

Aula 11

Introdução à Física Atômica

Espectros Atômicos

- **Espectro Contínuo**

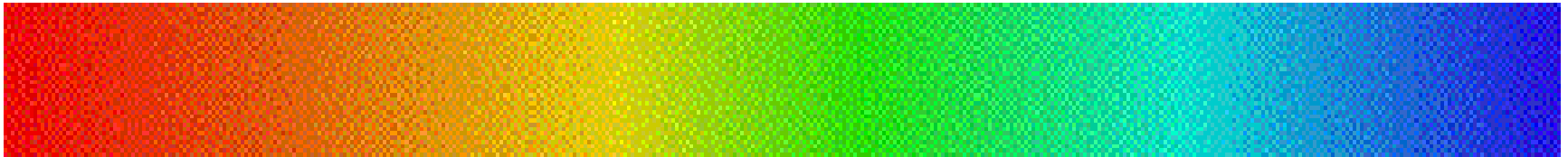
- **SUPERFÍCIE SÓLIDA:** Alta temperatura >>> radiação eletromagnética >>>> espectro contínuo (corpo negro)

- **Espectro Discreto**

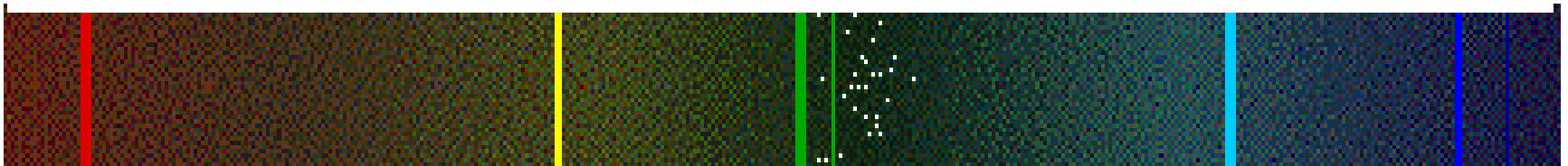
- **ÁTOMOS LIVRES:** a radiação eletromagnética >> um conjunto de comprimentos de onda discretos.
- **Espectro de emissão :** Gases rarefeitos (átomos livres)
- Descarga elétrica → aumenta o choque entre átomos
- Luz emitida é constituída de raias brilhantes, sobre um fundo escuro. As posições das linhas dependem do elemento emissor.
- **Espectro de absorção**
- Passagem de luz de uma fonte contínua através de um gás, ou solução diluída do elemento que se quer analisar.
- Luz absorvida é re-emitida e é constituída de raias negras superpostas a fundo contínuo do espectro da fonte

Exemplos de espectros de Absorção e Emissão

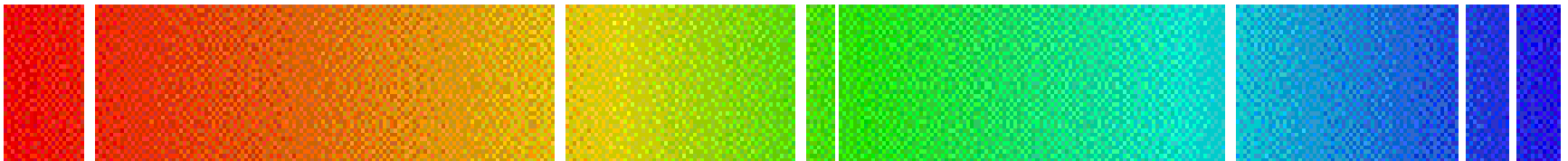
Espectro contínuo



Espectro de emissão

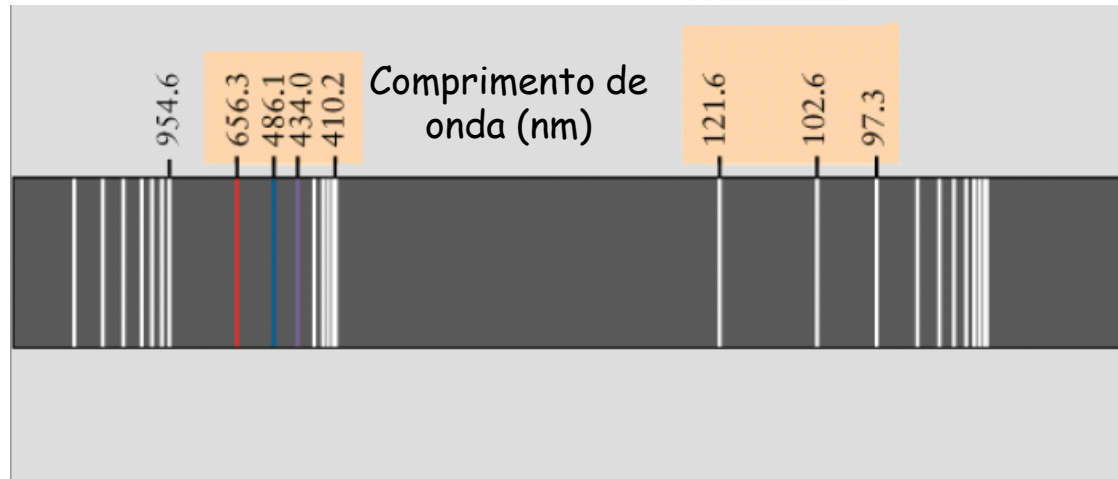


Espectro de absorção



Espectros de emissão

hidrogênio

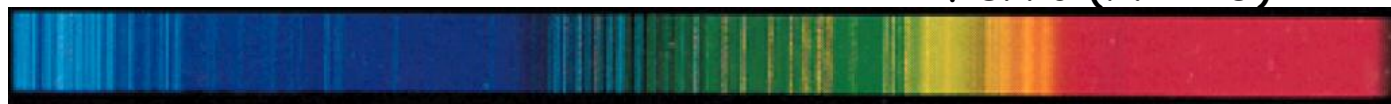


Espectros de absorção

Lítio (N=3)



Ferro (N = 26)



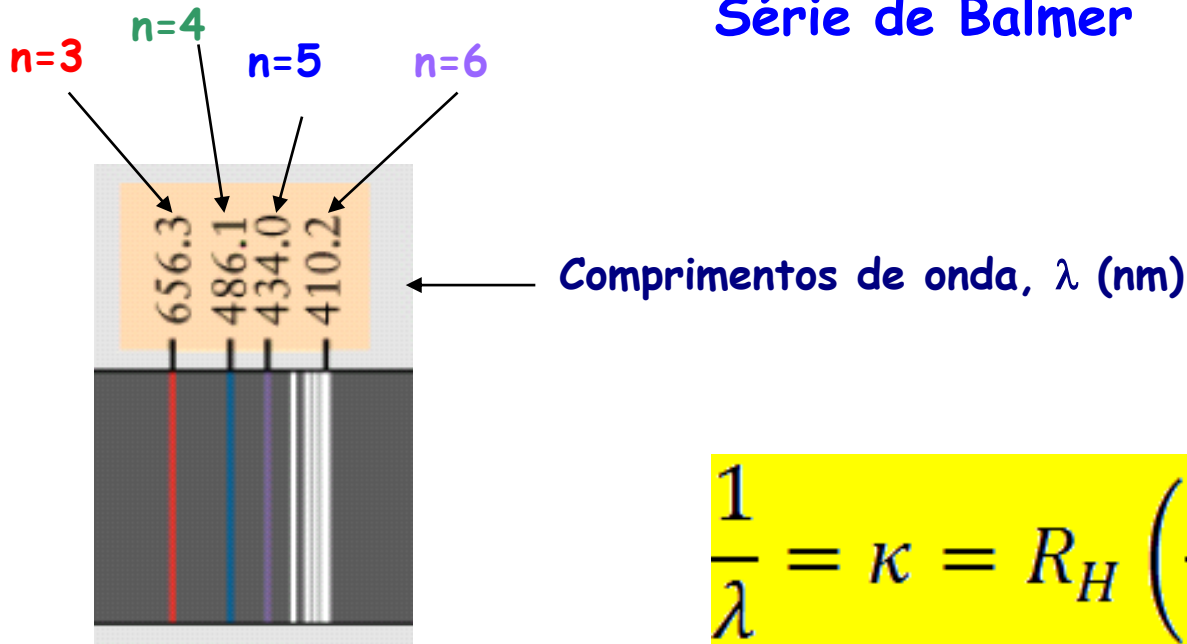
Utilização do fenômeno

- **Determinação de elementos em materiais**
 - - espectroscopia de emissão - ICP (Inductive coupled plasma)
 - - para detectar contaminações em alimentos: por ex. mercúrio em peixes como o atum.
- **Radiação Solar - espectro contínuo**
 - - Ao atravessar os gases frios da atmosfera solar e da Terra
 - - Raias de absorção permite a identificação dos elementos destas atmosferas → Descoberta do Hélio

Espectro de emissão para o Hidrogênio

- Balmer em 1885 determinou que para $n = 3, 4, 5, \dots$
- $R_H = 1,0973732 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1} = \text{constante de Rydberg.}$
- Série de Balmer

Série de Balmer



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

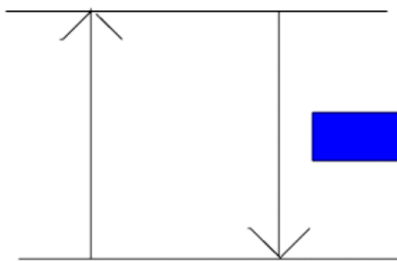
Outras séries do hidrogênio

Nomes	Faixa de comprimentos de onda	Fórmulas
Lyman	Ultravioleta	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Ultravioleta próximo e visível	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 6, 7, 8, \dots$

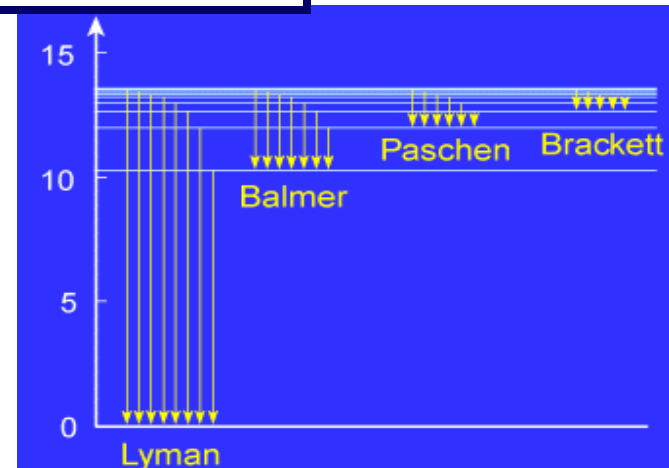
$$\frac{1}{R_H} = 91,1 \times 10^{-9} \text{ m} = 91,1 \text{ nm}$$

$$\kappa = \frac{1}{\lambda}$$

Estados Excitados



Estado Fundamental



As radiações emitidas facilmente detectadas

Ultravioleta no vácuo (VUV, 120–185 nm)

Ultravioleta (UV, 185–400 nm)

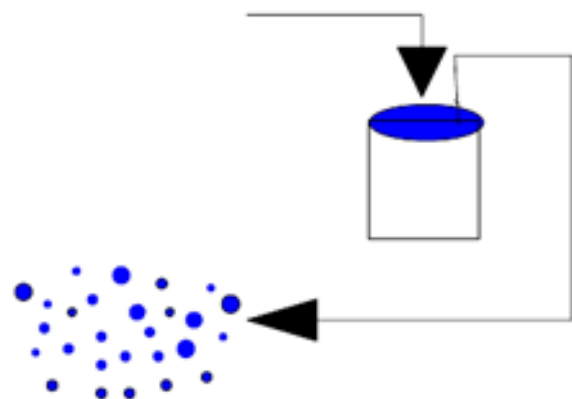
Visível (VIS, 400–700 nm)

Próximo ao infravermelho (NIR, 700–850 nm)

- Emissões no infravermelho, microondas e ondas de rádio os sistemas de detecção são menos sensíveis.
- VUV precisa de ambiente em vácuo, os outros de ar.
- Objetivos da técnica:
 - - identificar elementos e quantificá-los em vários meios.
- Procedimento:
 - Isolamento do átomo, excitação e emissão.

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

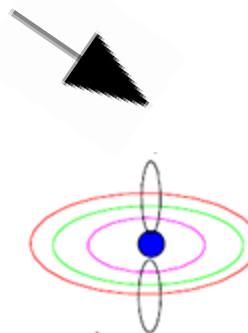
- (ICP-AES) é uma das várias técnicas disponíveis em espectroscopia atômica analítica >>>> usa o plasma como fonte de atomização e excitação.
- O plasma é eletricamente neutro, um gás altamente ionizado formado de íons elétrons e átomos.
- As maiorias dos plasmas analíticos são formados de hélio e argônio puros, gases estes que não favorecem a combustão. Plasmas são caracterizados pelas suas temperaturas, assim como pelas suas densidades de elétrons e íons. Plasmas analíticos têm temperaturas típicas no intervalo entre 600 e 8.000 K.
- Como comparação, a temperatura do interior do Sol é de milhões de graus, enquanto que na superfície é aproximadamente 10.000 K.



1. Preparação da amostra: tratamentos com ácidos, aquecimento e digestão em microondas



2. Nebulização: líquido convertido em aerosol.

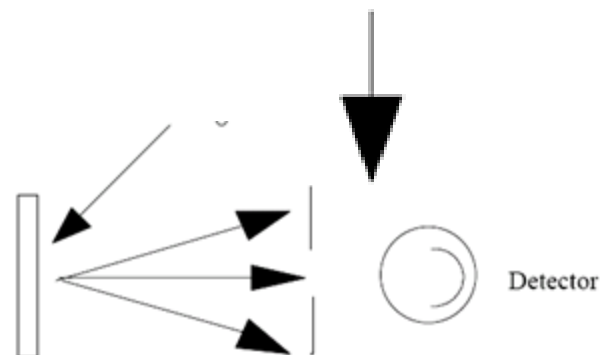


3. A água é evaporada
Sobrando apenas porções sólidas e líquidas que são convertidas em gases.

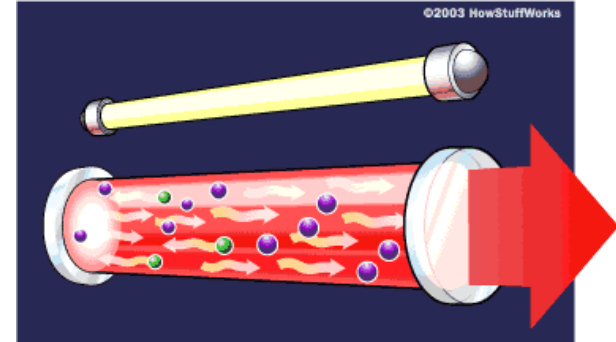
4. Atomização: as ligações da fase gasosa são quebradas. A temperatura do plasma e um ambiente químico inerte são importantes neste estágio.

5. Excitação/Emissão: os átomos ganham energia das colisões e emitem luz com comprimento de onda característico.

6. Separação/Detecção: uma rede de difração separa a luz que é medida



Rubi = Al_2O_3 dopado com 0,05% de Cr



- Luz flash apagada: o laser não gera emissões
- O tubo de flash dispara e injeta luz no cilindro de rubi. A luz excita os átomos do rubi.
- Alguns desses átomos emitem fótons
- Alguns desses fótons correm em uma direção paralela ao eixo do rubi, constantemente rebatendo nos espelhos. Enquanto eles passam pelo cristal, estimulam a emissão em outros átomos.
- Luz monocromática, monofásica e alinhada sai do rubi através do semi-espelho: luz do laser!

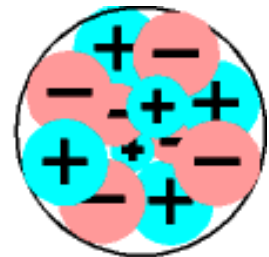
Modelo de Bohr para o Átomo de Hidrogênio

- Em 1913 Bohr propôs o modelo para o átomo de hidrogênio.
- Modelo Atômico de Thomson (1898), anterior a Bohr

Com a descoberta dos prótons e elétrons, Thomson propôs um modelo de átomo no qual os elétrons e os prótons, estariam uniformemente distribuídos, garantindo o equilíbrio elétrico entre as cargas positiva dos prótons e negativa dos elétrons.



Niels Henrik David
Bohr
Físico dinamarquês



Idéias básicas do modelo de Bohr

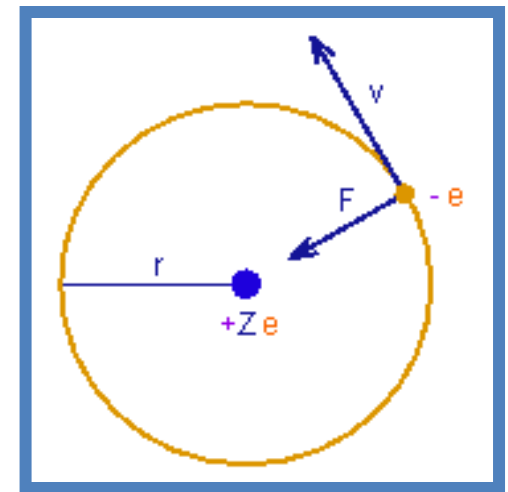
1ª.) O elétron se move em órbitas circulares ao redor do próton, sob influência da força de atração coloumbiana.

2ª.) Somente algumas órbitas são estáveis. Nestas órbitas a energia é constante (estacionária). Não há irradiação de energia.

3ª.) A radiação emitida pelo átomo está associada a transições de energia entre as órbitas permitidas (estáveis):

Energia maior (E_i) → Energia Menor (E_f)

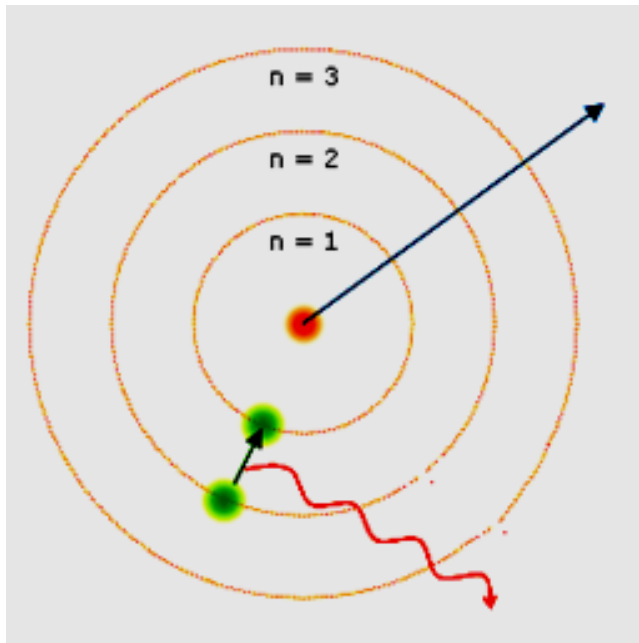
$$\Delta E = E_i - E_f = hf = hc/\lambda$$



OBS: A frequência f do fóton emitido independe da frequência do movimento orbital do elétron.

4ª.) Condição quântica adicional: o momento angular orbital do elétron é quantizado.

$m.v.r = n. \hbar$ para $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
onde $\hbar = h/2\pi$, h é a constante de Planck



Sentido do aumento da energia das órbitas

Fóton emitido hf é a energia

EQUACIONAMENTO

- 1) A energia total do átomo $E = E_c + E_p$
- $\Rightarrow$ energia cinética $\Rightarrow$ energia potencial de atração entre o elétron e o próton

$$E_c = \frac{m_e \cdot v^2}{2}$$

$$E_p = -\frac{k \cdot e^2}{r}$$

- $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$; $k = 8,988 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$ (no vácuo)

- 2) Lei de Newton

- Força de atração: $F_a = \frac{dE_p}{dr} = \frac{k \cdot e^2}{r^2}$

- Força centrípeta (centrífuga): $F_c = \frac{m \cdot v^2}{r}$

$$F_c = F_a \quad \Rightarrow \quad \frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{k \cdot e^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{m \cdot v^2}{r} \times \frac{r}{2} = \frac{k \cdot e^2}{r^2} \times \frac{r}{2}$$

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = E_c = \frac{k \cdot e^2}{2r}$$

- Portanto a energia total

$$E = E_c + E_p = -k \cdot e^2 / 2r$$

$E < 0 \rightarrow$ sistema elétron-próton ligado.

3) A energia para remoção do elétron: $E = 0$

Como $E = -k \cdot e^2 / 2r$, se for dado ao sistema uma energia igual a $k \cdot e^2 / 2r$, a energia total deste será nula e portanto o elétron e o próton se desligam

$$E = \frac{m \cdot v^2}{2} - \frac{k \cdot e^2}{r} + \frac{k \cdot e^2}{2r} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{k \cdot e^2}{2r}$$

- Usando a quantização do momento angular:

$$m.v.r = n. \hbar \quad \text{para} \quad n = 1 \ 2 \ 3$$

$$r = n^2 r_0$$

$$r_0 = a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,0529 \text{ nm}$$

- **4) Expressão final para E substituindo-se $r=n^2.r_0$**

- $E = E_c + E_p = -k.e^2/2r$; substituindo-se r

- $E = -k.e^2/2r_0 \times 1/n^2$ onde $k.e^2/2r_0 = 13,6 \text{ eV}$

- Logo: $E_n = -\frac{13,6}{n^2} (\text{em eV})$

- Estado fundamental: $n=1$; $E_1 = - 13,6 \text{ eV}$

- Energia de ionização: $E_{\text{ion}} = 13,6 \text{ eV}$

Condição da Quantização de Bohr é revista

Um das suposições de Bohr no seu modelo para o átomo de hidrogênio foi de que o momento angular de elétron em um estado estacionário era $n\hbar$.

Isto mostrou ser equivalente a dizer que a órbita do elétron podia ser escrita como um número inteiro de comprimentos de onda de De Broglie:

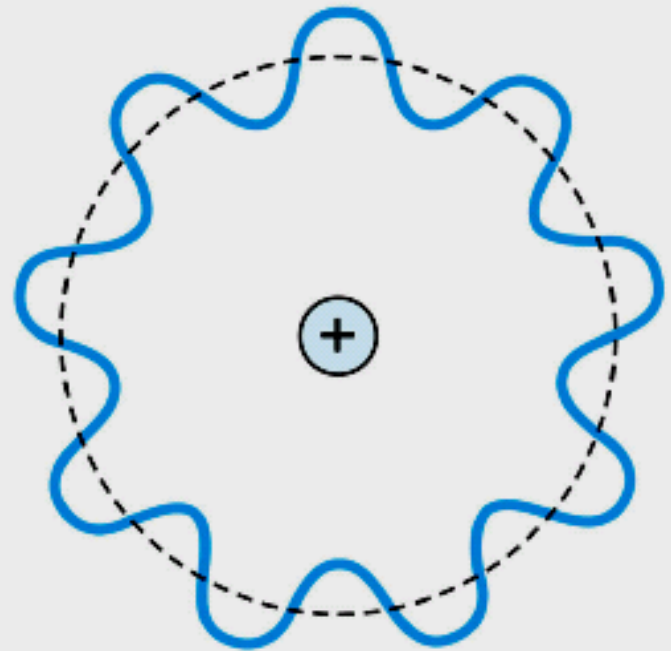
$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p}$$

Circunferência

Comprimento de onda de De Broglie para o elétron

Multiplicando por $p/2\pi$, encontramos o momento angular:

$$L = rp = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$



Espectros atômicos: $E_i - E_f = hf = hc/\lambda$

- Os espectros atômicos são obtidos a partir da expressão para a energia das órbitas do átomo de Bohr
- Se a transição entre uma órbita de energia maior E_i para uma órbita de energia menor E_f libera um fóton de frequência f ($=c/\lambda$) e comprimento de onda λ : $E_i - E_f = hc/\lambda$:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{-13,6}{n_i^2} - \frac{-13,6}{n_f^2} = \frac{-13,6}{n_i^2} + \frac{13,6}{n_f^2} = 13,6 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2 - n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \underbrace{\frac{13,6}{hc}}_{R_H} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2 - n_i^2} \right)$$

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

R_H

Onde R_H é a constante de Rayleigh $R_H = 1,0973732 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$

Conclusões

Modelo de Bohr permite explicar:

- espectros de emissão e absorção de hidrogênio
- emissão de raios-X pelo átomo
- propriedades químicas: (modelo de camadas: K, L, M, N, ...)
- associação de átomos para formar moléculas

No entanto...

- modelo não explica átomos de muitos elétrons
- o modelo também é válido para íons de apenas um elétron:
 He^+ , Li^{++} , Be^{+++}

A interação atrativa entre cargas é de forma geral:

No hidrogênio: $q_1 = -e$ e $q_2 = +e$;

No hélio: $q_1 = -e$ e $q_2 = +2e$

$$E_p = \frac{k \cdot q_1 q_2}{r}$$

Princípio da correspondência de Bohr

A mecânica quântica concorda com a Física Clássica quando os números quânticos são muito grandes.



Mecânica Quântica

A teoria completa foi desenvolvida em 1925-1926 por Schrödinger (Austriaco - Nobel de 1933) e Heisenberg (Alemão - Nobel) independentemente.