

O espectro atômico e o átomo de Bohr

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 O espectro atômico

Outro resultado experimental sem explicação dentro da física clássica é a existência de espectros atômicos. Na segunda metade do século XIX, Kirchoff e Bunsen desenvolveram uma técnica de análise química em que cada elemento, ao ser excitado por uma chama, emitia uma série de frequências bem definidas, chamadas de linhas espectrais. O mecanismo de funcionamento do aparato de Kirchoff e Bunsen está ilustrado na Figura 1. O átomo de hidrogênio também gera espectro semelhante

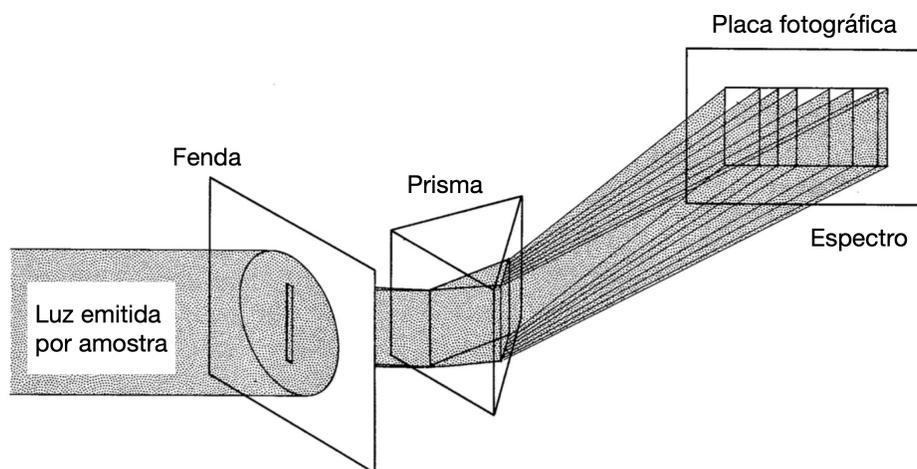


Figura 1: Ilustração de um aparato de medição de espectros atômicos. A radiação emitida pela amostra atravessa um prisma (ou grade de difração), as linhas espectrais são separadas e recordadas em uma placa fotográfica. Figura adaptada da referência [4].

(Figura 2). Johann Balmer encontrou em 1885 uma fórmula empírica que reproduzia as frequências das linhas visíveis com grande precisão:

$$\lambda_n = C \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots). \quad (1)$$

A constante, encontrada por ajuste de curvas como $C = 3645.6$ angström, corresponde ao limite de comprimento de onda da série, isto é, $C = \lambda_\infty$. Uma forma mais comum de representar a Equação 1 é:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots), \quad (2)$$

onde $R_H = 4/C$ é a constante de Rydberg para o hidrogênio e $R_H \approx 109677 \text{ cm}^{-1}$. A série de linhas descritas pela Equação 2 é chamada de **série de Balmer**.

Outras séries de linhas espectrais do H foram descobertas por Lyman no ultravioleta distante e por

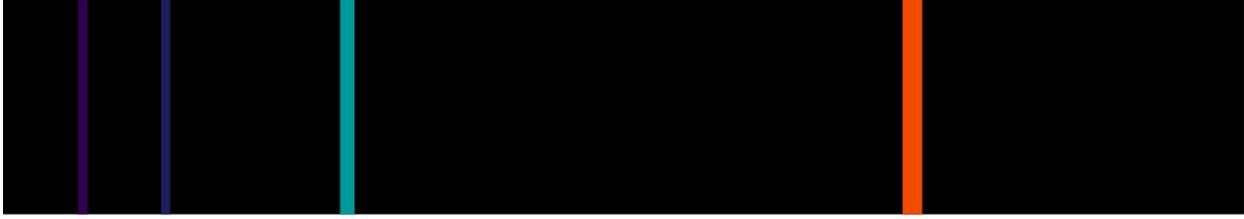


Figura 2: Linhas visíveis do espectro de emissão atômica do átomo de hidrogênio atômico (410.0 nm, 434.0 nm, 486.1 nm, 656.2 nm). Os comprimentos de onda podem ser encontrados usando a Equação 2.

Paschen no infravermelho. A chamada **série de Lyman** é descrita por:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4, \dots), \quad (3)$$

enquanto a **série de Paschen** é dada por:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6, \dots). \quad (4)$$

A forma das Equações 2, 3 e 4 sugerem uma forma geral:

$$\frac{1}{\lambda_{n(m)}} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots). \quad (5)$$

A quantidade $1/\lambda$ é conhecida como **número de onda**, $\tilde{\nu}$, e é frequentemente encontrada em artigos e livros-texto de espectroscopia. A equação 5 pode ser reescrita de uma forma mais geral, considerando que as linhas podem ser representadas como diferenças de dois termos espectrais:

$$\frac{1}{\lambda_{fi}} = T_f - T_i, \quad (6)$$

de forma que se duas frequências ν_i e ν_f aparecem num espectro atômico, então $\nu_i + \nu_f$ e $|\nu_i - \nu_f|$ também aparecerão. Lembrando que $\lambda\nu = c$, onde c é a velocidade da luz, considere a primeira linha da série de Lyman:

$$\tilde{\nu}_{L,2 \rightarrow 1} = R_H \left(1 - \frac{1}{4} \right)$$

e a primeira linha da série de Balmer:

$$\tilde{\nu}_{B,3 \rightarrow 2} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right).$$

Se combinarmos ambas:

$$\tilde{\nu}_{L,2 \rightarrow 1} + \tilde{\nu}_{B,3 \rightarrow 2} = R_H \left[\left(1 - \frac{1}{4} \right) + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \right] = R_H \left(1 - \frac{1}{9} \right) = \tilde{\nu}_{L,3 \rightarrow 1}$$

encontramos a segunda linha da série de Lyman. Essa propriedade é chamada de **princípio de combinação de Rydberg e Ritz** e não tem explicação dentro da física clássica. Para fazer os espectros atômicos do hidrogênio fazerem sentido, foi necessário repensar a estrutura interna do átomo.

2 O modelo atômico de Bohr

Em 1909, Hans Geiger e Ernest Marsden, dois cientistas trabalhando sob a supervisão de Ernest Rutherford, realizaram um experimento de espalhamento de radiação α em uma lâmina de ouro, mas os resultados não foram conforme o esperado (Figura 3). Segundo o modelo atômico vigente, o modelo de Thomson, os átomos consistiam em uma massa positiva onde os elétrons estariam mergulhados, contrabalanceando a carga total do átomo. Assim, a radiação α deveria passar diretamente pela lâmina de ouro, o que não foi observado. Os resultados experimentais encontrados por Geiger e Marsden indicavam que algumas partículas da radiação α eram espalhadas pela presença de um núcleo positivo e massivo cercado por elétrons em órbitas. O **modelo atômico de Rutherford** indicava um modelo planetário do átomo.

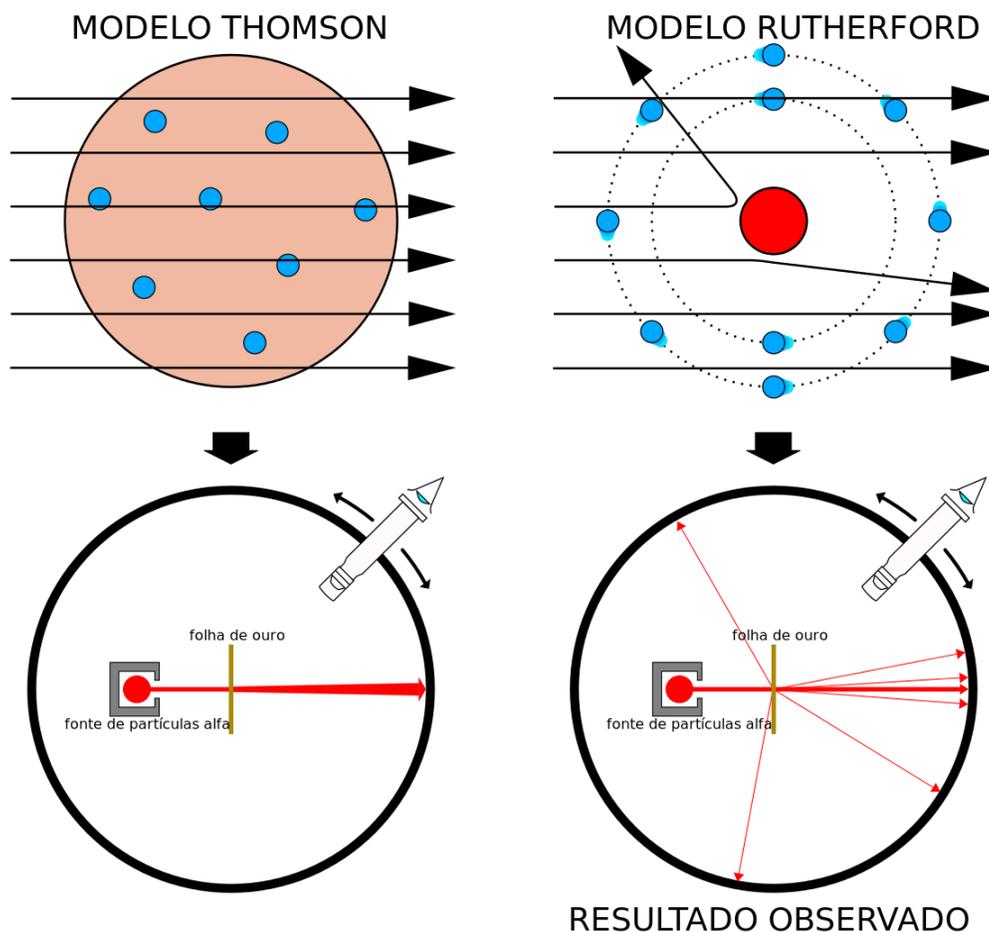


Figura 3: O experimento de Geiger-Marsden demonstrou que o modelo atômico de Thomson não era adequado para descrever a estrutura atômica. Os cálculos de espalhamento por Rutherford sugeriram um modelo com um núcleo positivo e elétrons em órbita. Figura da *Wikimedia Commons*.

O modelo atômico proposto por Rutherford apresentava um problema sério, entretanto. De acordo com as leis da física clássica, cargas aceleradas emitem radiação. Um elétron orbitando um núcleo teria uma aceleração centrípeta e emitiria radiação, perdendo energia. Isso provocaria uma

aproximação gradual do elétron ao núcleo, eventualmente causando o colapso da matéria:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2qa^2}{3c^3}, \quad (7)$$

onde $-dE/dt$ é a taxa que a energia E de uma partícula de carga q é convertida em energia radiante, a é a aceleração da partícula e c é a velocidade da luz. Uma solução *ad hoc* para o problema do colapso da matéria foi sugerido por Niels Bohr em 1912: postulou-se a existência de estados estacionários em que o elétron poderia orbitar sem colapsar em direção ao núcleo. De acordo com a física clássica, o elétron orbitando ao redor do núcleo é análogo ao movimento planetário estudado por Johannes Kepler. Se r é o raio de uma órbita circular e v é a velocidade do elétron ao redor do núcleo. A velocidade é constante porque, segundo Bohr, o momentum angular \mathbf{L} é conservado:

$$\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v}. \quad (8)$$

Álgebra de vetores: Conforme visto no curso de Física 1, vetores são quantidades com direção e sentido usualmente representadas por setas no espaço. Quantidades físicas como distância, velocidade, momentum etc são quantidades vetoriais em um espaço tridimensional:

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix}, \quad (9)$$

em que u_i corresponde a componente de \mathbf{u} em cada direção do espaço tridimensional cartesiano. Os vetores que trabalharemos têm as seguintes propriedades, caso pertençam ao mesmo espaço vetorial:

- (I) Comutatividade: $\mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{u}$.
- (II) Associatividade: $(\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w})$ e $(ab)\mathbf{u} = a(b\mathbf{u})$, onde a e b são escalares.
- (III) Identidade aditiva: Existe um elemento $\mathbf{0}$ tal que $\mathbf{u} + \mathbf{0} = \mathbf{u}$.
- (IV) Inverso aditivo: Para todo elemento \mathbf{u} , existe um elemento \mathbf{w} tal que $\mathbf{u} + \mathbf{w} = \mathbf{0}$.
- (V) Identidade multiplicativa: $1\mathbf{u} = \mathbf{u}$.
- (VI) Distributividade: $a(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = a\mathbf{u} + a\mathbf{v}$ e $(a + b)\mathbf{u} = a\mathbf{u} + b\mathbf{u}$.

A multiplicação de um vetor por um escalar é simples:

$$a\mathbf{u} = \begin{bmatrix} a \cdot u_x \\ a \cdot u_y \\ a \cdot u_z \end{bmatrix}, \quad (10)$$

assim como a soma e subtração entre dois vetores:

$$\mathbf{u} + \mathbf{v} = \begin{bmatrix} u_x + v_x \\ u_y + v_x \\ u_z + v_x \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Chamamos de **combinação linear** de dois vetores a seguinte operação:

$$c_1 \mathbf{u} + c_2 \mathbf{v} = \begin{bmatrix} c_1 u_x + c_2 v_x \\ c_1 u_y + c_2 v_y \\ c_1 u_z + c_2 v_z \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Há duas formas de produto envolvendo dois vetores, o **produto escalar** (ou produto interno) e o **produto vetorial**. O primeiro gera, a partir de dois vetores, uma grandeza escalar:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \begin{bmatrix} u_x & u_y & u_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = u_x v_x + u_y v_y + u_z v_z = |\mathbf{u}| |\mathbf{v}| \cos \theta, \quad (13)$$

onde $|\mathbf{u}|$ representa a norma (ou o comprimento) do vetor e $\cos \theta$ é o cosseno do ângulo θ entre os vetores sendo multiplicados. O segundo produto gera um vetor perpendicular aos dois vetores originais:

$$\mathbf{u} \times \mathbf{v} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}, \quad (14)$$

onde \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} são vetores de comprimento igual a 1 nas direções x , y e z . A norma do vetor $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$ é igual a :

$$|\mathbf{u} \times \mathbf{v}| = |\mathbf{u}| |\mathbf{v}| \sin \theta, \quad (15)$$

onde θ é o ângulo entre os vetores originais. O momentum angular, \mathbf{L} é resultante de um produto vetorial (Equação 8).

Considere a ilustração do modelo atômico de Bohr: A aceleração do elétron é puramente centrípeta,

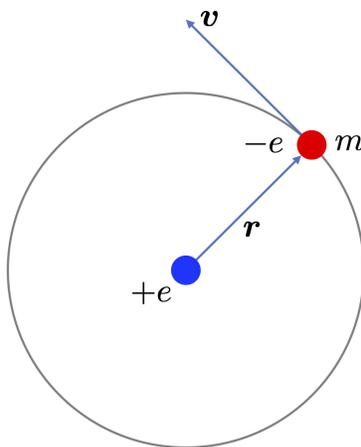


Figura 4: O modelo atômico de Bohr do átomo de hidrogênio, em que um elétron de massa m e carga $-e$ orbita um núcleo de carga $+e$.

portanto:

$$\mathbf{a} = -\frac{|\mathbf{v}|^2}{|\mathbf{r}|} \hat{\mathbf{r}} = -\frac{v^2}{r} \hat{\mathbf{r}}, \quad (16)$$

onde $|\mathbf{v}| = v$, $|\mathbf{r}| = r$ e $\hat{\mathbf{r}}$ é o vetor de norma igual a 1 na direção de \mathbf{r} . Pela segunda lei de Newton, então:

$$\mathbf{F} = -\frac{mv^2}{r} \hat{\mathbf{r}}. \quad (17)$$

Também sabemos que a única força atuante no sistema é de origem eletrostática, dada pela lei de Coulomb:

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e^2}{r^2} \hat{\mathbf{r}}, \quad (18)$$

logo, igualando as equações 17 e 18:

$$-\frac{mv^2}{r} \hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e^2}{r^2} \hat{\mathbf{r}}, \quad (19)$$

temos que:

$$mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (20)$$

Sabemos que, considerando o núcleo estático, a energia total do sistema é dada por:

$$E = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}}, \quad (21)$$

em que $E_{\text{potencial}}$ é regido pela lei de Coulomb e $E_{\text{cinética}} = mv^2/2$. Assim, adotando o nível zero de energia total no infinito – i.e. o elétron está infinitamente afastado do núcleo e em repouso – e substituindo a equação 20 na equação 21:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} \quad (22)$$

A equação 22 diz que a variação de energia decorrente da emissão de radiação está associada a uma variação no raio r da órbita:

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r_i} - \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r_f}\right) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i}\right) \quad (23)$$

e a teoria de Einstein para o efeito fotoelétrico dizia que a variação de energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ):

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (24)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e ν é a frequência da radiação emitida. Substituindo a equação 24 na equação 23, temos uma relação muito parecida com a diferença entre termos espectrais:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i}\right). \quad (25)$$

Ao comparar com a fórmula de Balmer, Bohr identificou que:

$$\frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{R_H}{n^2} \quad (26)$$

e determinou os raios das órbitas dos níveis eletrônicos do átomo de hidrogênio:

$$r_n = \left(\frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0 R_H}\right) n^2 = a_0 n^2, \quad (27)$$

onde a_0 é chamado de *raio de Bohr* e corresponde ao raio da menor órbita ($n = 1$). A energia eletrônica do átomo de hidrogênio é, então:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}. \quad (28)$$

n é o *número quântico* que define a órbita (“o nível eletrônico”) e a diferença entre as energias de níveis n e m é dada por:

$$E_n - E_m = h\nu_{n \rightarrow m} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (29)$$

A conservação do momentum angular pode ser verificada usando as equações 8, 20 e 27, lembrando que \mathbf{r} e \mathbf{v} são perpendiculares no movimento do elétron em sua órbita:

$$L_n^2 = m^2 v_n^2 r_n^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} m e^2 r_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} m e^2 a_0 n^2. \quad (30)$$

Sabendo que a_0 é igual a:

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2},$$

encontramos que

$$L_n^2 = \hbar^2 n^2 \implies L_n = \hbar n, \quad (31)$$

onde $\hbar = h/2\pi$.

3 Os hipóteses de Bohr

As conclusões de Bohr podem ser resumidas em três postulados:

- **Existência de estados estacionários:** Existe no átomo um conjunto discreto de estados chamados de “estacionários”. O estado de energia mais baixa é chamado de “estado fundamental” e é estacionário no sentido de ser estável, no qual o elétron pode permanecer indefinidamente. Os estados estacionários correspondem às órbitas dos elétrons. Esse postulado viola o eletromagnetismo clássico que, conforme mostra a equação 7, prediz que cargas aceleradas (órbitas envolvem uma aceleração centrípeta) devem perder energia por emissão e, assim, o elétron deveria espiralar em direção ao núcleo, o que não ocorre.
- **Condição de quantização de Bohr:** Os estados estacionários são aqueles que satisfazem a condição da quantização do momentum angular, i.e., a equação 31.
- **Condição de frequência de Bohr:** Quando um elétron passa de um estado de energia E_n para outro de energia E_m , a energia corresponde, se $E_n > E_m$, à emissão de um fóton de frequência:

$$\nu_{n \rightarrow m} = \frac{E_n - E_m}{h},$$

ou, se $E_n < E_m$, à absorção de um fóton de frequência $\nu_{n \rightarrow m} = (E_m - E_n)/h$.

4 Referências

- [1] H. Moysés Nussenzveig (1997), *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher. Capítulo 7.6-7.7
- [2] Donald A. McQuarrie (1997), *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books. Capítulo 1.4-1.5
- [3] Peter Atkins e Ronald Friedman (2011), *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edition, Oxford University Press. Capítulo 0.4
- [4] Robert Eisberg e Robert Resnick. (1985) *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. John Wiley & Sons. Capítulo 4.4-4.8
- [5] R. Bunsen and G. Kirchhoff (1860), *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*, Poggen-dorff Annalen der Physik und Chemie, cx, 161–189.