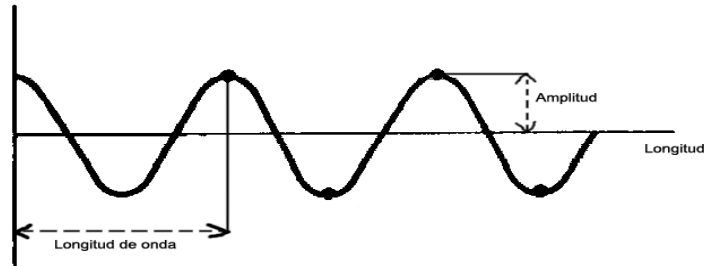


La radiació, els àtoms i les molècules

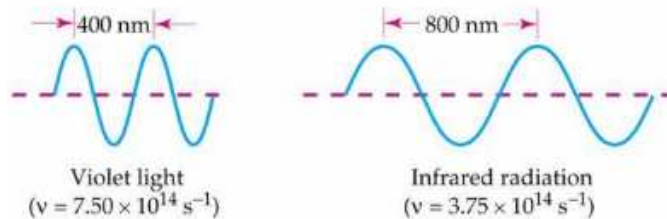
L'espectre electromagnètic



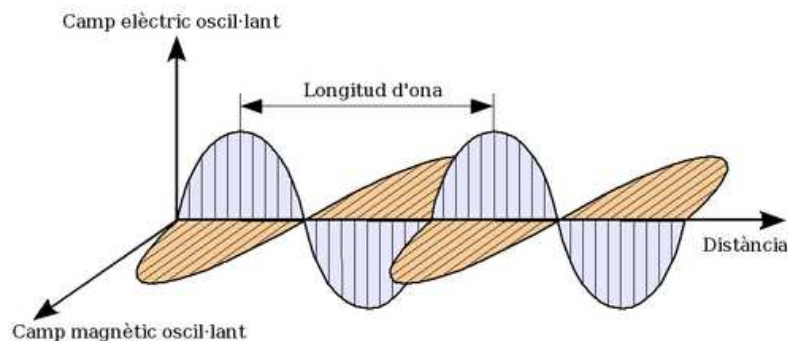
- Longitud d'ona (λ): distància entre dues crestes o valls consecutives
- Amplitud (A): variació màxima del desplaçament de l'ona respecte el seu eix de propagació

Les dues magnituds es mesuren en metres.

- Període (T): temps necessari per a completar una oscil·lació completa de l'ona. Es mesura en segons (s)
- Freqüència (ν o f): nombre d'oscil·lacions que realitza l'ona en un segon. Es mesura en hertzs (Hz)



Les **radiacions** o **ones 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

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

$$c = \lambda/T = \lambda \cdot f \quad (f=1/T) \quad c \text{ es la velocitat de la llum en el buit } (c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s})$$

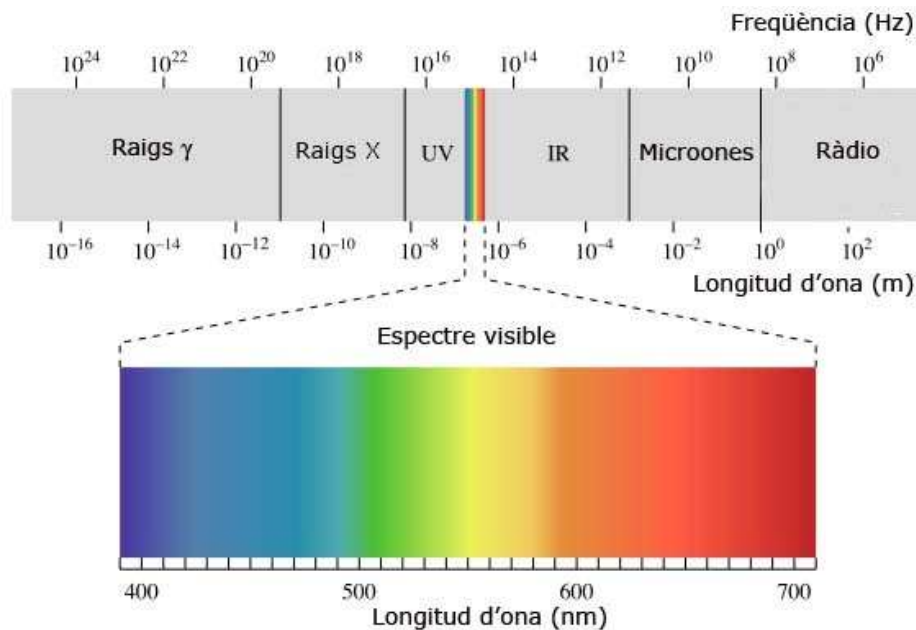
-Energia de les radiacions electromagnètiques:

Una ona electromagnètica consisteix en un conjunt de paquets d'energia (quants) anomenats fotons. Com els fotons són absorbits o emesos pels àtoms, actuen com a transportadors d'energia. L'energia d'un fotó és directament proporcional a la freqüència de l'ona:

$$E = h \cdot f \quad \text{on } h \text{ és la constant de Planck } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Les ones electromagnètiques que tenen més energia són les de freqüència més gran i per tant, longitud d'ona més petita

espectre electromagnètic



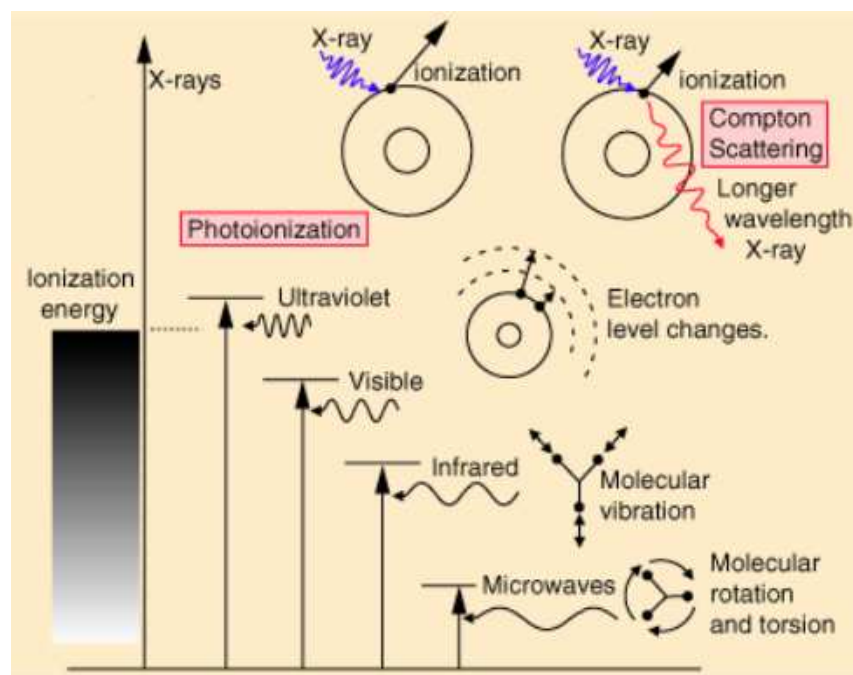
Efectes de les radiacions sobre àtoms i molècules

Els efectes de cada tipus de radiacions electromagnètiques sobre els àtoms i molècules depenen de l'energia de la radiació (de la seva λ i f)

Els àtoms i molècules tenen els seus nivells d'energia quantitzats. Cada regió de l'espectre electromagnètic té fotons amb l'energia requerida per provocar determinats tipus de processos:

- Raigs γ : radiacions ionitzants produïdes en processos radioactius
- Raigs X: fotoionització (arrenquen electrons d'àtoms i molècules)

- UV: fotoionització (UV llunyà) i canvis de nivell energètic dels electrons (UV proper)
- Visible: canvis de nivell energètic dels electrons
- IR: moviment de vibració molecular
- Microones: moviments de rotació i torsió de les molècules
- Ones de ràdio: transicions d'espín nuclear en els àtoms (ressonància magnètica nuclear)



MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

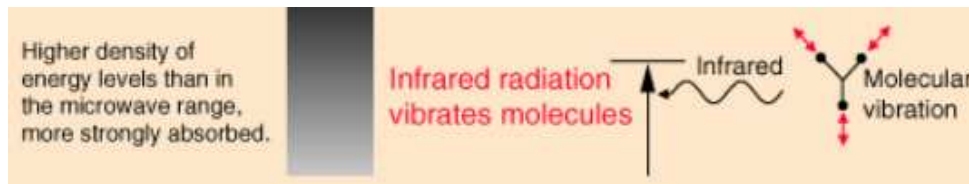
Per analitzar les substàncies actualment s'utilitzen diverses tècniques instrumentals basades en l'espectroscòpia. Algunes de les més emprades són:

- Espectroscòpia d'infraroig (IR): detecció de grups funcionals orgànics
- Espectroscòpia d'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 determinar l'elucidació estructural de molècules, normalment s'utilitzen les dades obtingudes a partir de diverses tècniques.

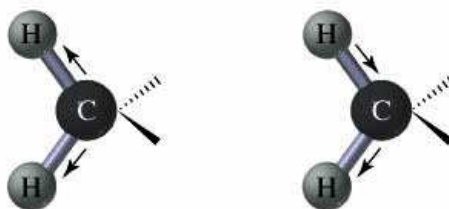
ESPECTROSCÒPIA d'IR

Fonaments: l'absorció de fotons de radiació d'IR ($\lambda=10^{-7}\text{m}$ a 10^{-4}m) provoca vibracions de les molècules. Aquests moviments de vibració es tradueixen en un escalfament del material.



Radiació IR: per exemple, els àtoms del grup CH_2 , present a molts compostos orgànics poden vibrar de 6 formes diferents:

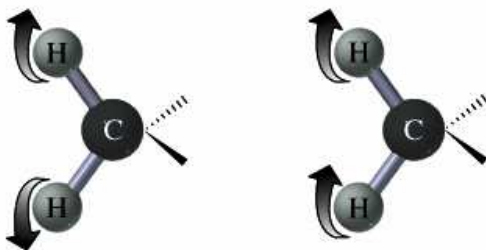
- Estiraments simètrics i asimètrics (stretching)



- Flexions simètriques i asimètriques en el pla (scissoring i rocking)



- Flexions simètriques i asimètriques fora del pla (wagging i twisting)



Pràcticament totes les molècules amb enllaços polars (enllaços covalents) poden absorbir fotons de radiació IR. L'absorció de fotons d'IR provoca transicions entre nivells d'energia vibracionals dels enllaços de les molècules.

Una molècula absorbeix energia infraroja quan l'energia dels fotons és molt propera a la diferència d'energia que hi ha d'un estat vibracional i de l'estat vibracional superior. Per tant una molècula que vibra en un estat de menys energia, podrà absorbir energia infraroja si té un enllaç dipolar que vibri a una

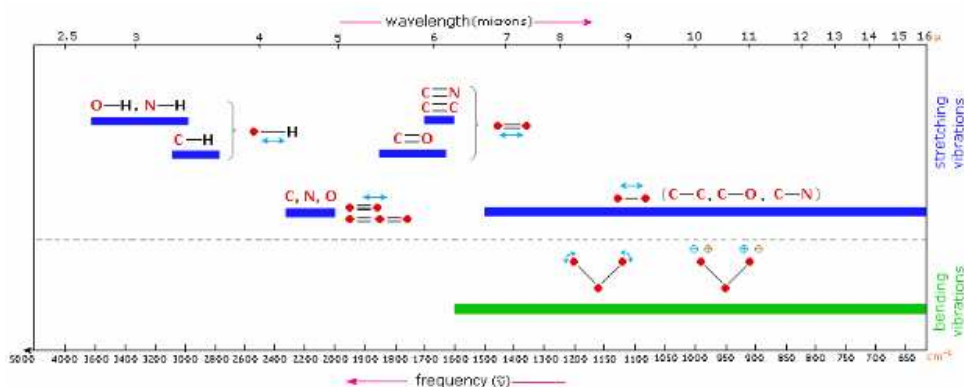
energia superior (freqüència més alta). La intensitat de l'absorció de la radiació infraroja té relació directa amb el valor del moment dipolar. De manera que com més gran sigui el valor del moment dipolar més intensa serà la radiació.

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

S'utilitza una nova magnitud (nombre d'ona): $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

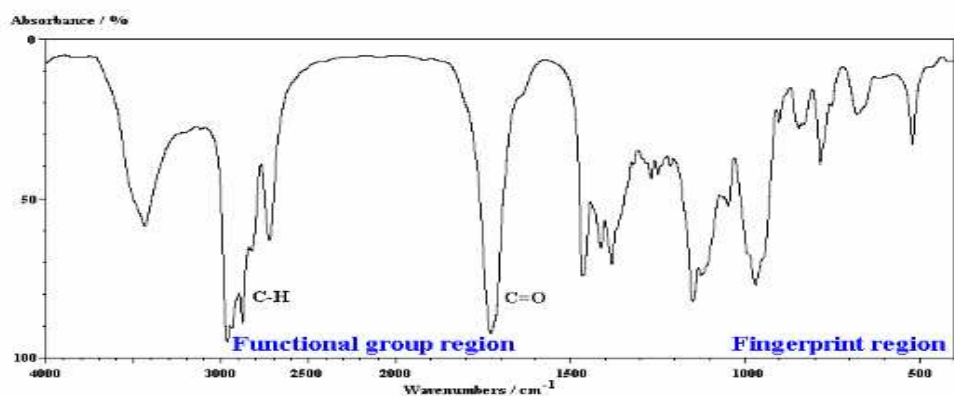
És la inversa de la longitud d'ona, per tant és proporcional a la freqüència. Indica el nombre de vegades que vibra una ona en una unitat de distància. S'expressa en cm^{-1} .

L'espectroscòpia IR s'utilitza a química orgànica, per la detecció de grups funcionals. Cada tipus d'enllaç absorbeix a unes longituds d'ona determinades i això permet identificar els grups funcionals que té la molècula.

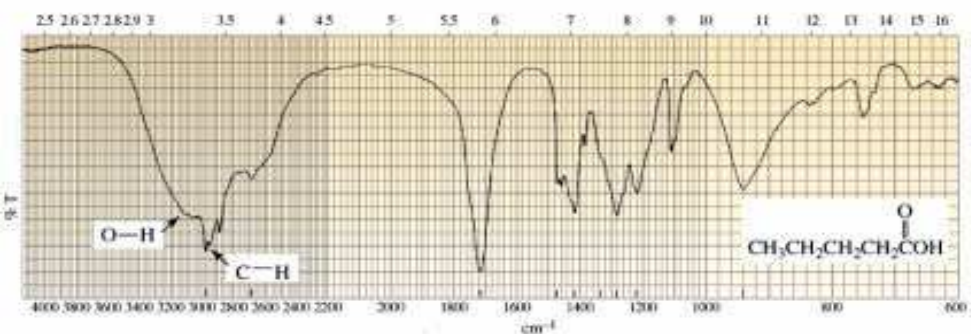
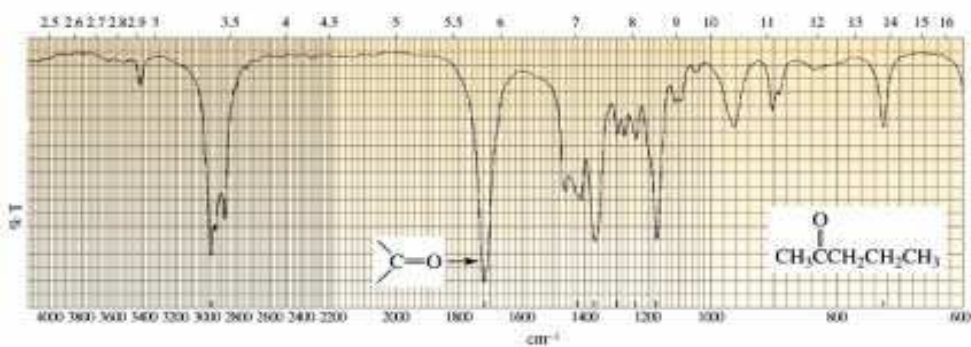
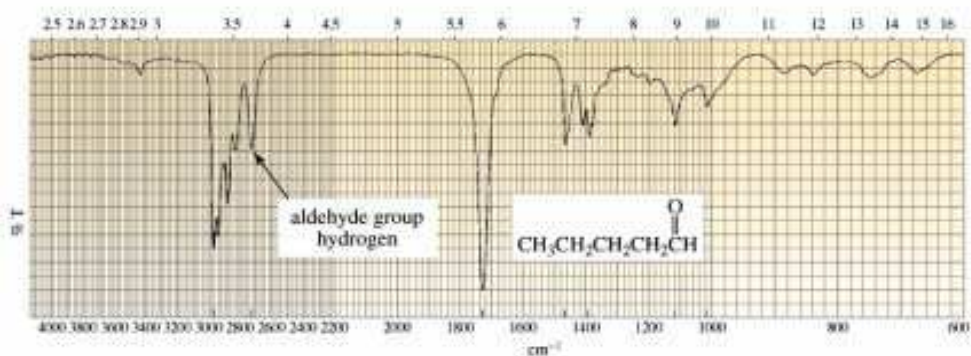


GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})
OH (enlace de hidrógeno)	3100-3200	-C=C-	2300-2100
OH (sin enlace de hidrógeno)	3600	-C=N	~ 2250
Cetonas	1725-1700	-N=C=O	~ 2270
Aldehídos	1740-1720	-N=C=S	~ 2150
Aldehídos y cetonas α,β -insaturados	1715-1660	C=C=C	~ 1950
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
Anhídridos	1850-1740 ⁽²⁾	C-I	600-500

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



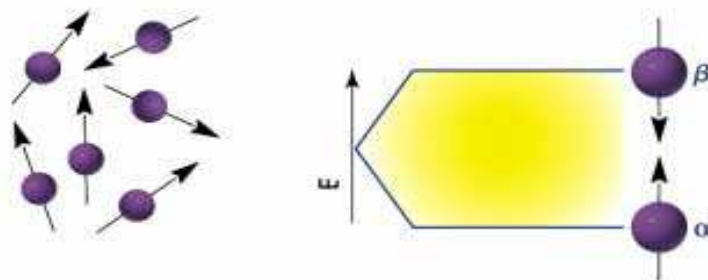
Exemples espectres IR:



RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR (RMN)

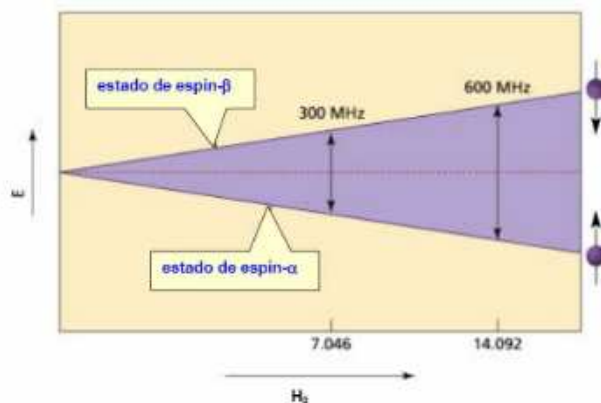
Va ser desenvolupada a finals dels anys quaranta per a estudiar els nuclis atòmics. En 1951, els químics van descobrir que l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear podia ser utilitzada per a determinar les estructures dels compostos orgànics. Aquesta tècnica espectroscòpica pot utilitzar-se només per estudiar nuclis atòmics amb un nombre imparell de protons o neutrons (o d'ambdós).

Aquesta situació es dona en els àtoms de ^1H , ^{13}C , ^{19}F i ^{31}P . Aquests nuclis són magnèticament actius, és a dir, tenen espín com els electrons. Aquests nuclis amb càrrega positiva tenen un moviment de rotació entorn a l'eix i es comporten com a imans. Quan no hi ha un camp magnètic extern els espín s'orienten a l'atzar. Al posar una mostra dins d'un camp magnètic els espins positius s'orienten amb el camp en un estat de mínima energia, anomenat estat d'espín α ; i els nuclis amb espín negatiu s'orienten en la direcció oposada al camp en un estat de més energia, anomenat estat d'espín β .



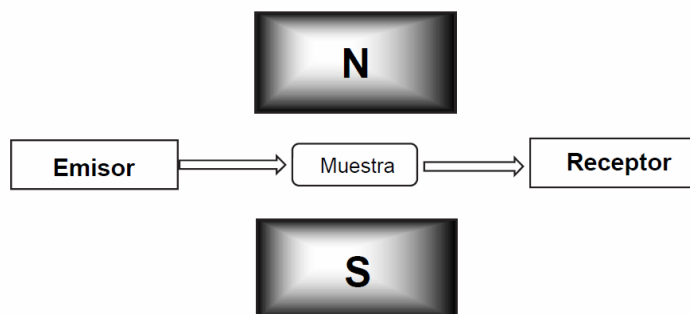
Una vegada excitats amb el camp magnètic aplicat, els nuclis atòmics poden passar de l'estat d'espín de baixa energia a l'estat d'alta energia. En aquest procés absorbeixen unes freqüències característiques (freqüències de ressonància) corresponents a la longitud de les ones de ràdio.

La diferència d'energia entre els estats α i β depèn de la força del camp extern aplicat H_0 . Quan més gran sigui el camp magnètic aplicat més gran serà la diferència energètica que hi haurà entre els dos estats de l'espín i més alta la freqüència de les ones de ràdio absorbida.



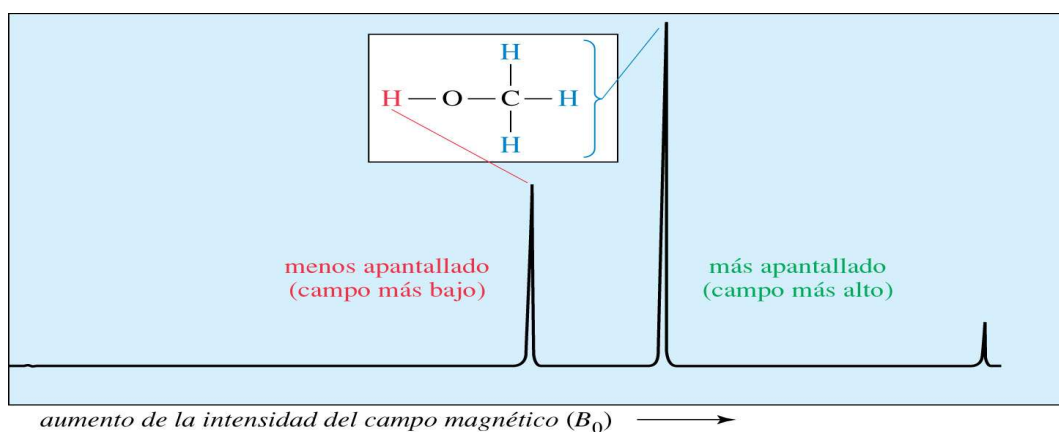
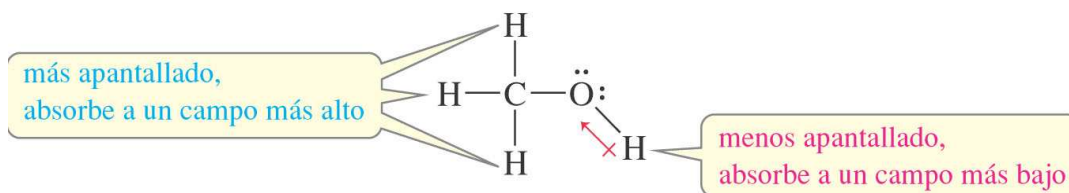
Ens centrarem en la ressonància magnètica nuclear del protó (^1H).

Un espectròmetre de RMN consisteix bàsicament en un imant, un emissor de radiofreqüències i un detector de radiofreqüència (que genera l'espectre de RMN)



Els nuclis d'hidrogen sotmesos a RMN no absorbeixen tots la mateixa energia, depèn de la seva estructura molecular.

Els electrons dels enllaços sotmesos a RMN generen un camp magnètic induït. Si el camp magnètic induït s'oposa al camp extern llavors diem que els electrons *apantallen* al nucli ja que el protegeixen.



La interpretació dels pics que apareixen als espectres RMN de protó permet conèixer el nombre i tipus d'àtoms d'hidrogen que conté la molècula, el seu "esquelet".

La posició dels senyals (δ = desplaçament químic) depèn de "l'entorn químic" que té cada nucli d'hidrogen, de l'efecte d'apantallament sobre el camp magnètic que exerceixen els electrons que envolten cada nucli.

L'alçada dels senyals està relacionada amb el nombre de nuclis d'un determinat tipus que hi ha a la molècula estudiada.

Desplaçament químic

No tots els protons són iguals ja que depèn de l'apantallament que hi ha. Apareixen senyals a diferents posicions. Cal dissenyar un sistema per comparar protons amb diferent apantallament.

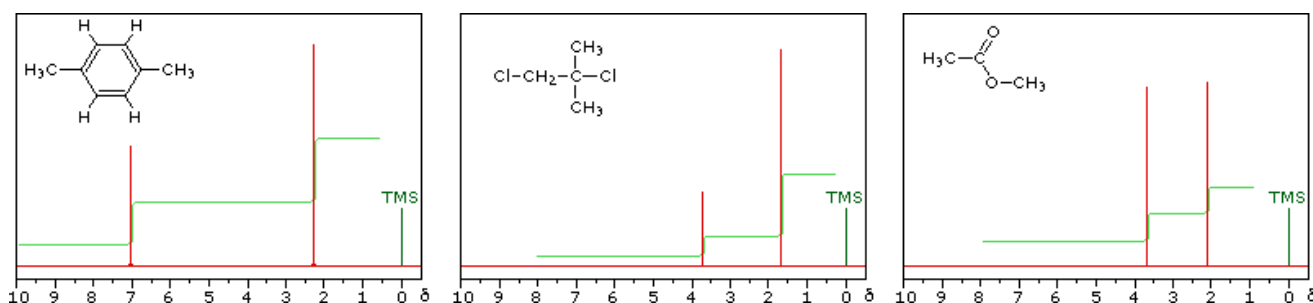
Las posicions de ressonància d'un protó es mesuren en comparació amb la posició de ressonància dels 12 H⁺ equivalents de una substància de referència (TMS) tetrametilsilà (CH₃)₄Si. Els seus 12 protons ressonen donant una senyal única i neta a camps més alts que qualsevol altre compost orgànic, ja que el silici es més electropositiu que els àtoms dels compostos orgànics. La senyal de TMS no interfereix i apareix en l'extrem de l'espectre de més camp.

El desplaçament químic d'un nucli d'hidrogen determinat, és la diferència entre la força del camp que absorbeix el protó i la força del camp a la que absorbeixen els protons del patró TMS. Las diferents senyals es diu que presenten un cert desplaçament químic respecte a la referència interna.

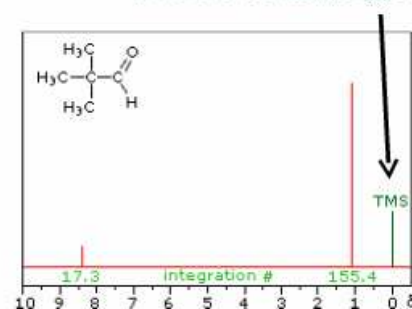
Per descriure els desplaçaments químics s'utilitza la escala delta (δ) que s'obté dividint el desplaçament químic observat en Hz per la freqüència de l'espectre utilitzat en Hz i s'obté δ en parts per milió (ppm)

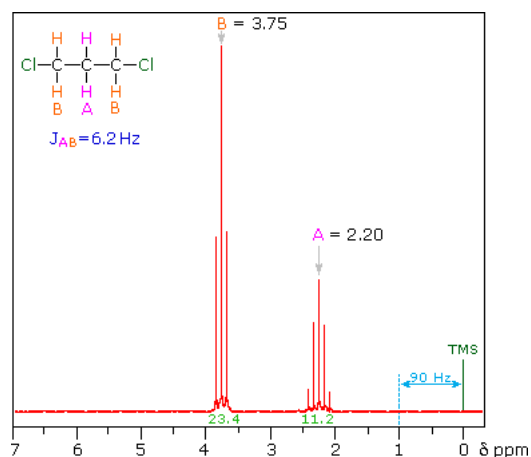
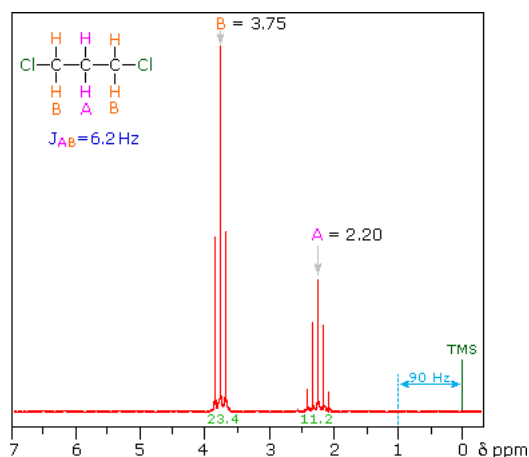
El desplaçament químic d'un protó determinat és sempre el mateix en les mateixes condicions (dissolvent, temperatura, etc.), i no depèn de la freqüència de l'aparell utilitzat en la mesura.

Exemples d'espectres de RMN:



Pic de referència
(TMS: tetrametilsilà, (CH₃)₄ Si)





Taula de valors aproximats de desplaçaments químics en funció del tipus de protó:

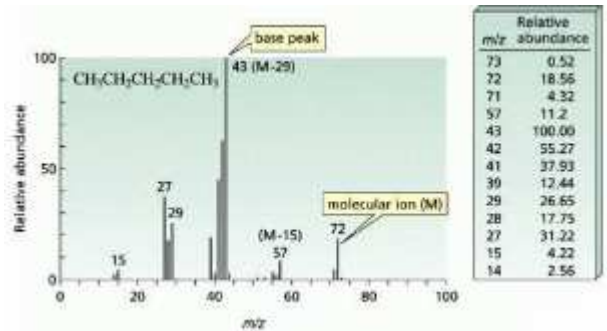
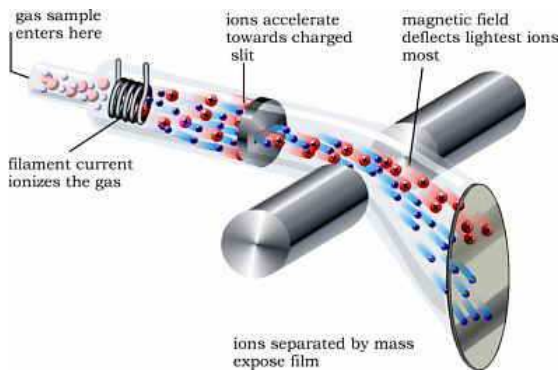
Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)	Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		6.5-8
$-\text{CH}_3$	0.9		9.0-10
$-\text{CH}_2-$	1.3		2.5-4
$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$	1.4		2.5-4
$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3$	1.7		3-4
	2.1		4-4.5
	2.3	RNH_2	variable, 1.5-4
$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	2.4	ROH	variable, 2-5
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3	ArOH	variable, 4-7
$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	4.7		variable, 10-12
$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{H}$	5.3		

^aThe values are approximate because they are affected by neighboring substituents.

ESPECTROMETRIA DE MASSES (EM o MS)

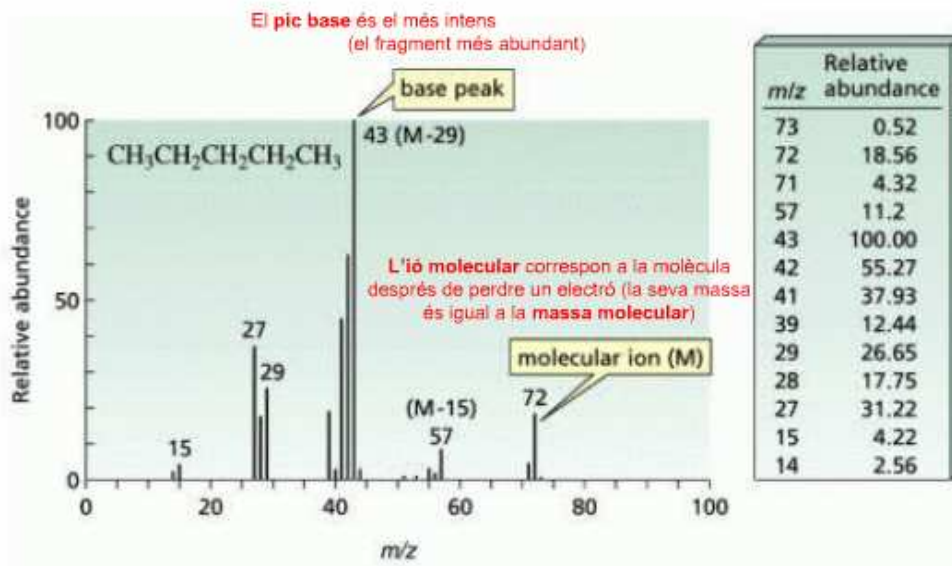
En la EM la molécula a estudiar és vaporitzada i bombardejada amb un feix d'electrons, la qual cosa provoca la seva fragmentació. Els fragments carregats positivament són accelerats i desviats per un imant.

Aquests fragments ionitzats es desvien més o menys segons la seva relació massa/càrrega (m/z), impacten en un detector i els senyals són transformats en un espectre de masses.



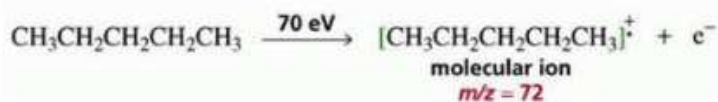
Espectres de masses:

Espectre de masses del pentà



Cada pic de l'espectre de masses correspon a un fragment ionitzat de la molècula original.

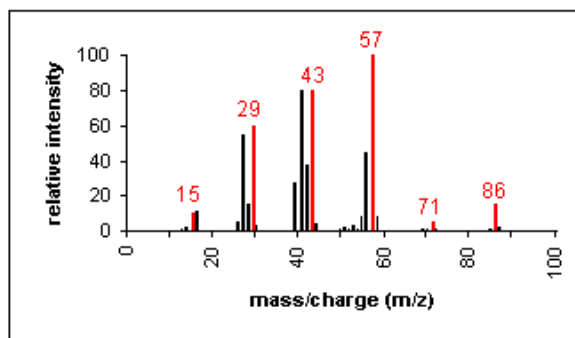
L'ió molecular ens permet conèixer la massa molecular de la substància.



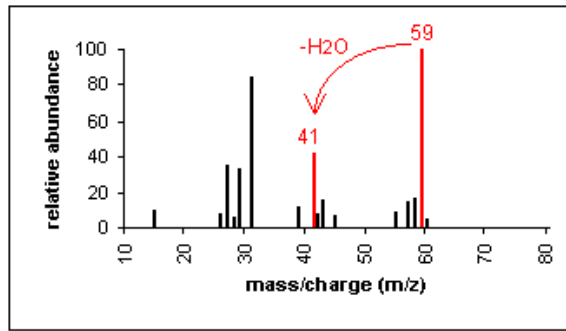
Les masses dels fragments i la seva abundància relativa proporcionen informació sobre l'estructura de la molècula.

El pic més intens en l'EM es denomina pic base i s'utilitza com a referència de la resta de pics. Per tant tenim una relació de la abundància relativa de cadascun dels fragments

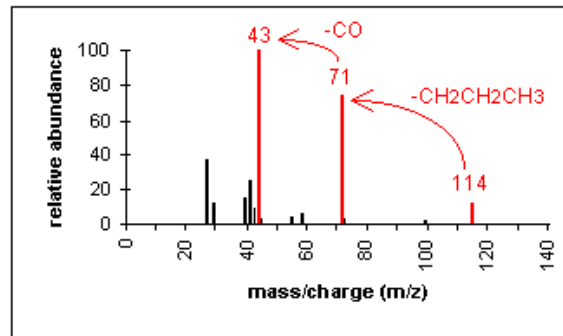
Exemples d'espectres de masses:



Hexane
C₆H₁₄
MW = 86.18

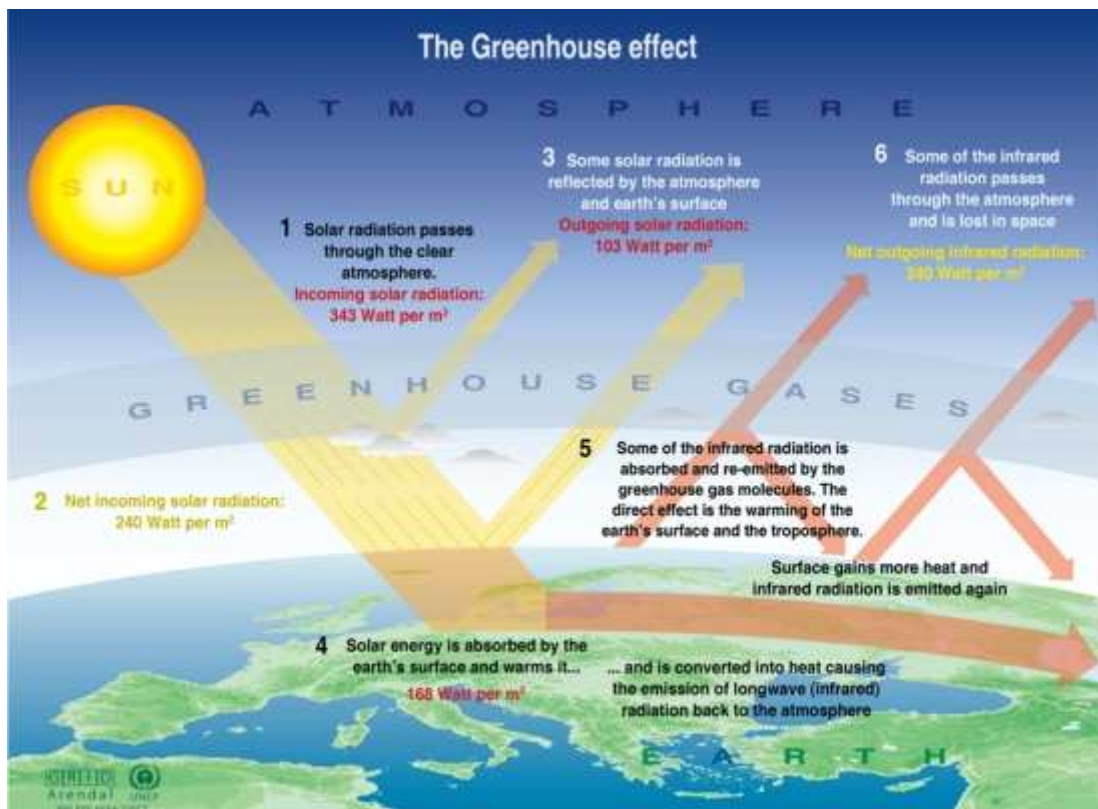


3-Pentanol
 $C_5H_{12}O$
 MW = 88.15



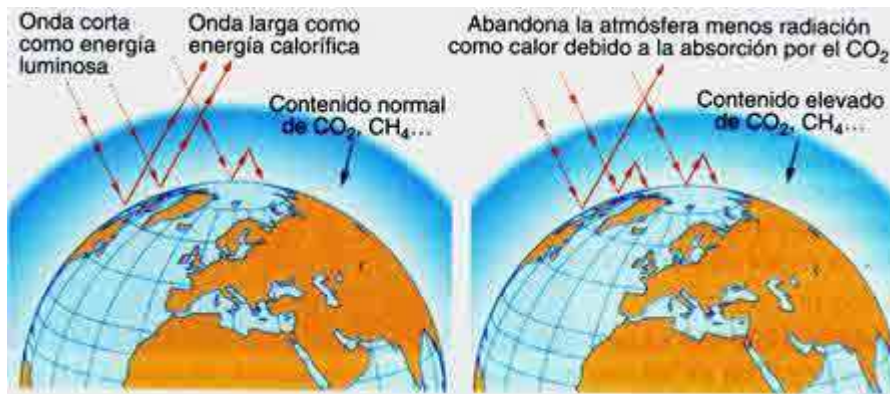
4-Heptanone
 $C_7H_{14}O$
 MW = 114.19

Efecte hivernacle



Sources: Okanagan university college in Canada, Department of geography, University of Oxford, school of geography; United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington; Climate change 1995, The science of climate change, contribution of working group 1 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge university press, 1996.

L'efecte hivernacle és perfectament natural, i de fet sense ell no hi hauria vida en el planeta tal com la coneixem. De fet, de no ser per aquest efecte, la temperatura mitjana de la Terra seria entre 30°C i 40°C inferior a l'actual, situant-se quasi a -20°C.



Els responsables d'aquest efecte a l'atmosfera són els gasos hivernacle:

- El vapor d'aigua (H₂O) és el principal
- El diòxid de carboni (CO₂), és el segon
- L'ozó (O₃) és el tercer

I altres gasos en menor proporció: metà (CH₄), òxid nítrós (N₂O), hexafluorur de sofre (SF₆) i CFCs.

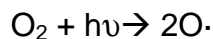
Tots aquests gasos absorbeixen fortament en la regió infraroja de l'espectre.

S'ha demostrat que l'activitat humana està augmentant l'efecte hivernacle. Això es deu a que en cremar combustibles fòssils (carbó, benzina, gas natural,...) es produeix CO₂, un dels gasos responsables de l'efecte hivernacle. Sembla ser que aquests canvis causen un gradual increment de la temperatura terrestre, l'anomenat canvi climàtic o escalfament global, que a la vegada pot originar altres problemes mediambientals (desertització, sequeres, fusió del gel antàctic, inundacions, ...)

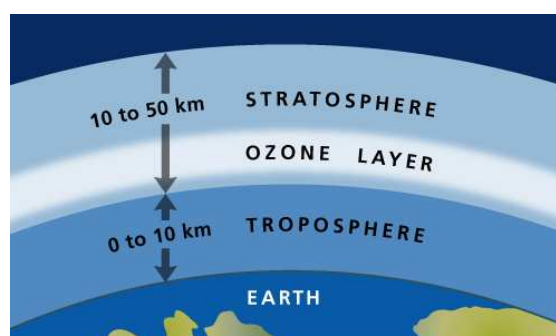
La capa d'ozó

http://www.edu3.cat/Edu3tv/Fitxa?p_id=28586&p_niv=2234&p_are=6453

L'ozó es forma de manera natural a les capes altes de l'atmosfera a partir de l'oxigen per acció de fotons de radiació ultraviolada:

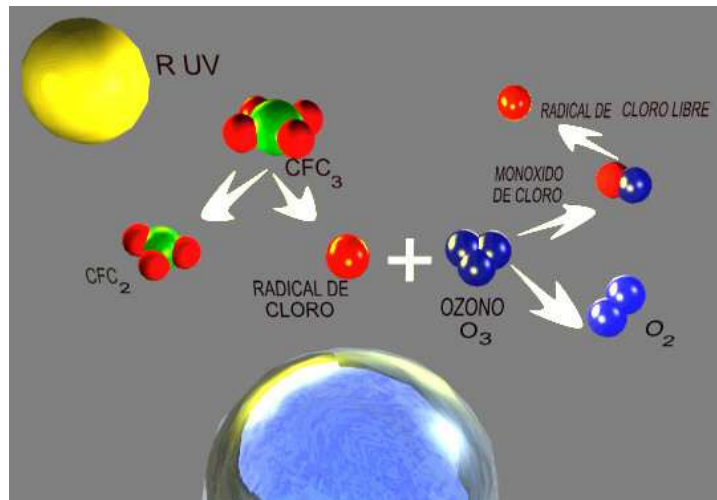


L'ozó, a nivell de la superfície terrestre, és molt oxidant i tòxic, però en l'estratosfera la capa d'ozó filtra les radiacions solars, de tal manera que les radiacions ultraviolades més nocives amb prou feines poden travessar-la i no arriben a la superfície de la Terra.



L'afebliment de la capa d'ozó

El 1985, els científics van descobrir que la quantitat d'ozó damunt l'Antàrtida havia minvat de manera molt important. Es va descobrir que el forat a la capa d'ozó havia estat provocat per uns productes químics anomenats CFC (clorofluorocarbonis). Els CFCs són gasos que es feien servir per produir temperatures baixes en frigorífics i aparells d'aire condicionat. També s'utilitzaven com a propel·lents en aerosols i en la fabricació d'envasos de plàstic. Quan aquests gasos arriben a l'atmosfera, les radiacions ultraviolades els fan alliberar radicals de clor (Cl·), que catalitzen la destrucció de l'ozó.



Conseqüències d'un afebliment de la capa d'ozó:

Si es produís un fort afebliment de la capa d'ozó, s'incrementaria molt la quantitat de radiació ultraviolada que arriba a la Terra i patiríem els efectes següents:

- Danys en els ulls de les persones i animals
- Alteracions en el sistema immunològic que ens farien més vulnerables als bacteris i virus
- Augment dels càncers de pell i de les dermatosis al·lèrgiques
- Augment del risc de cremades greus per exposició al Sol
- Les plantes reduirien el seu creixement, baixant el rendiment dels conreus
- La radiació UV afectaria la vida submarina i provocaria danys fins a 20 metres de profunditat. Reduiria el rendiment de la indústria pesquera i el fitoplàncton marí disminuiria dràsticament.

Solucions: per evitar que la capa d'ozó es continuï aprimant i aconseguir que es pugui recuperar totalment en un futur proper, caldria evitar l'ús de CFC i substituir-los per compostos no nocius en frigorífics, aparells d'aire condicionat, esprais, extintors, envasos de plàstic fabricats amb CFC, pesticides i plaguicides. Actualment la major part dels països estant adoptant aquestes mesures (Protocol de Montreal, 1997)