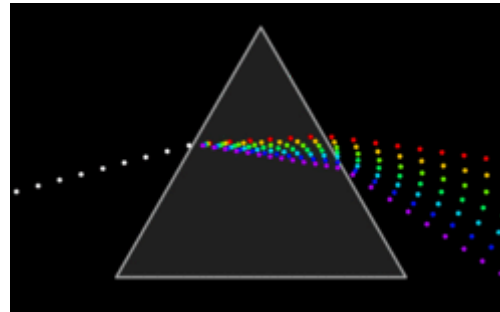
Refração

$$n_i = c/v_i$$



Dispersão

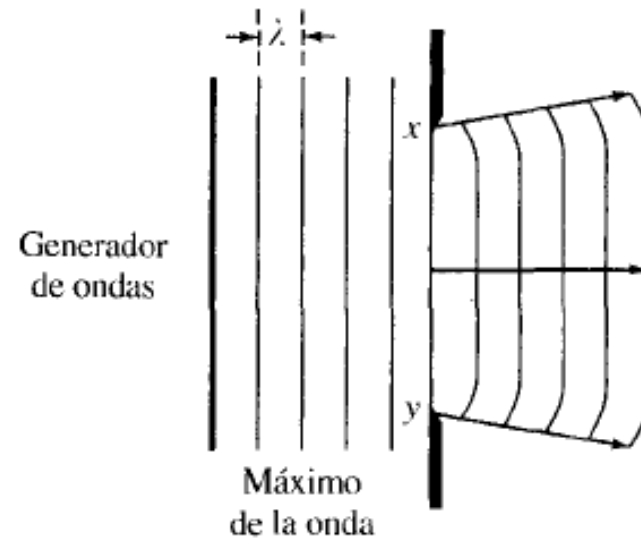
**Radiação
Policromática**



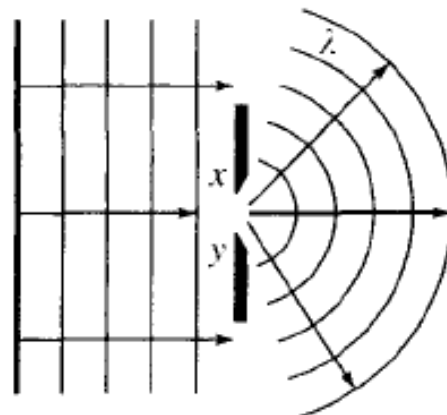
**Radiação
Monocromática
(cada feixe)**

Difração

DIFRAÇÃO



(a)



(b)

DIFRAÇÃO

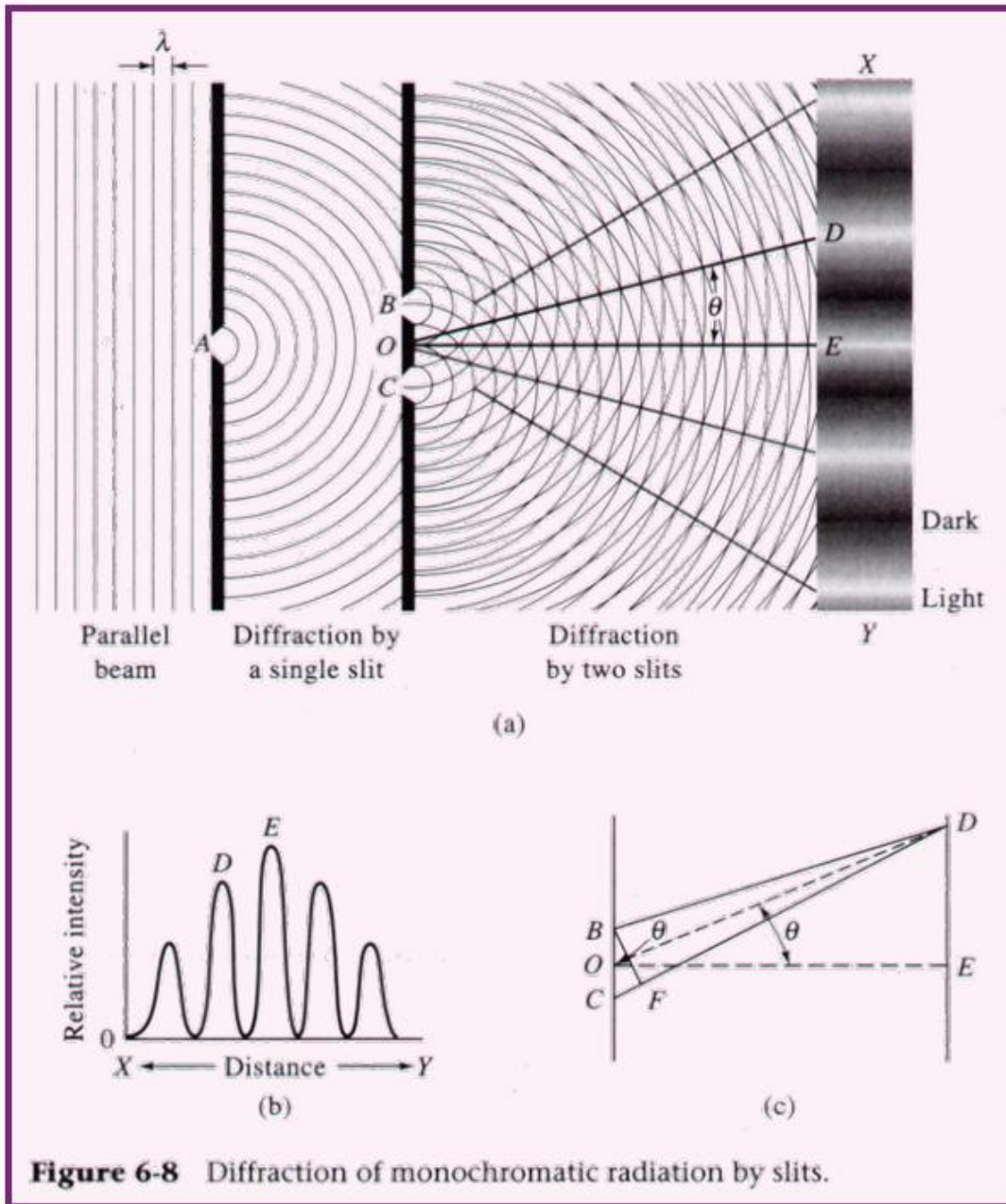


Figure 6-8 Diffraction of monochromatic radiation by slits.

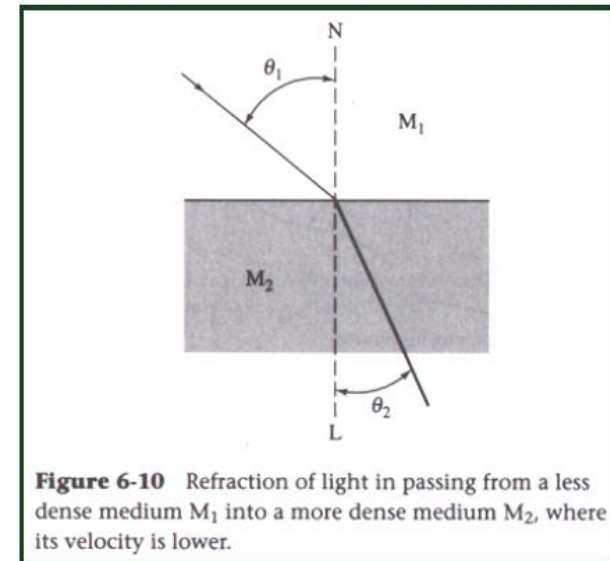
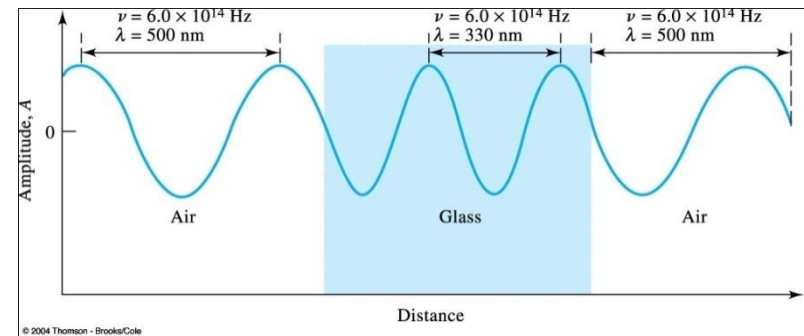
Transmissão da radiação

• Propagação na matéria:

- Meio transparente
- Velocidade no meio menor que no vácuo
- Diferença depende da natureza, da concentração de átomos, íons e moléculas no meio
- A radiação definitivamente interage com a matéria, porém como não ocorre mudança de frequência, essa interação não resulta na transferência permanente de energia
- O *índice de refração* de um meio é a medida desta interação

$$\eta_i = \frac{c}{v_i}$$

η_i = índice de refração à frequência i
 c = velocidade da luz no vácuo
 v_i = velocidade da luz no meio



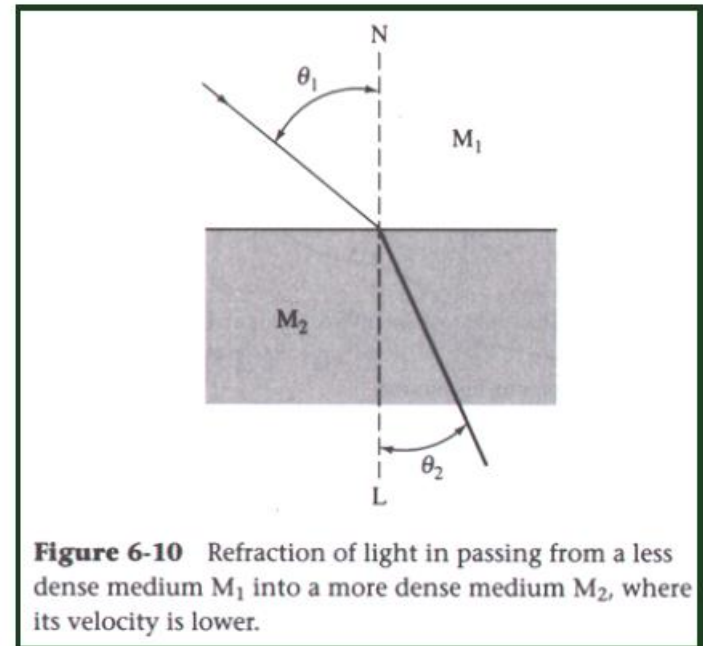
Lei de Snell

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

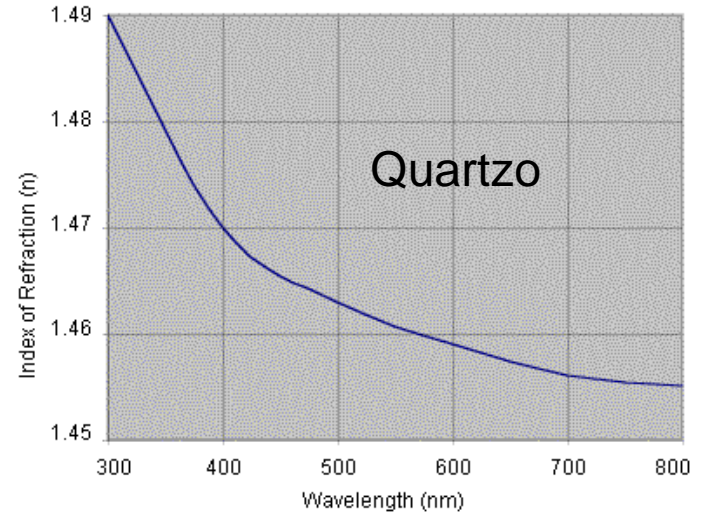
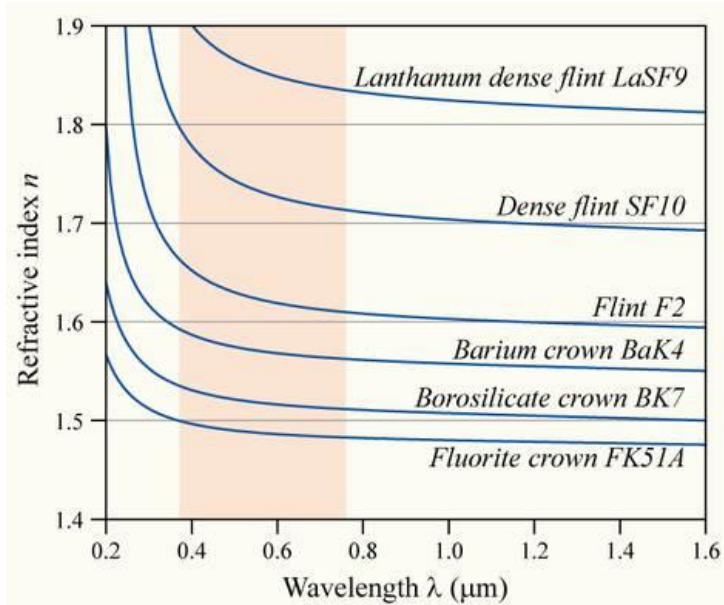
$\theta_{1\ e\ 2}$: ângulo de propagação em relação à normal

$\eta_{1\ e\ 2}$: índice de refração nos meios

$v_{1\ e\ 2}$: velocidade de propagação nos meios



DISPERSÃO



<http://www.instant-analysis.com/Principles/spectra.htm>

http://wapedia.mobi/en/Refractive_index



<http://schoolworkhelper.net/2011/02/light-properties-refraction-dispersion-spectroscope/>

<http://www.instant-analysis.com/Principles/spectra.htm>

Reflexão da Radiação

- **Toda vez que a radiação cruzar uma interface entre meios de índice de refração diferentes vai ocorrer a reflexão.**
- **A fração refletida dependerá das diferenças entre os índices de refração e o ângulo de incidência**
- **Sob ângulos retos, a fração refletida será:**

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

I_0 : intensidade do feixe incidente

I_r : intensidade do feixe refletido

η_1 e η_2 : índice de refração nos meios

Teorias :

ONDULATÓRIA

QUÂNTICA

- Modelo clássico não explica os fenômenos de emissão e absorção da energia radiante.
 - Aplicação de modelo quântico onde a radiação eletromagnética é vista como um feixe de partículas discretas chamadas de *fótons*, com energia proporcional ao comprimento de onda.
- A dualidade onda-partícula não é excludente e sim complementar, ajudando a explicar o comportamento de feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares, os quais seguem os princípios de ondulatória

Propriedades Quântico-Mecânicas da Radiação

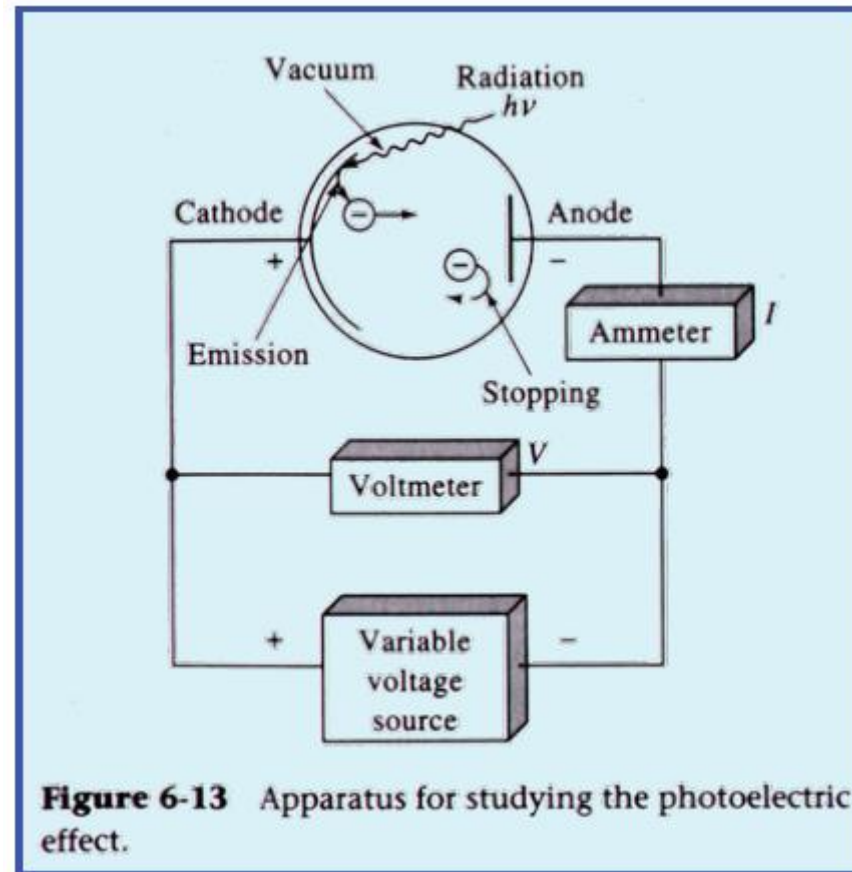
- **O Efeito fotoelétrico**

- Efeito observado em 1887 por Hertz que constatou que a produção de um arco voltaico era facilitada pela iluminação dos eletrodos
- Em 1905 foi equacionado por Einstein e comprovado por Millikan em 1916

$$\nu = c/\lambda$$

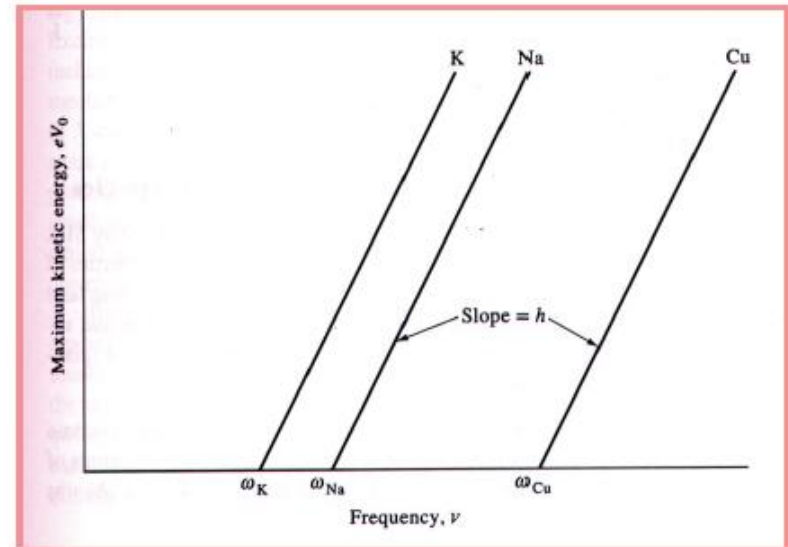
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Fototubo a vácuo



Efeito fotoelétrico

1. Quando luz de frequência constante é focalizada no catodo e um baixo potencial negativo aplicado no anodo, a fotocorrente é diretamente proporcional a intensidade de radiação incidente
2. O valor da *ddp de parada* depende da frequência da radiação atingindo o fotocatodo
3. A *ddp de parada* depende da composição química do fotocatodo
4. A *ddp de parada* é independente da intensidade da radiação incidente
5. Se multiplicarmos a *ddp de parada* pela carga do elétron, $e = -1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$, obteremos o valor da energia cinética em Joules dos elétrons emitidos mais energéticos



Efeito fotoelétrico

- **Conseqüências:**

1. Radiação eletromagnética tem energia suficiente para retirar elétrons de superfícies metálicas.
2. Impõe uma energia cinética tal que o e^- é capaz de migrar a um eletrodo negativo
3. O número de fotoelétrons liberados é proporcional a intensidade do feixe incidente
4. Independente do material recobrando a superfície metálica, o coeficiente angular é o mesmo, h , porém o intercepto é diferente
5. A equação geral descrita:

$$eV_0 = h\nu + \omega$$

eV_0 : energia cinética

h : constante de Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule s

ω : função trabalho

Einstein x Millikan

- O efeito fotoelétrico pode ser apenas explicado por modelos quânticos no qual a radiação é vista como pacotes discretos de energia, *fótons*
- Seguindo o modelo ondulatório, nenhum elétron poderia adquirir energia suficiente para ejeção se a radiação for distribuída uniformemente sobre a superfície do eletrodo
- Reescrevendo em termos de comprimento de onda teremos:

$$E = h\nu$$

$$eV_0 = h\nu + \omega$$

$$E = h\nu = eV_0 - \omega$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} = eV_0 - \omega$$

Estado Energético das Espécies Químicas

Postulados da Teoria Quântica:

1. Átomos, íons e moléculas podem apenas existir em estados discretos de energia. Qualquer alteração neste estado, absorção ou emissão de energia, se dará pela quantidade de energia exatamente igual a diferença entre os dois estados
2. Quando átomos, íons e moléculas absorvem ou emitem radiação na transição de um estado energético para outro, E_0 e E_1 , a diferença de energia dependerá do comprimento de onda, λ , e a frequência, ν , da radiação envolvida

$$E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

E_1 : energia do nível mais alto ou estado excitado

E_0 : energia do nível mais baixo ou estado fundamental

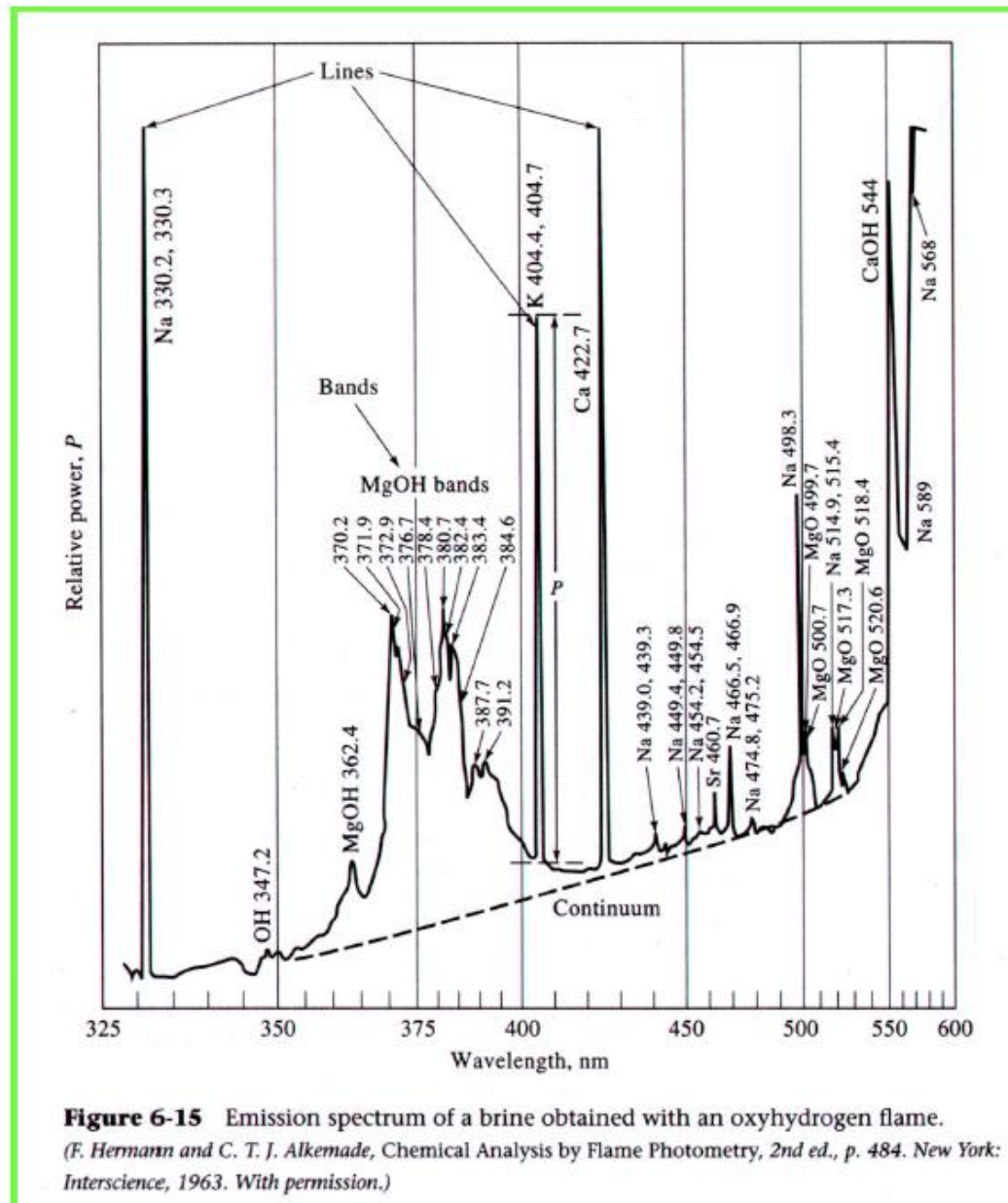
h : constante de Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule s

Emissão da Radiação

- **Resultado do relaxamento de partículas excitadas (íons, átomos e moléculas) a um nível energético mais baixo por meio da emissão de fótons**
- **A excitação pode ocorrer de diversas maneiras:**
 1. Bombardeamento com elétrons e outras partículas elementares \Rightarrow raios X
 2. Corrente elétrica, faíscas, arco voltaico, calor e chama \Rightarrow UV, visível e IV
 3. Radiação eletromagnética \Rightarrow radiação fluorescente
 4. Reação química \Rightarrow quimiluminescência
- **Espectro de emissão: geralmente um registro da potência relativa da radiação emitida como uma função do comprimento de onda ou da frequência**

Espectros

- Linhas x bandas x contínuo



Tipos de Espectros

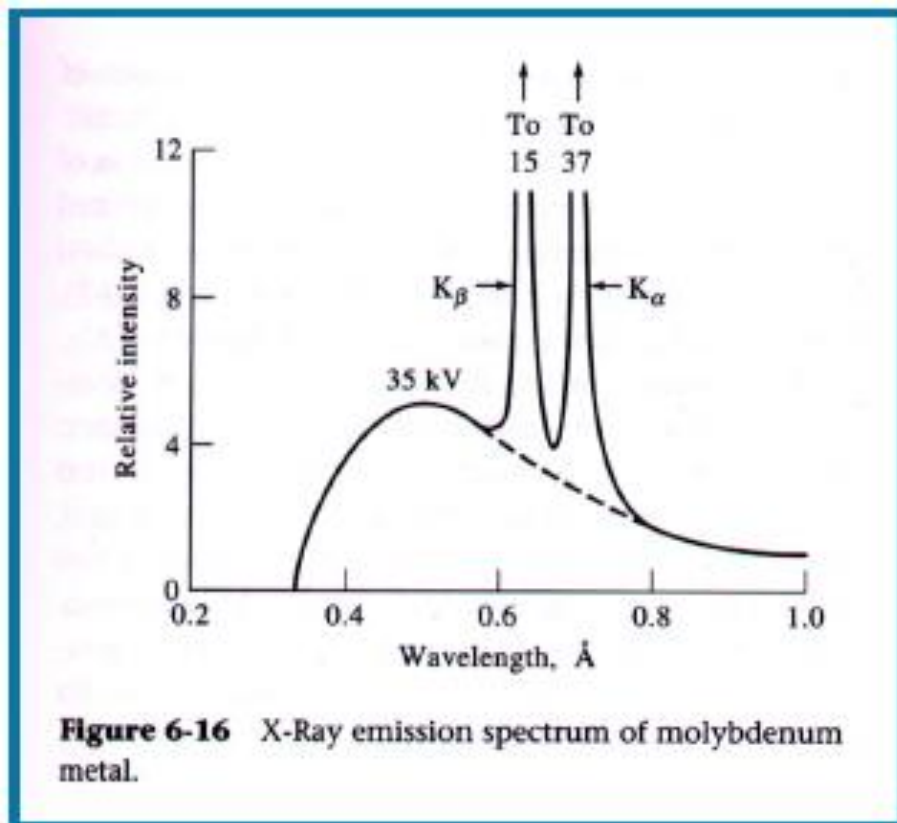
• Espectros de linhas

- Produzido por partículas atômicas independentes
- A frequência/comprimento de onda da radiação emitida depende da diferença de energia entre os níveis energéticos envolvidos

$$\nu_1 = (E_1 - E_0) / h$$

$$\lambda_1 = hc / (E_1 - E_0)$$

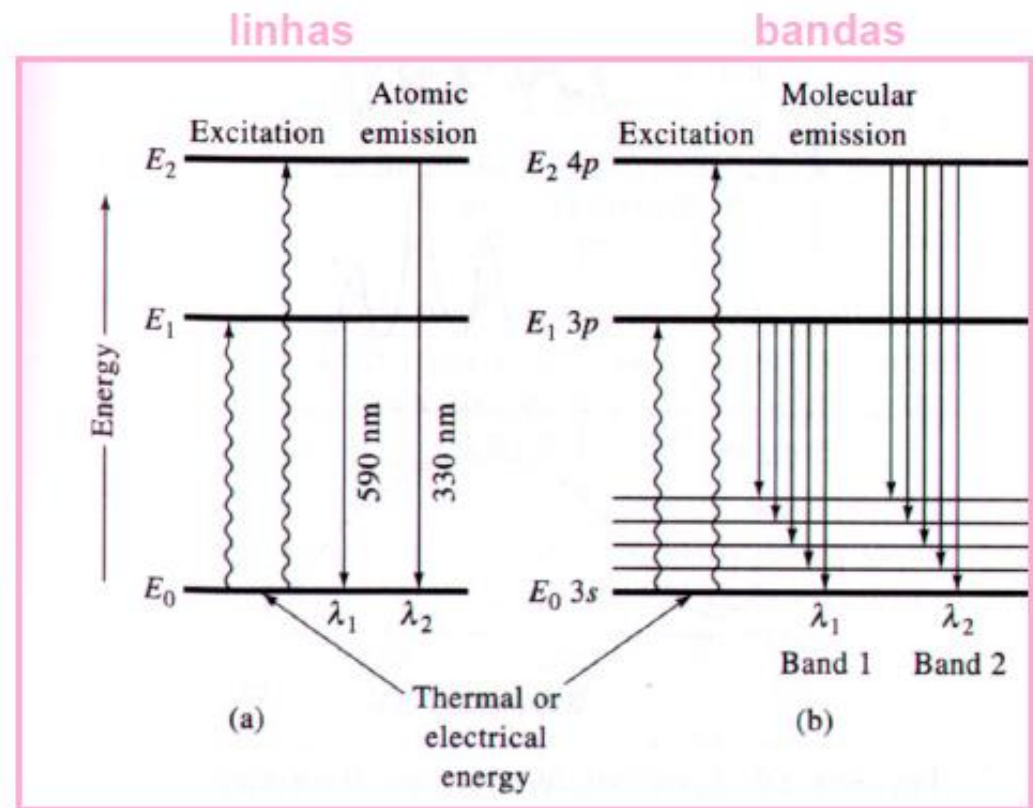
- Elétrons externos \Rightarrow UV vis
- Elétrons internos \Rightarrow emissão de raios X



Tipos de Espectros

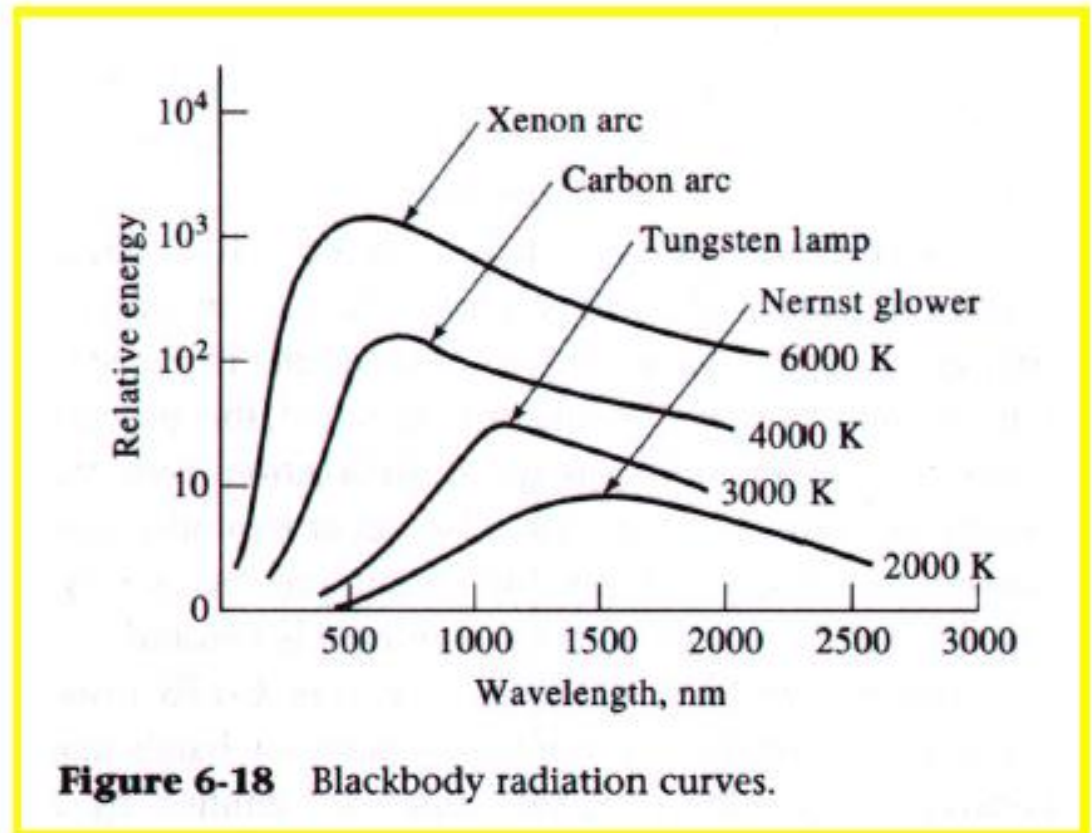
- **Espectros de bandas**

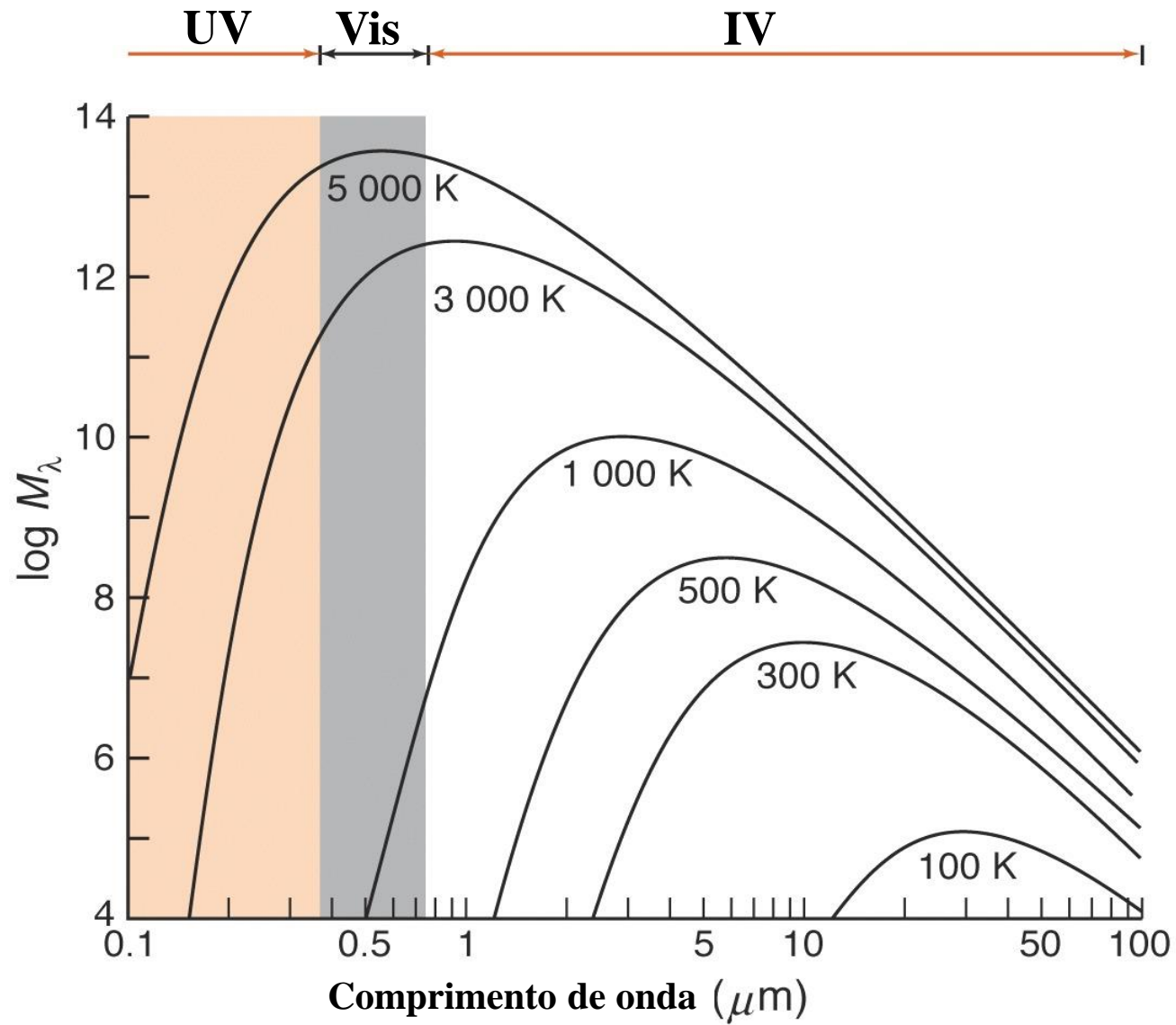
- Normalmente obtido na presença de pequenas moléculas e partículas e consistem de uma série de transições muito próximas que não conseguem ser resolvidas pelo instrumento para se obter o espectro
- São devido a presença de vários níveis vibracionais sobrepostos ao nível fundamental eletrônico



Espectro Contínuo

- Radiação do corpo negro – Metal incandescente \Rightarrow radiação térmica
- Sólidos aquecidos são fontes de radiação importantes para instrumentação analítica no infravermelho, visível e ultravioleta próximo.

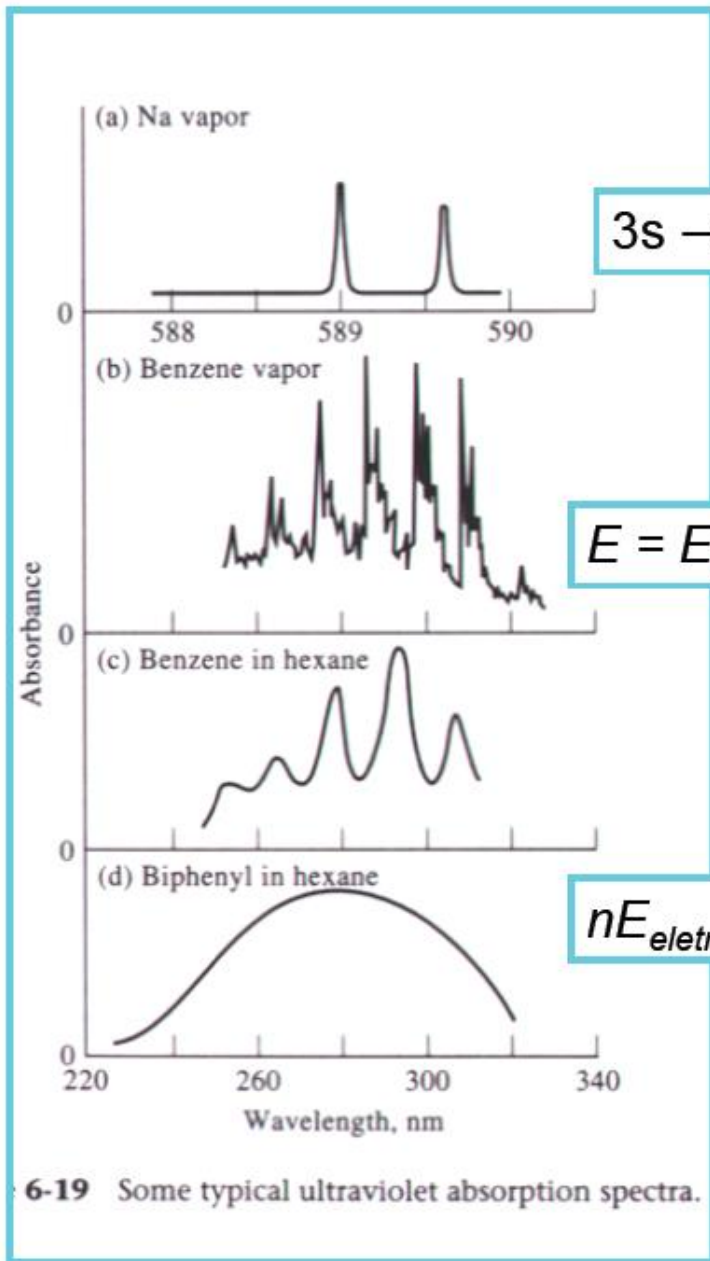




Absorção da Radiação

- Toda vez que uma radiação atravessa uma camada de sólido, gás ou líquido, alguns comprimentos de onda podem ser seletivamente removidos por *absorção*
 - A energia deve coincidir exatamente a diferença de energia entre os níveis eletrônicos fundamentais e os níveis mais energéticos do estado excitado
 - Uma vez que as transições são limitadas e únicas para cada espécie, a representação desta absorção em função do comprimento de onda pode ser empregado para caracterizar quimicamente a matéria
-
- **Absorção Atômica**
 - **Absorção Molecular**
 - **Absorção de Campo Magnético**

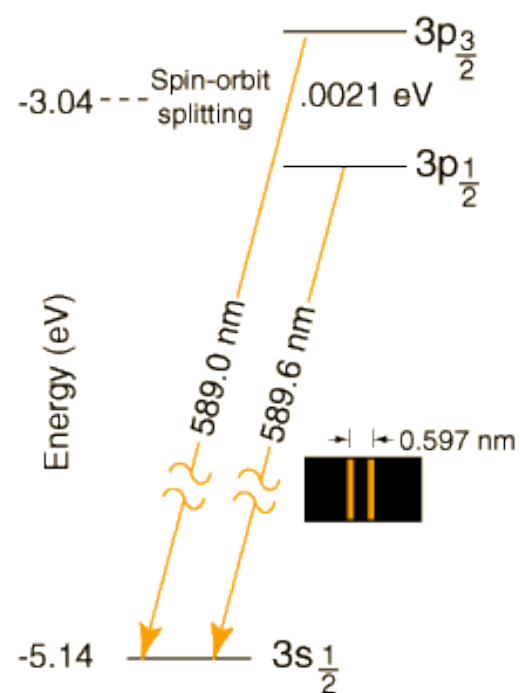
Espectros de Absorção



$3s \rightarrow 2\ 3p$

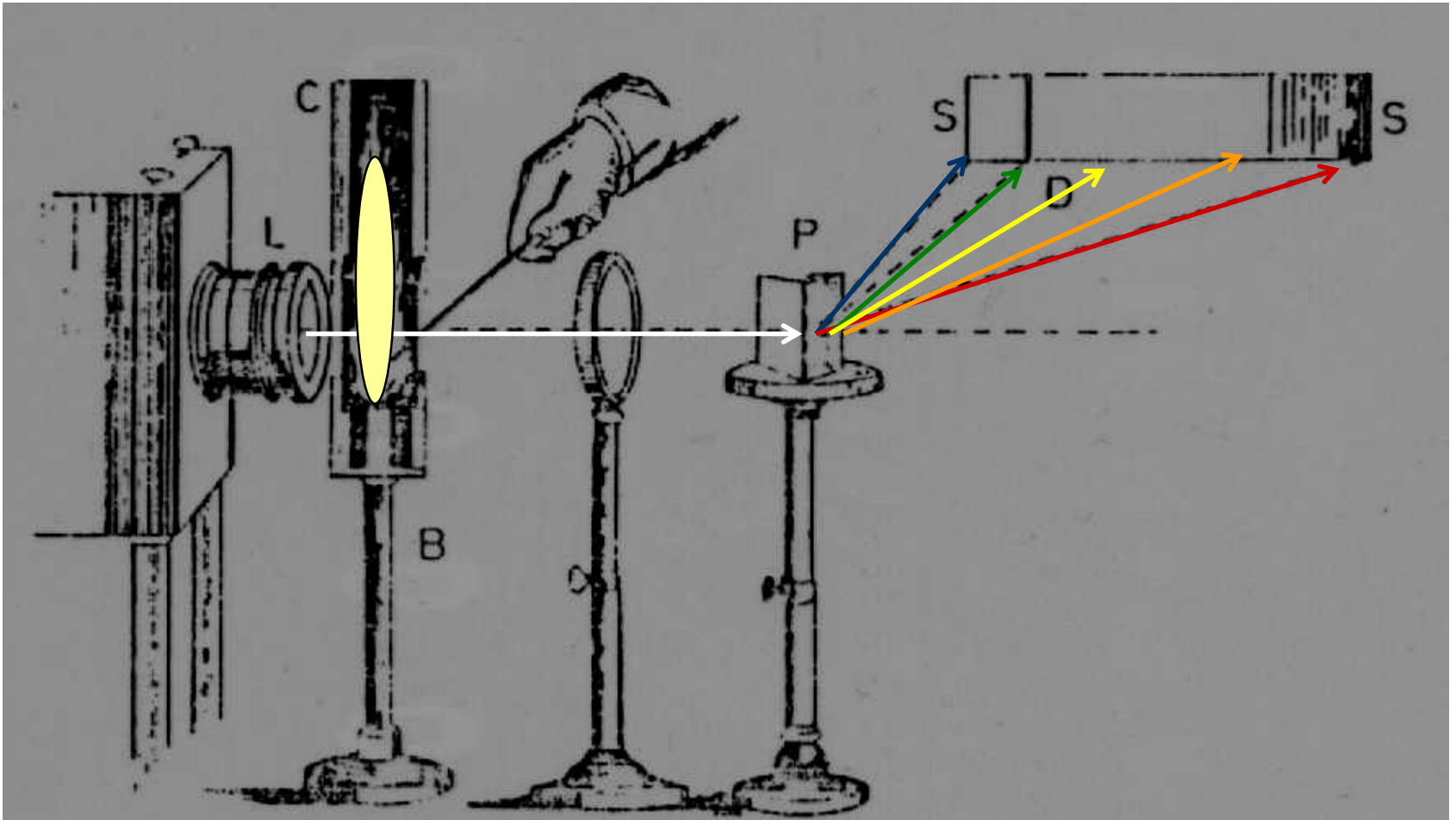
$$E = E_{eletr} + E_{vib} + E_{rot}$$

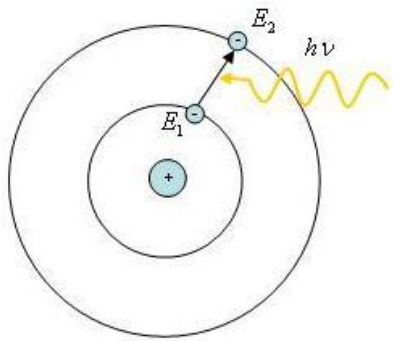
$$nE_{eletr} < nE_{vib} < nE_{rot}$$



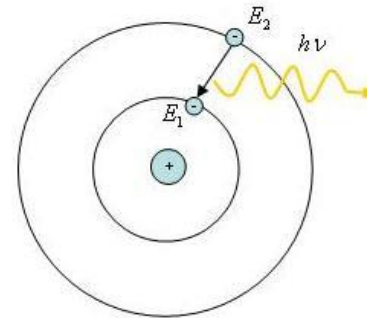
6-19 Some typical ultraviolet absorption spectra.

Experiência de Kirchhoff & Bunsen



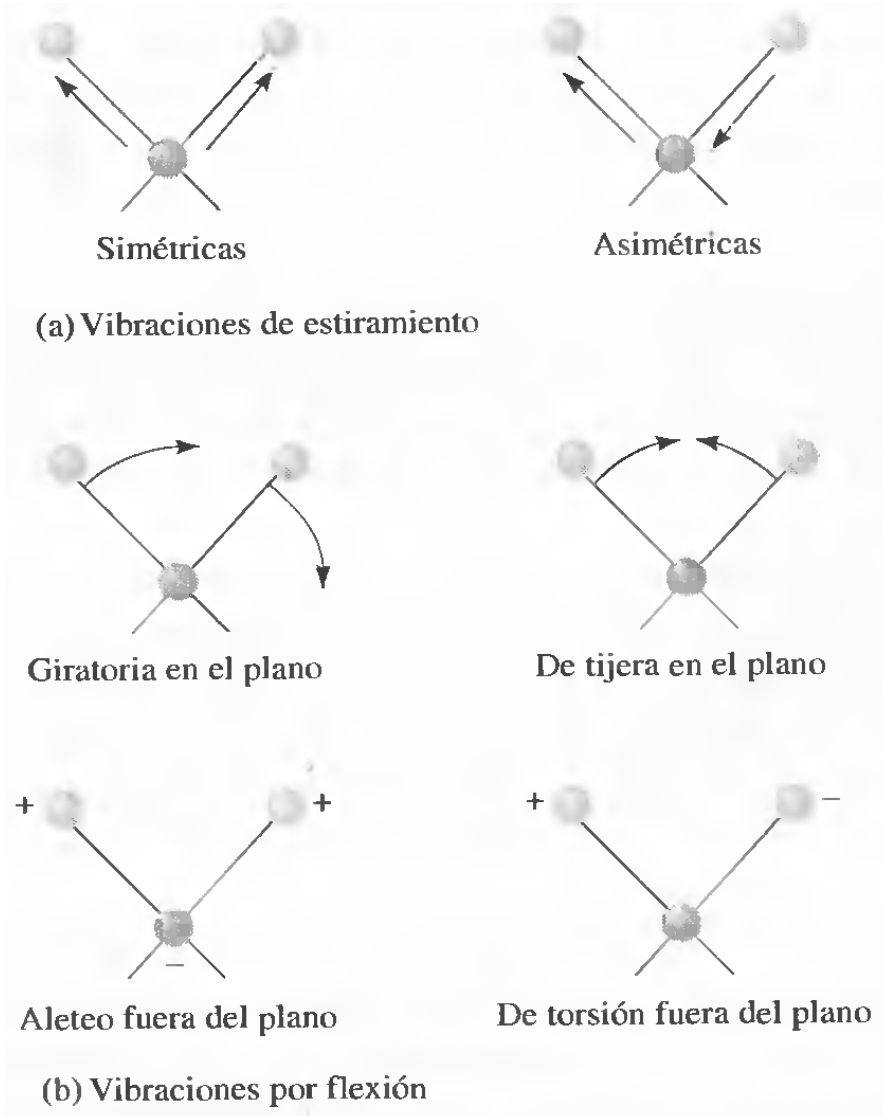


Absorção



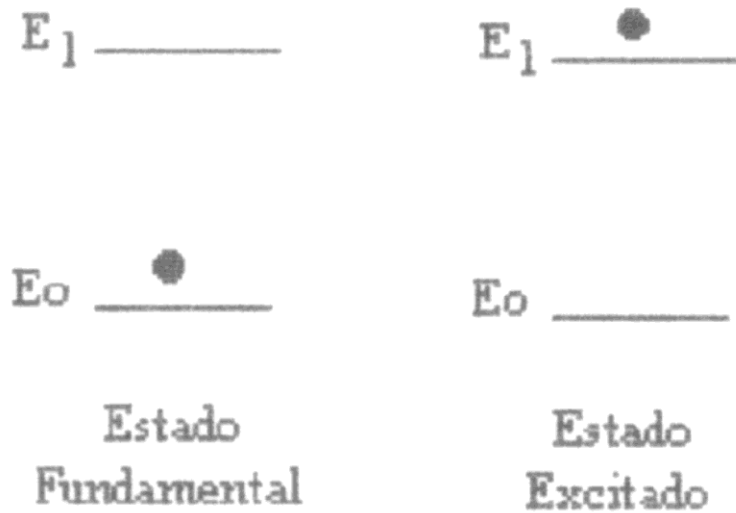
Emissão

Absorção molecular

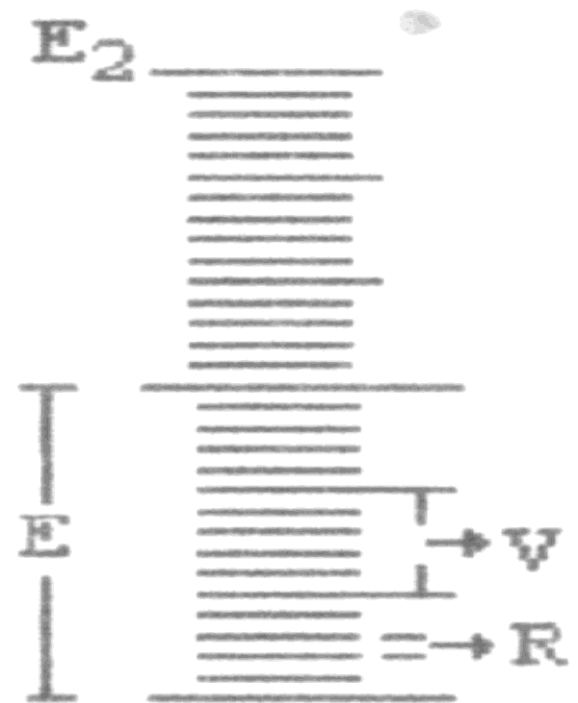


$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

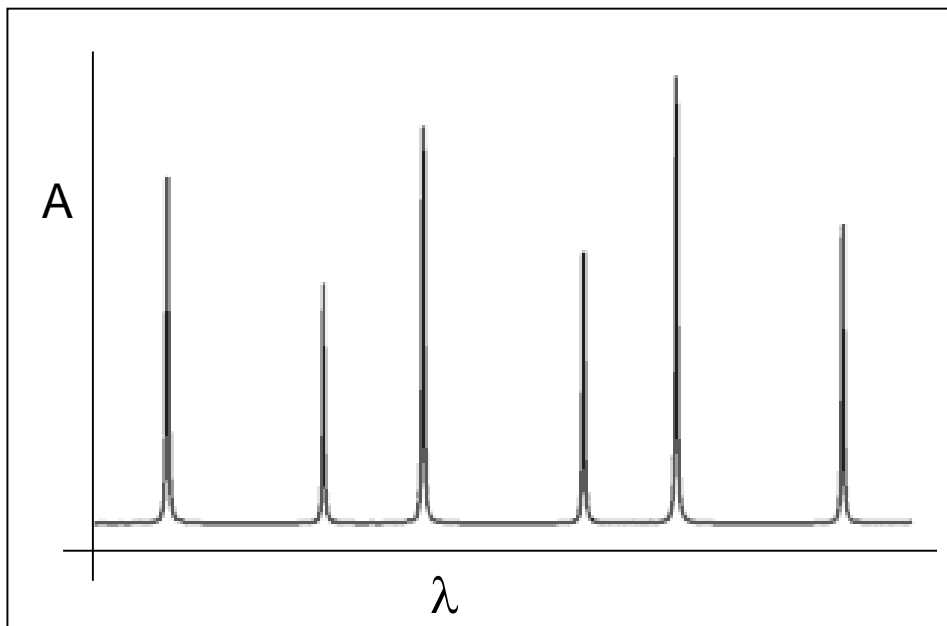
Absorção atômica



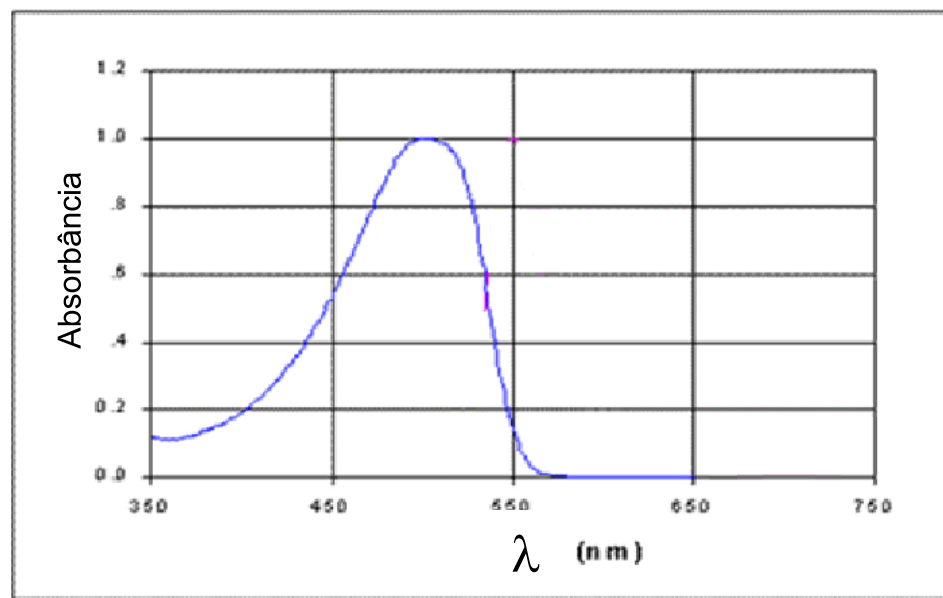
Absorção Molecular



Absorção Atômica vs Absorção Molecular



ÁTOMOS



MOLÉCULAS

Processo de Relaxação

- **Relaxação não radiativa**

- Perda de energia em pequenas etapas permitindo a volta ao estado fundamental
- Energia de excitação é convertida em energia cinética por colisão
- Pequeno aumento de temperatura pode ocorrer

- **Relaxação Fluorescente e Fosforescente**

- Após a absorção de radiação por átomos e moléculas o retorno ao estado fundamental se dá por re-emissão de radiação
 - Fluorescência $\sim 10^{-5}$ s
 - Fosforescência $> 10^{-5}$ s
- Fluorescência Ressonante: a energia da radiação emitida tem frequência idêntica a da radiação de excitação
 - Mais comuns em átomos no estado gasoso pois não apresentam níveis de energia vibracional sobrepostos aos níveis energéticos eletrônicos

Relaxação

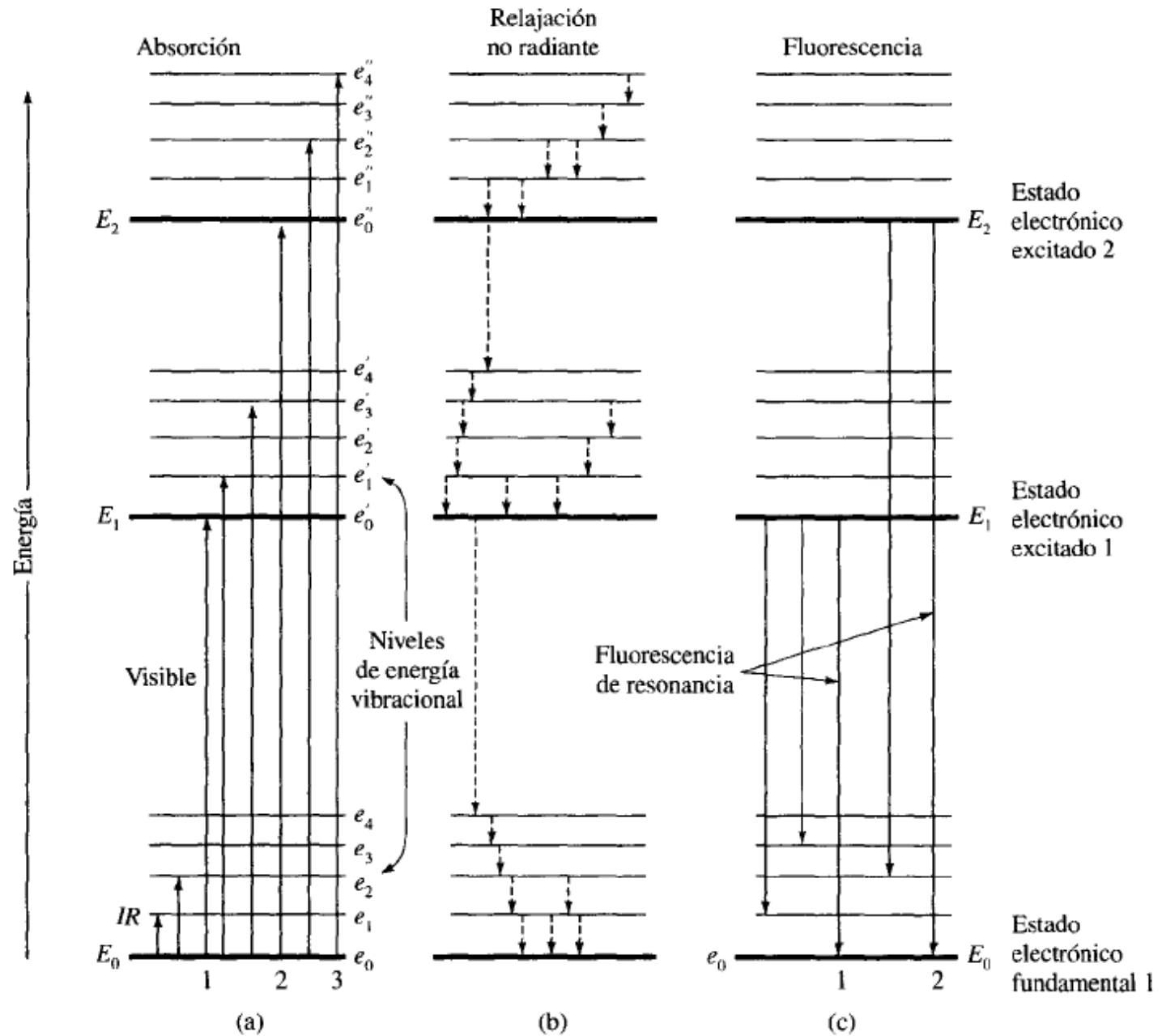
- **Fluorescência não ressonante**

- Observada em moléculas; é decorrente da excitação, por absorção da radiação, do estado fundamental para qualquer nível vibracional do estado excitado
- Por dissipação não radiativa rápida ($\sim 10^{-15}$ s) ocorre abaixamento da energia até o estado eletrônico excitado mais próximo ($\sim 10^{-8}$ s)
- A energia da radiação emitida ($E_2 - E_0$) é menor que a energia absorvida ($E_2 - E_0 + e_4 - e_0$)
- Portanto a radiação emitida apresentará frequência menor ou comprimento de onda maior que da radiação absorvida \Rightarrow *Desvio de Stokes*

- **Fosforescência**

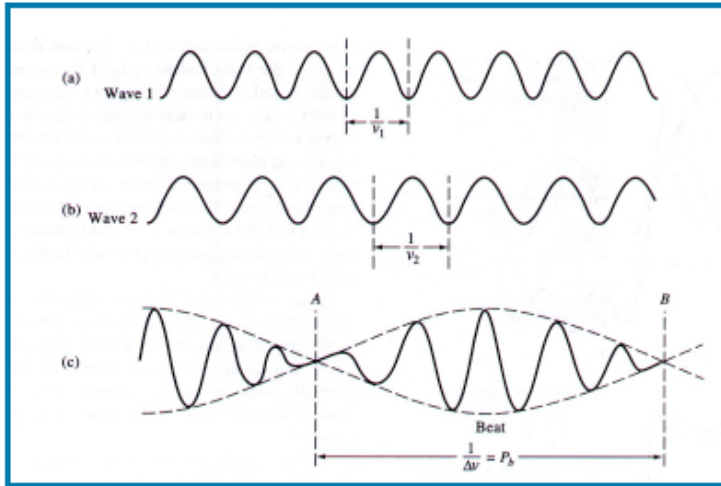
- Relaxação ocorre para um estado eletrônico excitado intermediário metaestável \Rightarrow *estado triplete* ($> 10^{-5}$ s)

Possibilidades de Transições energéticas



Princípio da Incerteza de Heisenberg

- Para a determinação da frequência ν_1 comparando com uma freq. padrão ν_2



- Para determinar a diferença de freq. ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$) deve-se determinar o período da batida (P_b) portanto o tempo de observação $\Delta t \geq P_b$, assim

$$\Delta t \geq 1/\Delta\nu \quad \text{ou} \quad \Delta t \Delta\nu \geq 1$$

- Multiplicando pela constante de Planck

$$\Delta t \cdot (h\Delta\nu) = h \quad \Rightarrow \quad \Delta E = h \Delta\nu$$

∴

$$\Delta t \cdot \Delta E = h$$

Aspectos Quantitativos de Medições Espectroquímicas

- Objetivo é medir a potência da radiação incidindo sobre uma área por unidade de tempo
- Em um instrumento, a energia radiante é convertida em sinal elétrico

$$S = kP + k_d$$

•Classes de Métodos Espectroquímicos

| Classe | Potência Radiante Medida | Relação com concentração | Tipos de Métodos |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------|---|
| Emissão | Emitida, P_e | $P_e = kc$ | Emissão atômica |
| Luminescência | Luminescente, P_l | $P_l = kc$ | Fluorescência, fosforescência e quimilumin. atômica e molecular |
| Espalhamento | Espalhada, P_{esp} | $P_{esp} = kc$ | Espalhamento Raman e turbidimetria |
| Absorção | Incidente, P_o e transmitida, P | $-\log P/P_o = kc$ | Absorção molecular e atômica |

Métodos de Absorção

- **É necessário a determinação da potência radiante em duas situações:**
 - antes do analito (P_0)
 - depois do analito (P)
- **A relação entre P_0 e P pode ser expressa em termos de**
 - *Transmitância*
 - *Absorbância* (absorvância)
- **A transmitância é a simples razão entre as duas potências:**

$$T = \frac{P}{P_0}$$

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

Absorbância

- **É a simples conversão matemática da transmitância**

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

Lei de Beer

- Para uma radiação monocromática

$$A = abc$$

a = absorptividade [$\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

b = caminho ótico [cm]

c = concentração [g L^{-1}]

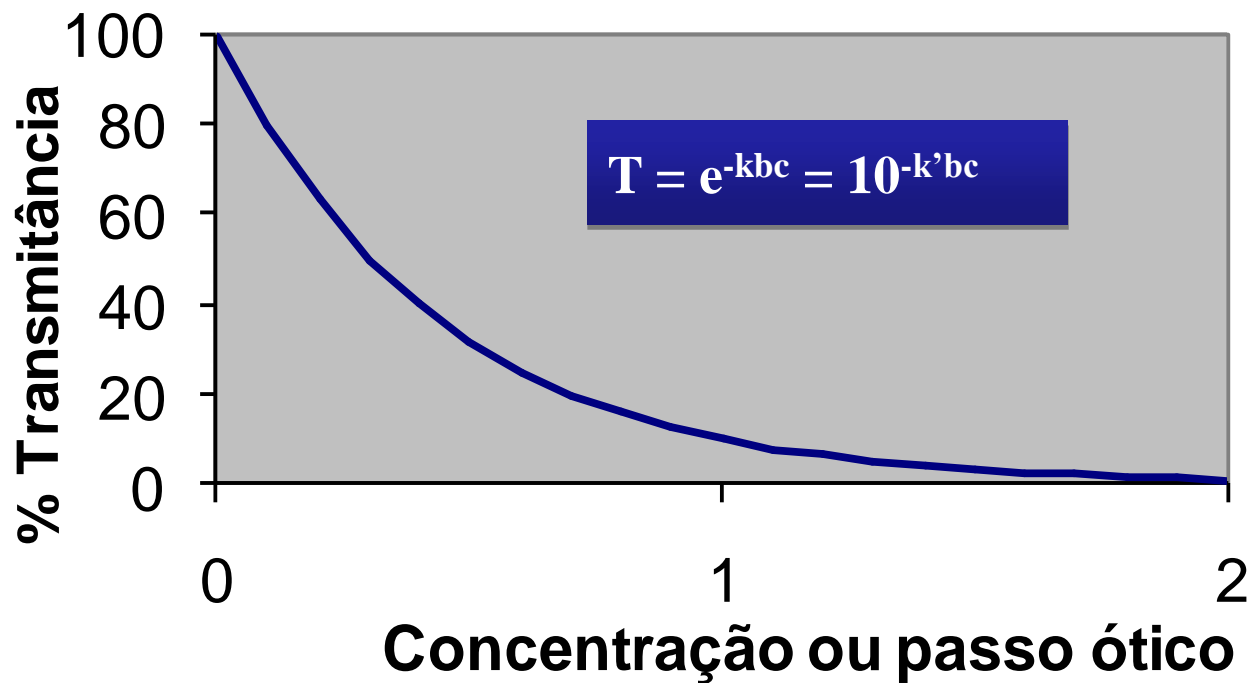
$$A = \epsilon bc$$

a = absorptividade molar [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

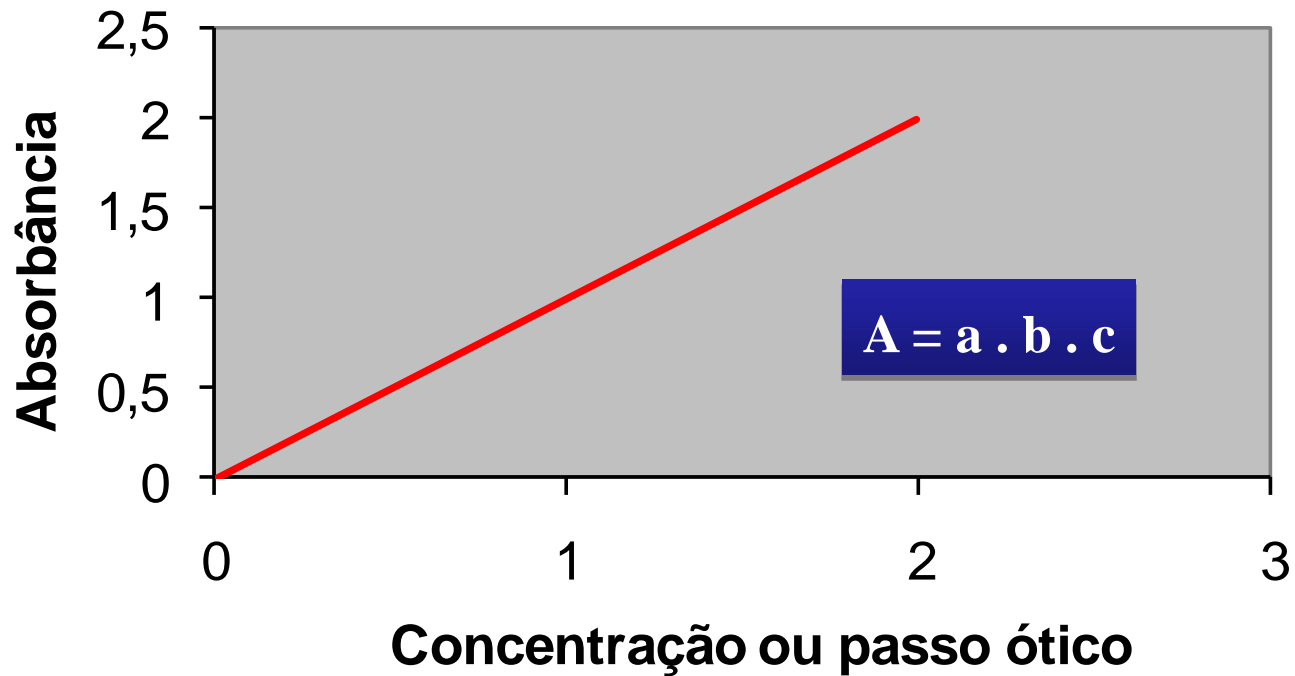
b = caminho ótico [cm]

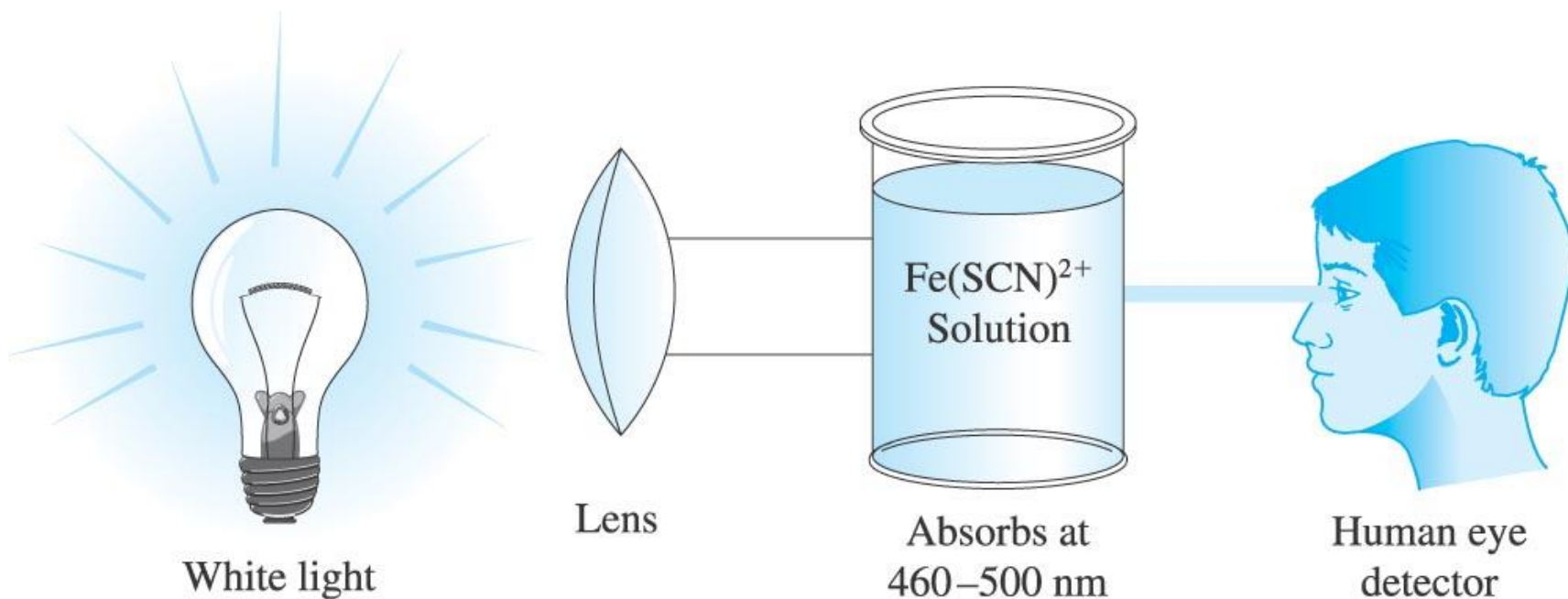
c = concentração [mol L^{-1}]

Transmitância em Função da Concentração



Absorbância em função da concentração

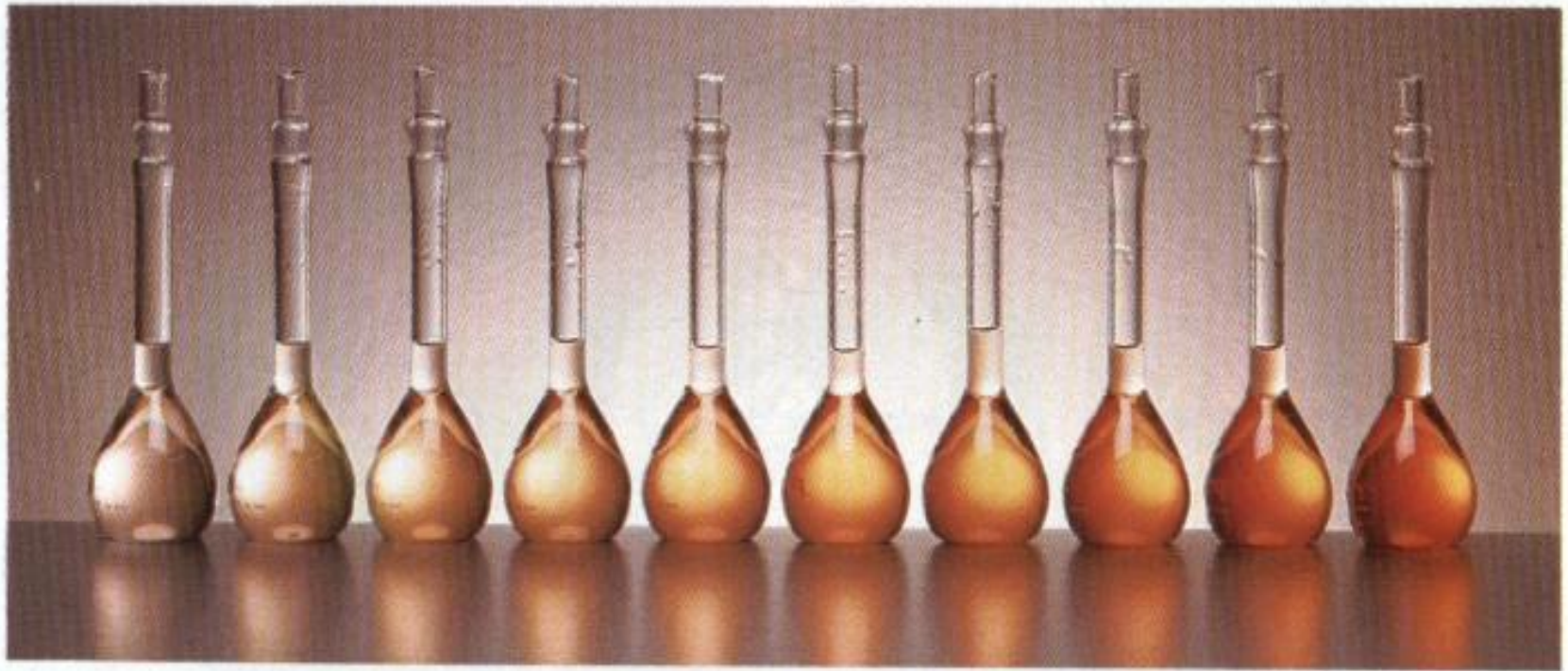




© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Color of a solution. White light from a lamp or the sun strikes the solution of $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. The fairly broad absorption spectrum shows a maximum absorbance in the 460 to 500 nm range. The complementary red color is transmitted.

Colorimetria Visual



Instrumento

