

Princípios de Teoria Quântica

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

Agora que já revisamos os princípios básicos a respeito de estequiometria e preparo de soluções, estamos prontos para começar a discutir os fundamentos da química. No final do século XIX acreditava-se que a ciência não tinha muito espaço para novas descobertas porque as leis de Newton da Mecânica e as equações de Maxwell do Eletromagnetismo supostamente explicariam todos os fundamentos da física. Alguns fenômenos não puderam ser explicados com sucesso, o que levou a uma revolução na ciência no início do século XX.

1 Natureza da luz

Conforme discutimos nas primeiras aulas, uma das áreas mais importantes da química envolve o estudo da interação entre a matéria e a radiação. Átomos, moléculas, cristais e objetos macroscópicos respondem de formas diferentes mediante a sua exposição aos diversos tipos de luz. Formas comuns de se identificar determinada radiação se dá pelo seu **comprimento de onda** (λ) ou pela sua **frequência** (ν). Segundo as equações de Maxwell, a radiação pode ser descrita como uma onda

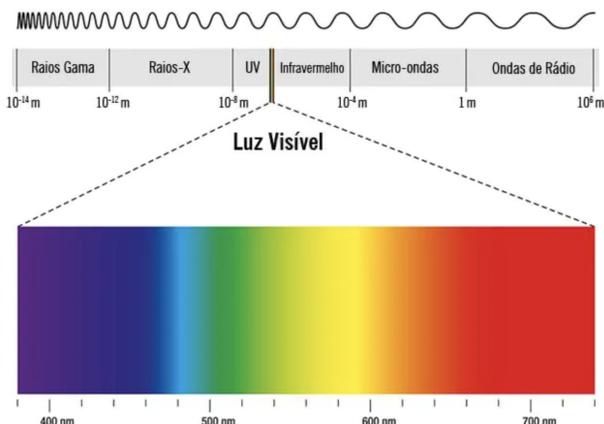


Figura 1: Espectro eletromagnético identificando diferentes regiões pelo seu comprimento de onda.

(uma função seno ou uma função cosseno) eletromagnética que se propaga no espaço (Figura 2). Chamamos a distância entre dois picos, dois vales de comprimento de onda. Ondas eletromagnéticas se propagam no vácuo na velocidade da luz, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ e a frequência dessa radiação, isto é, a quantidade de vezes que um ponto oscila na onda por unidade de tempo, é relacionada ao comprimento de onda pela relação:

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

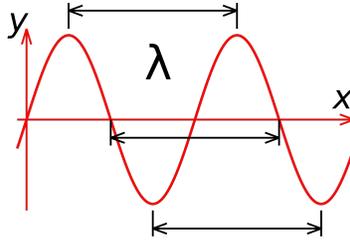


Figura 2: Ilustração de uma onda se propagando ao longo do eixo x .

2 Problemas da física clássica levaram a uma revolução na ciência

Um corpo negro é um objeto físico que absorve toda a radiação incidente independentemente da frequência da radiação e da frequência do ângulo de incidência. O nome “corpo negro” advém dessa propriedade, uma vez que a cor preta é percebida quando não há reflexão de luz nos comprimentos de onda visíveis. Apesar disso, um corpo negro pode emitir radiação e é um modelo bastante utilizado para descrever corpos aquecidos. Quando aquecemos um bloco de metal, ele emite radiação (Figura



Figura 3: Um bloco de metal aquecido emite radiação. As partes mais quentes brilham mais e são mais esbranquiçadas.

3) de diversas frequências. Ao medir a intensidade da radiação em cada frequência, observamos uma distribuição chamada **radiância espectral** (Figura 4). A radiância espectral varia à medida que aumentamos a temperatura. Considerando o processo de aquecimento de um bloco de metal como o da Figura 3, somos capazes de intuitivamente compreender essa observação: quanto mais quente o bloco de metal, mais intenso o brilho. A cor também muda, progressivamente deixando de ser vermelha e se tornando mais esbranquiçada. Com base nos experimentos feitos à época, Wilhelm Wien encontrou uma relação empírica entre a temperatura T e o comprimento de onda do ponto de máximo da radiância espectral (λ_{\max}), a chamada **lei de deslocamento de Wien**:

$$\lambda_{\max} T = b, \quad (2)$$

em que $b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m K}$ é chamada de constante de Wien. Observe que, se conectarmos os pontos de máximo das radiâncias em diferentes temperaturas, encontraremos uma curva com o formato hiperbólico como sugere a Equação 2. A física clássica, entretanto, não conseguia explicar esse fenômeno.

Segundo a física clássica, a radiância espectral ($R(\lambda, T)$) é relacionada ao comprimento de onda pela

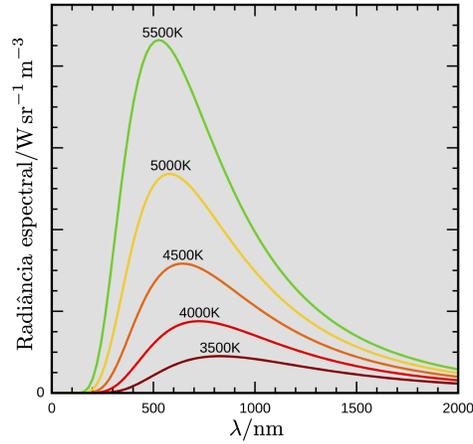


Figura 4: A radiação espectral em diferentes temperaturas. Quanto mais quente, maior a área sob a curva (maior intensidade do brilho) e menor é o comprimento de onda da radiação emitida com mais intensidade.

expressão:

$$R(\lambda, T) \propto \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \quad (3)$$

em que T é a temperatura absoluta, ρ é a densidade de energia emitida, e $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ é a chamada constante de Boltzmann. Uma técnica bastante usada para comparar teorias físicas com a realidade é a comparação entre uma curva prevista pela teoria com os pontos experimentais. Ao comparar a predição da Equação 3, chamada de lei de Rayleigh-Jeans, com os pontos experimentais (Figura 5), verifica-se que a física clássica não tinha o poder preditivo esperado, prevendo que corpos aquecidos emitiriam radiação de altíssima energia. Esse erro de predição é conhecido pelo apelido de “catástrofe do ultravioleta.” Esse mistério foi resolvido por Max Planck, no início do

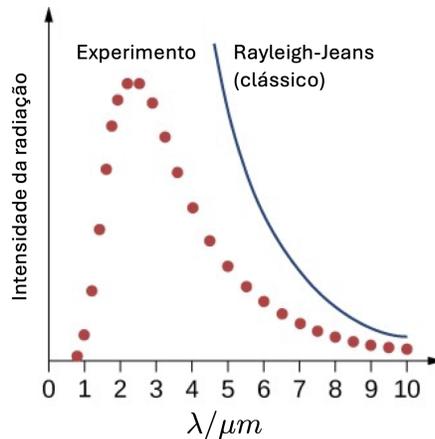


Figura 5: A catástrofe do ultravioleta é o resultado da falha da física clássica em prever com sucesso a emissão de radiação por corpos aquecidos. Observe que a predição clássica tende a se comportar assintoticamente como o resultado experimental, isto é, tende a concordar em comprimentos de onda elevados, mas falha radicalmente em comprimentos de onda curtos.

século XX, que postulou que a energia dos átomos que compunham o corpo negro somente poderia variar em quantidades discretas iguais a:

$$E = h\nu, \quad (4)$$

em que E é a energia, ν é a frequência da radiação emitida e $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ é a chamada **constante de Planck**. A hipótese de Planck causou dano irreversível à teoria clássica da radiação do corpo negro porque sugeriu que a luz é absorvida e emitida em “pacotes” (*quanta*) ao invés de forma contínua. Para a surpresa dos físicos da época, a Equação 4 permitiu a reprodução da curva teórica da radiância de forma igual ao experimento.

3 Efeito fotoelétrico

Os resultados encontrados por Max Planck inspiraram Albert Einstein a aplicar o conceito da “quantização” da energia, isto é, da sua discretização em pequenos pacotes (chamados individualmente de “*quantum*” e coletivamente de “*quanta*”) em problemas não explicados da época. Deles, o de maior consequência para este curso é o **efeito fotoelétrico** (Figura ??). Neste experimento, a radiação

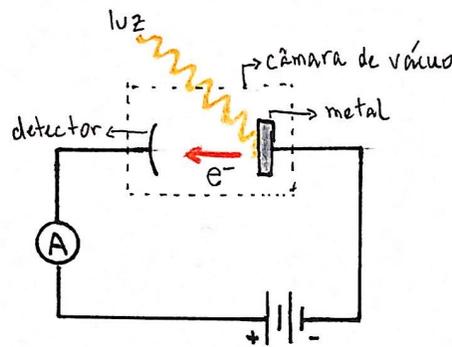


Figura 6: Aparato do experimento do efeito fotoelétrico. Radiação eletromagnética incide sobre uma placa de metal e elétrons são ejetados e capturados por um detector, fluindo pelo circuito até a placa inicial. A presença do amperímetro e da tensão variável acoplados no circuito servem para medir a corrente e ajustar a tensão de modo a bloquear a passagem de corrente.

incidente provoca a leitura de uma corrente no amperímetro. Como a razão carga/massa do elétron já era conhecida na época, foi fácil determinar que a luz provocava a ejeção de elétrons. Ao se medir a corrente que passava pelo detector (ânodo) em função da diferença de potencial aplicado no circuito sob a incidência de uma radiação de frequência constante, verificou-se que a corrente fotoelétrica surge a partir de determinado potencial, V_0 (Figura 7) Se a intensidade da radiação, Φ , for aumentada, a magnitude da corrente fotoelétrica aumenta, mas satura em um patamar mais elevado. Quando o potencial é negativado, a corrente fotoelétrica não é automaticamente extinta; ela decresce até que se atinja V_0 , também chamado de potencial frenador. A partir desse ponto, a corrente fotoelétrica será zero independentemente da intensidade da radiação incidente. Esses resultados permitiram concluir que os elétrons partem do cátodo com alguma energia cinética que permite vencer a barreira imposta pelo potencial entre os pólos do eletrodo. A energia cinética do

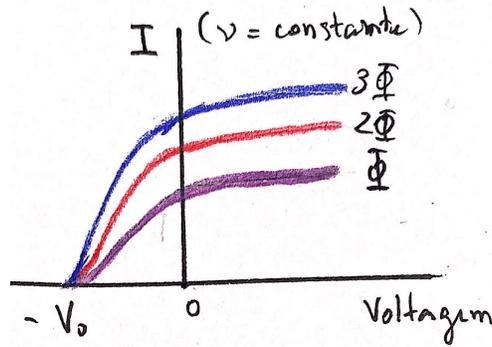


Figura 7: Corrente fotoelétrica em função da voltagem aplicada no circuito sob radiação de frequência constante. Φ representa a intensidade da radiação incidente sobre o cátodo.

elétron mais rápido é relacionada ao potencial frenador pela seguinte relação:

$$K_{max} = eV_0 \quad (5)$$

Ao contrário do que a física clássica postulava, o aumento da intensidade da radiação não aumenta a energia cinética dos elétrons, apenas a magnitude da corrente fotoelétrica. A intensidade no modelo clássico é definida pela amplitude da onda incidente e, como campos elétricos fazem cargas se moverem, acreditava-se que a energia cinética dos elétrons dependesse dela. O efeito fotoelétrico mudou esse entendimento, pois se verificou que a energia cinética dos fotoelétrons depende da frequência da radiação incidente (Figura 8). Essa constatação foi feita se mudar a frequência da

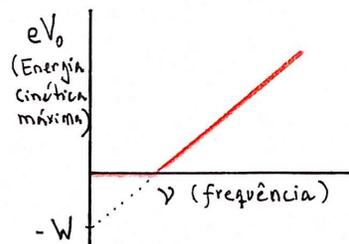


Figura 8: Energia cinética máxima dos fotoelétrons emitidos como função da frequência da radiação incidente.

radiação incidente mantendo a intensidade da radiação constante (Fig. 9). Em 1905, Albert Einstein propôs uma teoria quântica para o efeito fotoelétrico, segundo a qual a mudança de um estado de energia $nh\nu$ para outro $(n - 1)h\nu$ se devia a emissão de uma porção de energia eletromagnética de energia $E = h\nu$ que estivesse localizada em um pequeno volume do espaço se movendo com a velocidade da luz, o fóton. Após sair do cátodo, a energia cinética do elétron é:

$$K = h\nu - W \quad (6)$$

onde W , chamada de *função trabalho* é uma característica intrínseca de cada material correspondente a energia necessária para atravessar o material. Das Equações 5 e 6, temos a equação que explica o formato da reta na Figura 8:

$$eV_0 = h\nu - W. \quad (7)$$

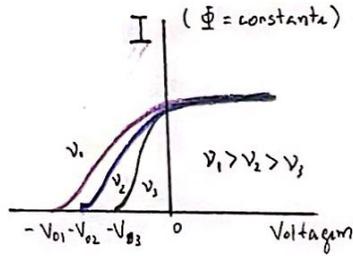


Figura 9: Variação do potencial frenador com o aumento da frequência da radiação incidente.

4 Exercícios de fixação

1. Use a lei de deslocamento de Wien para determinar o comprimento de onda máximo emitido pelas estrelas a seguir e se nós podemos identificar essa radiação.

- (i) Betelgeuse, constelação de Órion, $T = 3800 \text{ K}$;
- (ii) Rigel, constelação de Órion, $T = 12\,100 \text{ K}$;
- (iii) Capella, constelação de Auriga, $T = 5400 \text{ K}$.

2. Uma superfície de prata ($W = 4.73 \text{ eV}$) é iluminada por radiação de comprimento de onda 300 nm . Serão observados fotoelétrons? ($1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$)

3. Calcule a energia de um elétron com $\lambda = 30 \text{ nm}$ de acordo com a hipótese de Planck.