

MATERIAL DE APOIO PARA O EXPERIMENTO 4: ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ E ESPECTROS ATÔMICOS

ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ

Luz e cor

As primeiras teorias sobre a natureza da luz e a origem das cores tiveram início na Grécia Antiga, mas a formulação da teoria moderna sobre as cores se deve a Isaac Newton (século XVII). Newton observou que um feixe de luz solar branca se desdobra numa série de feixes de luz de cores diferentes (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta) ao atravessar um prisma. A partir dessa observação pôde concluir que: a luz solar branca deve ser constituída por luzes de todas as cores separadas pelo prisma; o prisma é capaz de dispersar a luz branca em seus constituintes, que apresentam cores distintas. As luzes de diferentes cores atravessam o material do prisma com velocidades diferentes e, portanto, possuem diferentes ângulos de refração.

A variação do ângulo de refração da luz está diretamente relacionada com a natureza ondulatória da luz incidente. Luz é uma forma especial de energia conhecida como radiação eletromagnética (o nome se deve à associação dos campos elétrico e magnético oscilantes com a radiação). Uma propriedade característica de toda radiação eletromagnética é a frequência de oscilação do campo, ν , que não sofre qualquer modificação em função do meio através do qual se propaga. Entretanto, como a velocidade de propagação de uma onda depende do meio, ocorre uma alteração no comprimento de onda de acordo com a expressão: $\nu_i = \nu \cdot \lambda_i$, onde o subscrito i representa um determinado meio de propagação da onda, ν é a velocidade de propagação da onda, e ν e λ são respectivamente a frequência e o comprimento de onda da radiação eletromagnética.

O índice de refração é definido por:

$$\eta_i = \frac{c}{\nu_i}$$

onde η é o índice de refração e c e ν são as velocidades da luz no vácuo e da onda eletromagnética no meio i , respectivamente.

Quando a radiação passa em ângulo através da interface entre dois meios transparentes que têm diferentes densidades, é observada uma mudança abrupta na direção, ou refração, do feixe como consequência da diferença de velocidade da radiação nos dois meios. Quando o feixe passa de um meio menos denso a um mais denso o desvio ocorre em direção à normal, como exemplificado na Fig. 1.

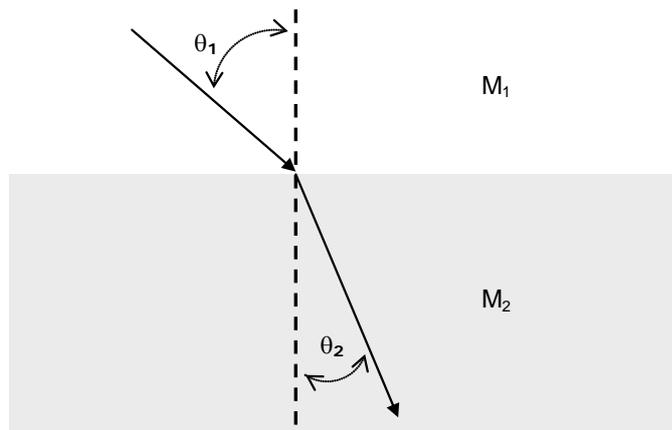


Figura 1. Refração da luz ao passar de um meio menos denso (M1) a um meio mais denso (M2). θ_1 e θ_2 são os ângulos do feixe em relação à direção normal (linha pontilhada).

A extensão da refração é dada pela lei de Snell:

$$\frac{\text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

Se M1 da Fig. 1 é o vácuo, v_1 é igual a c e η_1 é unitário, logo o índice de refração do meio M2 pode ser obtido obtendo-se θ_1 no vácuo e θ_2 no meio M2. Uma vez que não existe uma diferença considerável entre a velocidade da luz no vácuo e no ar os índices de refração podem ser obtidos por conveniência, empregando-se o ar como referência, o índice de refração é então:

$$\eta_2 = \frac{(\text{sen}\theta_1)_{\text{ar}}}{\text{sen}\theta_2}$$

A refração da luz é importante, por exemplo, na elaboração de componentes ópticos para obtenção de luz monocromática (nesta experiência, por exemplo, será utilizado um prisma para analisar os componentes da luz branca por refração).

Alguns aspectos da luz sob o enfoque fotônico

A frequência (s^{-1}) está relacionada com a energia por meio da equação:

$$\Delta E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda}$$

onde h ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) é a constante de Planck; c é a velocidade da luz (3×10^8 m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda da radiação. Lembrando que 1,0 eV é igual a $1,6022 \times 10^{-19}$ J, a constante de Planck $h = 4,136 \times 10^{-15}$ eV.s. Um elétron-volt (eV) é a energia adquirida por uma partícula com carga elétrica unitária, quando acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt.

Pode-se inferir pela equação acima que as cores estão relacionadas com a energia dos fótons, os constituintes da luz. Os fótons podem ter energias extremamente altas (raios cósmicos) ou baixas (ondas de rádio e microondas), sendo que o conjunto ordenado em função da energia constitui o espectro eletromagnético. A porção visível do espectro eletromagnético ocupa apenas uma pequena porção entre 1,7 e 3,1 eV (vide Fig. 1 e Tab. 1). A cor é fundamentalmente um fenômeno subjetivo, resultante do estímulo recebido pelos olhos e interpretado pelo cérebro. A retina contém vários tipos distintos de receptores de cor, ou seja, estruturas que são sensíveis a regiões particulares do espectro visível. O sistema nervoso central interpreta esse estímulo ou combinação de estímulos, que resulta na percepção de uma cor em particular. Seu aparecimento está condicionado, portanto, à existência de dois elementos: a luz (agente de estímulo) e o olho (aparelho receptor).

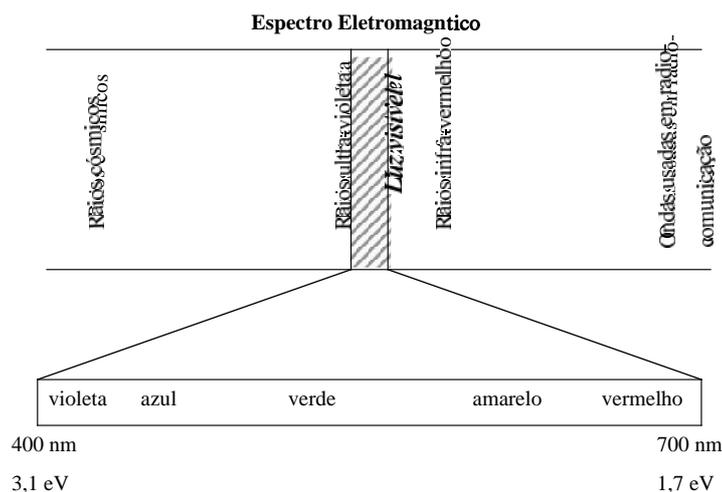


Figura 2. Espectro eletromagnético.

Tabela 1. Correlação entre as cores e faixas de energia dos fótons.

COR	Comprimento de onda (nm)	Largura de banda (nm)	Energia (eV)
vermelho	647,0-700,0	53,0	1,77-1,92
laranja	585,0-647,0	62,0	1,92-2,12
amarelo	575,0-585,0	10,0	2,12-2,16
verde	491,2-575,0	83,3	2,16-2,52
azul	420,0-491,2	71,2	2,52-2,95
violeta	400,0-420,0	20,0	2,95-3,10

Uma fonte que emite fótons de todas as energias da região do visível (1,7 a 3,1 eV ou 400 a 750 nanômetros), é percebida como "branca". O olho é insensível a luz com comprimentos de onda inferiores a 400 nm (região do ultravioleta) para evitar os efeitos perniciosos provocados pela foto degradação das biomoléculas. Essa ação destrutiva das radiações de alta energia (ionizantes) pode provocar danos fatais e é usada para matar microrganismos (por exemplo, as lâmpadas bactericidas de vapor de mercúrio). O cristalino atua como um filtro protetor, retendo os raios luminosos de ondas curtas. Porém, os raios de $\lambda \sim 250$ nm são capazes de cegar se os olhos ficarem muito tempo em exposição. No outro limite, do lado dos raios de ondas longas, a visibilidade cessa por volta de 750 nm, impossibilitando a visão dos raios infravermelhos.

Sistemas de cores

Cores pela combinação da luz: Sistema RGB

As cores vermelho, azul e verde da luz são chamadas de cores primárias porque quando misturadas em proporções adequadas, produzem todas as cores do espectro visível (Figura 2). O método de obtenção de cores através das luzes primárias é conhecido como método RGB (red-green-blue) ou método aditivo e é usado na obtenção das imagens de TV, monitores de computador e processos que projetam imagens utilizando luz.

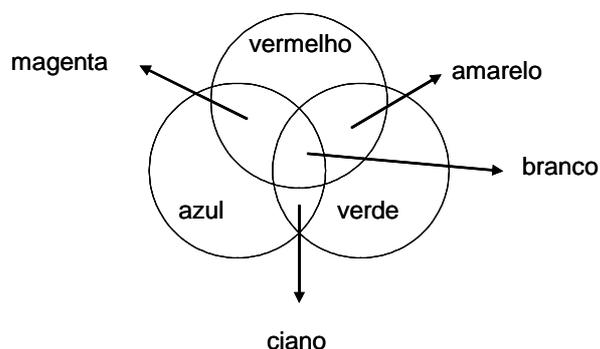


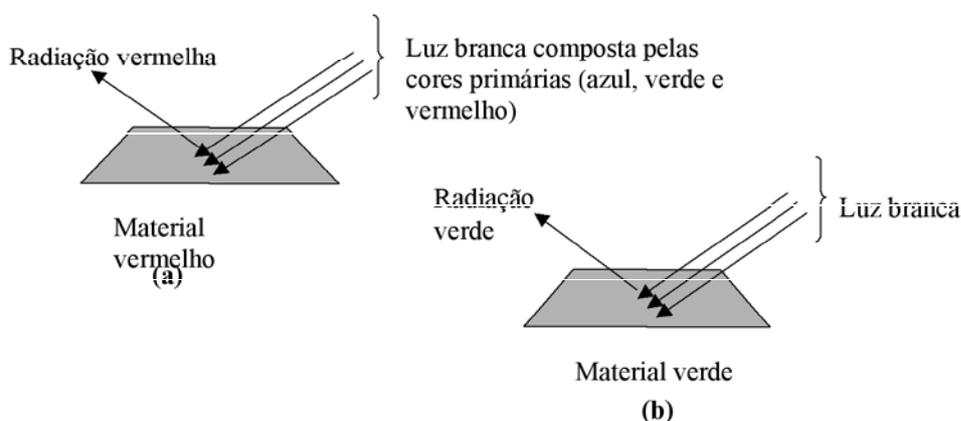
Figura 3. Cores primárias do sistema RGB e fenômeno aditivo.

Interação da matéria com a luz e a geração de cor: absorção de cores e o sistema CMYK

A absorção de energia por átomos e moléculas pode acarretar modificações nessas espécies. A luz visível, em particular, provoca a promoção de elétrons do estado fundamental para estados excitados. Por exemplo, as energias necessárias para promover o elétron do átomo de hidrogênio do nível fundamental ($n=1$) para níveis excitados são maiores que aquelas dos fótons de luz visível. Contudo, a luz visível pode ser usada para promover um elétron no nível $n=2$ para níveis superiores (Série de Balmer). Por isso, diz-se que a absorção de radiação visível envolve processos eletrônicos, ou seja, a absorção de luz provoca uma reorganização dos elétrons nos átomos ou moléculas, promovendo-os a estados eletronicamente excitados. Porém, a absorção ou emissão de luz sempre

envolve dois estados com energias definidas. Mais especificamente, somente fótons com energia igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição podem ser absorvidos ou emitidos. Espécies distintas apresentam espectros de absorção distintos porque a energia dos estados depende da natureza dos átomos e da estrutura de cada molécula. Pelo exposto acima, pode-se inferir que todas as espécies (átomos, moléculas etc.), sejam coloridas ou não, absorvem algum tipo de radiação eletromagnética.

A Fig. 4 mostra um esquema do processo de absorção de luz visível por dois tipos de materiais. Como representado na Fig. 4, a luz branca é a combinação das radiações vermelha, verde e azul na proporção adequada. No caso (a), as radiações correspondentes às cores verde e azul são absorvidas (aniquiladas) enquanto que as demais radiações são refletidas para os nossos olhos e interpretadas em nosso cérebro como a cor vermelha. Por isso, aos nossos olhos o material é vermelho. No caso (b), o material é verde porque ele não absorve a radiação correspondente a essa cor.



Fig

Figura 4. Esquema de absorção e reflexão da luz branca

Se um material absorve somente a radiação azul, as radiações verde e vermelha são refletidas e o cérebro humano interpreta essa combinação como a cor amarela. Juntos o azul e o amarelo "completam" o espectro visível e são, portanto, chamadas de "cores complementares". Newton foi a primeira pessoa a reconhecer essa relação de complementaridade das cores e a organizá-las em um círculo de cores conhecido como disco de Newton. Quando duas cores em posições opostas no disco são misturadas em proporções iguais, o resultado é o branco. Na Tabela 2, as cores do disco de Newton são mostradas na forma tabular.

Tabela 2. Cores da luz absorvida e cores complementares.

Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)	Cor da luz absorvida	Cor visualizada
400-420	3,10-2,95	violeta	verde-amarelado
420-450	2,95-2,76	violeta-azulado	amarelo
450-490	2,76-2,53	azul	laranja
490-510	2,53-2,43	ciano	vermelho
510-530	2,43-2,34	verde	magenta
530-545	2,34-2,28	verde-amarelado	violeta
545-580	2,28-2,14	amarelo	violeta-azulado
580-630	2,14-1,97	laranja	azul
630-720	1,97-1,72	vermelho	ciano

Diferentes cores podem ser obtidas misturando-se pigmentos, ou seja, substâncias que apresentam diferentes absorções na região do visível do espectro eletromagnético. As três cores primárias dos pigmentos são magenta, ciano e amarelo, este método de obtenção de cores é conhecido como CMYK (Cian-Magenta-Yellow-Key (Black)). Misturando-se as duas cores primárias de pigmentos em quantidades iguais teremos uma cor composta, mas misturando as três cores primárias teremos o preto. Este método, também conhecido como método de subtração de cores da luz branca, é o utilizado para a obtenção de cores em impressões de imagens coloridas em revistas, livros, etc.

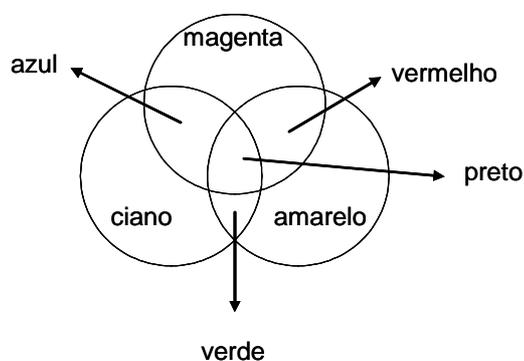


Figura 5. Cores primárias do sistema CMYK e fenômeno subtrativo.

Como vimos acima, o processo de absorção de luz visível (ou na região do ultravioleta próximo) provoca a excitação de elétrons do estado fundamental para outros de maior energia. Geralmente, nesse processo, a energia absorvida pela matéria (átomos, moléculas etc.) é convertida em calor. Contudo, a espécie no estado excitado pode decair para estados de menor energia (inclusive o estado fundamental) emitindo luz visível. A maioria dos materiais que emitem luz visível pode ser classificada considerando-se o mecanismo do processo de emissão de fótons. Vamos abordar dois tipos de fonte de luz: a incandescência e a luminescência.

Cores por emissão atômica ou molecular de luz

A incandescência é a emissão de luz proveniente de um material quente ou aquecido. Na lâmpada incandescente comercial, a eletricidade é empregada para aquecer o filamento de tungstênio a uma temperatura muito alta ($\sim 2.500^{\circ}\text{C}$). As radiações de comprimento de onda longo (vermelho e amarelo) são as mais intensas e dão a cor amarelada típica. O sol, cuja temperatura na superfície é de aproximadamente 5.700°C , emite radiação principalmente na região do visível do espectro eletromagnético. Outras estrelas, que possuem temperatura superficial diferente da do sol, emitem cores que podem variar do vermelho (estrelas mais frias) ao branco-azulado (estrelas mais quentes). A cor vermelha do carvão aquecido (1.200°C) ou a cor amarelo-laranja de partículas de carbono na chama, são outros exemplos de incandescência.

Denomina-se luminescência a emissão de luz associada ao decaimento das espécies a partir de algum estado eletrônico excitado. Quando a emissão é precedida pela absorção de luz (radiação eletromagnética), o fenômeno é conhecido como fluorescência ou fosforescência. Quando a emissão cessa instantaneamente após a interrupção da luz de excitação, o fenômeno é comumente denominado fluorescência. Por outro lado, se a emissão se mantém após a cessação do estímulo, o fenômeno passa a ser denominado fosforescência. Nas fontes comerciais de luz fluorescente, a luz ultravioleta emitida por átomos de mercúrio é empregada para excitar substâncias que fluorescem na região do visível. O funcionamento das lâmpadas fluorescentes está baseado neste princípio. O interior da lâmpada é preenchido com vapor de mercúrio e as paredes internas do vidro estão recobertas com um filme que contém três tipos de materiais que sofrem excitação quando absorvem a radiação ultravioleta emitida pelo mercúrio. Em um dos materiais, a transição dos elétrons do nível excitado para o nível fundamental ocorre com a perda de energia na forma de radiação azul. O segundo material emite radiação vermelha e o terceiro, radiação verde. Combinando as três radiações emitidas na lâmpada fluorescente, temos a luz branca.

Vale lembrar que absorção e emissão não são os únicos fenômenos que provocam o aparecimento de cor na natureza, mas são os dois fenômenos que nos interessam no momento. Se você quiser ler a respeito dos outros fenômenos que causam aparecimento de cor, veja o artigo citado na referência [1] e descubra, por exemplo, por que o céu é azul.

ESPECTROS ATÔMICOS

A compreensão das propriedades dos elétrons em átomos e moléculas tem sido um grande desafio para a mente humana, pois, conceitos e leis desenvolvidas para sistemas de tamanho macroscópico têm sérias restrições de aplicação no universo atômico. Um exemplo interessante é o fato dos elétrons não colidirem com o núcleo atômico como seria de se esperar classicamente. Prova maior de que esse colapso não ocorre é a nossa própria existência e a do mundo material ao nosso redor. Outro exemplo, diretamente ligado com essa experiência, é o fato dos sistemas atômicos e moleculares existirem em estados bem definidos de energia e as

transições nesses sistemas envolverem quantidades bem definidas de energia (quantização de energia), características de cada um deles.

Nesta experiência, estudando o espectro de emissão do átomo de hidrogênio, teremos a oportunidade de verificar experimentalmente aspectos da quantização da energia em sistemas atômicos e de determinar uma constante física fundamental, a constante de Rydberg.

Fundamentos Teóricos

Estudos pioneiros de Bunsen, Kirchhoff, Ångstrom, Balmer e outros, que remontam à década de 1860, levaram ao surgimento de uma técnica de investigação científica, a **espectroscopia óptica**, que desempenhou e continua desempenhando um papel muito importante no desenvolvimento de nossas concepções sobre as propriedades dos elétrons, átomos e moléculas.

Desde aquela época, já era conhecido que várias substâncias (p. ex., sal de cozinha) quando aquecidas numa chama ou quando submetidas a descargas elétricas no estado gasoso emitiam luz, que ao ser desdobrado por uma rede de difração mostra uma série de linhas ou raias que lhes são características. Isso pode ser usado para identificar os elementos. Por exemplo, o elemento hélio foi descoberto através da análise da luz emitida pelo sol, antes mesmo de ter sido descoberto na Terra. Uma ilustração desses espectros é mostrada na Figura 6. Essa foi uma época em que os químicos estavam muito envolvidos no estudo da estrutura dos inúmeros compostos sintetizados. Assim, questões ligadas à natureza do átomo acabaram sendo deixadas em segundo plano por um período relativamente longo.

Apesar desse processo de emissão de luz por parte dos elementos não poder ser explicado pelos conhecimentos científicos da época, várias relações empíricas que permitiam prever com grande precisão as posições das linhas espectrais foram desenvolvidas. Por exemplo, a expressão de Balmer permite prever a posição das linhas no espectro do átomo de hidrogênio na região do visível:

$$\lambda = \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \times 3645,6$$

Onde, $m = 3, 4, 5$, e λ é o comprimento de onda da luz expresso em Å (Ångstrom, $1 \text{ Å} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ m}$).

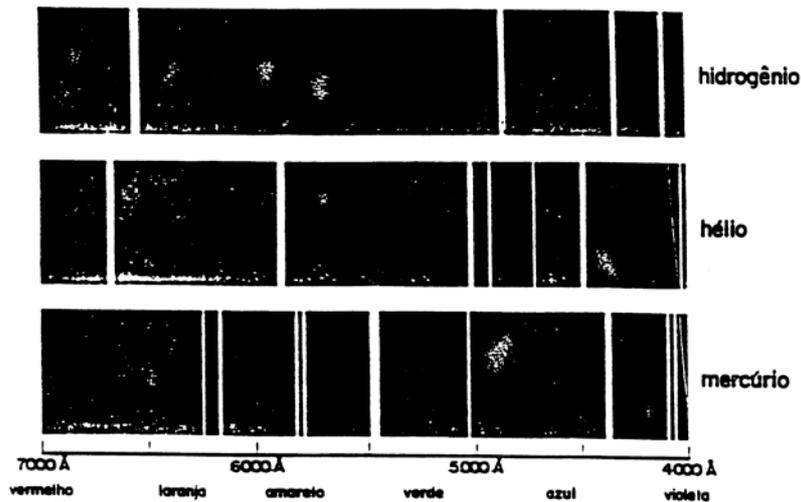


Figura 6 - Espectros de emissão: Cada elemento tem seu espectro característico e a análise espectral permite descobrir traços de um elemento em uma mistura pela determinação das suas linhas característica.

Essa preocupação em desvendar a natureza dos átomos passou a ser objeto de investigação, principalmente, dos físicos. As experiências de J.J. Thomson sobre a relação carga/massa do elétron, de R. Millikan sobre a carga do elétron e de E. Rutherford envolvendo a colisão de partículas α com lâminas muito delgadas de ouro, foram fundamentais para o desenvolvimento do modelo planetário do átomo. Nesse modelo, praticamente toda a massa estava concentrada num núcleo muito pequeno carregado positivamente, rodeado por elétrons de carga negativa que se movimentavam ao redor do mesmo como os planetas ao redor do sol. O grande problema desse modelo era justificar o fato de o elétron não colidir com o núcleo positivo, como seria de se esperar pelo modelo clássico.

A introdução do conceito de **quantum de energia** por Planck, em 1900, para explicar o fenômeno da radiação do corpo negro e o uso dessa mesma idéia de quantização por Einstein, em 1905, para racionalizar uma explicação para o efeito fotoelétrico forneceu elementos importantes para que Bohr, em 1911, apresentasse uma teoria que explicasse o modelo planetário para o átomo de hidrogênio. Básico na sua proposta foi a extensão do conceito de quantização para o momento angular do elétron, hipótese essa que levou à previsão de órbitas com raios bem definidos e a estados eletrônicos com energias também bem definidas, conforme as equações:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2} \times n^2 \quad E_n = - \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde, m_e ($9,11 \times 10^{-31}$ kg) é a massa do elétron, e ($1,60 \times 10^{-19}$ C) é a carga do elétron, h ($6,63 \times 10^{-34}$ J s) é a constante de Planck, e ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) a constante de permissividade.

Implícito nessas equações está o fato de que a excitação de um elétron de um estado com energia E_n para um outro com energia E_m envolverá uma quantidade de energia que será proporcional aos valores que os números inteiros n e m possam assumir. Admitindo que tanto no processo

de absorção como no de emissão de luz há o envolvimento de uma quantidade discreta de energia luminosa (fóton) dada por $h\nu$, podemos escrever:

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = h\nu = hc \frac{1}{\lambda}$$

Supondo-se que $n = 2$ e rearranjando-se a equação acima, obtemos a relação de Balmer:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \times \frac{32 \varepsilon_0^2 h^2}{m_e e^4}$$

onde, c é velocidade da luz, R_H é a constante de Rydberg, e as demais constantes têm seus significados usuais. Note que o número de onda $\bar{\nu}$ é uma forma muito comum de expressar diferenças de energia (em cm^{-1}) em espectroscopia.

Deve-se enfatizar, contudo, que o modelo de Bohr era válido apenas para o átomo de hidrogênio e íons com apenas um único elétron, mas mesmo assim não era capaz de explicar as diferentes intensidades das linhas espectrais. Uma explicação satisfatória para ambos, espectro e intensidade, só se tornou viável cerca de dezesseis anos mais tarde com o surgimento da teoria quântica. Nesse modelo, a quantização de energia surge naturalmente da resolução das equações diferenciais, sendo encontrados os mesmos valores para os níveis de energia do átomo de hidrogênio.

O elétron no átomo de hidrogênio é ainda capaz de sofrer outras transições de maior energia (série de Lyman) e outras de menor energia (séries de Paschen, Brackett, Pfund) que as correspondentes transições na série de Balmer. Expressões quantitativas para essas diferenças de energia podem ser obtidas considerando-se n igual a 1, 3, 4, e 5, respectivamente, na equação acima para ΔE .

IV BIBLIOGRAFIA

T. B. Brill, Why objects appear as they do? J. Chem. Educ., 57: 259 (1980).

J. C. Kotz e P. Treichel Jr., "Química & Reações Químicas", tradução da 3ª ed., vol. 1, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1998.

A. I. Vogel, Química Analítica Qualitativa, tradução da 5ª edição., Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981 [cap. II e V – linhas de emissão de alguns elementos e testes de chama].

I. Pedrosa, Da Cor à Cor Inexistente, 3ª edição, Editora Universidade de Brasília, Rio de Janeiro, 1982.

D.A. Skoog, F.J. Holler e T.A. Nieman, "Princípios de Análise Instrumental", 5ª edição, Bookman editora, 2002 [cap.6 – Introdução aos Métodos Espectrométricos].

D. Cruz-Garriz, J. A. Chamizo e A. Garriz - Estructura Atômica: Um Enfoque Químico, Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, cap. 2 e 3.

P.W. Atkins e L. Jones– Chemistry, W.H. Freeman and Co., 1997, 3ª ed., cap. 7.