

* Espectros atômicos

13ª AULA

* O fato de Planck ter suposto emissas de radiação (1) quantizada pelo corpo negro nao foi adivinatorio.

* Na verdade ha' deca'das ja' se continha pre gases ao serem aquecidos (por descargas eletricas) emitiam um espectro de linhas (em contra posicao com espectro continuo)

* Verificou-se experimentalmente que cada gas emitia um espectro unico \Rightarrow relacionado com o elemento quimico correspondente. (Figura 1) superior

* Para o caso do hidrogenio, por exemplo, em 1885, Balmer encontrou uma equacao para o conjunto de linhas que eram observadas experimentalmente.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ de de Rydberg}$$

$n = 3, 4, 5, \dots$ $n = 3 \Rightarrow \lambda_3 = 0,6563 \mu$
 $n = 4 \Rightarrow \lambda_4 = 0,4861 \mu$
 $n = 5 \Rightarrow \lambda_5 = 0,4341 \mu$

(Figura 1) superior

* Depois, outras linhas do H foram colocadas em equacoes:

1) Serie de Lyman $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right); n = 2, 3, 4, \dots$

2) Serie de Pasden $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right); n = 4, 5, 6, \dots$

3) Serie de Brackett $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right); n = 5, 6, 7, \dots$
 (Figura 2) superior

* Por trás dessas relações há a estrutura atômica. (2)

Modelo quântico de Bohr para o átomo

* No início do século XX verifica-se o fracasso da física clássica para tratar esses dados experimentais.

1) Por que o hidrogênio só emite algumas raias na região do visível?

2) Por que só absorve raias correspondentes ao λ da radiação que emite?

* Em 1913, Niels Bohr, apresenta um modelo que envolve a explicação de Planck e o fóton de Einstein para o átomo de hidrogênio.

(i) Elétrons movem-se em órbitas circulares em torno do núcleo.

(ii) Só algumas órbitas são estáveis. Nelas o e⁻ não irradia.

(iii) Radiação é emitida/absorvida pelo elétron quando salta de uma órbita para outra: $hf = E_i - E_f$
 $E_i > E_f$

(iv) As órbitas permitidas para os elétrons são as que satisfazem (1) $L = mvr = n\hbar$ $n = 1, 2, 3, \dots$
 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

* Lembrando que a energia total do átomo de hidrogênio

$$\text{tem } \left. \begin{array}{l} E_c \text{ e } E_p \\ E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{e^2}{r} \end{array} \right\} (2)$$

* A força entre o próton e o elétron :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = F_{\text{centrípeta}} = \frac{mv^2}{r}$$

$$\therefore \boxed{mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}} \quad (3)$$

* Substituindo (3) em (2)

$$\text{Então } \boxed{E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r} - \frac{1}{r} \right) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}} \quad (4)$$

* Observe que $E < 0 \Rightarrow$ o sistema é ligado, ou seja, para remover um elétron é preciso gastar energia e tornar $E_{\text{sistema}} = 0$.

* Das equações (1) e (3), substituindo v :

$$(1) \quad v = \frac{nh}{mr} \quad \text{e} \quad m \left(\frac{nh}{mr} \right)^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow$$

$$\boxed{r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 h^2}{me^2}} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

raios das órbitas dos elétrons

* Órbita mais próxima do núcleo ($n=1$)
Raio de Bohr (a_0) $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA}$
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

* Observe que a quantização do raio da órbita (raio orbital) liga diretamente à quantização da energia.

* $r_n = a_0 \cdot n^2 \Rightarrow$ em (4) $E_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n^2} \right)$ $n=1,2,3...$ (4)

* Substituído as constantes conhecidas:

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} ; n=1,2,3,\dots$$

* O estado fundamental corresponde a $n=1$, com $r=a_0$ e $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

* O primeiro "estado excitado" ($n=2$) $\Rightarrow r_2 = 2,12 \text{ \AA}$
 $E_2 = -3,4 \text{ eV}$

* O nível mais afastado corresponde a $n \rightarrow \infty$ e $r \rightarrow \infty$ e $E=0$. Neste caso o elétron está se encontra mais perto ao núcleo.

* Note que a energia mínima para arrancar o elétron de seu estado fundamental \Rightarrow (energia de ligação)
 \Rightarrow "energia de ionização" = $13,6 \text{ eV}$ $E = \frac{hc}{\lambda}$

* No decaimento atômico, um fóton e^- emitido com energia correspondente à diferença de energia dos estados de transição.
 $\lambda = 911 \text{ \AA} \sim 10^{-7} \text{ m}$
 $\sim 0,1 \mu\text{m}$
 (ultra-violeta)

$$hf = E_i - E_f = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Ou seja: $hf = E_i - E_f = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
 $\underline{hf > 0}$ $\underline{\text{eV}}$

* Usando $\lambda = \frac{c}{f} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \therefore hf = \frac{hc}{\lambda}$ (5)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 ch} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ que corresponde à fórmula}$$

empírica de Balmer $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
(Figuras 1 e 2)

* Bohr mostrou, a seguir, que os átomos hidrogenóides, como He^+ , Li^{++} e Be^{+++} (só 1 elétron em torno de um núcleo de carga $+Ze$)

tem que $\boxed{r_n = \frac{a_0}{Z} n^2}$ e $\boxed{E_n = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z^2}{n^2} \right)}$; $n=1, 2, 3, \dots$

* E isso explica bem as "raias misteriosas", observadas de luz do sol (elemento hélio = sol)

Exemplo:

Em 1896, Pickering ajustou experimentalmente o espectro emitido por uma estrela distante como sendo dado por

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(n_f/2)^2} - \frac{1}{(n_i/2)^2} \right]$$

Mostre que estas raia podem ser explicadas pela teoria de Bohr, como originadas do He^+ .

* O He^+ tem $Z=2 \Rightarrow$ níveis de energia permitidos

$$E_n = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{4}{n^2} \right)$$

* Como $hf = E_i - E_f$ e $f = \frac{E_i - E_f}{h}$ (6)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 hc} \left(\frac{4}{n_f^2} - \frac{4}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(n_f/2)^2} - \frac{1}{(n_i/2)^2} \right] \quad \underline{\underline{cqd}}$$

EXEMPLO: Qual o comprimento de onda do fóton emitido pelos átomos de hidrogênio na transição do estado $n=2$ para o estado fundamental?

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H$$

$$\lambda = \frac{4}{3 R_H} = \frac{4}{3 \times 1,097 \times 10^7} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m} = 0,122 \mu\text{m}$$

região do ultra-violeta

Syman

$$\left. \begin{array}{l} n_i = 2 \quad E_{n=2} = 3,4 \\ n_f = 1 \quad E_{n=1} = 13,6 \end{array} \right\} 3,4 - 13,6 = 10,2 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} \rightarrow 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$10,2 \text{ eV} \rightarrow E = 10,2 \times 1,6 \times 10^{-19} = 1,632 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\lambda} = 1,632 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Visível ($1,5 \text{ eV} \leq E < 3,1 \text{ eV}$) $1,22 \times 10^{-7}$

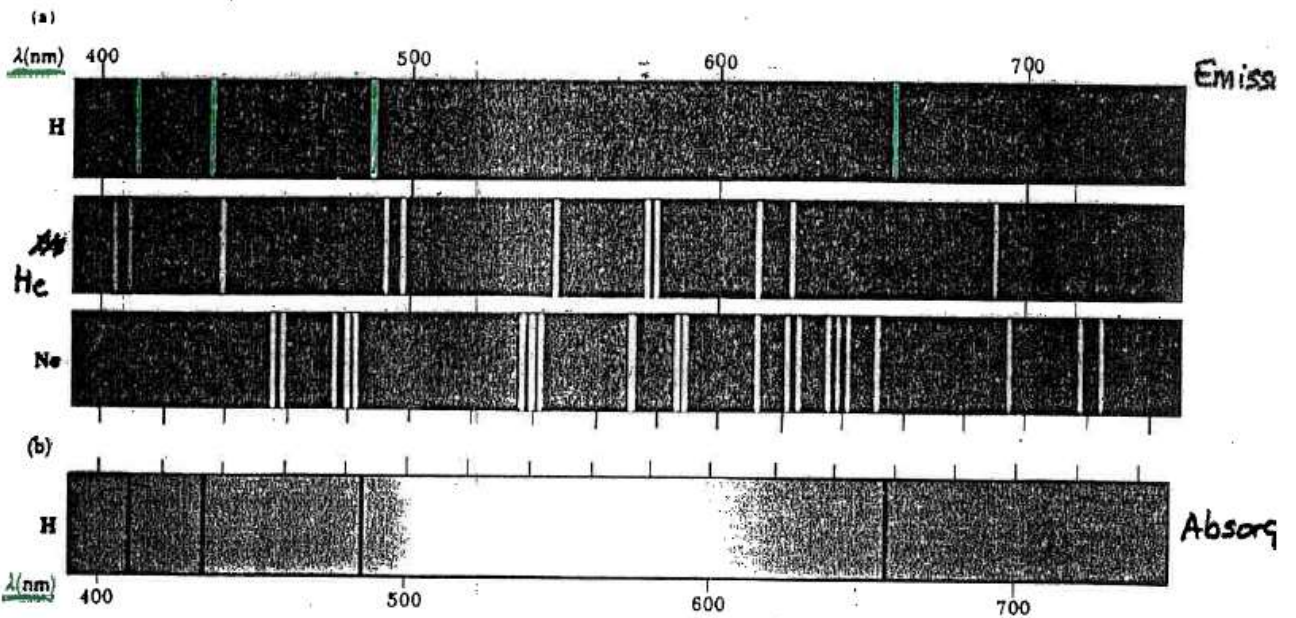


Fig. 40.12 Espectros no visível. (a) Espectros de raias emitidos no visível, pelos elementos hidrogênio, hélio e neônio. (b) Espectro de absorção do hidrogênio. As linhas escuras de absorção ocorrem nos mesmos comprimentos de onda que as linhas de emissão do hidrogênio que aparecem em (a). (Whitten, K.W., K.D. Galley e R.E. Davis. *General Chemistry*, 3.ª ed., Saunders College Publishing, 1987.)

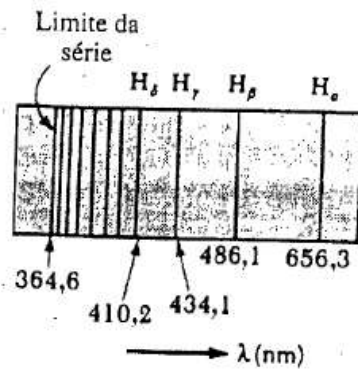


Fig. 40.13 A série de Balmer das raias espectrais do hidrogênio (espectro de emissão).

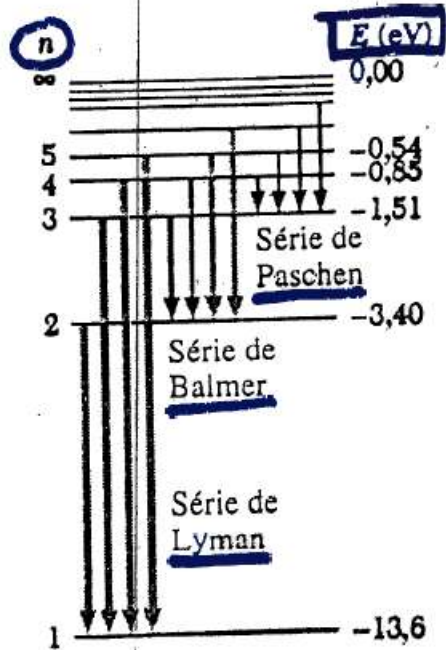


Fig. 40.16 Diagrama dos níveis de energia do hidrogênio. Nestes diagramas, as energias discretas permitidas estão plotadas no eixo vertical. Não há variável no eixo horizontal, mas o diagrama se faz suficientemente largo a fim de se mostrarem as transições permitidas. Observe que os números quânticos estão à esquerda.

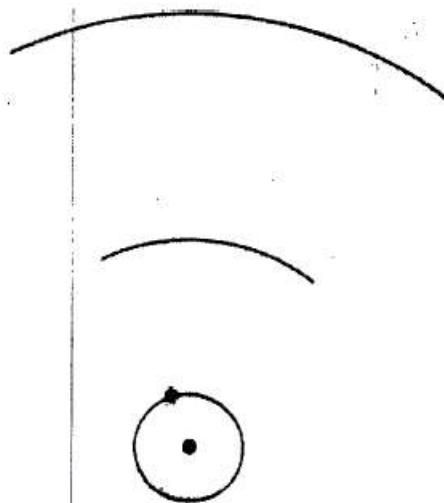


Fig. 40.15 As três primeiras órbitas de Bohr no hidrogênio.