

## UMA INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA ATÔMICA – O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Oswaldo Sala

Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05599-970 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 1/9/06; aceito em 1/2/07; publicado na web em 29/8/07

AN INTRODUCTION TO ATOMIC SPECTROSCOPY – THE HYDROGEN ATOM. The Balmer equation is obtained from the hydrogen spectrum in an empirical way, using a graphic method; from this equation the energy level terms are derived. Emphasis is given to concepts in order to make clear the meaning of quantum numbers, eigenvalues and eigenfunctions in the Schrödinger equation.

Keywords: spectrum; hydrogen; Balmer.

## INTRODUÇÃO

Os alunos de graduação geralmente encontram na disciplina de Físico-Química dificuldade em entender os conceitos envolvidos na espectroscopia e na química quântica, acabando por detestar estas matérias. Parte desta dificuldade se deve à nomenclatura completamente nova com que o estudante se depara. Para memorizar e utilizar esta nomenclatura é importante que o aluno tenha os conceitos bem claros. O objetivo deste artigo é introduzir o aluno de graduação à espectroscopia, em particular à espectroscopia atômica, dando ênfase aos conceitos envolvidos, sem utilizar formalismo matemático. Partindo do modelo de órbitas circulares e do espectro do átomo de hidrogênio, a fórmula de Balmer é aqui obtida usando somente um método gráfico. Desta equação obtém-se a expressão dos termos de energia, que permitem obter o diagrama dos níveis de energia deste átomo. Com a obtenção dos níveis de energia procura-se tornar claro os conceitos de autovalor e de função de onda.

## MODELO PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

O modelo mais simples que se pode supor para o átomo de hidrogênio seria o de um elétron movendo-se em órbita circular ao redor do núcleo<sup>1-4</sup>. Classicamente surge um problema: a órbita circular implica que haja uma aceleração e, pela teoria clássica do eletromagnetismo, uma carga acelerada emite radiação eletromagnética. Portanto, haveria perda de energia e o elétron teria o raio de sua órbita decrescendo até cair no núcleo. Para que isto não ocorra, o modelo clássico não pode ser considerado e teremos de fazer uma hipótese. Vamos supor que o elétron descreva órbitas estacionárias, onde a energia seria sempre a mesma, não havendo emissão ou absorção de radiação eletromagnética enquanto ele permanecer na mesma órbita. Mas, surge uma pergunta: como observar o espectro de emissão do átomo de hidrogênio em um tubo de descarga elétrica contendo este gás em baixa pressão? A razão é que, enquanto o elétron permanece em uma órbita estacionária não há emissão, mas se ele mudar de uma órbita para outra de menor energia haverá emissão com energia igual à diferença entre as duas órbitas envolvidas. Para melhor compreensão seria conveniente numerar as órbitas, a partir da mais próxima ao núcleo (de menor raio), e examinar o espectro que se obtém para este átomo.

## ESPECTRO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Examinando o espectro de emissão do átomo de hidrogênio, observa-se na região do visível uma série de linhas, do vermelho (comprimento de onda longo) para o violeta (menor comprimento de onda), cujo espaçamento e intensidade diminuem à medida que se vai em direção ao violeta. A Figura 1 mostra um esquema deste espectro, indicando os números de onda e os comprimentos de onda.

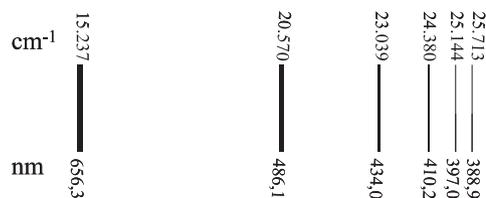
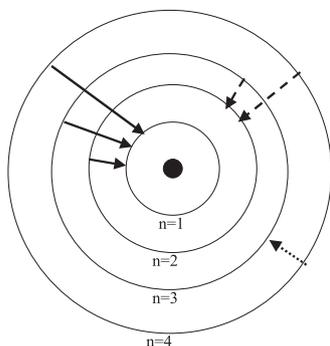


Figura 1. Esquema do espectro de hidrogênio mostrando as seis primeiras linhas da série de Balmer, estando indicado na parte superior o número de onda (cm<sup>-1</sup>) e na parte inferior o comprimento de onda (nm)

(É interessante mencionar que o espectro da descarga elétrica em um tubo com hidrogênio a baixa pressão apresenta linhas de espectro molecular do H<sub>2</sub>, que atrapalham a identificação das linhas menos intensas do espectro atômico. A presença de vapor de água no tubo reduz drasticamente o espectro molecular, inclusive, o tubo de descarga pode ser cheio somente com vapor de água em pressão da ordem de 5 mm/Hg, que na descarga dá origem ao hidrogênio atômico).

No modelo que estamos considerando as órbitas são estacionárias, havendo emissão somente quando ocorrer mudança de uma órbita para outra de menor raio. Na Figura 2 estão numeradas as órbitas, partindo de 1 (a mais interna) e são mostradas algumas possibilidades de transições, de órbitas mais externas para a órbita de n=1, de n=2, de n=3 etc.

A diminuição do espaçamento entre as linhas do espectro, como se observa na Figura 1, não segue uma seqüência linear. Se numerarmos as linhas, do vermelho para o violeta, com n=1, n=2, n=3,... podemos procurar uma expressão matemática que represente este decaimento. Poderíamos pensar em uma dependência quadrática, variando com n<sup>2</sup>, porém, como as linhas estão se aproximando seria mais razoável uma dependência com 1/n<sup>2</sup>. É interessante, portanto, fazer um gráfico do número de onda em função de 1/n<sup>2</sup>; se a hipótese feita for correta obteremos uma reta. O número de onda corresponde a quantos comprimentos de onda estão contidos em 1

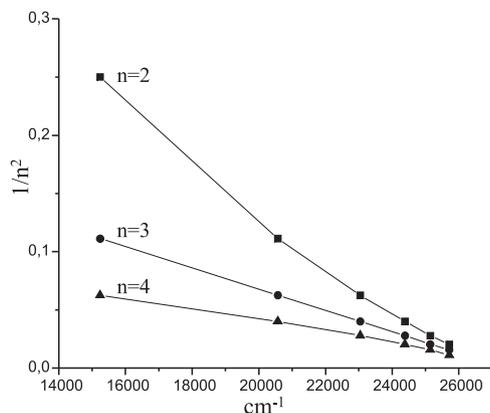


**Figura 2.** Órbitas circulares com numeração arbitrária a partir de 1 para a mais interna; são indicadas algumas transições possíveis para determinadas órbitas fixadas

cm. Seu valor é igual à frequência da radiação dividida pela velocidade da luz sendo, portanto, proporcional à energia do fóton.

No nosso modelo, examinando o esquema da Figura 2, uma série de linhas teria um termo final comum com o inicial variando com a numeração das diferentes órbitas. Poderíamos construir gráficos partindo de diferentes valores iniciais de  $n$ . Na Figura 3 são mostrados os gráficos obtidos com  $n$  a partir de 2, 3 e 4; percebe-se que somente o gráfico com  $n$  a partir de 3 fornece uma reta.

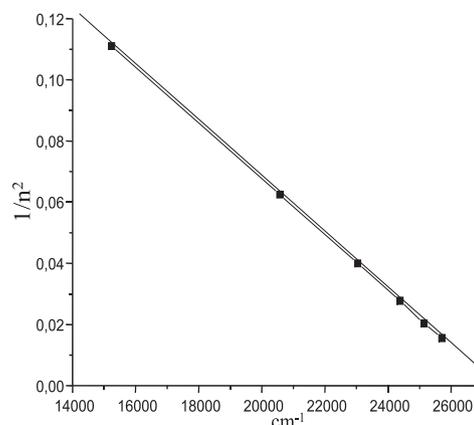
Como interpretar este fato? No gráfico,  $n$  é uma variável e este número deve representar as várias órbitas iniciais. Para as transições tendo como estado final a menor órbita ( $n=1$ ) os valores de  $n$  no gráfico seriam a partir de 2. Para transições tendo como órbita final a de  $n=2$ , no gráfico os valores de  $n$  seriam a partir de 3 e assim por diante. O gráfico linear que se obtém com  $n$  a partir de 3 indica que as transições são das órbitas a partir de  $n=3$  para a órbita com  $n=2$ .



**Figura 3.** Gráficos do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função de  $1/n^2$  com  $n$  a partir dos valores indicados. O gráfico com  $n$  a partir de 3 mostra uma relação linear

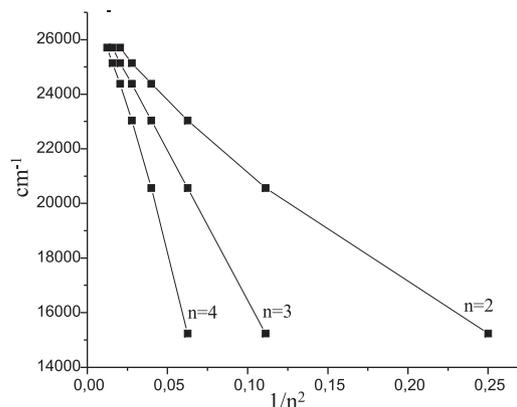
Na Figura 4, o gráfico obtido com  $n$  a partir de 3 é mostrado juntamente com sua regressão linear, que apresenta perfeita coincidência com os pontos experimentais. Isto confirma que a série espectral obtida no visível resulta de transições do elétron em órbitas com  $n$  igual ou maior que 3 para a órbita com  $n=2$ . Esta série, uma vez que foi identificada, será examinada procurando-se obter maiores informações sobre a estrutura do átomo de hidrogênio.

Examinando o espectro da Figura 1, vamos procurar uma equação que forneça o número de onda de cada linha em função de  $n$ , que por enquanto é um número sem significado preciso. Para isto é mais conveniente construir um gráfico como o anterior, mas, trocando as coordenadas, isto é, usando na ordenada o número de onda de cada linha observada e na abscissa o valor correspondente de  $1/n^2$ . Na Figura 5a são mostrados estes gráficos para  $n$  a partir de 2, 3 e 4;

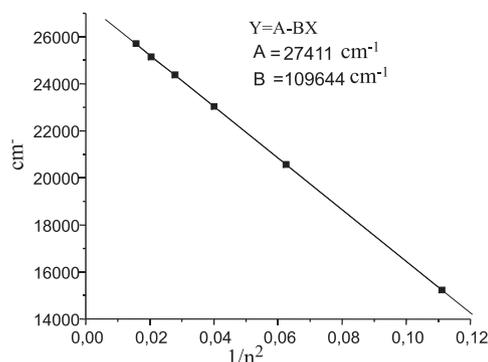


**Figura 4.** Curva de número de onda em função de  $1/n^2$ , para  $n$  a partir de 3; sua regressão linear mostra concordância com os pontos experimentais

somente com  $n$  a partir de 3 o gráfico mostra uma relação linear. A Figura 5b contém a regressão linear obtida para a curva com  $n$  a partir de 3, estando indicados os coeficientes linear e angular.



**Figura 5a.** Curvas obtidas para  $n$  a partir de 2, 3 e 4, mostrando que para  $n$  a partir de 3 há uma relação linear



**Figura 5b.** Curva para  $n$  a partir de 3 e sua regressão linear, sendo indicados os valores do coeficiente linear e do angular

Com os valores dos coeficientes obtidos (Figura 5b) a equação da regressão linear pode ser escrita:

$$\nu = 27411 - 109644 \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

Nota-se que o valor do coeficiente linear é  $1/4$  do valor do coeficiente angular; como a transição que fornece o número de onda  $\nu$  (da Equação 1) deve envolver o valor de  $n$  da órbita inicial e da

órbita final, que no caso é 2, pode-se escrever:

$$\nu = \frac{109644}{4} - \frac{109644}{n^2} = 109644 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ ou } R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2)$$

onde  $R = 109644 \text{ cm}^{-1}$ , valor obtido nesta experiência, é conhecida como constante de Rydberg (o valor correto é  $109677 \text{ cm}^{-1}$ ). A equação obtida é a equação da série de Balmer.

Para testar esta equação, podemos verificar se ela é válida para o valor de  $n$  da órbita final igual a 1 e a 3, obtendo-se as equações:

$$\nu = 109644 \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ e } \nu = 109644 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

De fato, os valores para a primeira destas equações correspondem à série de Lyman, que se situa no ultravioleta, e os valores da segunda correspondem à série de Paschen, que se situa no infravermelho.

No modelo do átomo de hidrogênio e no esquema de seu espectro (Figuras 1 e 2) o número  $n$  foi introduzido de modo arbitrário, indicando que as órbitas estacionárias têm valores bem determinados de seus raios. De certo modo, introduzimos uma quantização empírica, como foi feito antes da mecânica quântica para analisar espectros atômicos.

A Equação da série de Balmer mostra que as transições são dadas pela diferença de dois termos,  $n = T_1 - T_2$ , onde  $T_1$  é  $R/4$  e  $T_2$  é  $R/n^2$ , sendo  $T_1$  fixo e  $T_2$  variável com  $n$ ; os dois termos estão em unidade de  $\text{cm}^{-1}$ , ou seja, são proporcionais às energias das órbitas correspondentes. Podemos considerar o valor destes termos, sem nos referirmos às órbitas, e montar um esquema dos níveis de energia (ou número de onda) dados por  $T=R/n^2$ , como é mostrado na Figura 6.

Os níveis de energia, caracterizados pelo número inteiro  $n$ , correspondem na mecânica quântica aos *autovalores*. É interessante observar que o átomo de hidrogênio é o único com solução exata da Equação de Schrödinger; para qualquer outro átomo, onde teremos mais que dois elétrons, esta equação não tem solução exata, ocorrendo discrepâncias com os dados espectroscópicos. A equação fundamental na mecânica quântica é a Equação de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , onde  $H$  é o operador de energia (cinética e potencial) que é aplicado na função de onda  $\Psi$  e  $E$  representa os autovalores (energia correspondente ao estado definido pela função de onda), que no caso do átomo de hidrogênio são dados por  $R/n^2$ , ou seja, os níveis de energia são determinados pelo valor de  $n$ . Na mecânica quântica a caracterização do estado é dada pela *função de onda* e na sua expressão matemática para o átomo de hidrogênio (não apresentada aqui) deve estar representado o número quântico  $n$ , que caracterizará a função de onda de cada estado. O número  $n$  é agora

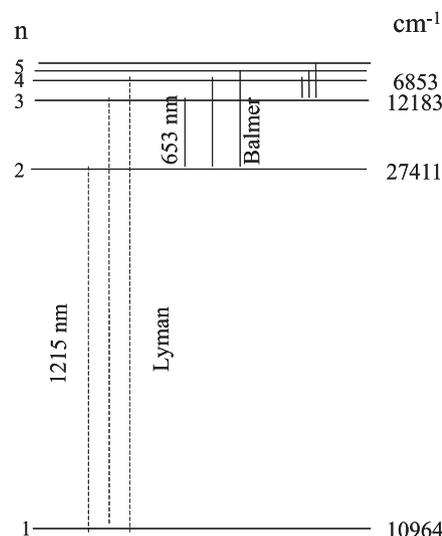


Figura 6. Níveis de energia e algumas das transições das séries de Lyman e Balmer

denominado número quântico principal e representa a órbita circular em que está o elétron. A função de onda, ou melhor, o quadrado desta função determina a probabilidade de encontrar o elétron em uma região do espaço, que no modelo clássico corresponde às órbitas.

## CONCLUSÃO

Utilizando somente um método gráfico aplicado ao átomo de hidrogênio, pôde-se determinar a equação que representa os valores das energias para as transições observadas na série de Balmer. O exame da expressão para esta série permitiu determinar os níveis de energia (autovalores) para os valores de  $n$  que irão caracterizar as funções de onda. O diagrama destes níveis mostra a estrutura do átomo de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

1. Atkins, P.; *Físico-Química*, 7ª ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2004, vol. 2.
2. Herzberg, G.; *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2ª ed., Dover Publications: New York, 1944.
3. Semat, H.; *Introduction to Atomic Physics*, Rinehart & Company, Inc.: New York, 1946.
4. White, H. E.; *Introduction to Atomic Spectra*, 5ª ed., McGraw-Hill: New York, 1934.