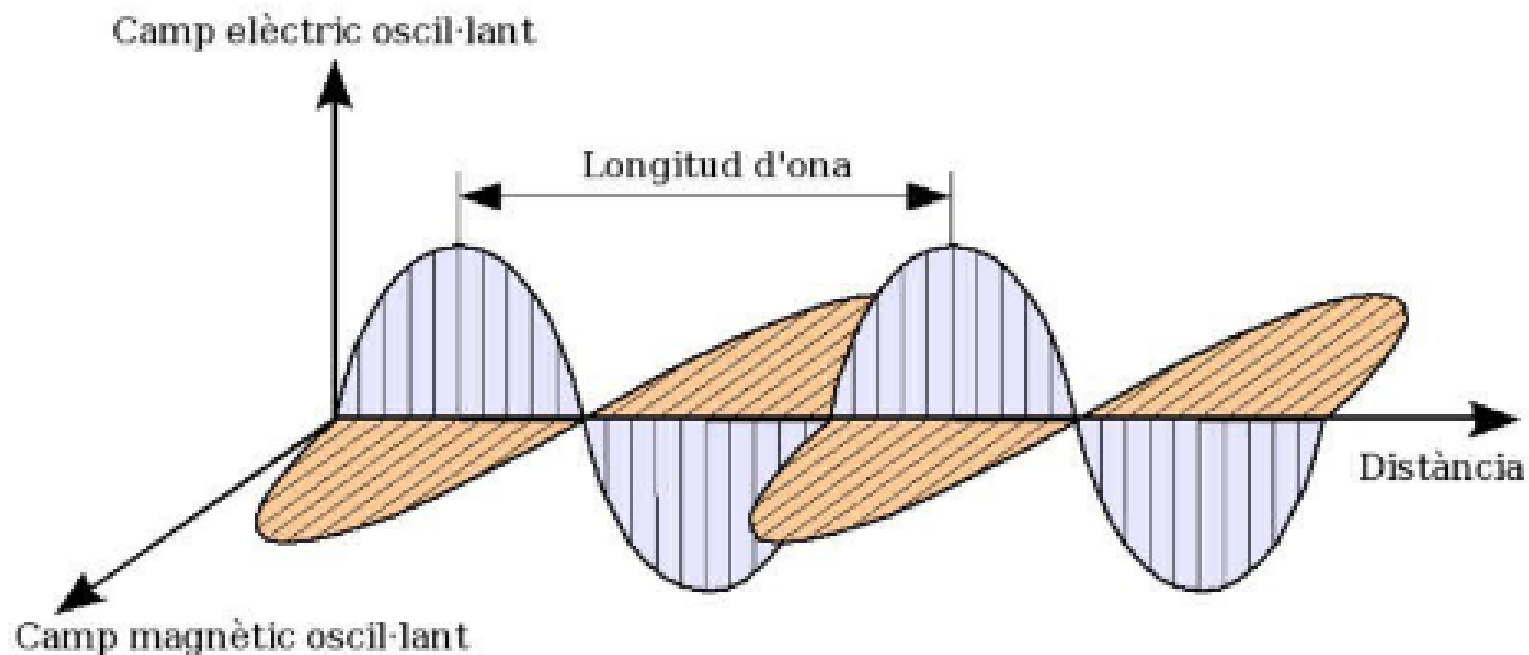


QUÍMICA 2 BATXILLERAT

INTRODUCCIÓ ALS MÈTODES ESPECTROSCÒPICS PER A L'ANÀLISI DE SUBSTÀNCIES

Radiació electromagnètica

Les **ones o radiacions electromagnètiques** són ones que es propaguen a l'espai amb un **component elèctric i un component magnètic**. Aquests dos components oscil·len en angles rectes respecte ells i respecte a la direcció de propagació.

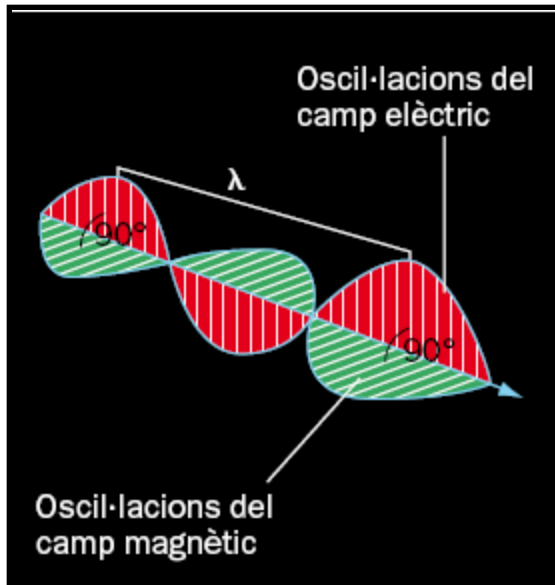


http://enebro.pntic.mec.es/~fmag0006/op_applet_30.htm

Radiació electromagnètica

Radiació electromagnètica: propagació en forma d'ones transversals d'un camp elèctric i d'un camp magnètic.

La llum visible, infraroja, ultraviolada, les microones i les ones de ràdio són exemples de radiació electromagnètica. Totes aquestes radiacions es mouen a la velocitat de la llum ($c = 3 \times 10^8$ m/s), ja que són llum, però es diferencien en la seva **frequència** i en la seva **longitud d'ona**.

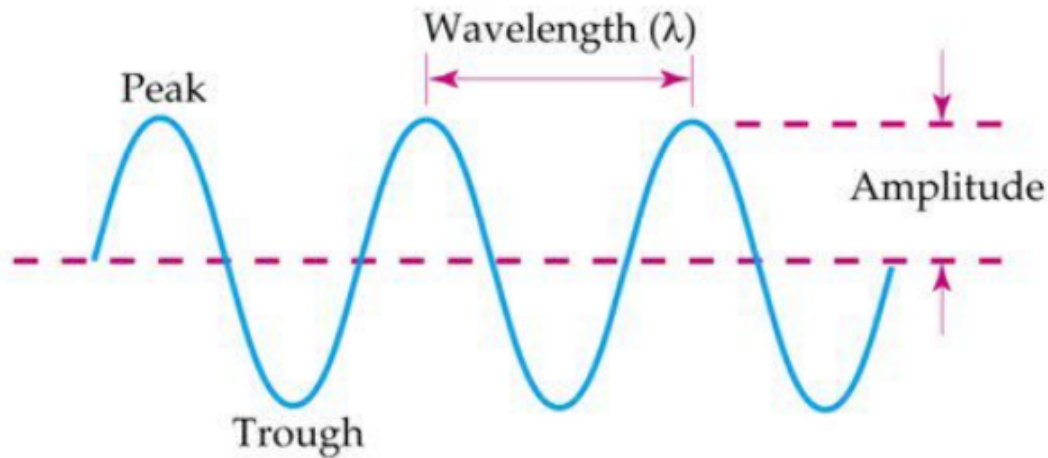


longitud d'ona (λ , lambda) : distància entre dos pics (o dues valls) consecutius (es mesura en metres).

Frequència (ν , nu): nombre de cicles oscil·latoris que passen per un punt fix en un segon (es mesura en Hz o s^{-1}).

Els camps elèctric i magnètic originats per una càrrega accelerada són perpendiculars entre si i perpendiculars a la direcció en què es propaguen.

Radiació electromagnètica



Nombre d'ona (n) : nombre d'ones que s'encabeixen en 1 cm (es mesura en cm^{-1}).

$$n = 1/\lambda$$

Longitud d'ona (λ):

distància entre dues crestes o dues valls consecutives.

Amplitud (A):

variació màxima del desplaçament de l'ona respecte el seu eix de propagació.

Les dues magnituds es mesuren en metres (m).

Radiació electromagnètica

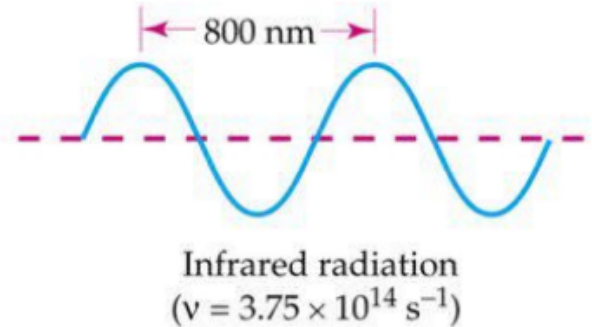
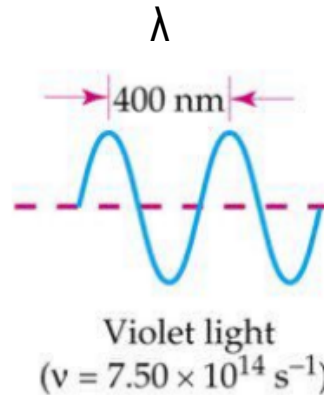
Període (T): temps necessari per a completar una oscil·lació completa de l'ona. En segons (s)

Freqüència (f o ν):

nombre d'oscil·lacions que realitza l'ona per segon.

Es mesura en hertz (Hz o s^{-1})

$$\nu = 1/T$$





Radiació electromagnètica

Velocitat de la llum: relació entre λ i f

Les **ones electromagnètiques** es diferencien de les **ones mecàniques** (so, ones sísmiques, onades del mar) en que no necessiten un **mitjà de propagació** i es desplacen a la **velocitat de la llum (c)**.

$$c = \lambda / T = \lambda \cdot f$$

$$(f = 1/T)$$

$$c = 299.792.458 \sim 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (en el buit)}$$

Com la **c** és constant (la llum es propaga a velocitat constant), **quan més gran és la longitud d'ona més petita és la freqüència de l'ona electromagnètica.**

Radiació electromagnètica

Dualitat ona – partícula:

La llum pot considerar-se com una **ona** que es propaga o com un conjunt de **fotons** que es desplacen a la velocitat c .

En funció de les circumstàncies la radiació electromagnètica es comportarà com una ona o com una partícula (fotó).

➤ En forma d'una **ona**, la radiació electromagnètica es caracteritza per una **velocitat** (la de la llum), una **longitud d'ona** i una **freqüència**.

➤ En forma de **partícules**, la radiació electromagnètica (els fotons) es caracteritza per l'energia de cada partícula relacionada amb la freqüència de l'ona donada per l'**equació de Planck**:

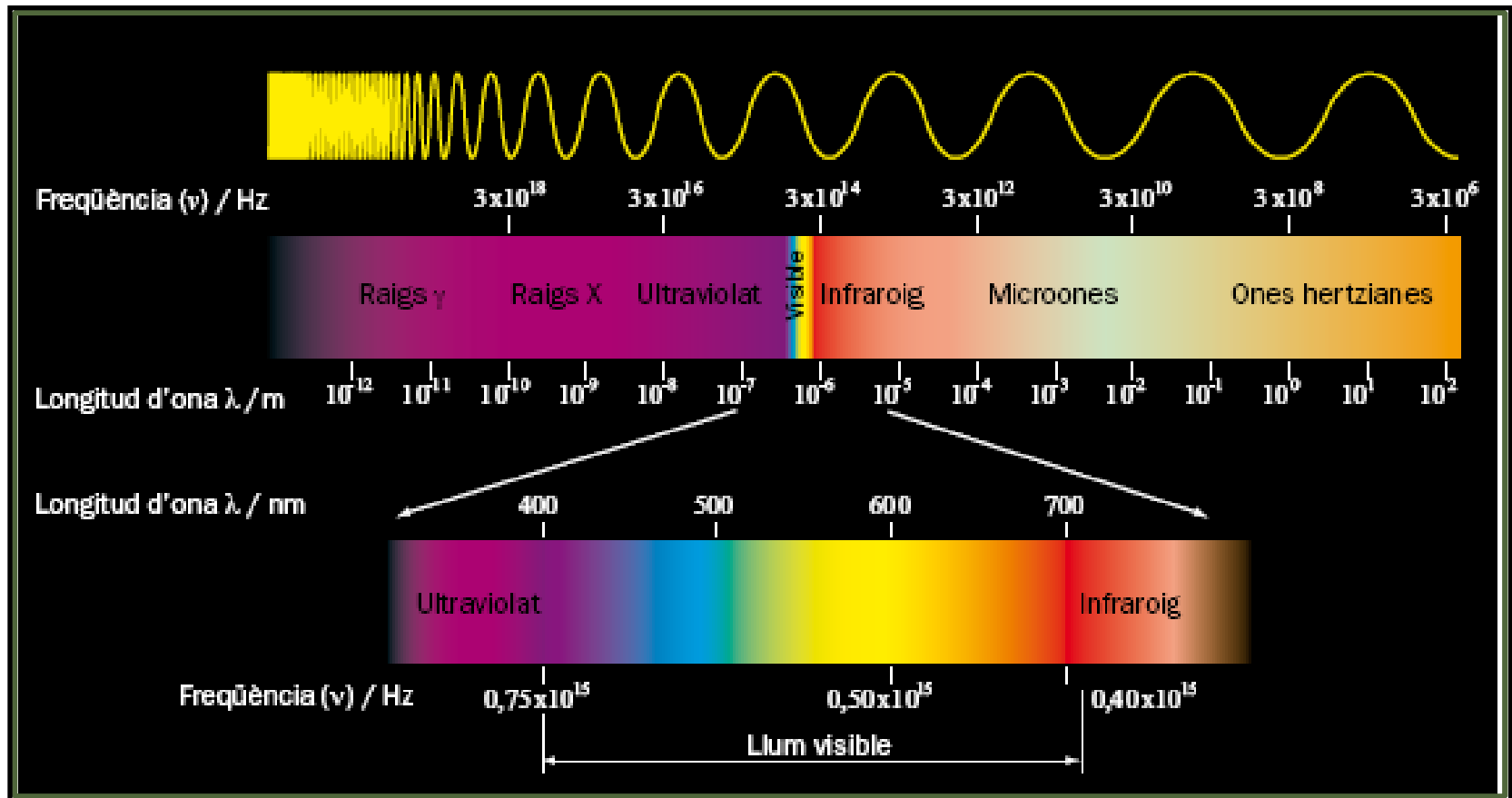
$$E = h\nu$$

on E és l'energia d'un fotó, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s és la constant de Planck, i ν és la freqüència d'ona.

→ **l'energia d'un fotó és directament proporcional a la freqüència de l'ona**

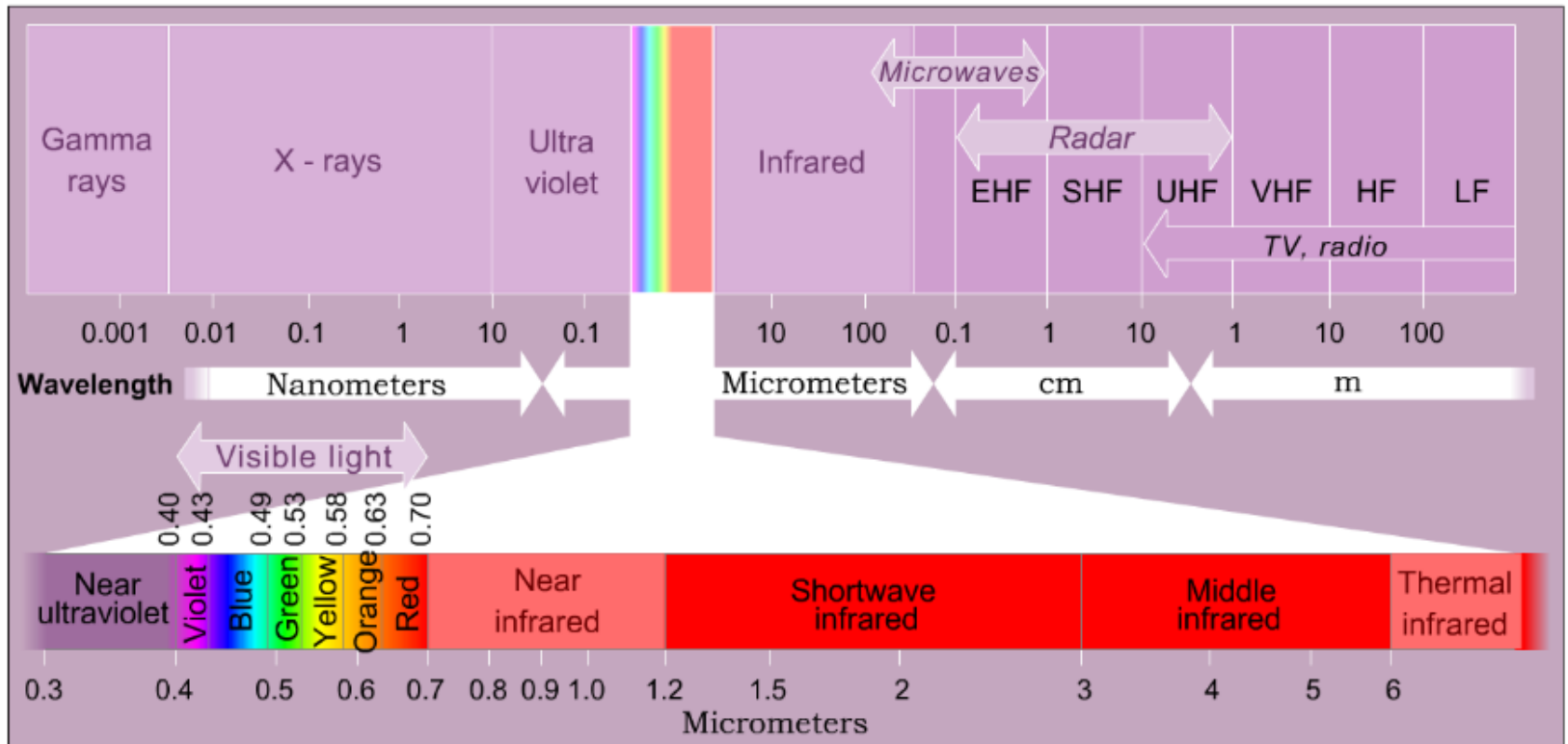
Radiació electromagnètica

L'espectre electromagnètic és el conjunt de radiacions electromagnètiques.



Espectre de les ones electromagnètiques i franja corresponent a la llum visible.

Espectre electromagnètic



Exercici

Una radiació electromagnètica es pot definir mitjançant qualsevol dels paràmetres següents: energia, longitud d'ona, freqüència o nombre d'ona.

a) Apliquem a una determinada molècula les radiacions electromagnètiques que s'indiquen a la taula següent. Ordeneu-les de més a menys energia i justifiqueu la resposta.

[1 punt]

Radiacions electromagnètiques

<i>Radiació</i>	<i>radiació 1</i>	<i>radiació 2</i>	<i>radiació 3</i>
Valor i unitat	$2,65 \cdot 10^{-17} \text{ J}$	$2,70 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$5,10 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

DADES: Constant de Planck = $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Velocitat de la llum = $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercici

Radiacions electromagnètiques

<i>Radiació</i>	<i>radiació 1</i>	<i>radiació 2</i>	<i>radiació 3</i>
Valor i unitat	$2,65 \cdot 10^{-17} \text{ J}$	$2,70 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$5,10 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

DADES: Constant de Planck = $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Velocitat de la llum = $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Radiació 1: $2,65 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ (energia)

$$E = 265 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Radiació 2: $2,70 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ (longitud d'ona)

$$E = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) / (2,70 \cdot 10^{-7} \text{ m}) = 7,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Radiació 3: $5,10 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (freqüència)

$$E = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (5,10 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Ordenació: **E(radiació 1) > E(radiació 2) > E(radiació 3)**

Interacció de la radiació electromagnètica i les molècules

Les ones **em** viatgen com a paquets d'energia sense massa (fotons). L'energia d'un fotó és directament proporcional a la seva ν i inversament proporcional a la seva λ .

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \text{ on } h \text{ és la constant de Planck.}$$

En certes condicions, quan un fotó xoca amb una molècula, aquesta pot absorbir l'energia de la radiació, produint-se un augment de l'energia de la molècula en una quantitat igual a l'energia del fotó. Així, per exemple,

- Quan una molècula absorbeix radiació **ultraviolada** (UV) es produeixen **canvis d'energia electrònica**. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia electrònica de la molècula a un estat excitat.
- Quan una molècula absorbeix radiació **infraroja** (IR) es produeixen **canvis d'energia vibracional**. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

Interacció de la radiació electromagnètica i les molècules

L'energia de les molècules, igual que la dels electrons, només pot tenir determinats valors. Les molècules se situen en els nivells de més baixa energia en estat fonamental i quan absorbeixen energia salten a nivells superiors, passen a un estat excitat.

Aquestes interaccions entre radiació i energies de les molècules són les que s'aprofiten en **l'anàlisi estructural** dels compostos, ja que són característiques de cada molècula concreta.

L'**espectroscòpia** és una tècnica analítica experimental, molt usada en química i en física. Es basa en detectar l'absorció o l'emissió de radiació electromagnètica de certes energies, i relacionar aquestes energies amb els nivells d'energia implicats en transicions quàntiques de la substància a detectar.

Mètodes espectroscòpics

Per analitzar les substàncies actualment s'utilitzen diverses **tècniques instrumentals** basades en l'espectroscòpia.

Algunes de les més emprades són:

- **Espectroscòpia d'espectre infraroig (IR)**: detecció de grups funcionals orgànics.
- **Espectroscòpia UV-visible** : detecció d'enllaços múltiples, anàlisi quantitatiu.
- **Ressonància magnètica nuclear (RMN)**: determinació del tipus i posició dels àtoms d'hidrogen en les molècules orgàniques; obtenció d'imatges pel diagnòstic en medicina.
- **Espectrometria de masses (MS)**: determinació de la massa molecular i de l'estructura de les molècules.

Per realitzar l'**elucidació estructural** de molècules normalment s'utilitzen les dades obtingudes a partir de diverses tècniques.

Espectroscòpia infraroja (IR)

L'espectroscòpia infraroja és la branca de l'espectroscòpia que treballa amb la part infraroja de l'espectre electromagnètic.

Es basa en fer interaccionar una molècula amb radiació electromagnètica de la zona de l'infraroig, per a determinar quines radiacions concretes és capaç d'absorbir.

Amb aquesta tècnica s'obté un espectre d'infraroig on es representa l'**absorbància** (o **transmitància**) per a cada radiació infraroja, mesurada habitualment pel seu **nombre d'ona** (o a vegades per la seva **longitud d'ona** o **frequència**).

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja es produeixen canvis d'**energia vibracional** degut a les deformacions dels enllaços per tensió i flexió. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

L'espectre IR obtingut per una molècula es caracteritza per una sèrie de pics, de diferents alçades, que corresponen a les diferents transicions vibracionals dels enllaços de la molècula.

Espectroscòpia infraroja (IR)

Els enllaços covalents vibren en determinades freqüències que es troben dins dels valors de les de l'espectre IR. Aquestes freqüències depenen de cada enllaç:

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D ↓ heavier atoms	100 (420)	2100 ↓ $\bar{\nu}$ decreases
C—C	83 (350)	1200
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611) ↓ stronger bond	1660 ↓ $\bar{\nu}$ increases
C≡C	200 (840)	2200

freqüència augmenta amb l'energia de l'enllaç
freqüència disminueix amb la massa atòmica

Espectroscòpia infraroja (IR)

Espectroscòpia d'espectre infraroig (IR)

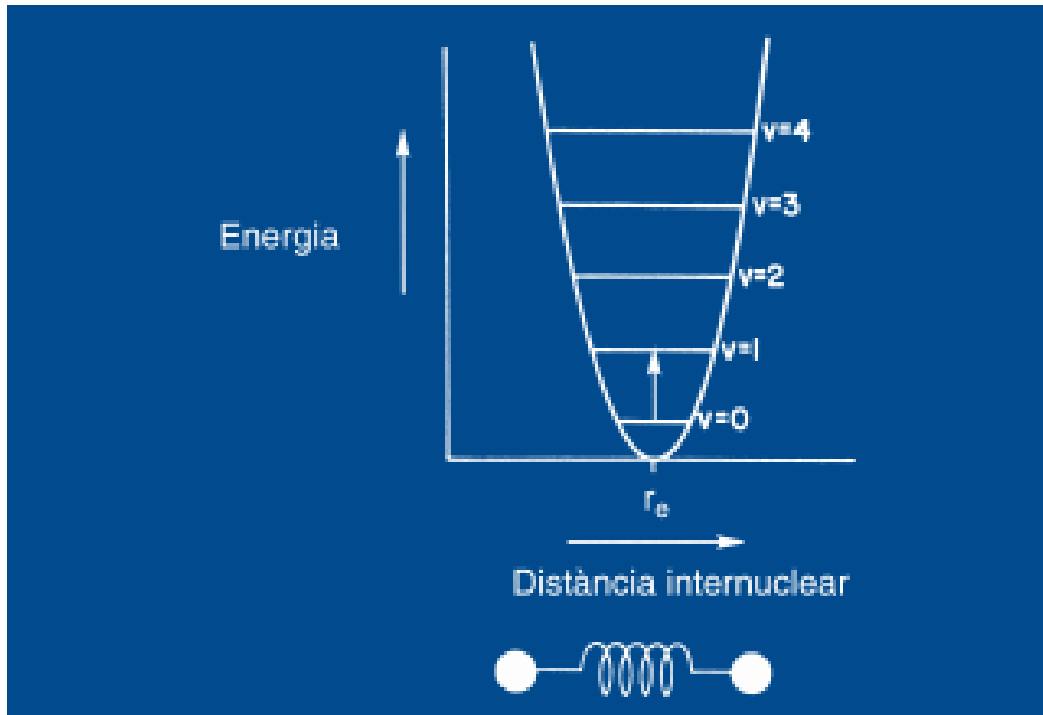
- Normalment s'estudia l'absorció IR de les substàncies en la regió de l'**IR mitjà** ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

- **Nombre d'ona** (*Wavenumber*): $\tilde{\nu} = 1/\lambda$

és la inversa de la longitud d'ona, per tant és proporcional a la freqüència. S'expressa en cm^{-1}

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm^{-1})
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
		$\tilde{\nu}$ decreases
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
		$\tilde{\nu}$ increases

Interacció de la radiació electromagnètica i les molècules



l'energia de vibració està quantitzada, els enllaços només absorbeixen energia de determinades freqüències

FIGURA 2. Energia dels nivells vibracionals segons el model de l'oscil·lador harmònic.

Quan una molècula diatòmica absorbeix un fotó d'energia, salta a un nivell superior i la seva energia de vibració augmenta

Espectroscòpia infraroja (IR)

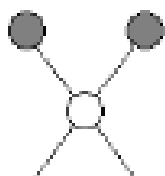
- Pràcticament totes les **molècules** amb **enllaços polars** poden absorbir fotons de radiació IR.

- L'absorció de fotons IR provoca transicions entre **nivells d'energia vibracionals** dels enllaços de les molècules.

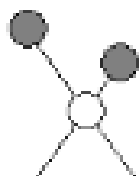
Modes vibracionals de la molècula d'H₂O



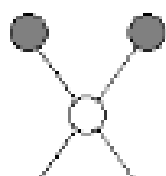
Stretching vibrations



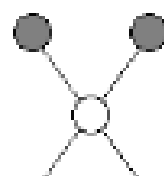
Symmetric



Asymmetric

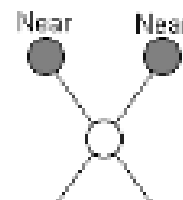


In-plane rocking

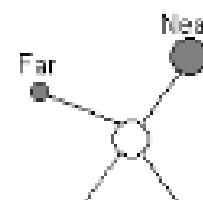


In-plane scissoring

Bending vibrations



Out-of-plane wagging



Out-of-plane twisting

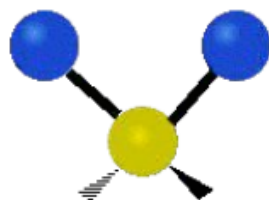
<http://experimentacioliure.wordpress.com/altres-materials/introduccio-a-l%E2%80%99analisi-espectroscopica-al-batxillerat/espectroscopia-infraroja/>

Espectroscòpia d'infraroig (IR)

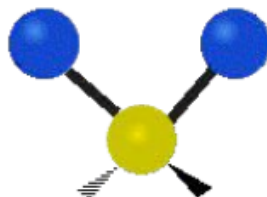
Radiació IR

Per exemple, els àtoms del grup CH_2 , que es troba sovint en compostos orgànics, poden vibrar de 6 formes diferents:

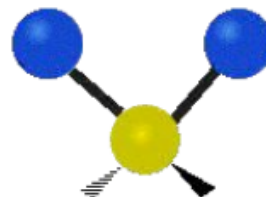
- **Estiraments** simètrics i asimètrics (**stretching**)
- **Flexions** simètriques i asimètriques en el pla (**scissoring** i **rocking**)
- Flexions simètriques i asimètriques fora del pla (**wagging** i **twisting**)



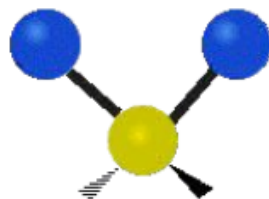
estirament
simètric



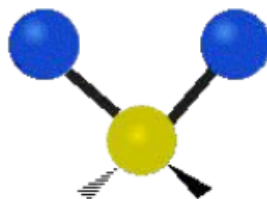
scissoring



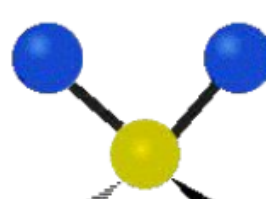
wagging



estirament
asimètric



rocking

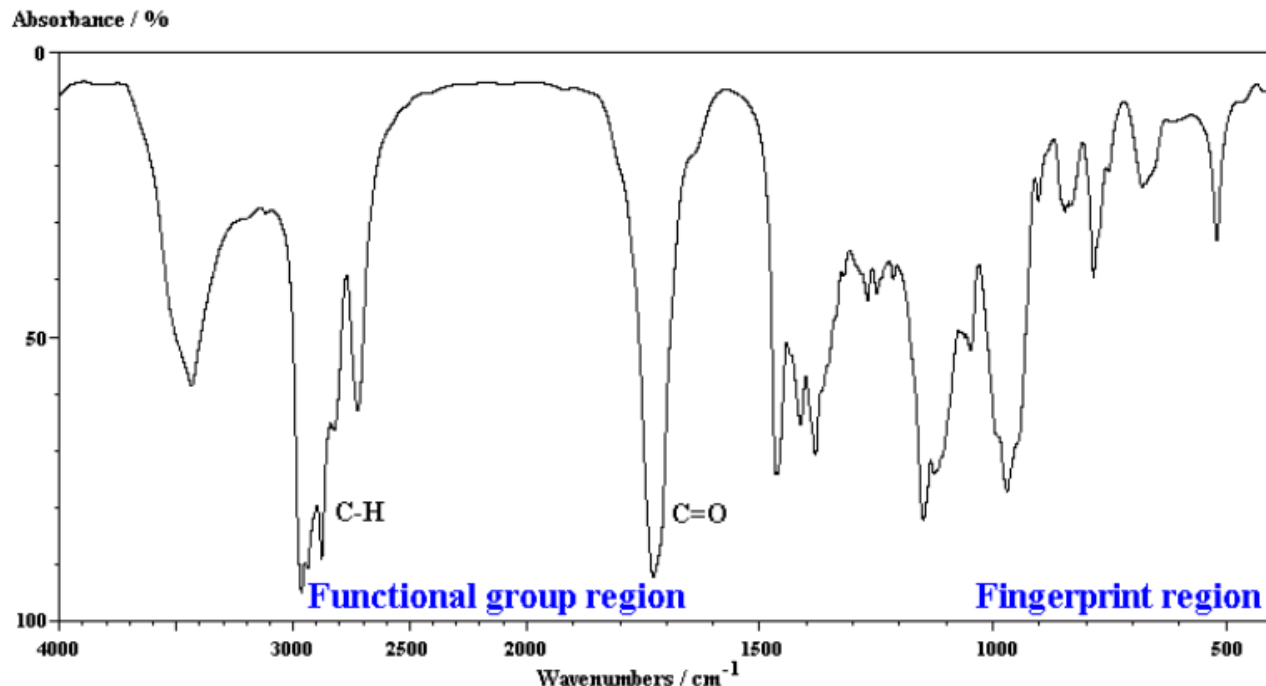


twisting

<http://www.iocd.unam.mx/organica/teoria1411/flash/ir.swf>

Espectroscòpia infraroja (IR)

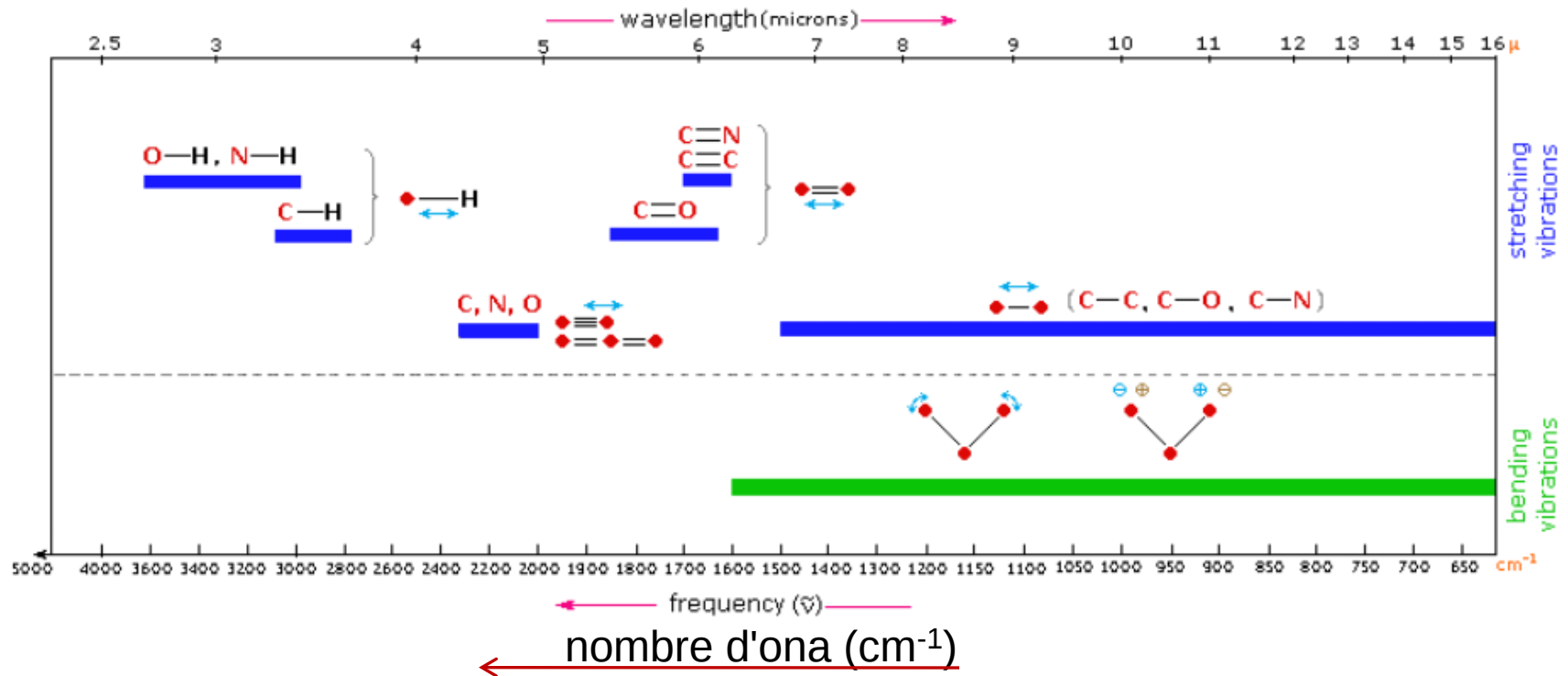
- La zona de l'espectre IR que va dels 600 als 1400 cm^{-1} s'anomena regió de l'**empremta dactilar**.



Es fa incidir un raig de llum infraroja sobre una mostra d'una substància molecular i s'enregistra l'energia que absorbeix la substància en cada longitud d'ona. S'obté un gràfic en el qual es veu en quines λ la mostra ha absorbit energia.

Espectroscòpia d'infraroig (IR)

- Cada tipus d'enllaç absorbeix a unes longituds d'ona característiques i això permet **identificar** els **grups funcionals** que conté la molècula.



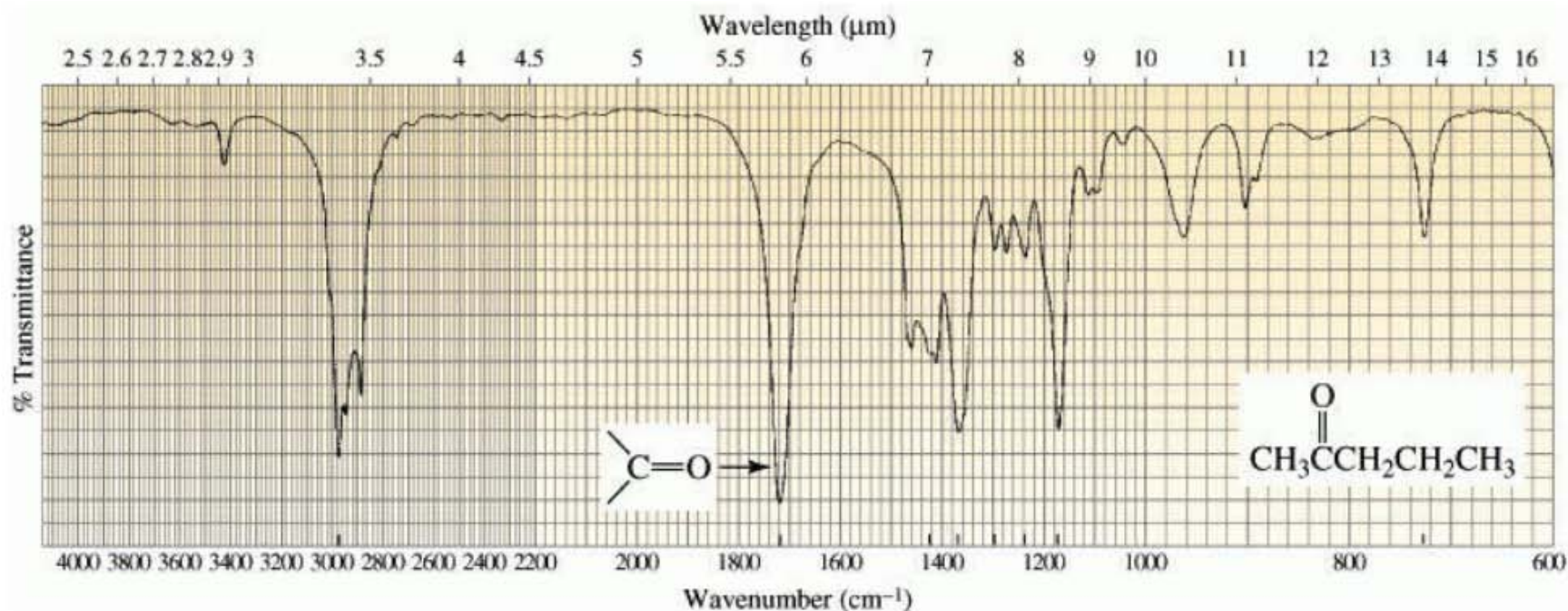
stretching vibrations: estiraments, tensions
bending vibrations: flexions i torsions

Espectroscòpia d'infraroig (IR)

- Cada tipus d'enllaç absorbeix a unes longituds d'ona característiques i això permet **identificar** els **grups funcionals** que conté la molècula.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
OH (enlace de hidrógeno)	3100-3200	-C ≡ C-	2300-2100
OH (sin enlace de hidrógeno)	3600	-C ≡ N	~ 2250
Cetonas	1725-1700	-N=C=O	~ 2270
Aldehidos	1740-1720	-N=C=S	~ 2150
Aldehidos y cetonas α,β-insaturados	1715-1660	C=C=C	~ 1950
Ciclopentanonas	1750-1740	NH	3500-3300
Ciclobutanonas	1780-1760	C=N-	1690-1480
Ácidos carboxílicos	1725-1700	NO ₂	1650-1500 1400-1250
Esteres	1750-1735	S=O	1070-1010
Esteres α,β-insaturados	1750-1715	sulfonas	1350-1300 1150-1100
δ-Lactonas	1750-1735	Sulfonamidas y sulfonatos	1370-1300 1180-1140
γ-lactonas	1780-1760	C-F	1400-1000
Amidas	1690-1630	C-Cl	780-580
-COCl	1815-1785	C-Br	800-560
Anhidridos	1850-1740 ⁽²⁾	C-I	600-500

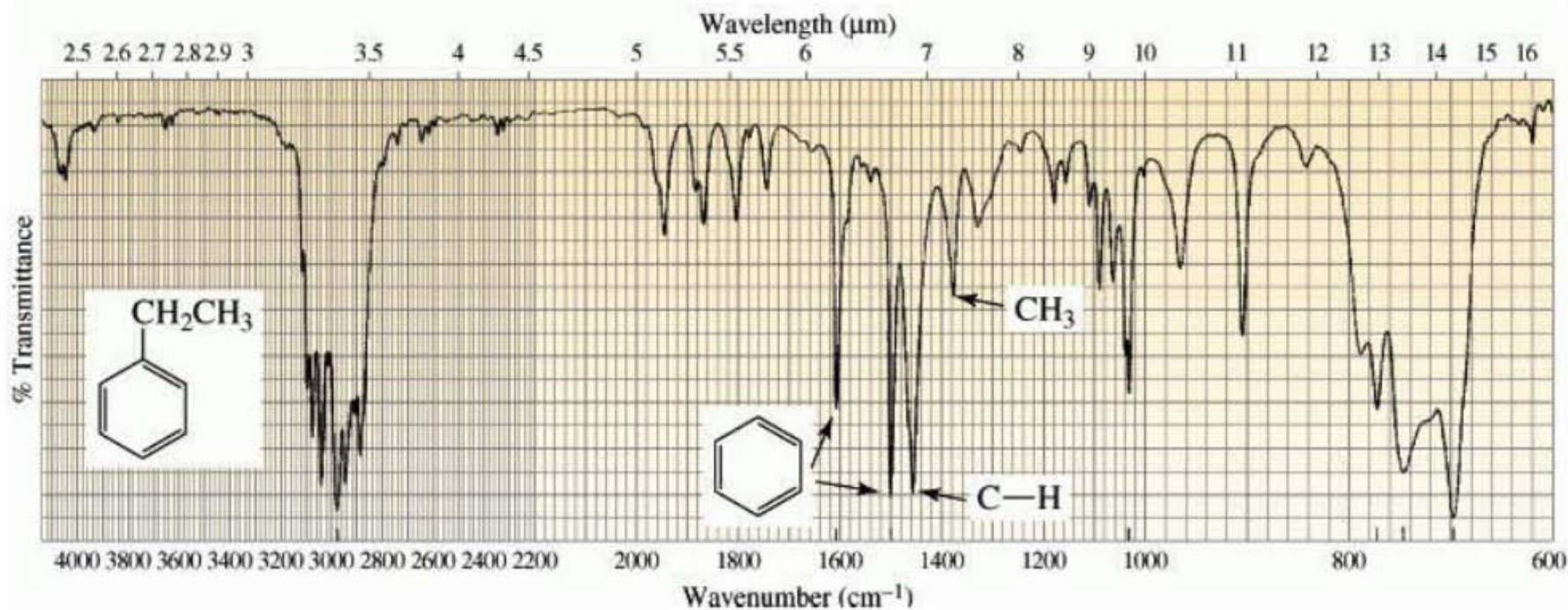
Espectroscòpia d'infraroig (IR)



Transmitància: Mesura de la capacitat d'una substància per a transmetre la radiació electromagnètica, expressada com la relació entre el flux de radiació transmesa i el flux de radiació incident.

<http://www.iocd.unam.mx/organica/teoria1411/flash/ir2.swf>

Espectroscòpia d'infraroig (IR)



Exercici

El diòxid de carboni, un dels gasos de l'atmosfera, absorbeix part de la radiació infraroja emesa per la superfície de la Terra.

a) Expliqueu què li succeeix a la molècula de diòxid de carboni quan absorbeix un fotó de radiació infraroja. Per què les molècules de diòxid de carboni absorbeixen només certes freqüències de radiació infraroja?

[1 punt]

b) Calculeu la freqüència i la longitud d'ona d'un fotó de radiació infraroja que té una energia d' $1,33 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

[1 punt]

DADES: Constant de Planck = $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Velocitat de la llum = $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solució exercici

Quan la molècula de CO_2 absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen **canvis d'energia vibracional**. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

Les molècules de CO_2 només absorbeixen certes radiacions IR perquè per passar una molècula d'un nivell de vibració a un altre nivell de vibració ens cal una determinada energia (**diferència d'energies dels dos nivells vibracionals**). Aquesta energia l'aporta una determinada freqüència de la radiació electromagnètica que, per tant, pot ser absorbida.

b) A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència (ν) o la longitud d'ona (λ)

$$E = h \nu$$

$$\text{Freqüència } \nu = E / h = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ J} / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\text{Freqüència} = 2,01 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Longitud d'ona: } \lambda = c / \nu \quad (\text{o } \lambda = h c / E)$$

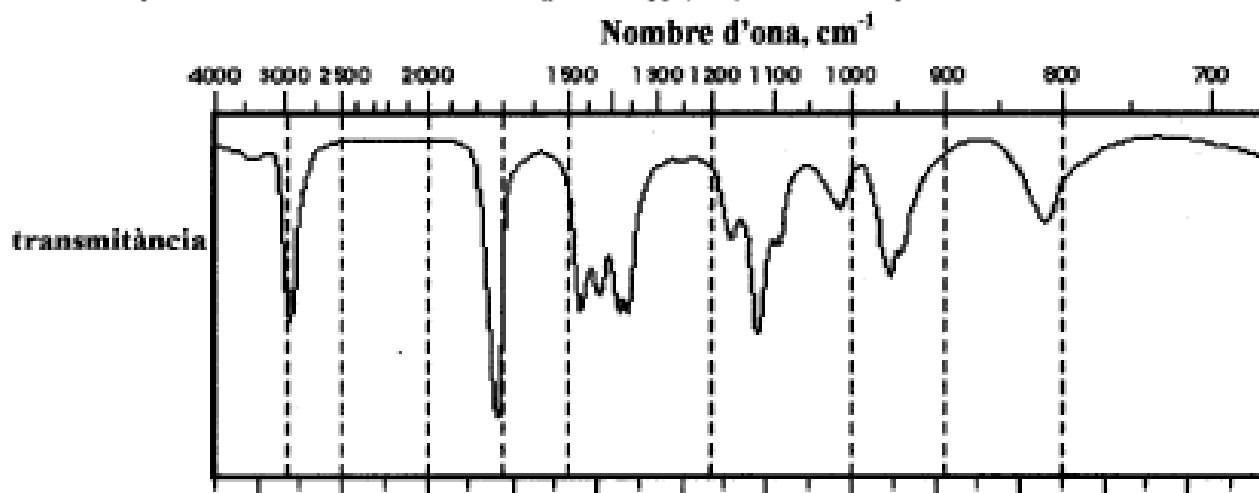
$$\lambda = c / \nu = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 2,01 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Longitud d'ona} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Exercici

La fórmula molecular d'un compost orgànic és $C_5H_{10}O$. Es tracta d'un compost lineal que pot tenir un doble enllaç $C=C$ o un doble enllaç $C=O$. A partir de la figura i taula següent:

Espectre d'absorció a l'infraroig (IR) del compost $C_5H_{10}O$



Absorcions de diversos grups funcionals a l'infraroig (IR)

Nombre d'ona (cm^{-1})	Grup funcional
3400	O-H ó N-H
3100	C-H (carboni enllaçat a un altre carboni amb enllaç doble, $C=C$)
2900	C-H (carboni enllaçat a un altre carboni amb enllaç simple, $C-C$)
1710	$C=O$
1610	$C=C$

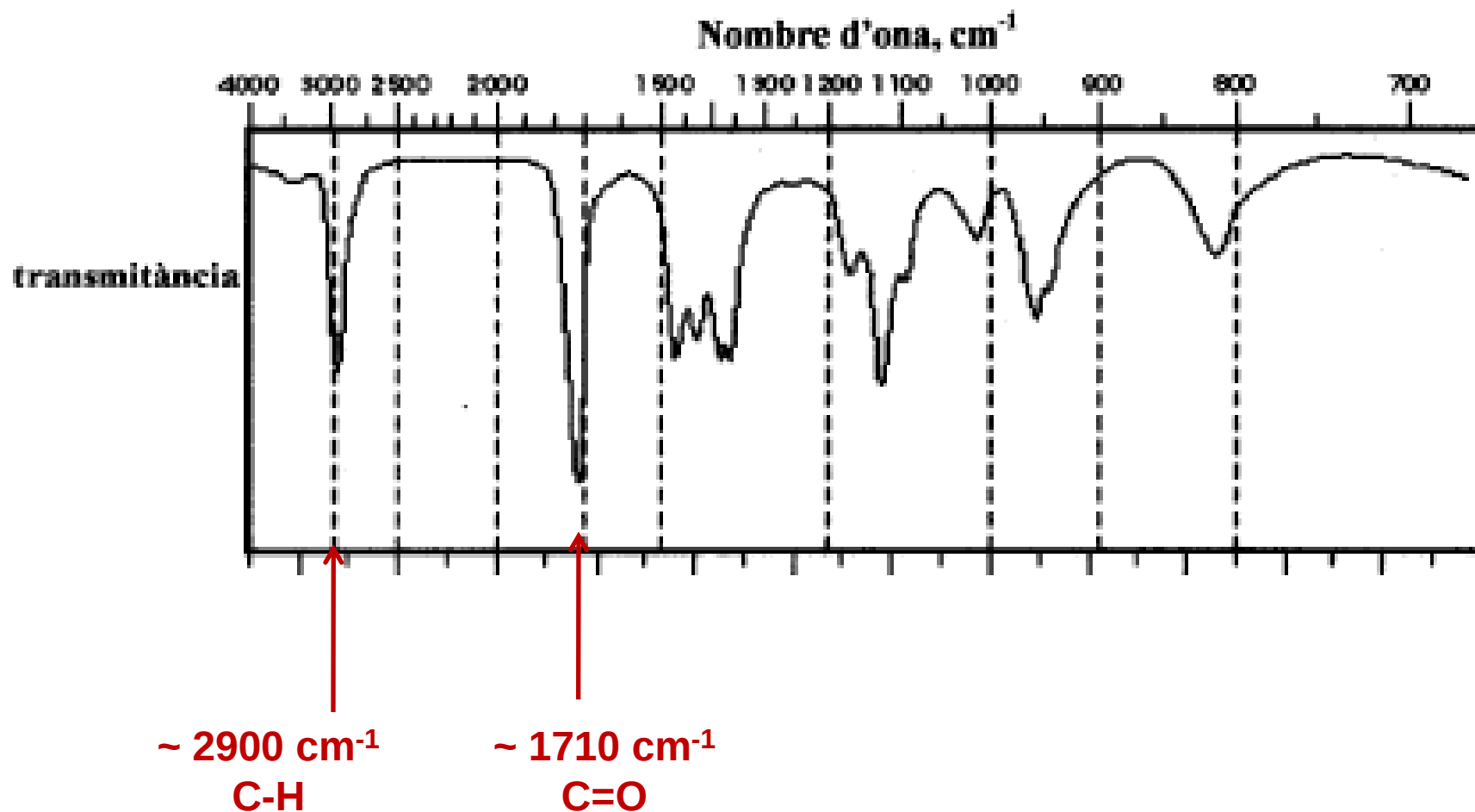
Argumenteu quin dels següents compostos, X, Y o Z, és compatible amb la fórmula i l'espectre infraroig donat:

X: 3-pentanona $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

Y: àcid pentanoic $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

Z: 2-penten-1-ol $CH_3CH_2CH=CHCH_2OH$

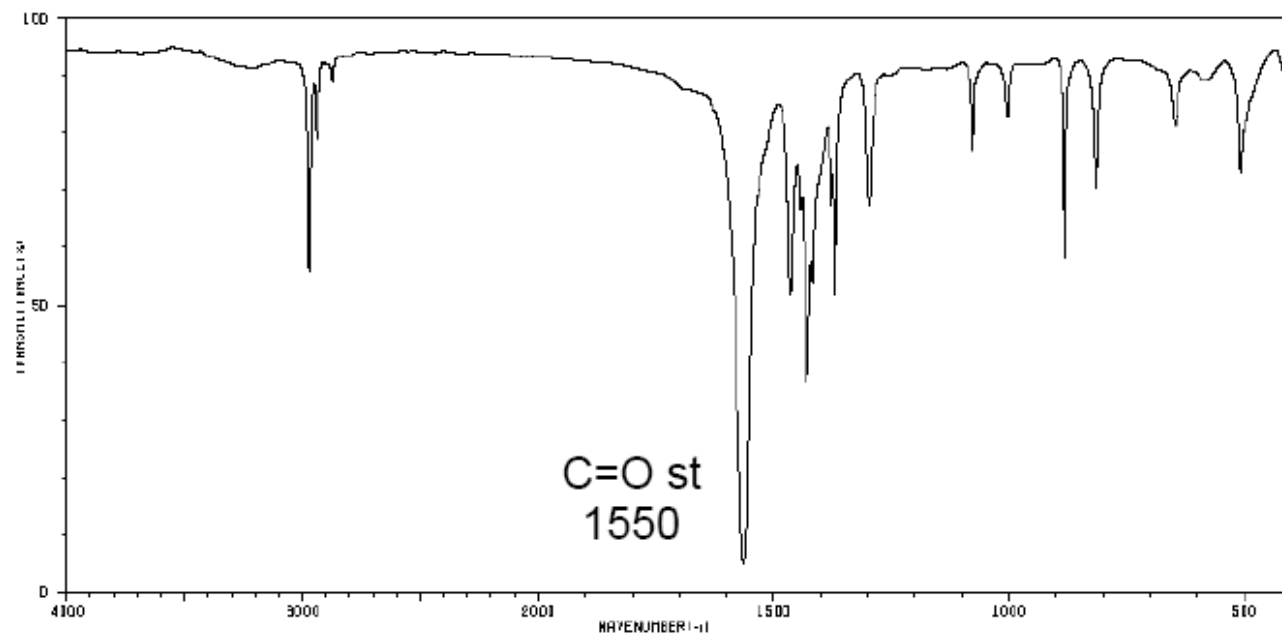
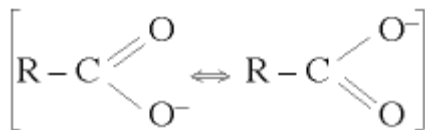
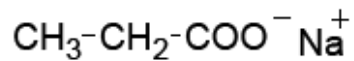
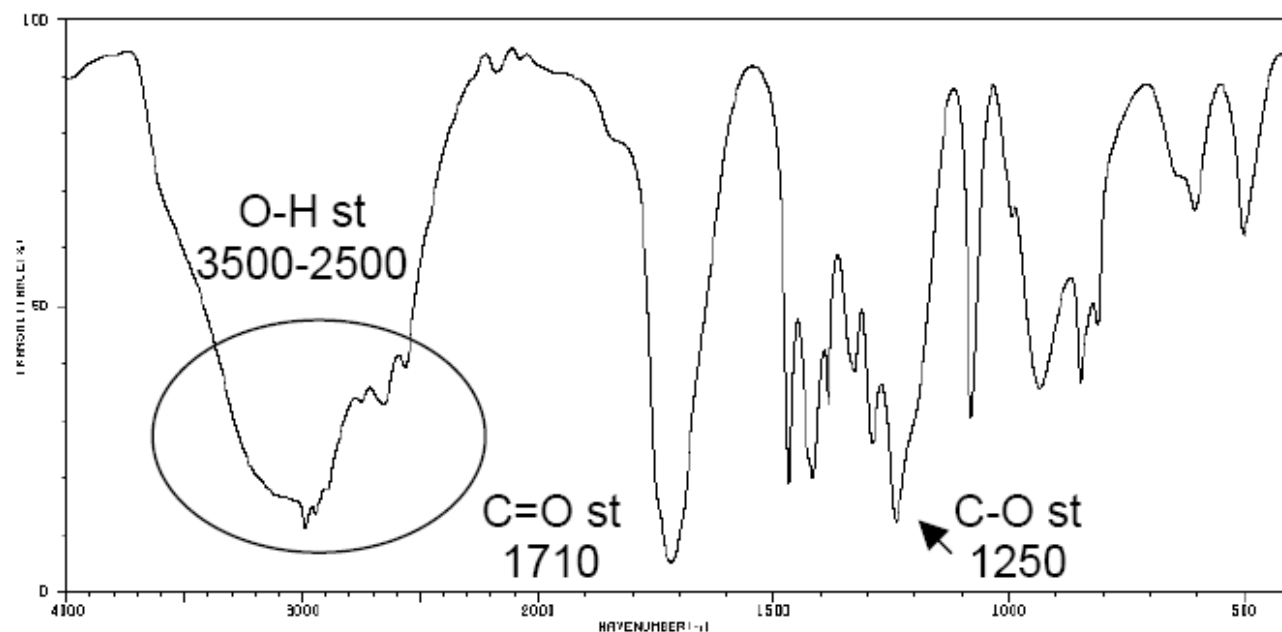
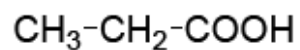
Exercici



carboni enllaçat a un
altre carboni amb
enllaç simple, C-C)

És l'espectre IR de la 3-pentanona

Exemples espectres IR



Exercici

Les molècules d'aigua absorbeixen intensament una radiació electromagnètica de freqüència $5,4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

- a) Calculeu la longitud d'ona (en m) i el nombre d'ona (en cm^{-1}) de la radiació absorbida per l'aigua.

[1 punt]

- b) Tenint en compte la taula següent, indiqueu quin tipus de canvi produirà aquesta radiació en les molècules d'aigua. Expliqueu a nivell molecular i atòmic aquest tipus de canvi.

[1 punt]

Taula. Interacció entre la radiació electromagnètica i les molècules

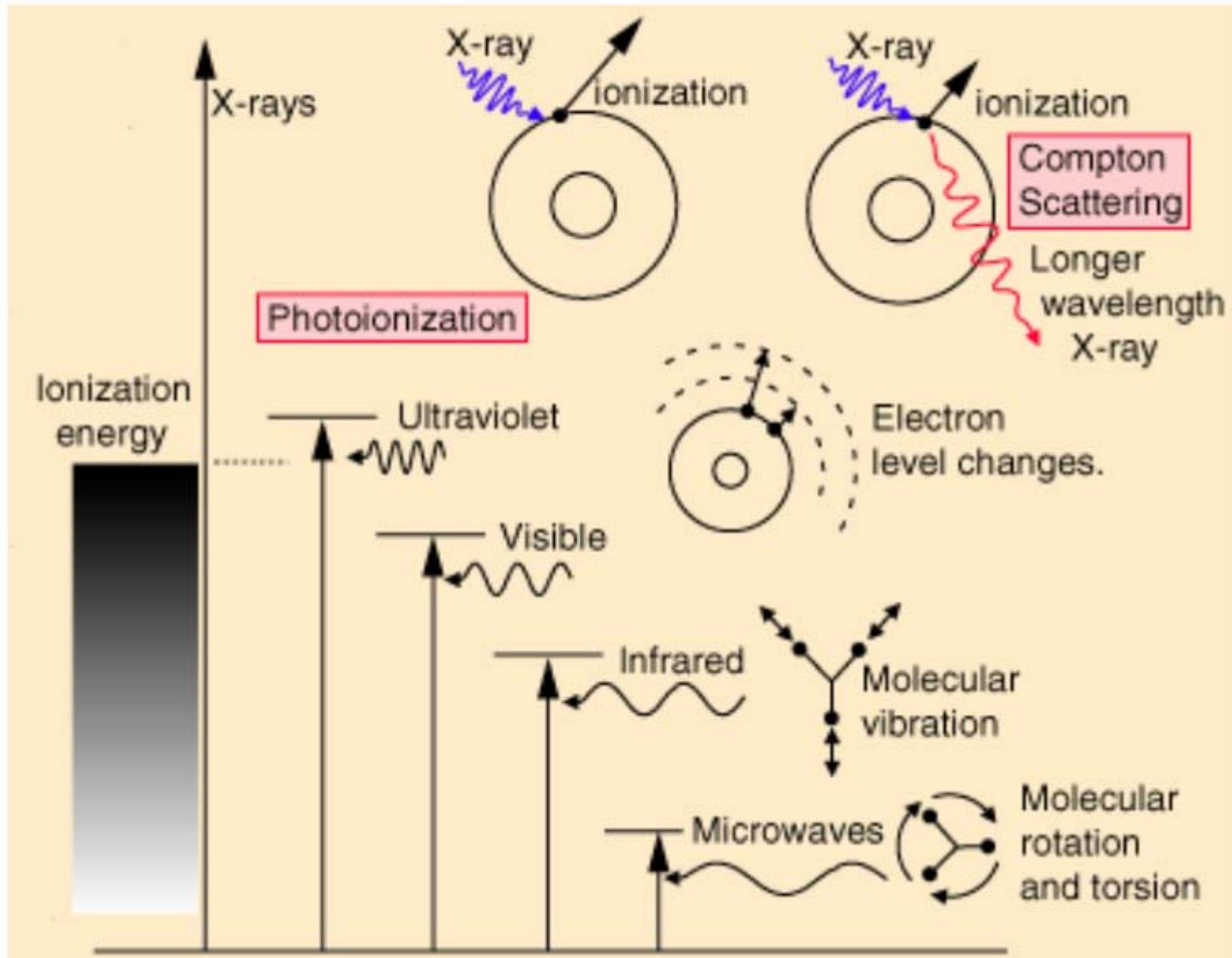
Tipus de radiació	Tipus de canvi	Interval d'energia / J
Microones	Nivells d'energia de rotació	$1 \cdot 10^{-22}$ a $1 \cdot 10^{-20}$
Infraroig	Nivell d'energia de vibració	$1 \cdot 10^{-20}$ a $1 \cdot 10^{-19}$
Visible i ultraviolat	Nivells d'energia electrònica	$1 \cdot 10^{-19}$ a $1 \cdot 10^{-16}$

DADES: Velocitat de la llum $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

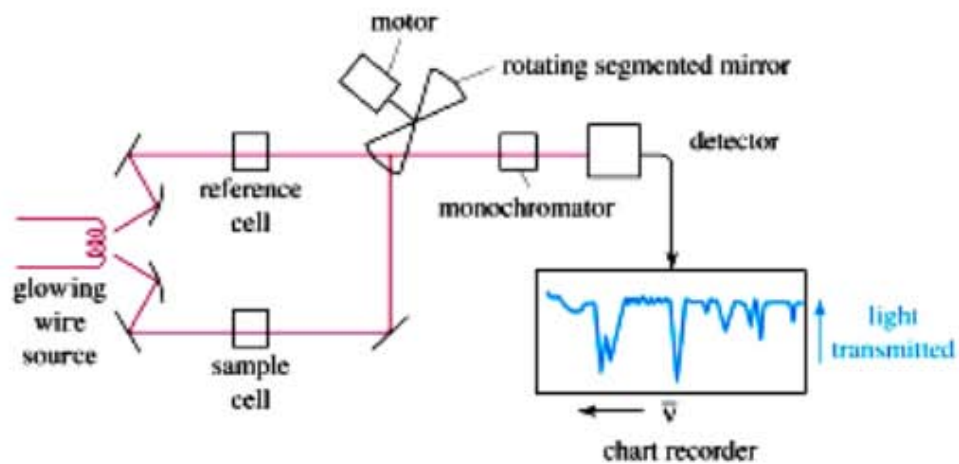
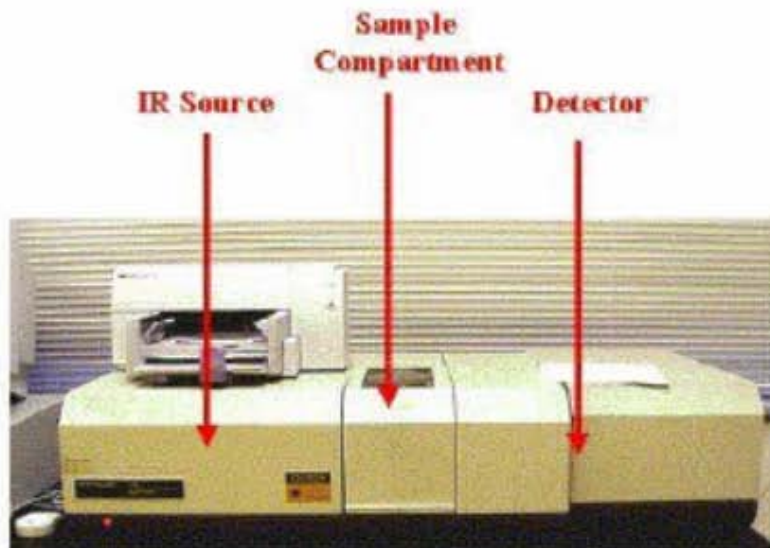
Constant de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Interacció de la radiació electromagnètica i les molècules

Efectes de les radiacions em sobre àtoms i molècules



Espectroscòpia d'infraroig (IR)



Exercicis

1. L'energia d'ionització del sodi és de 495,8 kJ/mol. Creus que una radiació de $3 \cdot 10^{-7}$ m de longitud d'ona podrà extreure un electró d'un àtom de sodi?

Dades: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s

2. Si l'energia d'ionització del K gasós és 418 kJ/mol:

a) Calcula l'energia mínima que ha de tenir un fotó per tal de poder ionitzar un àtom de K.

b) Calcula la freqüència associada en aquesta radiació i indica a quina zona de l'espectre electromagnètic pertany.

c) Aquest àtom podria ionitzar-se amb llum d'una altra zona espectral? Raona la teva resposta i, si creus que sí, assenyala una zona de l'espectre que compleixi aquest requisit.

Dades: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

3. En la transició electrònica de l'àtom d'hidrogen del nivell quàntic principal $n = 5$ al nivell quàntic $n = 2$ s'emet un fotó de $\lambda = 434$ nm. Calcula l'energia de l'electró en el segon nivell quàntic principal. L'energia del cinquè nivell quàntic és $E_5 = -0,54$ eV. Dades: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s.