

5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Linha do tempo da ciência antes do séc. XX

Contexto histórico da química quântica

- 1661 - Boyle: ideias modernas de átomos, moléculas e reações químicas
- 1687 - Newton: leis do movimento e lei da gravitação universal
- 1782 - Lavoisier: conservação da massa
- 1785 - Coulomb: lei de Coulomb
- 1801 - Young: teoria ondulatória da luz
- 1808 - Dalton: lei das proporções constantes
- 1814 - Fresnel: teoria ondulatória da luz, interferência óptica
- 1820 - Ampère, Biot e Savart: eletromagnetismo

Linha do tempo da ciência antes do séc. XX

Contexto histórico da química quântica

- 1824 - Carnot: ciclos termodinâmicos
- 1831 - Faraday: lei de indução de Faraday
- 1838 - Faraday: linhas de força
- 1842-43 - Thomson (Lord Kelvin) e Mayer: conservação da energia
- 1845 - Faraday: rotação de Faraday (interação entre luz e campo magnético)
- 1847 - Helmholtz e Joule: conservação da energia
- 1850-51 - Thomson (Lord Kelvin) e Clausius: segunda lei da termodinâmica
- 1857-59 - Clausius e Maxwell: teoria cinética dos gases

Linha do tempo da ciência antes do séc. XX

Contexto histórico da química quântica

- 1860 - Kirchhoff e Bunsen: espectroscopia para análise química
- 1861 - Kirchhoff: radiação do corpo negro
- 1861-62 - Maxwell: equações de Maxwell
- 1863 - Clausius: entropia
- 1869 -. Meyer e Mendeleiev: tabela periódica
- 1871-89 - Boltzmann e Gibbs: mecânica estatística
- 1873 - Maxwell: Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo
- 1876 - Gibbs: Termodinâmica do equilíbrio heterogêneo (energia livre e fundamentos físico-químicos do equilíbrio químico)

Linha do tempo da ciência antes do séc. XX

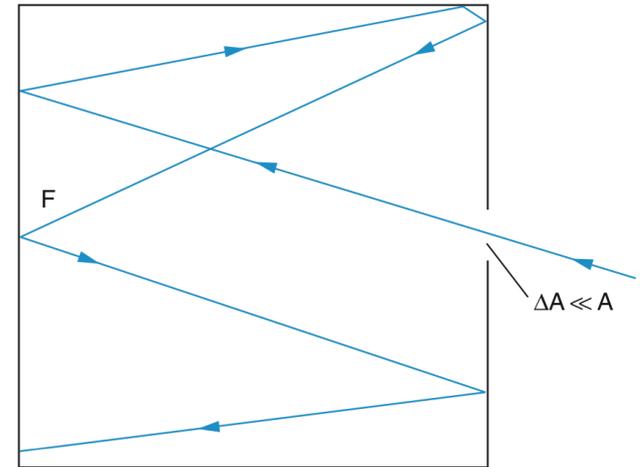
Contexto histórico da química quântica

- 1884 - Boltzmann: lei da radiação de Stefan–Boltzmann
- 1885 - Balmer: fórmula de Balmer para as linhas do espectro do hidrogênio
- 1886 - Hertz: efeito fotoelétrico
- 1887 - Hertz: ondas eletromagnéticas
- 1893 - Wien: lei de deslocamento de Wien para a radiação do corpo negro
- 1895 - Röntgen: raios X
- 1896 - Becquerel: radioatividade
- 1897 - J. J. Thomson: descoberta do elétron
- 1898 - Maria Sklodowska-Curie e P. Curie: isolamento do rádio e polônio

Radiação do corpo negro

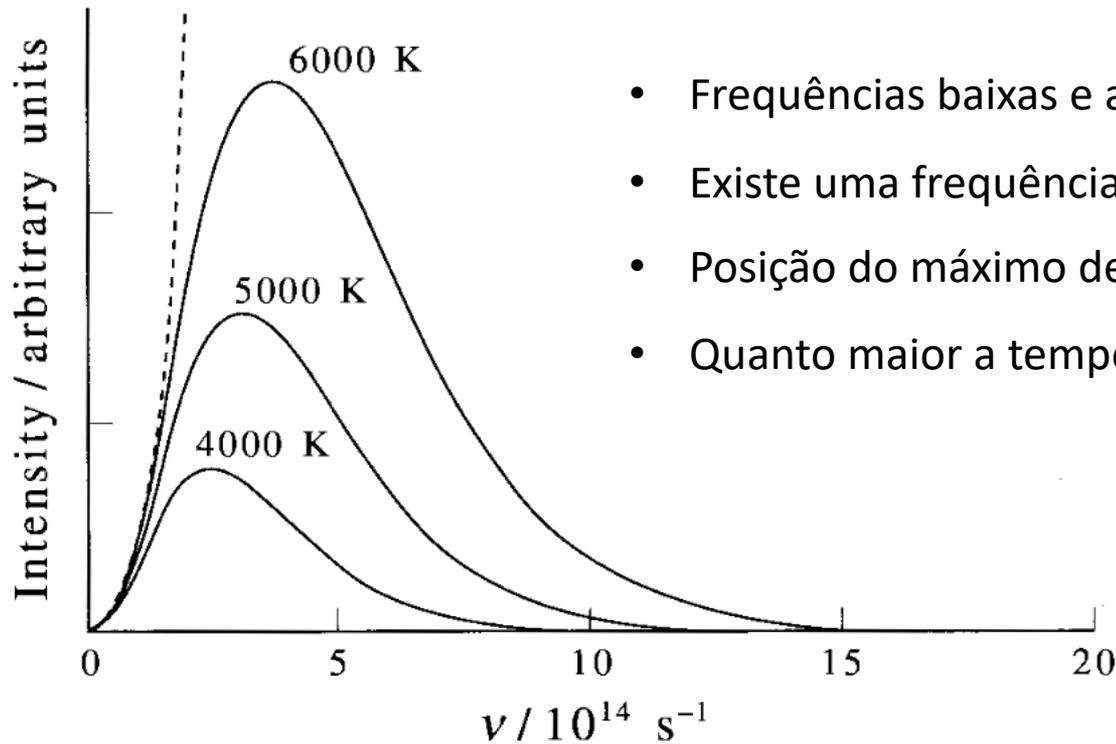
Corpo negro ideal

- absorve toda radiação incidente
- aproximado por uma cavidade com um buraco
- em equilíbrio térmico com a radiação
- espectro independe da natureza do material
- idealização de qualquer objeto que emite radiação

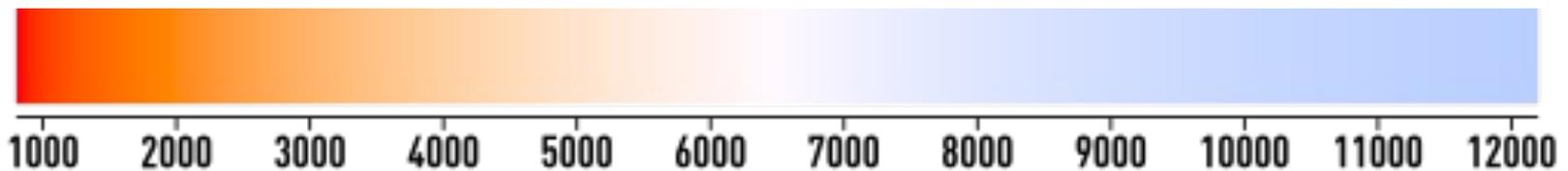


Radiação do corpo negro

Espectro



- Frequências baixas e altas são pouco emitidas
- Existe uma frequência em que a emissão é máxima
- Posição do máximo depende da temperatura
- Quanto maior a temperatura, mais radiação é emitida



Radiação do corpo negro

Descrição da física clássica

$$d\rho(\nu, T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \bar{E}_{\text{osc}} \nu^2 d\nu$$

- $\rho_\nu(T)d\nu$: densidade espectral (J m^{-3}). Densidade de energia para frequências entre ν e $\nu + d\nu$.
- \bar{E}_{osc} : energia média dos osciladores em equilíbrio com a radiação.
- $c = 2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$: velocidade da luz.

Radiação do corpo negro

Descrição da física clássica

$$d\rho(\nu, T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \bar{E}_{\text{osc}} \nu^2 d\nu$$

Princípio da equipartição (termodinâmica clássica)

$$\bar{E}_{\text{osc}} = k_{\text{B}}T$$

- $k_{\text{B}} = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$: constante de Boltzmann.

$$\rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi k_{\text{B}}T}{c^3} \nu^2 d\nu$$

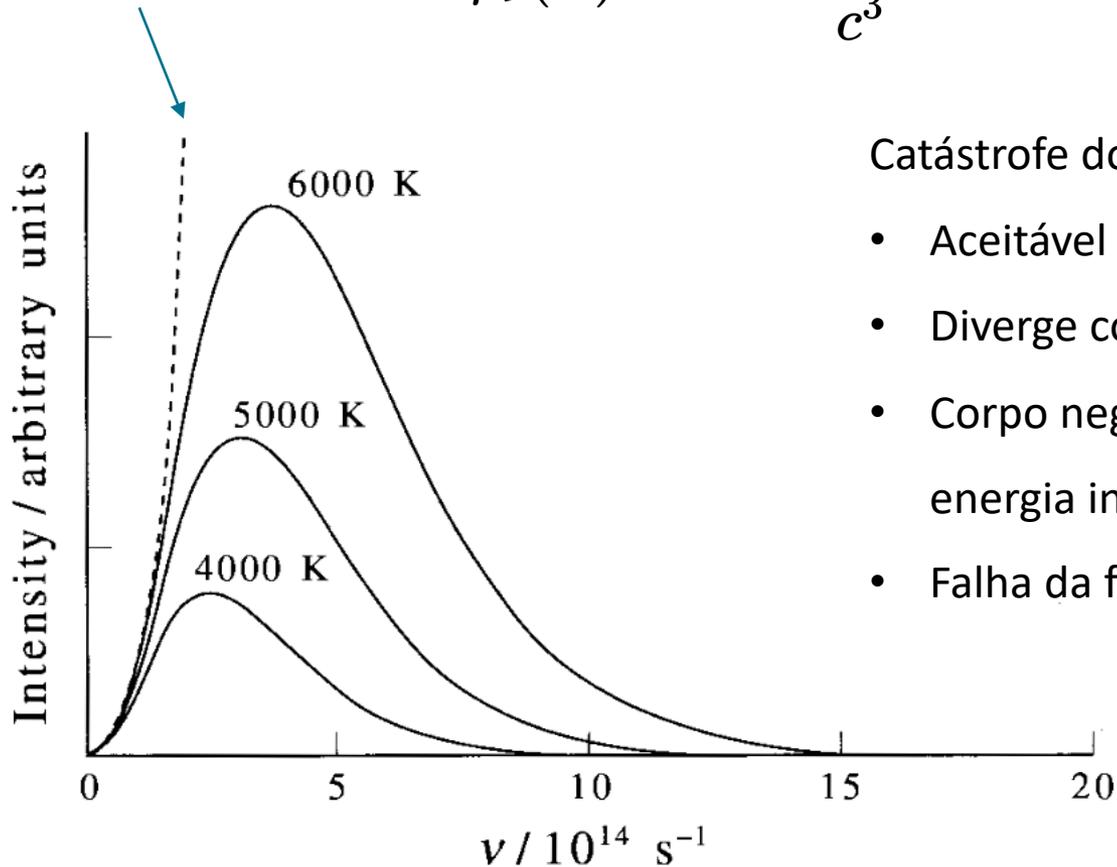
Lei de Rayleigh–Jeans

Radiação do corpo negro

Descrição da física clássica

$$\rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Lei de Rayleigh–Jeans



Catástrofe do ultravioleta

- Aceitável somente para frequências baixas
- Diverge com ν^2 em frequências altas
- Corpo negro em equilíbrio térmico emitiria energia infinita
- Falha da física clássica

Radiação do corpo negro

Descrição de Planck (1900)

$$E = nh\nu$$

- ν : frequência (s^{-1})
- n : número inteiro
- $h = 6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$ J s: constante de Planck (previamente desconhecida)
- Quantização da energia
 - Frequência varia livremente
 - Energia depende de um número quântico (n): somente múltiplos inteiros de $h\nu$

Radiação do corpo negro

Descrição de Planck (1900)

Partindo de $E = nh\nu$, Planck mostrou que: $\bar{E}_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1}$

Vamos considerar dois limites:

- $\lim \nu \rightarrow 0$:

$$\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} \ll 1$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$e^{h\nu/k_{\text{B}}T} = 1 + \frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} \right)^2 + \dots$$

$$\bar{E}_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{(1 + h\nu/k_{\text{B}}T + \dots) - 1} = k_{\text{B}}T$$

Resultado clássico
($\lim \nu \rightarrow 0$)

Radiação do corpo negro

Descrição de Planck (1900)

- $\lim \nu \rightarrow \infty$:

$$\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} \rightarrow \infty$$

$$e^{h\nu/k_{\text{B}}T} \rightarrow \infty$$

$$\bar{E}_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1} \rightarrow 0$$

Resolve a catástrofe do ultravioleta.

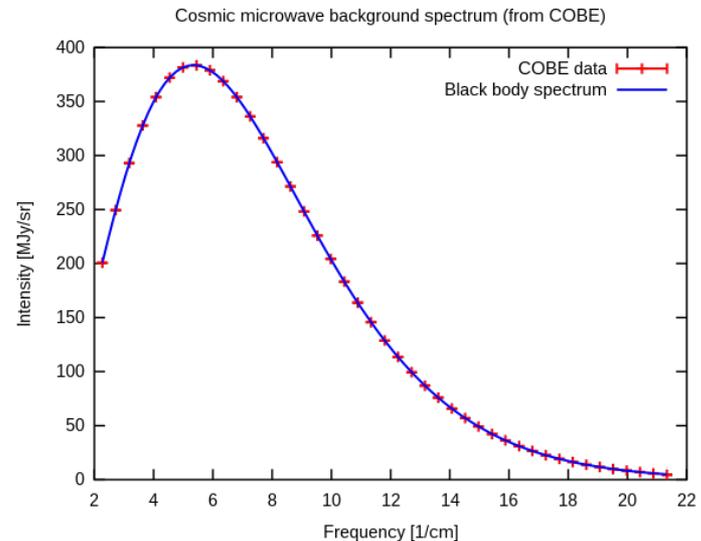
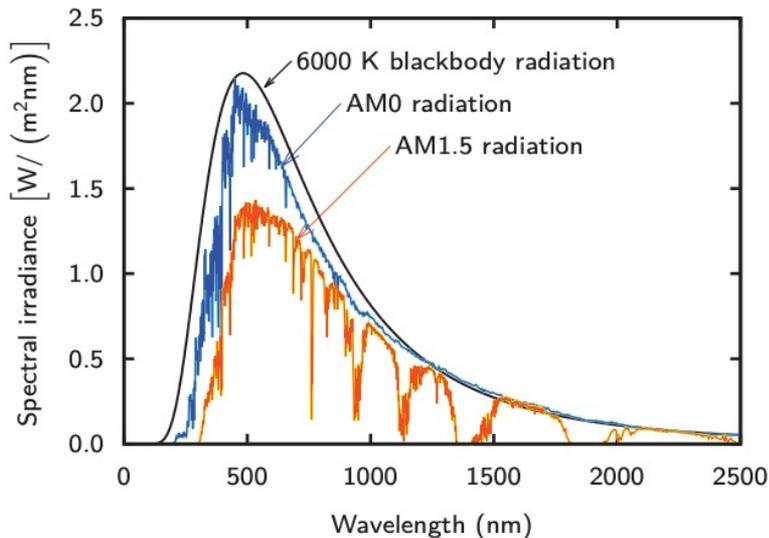
Radiação do corpo negro

Descrição de Planck (1900)

$$d\rho(\nu, T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Lei de distribuição de Planck para radiação do corpo negro

Com um único parâmetro ajustável (h), Planck obteve concordância com observações experimentais.



Radiação do corpo negro

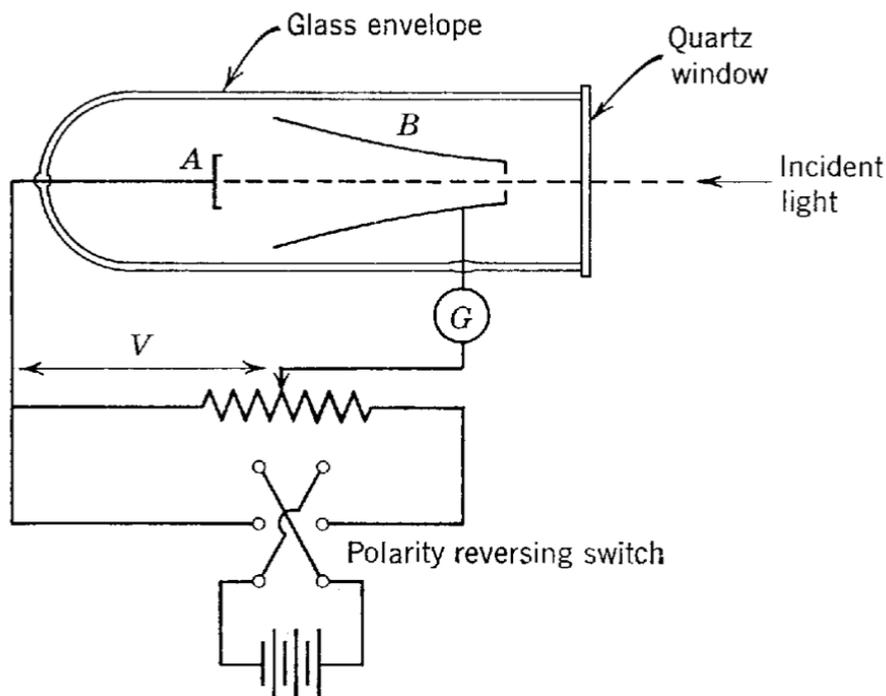
Descrição de Planck (1900)

Conclusão

- Hipótese da quantização resolve catástrofe do ultravioleta
- Resultado evidencia falhas da física clássica
- Quantização da energia: $E = nh\nu \rightarrow \Delta E = h\nu$
 - Se $\nu \rightarrow 0$, $\Delta E \rightarrow 0$: modelo quantizado recai no clássico no limite de baixa frequência.

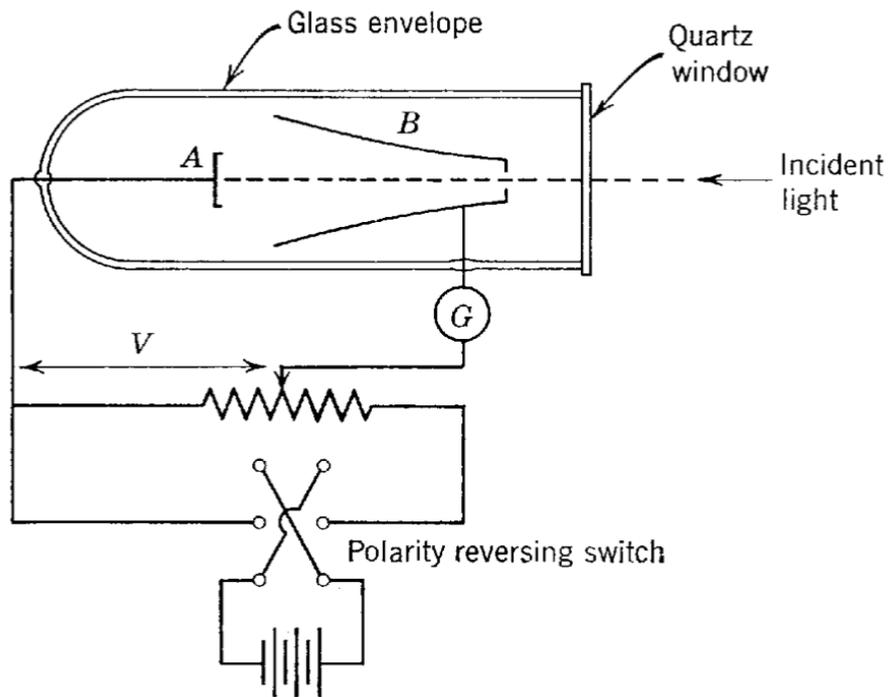
Efeito fotoelétrico

Emissão de elétrons de uma superfície devido à incidência de luz sobre essa superfície.



- Luz monocromática incide sobre a placa A que libera fotoelétrons.
- Os fotoelétrons são atraídos para o coletor B através de uma diferença de potencial V entre A e B.
- O amperímetro G mede a corrente fotoelétrica.

Efeito fotoelétrico



Quatro parâmetros experimentais importantes:

- λ/ν da radiação
- Intensidade da luz
- Metal do cátodo
- Potencial (V) entre cátodo (A) e coletor (B)

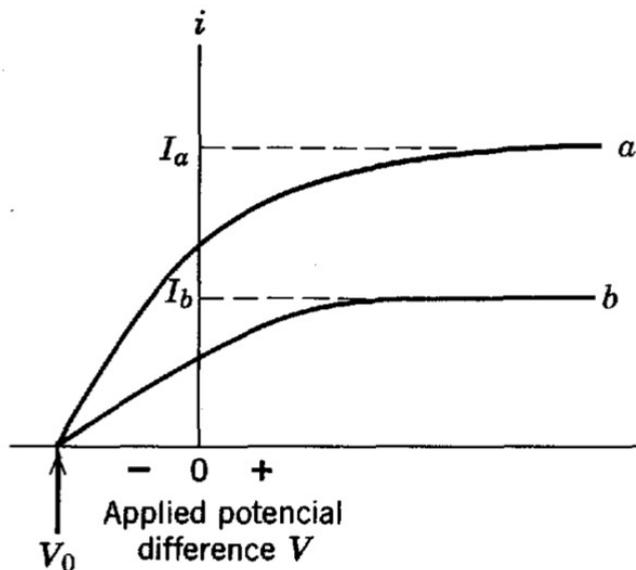
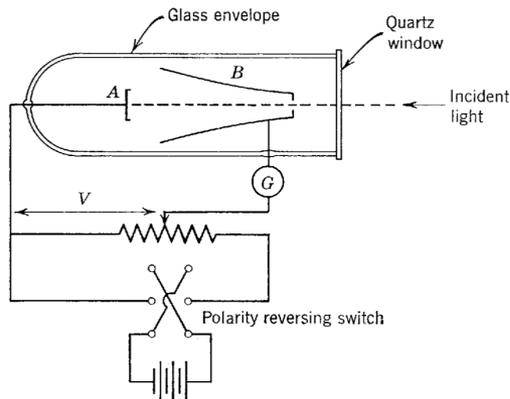
Efeito fotoelétrico

Descrição da física clássica

- A amplitude do campo elétrico oscilante E cresce com a intensidade da luz. Como a força aplicada sobre um elétron é eE , a energia cinética e o potencial limite deveriam aumentar com o aumento da intensidade da luz.
- O efeito fotoelétrico deveria ocorrer para qualquer frequência, desde que a luz fosse suficientemente intensa.
- Para luz suficientemente fraca, deveria haver um intervalo de tempo mensurável entre o instante em que a luz começa a incidir sobre a superfície e o instante da ejeção do fotoelétron. Durante esse intervalo, o elétron estaria absorvendo energia até atingir o limiar para escapar.

Efeito fotoelétrico

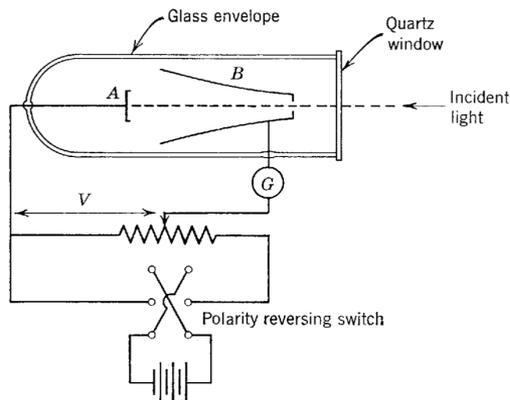
Observações experimentais



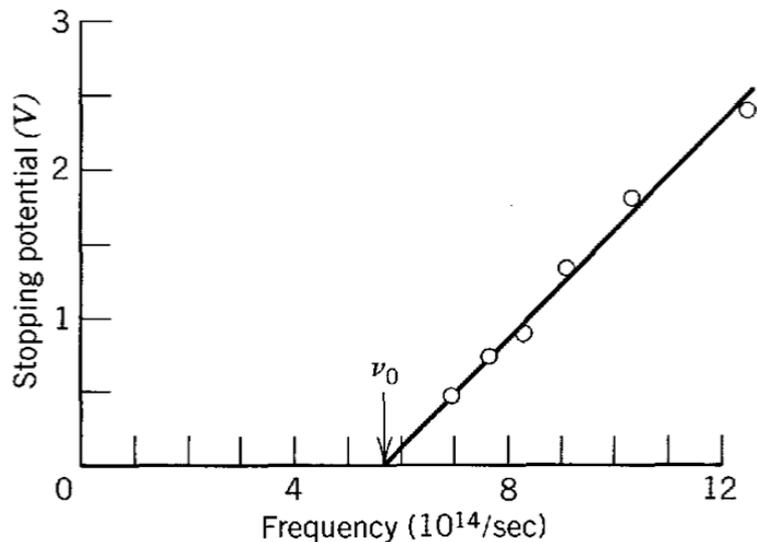
- Se a diferença de potencial entre A e B é grande, a corrente fotoelétrica atinge um valor em que todos os fotoelétrons emitidos são coletados.
- Se o potencial é invertido, a corrente não cai a zero pois os elétrons são emitidos com alguma energia cinética e podem alcançar o detector apesar do campo elétrico que se opõe ao movimento.
- O potencial limite, V_0 , em que a corrente fotoelétrica cai a zero permite determinar a energia cinética $K_{\text{máx}} = eV_0$ do fotoelétron mais rápido.
- O potencial limite, V_0 , é independente da intensidade da luz.
- As correntes limites I_a e I_b são proporcionais a intensidade da luz.

Efeito fotoelétrico

Observações experimentais



- Em 1914, Millikan mediu o potencial limite no sódio em várias frequências.
- Observa-se que há um limiar de frequência, ou frequência de corte, ν_0 , abaixo do qual o efeito fotoelétrico deixa de ocorrer.



Efeito fotoelétrico

Descrição de Einstein (1905)

- Energia radiante quantizada em pacotes concentrados, fótons.
- Energia do fóton: $E = h\nu$.
- No processo fotoelétrico, um fóton é completamente absorvido por um elétron no fotocátodo.
- Energia cinética máxima do elétron emitido da superfície do metal: $K_{\text{máx}} = h\nu - w_0$, em que w_0 é a função trabalho, energia mínima necessária para um elétron escapar das forças atrativas que o ligam ao metal.

Efeito fotoelétrico

Descrição de Einstein (1905)

- $K_{\text{máx}}$ não depende da intensidade de iluminação.
- Existe limiar de frequência. Se $K_{\text{máx}} = 0$: $h\nu_0 = w_0$.
- Não há retardamento entre a iluminação e a emissão por que a energia do fóton é concentrada em um volume pequeno do espaço. O fóton que atinge o catodo é absorvido imediatamente, causando a imediata emissão de um fotoelétron.

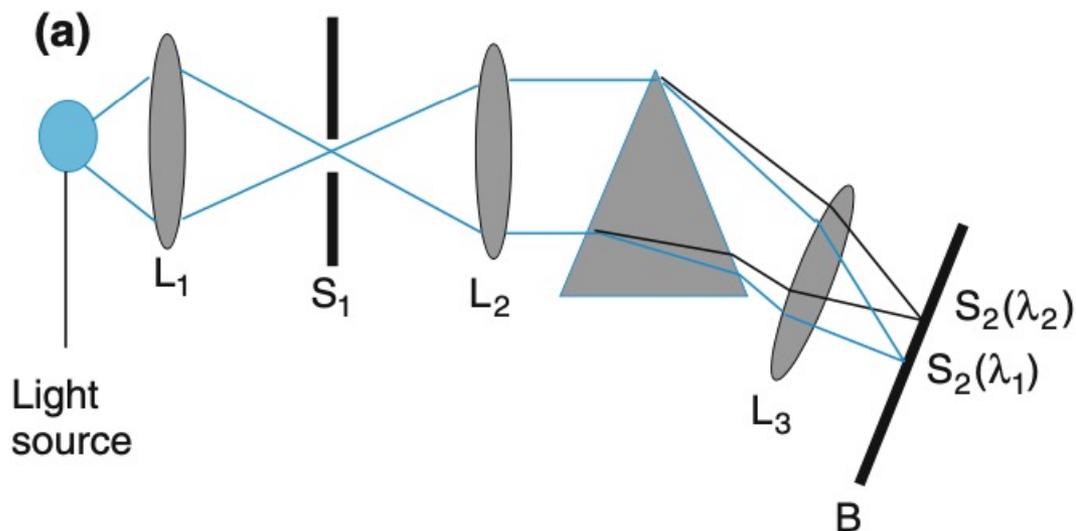
Efeito fotoelétrico

Descrição de Einstein (1905)

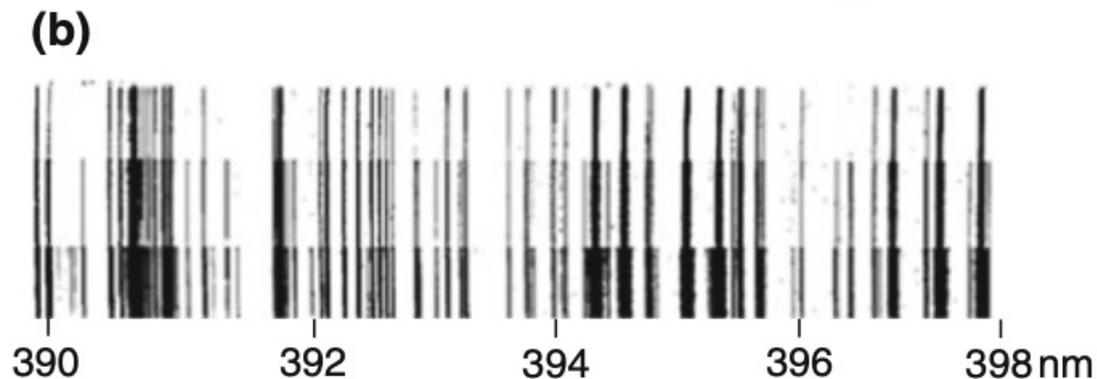
- Concorda com observações experimentais
- Constante de Planck é uma constante universal
- Quantização da energia
- Caráter corpuscular da luz

Espectros de linha

Espectrógrafo



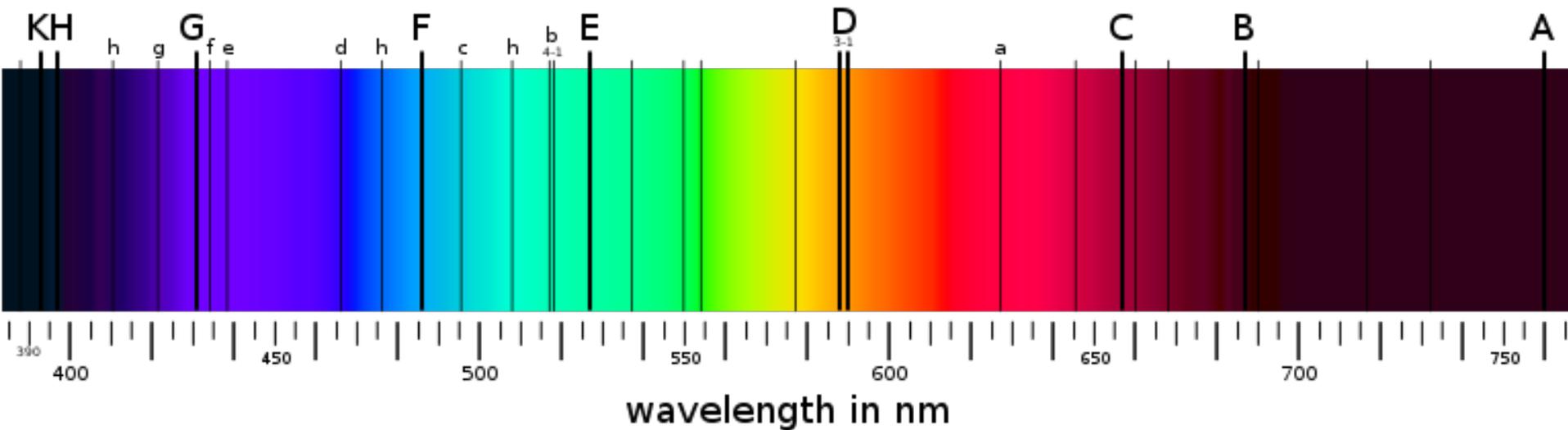
- L_1 , L_2 e L_3 : lentes
- S_1 : fenda
- S_2 : imagens da fenda
- B: plano de observação
(chapa fotográfica)

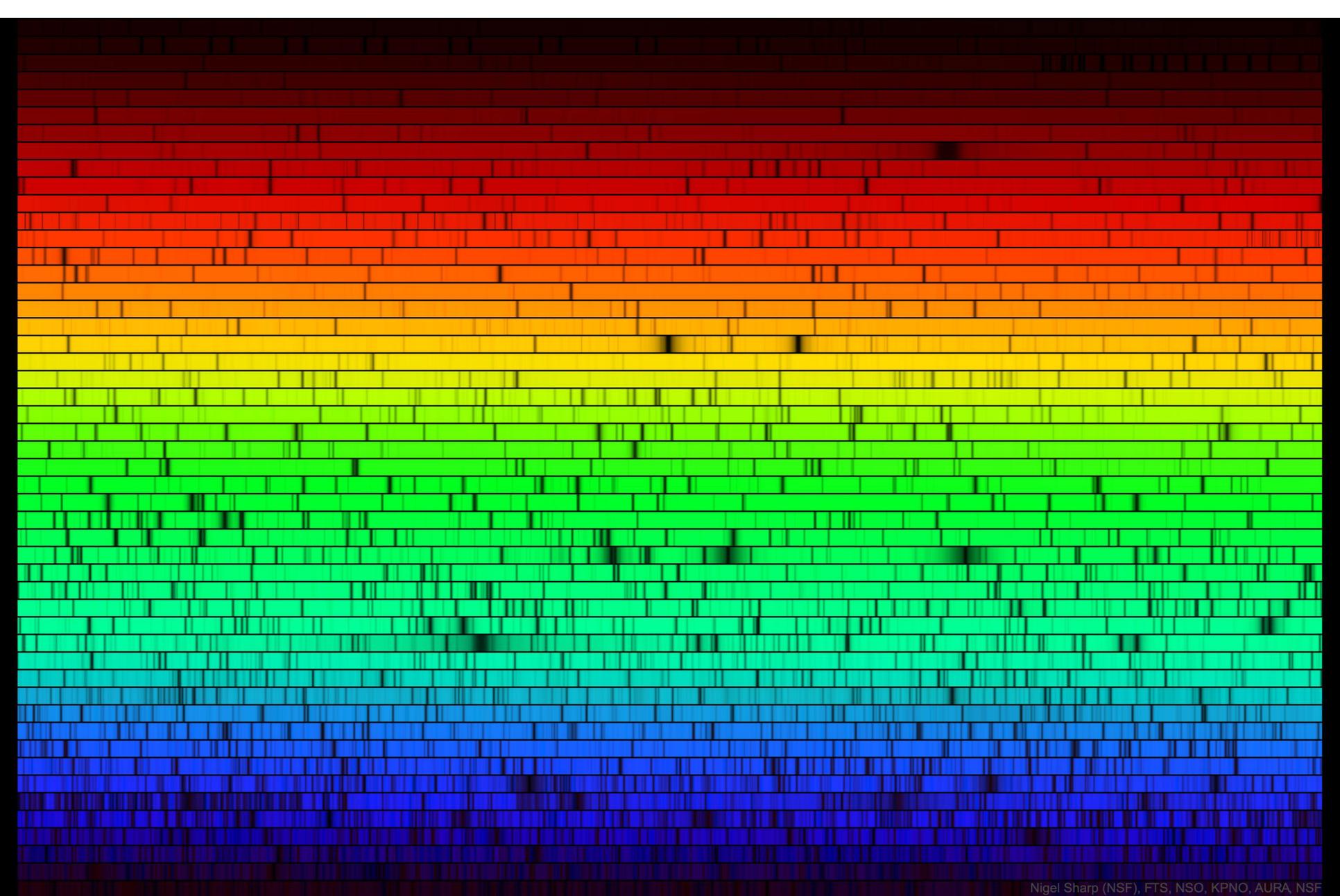


Espectro de emissão de um arco de ferro em três diferentes exposições

Espectros de linha

Linhas de Fraunhofer (1814)

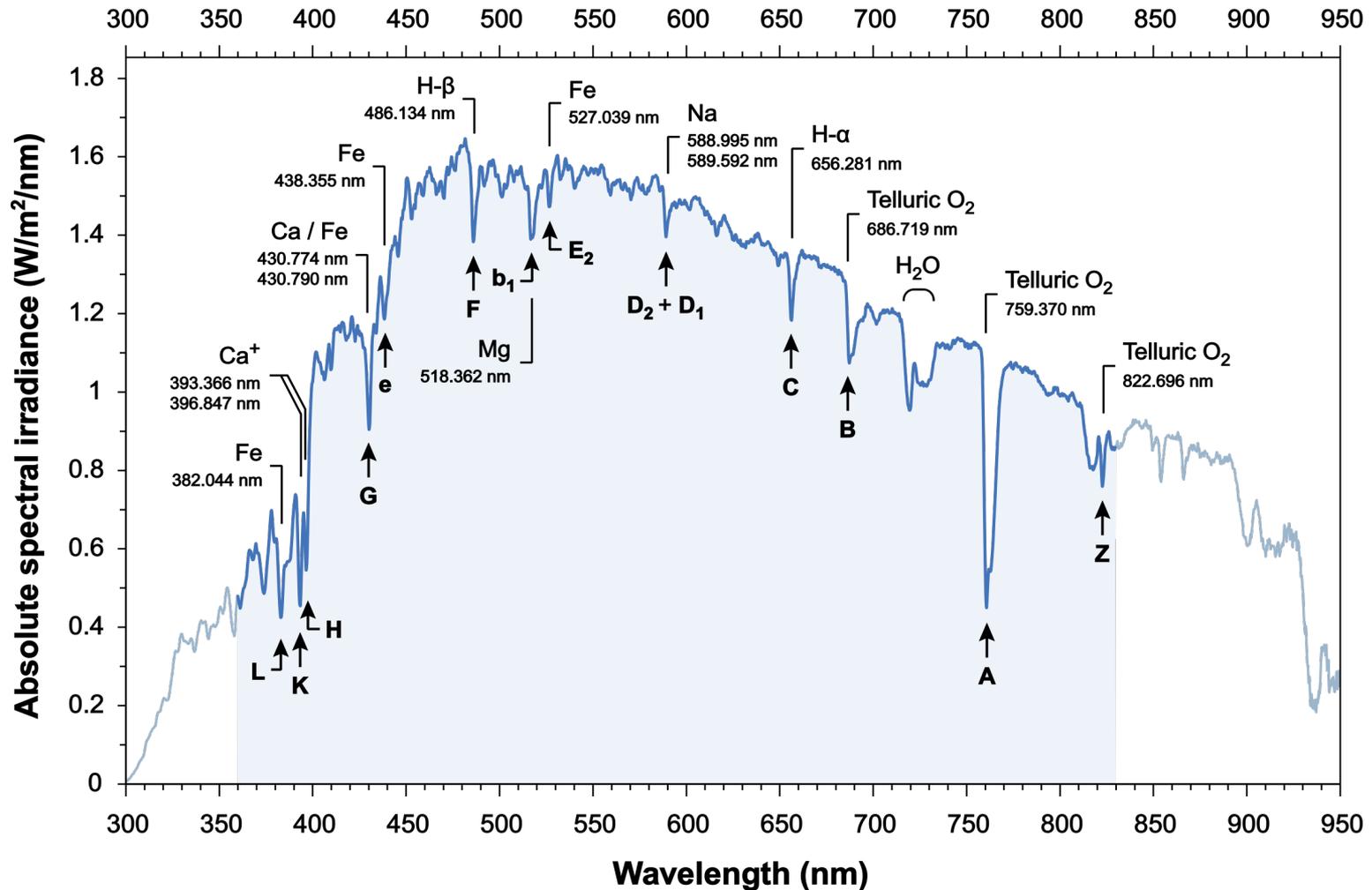




Nigel Sharp (NSF, FTS, NSO, KPNO, AURA, NSF)

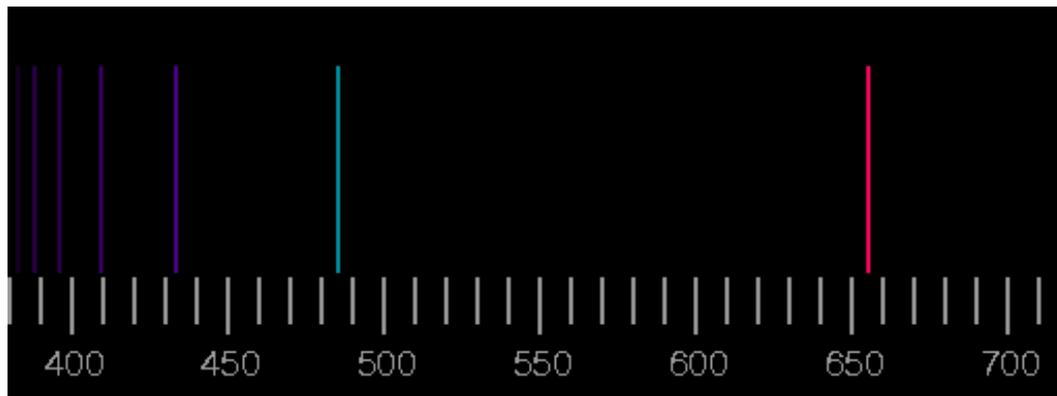
Espectros de linha

Linhas de Fraunhofer (1814)



Espectros de linha

Espectro do hidrogênio atômico



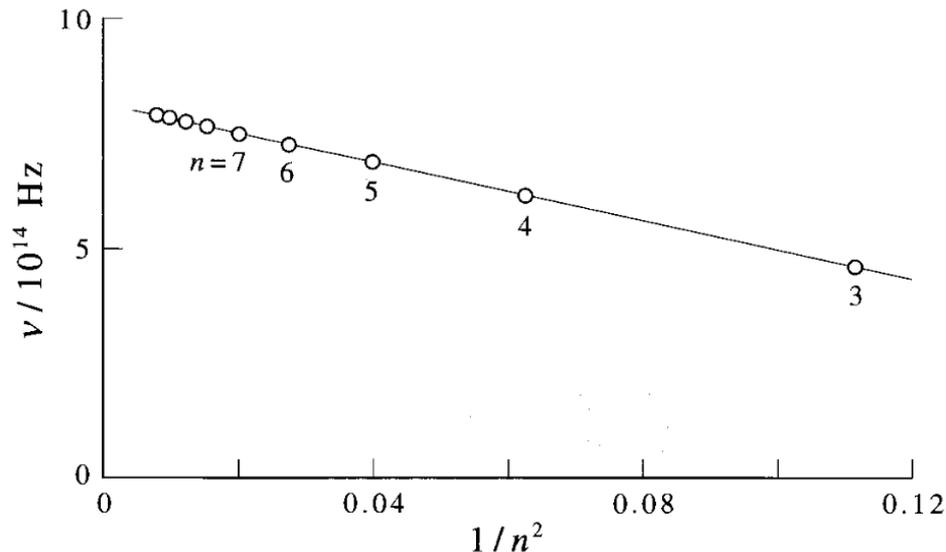
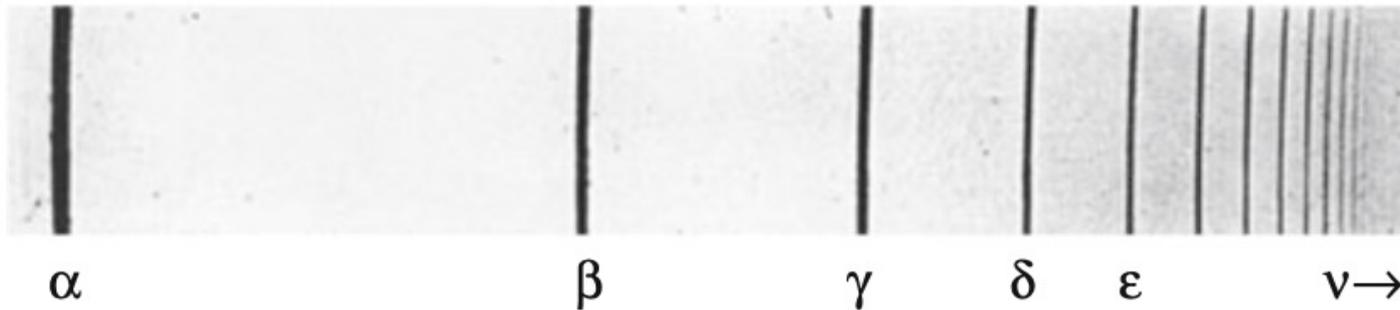
α β γ δ ϵ $\nu \rightarrow$
 H_α H_β H_γ H_δ H_ϵ H_∞
(656,3 nm) (486,1 nm) (434,0 nm) (410,2 nm) (397,0 nm) (364,6 nm)

Linhas da série de Balmer (UV-Vis)

Espectros de linha

Espectro do hidrogênio atômico

Linhas da série de Balmer (UV-Vis)



$$\nu = 8,2202 \times 10^{14} \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \text{Hz}$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

Espectros de linha

Espectro do hidrogênio atômico

Relação empírica entre o número de onda ($\tilde{\nu}$) de todas as linhas do espectro (equação de Rydberg)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

n_1 e n_2 inteiros

$$R_{\text{H}} = 109\,677,583\,402\,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_{\text{H}} = 10\,967\,758,340\,28 \text{ m}^{-1}$$

Constante de Rydberg

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Estrutura atômica

Modelo de Rutherford (1911)

- Maior parte da massa do átomo está no núcleo ($r_N \sim 10^{-15}$ m – 5 ordens de magnitude menor que o átomo)
- Consistente com experimento de espalhamento de partículas α por átomos de ouro
- orbitas eletrônicas ao redor do núcleo seriam instáveis de acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo
 - cargas elétricas aceleradas emitem radiação eletromagnética
 - átomo colapsaria em cerca de 10^{-12} s

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

Postulados de Bohr

postulado

1. Proposição não demonstrada e não evidente, que é considerada ponto de partida de um sistema teórico.
2. Princípio admitido.

1. Um elétron em um átomo se move em uma órbita circular ao redor do núcleo sob influência da atração de Coulomb, de acordo com as leis da mecânica clássica.

Potencial de Coulomb

$$V = -\frac{(Ze)e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Z : número atômico do núcleo
- $e = 1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$ C: carga elementar
- $\epsilon_0 = 8,854\ 187\ 8128 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹ m⁻¹: permissividade do vácuo
- r : distância

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

Postulados de Bohr

2. Invés das infinitas órbitas permitidas pela mecânica clássica, só é possível para o elétron se mover em uma órbita cujo momento angular, l , é um múltiplo inteiro da constante de Planck, h , dividida por 2π .

$$l = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

Postulados de Bohr

3. Apesar de estar sob constante aceleração, o elétron em uma órbita permitida não irradia radiação eletromagnética. Portanto, sua energia total, E , é constante.

$$E = T + V$$

- T : energia cinética
- V : energia potencial

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

Postulados de Bohr

4. Radiação eletromagnética é emitida se um elétron, inicialmente se movendo em uma órbita de energia total E_i , muda seu movimento descontinuamente para uma órbita com energia total E_f . A frequência ν da radiação emitida é igual a $(E_i - E_f)$ dividido pela constante de Planck h .

$$\nu = \frac{(E_i - E_f)}{h}$$

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

Numa órbita estável, a força centrípeta deve ser igual a força de Coulomb

Força centrípeta

$$F = \frac{mv^2}{r} = \frac{l^2}{mr^3}$$

Força de Coulomb

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\frac{n^2 \hbar^2}{mr^3} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Resolvendo em r :

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e Z e^2} n^2$$

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e Z e^2} n^2$$

- $m_e = 9,109\ 383\ 7015 \times 10^{-31}$ kg: massa do elétron
- $n = 1, 2, 3, \dots$
- $r \propto n^2$
- $r \propto 1/Z$
- Para $Z = 1$ (H), o menor valor de $r(n = 1) = 5,291\ 772\ 109\ 03 \times 10^{-11}$ m

Raio de Bohr

$$1 a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,291\ 772\ 109\ 03 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

$$E = T + V = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{Força centrípeta}$$

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e Ze^2} n^2$$

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- Sinal negativo indica que os estados são ligados.
- Elétron ligado ao núcleo. É necessário realizar trabalho para ionizar o átomo.
- A energia mais negativa (mais baixa) corresponde a $n = 1$ que é o estado fundamental.
- Estados com energia maior são chamados de estados excitados.

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\nu = \frac{(E_i - E_f)}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{Condição de frequência de Bohr}$$

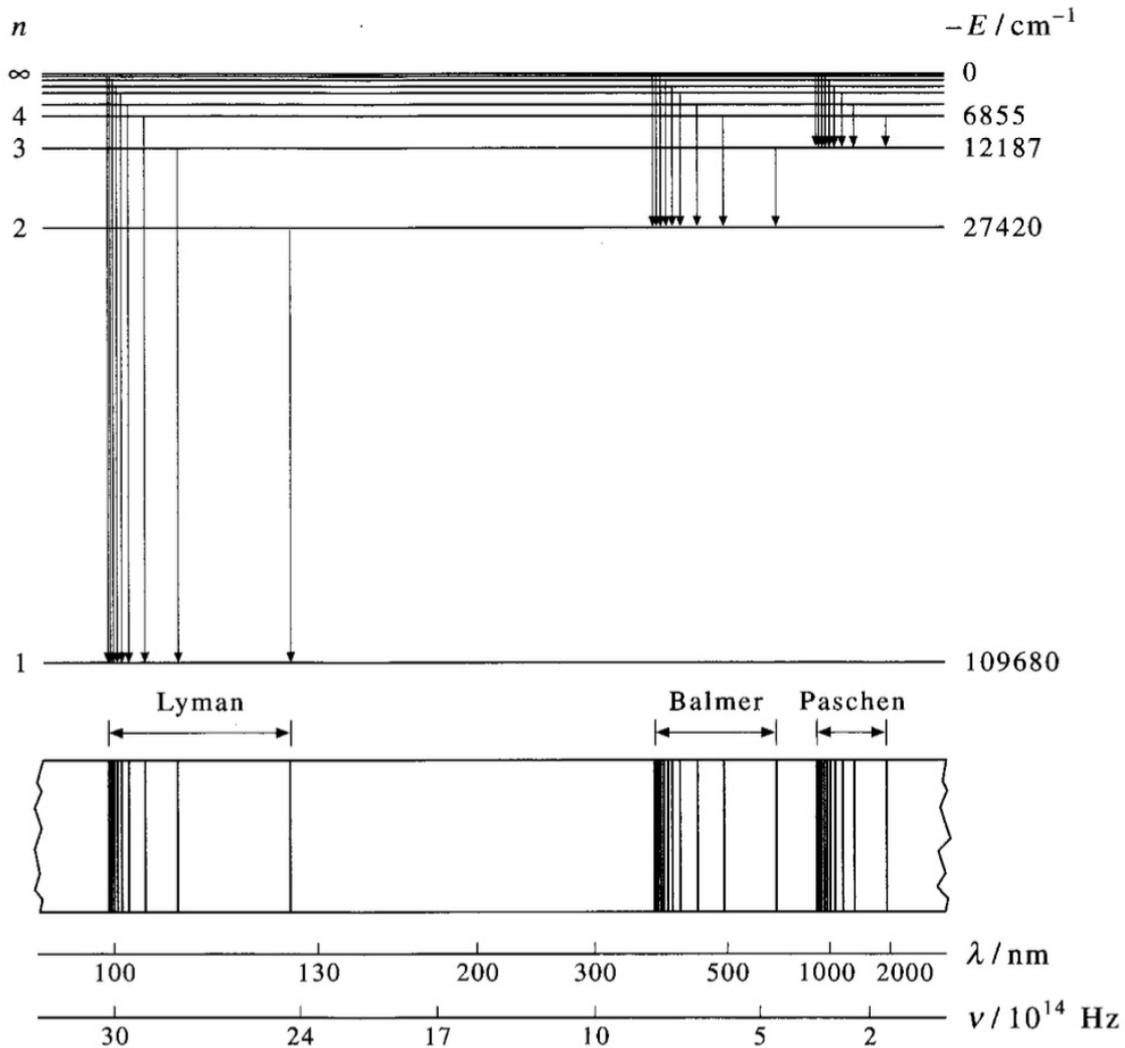
$$\nu = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

n_1 e n_2 inteiros

Igual a equação de Rydberg.

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)



$$\nu = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$(n_2 > n_1)$$

n_1 e n_2 inteiros

Estrutura atômica

Modelo de Bohr (1913)

- Posição das espectro do hidrogênio
- Potencial de ionização do hidrogênio
- Estabilidade do átomo
- Falha para mais de um elétron
- Não explica espectro em campo magnético
- Não permite determinar intensidades das linhas