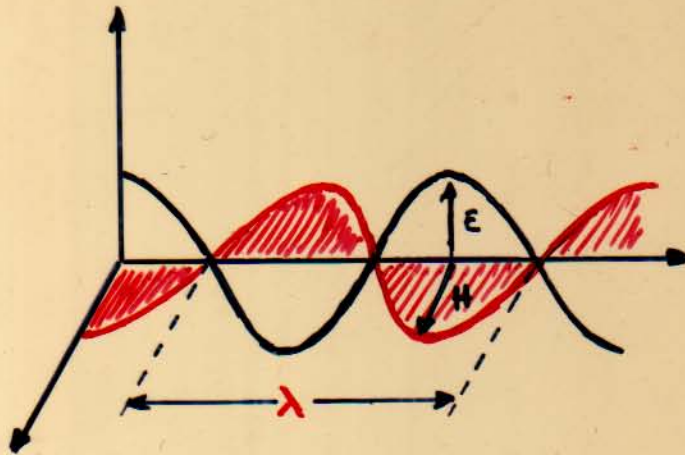


RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

La radiazione elettromagnetica è una forma di energia che viene trasmessa attraverso lo spazio ad enormi velocità. Molte proprietà delle radiazioni elettromagnetiche vengono descritte per mezzo del **modello ondulatorio classico** che impiega parametri come **la lunghezza d'onda, la frequenza, la velocità e l'ampiezza**.

Il modello ondulatorio non è in grado comunque di spiegare i fenomeni ~~non~~ associati con l'assorbimento e l'emissione di energia radiante; per questi processi è necessario guardare la radiazione elettromagnetica come un flusso di particelle distinte o come pacchetti di energia chiamati **fotoni** o **quanti**.

Proprietà ondulatorie della radiazione elettromagnetica.



$$\nu \cdot \lambda = c$$

ν frequenza

λ lunghezza d'onda

c velocità della radiazione

Proprietà particellari della radiazione elettromagnetica

$$E = h\nu$$

dove E è l'energia ed h è la costante di Planck

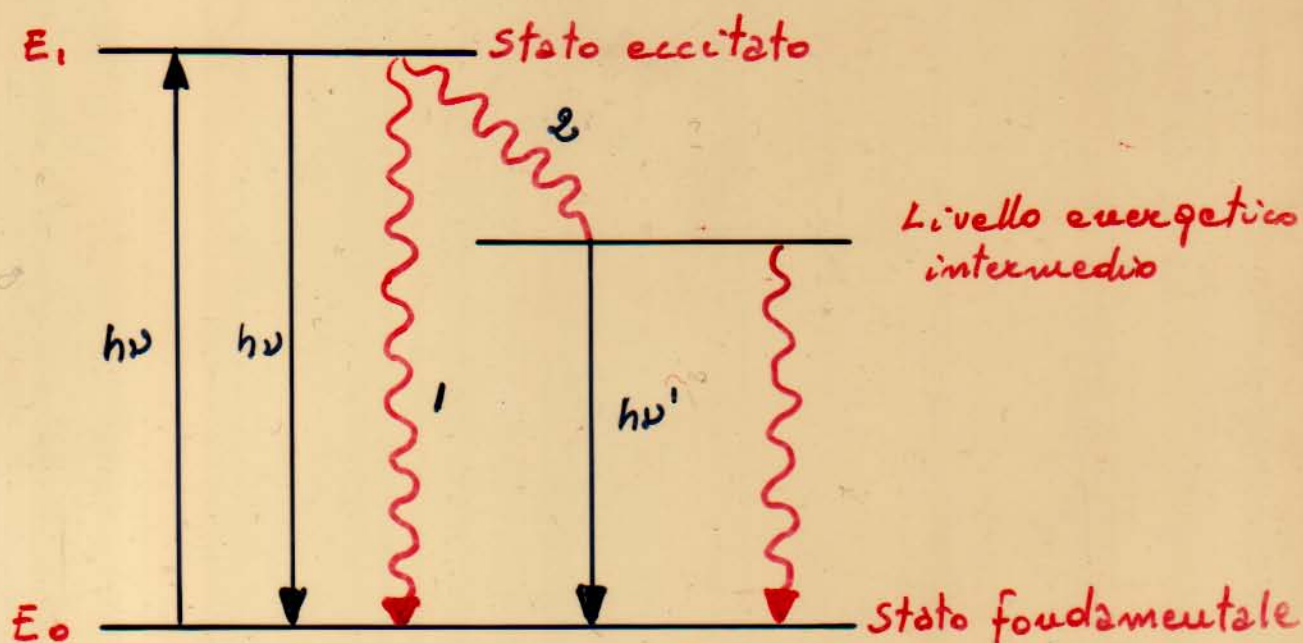
Interazione radiazione-materia

Le molecole e gli elettroni di legame delle molecole stesse tendono a porsi negli **stati fondamentali** corrispondenti ai differenti tipi di energia e possono raggiungere uno degli stati superiori o **eccitati** soltanto quando ricevono una energia corrispondente alla differenza di energia fra lo stato eccitato e lo stato fondamentale. L'energia per raggiungere lo stato eccitato può essere sia termica che elettrica.

Poiché le molecole o gli elettroni non hanno alcuna tendenza a rimanere in stati eccitati, che sono metastabili, essi tendono a ritornare il più rapidamente possibile nello stato fondamentale, liberando l'eccesso di energia sotto forma di calore o di energia elettromagnetica, cioè fotoni.

In figura sono rappresentati i due modi possibili di rilassamento dell'energia di uno stato

eccitato.



In un caso la frequenza del fotone emesso ν corrisponde esattamente alla differenza di energia fra lo stato eccitato e lo stato fondamentale

$$E_1 - E_0 = h\nu$$

In questo caso si parla di **spettroscopia di emissione**.

L'energia acquistata può anche essere smaltita sotto forma di energia termica

Quando la differenza di energia $(E_1 - E_0)$ è rimessa completamente sotto forma di energia termica (1) si parla di **spettroscopia di as**

sozbimento

Se per decadimento termico si raggiunge un livello energetico intermedio (2) e si ha successivamente emissione di un quanto con frequenza $\nu' < \nu$ si parla di **fosforescenza o fluorescenza**.

Poiché i diversi tipi di energia (E_{ev} , E_v , E_z) differiscono notevolmente in valore assoluto è possibile scegliendo una radiazione in un particolare intervallo di frequenze studiare un determinato tipo di spettroscopia.

Così se si sceglie una radiazione nel campo delle **microonde**, i quanti energetici modificano solo l'energia rotazionale di una molecola e ci permettono di determinare i valori permessi delle energie rotazionali; **la spettroscopia di microonde è quindi la spettroscopia rotazionale**.

In modo analogo si può considerare la spettroscopia infrarossa come la spettroscopia vibrazionale.

14
e la spettroscopia visibile ed ultravioletta come
la spettroscopia molecolare elettronica

È da ricordare che nel caso di atomi non
si hanno spettri vibrazionali e rotazionali
per l'assenza di questi gradi di libertà in
sistemi atomici.

È inoltre da ricordare che mentre in un atomo
una singola transizione elettronica dà luogo
ad una singola riga di emissione o di assorbimento,
in una molecola una transizione elettronica
è sempre ~~una~~ accompagnato da transizioni
dell'energia rotazionale e vibrazionale.

Di conseguenza una transizione elettronica molecolare
non dà luogo ad una singola riga ma
ad un insieme di righe molto vicine detto
banda di assorbimento.

LEGGE DI LAMBERT-BEER

I principi che governano l'assorbimento di una radiazione si applicano a tutte le regioni dello spettro elettromagnetico.

L'assorbimento si misura determinando la diminuzione dell'intensità subita da un fascio di radiazione come risultato dell'interazione con specie assorbenti nel suo cammino ottico.

Considerando una radiazione monocromatica di potere radiante incidente P_0 la sua variazione ΔP per interazione con un numero ΔN di centri di assorbimento risulta

$$\Delta P = -k P \Delta N$$

Per variazioni infinitesime

$$dP = -k P dN$$

$$\frac{dP}{P} = -k dN$$

che integrata tra $0, N$ ed in corrispondenza

tra P_0, P

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -k \int_0^N dN$$

porta alla relazione

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kN$$

Poichè N rappresenta il numero totale di centri assorbenti incontrati dalla radiazione si ha:

$$N = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot C \cdot b \cdot S}{1000}$$

dove C è la concentrazione in moli/l, b è la lunghezza del cammino ottico in cm, S è la sezione del cammino ottico in cm^2 ed $6.02 \cdot 10^{23}$ è il numero di ~~uno~~ Avogadro. Si ha quindi:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{k \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot C \cdot b \cdot S}{1000}$$

da cui

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon b C = A$$

La grandezza $\log \frac{P_0}{P}$ prende anche il nome

di ASSORBENZA (A) mentre ϵ è il coef.¹⁷
ficiente di estinzione molare.

Altra grandezza utilizzato nello studio dell'assorbimento è la TRASMITTANZA (T) definita come:

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

Si ha ovviamente:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

La legge di Lambert-Beer si applica anche a sistemi contenenti più di una specie assorbente, purché non ci sia interazioni tra le specie

$$\begin{aligned} A_{\text{tot}} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n = \\ &= \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots + \epsilon_n b c_n \end{aligned}$$

Nel modo in cui è espressa, la legge di Lambert-Beer non è direttamente applicabile all'analisi chimica. Infatti né $\underline{P}$, né $\underline{P_0}$ possono essere facilmente misurati; si deve infatti tener conto

dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e le pareti del recipiente contenente il campione. Si possono avere in tal caso perdite di potere radiante sia per riflessione della radiazione sia per assorbimento della stessa da parte delle due pareti del recipiente.

Per compensare questi effetti il potere radiante del fascio che attraversa la ~~cella~~ cella contenente la soluzione da analizzare viene confrontato ~~con~~ con quello che attraversa una cella identica contenente solamente il solvente.

In tal caso si ha:

$$A_1 = \log \frac{P_0}{P_1}$$

$$P_1 = P(\text{cella 1} + \text{solvente})$$

$$A_2 = \log \frac{P_0}{P_2}$$

$$P_2 = P(\text{cella 2} + \text{soluzione})$$

Per differenza si ha:

$$A_2 - A_1 = \log \cancel{P_0} - \log P_2 - \log \cancel{P_0} + \log P_1$$

$$A_2 - A_1 = \log \frac{P_1}{P_2}$$

19

Supponendo che le due celle siano identiche
si ha:

$$A_2 - A_1 = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{soluzione}}}$$

e nel caso che il solvente non assorba

$$A_2 - A_1 = \log \frac{P_0}{P_{\text{soluzione}}}$$

Le deviazioni alla legge di Lambert - Beer sono
essenzialmente:

a) deviazioni chimiche

b) deviazioni strumentali

Le deviazioni chimiche, che sono di fatto deviazioni apparenti, compaiono quando la sostanza assorbente va incontro ~~ad~~ fenomeni di associazione, dissociazione o reazione con il solvente al variare della concentrazione, fenomeni che danno luogo a prodotti con caratteristiche di assorbimento diverse da quelle della sostanza assorbente originale.

Le deviazioni strumentali derivano essenzial²⁰
mente dalla non perfetta monocromaticità della
luce incidente

Consideriamo una luce incidente costituita da
due lunghezze d'onda distinte λ' e λ''

Si ha:

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \epsilon' bc \quad \frac{P_0'}{P'} = 10^{\epsilon' bc}$$

$$A'' = \log \frac{P_0''}{P''} = \epsilon'' bc \quad \frac{P_0''}{P''} = 10^{\epsilon'' bc}$$

dove

$$P = P' + P'' \quad P_0 = P_0' + P_0''$$

L'Assorbimento misurato sarà:

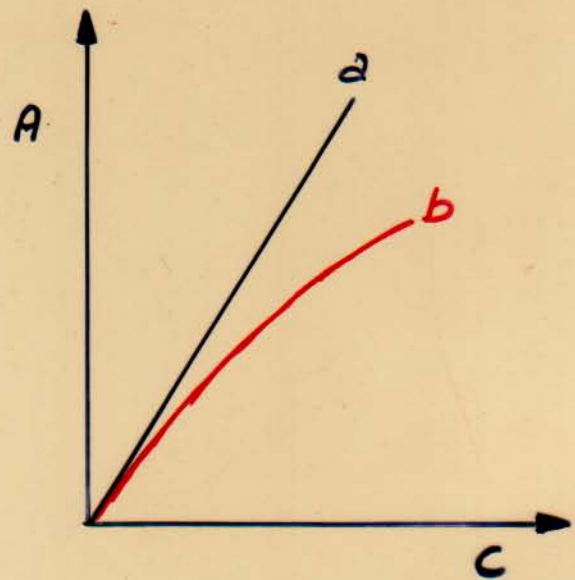
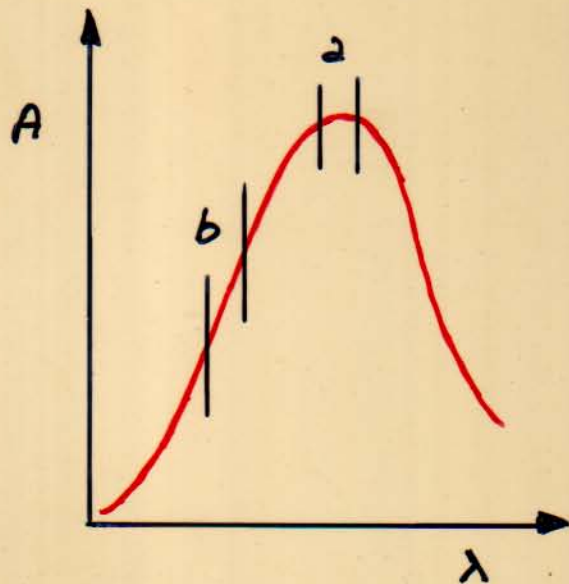
$$A_{\text{Mis.}} = \epsilon bc$$

ma:

$$\begin{aligned} A_{\text{Mis.}} &= \log \frac{P_0' + P_0''}{P' + P''} = \\ &= \log \frac{P_0' + P_0''}{P_0' \cdot 10^{-\epsilon' bc} + P_0'' \cdot 10^{-\epsilon'' bc}} \\ &= \log (P_0' + P_0'') - \log (P_0' \cdot 10^{-\epsilon' bc} + P_0'' \cdot 10^{-\epsilon'' bc}) \end{aligned}$$

Dalla due relazioni di $A_{\text{Mis.}}$ si osserva che

che maggiore è la differenza tra ϵ' ed ϵ'' e
 tanto maggiore è la deviazione dalla linearità
 della Lambert e Beer



a) $\epsilon' \approx \epsilon''$

b) $\epsilon' \neq \epsilon''$

Vediamo ora l'errore di c in funzione dello
 errore di A

Dalla relazione:

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c$$

si ricava

$$-\log T = -\frac{1}{2.303} \ln T = \epsilon b c$$

Per variazioni infinitesime:

$$-0.434 \, d \ln T = \epsilon b \, dc$$

$$-0.434 \frac{dT}{T} = \epsilon b \, dc$$

ora integrando $-\log T = \epsilon b c$ si ha

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434}{T \log T} dT$$

da cui

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.434}{T \log T} \cdot \Delta T$$

L'andamento del $\frac{\Delta c}{c}$ vs T tenendo conto che

$\Delta T = \pm 0.005$ è del tipo

