

# Sottodiscipline della Chimica Fisica

## Storicamente

**Termodinamica Chimica.** Si occupa di tutti i processi (principalmente macroscopici) legati all'energia e al suo scambio, nelle varie forme che esso può assumere.

**Cinetica Chimica.** Si occupa della velocità dei processi chimici

**Elettrochimica.** Si occupa dei processi in cui entrano in gioco un flusso di elettricità.

**Spettroscopia.** Si occupa di tutte le tecniche rivolte allo studio di sistemi chimici mediante lo stimolo del sistema con agenti fisici esterni. Gli agenti esterni sono in primo luogo le radiazioni elettromagnetiche (la luce) ma anche altri di diversa origine, elettrica, magnetica, ecc. tra loro variamente combinati. Principali spettroscopie: IR, Raman, UV-VIS, NMR, EPR

# Spettroscopia

Una parte molto importante della Chimica Spettroscopica è basata sullo studio dello scambio di energia (interazioni) tra la radiazione elettromagnetica e la materia.

Questo tipo di interazioni sono evidenti ad occhio nudo nel caso di radiazioni che cadono nel campo visibile; ad esempio un fascio di luce bianca visto attraverso una soluzione di solfato di rame(II) appare blu perché le particelle in soluzione interagiscono, assorbendole, con alcune radiazioni, e quindi il fascio di luce risulterà mancante di tali radiazioni, con un conseguente effetto colore (in questo caso blu).

# Natura delle radiazioni elettromagnetiche

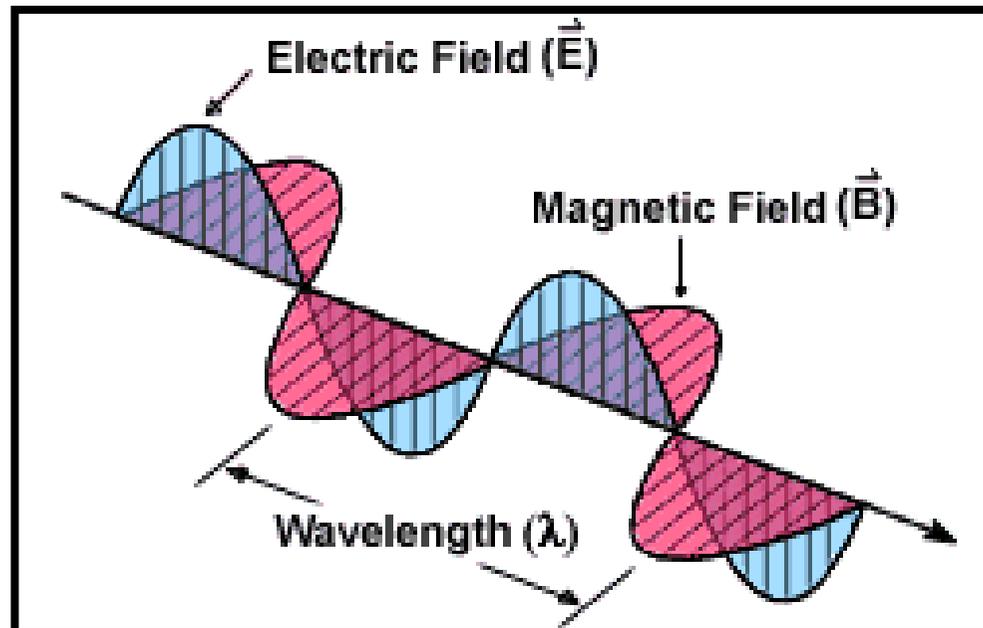
Doppia rappresentazione delle radiazioni elettromagnetiche (dualismo onda/corpuscolo):

- ✓ ***onda elettromagnetica*** (natura ondulatoria)
- ✓ pacchetti discreti di energia, i ***fotoni*** (natura corpuscolare).

Le due rappresentazioni non sono in contrasto: una si adatta bene al mondo macroscopico (onda) e l'altra al mondo atomico e molecolare (fotoni).

# Caratteristiche di un'onda elettromagnetica

Dal punto di vista ondulatorio, le radiazioni (o onde) elettromagnetiche consistono in una forma di energia che si propaga, anche nel vuoto: sono la simultanea propagazione nello spazio delle oscillazioni di un campo elettrico e di un campo magnetico.

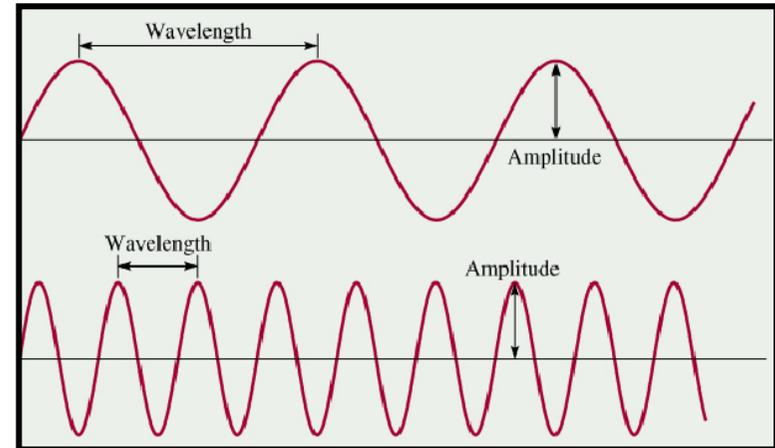


# Caratteristiche di un'onda elettromagnetica

**Lunghezza d'onda ( $\lambda$ ):** distanza tra due massimi

**Ampiezza:** distanza verticale tra un massimo e l'asse delle ascisse

**Frequenza ( $\nu$ ):** numero di oscillazioni in 1 secondo (Hz = 1 ciclo/s)



La frequenza è una grandezza costante per ogni radiazione.

Nel campo del visibile caratterizza il colore della luce.

**Frequenza e lunghezza d'onda sono INVERSAMENTE PROPORZIONALI:**

$$\lambda = c / \nu$$

Velocità della luce nel vuoto  $c \cong 3 \cdot 10^8$  m/s.

# Caratteristiche di un'onda elettromagnetica

**Periodo (T):** è il tempo occorrente per compiere una oscillazione completa (o per percorrere uno spazio pari a  $\lambda$ ). Il periodo è l'inverso della frequenza ( $T=1/\nu$ ) e si misura in secondi.

**Velocità:** dipende dal mezzo in cui si propaga la radiazione.

Velocità nel vuoto  $c \cong 3 \cdot 10^8$  m/s.

In un altro mezzo:

$$v_{\text{media}} = c/n$$

dove  $n$  è l'indice di rifrazione del mezzo

$$n_{\text{vuoto}} = 1 \quad (v_{\text{vuoto}} = c), \quad n_{\text{vetro}} \sim 1.5 \quad (v_{\text{vetro}} \sim 0.67 c).$$

# Caratteristiche di un fotone ("pacchetto di energia")

Una radiazione elettromagnetica consiste in "pacchetti discreti" di energia, chiamati FOTONI, la cui energia dipende dalla frequenza, secondo l'equazione:

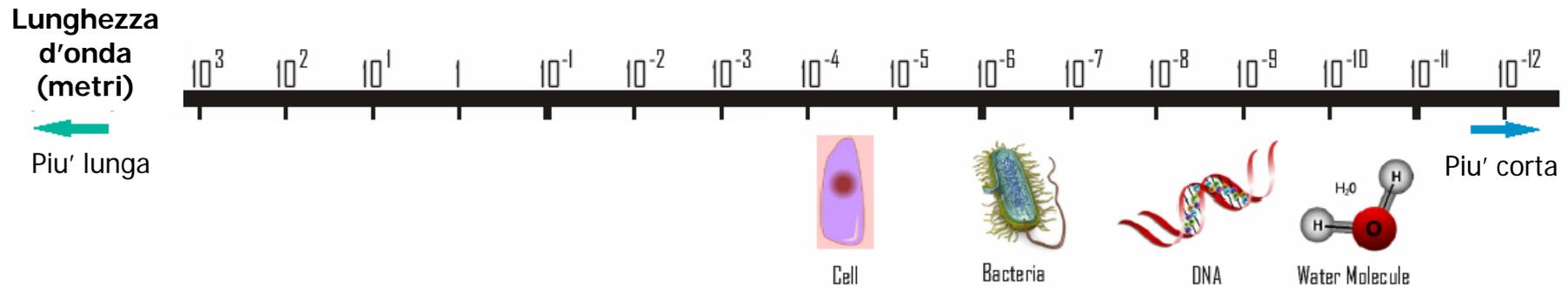
$$E = h \cdot \nu$$

dove  $h$  indica la costante di Planck:  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Joule·s

## ENERGIA E FREQUENZA SONO DIRETTAMENTE PROPORZIONALI

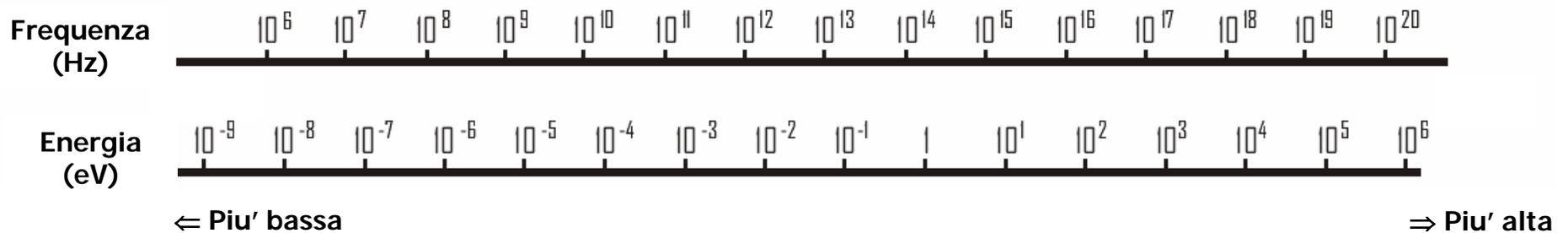
Questa relazione ci indica l'energia associata a ciascun fotone per ogni fascio di frequenza  $\nu$ ; per cui un fascio di luce è più o meno intenso a seconda che porti più o meno fotoni nell'unità di tempo, ma l'energia di ciascun fotone (il *quanto di energia*), è sempre la stessa per una determinata frequenza della radiazione.

# Spettro elettromagnetico

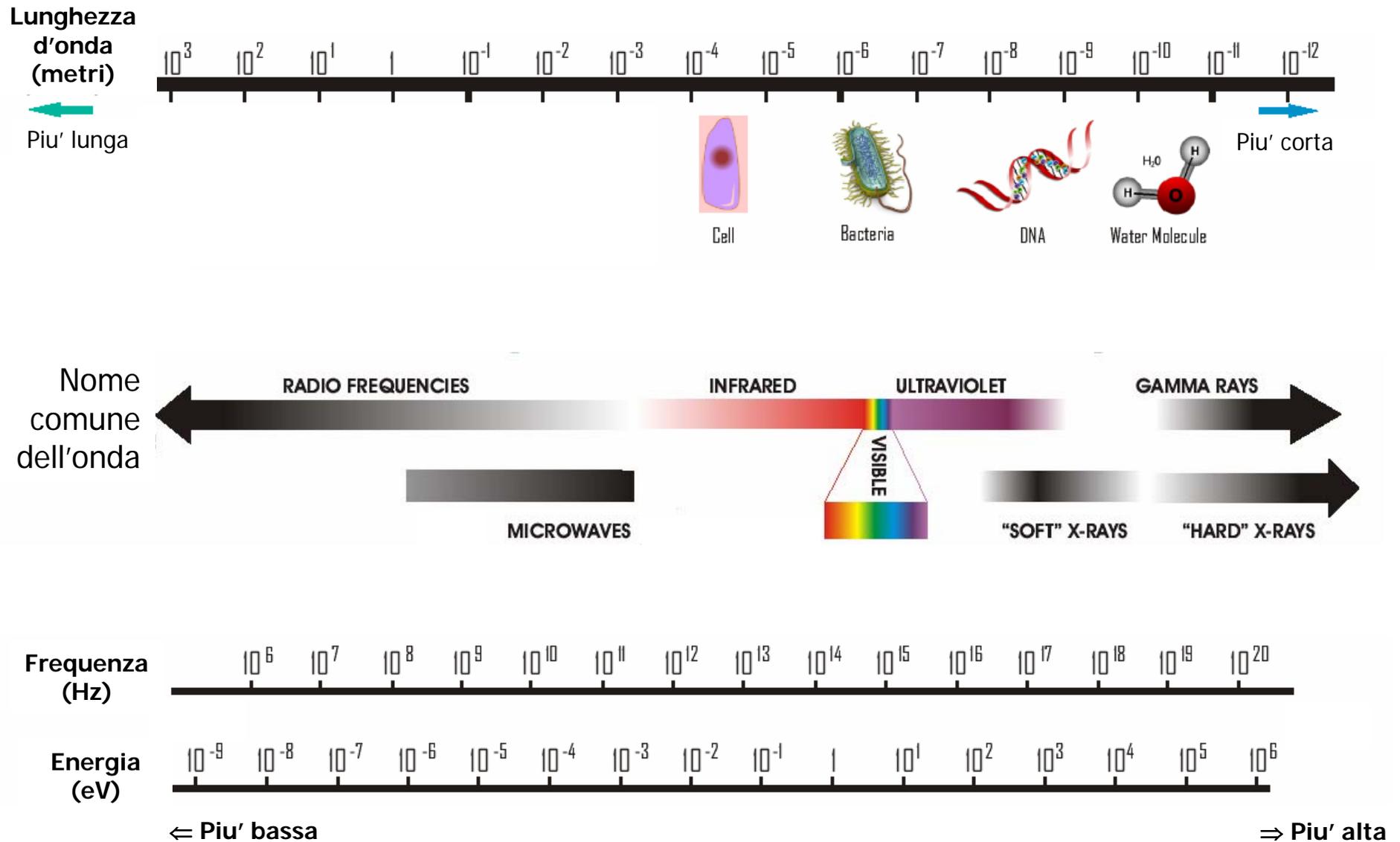


Frequenza e lunghezza d'onda sono  
inversamente proporzionali:  $\lambda = c / \nu$

Una radiazione elettromagnetica consiste in "pacchetti" di  
energia (FOTONI):  $E = h \cdot \nu$



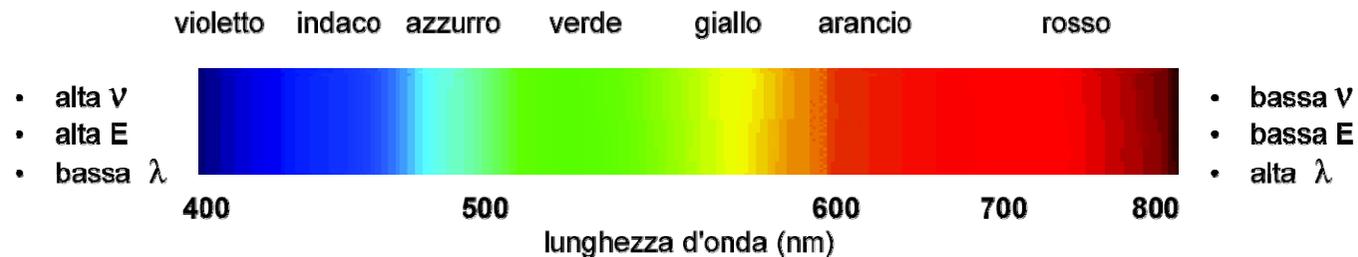
# Spettro elettromagnetico



# La luce visibile

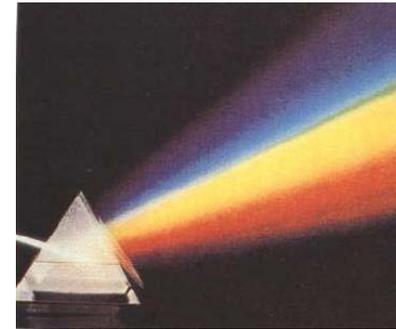
La radiazione visibile rappresenta solo una piccola parte dello spettro elettromagnetico.

Alle diverse radiazioni visibili che differiscono per la loro lunghezza d'onda (quindi per la loro diversa frequenza ed energia) corrispondono i diversi colori.



# Luce monocromatica e policromatica

Quando un raggio di luce bianca colpisce un prisma di vetro viene scomposto in diversi colori: fenomeno della **dispersione**.



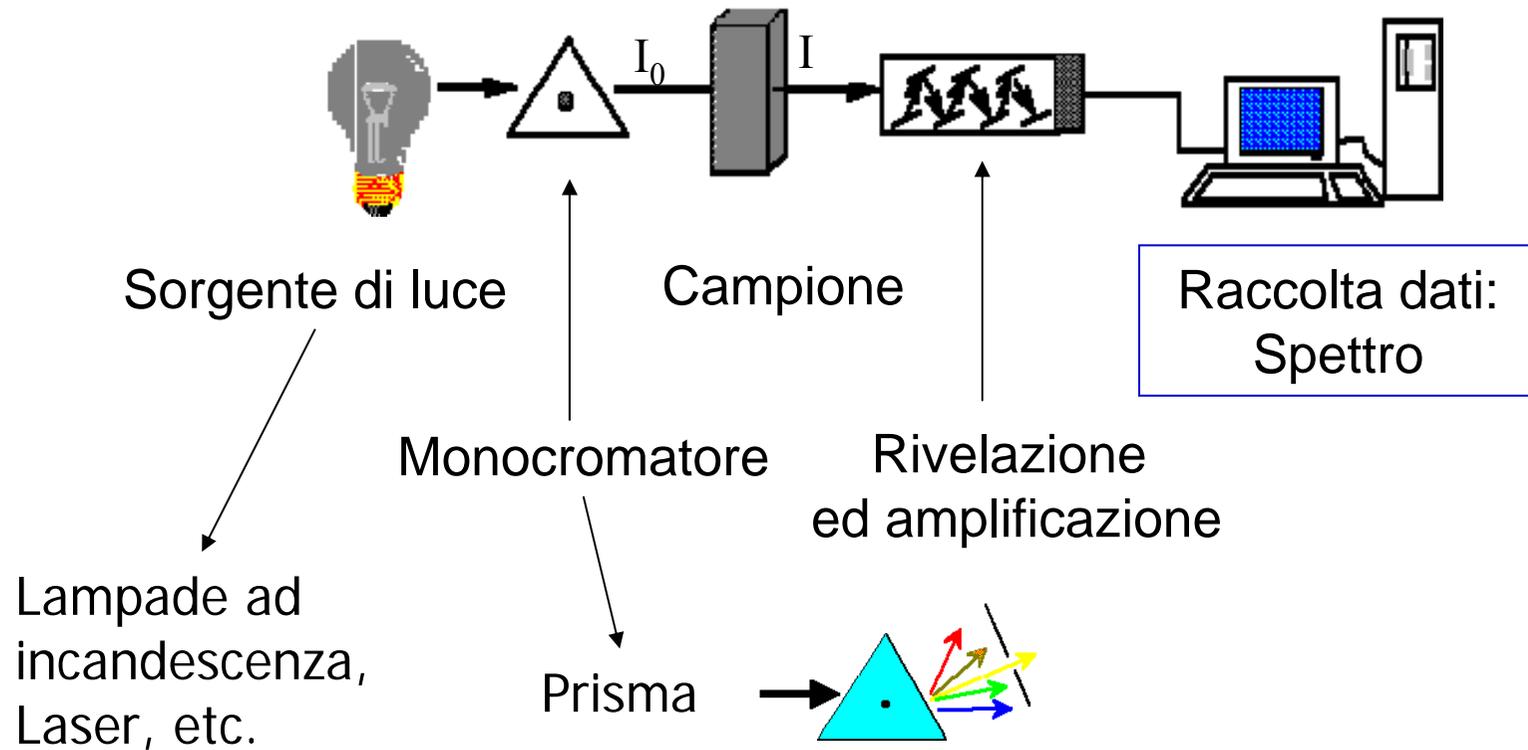
- la luce "bianca" è in realtà un insieme di radiazioni di diversa frequenza e quindi corrispondenti a tutti i colori;
- quando un raggio di luce passa da un mezzo ad un altro viene deviato (fenomeno detto "**rifrazione**"): l'entità della deviazione dipende dalla lunghezza d'onda del raggio incidente.

Una radiazione di un solo colore (caratterizzata da una ben precisa lunghezza d'onda e frequenza) viene detta fascio di luce **MONOCROMATICA**.

Si parla di fascio di luce **POLICROMATICA** quando esso è costituito da radiazioni di frequenza e lunghezza d'onda diverse.

La luce bianca proveniente dal sole è policromatica.

# Esempio di apparato strumentale



La radiazione che esce dal campione ( $I$ ) viene misurata e confrontata con quella iniziale ( $I_0$ )

# Gli spettri

Lo spettro è costituito dall'ordinata disposizione delle radiazioni secondo la loro lunghezza d'onda.

Uno spettro può essere:

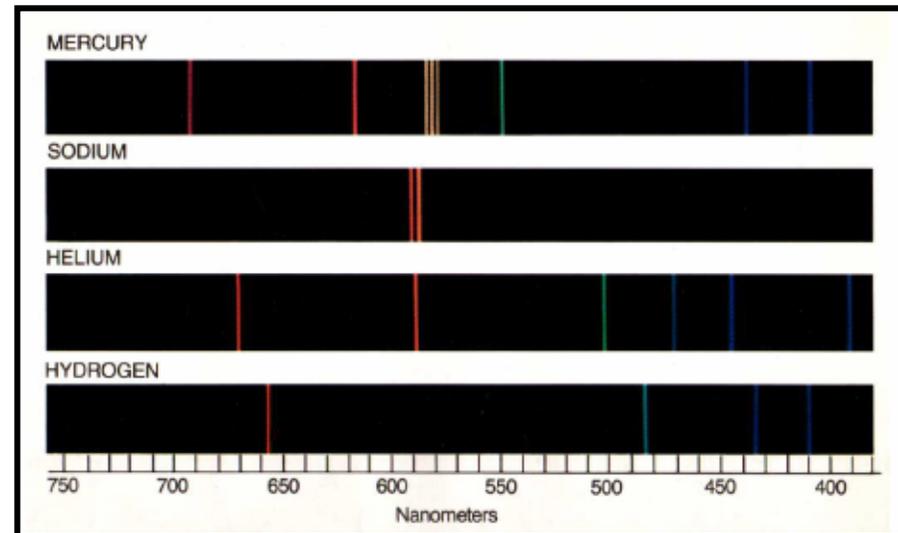
- **continuo**
- **discontinuo (a righe o a bande)**

In uno **spettro continuo** sono presenti le radiazioni di tutte le frequenze; ad esempio la luce 'bianca' emessa da una comune lampadina a incandescenza ha uno spettro continuo (nel visibile)



In uno **spettro discontinuo** si ha la mancanza di alcune radiazioni. È uno spettro a righe.

Gli atomi degli elementi danno spettri discontinui e ogni elemento ha uno spettro caratteristico.



# Spettri di Emissione e di Assorbimento

I metodi di analisi spettrochimici sono basati sull'analisi dello spettro delle sostanze, il quale può essere di **emissione** o di **assorbimento**:

- si ottiene uno spettro di emissione quando si analizza un fascio di luce emesso, in opportune condizioni, da una sostanza;
- si ottiene uno spettro di assorbimento quando si analizza un fascio di luce dopo che ha attraversato una sostanza.

# Principio su cui si basano Emissione e Assorbimento

Quando una radiazione passa attraverso uno strato di sostanza solida liquida o gassosa, alcune frequenze possono essere rimosse selettivamente mediante assorbimento.

L'energia elettromagnetica viene trasferita agli atomi, ioni o molecole che costituiscono il campione.

L'assorbimento di radiazione promuove queste particelle dal loro stato normale (fondamentale) a temperatura ambiente a uno o più stati ad energia più alta (eccitati).

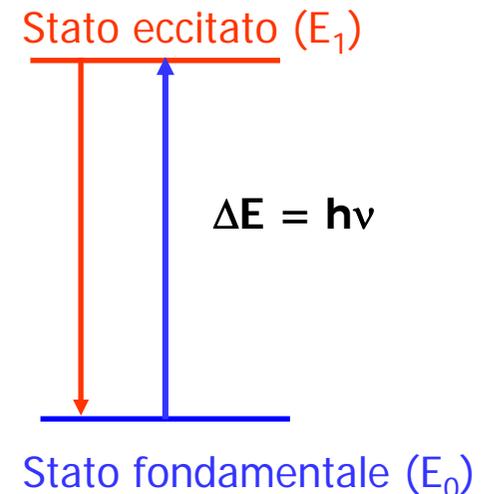
L'emissione viene rilasciata dalle particelle quando da stati ad energia maggiore ritornano allo stato fondamentale.

# Principio su cui si basano Emissione ed Assorbimento

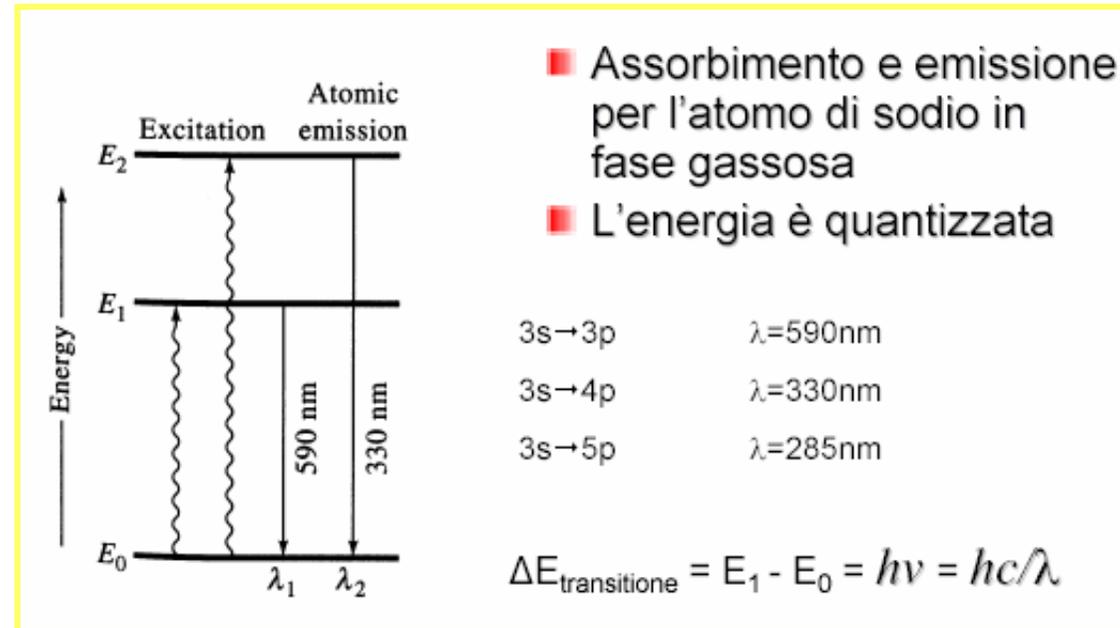
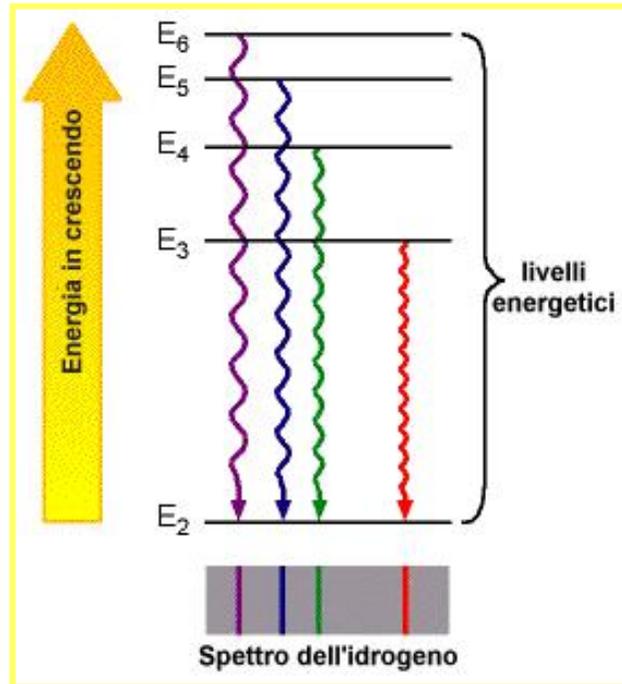
Gli atomi e le molecole possiedono soltanto un numero limitato di livelli energetici discreti.

Perché si abbia assorbimento/emissione della radiazione da parte di un sistema atomico/molecolare, l'energia del fotone eccitante deve essere esattamente uguale alla differenza di energia fra i suoi diversi stati elettronici.

- spettroscopia di **ASSORBIMENTO**: quando atomi o molecole assorbendo una radiazione vengono eccitati e passano a stati ad energia maggiore
- spettroscopia di **EMISSIONE**: dagli stati eccitati, ritornando allo stato fondamentale, le particelle riemettono energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche



# Spettri atomici



## Spettri atomici = Spettri a righe

La relativa semplicità di questi spettri è dovuta al ridotto numero di stati energetici.

Infatti per gli atomi avvengono **solo transizioni elettroniche**: uno o più elettroni dell'atomo vengono eccitati ad un livello energetico più alto.

# Spettri molecolari

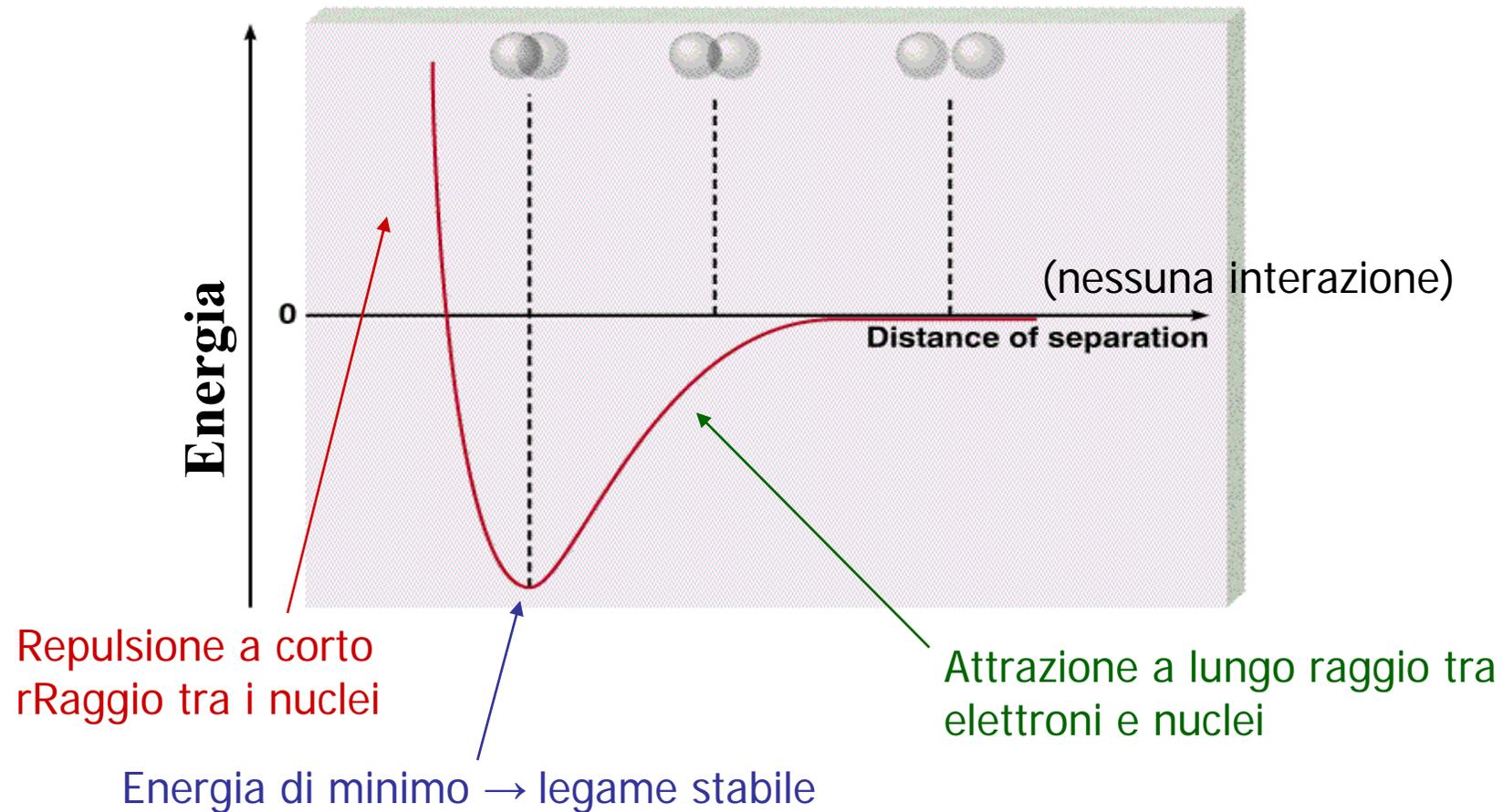
L'assorbimento molecolare è più complesso dell'assorbimento atomico perché in una molecola bisogna considerare:

- Transizioni elettroniche
- Transizioni vibrazionali
- Transizioni rotazionali

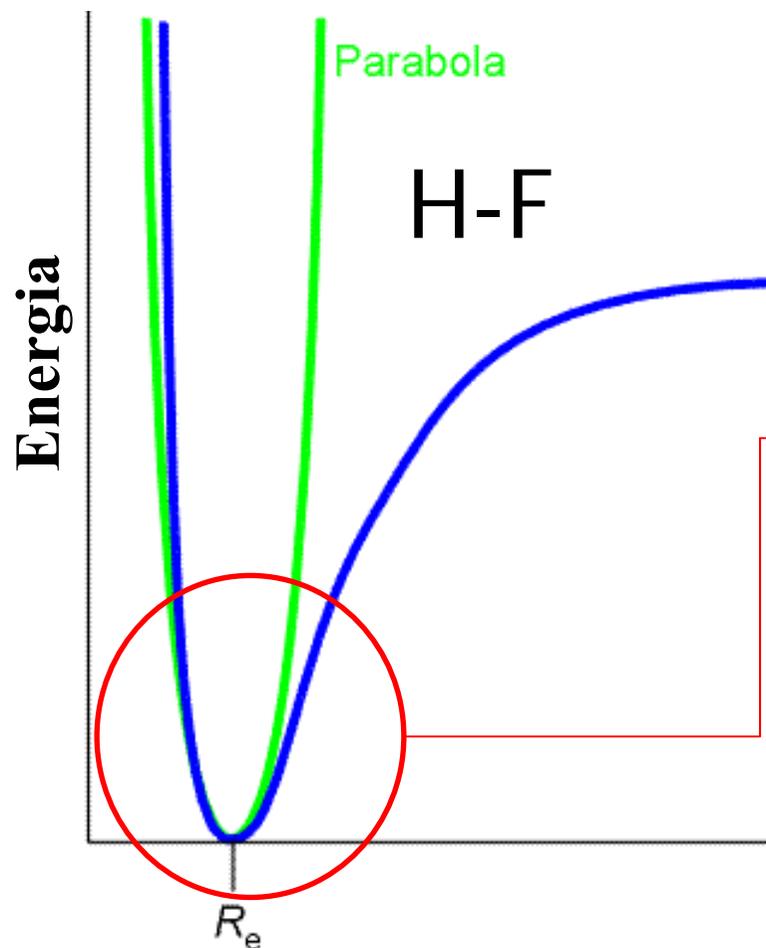
L'**energia rotazionale** è dovuta alla rotazione della molecola e può avvenire secondo le tre direzioni nello spazio. Questa energia è quantizzata. L'energia richiesta per modificare tale stato è quella associata alle microonde e la tecnica che studia tali transizioni si chiama ***spettroscopia nelle microonde***.

L'**energia vibrazionale** è anch'essa quantizzata ed è dovuta alle vibrazioni a cui sono soggetti gli atomi nelle molecole, vibrazioni che interessano sia gli assi di legame sia gli angoli di legame. L'energia richiesta per effettuare transizioni vibrazionali è quella associata alla radiazione infrarossa e la tecnica che se ne occupa si chiama ***spettroscopia IR***.

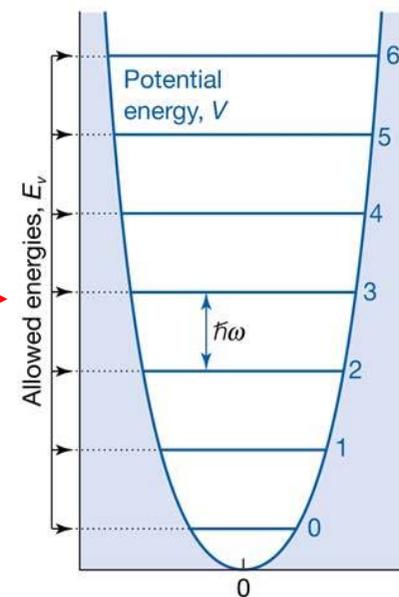
# Spettri vibrazionali: la molecola biatomica



# Spettri vibrazionali: la molecola biatomica



R = distanza internucleare



## Livelli vibrazionali

$$E = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad n=0, 1, 2, \dots$$

1. **Infiniti**
2. **Spaziatura costante**

# Frequenze vibrazionali

**inversamente proporzionali alle masse atomiche**

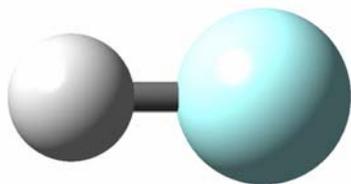
- C-H stretch ( $3000\text{ cm}^{-1}$ )
- C-O stretch ( $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ )
- C-Br stretch ( $600\text{ cm}^{-1}$ )

**direttamente proporzionali alla forza del legame**

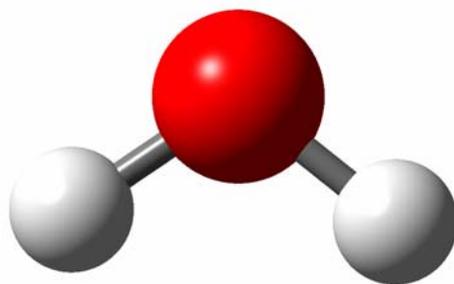
- C-C stretch ( $1000\text{ cm}^{-1}$ )
- C=C stretch ( $1600\text{ cm}^{-1}$ )
- C  $\equiv$  C stretch ( $2200\text{ cm}^{-1}$ )

Gli spettri vibrazionali danno  
informazione sulla natura delle molecole

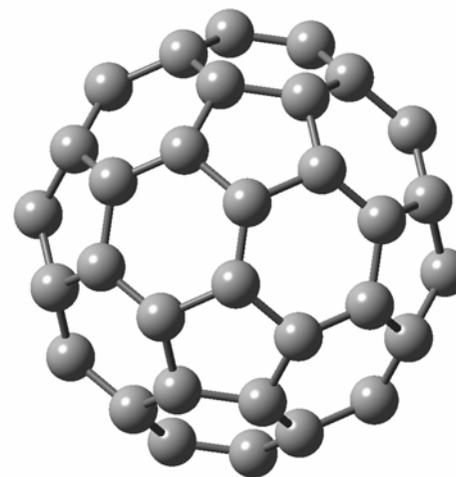
H-F



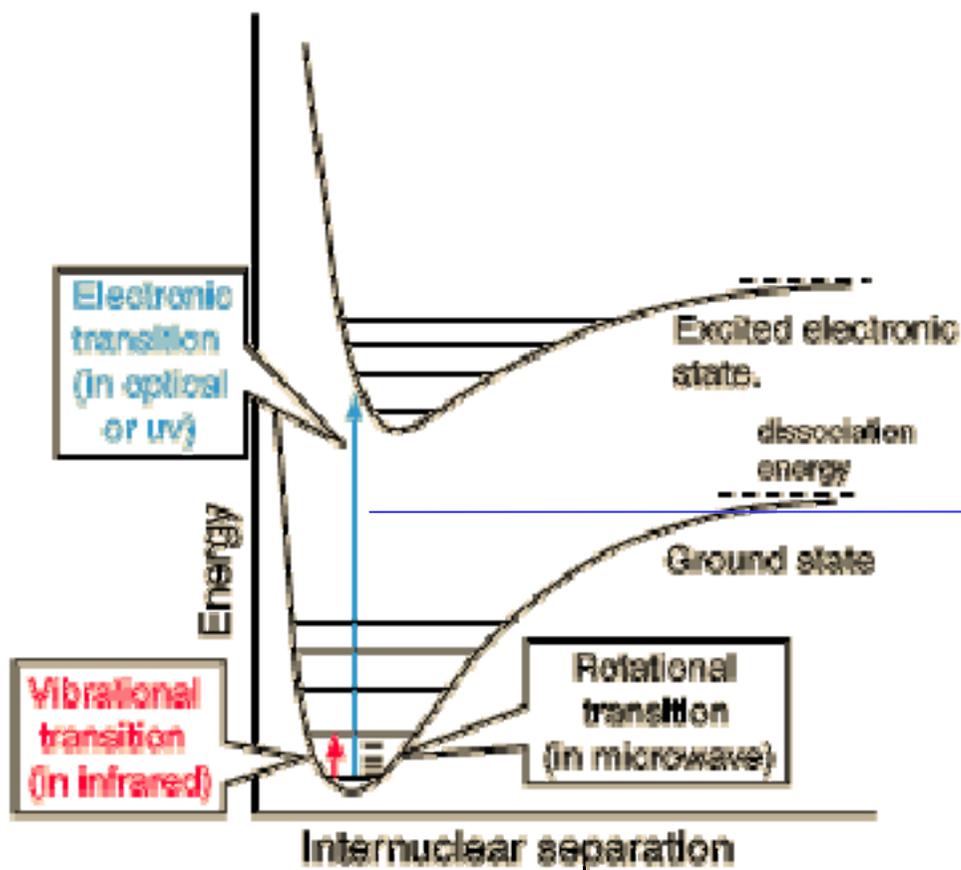
H<sub>2</sub>O



C<sub>60</sub>



# Spettri molecolari



Le energie delle transizioni elettroniche sono molto più grandi delle energie vibrazionali (e rotazionali). Si trovano nella regione del visibile e dell'ultravioletto (UV-VIS).

Transizioni vibrazionali: L'energia richiesta è quella associata alla radiazione infrarossa e la tecnica che se ne occupa si chiama ***spettroscopia IR***.

Transizioni vibrazionali e rotazionali accompagnano la transizione elettronica.

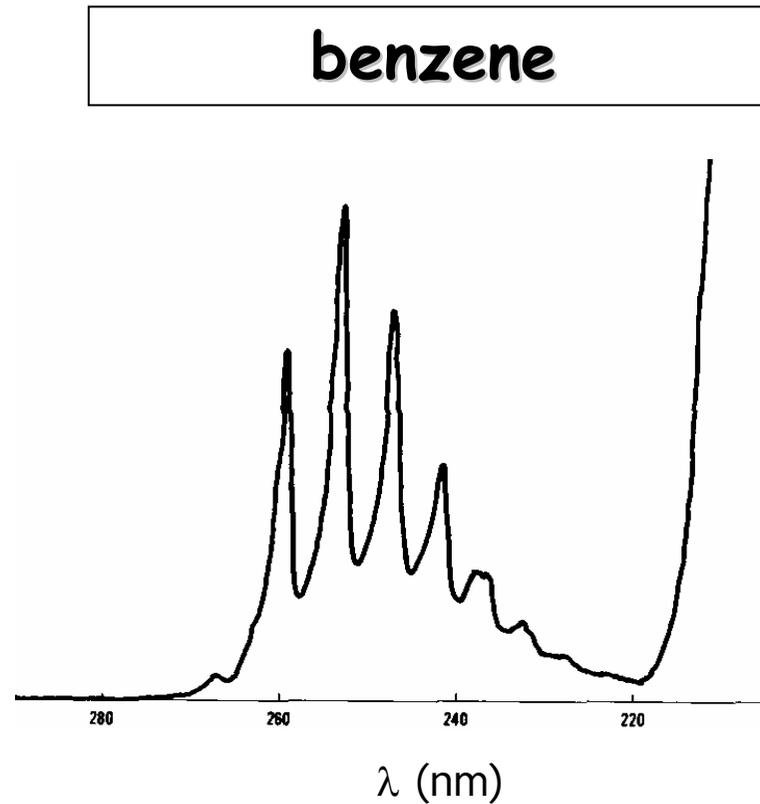
# Spettri elettronici

Transizioni vibrazionali e rotazionali accompagnano la transizione elettronica.

**Risultato:** spettri complessi.

Non spettri a righe, ma spettri a bande

# Spettri vibro-elettronici



Le bande indicano transizioni verso livelli vibrazionali diversi dello stato elettronico eccitato

# Energia delle radiazioni

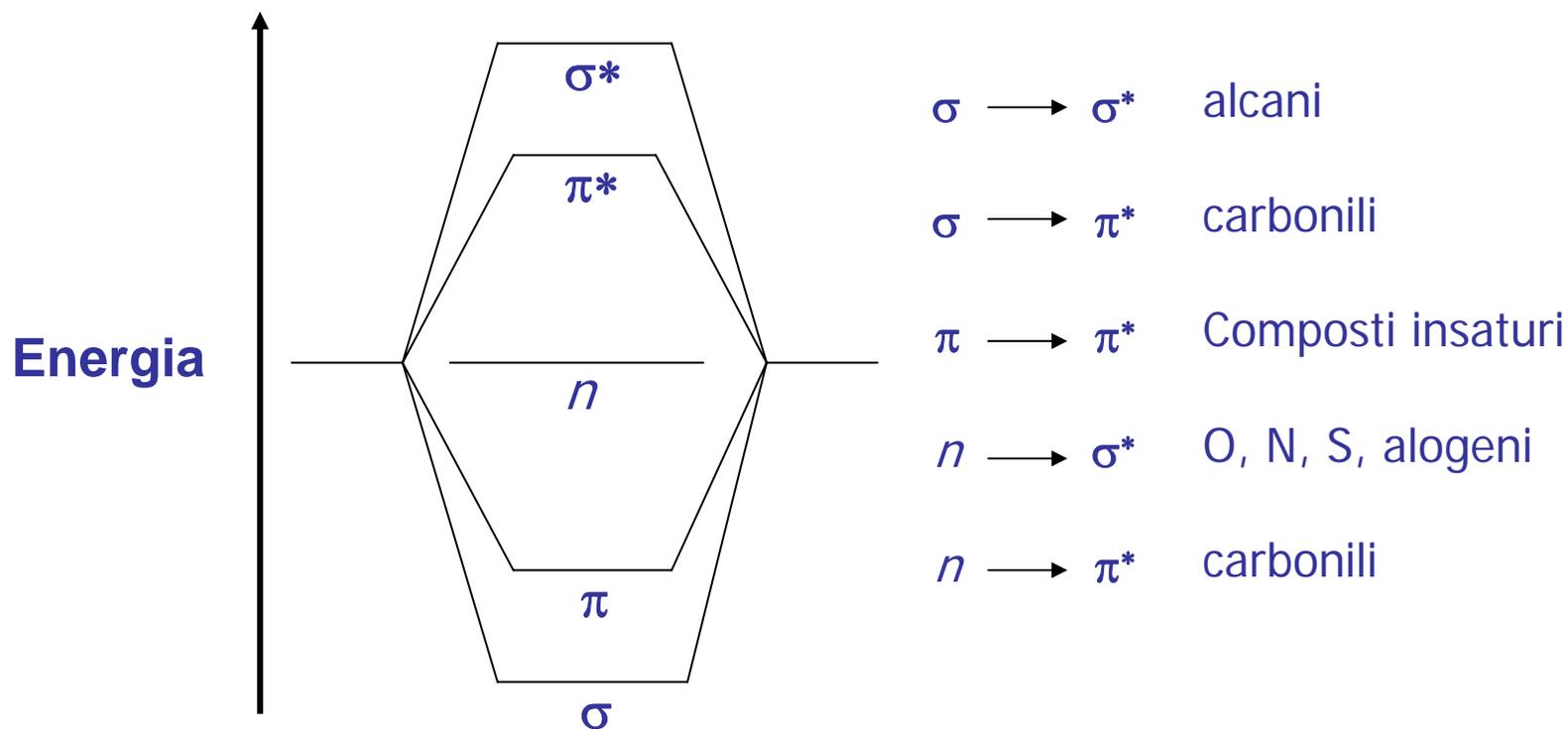
Nella tecnica UV-vis si impiegano radiazioni nell'intervallo 200-1000 nm, la cui energia è sufficiente ad attivare transizioni elettroniche, che causano il passaggio di elettroni degli strati esterni a stati eccitati

UV (Ultravioletto)  $\Rightarrow$  200 - 400 nm (*lontano UV*)

Visibile  $\Rightarrow$  400 - 800 nm

# Transizioni elettroniche

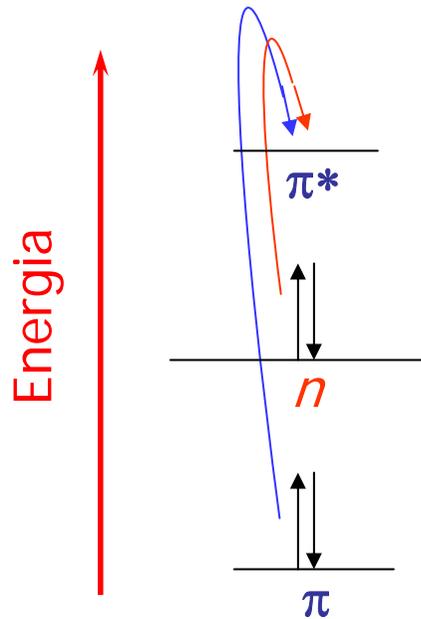
Le transizioni elettroniche più comuni si verificano se nel campione sono presenti molecole aventi *cromofori*, cioè gruppi funzionali in grado di assorbire la luce.



Le transizioni di elettroni  $n$  e  $\pi$  hanno generalmente energie nel range 200-800 nm, quindi rivelabili con l'UV-visibile

# Elettroni n e $\pi$

Gli elettroni coinvolti nelle transizioni possono essere di tipo  $\pi$  (legami multipli) oppure n (non legame); gli elettroni di tipo  $\sigma$  (legami semplici) hanno generalmente energie superiori all'UV

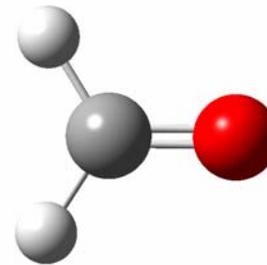


$n \rightarrow \pi^*$  (~300 nm)

$\pi \rightarrow \pi^*$  (180 nm)

Carbonile:

tipico cromoforo organico



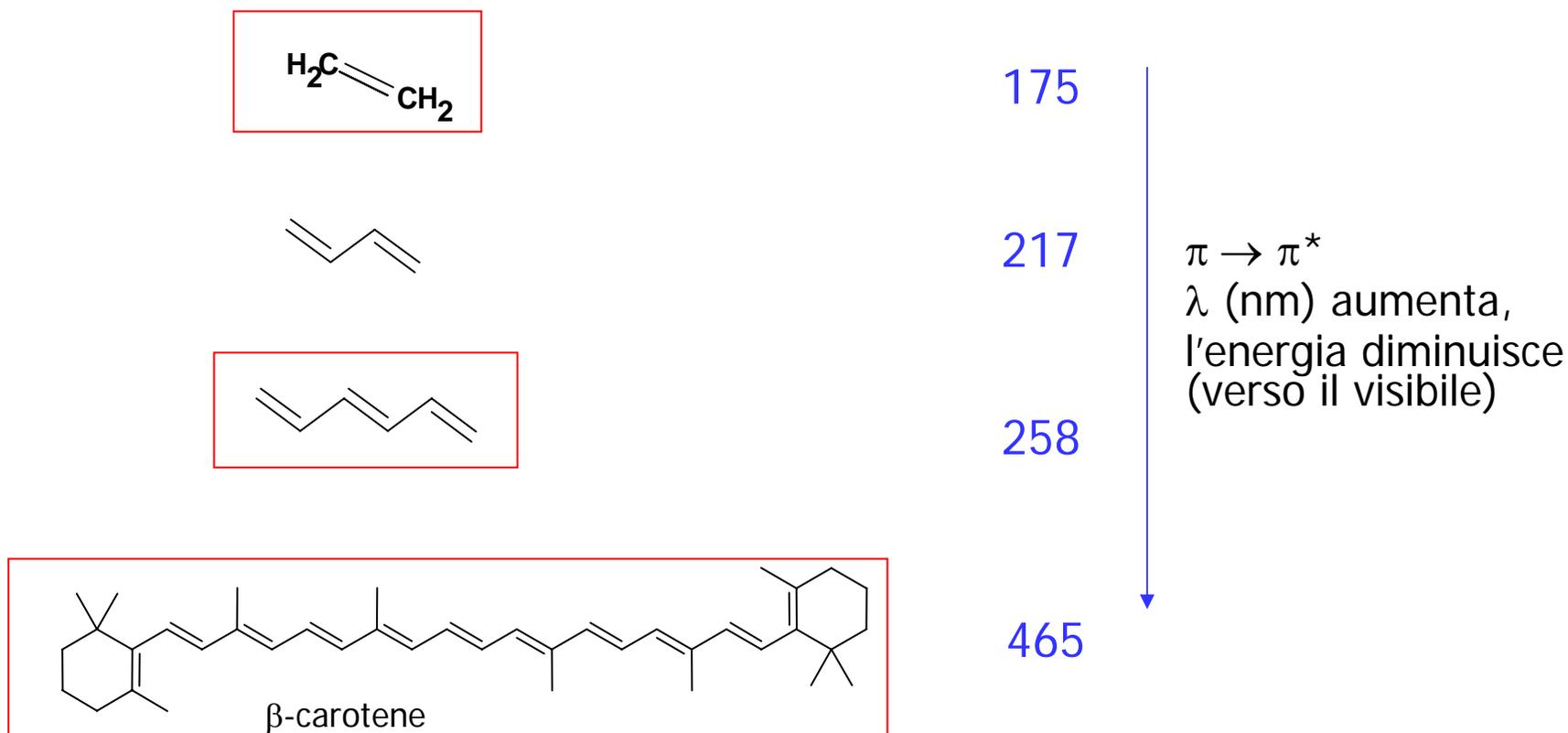
# Gruppi cromofori

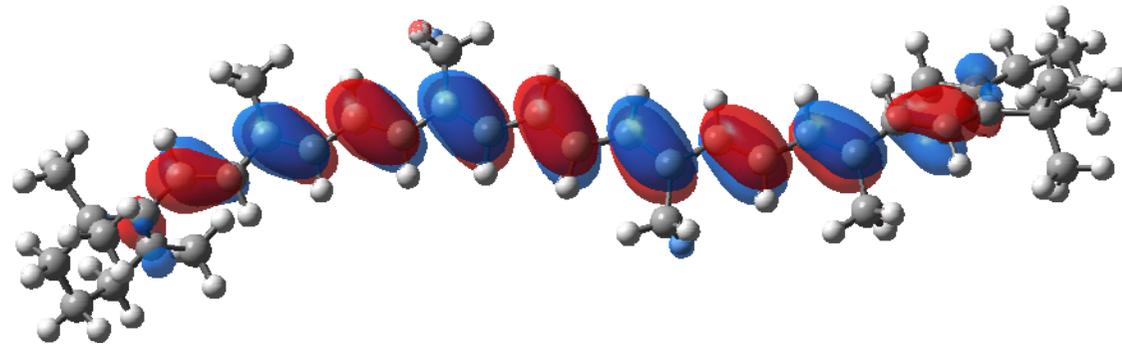
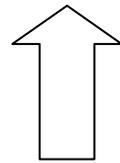
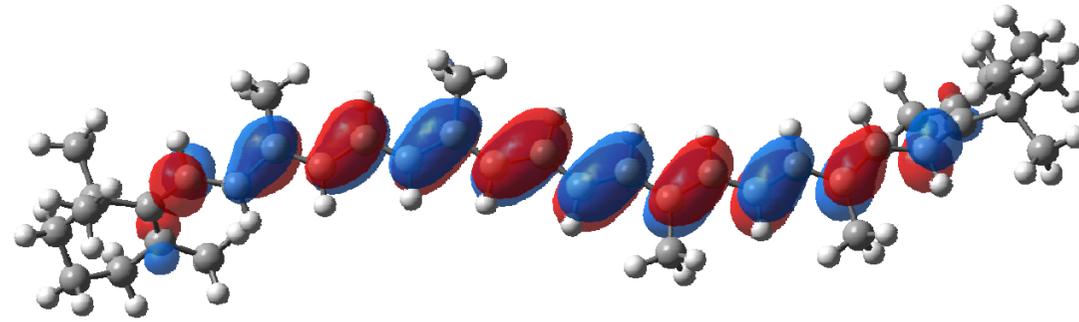
Alcuni esempi

| Cromoforo          | Esempio                      | Transizione  | $\lambda_{\max}$ , nm |
|--------------------|------------------------------|--|-----------------------|
| C=C                | Etilene                      | $\pi \rightarrow \pi^*$                              | 171                   |
| C $\equiv$ C       | acetilene                    | $\pi \rightarrow \pi^*$                              | 180                   |
| C=O                | acetaldeide                  | $n \rightarrow \pi^*$<br>$\pi \rightarrow \pi^*$     | 300<br>180            |
| N=O                | Nitrometano                  | $n \rightarrow \pi^*$<br>$\pi \rightarrow \pi^*$     | 275<br>200            |
| C-X<br>X=Br<br>X=I | Metil<br>bromuro o<br>ioduro | $n \rightarrow \sigma^*$<br>$n \rightarrow \sigma^*$ | 205<br>255            |

# Coniugazione

Quanto più il sistema presenta doppi legami coniugati, tanto più è in grado di assorbire luce a bassa energia (la differenza tra i suoi livelli energetici è più bassa), cioè ad elevata lunghezza d'onda.

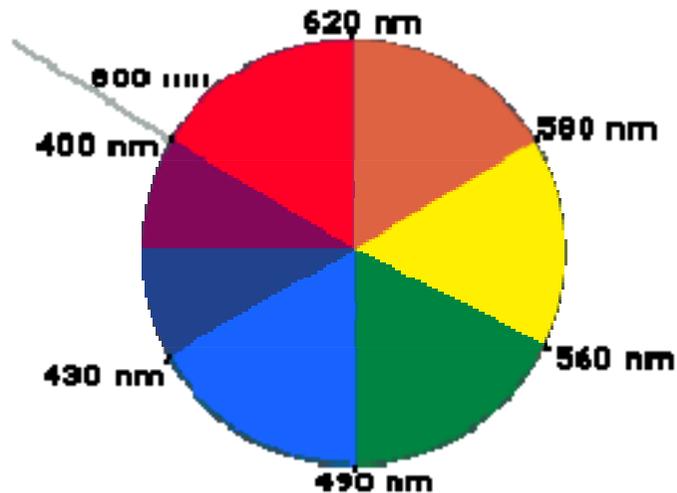




# Transizioni nel visibile

Quando la luce "bianca" (luce policromatica) passa attraverso un campione contenente un gruppo cromoforo capace di assorbire ad una data lunghezza d'onda, questa parte della radiazione verrà rimossa

Quello che si vede è la radiazione priva del "colore assorbito": mostrerà il **colore complementare** secondo la regola della "ruota dei colori"



Definizione di colori complementari: qualunque coppia di colori che sommati danno luce bianca



# Riassumendo....

- ❖ Ogni tipo di radiazione elettromagnetica (compresa la luce visibile) si può rappresentare sia come **onda** avente una certa frequenza ( $\nu$ ), sia come **particella** (fotone) con un'energia correlata alla frequenza ( $E = h\nu$ ).
- ❖ Atomi, ioni e molecole esistono solo in stati discreti di energia: ogni particella ha un "insieme" unico di stati energetici permessi. Lo stato energetico a più bassa energia è lo **stato fondamentale**
- ❖ Gli atomi e le molecole interagiscono solo con particolari radiazioni cioè quelle che gli permettono di passare da stati ad energia minore a stati ad energia maggiore (**assorbimento**) o da stati ad energia maggiore a stati ad energia minore (**emissione**).
- ❖ Dall'energia assorbita od emessa *sotto forma di radiazione* si possono ricavare **moltissime informazioni sulla natura e le proprietà di sistemi atomici e molecolari**.