

↳ obl em 16/10/2000

40.4 - Espectros atômicos

Como dissemos anteriormente, toda substância a certa temperatura emite radiação térmica caracterizada por sua distribuição contínua de comp. de onda. A forma da distribuição depende da temperatura e das propriedades da substância. Tem contraste nítido com esta distribuição contínua, o espectro de linhas emitido por gás rarefeito sujeito a descarga elétrica. Quando a luz desta ^{gás rarefeito} descarga é examinada através de espectroscópio, verifica-se que é constituída de algumas linhas (raias) brilhantes, de cor pura, sobre fundo que em geral é escuro. Este espectro é nitidamente diferente do arco-íris contínuo de cores que se vê quando sólido incandescente é observado através de espectroscópio. Além disso, como se pode ver na fig 40.12a, os ds que constituem certo espectro de raias são característicos do elemento emissor de luz. O espectro de raias + simples → H atômico. Uma vez que 2 elementos ≠ s não emitem o mesmo espectro de raias, estes espectros constituem a base de uma técnica prática e sensível para identificar os elementos presentes na amostra.

Uma outra forma de espectroscopia que é muito útil para analisar as substâncias é a espectroscopia de absorção.

Obtém-se o espectro de absorção pela passagem da luz de uma fonte contínua através de gás ou de sólidos diluídos dos elementos que se quer analisar. O espectro de absorção é constituído por uma série de linhas negras superpostas ao fundo contínuo do espectro da fonte → fig 14.22.b

Em geral, nem todos os linhas de emissão estão presentes no espectro de absorção.

ex. de aplicação: espectro contínuo de radiação emitida pelo

Sol deve passar através dos gases + fios de atmosfera solar e através da atmosfera da Terra. As diversas linhas de absorção observadas no espectro solar foram usadas para identificar os elementos da atmosfera do Sol → permitiu a descoberta de novos elementos ~~de~~ He.

outro ex: contaminação de componentes de cadeia alimentar por metais pesados → Hg no atum.

Entre 1860 e 1885, os cientistas acumularam uma grande quantidade de dados de medições espectroscópicas. ~~Em 1868,~~

Em 1885, um professor suíço, Johann Jacob Balmer encontrou

↓ fórmula que deu os ds dos 4 raios de emissões no espectro visível do H:

| | | |
|---|---------------------------|------------|
| } | H _α → vermelho | — 656,3 nm |
| | H _β → verde | — 486,1 nm |
| | H _γ → azul | — 434,1 nm |
| | H _δ → violeta | — 410,2 nm |

A fig. 40.13 mostra estes raios, e também outros do espectro do H.

Os ds destes raios = série de Balmer são dados pela eq.

empírica: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ (40.15)

↪ ultra violeta próximo e visível

onde n pode ter os valores inteiros 3, 4, 5 ... e R_H é cte, denominada cte de Rydberg:

$R_H = 1,0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (40.16)

| | | |
|---|----------------|-------------------|
| } | H _α | corresponde a n=3 |
| | H _β | " " n=4 |
| | H _γ | " " n=5 |
| | H _δ | " " n=6 |
| | etc | ... |

Os ds medidos concordam c/a fórmula empírica de Balmer c/ aproximação de 0,5% !!

Depois da descoberta de Balmer, encontraram-se outras séries de raios no espectro do H. Estas séries são as de: (96)

Lyman: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 2, 3, 4 \dots$ (40.17) → ultravioleta

Paschen: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 4, 5, 6 \dots$ (40.18) → infravermelho

Brackett: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 5, 6, 7 \dots$ (40.19) → infravermelho

Eisberg p. 137
 ↓
Pfund: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 6, 7, 8 \dots$ → infravermelho

→ fig 9-10 Eisberg p. 136 → talvez ilustrar.

Obs: note que, por ex. p/ série de Balmer, conforme aumenta n , a série tende a λ valor fixo, isto é, a λ quase constante p/ cada série.

40.5 - Modelos quânticos de Bohr para o átomo

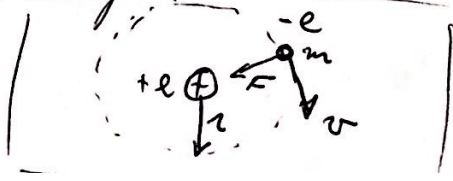
No início do séc. XX, os cientistas estavam perplexos ante o fracasso de física clássica em explicar as características do espectro atômico porquê somente "certas" raíes?

Em 1913, o cientista dinamarquês Niels Bohr (1885-1962) apresentou a explicação do espectro atômico que incluía algumas características da teoria correntemente aceita, uma combinação da teoria quântica original de Planck, dos fótons de h_ν de Einstein e do modelo atômico de Rutherford. O modelo do átomo de H de Bohr tem aspectos clássicos e também postulados revolucionários que não poderiam ser justificados no contexto da física clássica. Note que o modelo de Bohr pode ser aplicado com algum êxito a íons hidrogenóides como He⁺ ou Li⁺⁺; no entanto a teoria não descreve apropriadamente os espectros dos átomos ou dos íons + complexos.

A ideia básica (postulados de Bohr) p/ o átomo de H são:

- 1 - O e⁻ se move em órbitas circulares em torno do próton sob a influência da força de atração coulombiana

Fig - 40.14



2 - Somente certos orbitais so est

nas quais o e^- no irradia (apesar de estar acelerado acp!).
 Ent

3 - A radiao e emitida pelo atomo quando o e^- "salta"
 de estado estacionrio inicial $c/ >$ energia $p/ >$ estado
 de estado estacionrio final $c/ <$ energia. Este "salto" n

$$E_i - E_f = h\nu$$

(40.20)

$$\text{onde } E_i > E_f$$

energia do estado inicial \rightarrow energia do estado final

4 - O tamanho dos orbitais pode permitidos do e^- e' deter-
 minado pela condio

São aquelas nas quais o momento angular orbital do e^- é múltiplo inteiro de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$mvr = n\hbar$ $n = 1, 2, 3 \dots$ 40.21

Com estas 4 hipóteses, podemos agora calcular os níveis de energia permitidos e os ds da emissão do átomo de H.

Lembrando que a energia potencial elétrica p/ o sistema da fig 40.14 é:

$V = qV = -\frac{ke^2}{r}$

$k = \text{cte de lei de Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

Então, a energia total do átomo é:

$E = E_c + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{ke^2}{r}$ (40.22)

Por 2ª lei de Newton, a força atrativa coulombiana sobre o e^- , $\frac{ke^2}{r^2}$ deve ser igual ao produto da massa do e^- pela aceleração centrípeta:

$\frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$

Assim, a energia cinética é:

$$K_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{ke^2}{2n} \quad (40.23)$$

Levando este valor de k na Eq. 40.22 encontramos a energia total do átomo é:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ke^2}{n} = \frac{ke^2}{2n} - \frac{ke^2}{n} = -\frac{ke^2}{2n} = -E_c$$

$$\therefore E = -\frac{ke^2}{2n} \quad (40.24)$$

energia total é negativa \Rightarrow sistema ligado e próton. Isso quer dizer que para remover o e^- e formar um íon e energia do sistema, é necessário fornecer ao átomo uma quantidade de energia igual a $\frac{ke^2}{2n}$. Uma expressão para r , o raio dos orbitais estacionários pode ser obtido subst. (40.21) em (40.23):

$$v = \frac{nh}{mnr} \quad v^2 = \frac{ke^2}{nr} \Rightarrow \frac{n^2 h^2}{m^2 r^2} = \frac{ke^2}{nr} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{ke^2 m}$$

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

(40.25)

Orbita $n=1$ tem menor raio = raio de Bohr = a_0

$$a_0 = \frac{h^2}{mke^2} = 0,529 \text{ \AA} = 0,0529 \text{ nm} \quad (40.26)$$

O fato de teoria de Bohr dar 1 valor exato p/ o raio do H, (10)
 a partir de proposições iniciais, sem a calibragem empírica
 do tamanho de órbita foi considerado 1 notável feito da
 sua teoria. As 3 1^{as} órbitas de Bohr aparecem em escala
 na fig. 40.15.

A quantização dos raios das órbitas leva diretamente à quanti-
 zação da energia, o que pode ser visto, substituindo de

$$r_n = n^2 a_0$$

na eq. 40.24:

$$E_n = -\frac{ke^2}{2a_0} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

$n = 1, 2, 3 \dots$ (40.27)

E_n em valores numéricos tem:

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3$ (40.28)

O estado estacionário ou não-irradiante + baixo é o estado
fundamental, tem $n=1$ e a energia $E_1 = -13,6 \text{ eV}$. O seguinte
 ou 1^o estado excitado, tem $n=2$ e a energia $E_2 = \frac{E_1}{2^2} = -3,4 \text{ eV}$.

→ fig 40.16

Note que $E=0$ representa o estado c/ e^- removido do átomo. A energia mínima necessária p/ ionizar o átomo é a energia de ionização, ex: 13,6 eV p/ H segundo Bohr \Rightarrow êxito da teoria de Bohr.

A eq. 40.27, juntamente c/ 3.º postulado de Bohr permite que se calcule a frequência do fóton emitido quando o e^- salta de i órbita + externa p/ f + interna:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{ke^2}{2a_0 h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (40.29)$$

ou, em termos de λ , como $c = \lambda \nu$!

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{ke^2}{2a_0 hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (40.30)$$

Esta expressão teórica é idêntica à forma generalizada das relações empíricas de Balmer e outros, eqs. 40.16 a 40.18

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (40.31)$$

desde que $R_H = \frac{ke^2}{2a_0 hc}$ o que foi verificado

Existem me a quântica : séries = transições entre níveis de energia, fig 40.16. (10)

generalização p/ Saunders e orbitando a torno de 3 núcleos fixos de carga $+Ze$:

$$r_n = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (40.32)$$

$$E_n = -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n^2} \quad n=1, 2, 3 \dots$$

vide comentários pg 48.

→ Princípio de correspondência. A mecânica quântica coincide com a física clássica quando os n° quânticos são muito grandes.