

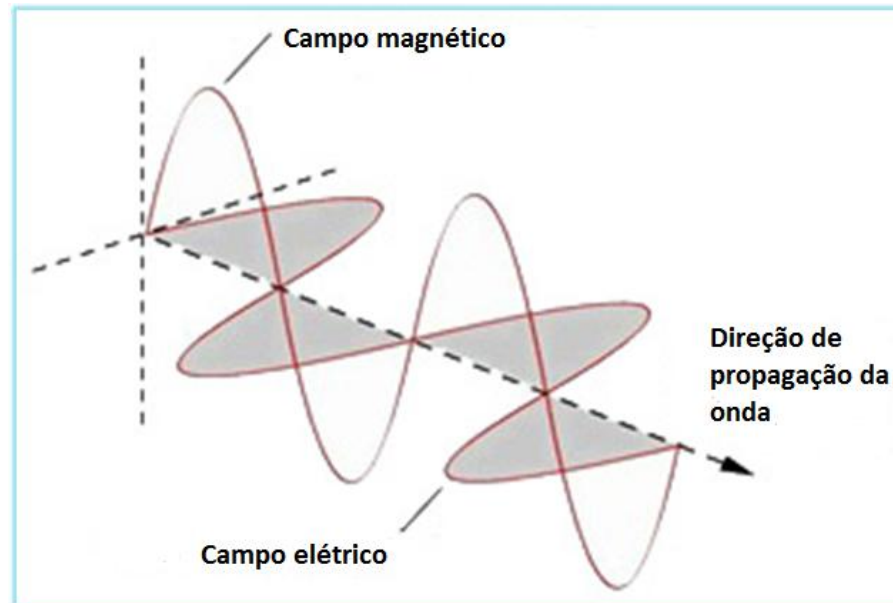
Espectroscopia de absorção molecular

Estudo relacionado a interação da radiação eletromagnética (energia) e a matéria. Pode ser utilizada para obter informações sobre identidade, estrutura e quantidade de substâncias.

Natureza da Luz:

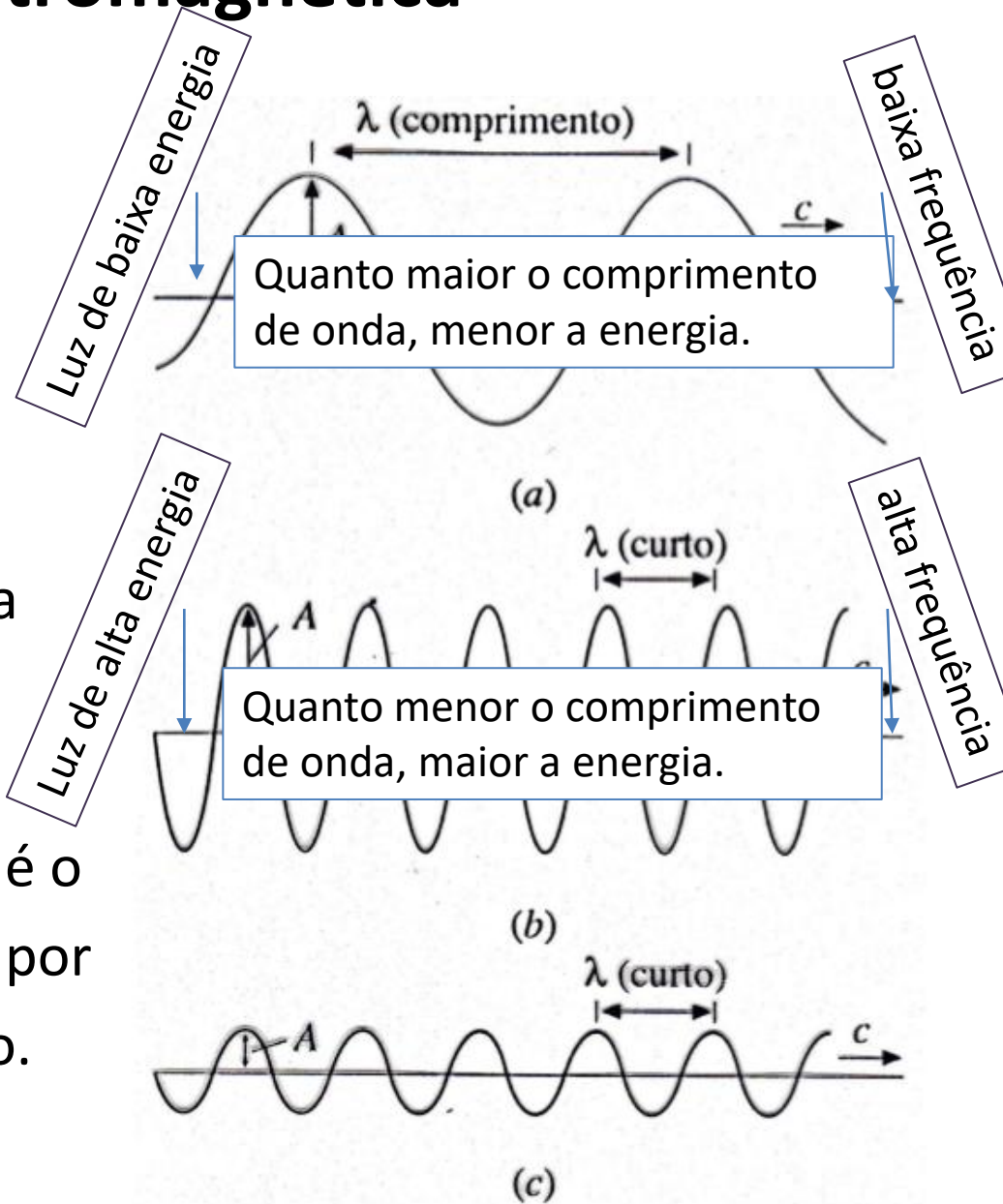
Radiação Eletromagnética

- ✓ Consiste em campos elétrico e magnético oscilantes
- ✓ Capaz de se propagar no vácuo com velocidade da luz ($c = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$)



Radiação Eletromagnética

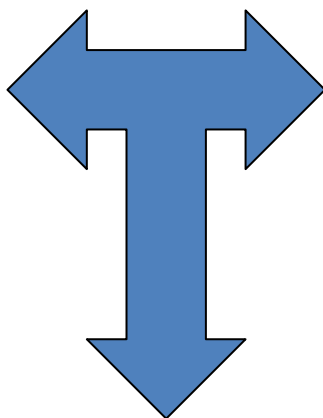
- ✓ Todas as ondas têm um comprimento de onda (λ) característico: distância entre duas cristas ou vales.
- ✓ A amplitude é definida como a altura de uma crista.
- ✓ A frequência, ν , de uma onda é o número de ciclos que passam por um ponto determinado tempo.



Relações entre energia, frequência e comprimento de onda

- ✓ A velocidade de uma onda é dada por sua frequência multiplicada pelo seu comprimento de onda.
- ✓ Para a luz, velocidade = c.

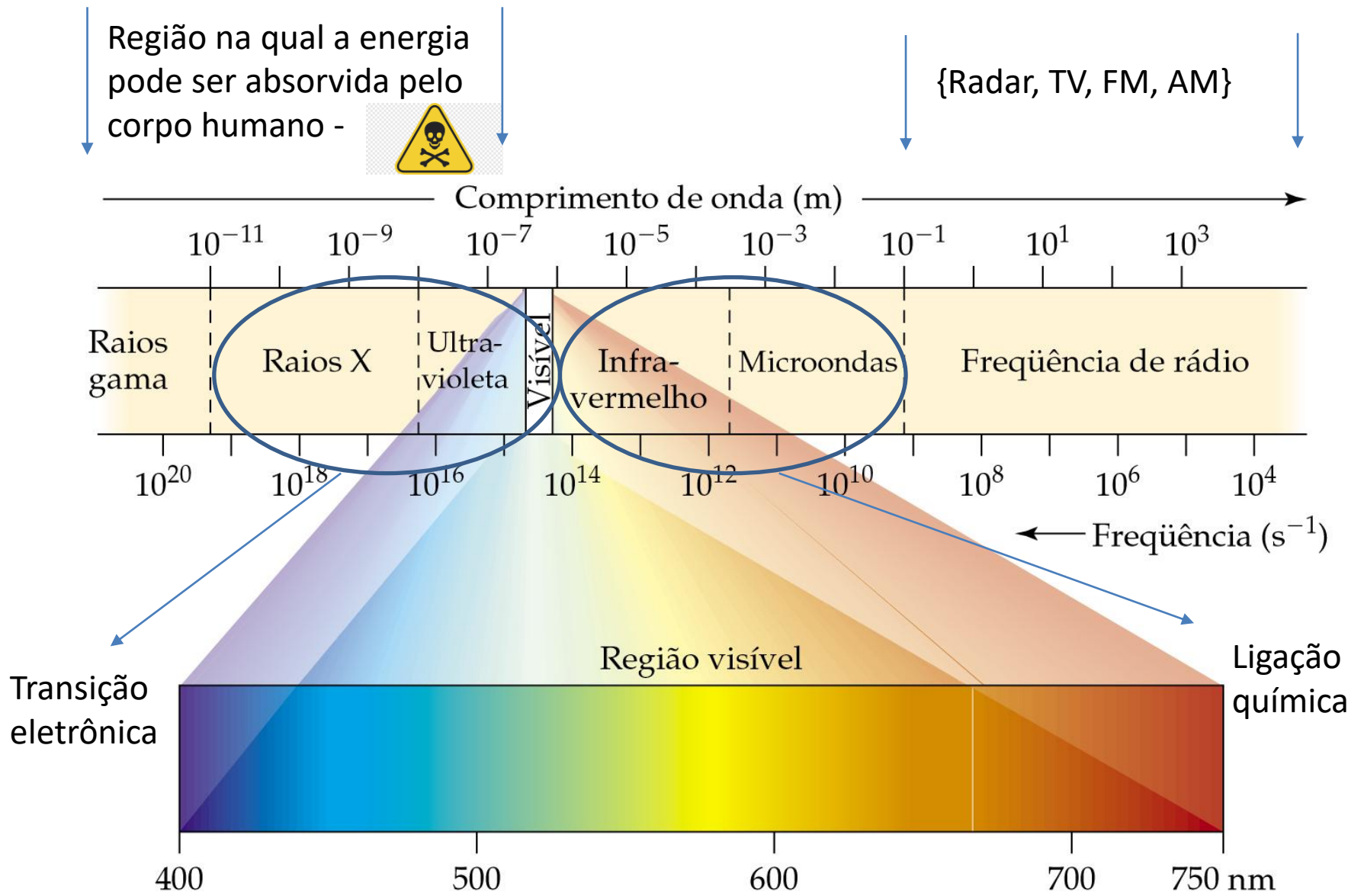
$$c = v \cdot \lambda$$



$$E = h \cdot v$$

$$\uparrow E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \downarrow$$

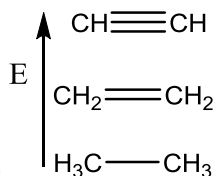
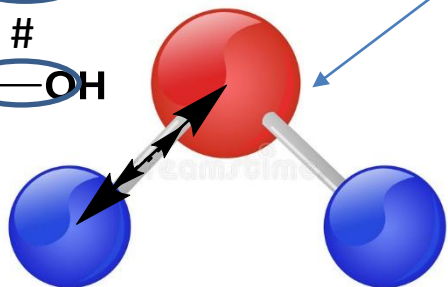
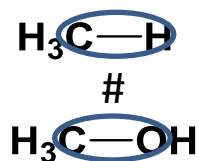
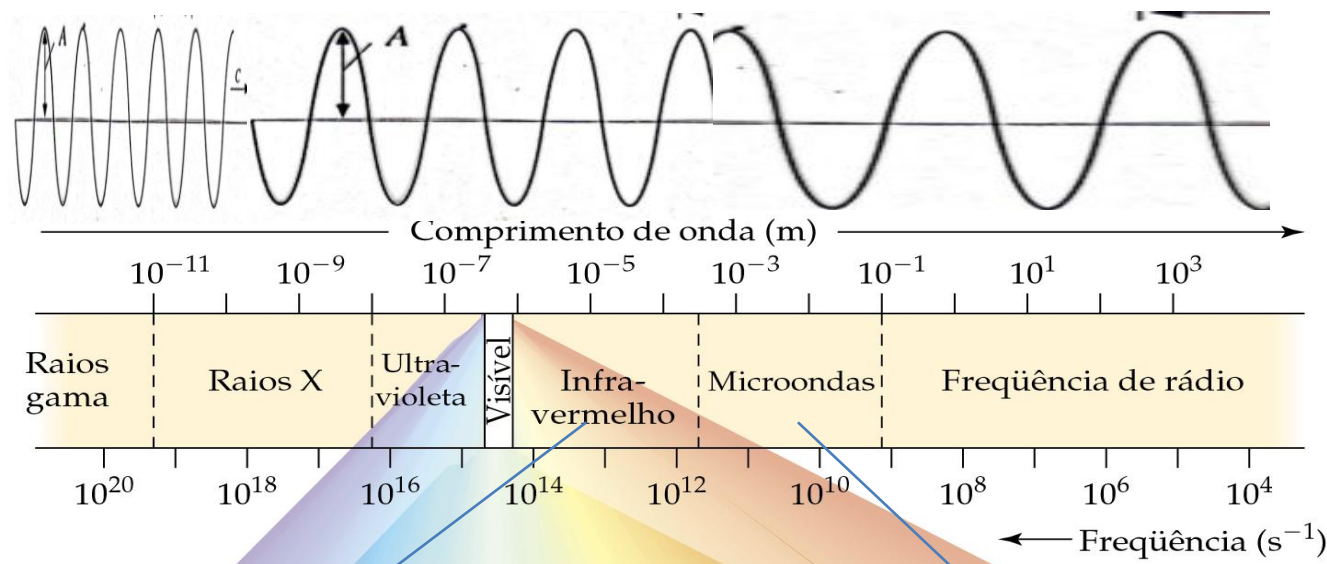
E = energia em cm^{-1}
h = Constante de Planck
c = velocidade da luz
 λ = comprimento de onda



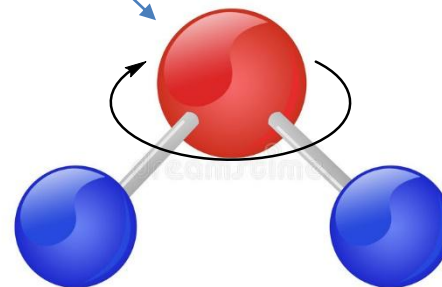
Espectroscopia vibracional

Microondas: energia rotacional

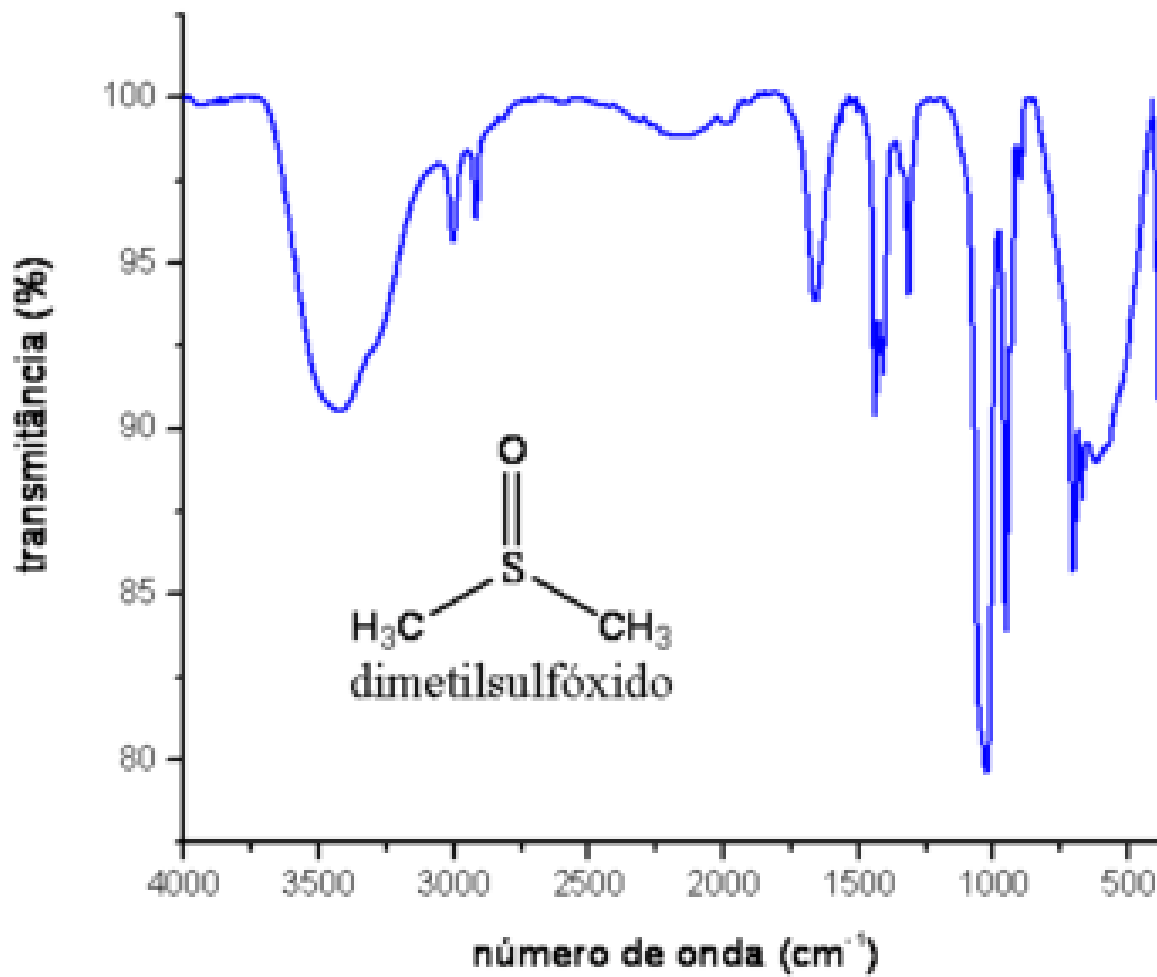
Infravermelho: energia vibracional



$T \propto k.E$ (energia cinética)



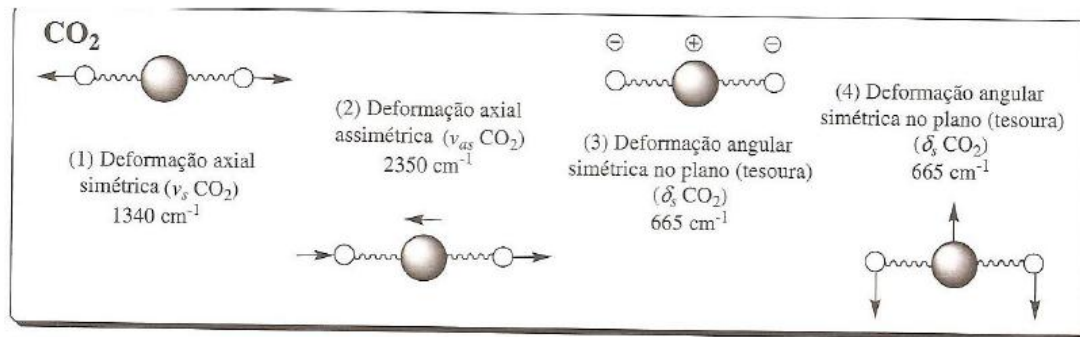
Espectro na região do infravermelho



VIBRAÇÕES FUNDAMENTAIS DA ÁGUA



VIBRAÇÕES FUNDAMENTAIS DO CO₂



Absorções em moléculas orgânicas

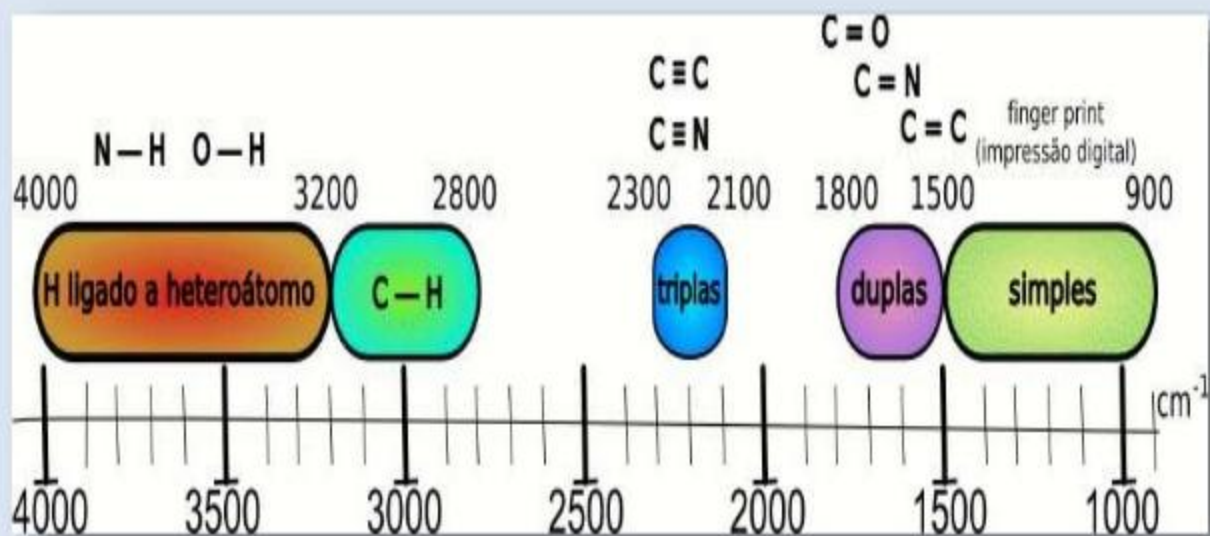
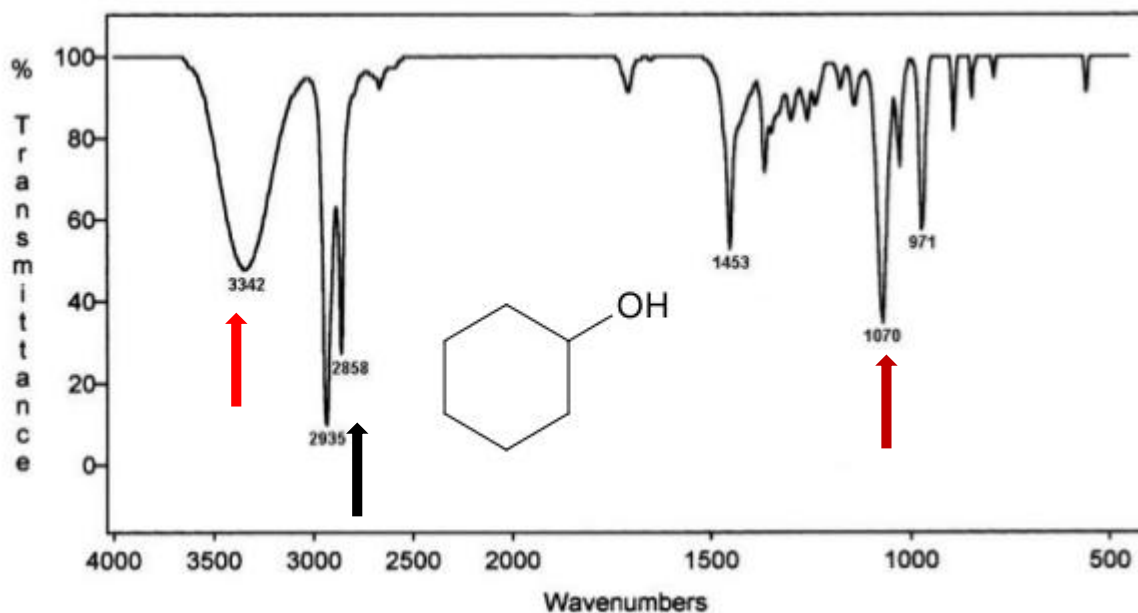


Figura 3: Regiões de interesse no espectro IV.
Fonte: Material didático do professor Pissani

Exemplos de vibrações características de moléculas orgânicas

| Número de Onda (cm ⁻¹) | Grupamento Característico |
|------------------------------------|--|
| 3324 | Deformação axial de >N-H |
| 2840 – 2854 | Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno) |
| 1730 | Deformação axial de >C=O |
| 1696 | Deformação axial de >C=O |
| 1544 | Deformação angular simétrica no plano de >N-H |
| 1446 | Deformação angular de C-H alifático (grupo metileno) |
| 1370 | Deformação angular de C-H alifático (grupo metila) |
| 1214 | Deformação axial assimétrica de -C-C(=O)-O (éster) |
| 1108 | Deformação axial assimétrica do -C-O-C- de éter |

Espectro na região do infravermelho do composto Ciclohexanol



Ligação

C-H

O-H

Ligação

C=O

C-O

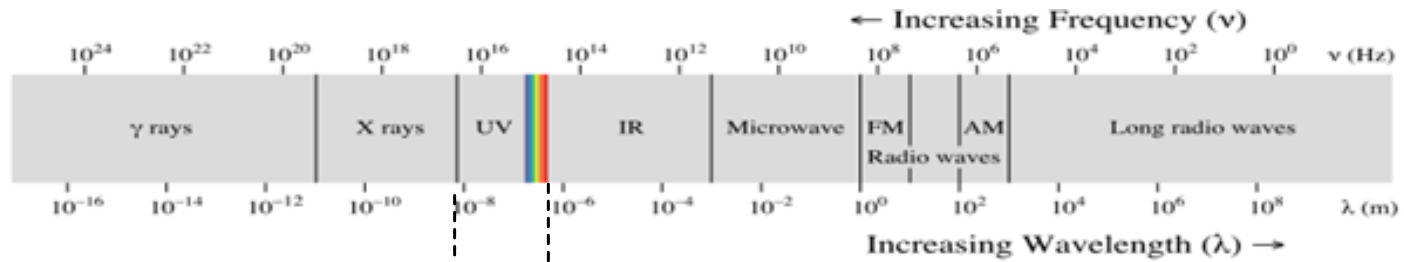
região
de frequência (cm^{-1})
2850 – 3300

3230 – 3500

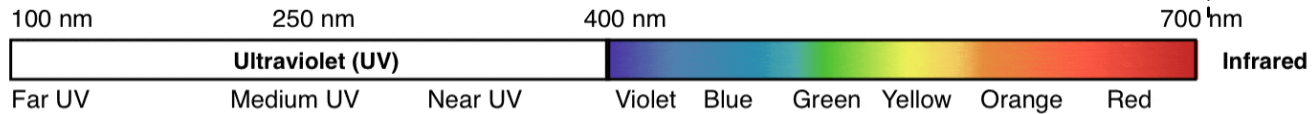
região
de frequência (cm^{-1})
1690 – 1760

1080 – 1400

ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL



The Electromagnetic Spectrum (UV and Visible)



← Higher energy (E)

$$E = h\nu$$

$h = \text{Planck's constant}$

Lower energy →

← Higher Frequency (ν)

$$\nu = E / h$$

Lower frequency →

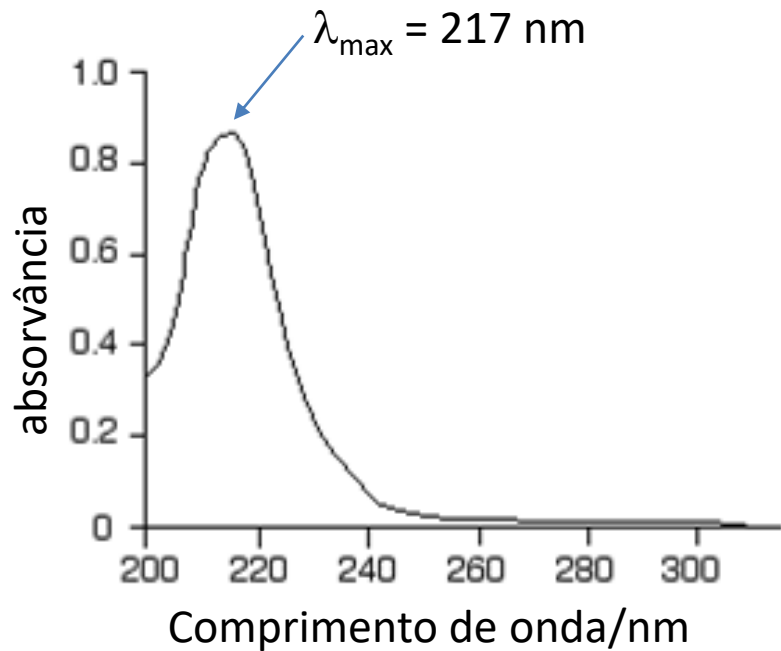
← Shorter Wavelength (λ)

$$\lambda = hc / E$$

since $c = \lambda \nu$
 $c = \text{speed of light}$

Longer Wavelength →

ESPECTRO ELETRÔNICO



Existência de bandas espectroscópicas

λ/nm

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

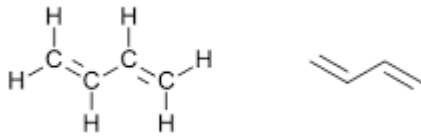
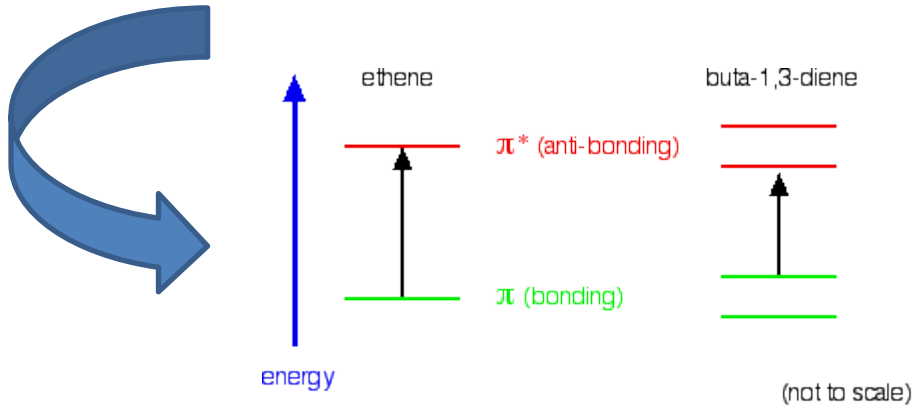
E = energia em cm^{-1}

h = Constante de Planck

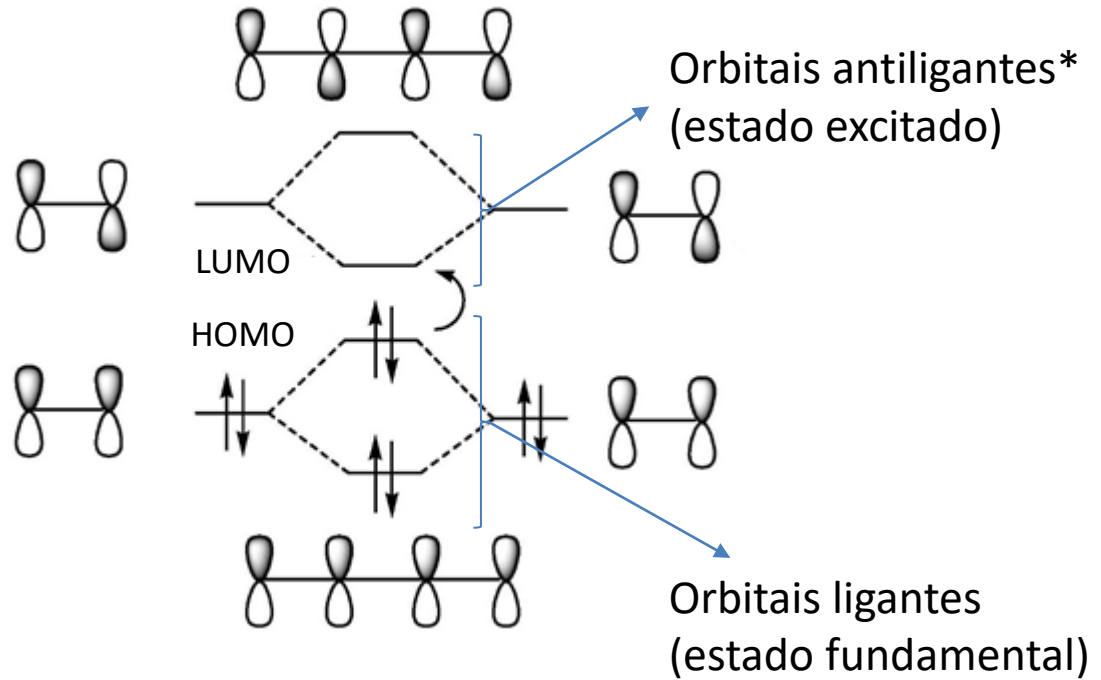
c = velocidade da luz

λ = comprimento de onda

***O espectro eletrônico é originado por transições eletrônicas.**



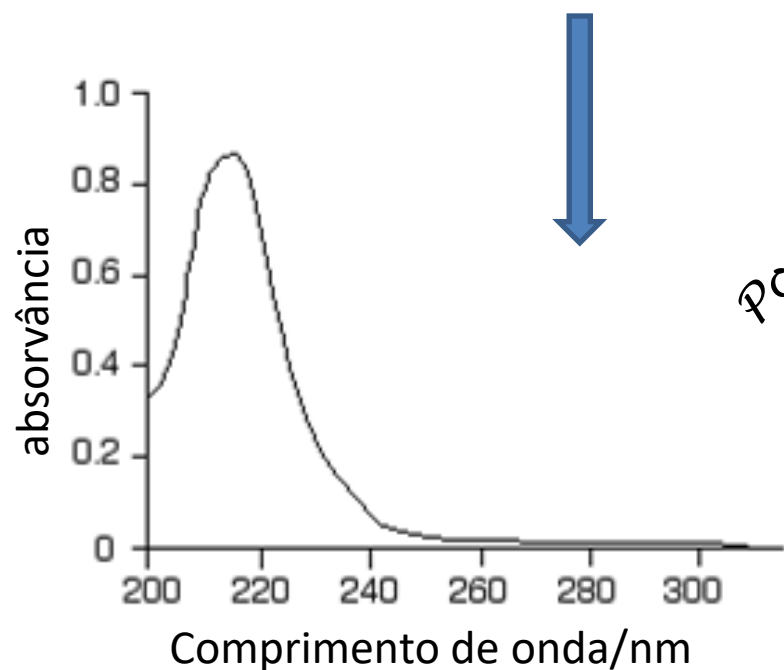
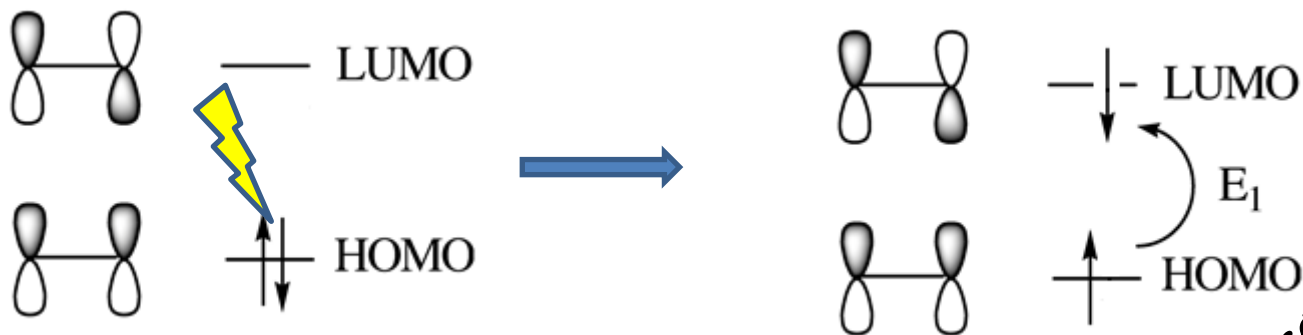
1,3-butadieno



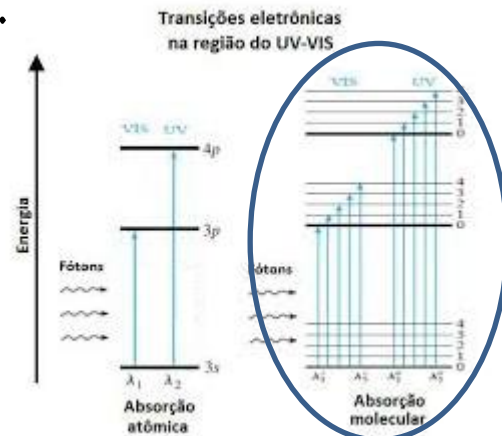
HOMO = highest occupied molecular orbital

LUMO = lowest desoccupied molecular orbital

Transição eletrônica

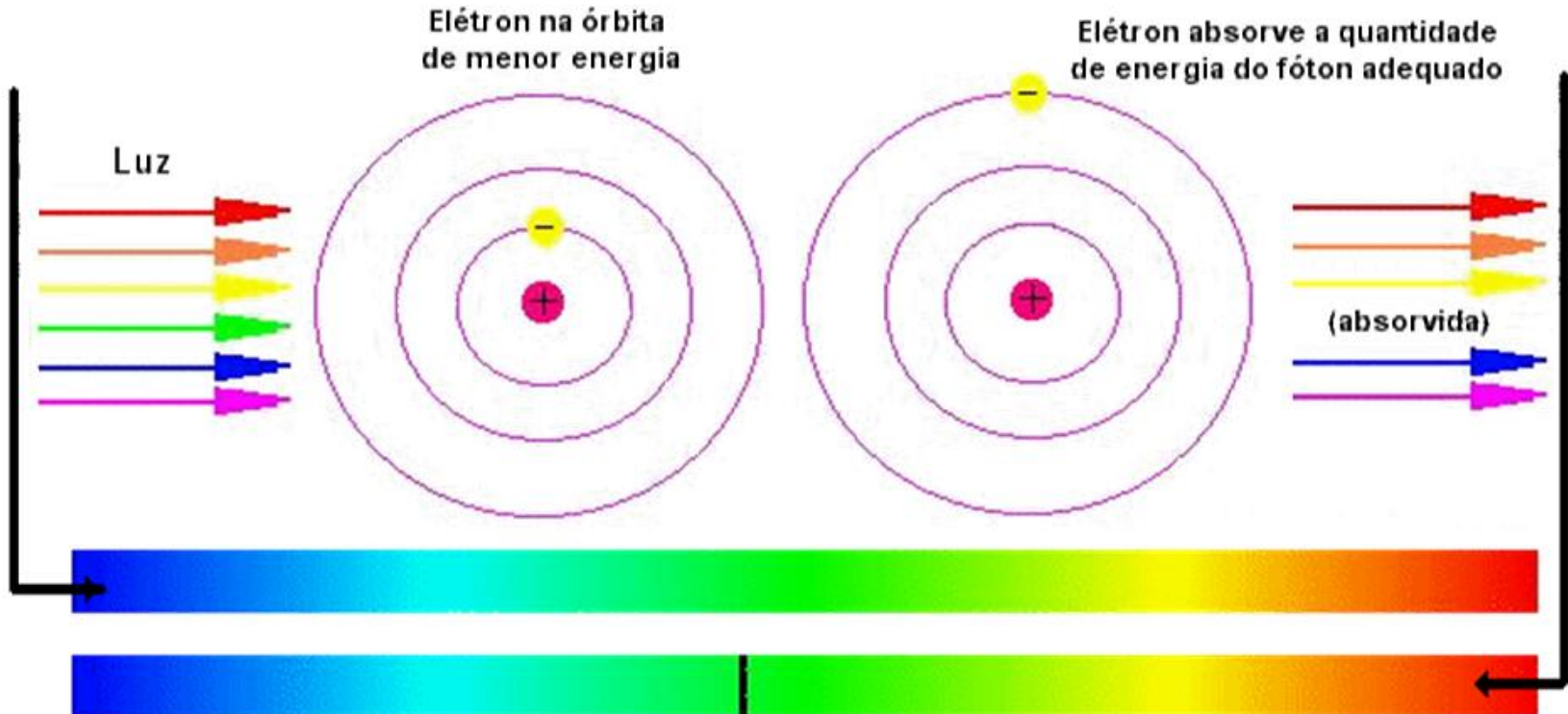


Por que o espectro eletrônico, não é uma linha reta e sim, uma banda?



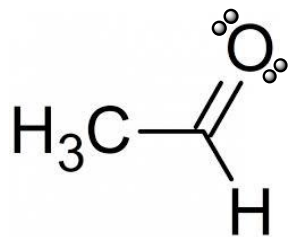
HOMO – LUMO é de fato, transição $\pi - \pi^*$

Absorção da luz

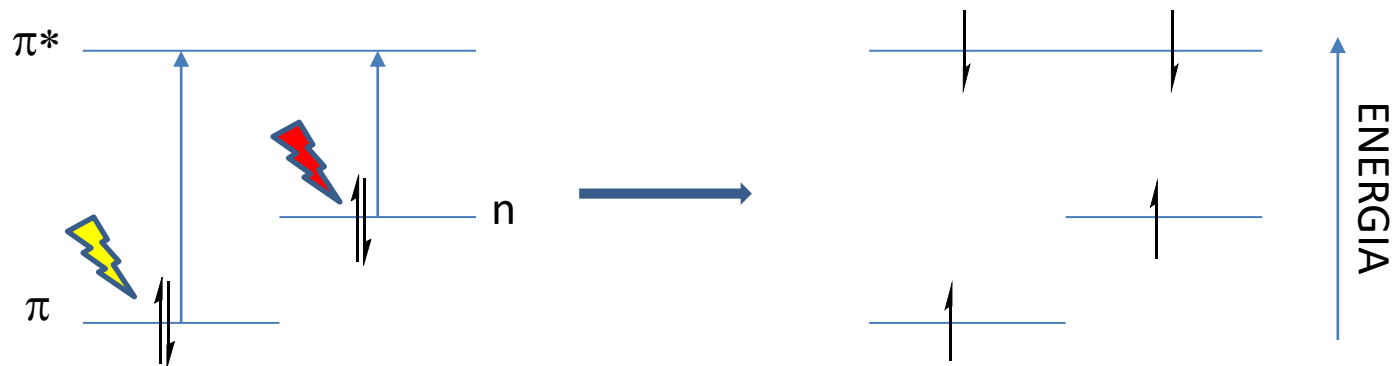


Espectroscopia UV-visível

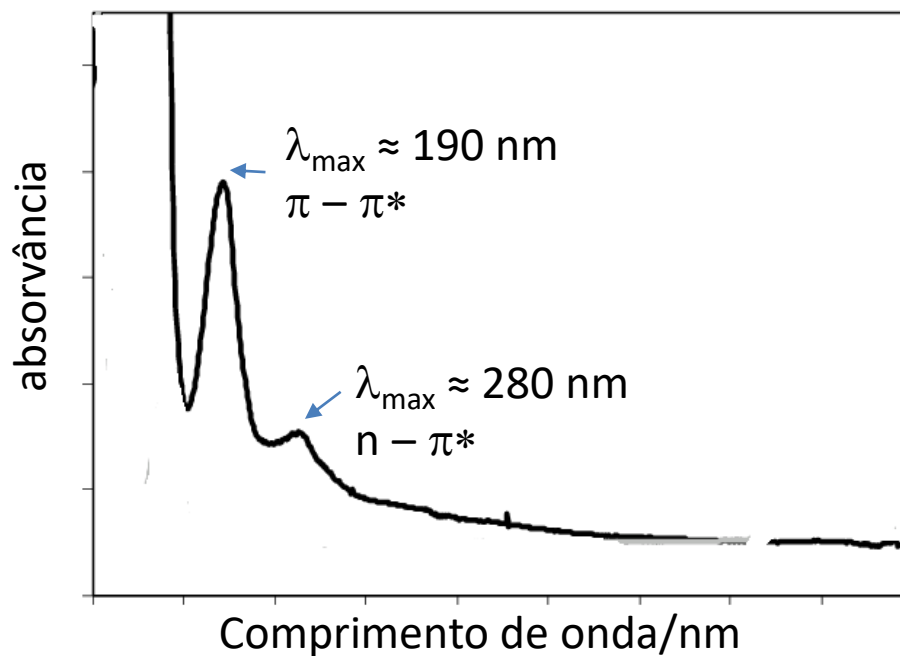
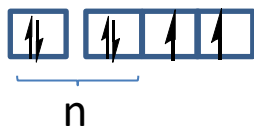
Também chamada de espectroscopia eletrônica corresponde à técnica de espectroscopia de absorção da radiação eletromagnética na região do UV-visível (ultra-violeta: 190 – 350 nm e Visível: 350-800 nm).



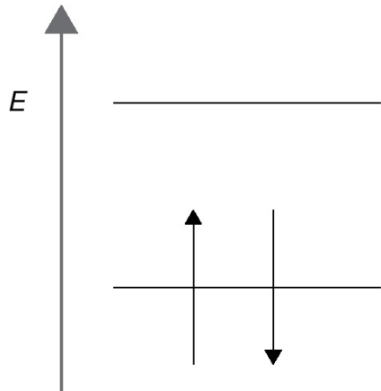
Etanal ou acetaldeído



O: $1s^2 2s^2 2p^4$



MULTIPLICIDADE DE SPIN

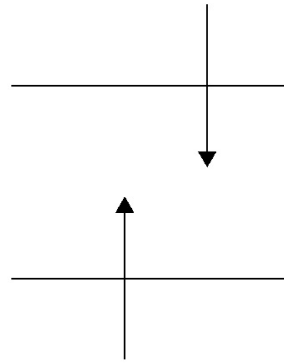


ESTADO FUNDAMENTAL

$$S = +1/2 - 1/2 = 0$$

$$2S + 1 = 1$$

1 significa ESTADO SINGLETO

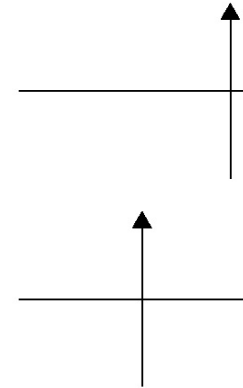


ESTADO EXCITADO

$$S = +1/2 - 1/2 = 0$$

$$2S + 1 = 1$$

1 significa ESTADO SINGLETO



ESTADO EXCITADO

$$S = +1/2 + 1/2 = 1$$

$$2S + 1 = 3$$

1 significa ESTADO TRIPLETO

Multiplicidade de spin = $2S + 1$

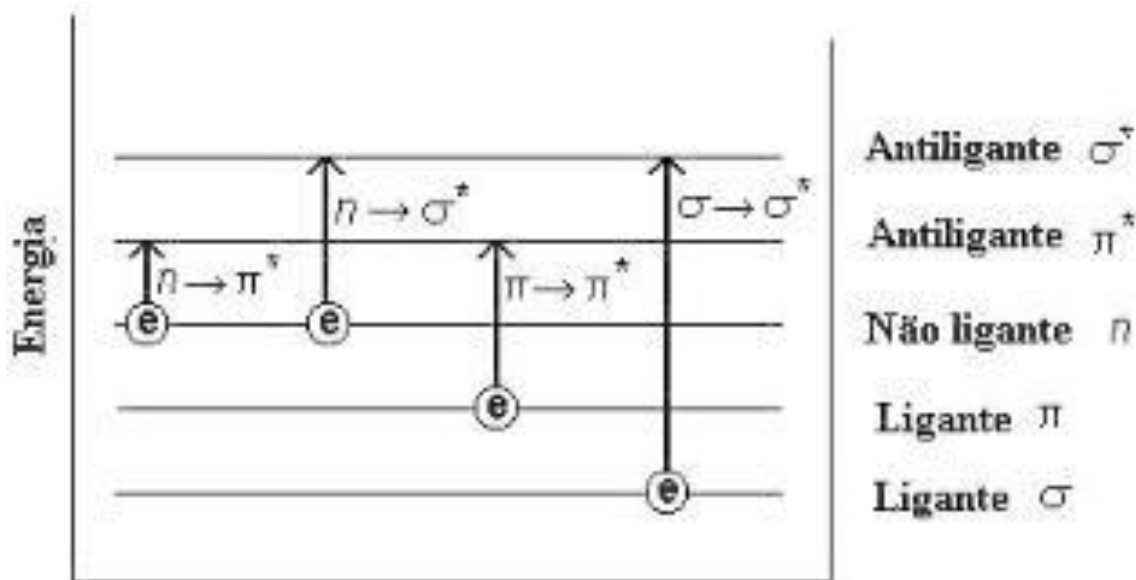
$$S = +1/2 \uparrow$$

$$S = -1/2 \downarrow$$

Tipos de transições eletrônicas

Transição $n - \sigma^*$: Estas transições envolvem níveis eletrônicos da molécula (σ) e orbitais não ligantes dos componentes, e costumam ter uma energia menor do que a $\sigma - \sigma^*$, geralmente entre 150 e 260nm. Embora esteja dentro da faixa estudada pela espectroscopia UV-visível, a intensidade das bandas é geralmente muito baixa. Devida a região de absorção, estas substâncias também são incolores.

Transições $n-\pi$ e $\pi-\pi^*$: Moléculas que possuem insaturações ou seja, ligações π , apresentam este tipo de transição. Podem ocorrer na faixa do UV ou do visível, porém mais comum na faixa do ultravioleta. Os centros absorvedores deste tipo de absorção são geralmente chamados cromóforos.



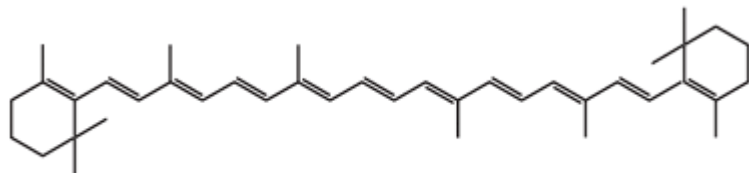
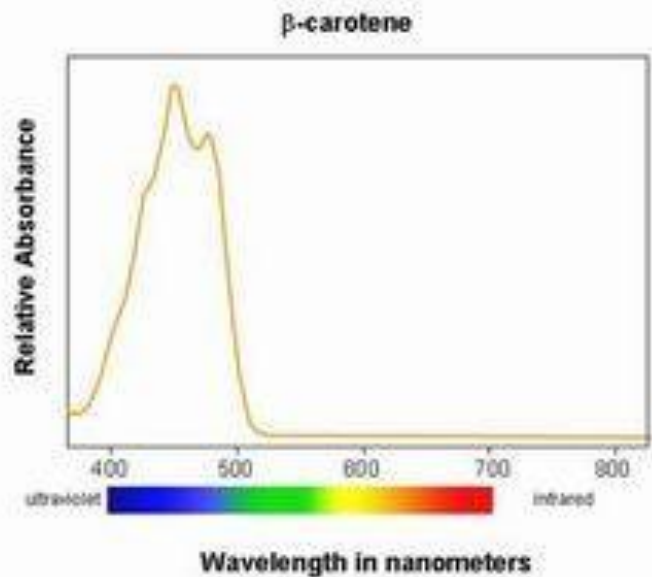
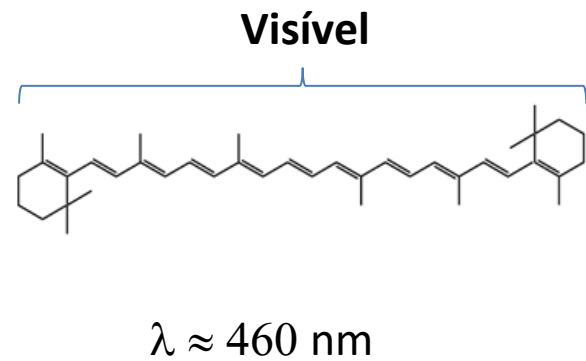
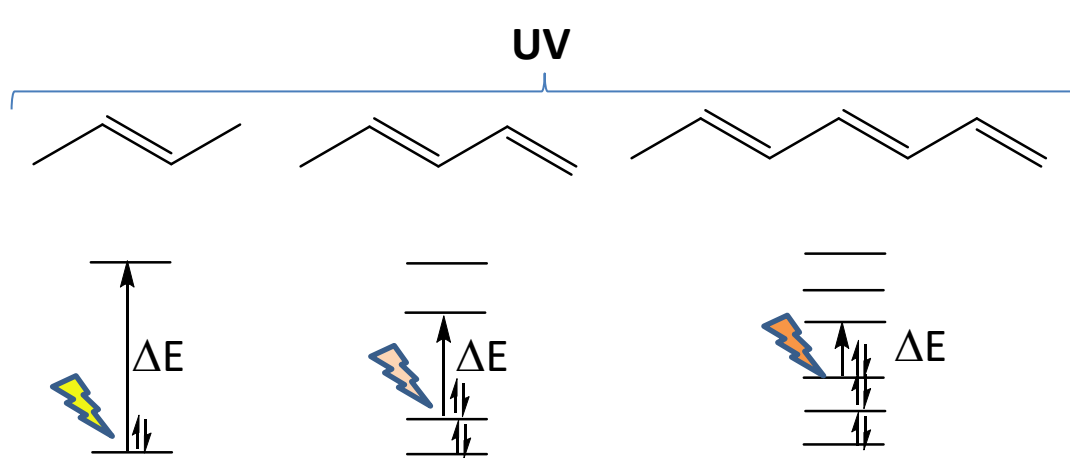


Figura 1. Estrutura do β -caroteno

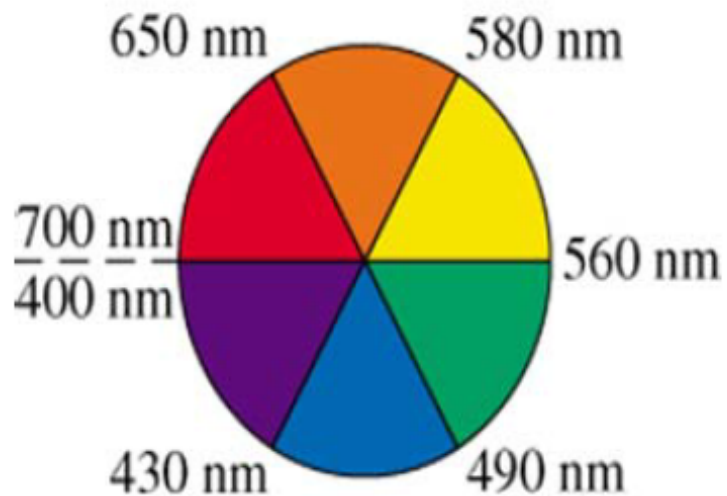
Absorção na região do visível. A que se deve:



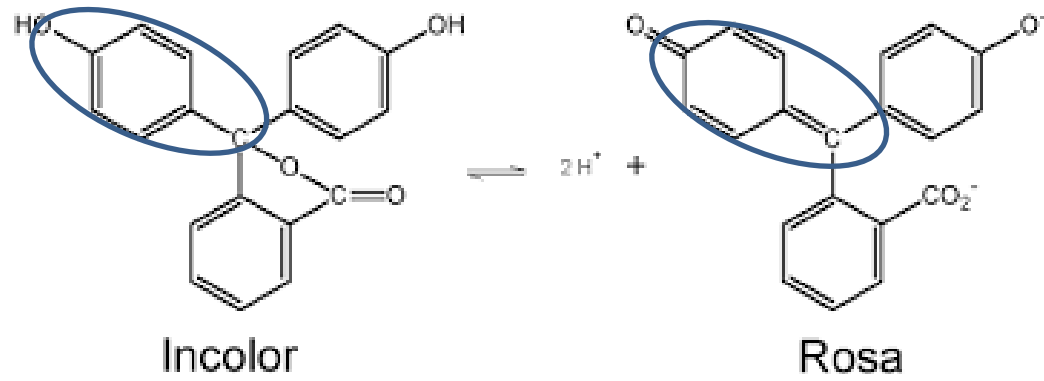
Suco contendo β -caroteno



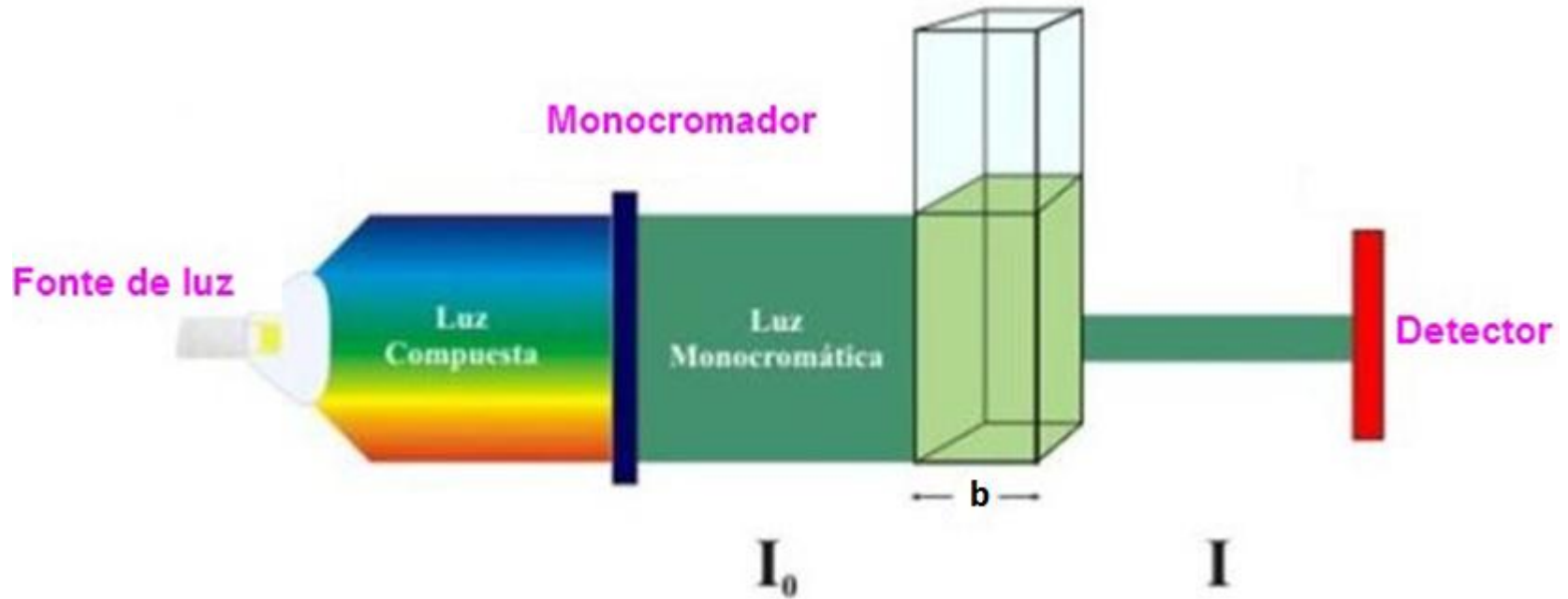
✓ A nossa percepção de cores depende dos comprimentos de onda absorvidos e refletidos por um determinado objeto.



| <i>c.d.o. absorvido (nm)</i> | <i>Cor observada (nm)</i> |
|------------------------------|------------------------------|
| 400 nm (violeta) | Verde-amarelado (560 nm) |
| 450 nm (azul) | Cor-de-laranja (600 nm) |
| 490 nm (azul-esverdeado) | Laranja-avermelhado (620 nm) |
| 570 nm (amarelo-esverdeado) | Violeta (410 nm) |
| 580 nm (amarelo) | Azul escuro (430 nm) |
| 600 nm (cor-de-laranja) | Azul (450 nm) |
| 650 nm (vermelho) | Verde (520 nm) |



O equipamento - espectrofotômetro

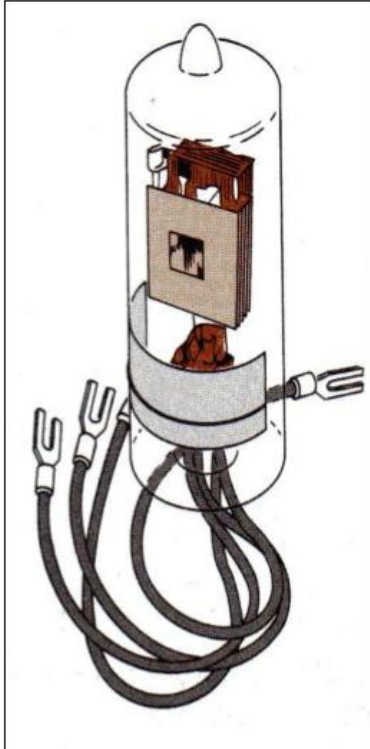


I_0 = radiação que incide na amostra

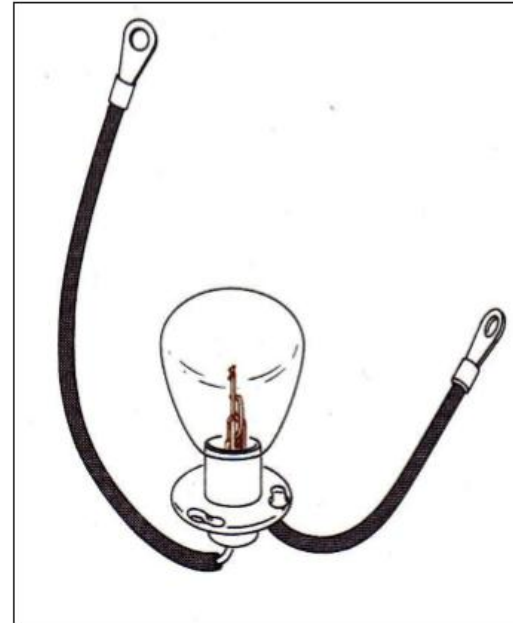
I = radiação transmitida pela amostra

b = caminho óptico

Fontes de Radiação



Lâmpada de Deutério
(λ : 160 – 380 nm)



Lâmpada de Tungstênio
(λ : 350 – 2200 nm)

O equipamento - espectrofotômetro

Monocromador → capaz de fracionar a luz, selecionando os comprimentos de onda.

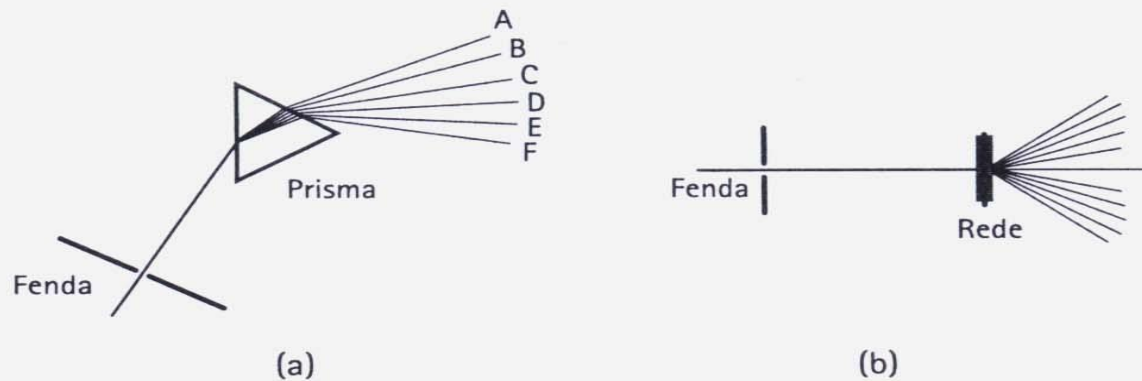


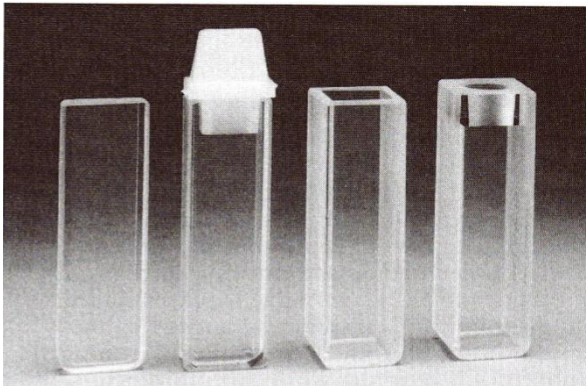
Figura 3.3 – a) Dispersão da radiação por um prisma;
b) Dispersão da radiação por uma rede de difração de transmissão.

O equipamento - espectrofotômetro

Detector → transformam energia radiante em sinal elétrico.



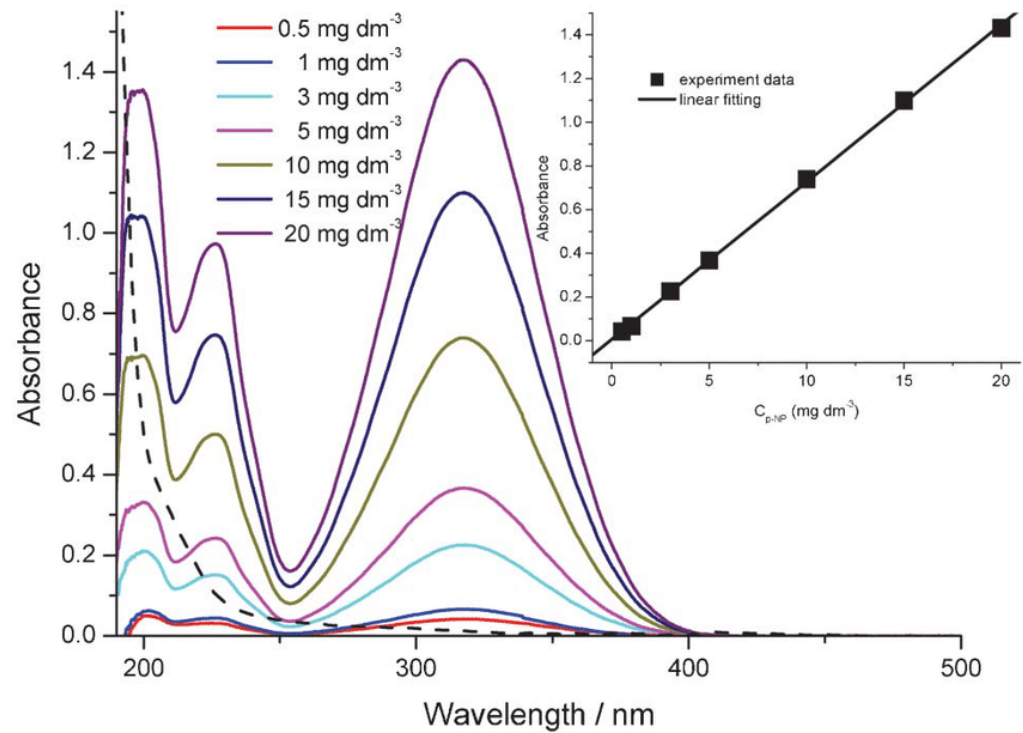
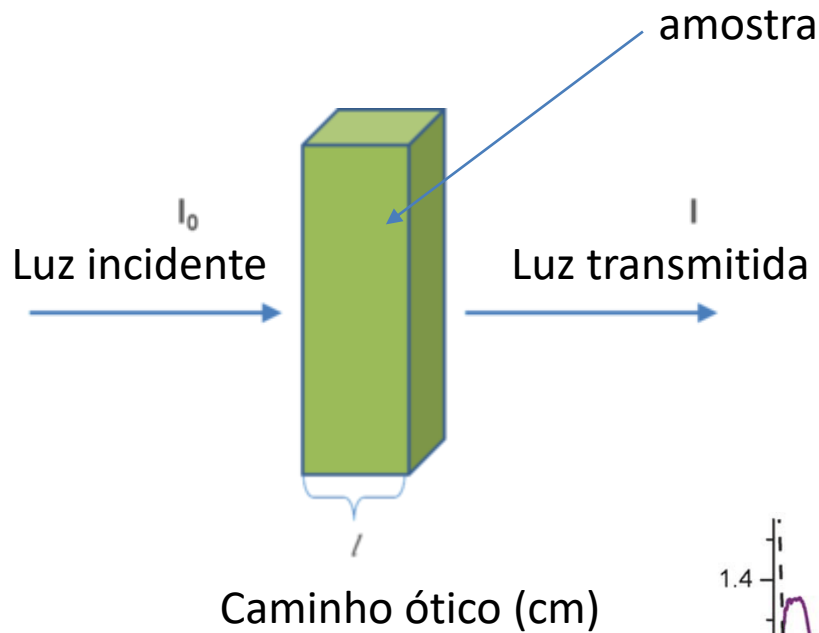
Fotomultiplicadores:
possuem uma superfície ativa capaz de absorver radiação, emitindo elétrons (sinal elétrico).



Cubetas: utilizada para análise das amostras



Material transparente → quartzo, vidro plástico



Lei de Lambert-Beer

A absorção da radiação segue a lei de Lambert-Beer, ou seja, a absorção molecular está baseada na medida da transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contendo o analito acondicionado em um recipiente transparente de caminho óptico conhecido (b). De forma geral, a absorbância (A) do analito está diretamente relacionada à sua absorbância, conforme a equação abaixo:

$$A = -\log T = \log I_0 / I = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Simplificando:

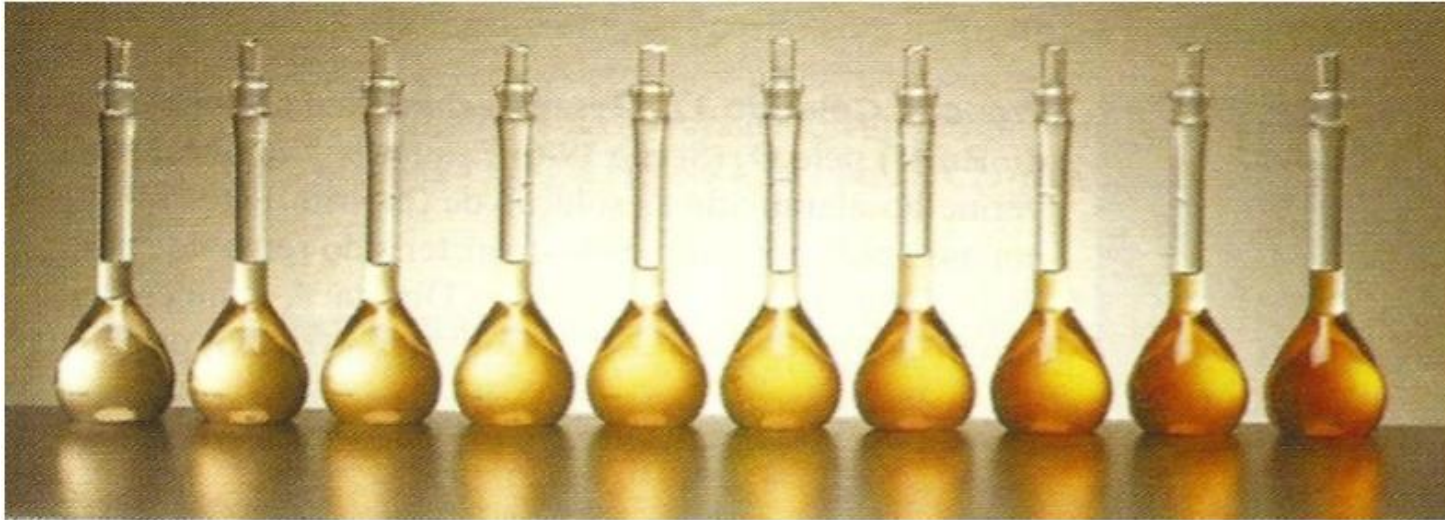
$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A → absorbância da radiação

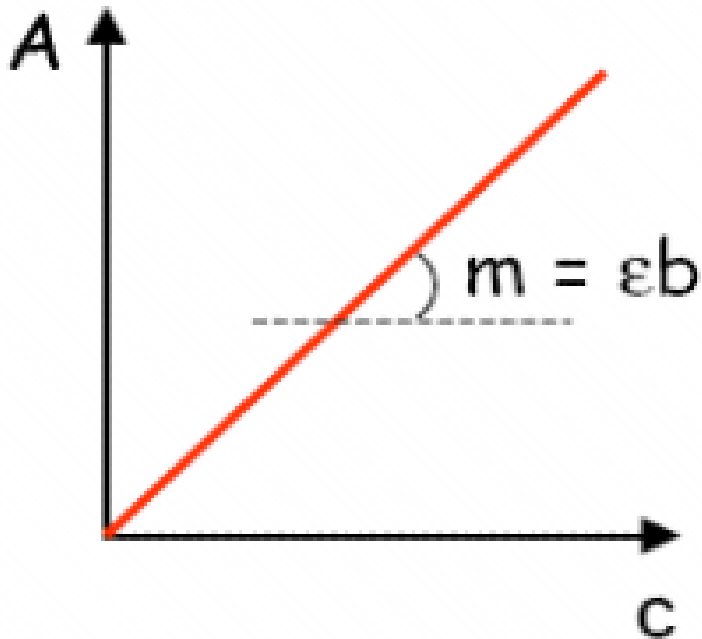
c → concentração da solução (geralmente em mol/L)

b → caminho óptico (cm)

ϵ → permissividade da banda ou absortividade molar; característico de cada composto; depende da natureza do composto



Soluções de diferentes concentrações do composto $\text{Fe}(\text{fenantrolina})]^{2+}$



$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$



$$y = a + bx$$

Exercícios

1) 15 mg de um composto, que apresenta massa molar de 384,63 g/mol, foram dissolvidas em água, preparando-se 5,0 mL de uma solução. Após, retirou-se 1,0 mL dessa solução, diluindo-a à 10 mL.

a) Qual a concentração da solução preparada inicialmente?

b) Qual a concentração da solução diluída?

c) Considerando que a solução diluída foi transferida para uma cubeta de caminho óptico 0,5 cm e que a absorvância dessa solução no comprimento de onda $\lambda = 495$ nm foi de 0,634, calcule a absorvidade molar, ϵ , do composto no comprimento de onda em questão.

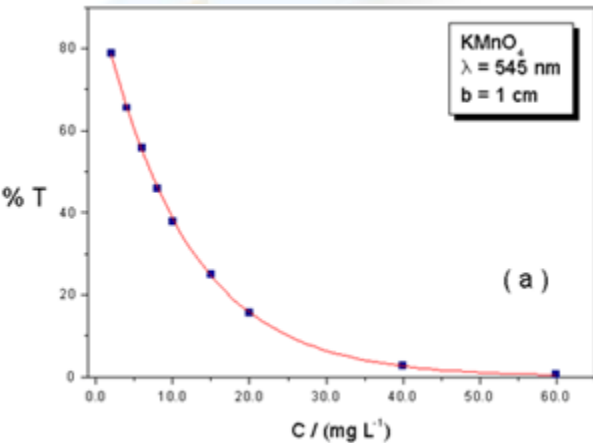
2) As soluções de compostos que contêm íons Cu^{2+} em água são azuis devido à presença do íon complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Este íon absorve na região do visível? Sugira uma explicação.

3) Fe(III) pode ser determinado espectrofotometricamente por reação com o SCN^- , para produzir um complexo vermelho, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, que absorve fortemente em 480 nm. Um litro de solução padrão estoque de Fe(III) foi preparado a partir de 0,8640 g de sulfato férrico amoniacal, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (massa molar= 482,19 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Três soluções foram preparadas por diluição da solução estoque de Fe(III) transferindo-se alíquotas de 2,5, 3,5 e 4,5 mL de tal solução para balões volumétricos de 100 mL e completando-se o volume de cada um com água destilada. Uma amostra sólida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e dissolvida com água destilada, obtendo portando uma quarta solução. Considerando os valores de absorbância (A) a seguir e $b=1\text{cm}$:

- Construa a curva analítica ou curva de calibração.
- Calcule a absortividade molar do composto, e, no comprimento de onda em questão.
- Calcule qual a massa de Fe(III) na quarta solução (amostra).

| Solução | Absorbância | Concentração |
|----------|-------------|--------------|
| Padrão 1 | 0,342 | C1 |
| Padrão 2 | 0,479 | C2 |
| Padrão 3 | 0,616 | C3 |
| Amostra | 0,463 | C4 |

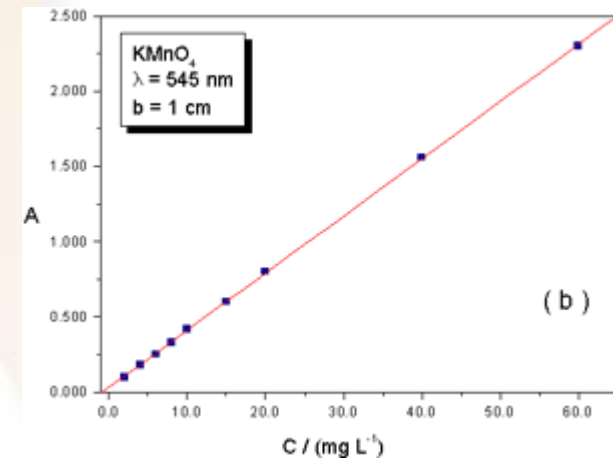
Lei de Lambert-Beer



Representação gráfica da Lei de Beer, para soluções de KMnO_4 em $\lambda = 545 \text{ nm}$ e um caminho óptico de 1 cm .

a) Em %Transmitância %T versus “c”

b) Em Absorbância A versus “c”

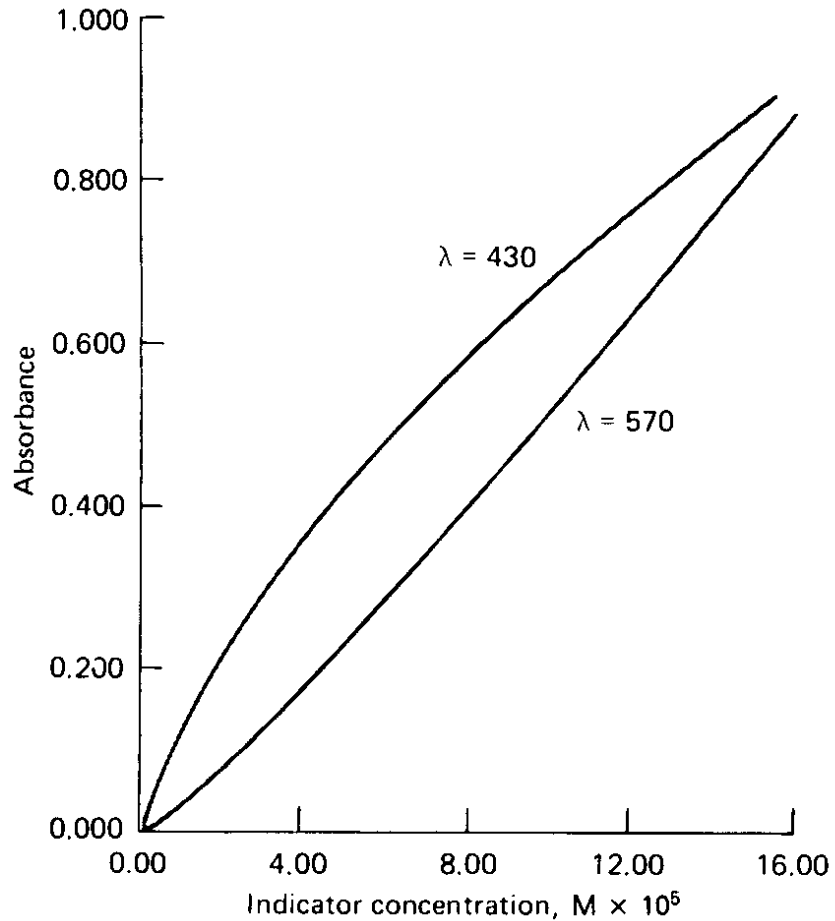


Limitações da Lei de Beer

Desvios reais:

- Lei de Beer é obedecida para soluções diluídas ($C \leq 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) conc. maiores ocorre interação entre as espécies absorventes: - espécies muito próximas - alteração na distribuição de cargas - alteração na capacidade de absorção
- Soluções diluídas, com alta concentração de eletrólito inerte: - interações eletrostáticas - alteração no coeficiente de absorvidade molar
- Coeficiente de absorvidade molar varia com o índice de refração da solução (soluções coloridas)

desvio químico: ocorre devido à dissociação,
reações com solvente



Desvio da Lei de Beer para solução não-
tamponada de um indicador HIn