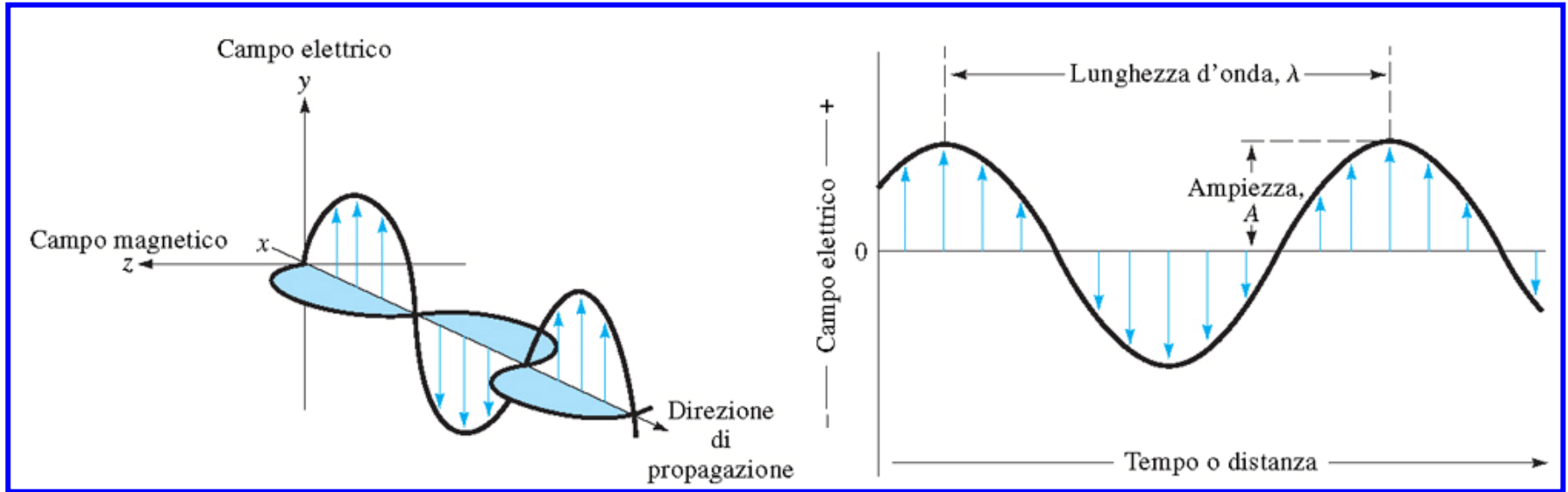


Natura ondulatoria della radiazione elettromagnetica



Alcuni parametri fondamentali:

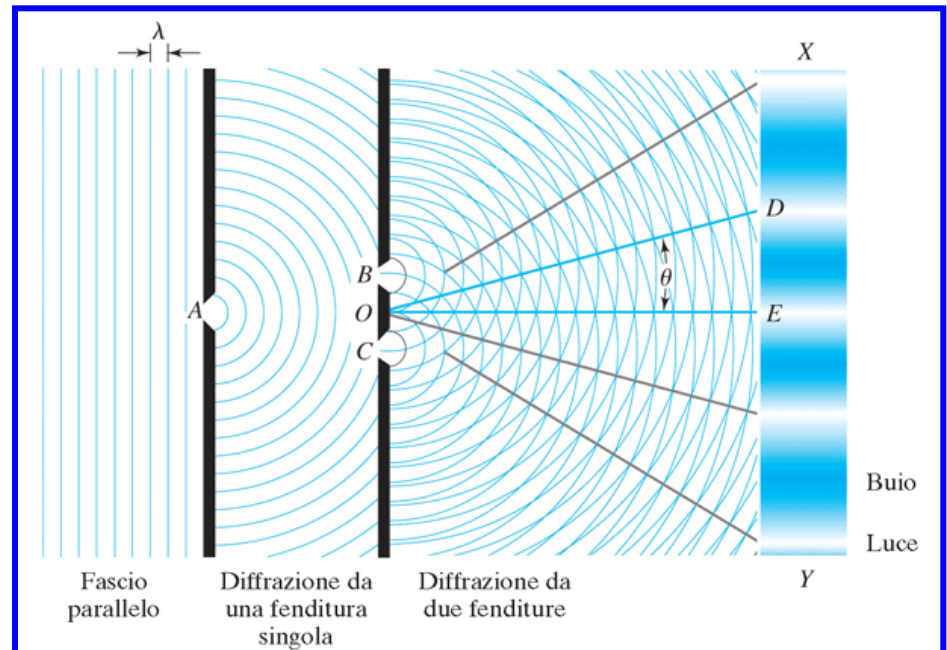
- ✓ Lunghezza d'onda (λ): distanza fra due punti successivi in cui l'onda ha la stessa ampiezza
- ✓ Velocità di propagazione (v): nel vuoto (c) 299782 km/s
- ✓ Periodo (p) : tempo che l'onda impiega per percorrere una distanza λ ($p = \lambda/v$)

- ✓ Frequenza (ν): numero di oscillazioni (cicli) complete effettuate in un secondo (Hertz, Hz), $\nu = 1/p$
- ✓ Indice di rifrazione rispetto al vuoto (n) : c/ν
- ✓ Intensità del campo elettrico in funzione del tempo:
$$I = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

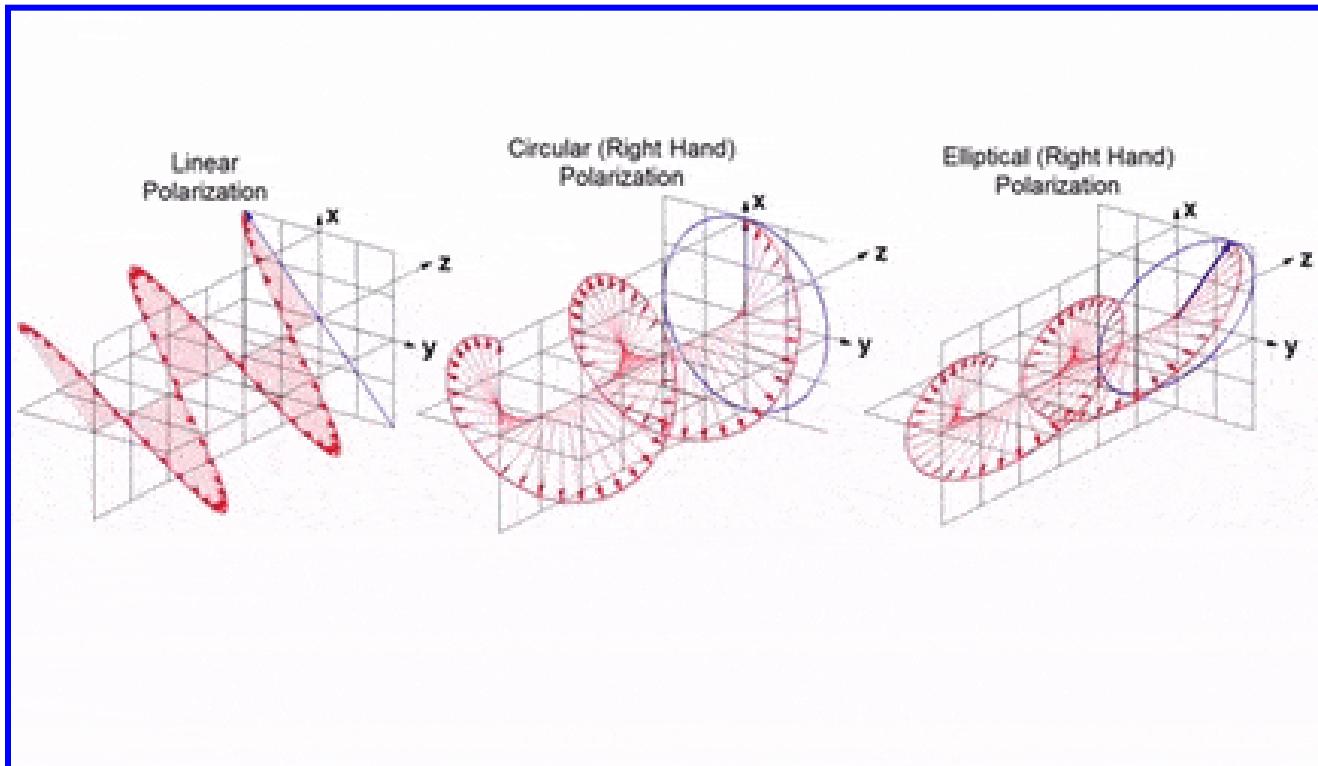
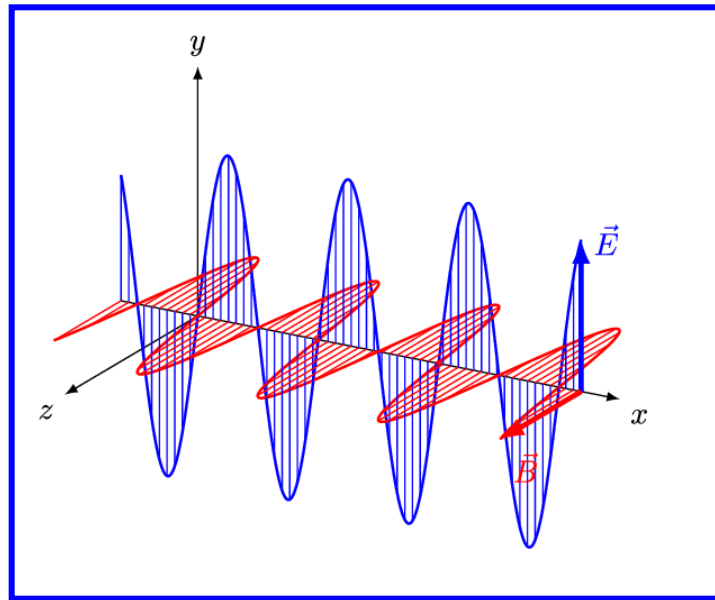
 A = Ampiezza, ϕ = fase dell'onda

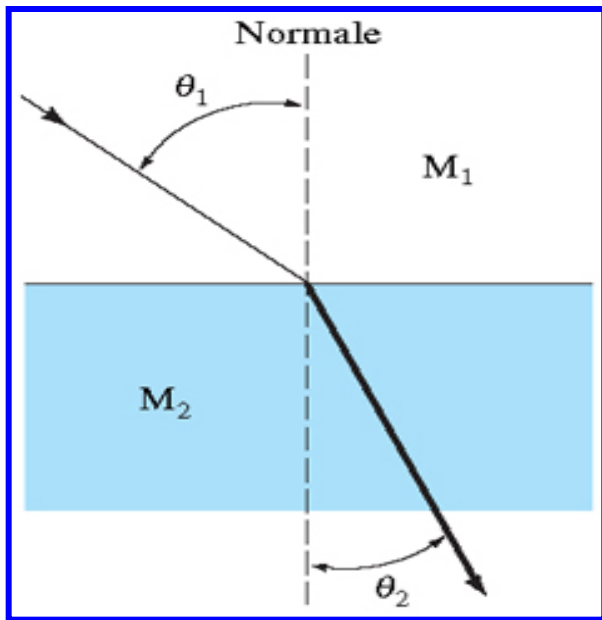
Esempi di manifestazioni della natura ondulatoria della radiazione elettromagnetica:

Diffrazione



Polarizzazione

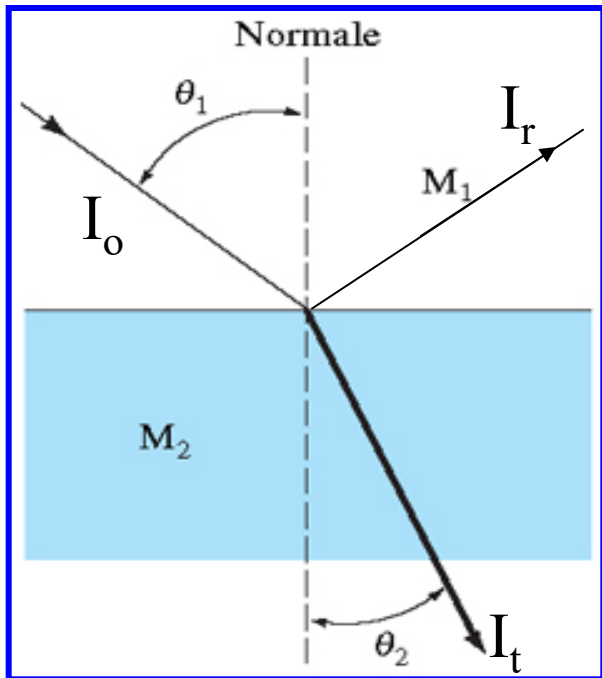




Rifrazione

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Legge di Snell



Riflessione

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

Natura corpuscolare della radiazione elettromagnetica

Effetto fotoelettrico

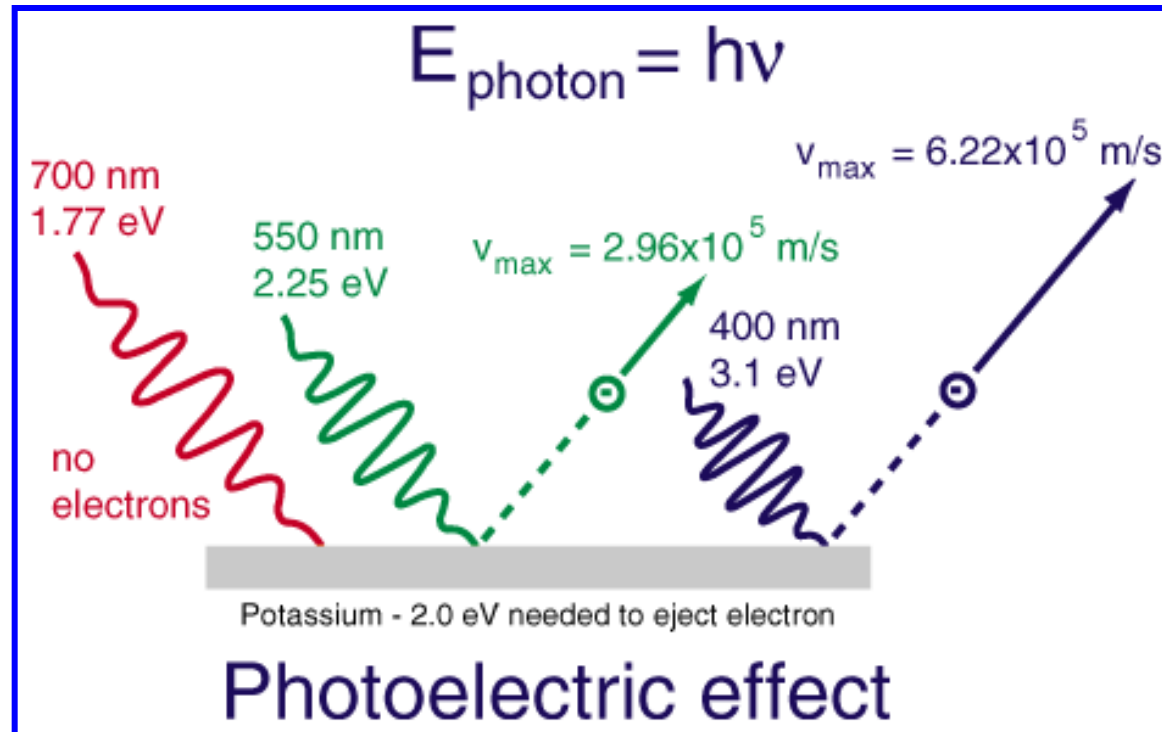
La radiazione elettromagnetica può essere considerata anche costituita da **fotoni**, ciascuno caratterizzato da un'energia:

$$E = h\nu$$

h = costante di Planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J s)

Quando una radiazione elettromagnetica colpisce una superficie metallica i corrispondenti fotoni possono interagire con gli elettroni degli atomi costituenti la superficie e promuoverne l'emissione dalla stessa.

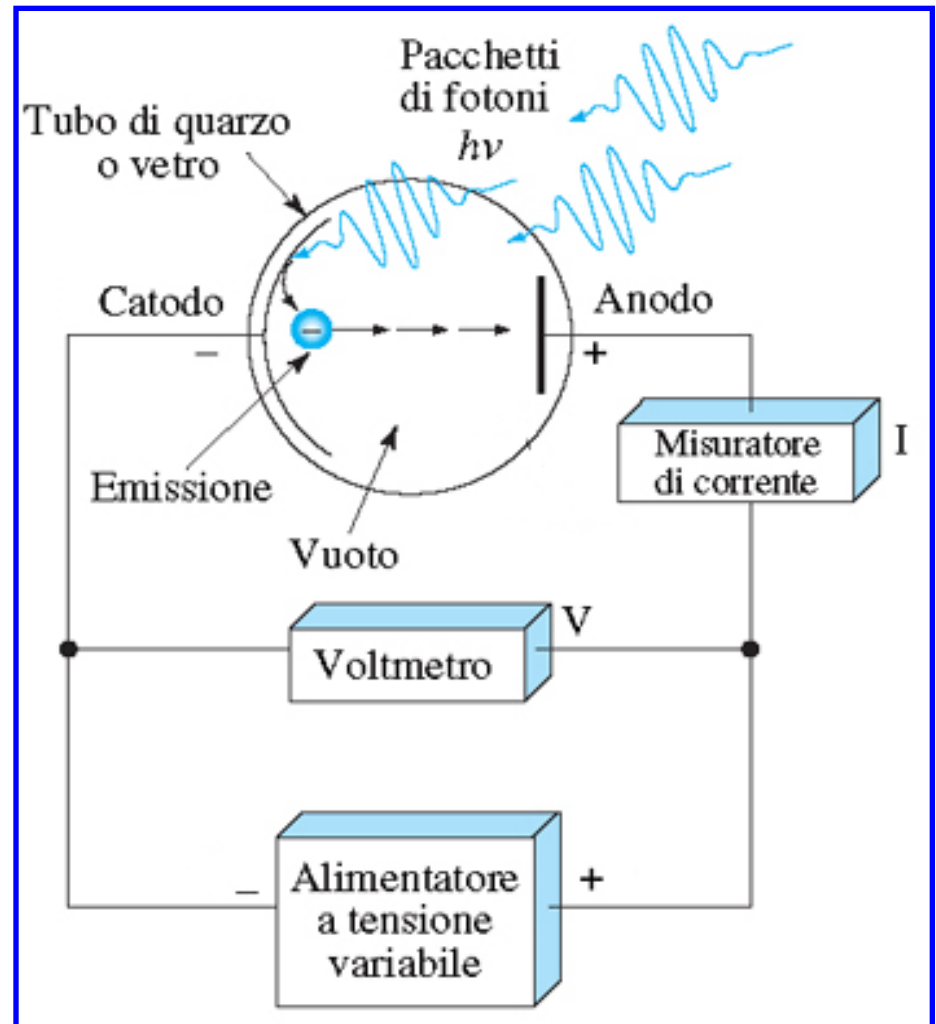
Il fenomeno avviene soltanto se l'energia associata ai fotoni è sufficiente a far superare agli elettroni la barriera energetica che li trattiene nel metallo.



Nell'esempio in figura, soltanto fotoni con un'energia superiore a 2 eV (ossia una lunghezza d'onda inferiore a circa 550 nm) possono far emettere elettroni al potassio metallico. L'energia cinetica degli elettroni emessi (e quindi la loro velocità) dipenderà dal valore di $h\nu$.

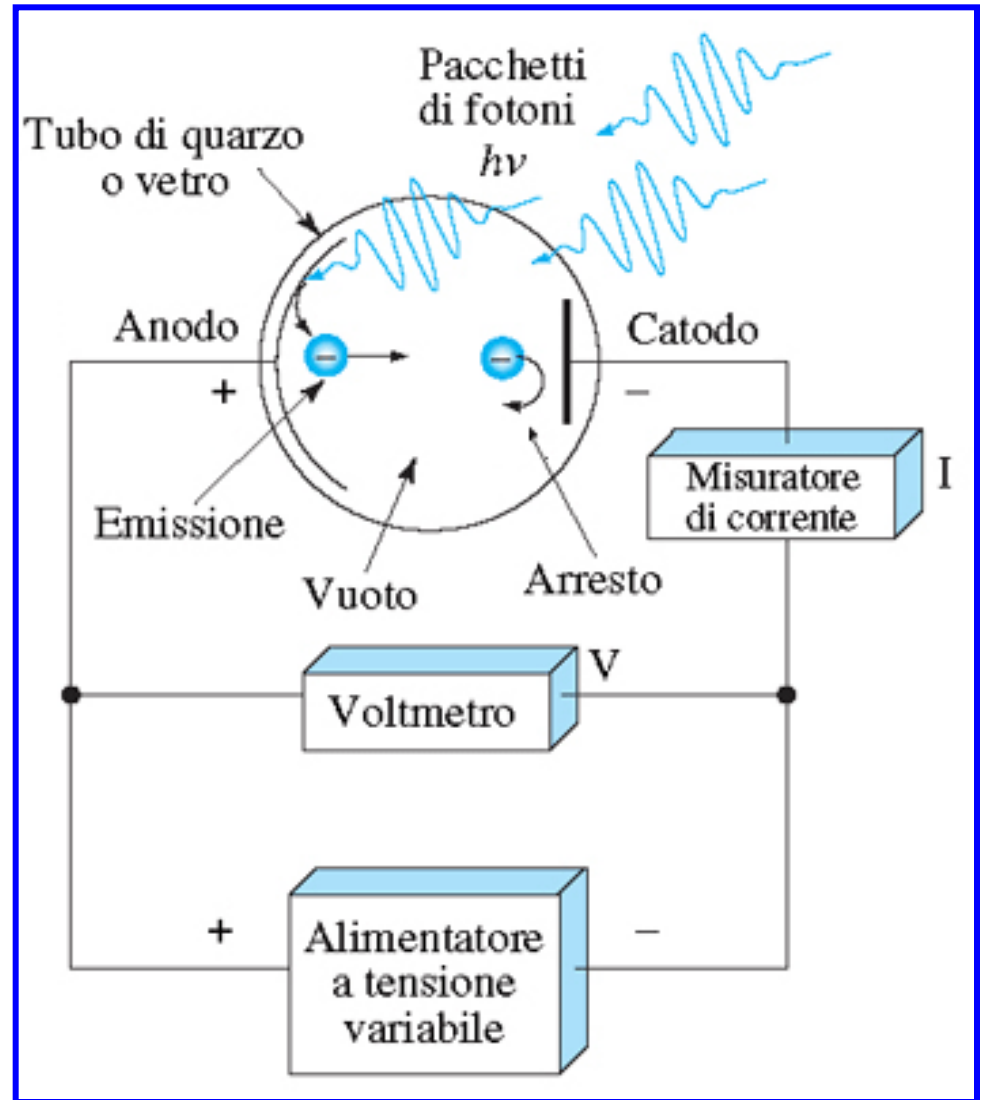
La prova sperimentale dell'effetto fotoelettrico fu ottenuta da Millikan nel 1916, impiegando un **fototubo a vuoto**.

Se l'elettrodo esposto alla radiazione elettromagnetica viene mantenuto a potenziale elettrico negativo (catodo) rispetto al secondo elettrodo (anodo), gli elettroni emessi si dirigeranno verso quest'ultimo, generando una corrente elettrica nel fototubo, a prescindere dall'energia cinetica.

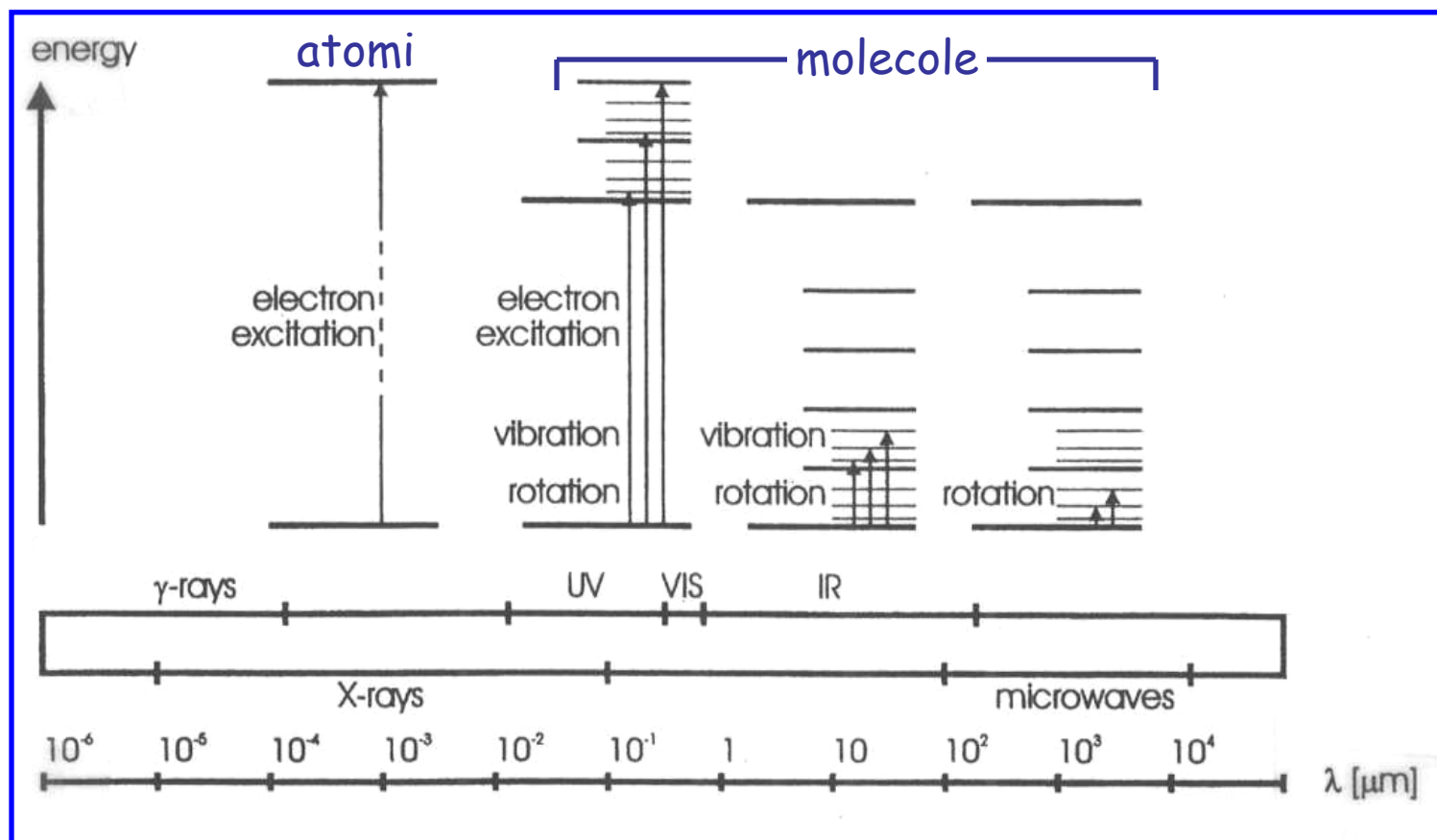


In una variante dell'esperimento di Millikan la differenza di potenziale fra i due elettrodi è invertita.

In tal caso gli elettroni emessi dall'elettrodo irradiato (che funge da anodo) vengono normalmente respinti dall'altro elettrodo, salvo che non posseggano un'energia cinetica (in eV) maggiore del prodotto fra la differenza di potenziale applicata fra i due elettrodi e la carica elettronica.

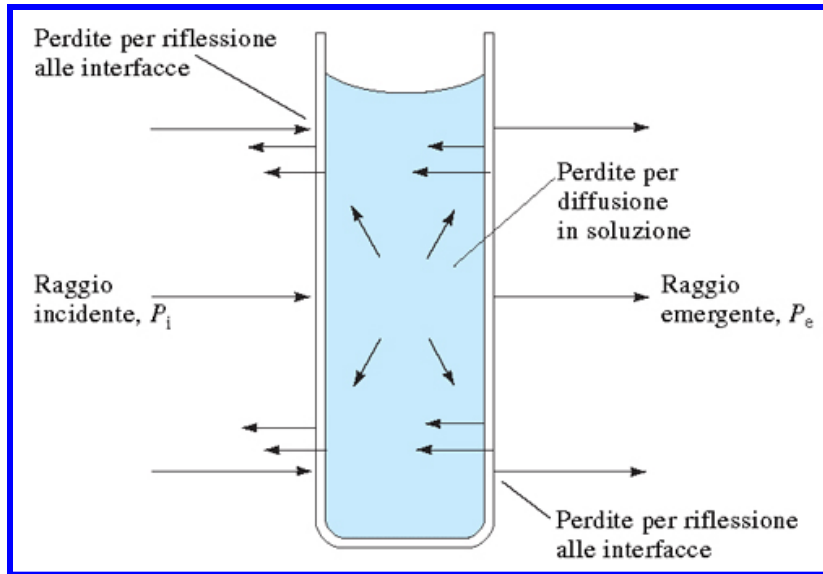


Spettro della radiazione elettromagnetica



La spettroscopia trae informazioni sulla natura e sulla quantità di una sostanza, sia allo stato atomico che molecolare, **dalla misura dell'energia (frequenza) e dell'intensità della radiazione elettromagnetica che interagisce con la sostanza in esame.**

Spettroscopia di assorbimento molecolare



$$P_e < P_i$$

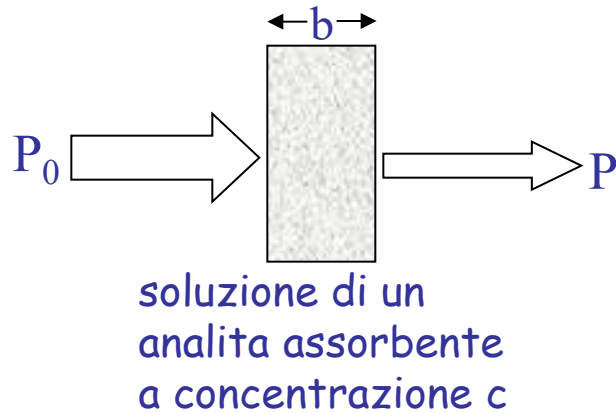
L'assorbimento di radiazione ($h\nu$) da parte di una sostanza implica la transizione dallo stato fondamentale (X) ad uno stato eccitato (X^*):



ed il ritorno allo stato fondamentale senza emissione di radiazione (ossia con liberazione di energia termica):



Trattamento quantitativo dell'assorbimento di radiazione



Trasmittanza:

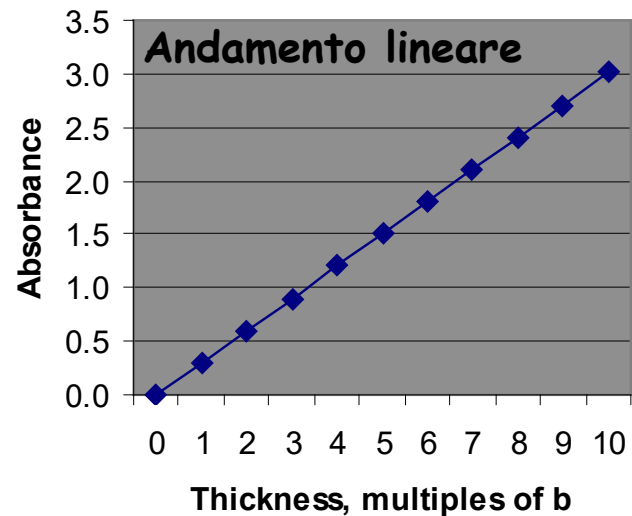
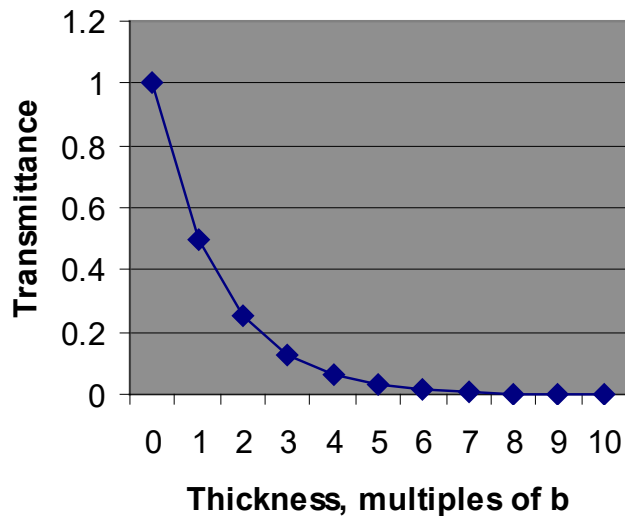
$$T = P / P_0$$

Assorbanza:

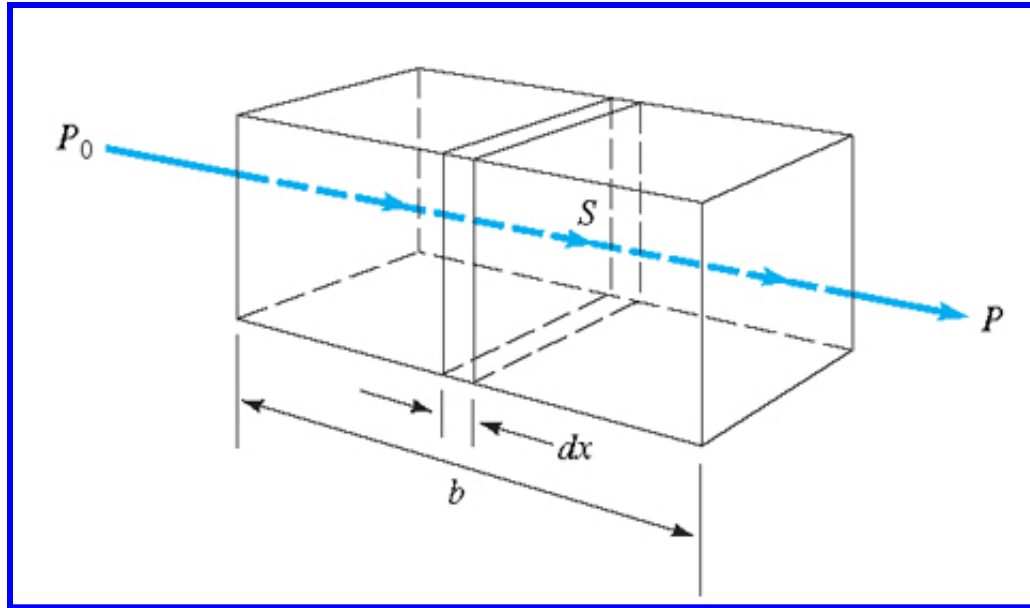
$$A = \log(P_0/P) = -\log T$$

b = cammino ottico

Dipendenza di T e A dal cammino ottico



Legge di Lambert-Beer



Ipotesi

- la radiazione incidente ha raggi paralleli ed è monocromatica;
- le superfici di incidenza sono perfettamente piane e perpendicolari alla radiazione incidente;
- il sistema è omogeneo e continuo.

Legge di Lambert

$$dP_x / P_x = -k dx$$

dove k è una costante che dipende dalla lunghezza d'onda, dalla natura e dalla concentrazione della specie assorbente, dalla temperatura e (per i gas) dalla pressione

Relazione di Beer

$$k = k' c$$

dove c è la concentrazione.

Sostituendo e integrando si ha:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = - \int_0^b k' c dx \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{P}{P_0} = -k' b c$$

Dalle relazioni:

$$\ln(P/P_0) = 2.303 \log (P/P_0) = -2.303 A = -k' b c$$

posto $\varepsilon = k'/2.303$

si ottiene:

$$A = \varepsilon b c \quad \text{legge di Lambert-Beer}$$

in cui ε = assorbività molare (o coefficiente di estinzione molare)

b = cammino ottico

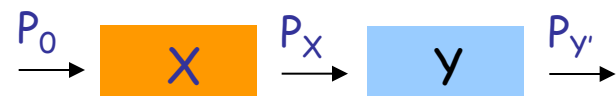
Additività delle assorbanze



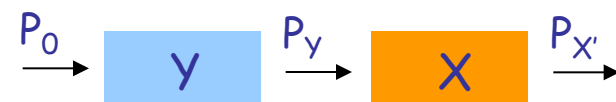
$$A_X = -\log(P_X/P_0) \Rightarrow P_X = P_0 \cdot 10^{-A_X}$$



$$P_Y = P_0 \cdot 10^{-A_Y}$$



$$P_{Y'} = P_X \cdot 10^{-A_Y} = P_0 \cdot 10^{-A_X} \cdot 10^{-A_Y}$$



$$P_{X'} = P_Y \cdot 10^{-A_X} = P_0 \cdot 10^{-A_Y} \cdot 10^{-A_X}$$

in definitiva: $P_{X'} = P_{Y'} = P_0 \cdot 10^{-(A_X + A_Y)} \Rightarrow A_{X'} = A_{Y'} = A_X + A_Y$

Se due specie X e Y sono presenti contemporaneamente nella soluzione analizzata e non ci sono reazioni/interazioni fra di loro vale la stessa addittività:



$$A_{X+Y} = A_X + A_Y$$

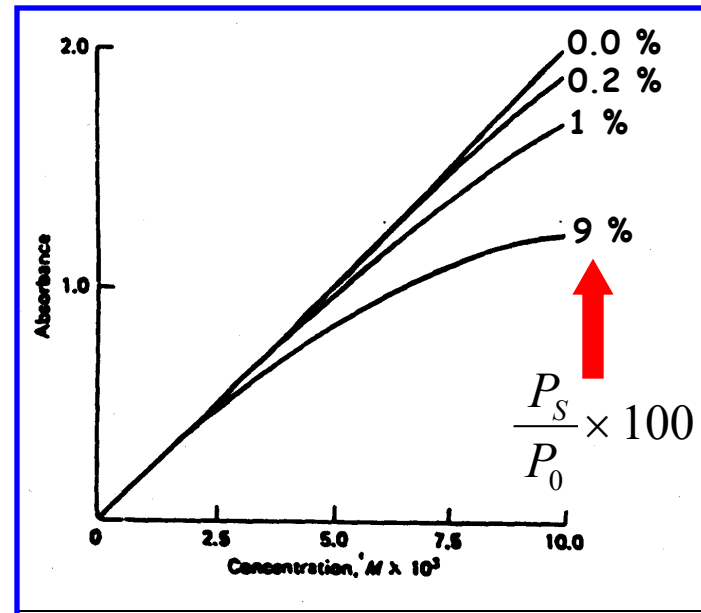
Deviazioni dalla legge di Lambert- Beer

Deviazioni fisiche

- ✓ a concentrazioni elevate ($c > 0.01 \text{ M}$) l'assorbimento da parte delle molecole di analita è influenzato dalla presenza di altre molecole del medesimo
- ✓ variazioni di indice di rifrazione (n) possono indurre deviazioni (perché ϵ dipende da n)
- ✓ deviazioni possono derivare dalla presenza di radiazione di disturbo (*stray light*, P_s):

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

$$A = -\log\left(\frac{P + P_s}{P_0 + P_s}\right)$$



Deviazioni dovute all'impiego di radiazione non monocromatica

Modello semplificato: radiazione con due lunghezze d'onda, λ' e λ''

$$\begin{aligned} A' &= \log(P_0'/P') = \varepsilon'bc \quad \Rightarrow \quad P' = P_0' 10^{-\varepsilon'bc} \\ A'' &= \log(P_0''/P'') = \varepsilon''bc \quad \Rightarrow \quad P'' = P_0'' 10^{-\varepsilon''bc} \end{aligned}$$

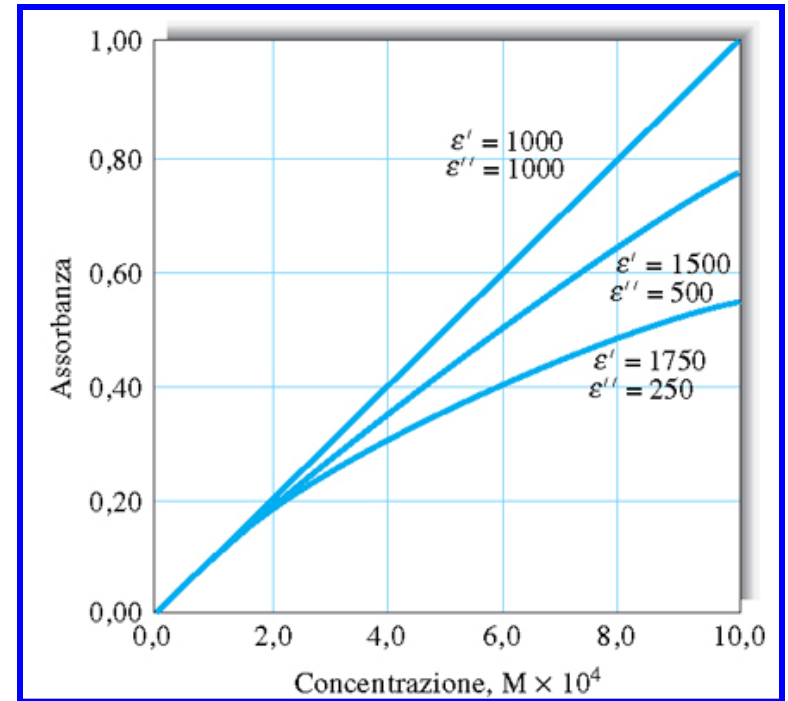
L'assorbanza misurata è data da (le potenze incidenti ed emergenti relative alle due radiazioni si sommano):

$$\begin{aligned} A_M &= \log [(P_0' + P_0'')/(P' + P'')] = \log [(P_0' + P_0'')/(P_0' 10^{-\varepsilon'bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon''bc})] \\ &= \log (P_0' + P_0'') - \log (P_0' 10^{-\varepsilon'bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon''bc}) \end{aligned}$$

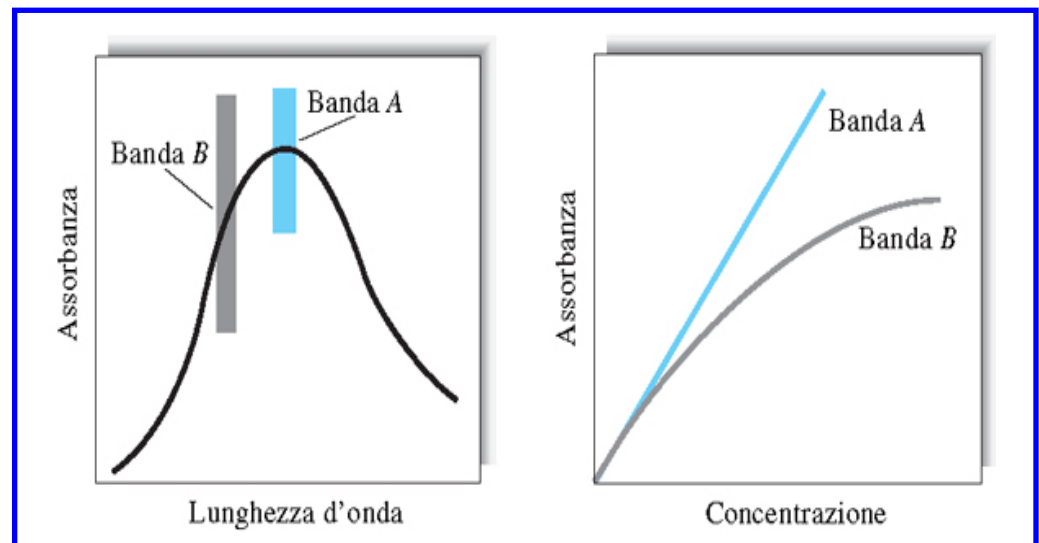
solo se le assorbività molari alle due lunghezze d'onda sono uguali ($\varepsilon' = \varepsilon''$) risulta:

$$A_M = \varepsilon'bc \Rightarrow \text{la legge di Lambert-Beer è ancora valida}$$

In caso contrario si notano **deviazioni dalla linearità del grafico di A in funzione di c** , tanto più evidenti quanto maggiore è la differenza di valori dei due ε :



La scelta della regione dello spettro di assorbimento in cui effettuare la misura diventa quindi fondamentale quando la concentrazione di analita supera una certa soglia:



Deviazioni chimiche

Possono derivare da **reazioni di dissociazione del soluto**, con formazione di specie aventi ϵ diverso, come nel caso di un indicatore di pH:

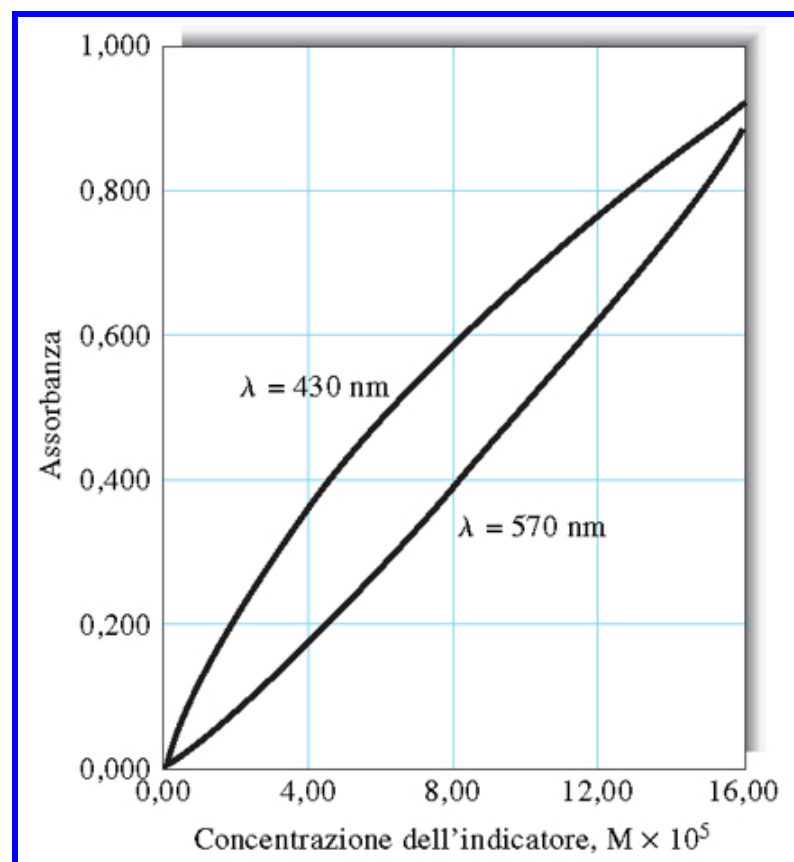


$$\lambda_{\text{max}} (\text{HIn}) = 570 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{max}} (\text{In}^-) = 430 \text{ nm}$$

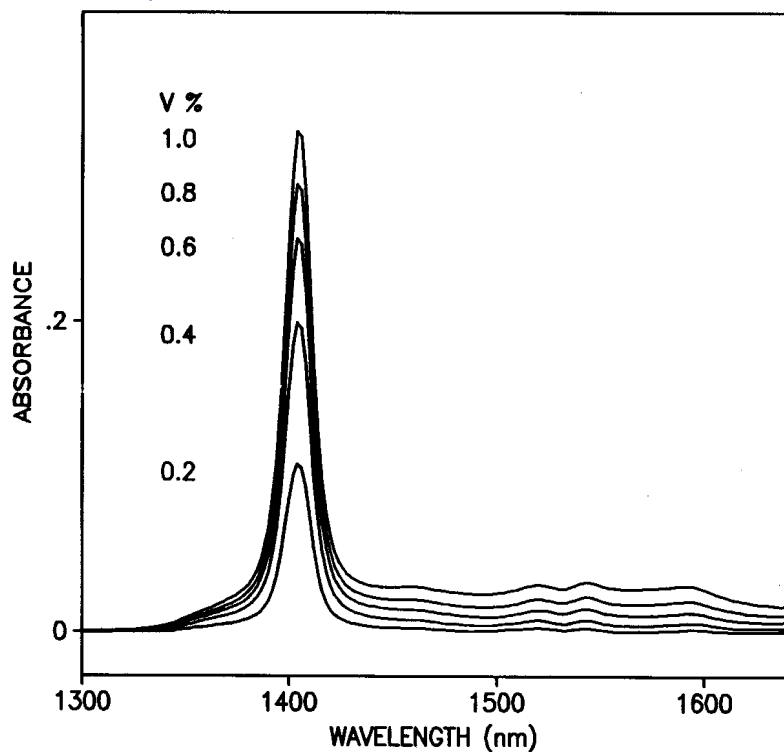
M_{HIn}	$[\text{HIn}]$	$[\text{In}^-]$	A_{430}	A_{570}
2.00	0.88	1.12	0.236	0.073
4.00	2.22	1.78	0.381	0.175
8.00	5.27	2.73	0.596	0.401
12.00	8.52	3.48	0.771	0.640
16.00	11.89	4.11	0.922	0.887

Nota: le concentrazioni indicate nelle prime tre colonne sono espresse in unita' 10^{-5} M

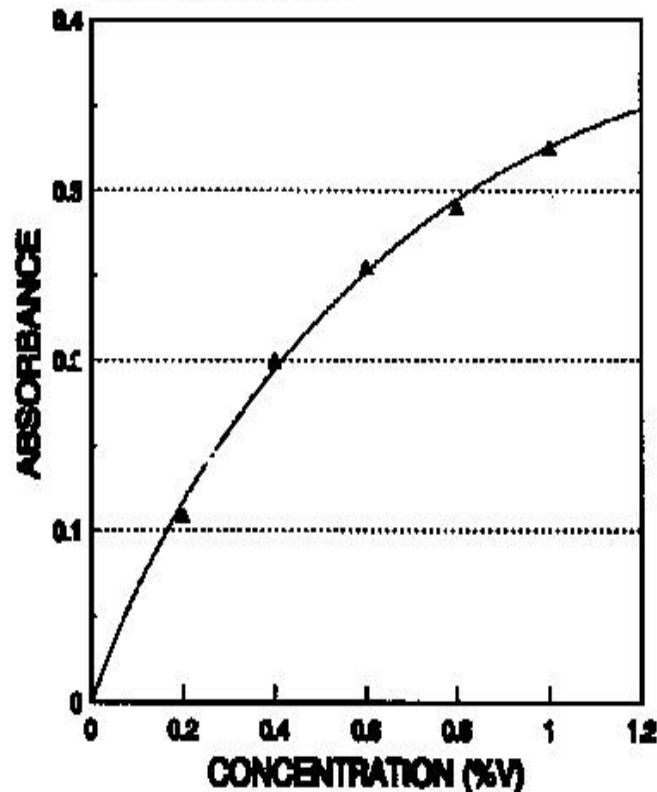


Anche la **formazione di legami idrogeno inter-molecolari** può influenzare l'assorbimento facendolo deviare dalla linearità:

Spettro del metanolo in CCl_4



BAND AT 1404 nm



In questo caso la **formazione di legami idrogeno** fra molecole di CH_3OH cambia l'assorbività molare del gruppo OH all'aumentare della concentrazione.

Effetto dell'incertezza su T sulla misura di c

Dalla legge di Lambert-Beer si ricava:

$$A = \epsilon b c = -\log T$$

pertanto:

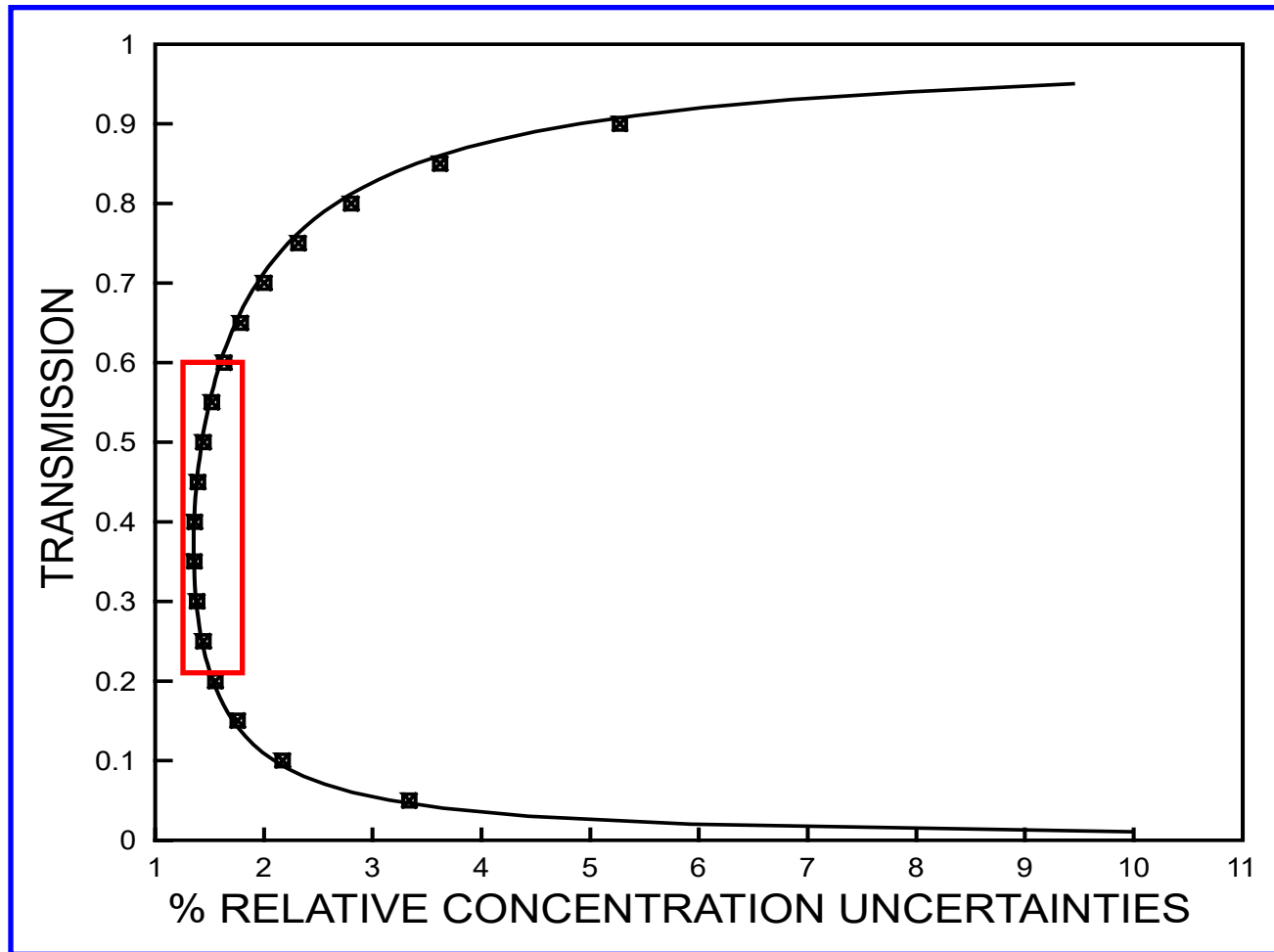
$$c = -\log T / \epsilon b \quad (1)$$

Differenziando membro a membro si ottiene:

$$\begin{aligned} \Delta c &= (dc/dT) \Delta T = (d[-0.434 \ln T / (\epsilon b)] / dT) \Delta T = \\ &= [-0.434 / (\epsilon b T)] \Delta T \quad (2) \end{aligned}$$

Dividendo membro a membro l'equazione (2) per l'equazione (1) si ottiene:

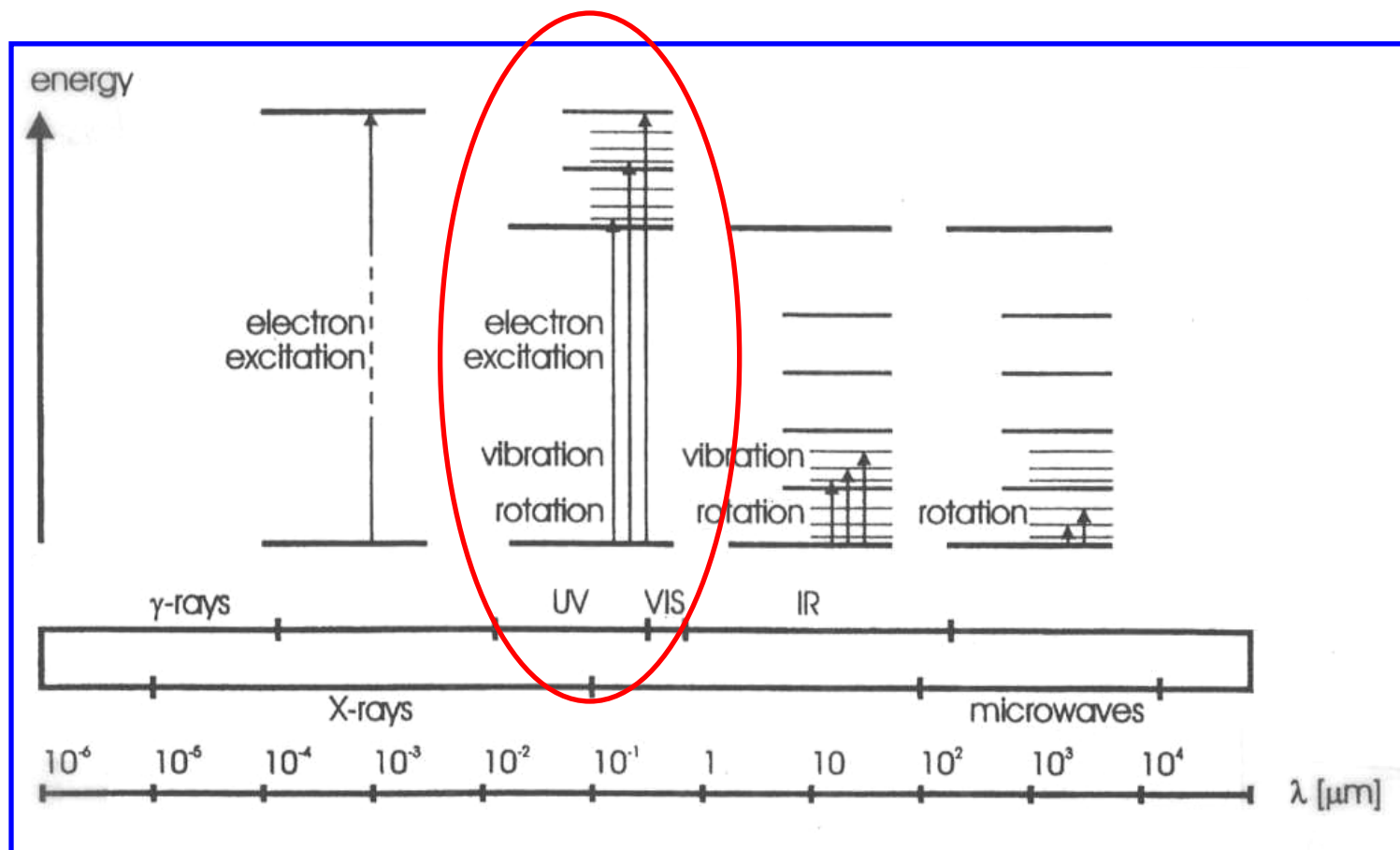
$$\Delta c / c = \frac{[-0.434 / (\cancel{\epsilon b} T)] \Delta T}{-\log T / \cancel{\epsilon b}} = [0.434 / (T \log T)] \Delta T$$



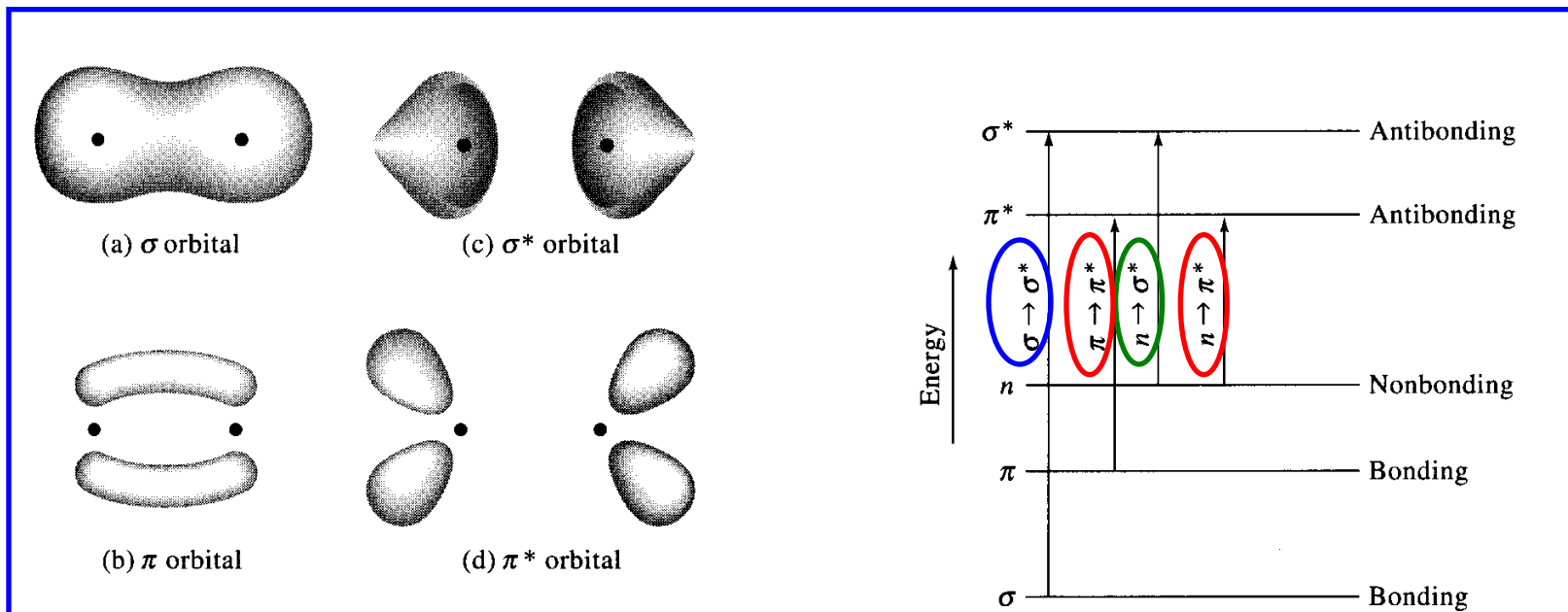
Dal grafico si nota che, fissato un certo ΔT , l'incertezza relativa sul valore della concentrazione ($\Delta c/c$) è minima per trasmittanze comprese fra 0.2 e 0.6, mentre aumenta notevolmente all'esterno di tale intervallo.

Spettroscopia di assorbimento nella regione UV-visibile

Fra le spettroscopie di assorbimento quella che ha la maggiore applicazione in campo analitico si riferisce alla regione UV-visibile dello spettro elettromagnetico.



La radiazione UV-visibile è in grado di stimolare transizioni fra livelli elettronici di legame/non legame e livelli di antilegame nelle molecole:



L'assorbimento varia con i livelli coinvolti sia in termini di lunghezza d'onda che in termini di intensità (ϵ):

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ΔE grande ($\lambda < 150$ nm), $\epsilon = 10$ -10000 L/mol·cm

$n \rightarrow \sigma^*$ ΔE intermedio ($\lambda = 150$ -250 nm), $\epsilon = 200$ -2000 L/mol·cm

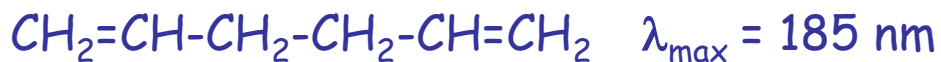
$\pi \rightarrow \pi^*$ ed $n \rightarrow \pi^*$ ΔE piccolo ($\lambda = 200$ -700 nm) $\epsilon = 10$ -10000 L/mol·cm

Influenza della struttura molecolare sull'assorbimento UV-visibile

E' possibile fare delle previsioni sulla lunghezza d'onda a cui una molecola avrà il suo massimo assorbimento nell'UV-visibile (λ_{\max}), partendo dalla presenza nella sua struttura di particolari gruppi funzionali detti **cromofori**:

Cromoforo	Esempio	Solvente	λ_{\max} nm	ϵ_{\max}	Tipo di transizione
Alchene	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Eptano	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alchino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Eptano	178	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
Carbonile	CH_3CCH_3 \parallel O	<i>n</i> -Esano	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	CH_3CH \parallel O	<i>n</i> -Esano	180	Grande	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carbossile	CH_3COOH	Etanolo	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Ammide	CH_3CNH_2 \parallel O	Acqua	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanolo	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isoottano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Etere dietilico	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Diossano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

A parità di cromoforo, il massimo di assorbimento è influenzato dalla **coniugazione nella struttura molecolare**:



due doppi legami isolati



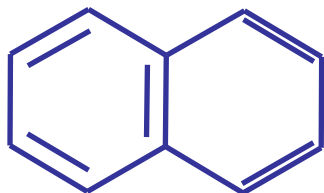
due doppi legami coniugati



benzene



un anello aromatico



naftalene

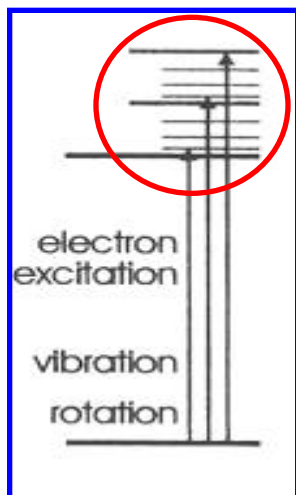


due anelli aromatici condensati

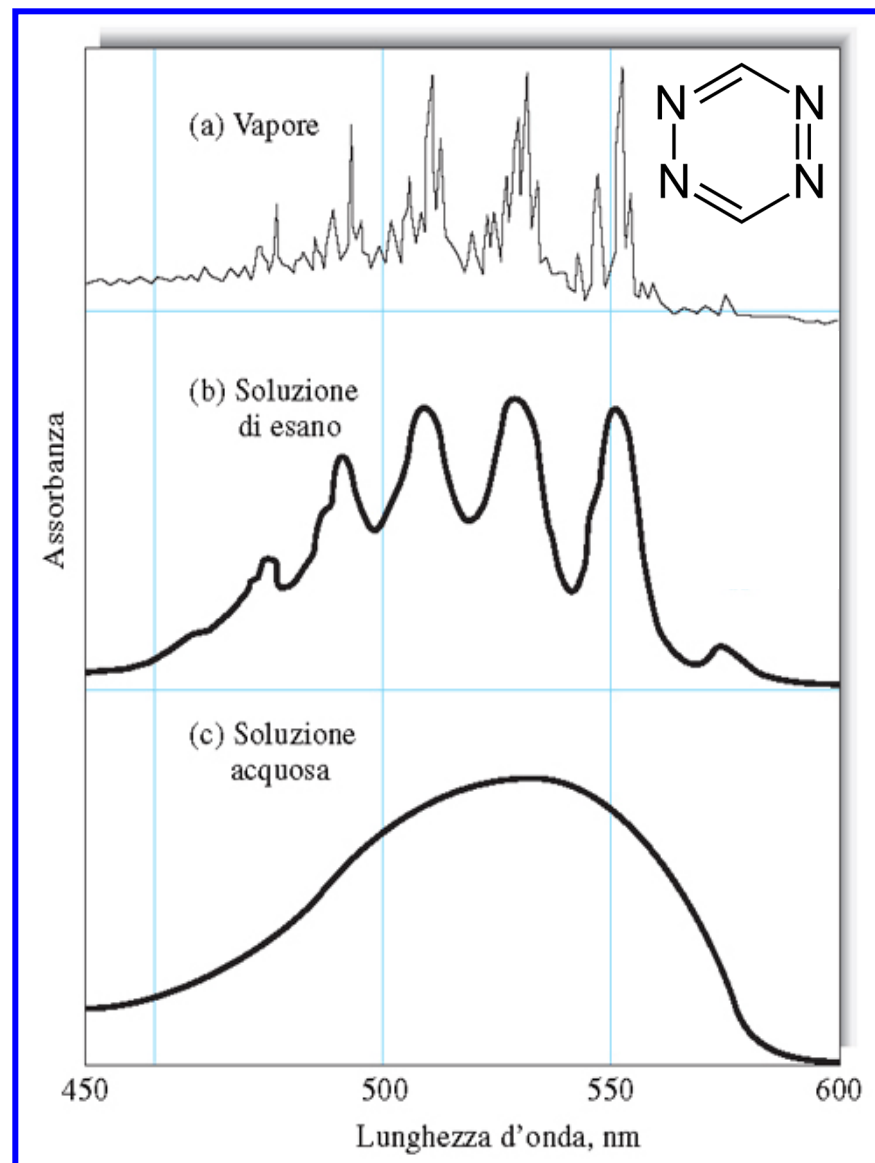
La presenza o l'aumento del numero di doppi legami C-C coniugati (ossia alternati a legami semplici) porta ad uno spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori (**red shift**) a causa della **diminuzione della differenza di energia fra i livelli π e π^*** .

Influenza del solvente sull'assorbimento UV-visibile

La dissoluzione in un solvente per effettuare la misura di assorbimento determina spesso la perdita della struttura fine dello spettro, legata alle transizioni fra i sottolivelli vibrazionali associati ai livelli elettronici.



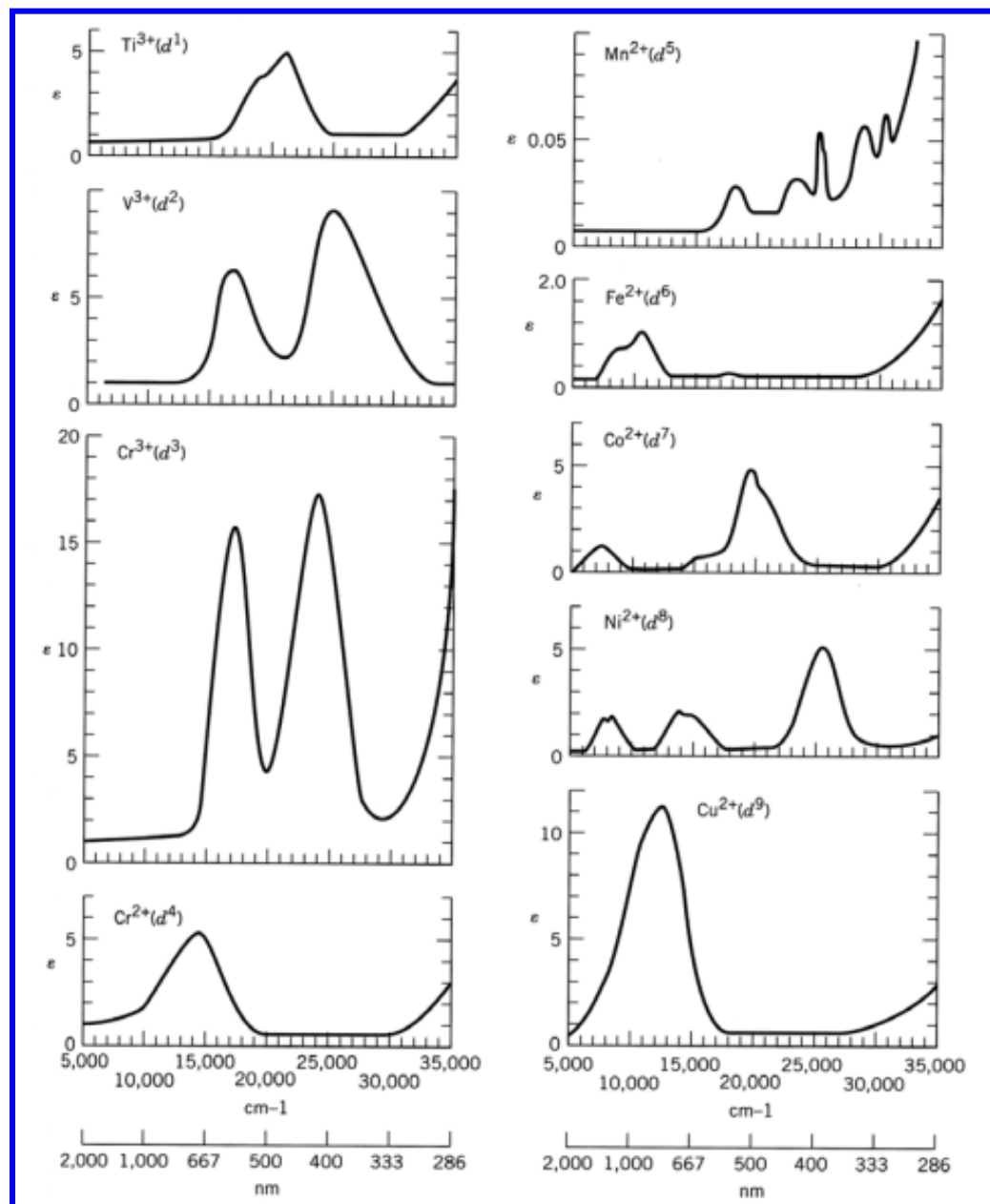
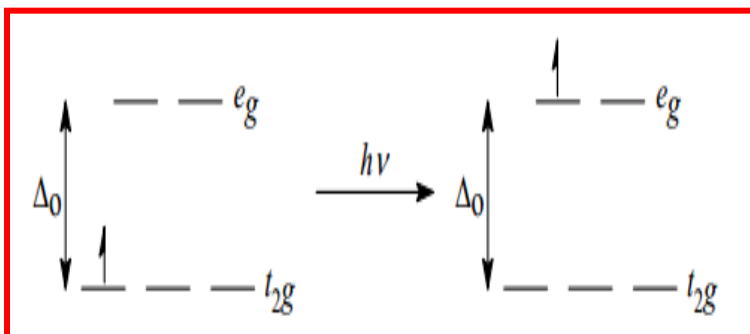
L'effetto è più marcato con i solventi polari (soprattutto con l'acqua).



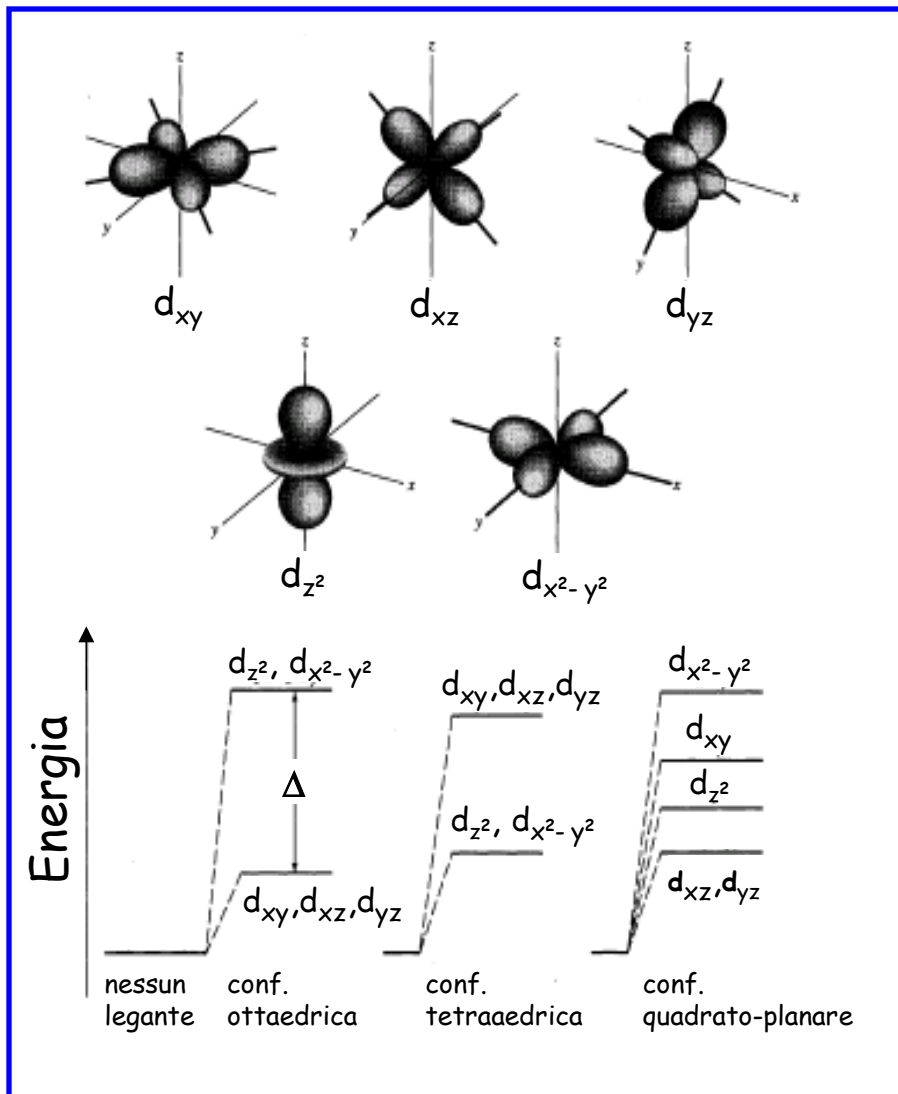
Assorbimento UV-visibile di ioni inorganici

Molti ioni inorganici in soluzione acquosa hanno un'assorbimento nella regione UV-visibile, legato a **transizioni elettroniche che coinvolgono gli orbitali d non più degeneri**, che può essere sfruttato per la loro determinazione analitica.

Transizione elettronica responsabile dell'assorbimento del **catione $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$** :

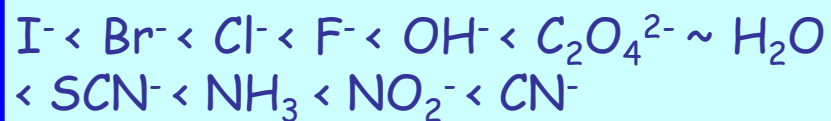


L'assorbimento può essere influenzato sia in termini di lunghezza d'onda che di intensità dalla formazione di **complessi con leganti organici/inorganici**:



A seconda della **configurazione che assumono i leganti intorno allo ione inorganico** (ottaedrica, tetraedrica, quadrato-planare, ecc.) l'energia dei cinque orbitali d viene modificata in modo diverso.

A parità di configurazione, la distanza fra i livelli d (e quindi la λ di assorbimento) dipende dalla forza del legante:



Visualizzazione dell'orientamento degli orbitali d rispetto ai sei leganti caratteristici di un complesso con configurazione ottaedrica:

