

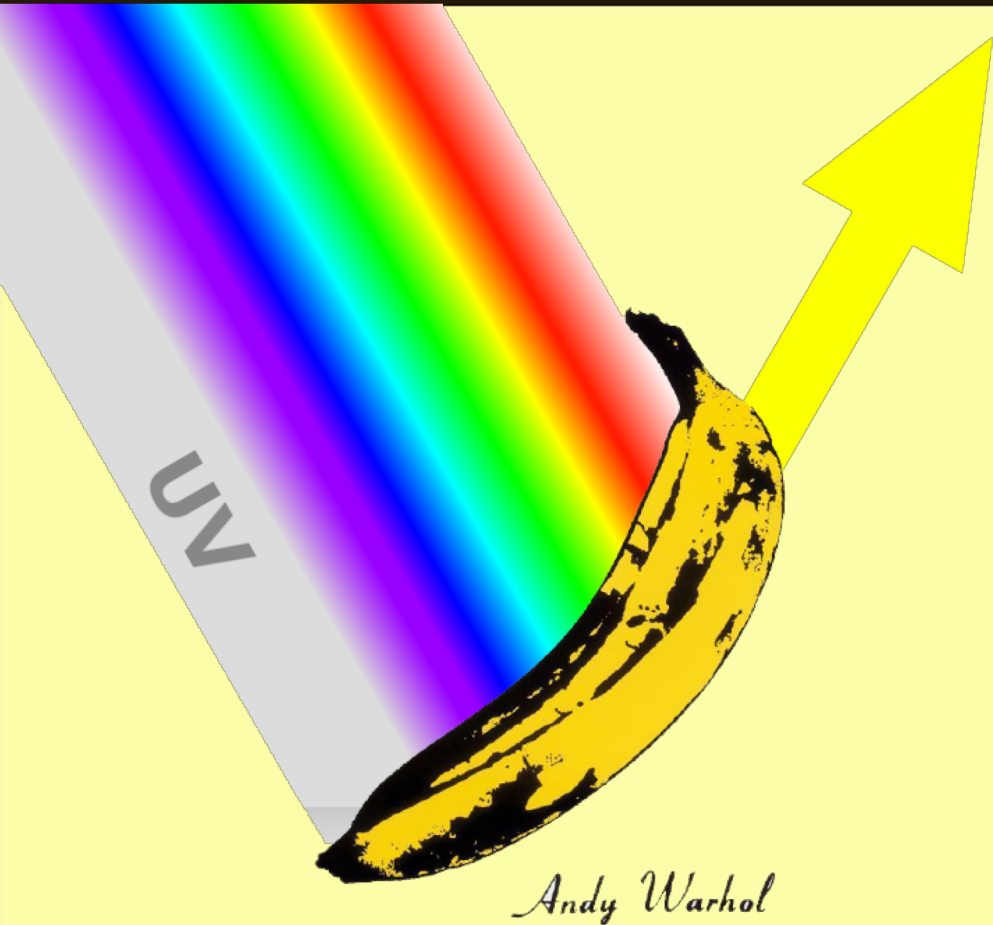
LA CHIMICA E LA FOTOCHIMICA DEL COLORE

Matteo Valt

Contacts: matteo.valt@unife.it

Andrea Gaiardo

andrea.gaiardo@unife.it



Cosa accade quando la luce colpisce un oggetto?

1. Tutte le lunghezze d'onda della luce possono essere **interamente riflesse** dando origine al “colore” bianco.
2. Possono essere **interamente assorbite** dando origine al “colore” nero.
3. La luce può essere **completamente trasmessa** dall'oggetto con pochissima interazione, risultando in quella che chiamiamo trasparenze. Il vetro ne è un esempio.
4. Alcune lunghezze d'onda possono essere **riflesse** e alcune assorbite. Dando così vita ai colori

- Quando la luce colpisce un oggetto, una porzione dello spettro può essere assorbita dalle molecole che lo compongono.
- Le porzioni di spettro non assorbite sono riflesse dall'oggetto e raggiungono i nostri occhi, che lo tramutano in segnale elettrico al nostro cervello, il quale lo percepisce come colore.

Perché solamente una porzione dello spettro viene assorbita o riflessa?

Questo fenomeno è strettamente legato alla struttura molecolare dell'oggetto. I composti organici più semplici ad esempio, possiedono un esiguo numero di doppi legami e gruppi funzionali, non assorbono nello spettro visibile e ci appaiono incolori. Le molecole più complesse, con un numero maggiore di doppi legami e generalmente coniugati ci appaiono colorati.



Quando la luce colpisce queste molecole. Gli elettroni che normalmente risiedono nello stato fondamentale, vengono «spinti» su livelli ad energia maggiore (detti stati eccitati). Se il livello eccitato è ad energia molto più alta di quello fondamentale, l'energia necessaria per la promozione sarà maggiore. Questo corrisponde ad una energia maggiore all'interno dello spettro della luce visibile. Contrariamente, se gli stati eccitati sono "vicini" in energia, una porzione a più bassa frequenza dello spettro sarà necessaria per la promozione degli elettroni

Sistemi pi coniugati (con molti doppi legami coniugati) appariranno rossi poichè l'energia necessaria è minore. Sistemi scarsamente coniugati appariranno gialli.

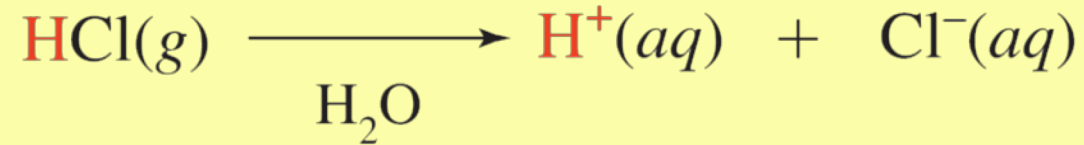
La stabilità e la conformazione di buona parte dei composti organici è strettamente dipendente da alcuni fattori esterni, tra cui il pH



Il chimico svedese Svante Arrhenius fu il primo a descrivere come acidi sostanze che si dissociano liberando ioni idrogeno (H^+) quando disciolti in acqua.

Gli ioni idrogeno danno agli acidi il loro sapore e permettono di corrodere alcuni metalli.

- Nei primi anni 20, Brønsted e Lowry ridefinirono gli acidi come composti che donano protoni



Dissociates into ions

- Un protone libero raramente esiste in soluzione acquosa poichè viene attratto dalla carica parzialmente negativa dagli ossigeni presenti nell'acqua.



L'attrazione tra l'atomo di ossigeno e l'acqua porta alla formazione di un legame covalente dando così all'acqua carattere positivo creando lo ione idronio, H_3O^+ .



- Arrhenius descrisse le basi come composti che dissociandosi danno origine ad un metallo e a uno ione idrossido (OH^-) quando dissolti in acqua. Le basi sono formate da metallic del primo e del secondo gruppo e sono caratterizzate da un sapore amaro
- Per Brønsted–Lowry una base è un composto che accetta protoni

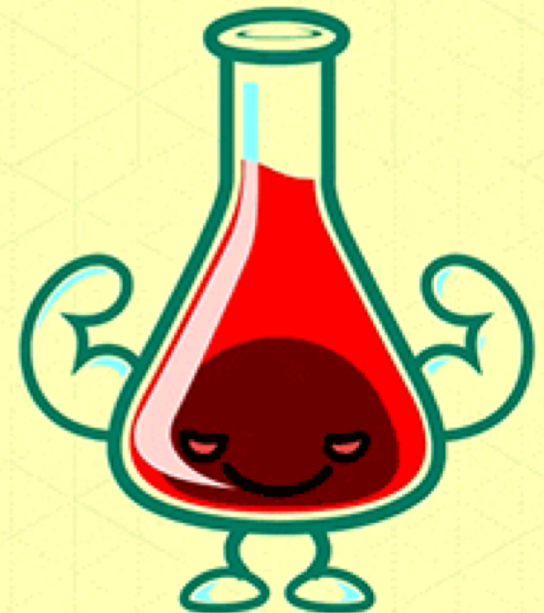
Un esempio di base è l'idrossido di sodio, NaOH si dissocia in Na^+ e OH^-



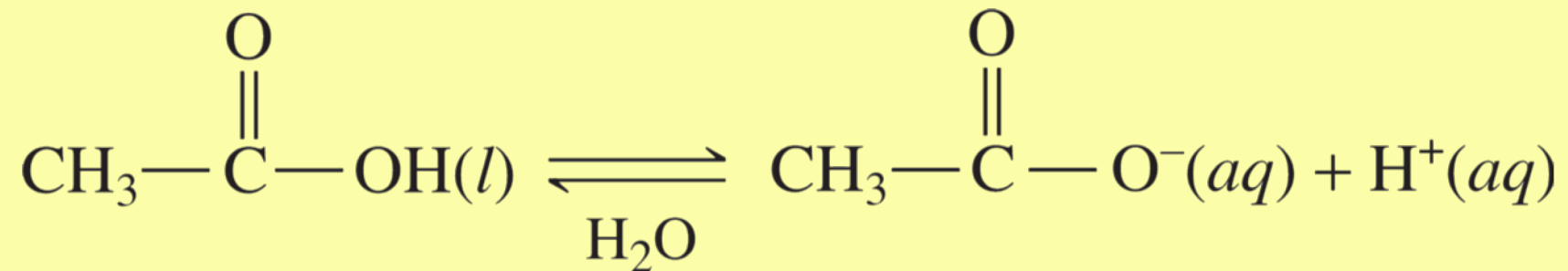
- Secondo la definizione di Brønsted–Lowry tra una cido e una base vi deve essere uno scambio di protoni
- L'acqua può agire sia da acido che da base donando o accettando un protone. Ad esempio, in una soluzione di acido cloridrico l'acqua si comporta da base accettando un protone.

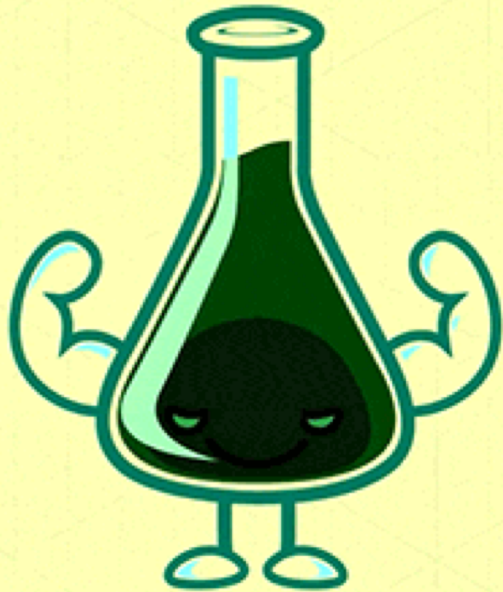
- Gli acidi e le basi si classificano in funzione della facilità con cui donano o accettano protoni.
- Gli **Acidi forti** si dicono completamente dissociate in anioni e cationi quando si trovano in soluzione acquosa. Formando così lo ione idronio e un anione.

STRONG ACIDS	
Name	Structure
Perchloric Acid	HClO_4
Chloric Acid	HClO_3
Hydrochloric Acid	HCl
Hydrobromic Acid	HBr
Hydroiodic Acid	HI
Nitric Acid	HNO_3
Sulfuric Acid	H_2SO_4



Gli **acidi deboli** si dissociano parzialmente in soluzione acquosa. L'acido acetico, ad esempio, è un acido debole



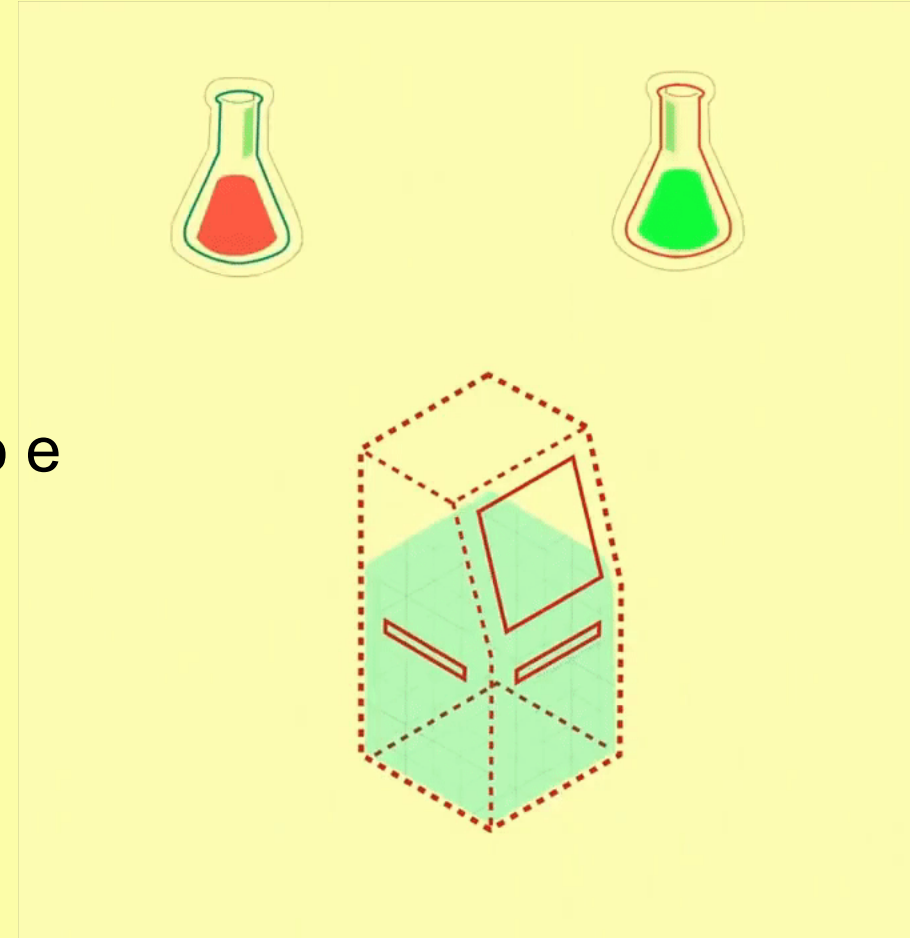


- L'idrossido di sodio, NaOH , è una **base forte**.
- NaOH come altre basi: LiOH , KOH , and Ca(OH)_2 si dissociano completamente in un catione metallico e uno ione idrossido
- Le **Basi deboli**, come gli acidi, si dissociano solo parzialmente in soluzione

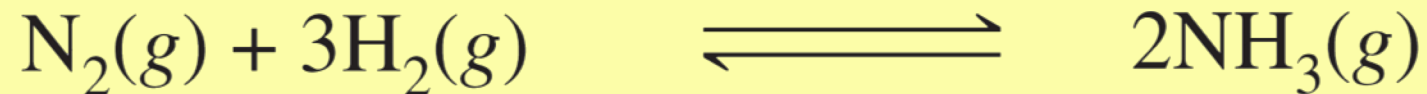
STRONG BASES	
Name	Structure
Group 1A metal hydroxides	LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH
Heavy Group 2A metal hydroxides	Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2

Neutralizzazione

- Quando un acido e una base forte vengono mescolati nella stessa soluzione essi si dissociano entrambi completamente
- Ad esempio, HCl e NaOH si dissociano in ioni di sodio e di cloro e ioni idrossido e idronio.
- I protoni nello ione idronio sono attirati dallo ione idrossido per formare delle molecole d'acqua.



- Dopo la formazione dei prodotti, alcune reazioni possono ritornare allo stato di reagenti, e vengono dette **reazioni reversibili**.
- La reazione di formazione dell'ammoniaca ne è un'esempio, quando l'ammoniaca viene formata, la reazione può ritornare a idrogeno e azoto.
- Quando la frequenza di formazione equivale alla frequenza di decomposizione la reazione raggiunge una situazione detta **di equilibrio chimico**.

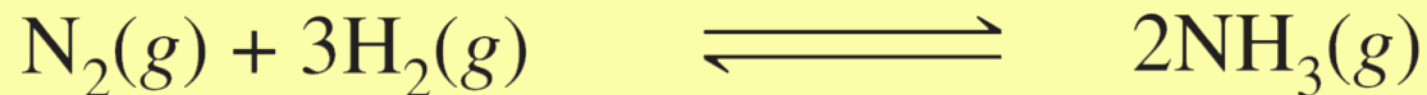


Reactants

Equilibrium
arrow

Products

La Costante di equilibrio, K



Reactants

Equilibrium
arrow

Products

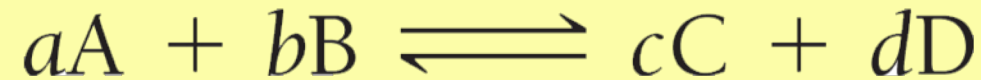
- In questa reazione, il rapporto tra prodotti e reagenti all'equilibrio rimane costante, questo rapporto è chiamato costante di equilibrio

- ***K*** è quindi definite come :

$$K = \frac{[\text{Products}]}{[\text{Reactants}]}$$

- dove [] indica la concentrazione.

- Per una reazione generica:



- La costante di equilibrio K è uguale:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Solamente le sostanze la cui concentrazione cambia sono presenti nell'equazione della costante di equilibrio.
- Solidi e liquidi puri mantengono concentrazione costante e non compaiono nell'espressione.

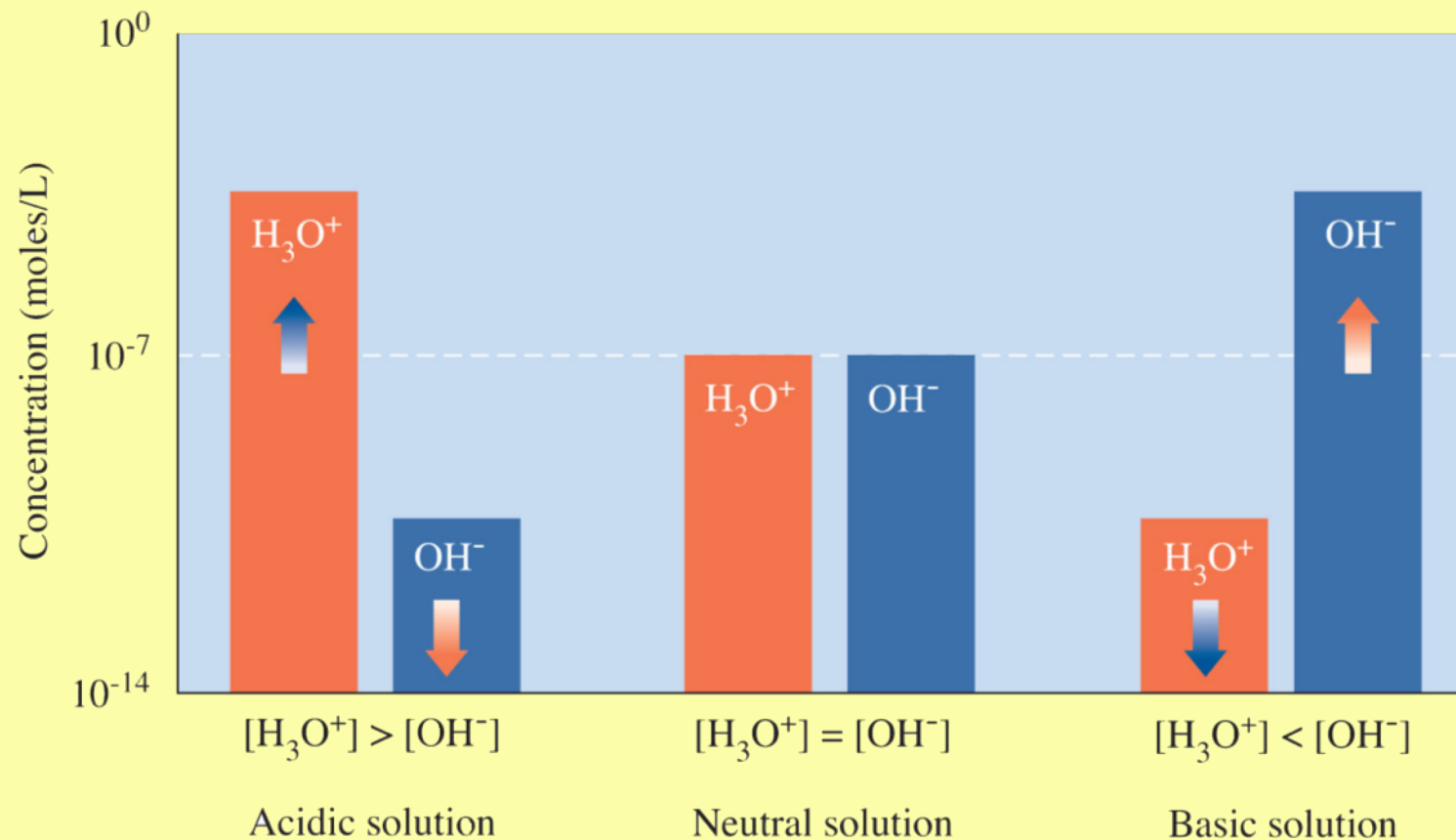
$[H_3O^+]$, $[OH^-]$, e pH



- L'acqua pura possiede un numero uguale di ioni idronio e idrossonio
La concentrazione di $[H_3O^+] = [OH^-]$ a 25 °C è di 1×10^{-7} M.
- Quando queste concentrazioni sono uguali la soluzione è detta **neutra**.
- Se si acciunge acido all'acqua si ha un aumento di $[H_3O^+]$ e una diminuizione di $[OH^-]$, definendola **acida**.

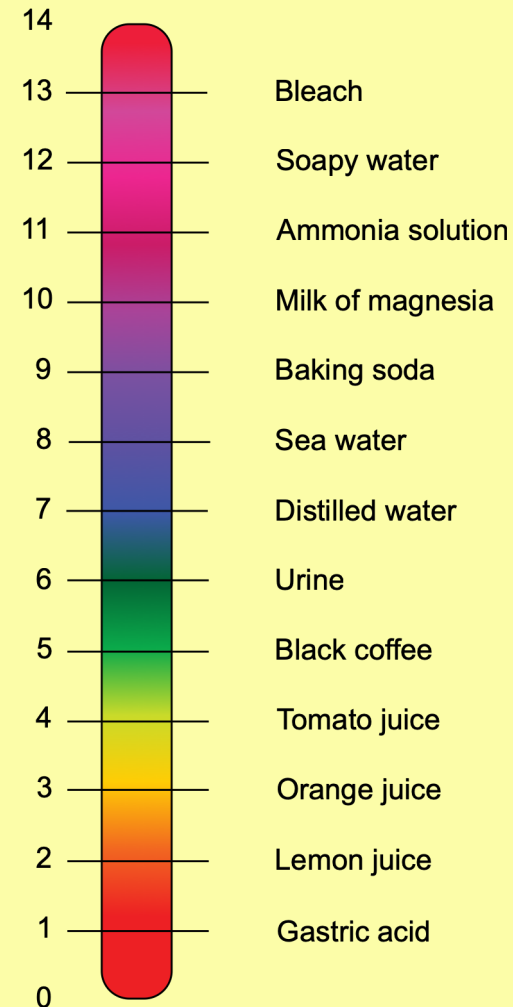
$[H_3O^+]$, $[OH^-]$, e pH

Se viene aggiunta una base si ha un aumento di ioni $[OH^-]$ e una diminuzione di ioni $[H_3O^+]$ portando ad una soluzione detta **basica**.



$[H_3O^+]$, $[OH^-]$, e pH

- La quantità di ioni H^+ in soluzione definisce la scala del pH
- Matematicamente, il pH viene determinato come:
$$pH = -\log [H_3O^+]$$



Nernst's Equation



- L'equazione di Nernst permette di determinare il potenziale di cella in condizioni non standard.
- Stabilisce una relazione tra un potenziale di cella permettendo la determinazione della costante di equilibrio.
- L'equazione correla il potenziale con la concentrazione degli ioni

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log(aC)$$

E = e.m.f della cella;

E_0 = e.m.f della cella in condizioni standard;

R = Costante dei Gas (8.314 J/°C);

T = Temperatura (K);

n = Valenza;

F = Costante di Faraday (96493 C);

a = Coefficient di attività ($0 \leq a \leq 1$)

C = Concentrazione molare degli ioni.

Nernst's Equation

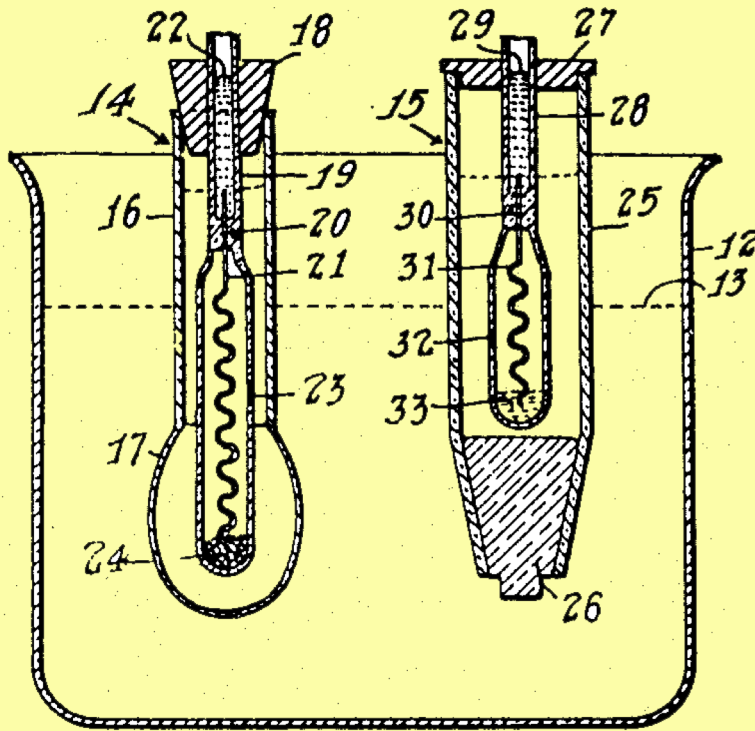


- Vengono utilizzati due elettrodi, uno di riferimento e uno di misura
- Entrambi gli elettrodi sono immersi nella soluzione da misurare.
- Entrambi gli elettrodi hanno un potenziale di cella che genera un potenziale totale uguale alla differenza dei due potenziali di cella singoli.
- Il potenziale è proporzionale alla quantità di ioni H^+ in soluzione
- Questo potenziale è di 59.2 mv/pH a 25°C.

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} pH$$

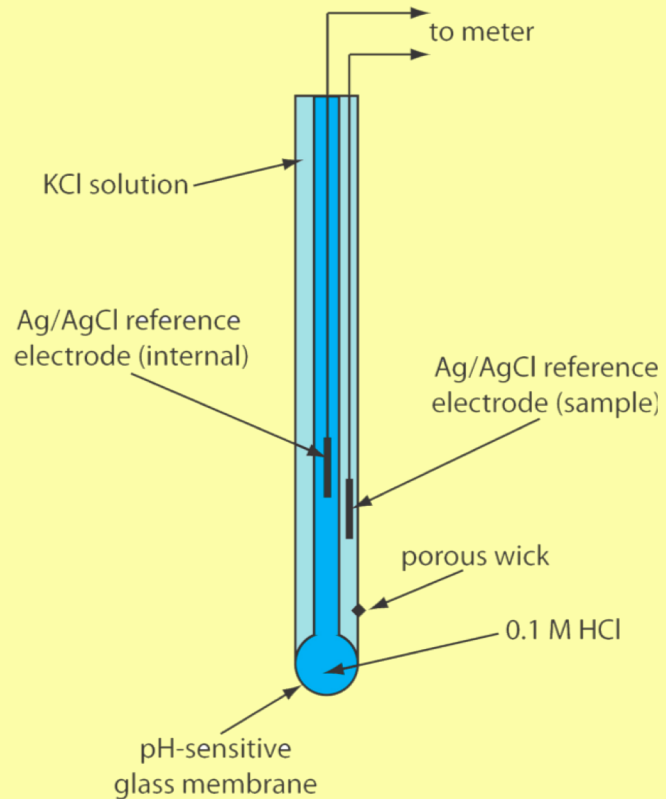
pHmetro

334
Arnold O. Beckman
Henry C. Fracker
Inventors
Hydronaph
Electronics



Il chimico tedesco premio Nobel Fritz Haber (1868-1934) e il suo allievo Zygmunt Klemensiewicz (1886-1963) svilupparono l'idea dell'elettrodo di vetro nel 1909. Il moderno pHmetro elettronico fu inventato circa un quarto di secolo dopo, nel 1934, quando il chimico americano Arnold Beckman (1900-2004) capì come collegare un elettrodo di vetro a un amplificatore e un voltmetro per creare uno strumento molto più sensibile. Brevetto concesso nell'ottobre del 1936.

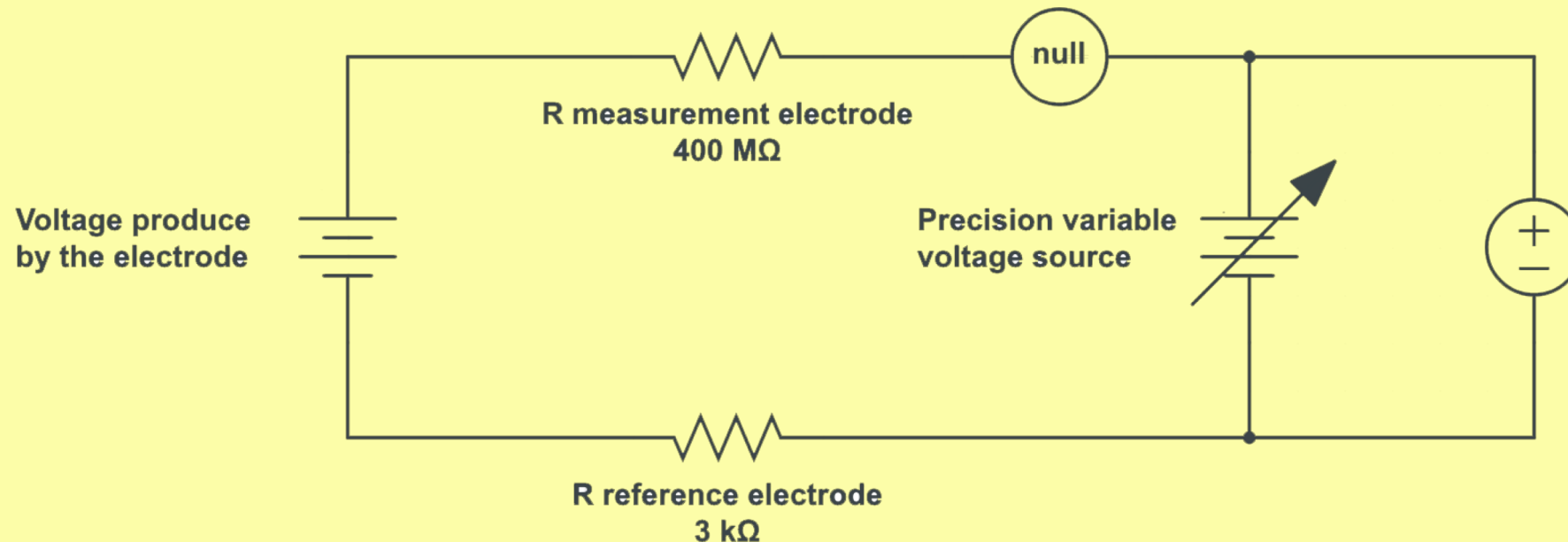
pHmetro

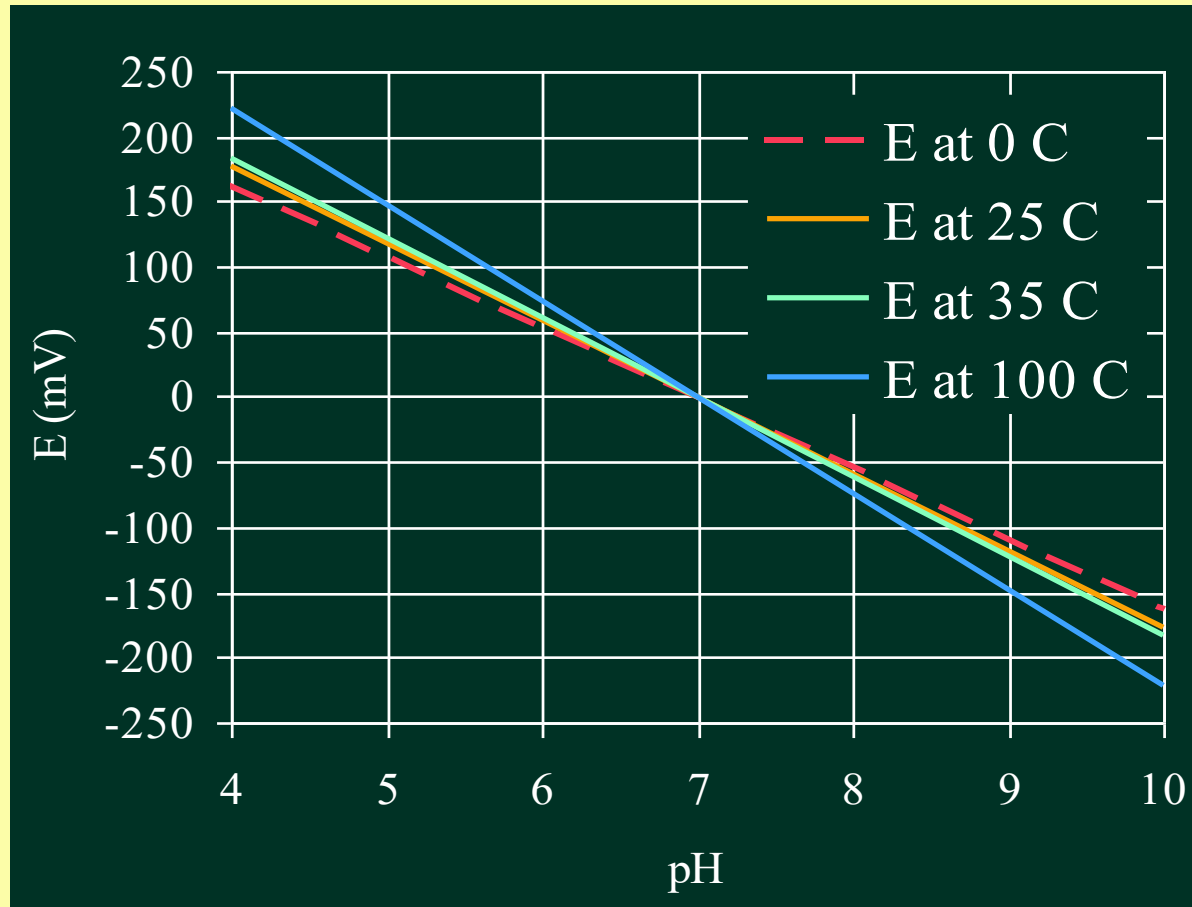


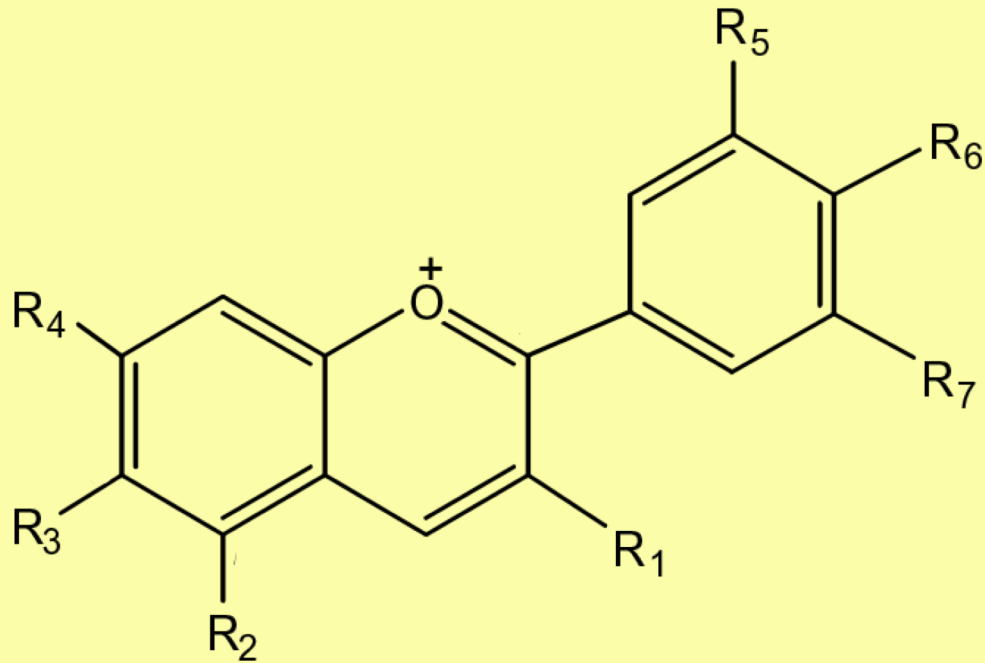
E' costituito da un piccolo tubo di vetro molto sottile (membrana di vetro) terminante con un bulbo. All'interno del tubo è posta una soluzione tampone (a pH noto) nella quale è posto un filo di platino necessario per il collegamento elettrico. Tra le due superfici della sottile membrana di vetro si crea una differenza di potenziale che è funzione della differenza di pH esistente fra la soluzione interna (pH noto) e quella esterna (a pH incognito). I due elettrodi sono collegati al pHmetro, nel quale un'apposita amplificazione della differenza di potenziale viene evidenziata tramite segnale analogico e misurata in mV.

Ag | AgCl | soluzione di KCl || membrana di vetro || soluzione del campione || diaframma || soluzione di KCl | AgCl | Ag

- Le resistenze dell'elettrodo di misura e di quello di riferimento sono sostanzialmente alte, contrariamente al voltaggio prodotto per scala di pH è nell'ordine dei millivolts.
- La soluzione comune a questo problema è l'uso di un amplificatore con una resistenza interna estremamente elevata per misurare la tensione dell'elettrodo, in modo da assorbire la minore corrente possibile attraverso il circuito
- L'altro metodo consiste nell'utilizzare un setup di misura della tensione potenziometrico "a bilanciamento nullo" per misurare questa tensione senza prelevare alcuna corrente dal circuito di test.

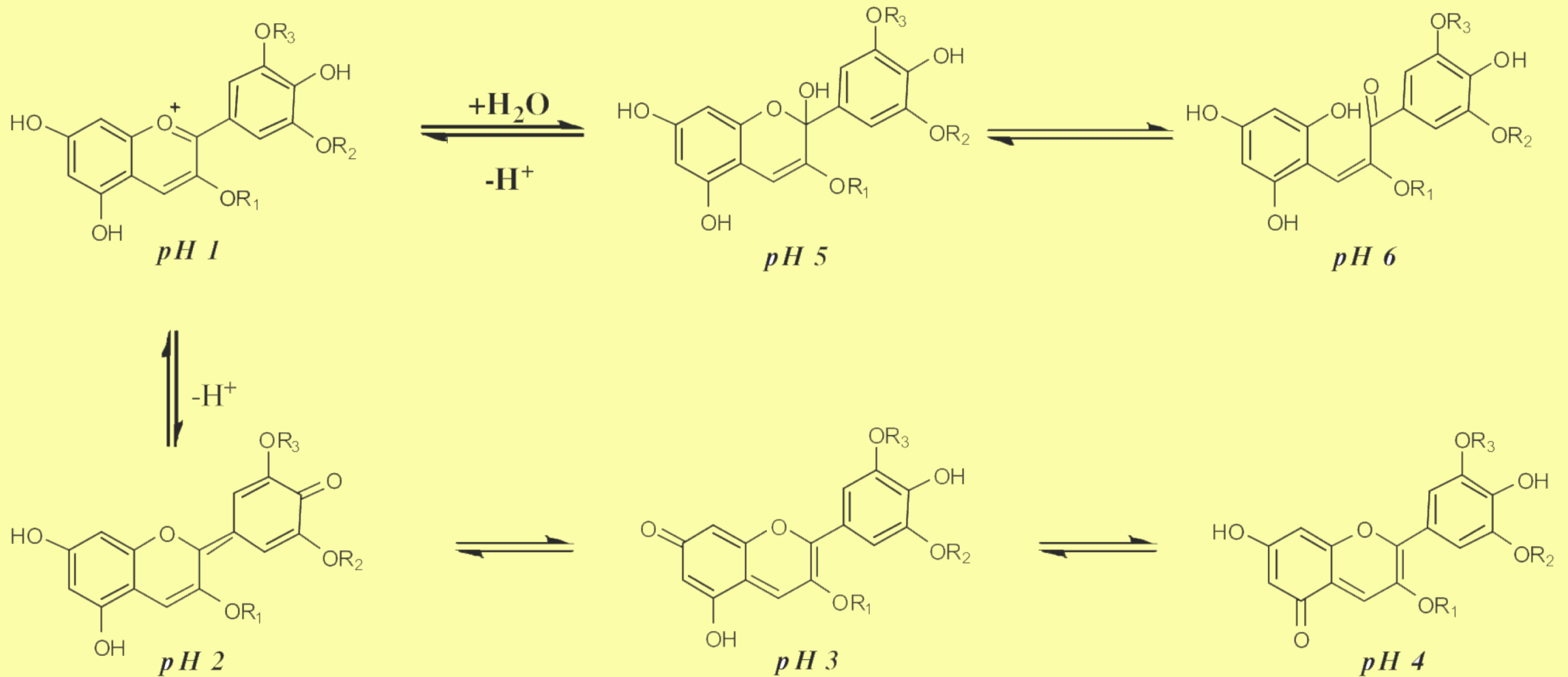






- Il nome Anthocyanin è dato dall'unione di due parole, "Antho" che significa fiore e "cyanin" cioè blu.
- Il colore blu è correlato direttamente al numero di gruppi idrossilici e indirettamente correlato al numero di gruppi metossi.

Cabbage Chemistry



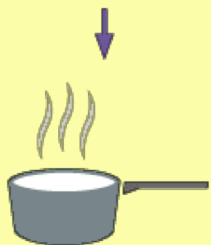
Cabbage Chemistry

MAKING THE INDICATOR



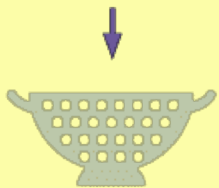
1

ROUGHLY CHOP
THE CABBAGE



2

BOIL FOR A
FEW MINUTES



3

STRAIN AND
LET COOL

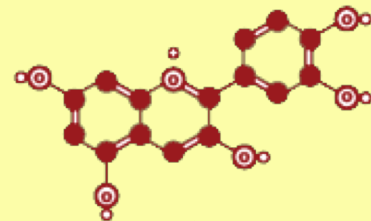


4

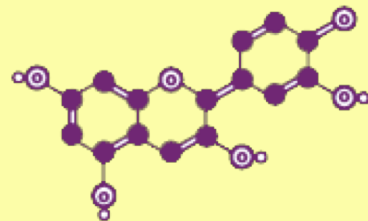
USE AS AN
INDICATOR!



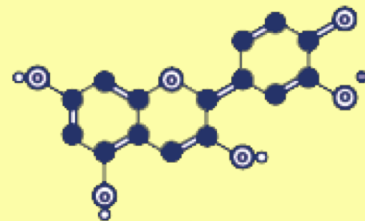
← ACIDIC ————— pH ————— ALKALINE →



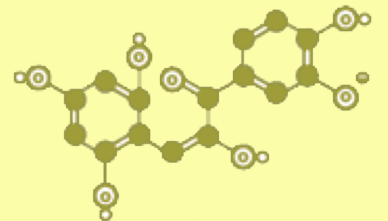
RED (pH <3)



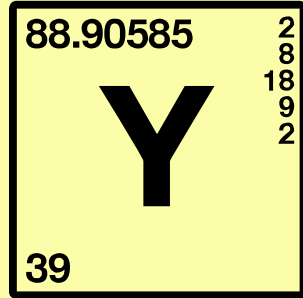
VIOLET (pH 4-7)



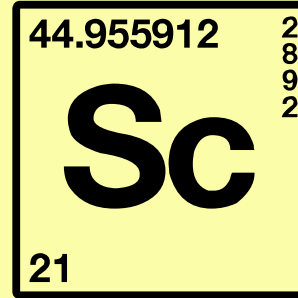
BLUE (pH 7-8)



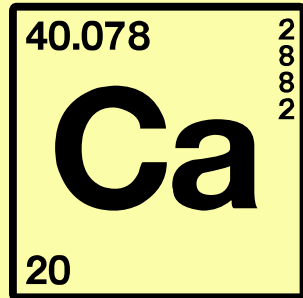
YELLOW GREEN (AT pH >8)



eah



ience



bbage



- Most aqueous solutions are not neutral, meaning they have unequal concentrations of H_3O^+ and OH^- .
- The range of hydronium ion in an aqueous solution can range from 18 M to 1×10^{-14} M.
- Because of this large range, it is more useful to compare $[\text{H}_3\text{O}^+]$ by a log scale because it gives values that fall between 0 and 14.

- It is one type of ion-selective electrode made of doped glass membrane and sensitive to a specific ion.
- The response may be to H^+ ion or it may be to the other cations based on the glass composition.
- Construction wise, the glass electrode consists of a thin walled bulb of pH sensitive glass sealed to a stem of non pH sensitive high resistance glass.
- The pH response is limited to the special glass membrane making it independent of the depth of immersion.
- On the inside of the membrane is a system of effectively constant pH. It is composed of Ag – AgCl or calomel electrode dipped in HCl acid.
- Changes in the electrical potential of the outer membrane surface are measured by means of an external reference electrode and its associated salt bridge.