Níveis de Energia do Átomo de Hidrogênio

Química Geral Teórica
Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 O espectro atômico do átomo de hidrogênio

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

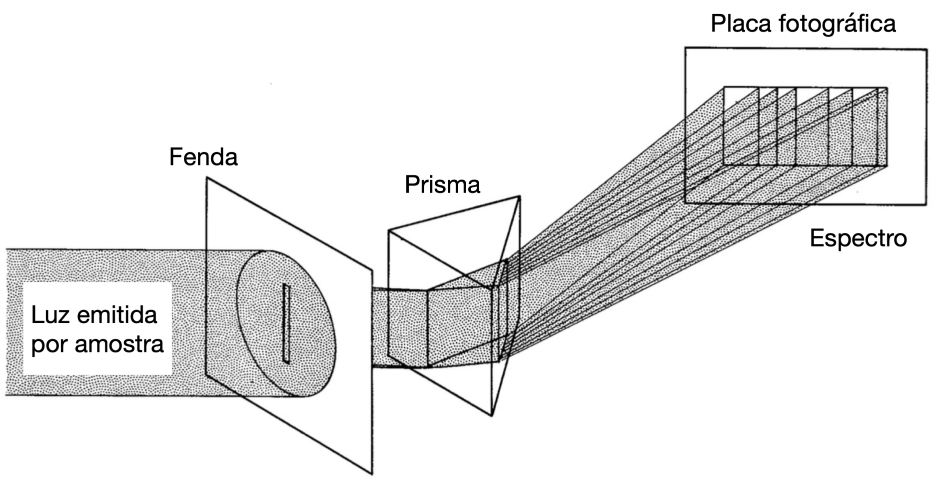

Figura 1: Ilustração de um aparato de medição de espectros atômicos. A radiação emitida pela amostra atravessa um prisma (ou grade de difração), as linhas espectrais são separadas e recordadas em uma placa fotográfica.

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

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

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:

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

onde $R_H = 4/C$ é a constante de Rydberg para o hidrogênio e $R_H \approx 109\,677\,\mathrm{cm}^{-1}$. 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:

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

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

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

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

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

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:

$$\frac{1}{\lambda_{fi}} = T_f - T_i, \tag{6}$$

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:

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

e a primeira linha da série de Balmer:

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

Se combinarmos ambas:

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

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

Niels Bohr tentou explicar a existência dos espectros atômicos expandindo o modelo de Rutherford e, considerando o elétron se movendo em uma órbita circular ao redor do núcleo (Figura 3), determinou que a energia do elétron é igual a:

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{2r}, \tag{7}$$

em que ϵ_0 é a permissividade no vácuo, e é a carga elementar e r é o raio da órbita do elétron. De

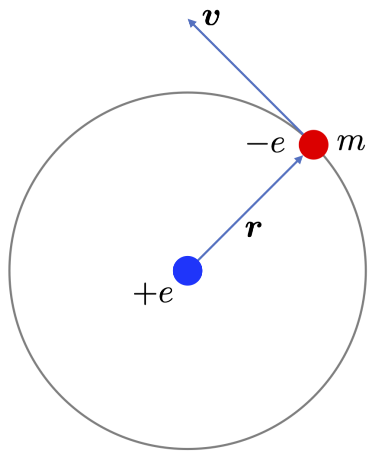

Figura 3: O modelo atômico de Bohr do átomo de hidrogênio contempla um elétron de massa m e carga $-e$ orbitando um núcleo de carga $+e$.

acordo com a Equação 7, as diferenças de energia observadas nas transições espectroscópicas estão relacionadas a mudanças no raio da órbita do elétron:

$$\Delta E_{i\to f} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\Big(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i}\Big), \tag{8}$$

Sabemos, da hipótese de Planck, que $\Delta E = h\nu$ e que a frequência e o comprimento de onda de um fóton estão relacionados pela expressão $c = \lambda\nu$, em que c é a velocidade da luz, portanto:

$$\Delta E_{i\to f} = \frac{hc}{\lambda}. \tag{9}$$

Comparando as Equações 10 e 9, podemos perceber que:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0}\Big(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i}\Big). \tag{10}$$

Essa similaridade com a fórmula da série espectroscópica de Balmer fez Bohr identificar que o raio das órbitas do átomo de hidrogênio estavam associados aos valores de n ($r \to r_n$):

$$\frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{R_H}{n^2}, \tag{11}$$

e conseguiu determinar uma fórmula para r_n:

$$r_n = \Big(\frac{e^2}{8hc\pi\epsilon_0 R_H}\Big)n^2 = a_0 n^2, \tag{12}$$

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:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2}. \tag{13}$$

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:

$$E_n - E_m = h\nu_{n\to m} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\Big(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\Big). \tag{14}$$

3 As hipóteses de Bohr e as limitações de seu modelo

As principais conclusões de Bohr podem ser resumidas em dois postulados:

I. **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 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.

II. **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:

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

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

Apesar de reproduzir os níveis de energia do átomo de hidrogênio, o modelo atômico de Bohr não consegue explicar nada além das energias dos níveis eletrônicos do átomo de hidrogênio. Ele é uma aplicação de conceitos da física quântica nascente em um arcabouço teórico clássico e, por isso, não explica questões fundamentais como o porque de elétrons não espiralarem em direção ao núcleo mesmo estando sob efeito de uma aceleração centrípeta. Outros fenômenos importantes como a estrutura hiperfina e os efeitos Stark e Zeeman, que estão fora do escopo do nosso curso, também não foram explicados pelo modelo.

4 Exercícios de Fixação

1. Uma emissão espectral de uma amostra de hidrogênio origina uma das linhas da série de Balmer em 410 nm. Sabendo que esse comprimento de onda resulta de uma transição de um nível de energia elevado para $n = 2$, qual é o número quântico do nível superior?

2. Por que um elétron no modelo atômico de Bohr está ligado menos fortemente ao núcleo quando $n = 3$ em comparação a $n = 1$?

3. Indique se as transições abaixo requerem absorção de energia ou emissão de energia

(i) $n = 3$ para $n = 1$: ___________

(ii) $n = 2$ para $n = 4$: ___________

4. Qual das transições eletrônicos no átomo de hidrogênio a seguir resultarão na emissão de um fóton com o maior comprimento de onda? Por quê?

(a) $n = 1$ para $n = 2$;

(b) $n = 3$ para $n = 1$;

(c) $n = 2$ para $n = 1$;

(d) $n = 4$ para $n = 3$;

(e) $n = 1$ para $n = 4$

5. Balmer observou uma linha de emissão para a transição de $n = 6$ para $n = 2$ mas não para $n = 7$ para $n = 2$. Por quê?