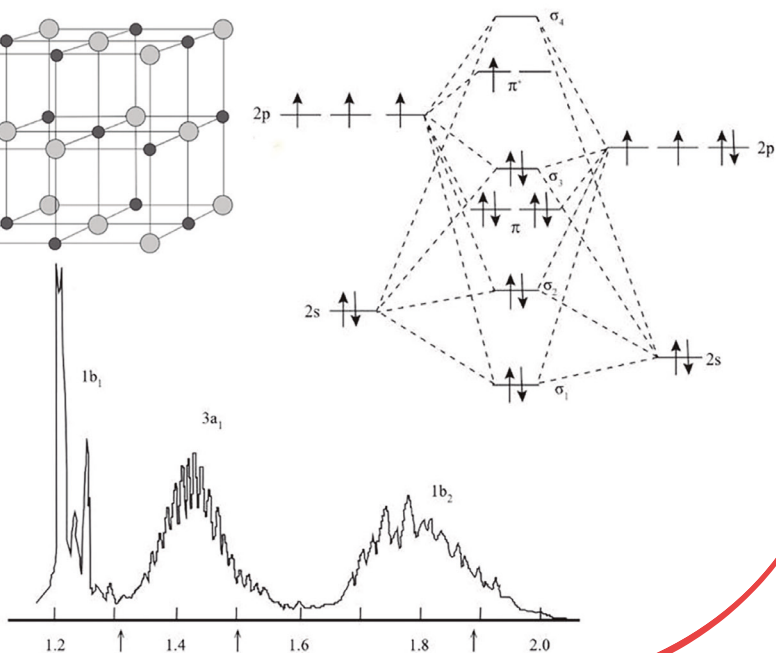
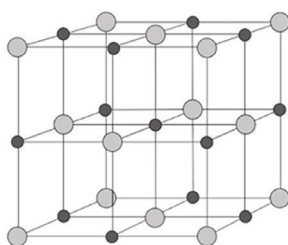
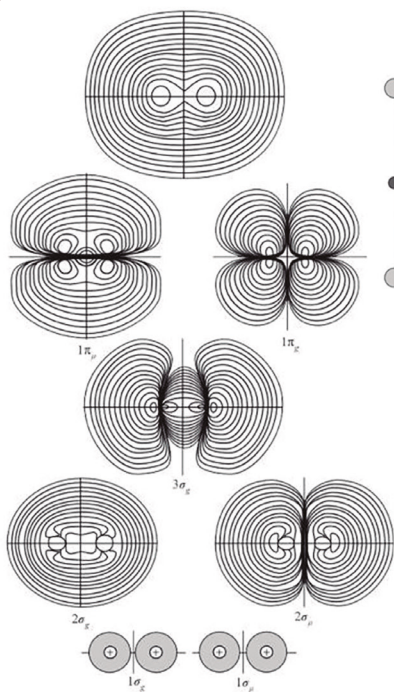


LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA

QUÍMICA INORGÂNICA BÁSICA



Blucher

Luiz Antonio Andrade de Oliveira
(Autor)

Antonio Carlos Massabni
(Organizador)

QUÍMICA INORGÂNICA BÁSICA

Química Inorgânica Básica

© 2024 Luiz Antonio Andrade de Oliveira

Antonio Carlos Massabni (organizador)

Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editores Eduardo Blücher

Pré-produção Aline Fernandes

Coordenador editorial Rafael Fulanetti

Coordenação de produção Andressa Lira

Produção editorial Lidiane Pedroso Gonçalves

Preparação de texto Ana Lúcia dos Santos

Diagramação Roberta Pereira de Paula

Revisão de texto Maurício Katayama

Capa Laércio Flenic

Imagem da capa João Gião Borges

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 6. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, julho de 2021.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Angélica Ilacqua CRB-8/7057

Oliveira, Luiz Antonio Andrade de

Química Inorgânica Básica / Luiz Antonio Andrade de Oliveira. – São Paulo : Blucher, 2024.

672 p.

Bibliografia

ISBN 978-85-212-2066-4

1. Química Inorgânica Básica I. Título II. Série

23-6355

CDD 546.014

Índices para catálogo sistemático:

1. Química Inorgânica Básica

CONTEÚDO

1. O ÁTOMO ISOLADO E SUA ESTRUTURA	15
1.1 Histórico da evolução do modelo atômico atual	15
1.2 Espectro de raias do átomo de hidrogênio	17
1.3 Radiação de corpo negro e a necessidade do conceito de quantização	19
1.4 Efeito fotoelétrico e sua explicação por Einstein – extensão do conceito de quantização à radiação eletromagnética	24
1.5 O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio e seu espectro atômico	27
1.6 A extensão do modelo de Bohr por Sommerfeld	32
1.7 O caminho para o desenvolvimento da mecânica ondulatória	36
1.8 A equação de Schrödinger e a mecânica ondulatória	43
1.9 A equação de onda aplicada ao átomo de hidrogênio	51
1.10 O átomo de hidrogênio e o quarto número quântico	79
1.11 O momento angular total J – o acoplamento spin-órbita	84

1.12	Átomos polieletrônicos segundo a abordagem ondulatória	93
1.13	Periodicidade química e tabela periódica	136
2.	LIGAÇÃO QUÍMICA	169
2.1	Estrutura de Lewis dos átomos	170
2.2	A ligação covalente e a regra do octeto	170
2.3	Os pares de elétrons e a previsão da geometria molecular	183
2.4	Teorias da ligação covalente – TLV e TOM	192
3.	ESTRUTURAS E LIGAÇÕES QUÍMICAS NO ESTADO SÓLIDO	257
3.1	Classificação dos compostos sólidos	258
3.2	Ligação metálica	261
3.3	Raios metálicos	269
3.4	Interstícios existentes nas estruturas metálicas de empacotamento denso	271
3.5	Ligas metálicas	272
3.6	Teorias da ligação metálica	275
3.7	Condutores, isolantes e semicondutores intrínsecos	281
3.8	Ligação iônica	291
3.9	Raios iônicos	304
3.10	A energia envolvida em uma ligação iônica – energia reticular	315
3.11	Cálculo teórico da energia reticular	317
3.12	Ligações covalentes estendidas	327
3.13	Forças intermoleculares de Van der Waals (ou de dispersão de London)	331
3.14	Ligações de Van der Waals, estruturas de sólidos e raios de Van der Waals	338
3.15	Interações repulsivas e ligação de Van der Waals	342
3.16	Ligações químicas intermediárias	344

3.17	Classificação de sólidos em termos da estrutura	365
3.18	Sólidos reais e defeitos	378
4.	SIMETRIA E QUÍMICA	385
4.1	Introdução	385
4.2	Elementos e operações de simetria em entidades moleculares isoladas	389
4.3	As operações de simetria de uma molécula como um grupo matemático	393
4.4	Grupos pontuais e classificação de moléculas nesses grupos	405
4.5	Aplicação dos conceitos de simetria em propriedades de moléculas	439
4.6	Teoria de grupo, simetria molecular e aplicações em Química	445
5.	DESCRIÇÃO DE MOLÉCULAS E SUAS PROPRIEDADES PELA TEORIA DE GRUPO – REPRESENTAÇÕES REDUTÍVEIS E IRREDUTÍVEIS	483
5.1	Obtenção das representações redutíveis envolvidas na descrição das vibrações da molécula de H ₂ O	484
5.2	Desdobramento de uma representação redutível em suas componentes irredutíveis	486
5.3	Modos vibracionais da molécula de NH ₃	491
5.4	Decomposição dos modos de vibrações fundamentais das moléculas de H ₂ O e NH ₃ – operador de projeção e combinações lineares adaptadas por simetria (CLAS)	493
5.5	Aplicação da teoria de grupo a orbitais moleculares	504
5.6	Orbitais moleculares e espectros eletrônicos de moléculas lineares	572
5.7	Regras de seleção de transições eletrônicas em moléculas lineares	595
5.8	O caso do espectro eletrônico de absorção do oxigênio molecular	597

APÊNDICE 1 – DATAS APROXIMADAS DE ALGUNS EXPERIMENTOS E TEORIAS IMPORTANTES PARA O DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DO ÁTOMO DIVISÍVEL, DA ESTRUTURA ATÔMICA E DA LIGAÇÃO QUÍMICA ATUAIS A PARTIR DO SÉCULO XIX	609
APÊNDICE 2 – MODELOS DE SÓLIDOS PLATÔNICOS COMO INSTRUMENTO DE TREINAMENTO NA IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS E OPERAÇÕES DE SIMETRIA PRESENTES NUMA ESTRUTURA	615
APÊNDICE 3 – CONCEITOS MATEMÁTICOS BÁSICOS PARA O DESENVOLVIMENTO DA TEORIA DE GRUPO	619
APÊNDICE 4 – TABELAS DE CARACTERES DOS GRUPOS DE SIMETRIA IMPORTANTES NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA	637
APÊNDICE 5 – PRODUTOS DIRETOS DE REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS	651
APÊNDICE 6 – SIMETRIA DE COMBINAÇÕES LINEARES ADAPTADAS POR SIMETRIA (CLAS) E DE ORBITAIS ATÔMICOS NOS GRUPOS DE SIMETRIA MAIS COMUNS EM QUÍMICA INORGÂNICA	653
REFERÊNCIAS	669

CAPÍTULO 1

O átomo isolado e sua estrutura

1.1 HISTÓRICO DA EVOLUÇÃO DO MODELO ATÔMICO ATUAL

Ao final do século XIX, a Química encontrava-se numa posição peculiar, pois era capaz de correlacionar um corpo muito grande de dados por meio das leis dos gases, as relações empíricas de massa e as ideias de valência e periodicidade dos elementos, sem ter qualquer conhecimento sobre a estrutura interna dos átomos envolvidos. A visão predominante sobre o átomo era a do átomo indivisível decorrente do modelo atômico de Dalton. Embora já houvesse evidências sobre a natureza elétrica da matéria e a divisibilidade do átomo, especialmente devido às descobertas do elétron e do próton como constituintes fundamentais da matéria, somente em 1911, com a proposição do modelo nuclear do átomo por Rutherford, passou-se a ter o primeiro modelo de átomo divisível. Nesse modelo, praticamente a totalidade da massa do átomo é descrita como concentrada em um núcleo pequeno, em comparação com o tamanho do átomo, composto por cargas positivas, com os elétrons dispostos ao redor desse núcleo a uma grande distância.

O caminho desde esse modelo inicial do átomo divisível até o aceito atualmente envolveu uma mudança radical nos paradigmas da Física vigentes na época. Até a segunda metade do século XIX, a Física Clássica, baseada na Mecânica Newtoniana, era capaz de explicar com sucesso desde o movimento de moléculas no interior dos gases e trajetórias de projéteis até as órbitas de cometas e planetas. No entanto, nas duas últimas décadas do século XIX, começaram a surgir observações envolvendo o comportamento de átomos e a interação da radiação com a matéria, que não podiam ser explicadas pelos conceitos da Física Clássica, como a radiação do corpo negro, o

efeito fotoelétrico e os espectros atômicos de emissão. O primeiro problema surgido seria explicar a própria estabilidade do átomo divisível, formado por partículas de cargas opostas, cuja tendência natural é se atraírem. Segundo os paradigmas da Física Clássica, isso levaria irremediavelmente à destruição do átomo, que sabemos ser estável.

A solução dessas incompatibilidades levou à reformulação de um conceito arraigado na Física Clássica: o da variação contínua da energia. Para explicar os fenômenos relacionados com os sistemas atômicos, foi necessário abandonar esse conceito, com a introdução do conceito de *quantização*, segundo o qual a energia do sistema só pode assumir valores discretos, que são múltiplos de um valor unitário de energia, o *quantum*. A introdução desse conceito teve profundas implicações sobre o desenvolvimento do modelo de átomo, levando ao *modelo ondulatório probabilístico*, aceito até os dias de hoje, em que as partículas do átomo divisível são mais bem descritas em termos de probabilidades.

Ao resolverem problemas da Física, cientistas como Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, entre outros, tiveram papel importante no entendimento da estrutura do átomo e da ligação química. A introdução dos conceitos quânticos na Química influenciou fortemente o seu desenvolvimento durante todo o século XX por meio da Química Quântica. Para se avaliar a importância e o impacto desta, basta citar que, embora os seus conceitos básicos já estivessem estabelecidos por volta de 1930, em 1998, John A. Pople e Walter Kohn receberam o Prêmio Nobel de Química, pelo desenvolvimento de métodos quânticos de cálculos de propriedades de moléculas.

No Apêndice 1, é apresentada uma relação das teorias e dos experimentos mais importantes no desenvolvimento do modelo do átomo divisível, com pequeno resumo biográfico de cada cientista envolvido no processo. A relação representa escolhas pessoais do autor da obra e não pretende ser completa. Aos interessados nos detalhes históricos dessa evolução, recomenda-se consulta às obras listadas a seguir.

Textos clássicos

JAFFE, B. (1994). *Crucibles: The History of Chemistry from Ancient Alchemy to Nuclear Fission*. Dover Publications.

LEICESTER, H. M. (1971). *The Historical Background of Chemistry*. Dover Publications.

PARTINGTON, J. R. (1989). *A Short History of Chemistry*. Dover Publications.

Textos mais recentes

- GOLDFARB, A. M. A. (1987). *Da alquimia à química*. 1ª ed. Nova Estela Editorial.
- GREENBERG, A. (2000). *A Chemical History Tour: Picturing Chemistry from Alchemy to Modern Molecular Science*. 1ª ed. John Wiley & Sons.
- GREENBERG, A. (2009). *Uma breve história da química*. Blucher.
- MAAR, J. H. (1999). *Pequena história da química*, vol. 1. Papalivros.
- MAAR, J. H. (2019). *Pequena história da química*, vol. 2. Papalivros.

Textos de divulgação

- CHASSOT, A. (1994). *A Ciência através dos tempos*. 1ª ed. Editora Moderna Ltda.
- VANIN, J. A. (1994). *Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro*. 6ª ed. Editora Moderna Ltda.

1.2 ESPECTRO DE RAIAS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Os estudos de descargas elétricas em gases a pressões variáveis foram iniciados em torno de 1860. A decomposição da radiação emitida por diferentes elementos gasosos por um prisma, ou rede de difração, de um espectrógrafo já havia mostrado que a radiação emitida não era contínua como um arco-íris, mas formada por raias descontínuas, com frequências características para cada elemento. Por meio da luz emitida, pode-se identificar o elemento emissor. O exemplo mais notável foi o da descoberta do elemento hélio no Sol, antes de ser descoberto na Terra, mediante a observação da luz solar, por J. N. Lockyer e E. Frankland, durante eclipse ocorrido em 18 de agosto de 1868. A comprovação da existência do hélio na atmosfera terrestre só foi feita mais tarde, em 1895, pelo cientista inglês William Ramsay. Pelos trabalhos com gases nobres, Ramsay foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química, em 1904.

O espectro de emissão do hidrogênio atômico na região do visível, mostrado na Figura 1.1, já era bem conhecido nessa época.

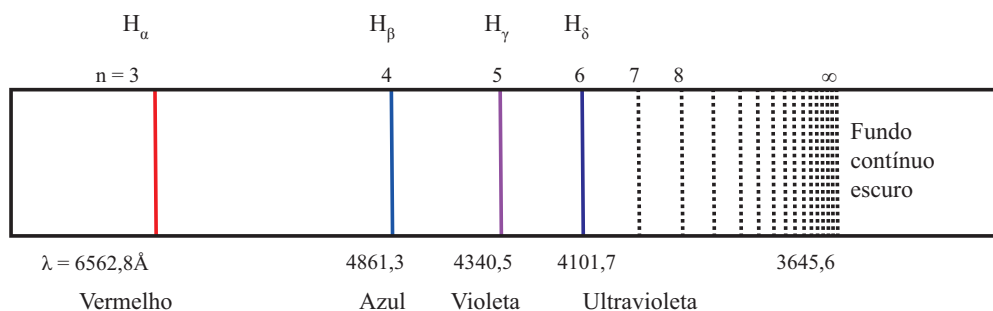


Figura 1.1 – Linhas da série de Balmer do hidrogênio atômico.

Fonte: Herzberg (1944). Adaptada.

Em 1884, o professor suíço de escola secundária Johann Jakob Balmer encontrou uma fórmula empírica que permitia calcular com grande precisão os comprimentos de onda das raias observadas na região do visível.

$$\lambda(\text{em Angstrom}) = \frac{3645,6n^2}{n^2 - 4}, \text{ com } n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.1)$$

Por sua contribuição ao estudo do espectro do hidrogênio atômico, essa série espectral é hoje conhecida como *série de Balmer*.

Em 1890, o sucesso de Balmer levou o cientista sueco Johannes Robert Rydberg a procurar uma relação empírica para comprimentos de ondas para séries mais complexas de raias espectrais de elementos mais pesados. Sua equação, uma generalização da equação proposta por Balmer, foi modificada em 1908, pelo cientista suíço Walter Ritz, adquirindo a forma que conhecemos atualmente.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.2)$$

$$R = \text{constante de Rydberg} = 1,09678 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$m \neq n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

Posteriormente, foram descobertas novas séries de raias na região do ultravioleta e do infravermelho, que receberam os nomes de seus descobridores. As séries conhecidas para o átomo de hidrogênio, com suas respectivas raias, podem ser calculadas, com excelente concordância com os valores experimentais, a partir da aplicação da equação de Rydberg (1.2), variando-se os valores de m e n, conforme mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Séries espectrais do hidrogênio atômico calculadas a partir da equação de Rydberg, com os números inteiros m e n que deram origem às séries

Série	Região espectral	$\lambda_{\text{calculado}}$ (Å)	$\lambda_{\text{experimental}}$ (Å)	$1/\lambda$ (cm ⁻¹)	m	n
LYMAN ^a	Ultravioleta	938	937,7	106.600	6	1
		950	949,7	105.300	5	1
		973	972,5	102.800	4	1
		1026	1027,7	97.480	3	1
		1216	1215,7	82.260	2	1
BALMER ^b	Visível	3.970	3970,0	25.190	7	2
		4.102	4101,7	24.380	6	2
		4.340	4340,5	23.040	5	2
		4.861	4861,3	20.570	4	2
		6.563	6563,8	15.240	3	2
PASCHEN ^b	Infravermelho	9.546	9546,0	10.470	8	3
		10.050	10049,4	9.950	7	3
		10.938	10938,1	9.142	6	3
		12.818	12818,1	7.801	5	3
		18751	18571,0	5.333	4	3
BRACKETT ^b	Infravermelho	26.300	26251,5	3.800	6	4
		40.500	40511,6	2.470	5	4
PFUND ^b	Infravermelho	74.000	74578	1.350	6	5

^amedido no vácuo^bmedido ao ar

1.3 RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO E A NECESSIDADE DO CONCEITO DE QUANTIZAÇÃO

É mais ou menos intuitiva a noção de que corpos suficientemente aquecidos emitem radiação eletromagnética. Uma resistência elétrica aquecida em torno de 600 °C tem cor avermelhada. Se a resistência tiver sua temperatura gradativamente elevada, a cor emitida muda continuamente para alaranjada, amarela, azulada e, finalmente,

branca intensa. Há uma relação íntima entre a temperatura do corpo e a radiação emitida; ao ficar branca, a resistência está a uma temperatura superior à que apresenta quando está apenas avermelhada.

A radiação emitida por um corpo ideal em função apenas de sua temperatura, independentemente da natureza do corpo emissor, é conhecida como *radiação de corpo negro*. Esse corpo idealizado é um emissor perfeito, emitindo toda a faixa de radiação eletromagnética. Esse emissor perfeito é também um absorvedor perfeito, absorvendo indistintamente todos os comprimentos de onda eventualmente incidentes sobre sua superfície.

O corpo real que mais se aproxima de um corpo negro ideal é um forno oco, com paredes de grafite ou de metal polido, isoladas termicamente do ambiente, dotado de um dispositivo que permita o controle de sua temperatura interna e cujo único contato com o exterior seja feito por meio de um orifício. Toda a troca de radiação emitida ou absorvida pelo forno seria feita por esse orifício. Essa situação é representada na Figura 1.2, para o corpo negro atuando como emissor.

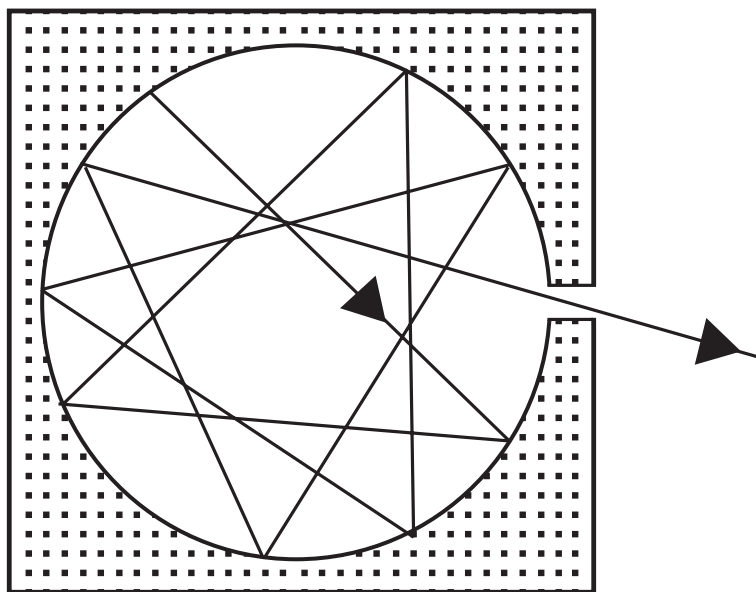


Figura 1.2 – Representação esquemática de corte de um corpo negro idealizado.

Fonte: Wehr e Richard (1965). Adaptada.

A radiação emitida por um corpo negro em uma dada temperatura fixa pode ser estudada, fazendo-se incidir a radiação emergente do orifício em um sistema de dispersão da radiação, um prisma ou uma rede de difração. Registrando-se essa radiação por um meio adequado e medindo-se a intensidade de radiação emitida em cada faixa

estreita de comprimento de onda I_λ , pode-se construir gráficos de I_λ versus λ de um emissor a uma temperatura fixa. Curvas experimentais típicas de um corpo negro em várias temperaturas são mostradas na Figura 1.3.

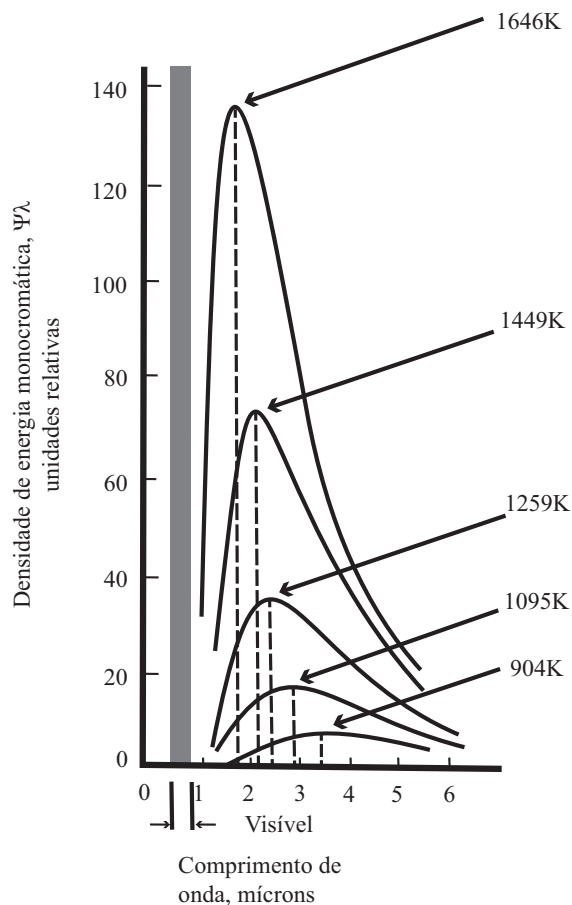


Figura 1.3 – Distribuição de energia do espectro de radiação emitida por um corpo negro em diferentes temperaturas.

Fonte: Wehr e Richard (1965). Adaptada.

Nas curvas apresentadas na Figura 1.3, há três observações dignas de nota:

- i) para cada temperatura, o gráfico da intensidade em função do comprimento de onda mostra que a intensidade emitida passa por um ponto de intensidade máxima, $I_{\text{máximo}}$. O comprimento de onda da radiação correspondente a esse ponto de intensidade máxima é denominado $\lambda_{\text{máximo}}$;
- ii) ao se aumentar a temperatura do corpo negro, $\lambda_{\text{máximo}}$ diminui à medida que a temperatura aumenta; e

- iii) existe uma proporcionalidade entre a intensidade total de radiação emitida pelo corpo negro (proporcional à área compreendida debaixo de cada curva) e a temperatura absoluta do corpo negro.

Trabalhando matematicamente os dados disponíveis, já em 1879 o físico austríaco Josef Stefan mostrou que a área debaixo da curva é diretamente proporcional à quarta potência da temperatura absoluta, conforme a equação (1.3).

$$I_{\text{total}} = \sigma T^4, \quad (1.3)$$

onde $\sigma =$ constante de Stefan-Boltzmann $= 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$. Essa lei empírica é conhecida como lei de Stefan.

Em 1893, o físico alemão Wilhelm Wien deduziu a relação matemática entre o comprimento de onda de emissão máxima $\lambda_{\text{máximo}}$ e a temperatura absoluta do corpo negro, dada pela equação (1.4),

$$\lambda_{\text{máximo}} T = \text{constante}, \quad (1.4)$$

conhecida como lei de Wien. Por esse trabalho, Wien recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1911.

As tentativas de explicação teórica da radiação do corpo negro com base na Física Clássica não foram bem-sucedidas. Segundo a Física Clássica, a radiação de corpo negro em uma dada temperatura seria emitida (ou absorvida) por osciladores presentes nas paredes do forno, que emitiriam (ou absorveriam) radiações de todos os comprimentos de onda com qualquer energia. Com essa ideia de emissão contínua de energia pelos osciladores e usando a distribuição de equipartição de energia de Boltzmann, Rayleigh e Jeans deduziram uma expressão que reproduzia razoavelmente a curva experimental para comprimentos de ondas altos (baixa energia), mas que falhava clamorosamente quando se ia para comprimentos de ondas baixos (altas energias), ocorrendo o que se chamou de “catástrofe do ultravioleta”. Em outras palavras, a expressão deduzida com base nos princípios clássicos era incapaz de explicar a existência do máximo da curva experimental, prevendo que a intensidade de radiação emitida para comprimentos de onda baixos tenderia a infinito, conforme se pode ver na Figura 1.4.

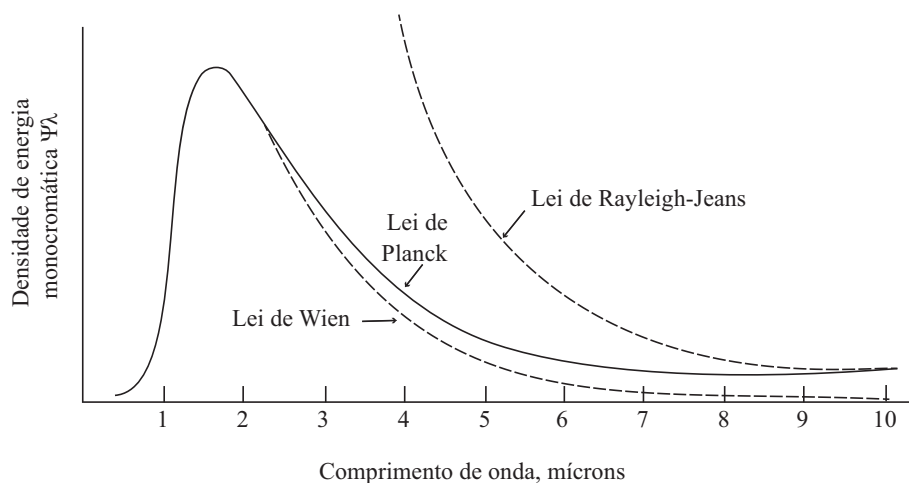


Figura 1.4 – Comparação entre as previsões das leis da radiação de corpo negro com os dados experimentais.

Fonte: Wehr e Richard (1965). Adaptada.

Estudando a “catástrofe do ultravioleta”, em 1900 o físico alemão Max Planck resolveu o problema, introduzindo o conceito revolucionário da quantização da radiação emitida pelo corpo negro. Segundo Planck, do mesmo modo que na abordagem clássica, em cada temperatura os osciladores presentes nas paredes do corpo negro seriam capazes de emitir todos os comprimentos de onda. No entanto, ao contrário da abordagem clássica, na qual a energia emitida para cada comprimento de onda era contínua, na abordagem de Planck a energia emitida só pode ser múltipla inteira de uma quantidade fixa de energia, o *quantum*. A energia dos quanta de energia para cada radiação de comprimento de onda λ e frequência ν é dada pela Equação (1.5) de Planck,

$$E = h \nu \quad (1.5)$$

em que h , a chamada constante de ação de Planck, tem valor de $6,625 \times 10^{-34}$ J.s.

Com a introdução do conceito de quantização no tratamento da radiação do corpo negro, Planck resolveu o problema da “catástrofe do ultravioleta”, conseguindo excelente concordância com a curva experimental, como se pode ver na Figura 1.4. Além disso, com essa abordagem foi também possível deduzir teoricamente as expressões obtidas de forma empírica por Stefan e Wien. Por seu trabalho revolucionário, Planck recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1918.

Por implicar o rompimento com a Física Clássica, tão bem-sucedida até então na explicação dos fenômenos do Universo, inicialmente o próprio Planck relutou em aceitar integralmente as consequências da introdução do conceito de quantização na Física. Posteriormente foi obrigado a aceitar a aplicação desse conceito não só na explicação

da radiação do corpo negro, mas também na extensão para toda uma série de fenômenos impossíveis de serem explicados pela Física Clássica, como o efeito fotoelétrico, o espectro atômico de raios do hidrogênio atômico e o efeito Compton. A aceitação da aplicação do conceito quântico na interpretação destes e de outros fenômenos foi o ponto de partida para o desenvolvimento da chamada Física Moderna, que permeou todo o século XX, revolucionando o seu desenvolvimento. Dispositivos como semicondutores, transistores, lasers e computadores, atualmente comuns no nosso cotidiano, são frutos dessa revolução.

Em Química, a aplicação do conceito de quantização ao átomo de hidrogênio possibilitou o desenvolvimento do primeiro modelo atômico consistente. O desenvolvimento da Mecânica Quântica e a incorporação de seus conceitos à Química possibilitaram a extensão dos modelos a átomos polieletrônicos e moléculas, o que teve influência decisiva no desenvolvimento da Química durante o século XX.

1.4 EFEITO FOTOELÉTRICO E SUA EXPLICAÇÃO POR EINSTEIN – EXTENSÃO DO CONCEITO DE QUANTIZAÇÃO À RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Em 1888, ao verificar experimentalmente a existência das ondas eletromagnéticas previstas por Maxwell, o físico alemão Heinrich Rudolf Hertz descobriu o efeito fotoelétrico. Hertz observou que, quando incidia radiação ultravioleta sobre uma chapa de zinco metálico, havia liberação de carga elétrica. No mesmo ano, o físico alemão Wilhelm Hallwachs mostrou que, no efeito fotoelétrico, somente são emitidas cargas negativas. Só em 1889, após a descoberta do elétron, o físico alemão Philipp Lenard mostrou que a emissão fotoelétrica é devida a elétrons arrancados da superfície metálica pela radiação ultravioleta.

O efeito fotoelétrico pode ser estudado por meio do equipamento esquematizado na Figura 1.5.

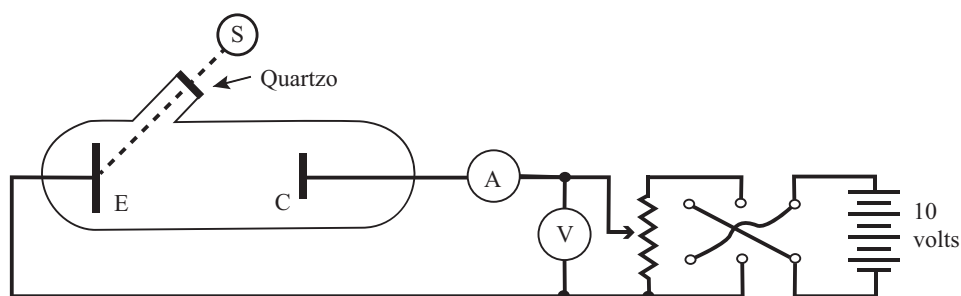


Figura 1.5 – Dispositivo para a investigação do efeito fotoelétrico.

Na Figura 1.5, S é uma fonte de radiação monocromática, cuja frequência ν e intensidade I são bem conhecidas; E é o eletrodo emissor, feito com o material em estudo; e C é um eletrodo coletor. Os eletrodos estão encerrados numa ampola de vidro sob vácuo, dotada de uma janela de quartzo, que permite que a radiação da fonte S atinja o eletrodo E. Os eletrodos C e E estão conectados a um circuito elétrico externo, que permite que sejam medidas a corrente e a diferença de potencial entre eles. Inicialmente, faz-se o eletrodo C positivo em relação a E, de modo que qualquer elétron emitido por E atinja C e que seja registrada a corrente correspondente. Com uma diferença de potencial da ordem de 10 V, observa-se que, quando a ampola não é iluminada pela fonte S, não há passagem de corrente pelo circuito. Quando se incide luz ultravioleta sobre o emissor E, há liberação de elétrons pela sua superfície, e o amperímetro A registra a corrente que circula pelo dispositivo. Eventualmente, o eletrodo C pode ser negativado, e o potencial contrário aplicado ser elevado gradativamente, até o ponto em que nenhum elétron atinja o coletor C, fazendo com que a corrente elétrica registrada caia a zero. Isso ocorre quando o potencial elétrico contrário aplicado entre C e E se igualar, em módulo, à energia cinética do elétron arrancado da superfície do emissor pela radiação incidente.

Resultados experimentais obtidos com esse dispositivo para o sódio como emissor são apresentados na Figura 1.6.

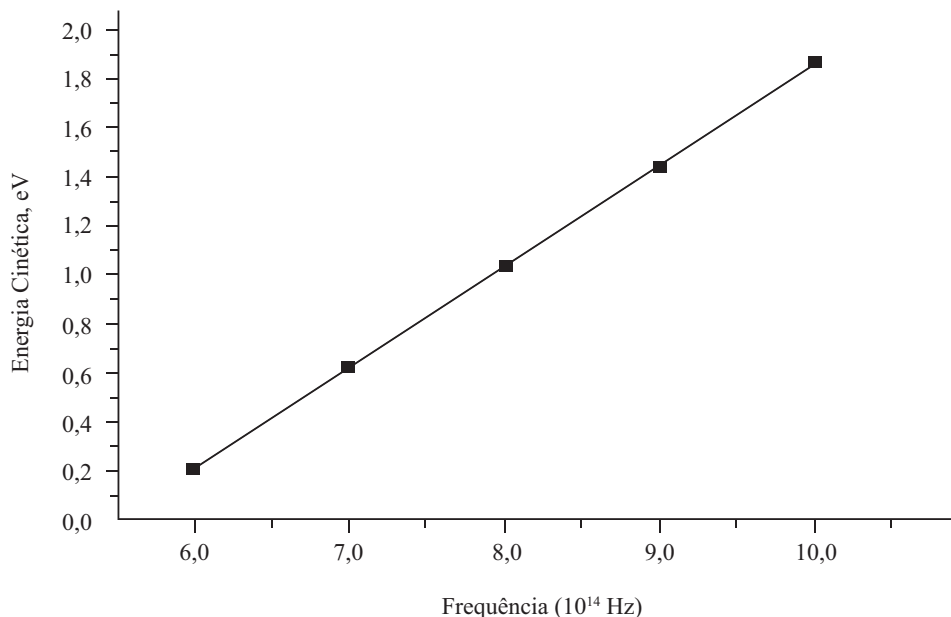


Figura 1.6 – Energia cinética dos elétrons retirados da superfície de sódio metálico em função da frequência da radiação incidente.

A análise dos resultados mostra que:

- 1) há uma frequência limite ν_0 , abaixo da qual nenhum elétron é emitido da superfície do emissor;
- 2) o número de elétrons emitidos é proporcional à intensidade da radiação incidente, mas é independente de sua frequência, desde que $\nu > \nu_0$;
- 3) a energia cinética máxima dos elétrons ejetados é uma função linear da frequência da radiação incidente, e independente de sua intensidade.

A existência de uma frequência limite ν_0 , dependente apenas da natureza do emissor E, abaixo da qual não há emissão de fotoelétrons, independentemente da intensidade da radiação empregada (resultado 1), é surpreendente para a Física Clássica. Se nos lembrarmos de que, classicamente, a energia transmitida por uma onda é proporcional ao quadrado de sua amplitude, esse resultado é absolutamente incompreensível. Segundo a abordagem clássica, a radiação de qualquer frequência seria capaz de provocar o efeito fotoelétrico, desde que sua intensidade fosse suficientemente aumentada.

Em 1905, Albert Einstein propôs uma explicação ousada para o fenômeno, estendendo o conceito de quantização de Planck, originalmente aplicado aos osciladores das paredes do corpo negro a qualquer radiação eletromagnética. Segundo Einstein, qualquer radiação seria composta por “pacotes de energia”, dados pela relação de Planck, $E = h \nu$, pacotes esses que ele chamou de *fóton*. Quando o fóton da radiação incidente não atinge a frequência limite ν_0 do emissor E, o fóton não tem energia suficiente para arrancar o elétron da superfície e não ocorre emissão de fotoelétron. Quando $\nu = \nu_0$, toda a energia do fóton é gasta para arrancar o elétron da superfície de E, não restando energia a ser conferida ao elétron, que é reincorporado à superfície. Quando $\nu > \nu_0$, o excesso de energia do fóton é conferido ao elétron sob a forma de energia cinética, de acordo com a equação (1.6).

$$E_{\text{fóton}} = h \nu = h \nu_0 + \text{energia cinética do elétron} \quad (1.6)$$

onde $h \nu_0 =$ função trabalho w_0 , grandeza característica do emissor E.

Em experimentos em que a frequência da radiação $\nu > \nu_0$ era mantida constante e sua intensidade variada, observava-se que o aumento da intensidade da radiação provocava o aumento crescimento paralelo da corrente, devido ao aumento do número de elétrons emitidos, mas que todos os elétrons emitidos apresentavam a mesma energia cinética (resultados 2 e 3). Essas observações, incompreensíveis para a Física Clássica, são facilmente compreensíveis na abordagem proposta por Einstein se nos lembrarmos de que, nela, o aumento da intensidade da radiação implica no aumento do número de fótons incidentes sobre a superfície do emissor, todos com a mesma energia $h\nu$. Pela explicação do efeito fotoelétrico, verificado experimentalmente em 1916 pelo físico americano Robert Millikan, Albert Einstein recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1921.

1.5 O MODELO DE BOHR PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO E SEU ESPECTRO ATÔMICO

Entre 1911 e 1913, Ernest Rutherford, Hans Geiger e Ernest Marsden postularam o modelo do átomo nuclear, com base em experimentos de espalhamento de partículas alfa por lâminas de ouro. Segundo esse modelo, o átomo tem um núcleo pequeno e maciço, constituído por prótons, em torno do qual, a uma grande distância, estariam os elétrons.

As dificuldades em justificar a estabilidade do átomo nuclear eram imensas. Se as partículas de carga opostas fossem consideradas paradas, elas inevitavelmente se atrairiam, resultando na destruição do átomo. Pensou-se ter resolvido o problema adotando-se o modelo planetário, semelhante ao que explica a órbita estável da Lua em torno da Terra. Nesse sistema, a força centrípeta necessária para manter a Lua girando em torno da Terra é fornecida pela atração gravitacional entre suas massas. Por analogia, no átomo, o centro do movimento seria o núcleo positivo, ao redor do qual girariam os elétrons com velocidades constantes, em órbitas de raio fixo. A força central necessária para se manter a órbita constante seria fornecida pela força de atração eletrostática entre as cargas opostas. No entanto, ao contrário do sistema Terra-Lua, que é estável, a Eletrodinâmica Clássica prevê que uma partícula elétrica acelerada no campo elétrico de outra partícula emite energia continuamente (é importante lembrar que, num movimento circular uniforme, embora o módulo da velocidade da partícula seja constante, seu sentido e direção mudam continuamente; trata-se, portanto, de um movimento acelerado). Em consequência da emissão contínua de energia, a órbita do elétron em torno do núcleo iria diminuindo até o elétron cair finalmente no núcleo, no que se conhece como *espiral da morte do elétron*.

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr tentou racionalizar o comportamento dos átomos em termos de um modelo dinâmico simples, que incorporasse as ideias recentemente desenvolvidas de quantização. Essa ideia já estava implícita na própria existência dos espectros atômicos descontínuos, que sugeriam que os níveis energéticos responsáveis pelo surgimento desses espectros deveriam também ser descontínuos.

O acompanhamento do desenvolvimento do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, baseado totalmente nas grandezas físicas clássicas, exceto pela introdução arbitrária da condição de quantização do momento angular, é instrutivo, por dar uma noção do estado das ideias reinantes na Física da época.

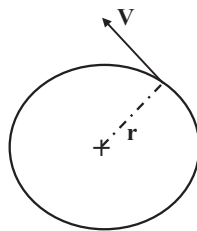
A dedução da equação da energia dos níveis do átomo de hidrogênio por Bohr é baseada nos seguintes postulados:

- 1) os elétrons giram ao redor do núcleo positivo com velocidade constante, em órbitas circulares, de raios constantes;
- 2) a atração coulômbica entre o núcleo positivo e o elétron negativo que gira ao seu redor mantém o átomo estável;

- 3) numa órbita estável, o elétron não emite ou absorve energia, estando num estado estacionário;
- 4) somente são permitidas órbitas nas quais o elétron tem um momento angular L específico, dado por $L = mvr = nh/2\pi$, onde $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ (condição de quantização, proposta arbitrariamente);
- 5) a transição entre dois estados de energia permitidos só é possível com a perda ou o ganho da energia exatamente igual à diferença de energia dos dois níveis envolvidos na transição (condição de ressonância);
- 6) exceto pela condição de quantização, todas as grandezas físicas do sistema são dadas pelas expressões da Física Clássica.

Com base nesses postulados, Bohr deduziu, pela sequência a seguir, a expressão de energia para os estados energéticos permitidos para o átomo de hidrogênio.

1.5.1 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE BOHR PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO



$Z = n^\circ$ de prótons = 1
 e^- = carga do elétron
 m = massa do elétron
 v = velocidade do elétron
 r = raio da órbita do elétron

$$V = \text{energia potencial elétrica} = -\frac{Ze^2}{r} \quad (\text{por convenção; em unidades do sistema CGS}) \quad (1.7)$$

$$T = \text{energia cinética} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1.8)$$

$$E = \text{energia total} = T + V \quad (1.9)$$

$$\text{Força centrípeta} = -\frac{mv^2}{r} \quad (\text{por convenção}) \quad (1.10)$$

$$\text{Força elétrica} = -\frac{Ze^2}{r^2} \quad (\text{em unidades do sistema CGS}) \quad (1.11)$$

$$\text{Força centrípeta} = \text{força elétrica} \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad (1.12)$$

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.13)$$

Substituindo-se (1.8) e (1.13) em (1.9):

$$E = T + V = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.14)$$

Segundo o postulado de quantização do momento angular L:

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi}, \quad \text{onde } n = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow \quad (1.15)$$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (1.16)$$

Substituindo-se (1.16) em (1.13):

$$m \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{Ze^2}{r} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (1.17)$$

$$r = a_0 \left(\frac{n^2}{Z} \right), \quad \text{onde } a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (1.18)$$

Substituindo-se (1.18) em (1.14):

$$E = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{Ze^2}{2} * \frac{4\pi^2 m Z e^2}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} * \frac{1}{n^2}$$

$$E = -\frac{2\pi^2 Z^2 m e^4}{h^2 n^2} \quad (1.19)$$

1.5.2 A EXPLICAÇÃO DE BOHR PARA O ESPECTRO DO HIDROGÊNIO ATÔMICO

De acordo com o postulado 5 (condição de ressonância), a transição entre dois níveis energéticos permitidos só ocorrerá quando a energia da radiação emitida ou absorvida pelo átomo de hidrogênio for exatamente igual à diferença energética dos dois níveis. Matematicamente, exprime-se esse fato pela relação:

$\Delta E =$ energia emitida ou absorvida

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$\Delta E = \left(-\frac{2\pi^2 Z^2 m e^4}{h^2 n_2^2} \right) - \left(-\frac{2\pi^2 Z^2 m e^4}{h^2 n_1^2} \right)$$

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 e^4 Z^2 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.20)$$

Considerando o caso em que o elétron “cai” de um nível energético superior para um nível energético inferior, temos um espectro de emissão, no qual a diferença de energia é emitida sob a forma de radiação eletromagnética de frequência ν , cujos fótons têm energia dada por

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Substituindo-se essa expressão em (1.20), obtém-se a equação (1.21).

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 Z^2 m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.21)$$

Nessa equação, todos os termos que precedem os parênteses são constantes conhecidas. Se a teoria de Bohr for correta, a substituição desses valores deve fornecer a constante derivada empiricamente por Rydberg. O valor encontrado pela substituição das constantes na expressão é de 109.735 cm^{-1} , enquanto o valor da constante de Rydberg é de 109.677 cm^{-1} . Esses valores estão em excelente concordância, dentro dos limites de precisão das constantes empregadas no cálculo.

As séries de linhas do espectro de emissão podem ser facilmente interpretadas pelo modelo de Bohr, sendo atribuídas às transições eletrônicas entre as diferentes órbitas estacionárias circulares permitidas para o elétron, como mostrado no esquema da Figura 1.7. Assim, a série de Balmer é interpretada como originária da transição do elétron em nível energético inicial com $n_1 > 2$ para $n_2 = 2$. Variando-se os valores de n_1 e n_2 convenientemente na equação (1.21), pode-se obter os valores das raias de todas as outras séries de linhas do átomo de hidrogênio, como já havia sido feito empiricamente por Rydberg.

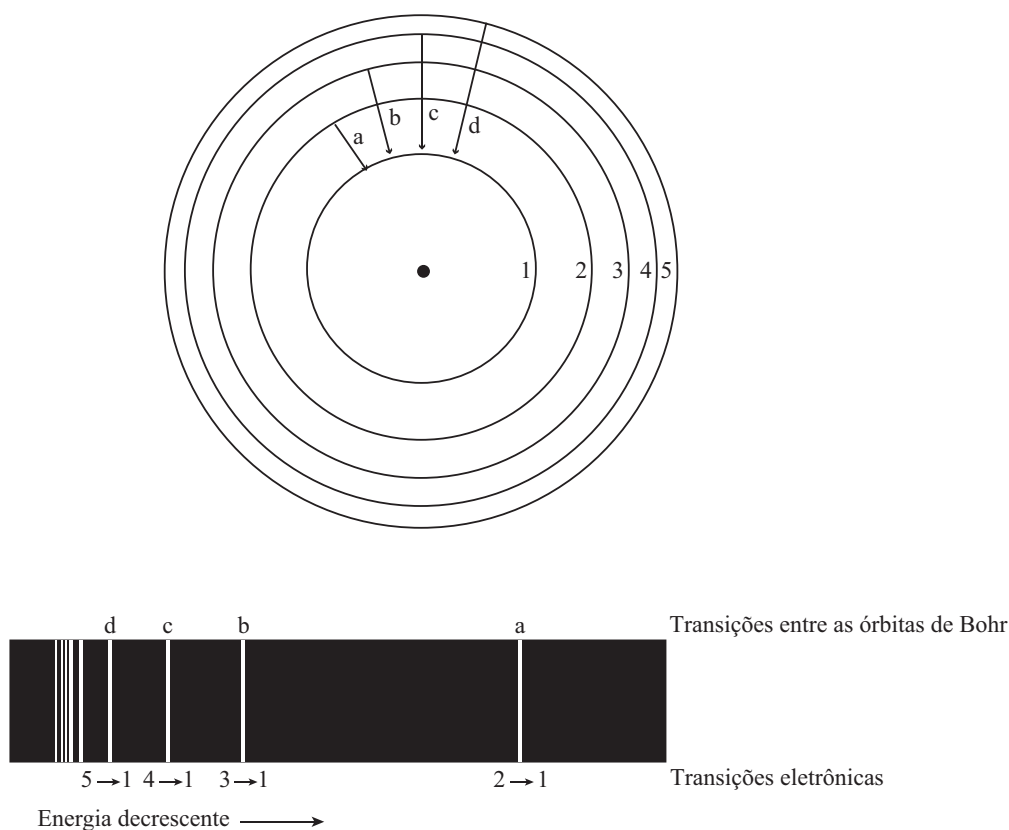


Figura 1.7 – Órbitas de Bohr e suas relações com as linhas do espectro de hidrogênio atômico.

Fonte: Patterson, Kuper e Nanny (1967). Adaptada.

Apesar do sucesso do modelo de Bohr na explicação do espectro do átomo de hidrogênio, desde o início ele se mostrou filosoficamente insatisfatório, pois a condição de quantização do momento angular L é introduzida de modo inteiramente arbitrário. Quando o modelo de Bohr foi estendido para átomos com mais de um elétron, por exemplo o átomo de hélio, ele mostrou-se incapaz de prever quantitativamente a posição de suas raiais. Além disso, a observação do espectro de emissão do hidrogênio com instrumentos de maior resolução mostrou que as raiais únicas vistas em baixa resolução, na realidade, eram compostas de várias raiais discretas, com separação energética pequena. A presença dessa divisão discreta sugeria a existência de pelo menos mais um número quântico, que o modelo de Bohr não podia acomodar. A primeira modificação foi sugerida pelo físico alemão Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld em 1915, que propôs que o movimento do elétron ao redor do núcleo era melhor descrito como ocorrendo em órbitas elípticas, com o próton ocupando um dos focos da elipse, em vez das órbitas circulares propostas por Bohr. O deslocamento do elétron dentro das órbitas elípticas se daria com velocidade variável, sendo menor quando o elétron estivesse mais afastado do núcleo positivo e maior quando o elétron estivesse mais próximo do núcleo. Devido à variação da velocidade do elétron na órbita elíptica, a massa do elétron seria variável e diferente de sua massa em repouso, devido aos efeitos relativísticos previstos pela Teoria da Relatividade de Einstein para objetos se deslocando em velocidades da ordem da velocidade da luz.

1.6 A EXTENSÃO DO MODELO DE BOHR POR SOMMERFELD

As razões para as limitações da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio ficam evidentes quando se examina mais atentamente o modelo sobre o qual ela é baseada. A essência do modelo, com sua órbita circular de raio fixo, é tão restritiva que apenas um “grau de liberdade” e o número quântico n são necessários para descrever o movimento do elétron em torno do núcleo.

Os inconvenientes desse modelo tão rígido levaram Sommerfeld a propor um segundo grau de liberdade, considerando as órbitas do elétron elípticas, em vez de circulares. Uma órbita elíptica tem dois graus de liberdade: um semieixo maior e um semieixo menor, representados respectivamente por a e b . A existência dos dois graus de liberdade para o movimento descrito pelo elétron ao redor do núcleo exige a existência de dois números quânticos, um para cada grau de liberdade do sistema. Na teoria de Bohr, a energia de um estado permitido era determinada pelo número quântico n , por meio da quantização dos valores dos raios das órbitas. Sommerfeld provou que, para as órbitas elípticas, essa condição era mantida se o raio da órbita circular fosse substituído pelo semieixo maior da elipse, a . Em outras palavras, ele provou que a energia de um elétron em uma órbita elíptica depende apenas do seu semieixo maior e não da forma da elipse.

Como a velocidade do elétron é variável dentro da órbita elíptica, sendo menor quando está mais distante do núcleo e maior quando mais próxima do núcleo, a massa do elétron não é constante, devido ao efeito relativístico. A massa do elétron em movimento é dada pela expressão da teoria da relatividade

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.22)$$

onde m_0 é a massa do elétron em repouso,

m é a velocidade do elétron na órbita elíptica,

v é a velocidade do elétron na órbita, e

c é a velocidade da luz no vácuo.

Como a massa do elétron varia dentro da órbita elíptica, isso equivale a dizer que cada nível de energia do átomo de hidrogênio previsto pela teoria de Bohr, na realidade, compreende um conjunto de subníveis de energia ligeiramente diferentes, devido às diferentes órbitas previstas para um mesmo n . Com a introdução desse segundo grau de liberdade e de um segundo número quântico, Sommerfeld teve sucesso em explicar por que os subníveis apresentavam ligeiros desdobramentos em torno dos valores da energia prevista pela equação de Bohr.

Logo após a introdução do segundo grau de liberdade na descrição do átomo de hidrogênio, e o número quântico correspondente, já havia evidências de que pelo menos um outro grau de liberdade e um novo número quântico associado eram necessários. Essas evidências vinham dos efeitos observados quando os espectros atômicos eram obtidos com o elemento emissor submetido à ação de campos magnéticos (efeitos Zeeman e Stark). Comparando-se os espectros obtidos nessas condições com os obtidos sem a presença do campo, observava-se que, no primeiro caso, algumas raias inicialmente únicas sofriam pequenos desdobramentos, originando raias discretas com energias ligeiramente diferentes.

Para conseguir explicar o surgimento do novo número quântico, postulou-se que o elétron se movendo dentro de uma órbita fechada corresponde a uma carga elétrica numa espiral fechada, gerando um momento magnético associado L , perpendicular ao plano da órbita, com módulo dado por $|L| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$.

Na ausência de campo magnético externo, esse momento magnético associado ao elétron poderia assumir qualquer orientação no espaço. No entanto, na presença de um campo elétrico ou magnético externo, só certas orientações em relação à direção do campo são possíveis. Essas orientações correspondem a um terceiro grau de liberdade, exigindo a criação de um terceiro número quântico, o número quântico magnético m_ℓ , que pode assumir $(2\ell + 1)$ valores, variando de $+\ell$; $+(\ell - 1)$; $+(\ell - 2)$; ... 0 ; ... $-\ell$. Esses valores dão as orientações possíveis de L em relação à direção do campo externo aplicado, convencionado como eixo z , de modo que $L_z = m_\ell \hbar$.

Se a introdução de um terceiro grau de liberdade, com o seu número quântico associado, é fácil de aceitar, já que vivemos num mundo tridimensional, a introdução de um quarto grau de liberdade e de um quarto número quântico não é aceita tão facilmente. No entanto, experimentos realizados em 1921 pelos físicos alemães Otto Stern e Walther Gerlach com feixes de átomos neutros de prata no estado de vapor, que possui apenas um elétron isolado no nível 5s, mostraram que os átomos de prata em campo magnético apresentavam uma outra quantização espacial, que não podia ser explicada pelos três números quânticos já existentes. A origem desse quarto grau de liberdade e do número quântico associado, denominado *número quântico de spin*, representado por s e tendo valor igual a $\frac{1}{2}$, foi inicialmente interpretado como sendo devido ao giro do elétron em torno de seu próprio eixo. Esse movimento geraria um momento magnético de spin, de módulo $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$. Analogamente ao caso do momento magnético orbital, na ausência de um campo magnético externo, \vec{S} pode assumir qualquer orientação no espaço. Na presença de um referencial externo, somente as orientações em que $\vec{S}_z = m_s \hbar$ seriam possíveis, com $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Em 1925 já eram conhecidos os quatro números quânticos:

n = número quântico principal, com valores permitidos 1, 2, 3, 4, ..., n

ℓ = número quântico secundário, com valores permitidos 0, 1, 2, 3, 4, ..., $(n-1)$

m_ℓ = número quântico orbital, com valores permitidos $+\ell$; $+(\ell-1)$; $+(\ell-2)$; ... 0; ... $-\ell$, num total de $(2\ell+1)$ valores

m_s = número quântico de spin, com valores permitidos $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$

Embora esses números quânticos fossem usados com relativo sucesso na interpretação de propriedades atômicas, uma pergunta que é feita é, por que esse modelo não é o adotado atualmente? A primeira resposta refere-se à origem dos números quânticos e de suas correspondentes expressões matemáticas. À medida que surgia uma nova grandeza que precisava ser quantizada, um novo grau de liberdade era introduzido e seu respectivo número quântico, de maneira inteiramente arbitrária. Isso torna o modelo extremamente artificial e sem sustentação científica.

Outras razões importantes estão relacionadas com evidências surgidas na época, principalmente a dualidade partícula-onda e o Princípio da Incerteza, que mostravam que, no mundo atômico, a descrição das partículas subatômicas como partículas materiais não é a mais adequada.

Por essas e outras razões, a Teoria Quântica baseada no modelo de Bohr foi sendo gradualmente substituída pela Teoria Quântica Ondulatória, na qual o elétron ligado ao núcleo é descrito em termos de probabilidade. Esse ponto de vista, hoje aceito por quase a totalidade da comunidade científica, foi responsável pelo enorme desenvolvimento da Física, da Química e de outros ramos da Ciência relacionados, durante o

século XX. A passagem do modelo quântico clássico para o modelo ondulatório probabilístico constitui nosso próximo tópico de estudo.

1.7 O CAMINHO PARA O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA ONDULATÓRIA

Pelos motivos apontados anteriormente, apesar de seu relativo sucesso na explicação de espectros atômicos, o modelo modificado de Bohr-Sommerfeld para o átomo foi sendo gradativamente abandonado. No caminho que levou ao modelo ondulatório adotado atualmente, estão dois princípios fundamentais: a dualidade partícula-onda, de De Broglie, e o Princípio da Incerteza de Heisenberg. Ambos os princípios, aplicados ao mundo microscópico do átomo, levam a resultados que divergem do nosso senso comum, sendo suas consequências de difícil aceitação para o estudante. Por essa razão, gastaremos algum tempo fazendo considerações sobre os seus significados quando aplicados às partículas que compõem o átomo, mostrando que suas previsões convergem para as leis clássicas quando eles são aplicados a objetos macroscópicos de massa elevada e velocidades baixas, que compõem o nosso cotidiano.

1.7.1 A HIPÓTESE DA DUALIDADE PARTÍCULA-ONDA

A aplicação do princípio da simetria aos fenômenos da natureza é constante na Física, tendo levado a importantes descobertas ao longo de seu desenvolvimento. Considerando o caráter dualístico onda-partícula, associado à luz, adotado por Einstein para explicar o efeito fotoelétrico, o físico francês Louis Victor de Broglie, em 1924, postulou que deveria existir uma dualidade semelhante para a matéria. A partir dessa hipótese e considerando as equações de Einstein e Planck, que expressam a energia total de uma partícula e de uma onda, respectivamente, De Broglie foi capaz de deduzir a expressão que permite o cálculo do comprimento de onda associado a uma partícula de massa m , que se desloca com a velocidade v e possui onda associada de frequência ν :

$$E_{\text{partícula}} = mv^2$$

$$E_{\text{onda}} = h\nu$$

$$E_{\text{partícula}} = E_{\text{onda}}$$

$$mv^2 = h\nu$$

$$\text{mas: } \nu = \frac{v}{\lambda} \Rightarrow$$

$$mv^2 = h \frac{v}{\lambda} \Rightarrow$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.23)$$

Quando De Broglie publicou sua hipótese, não se dispunha dos recursos experimentais para comprová-la. Essa comprovação só foi feita em 1927, por meio dos trabalhos dos físicos americanos Clinton Joseph Davisson e Lester Halbert Germer, que obtiveram difração de um feixe de elétrons por cristais de níquel; e, independentemente pelo físico inglês George Paget Thomson, que obteve resultados semelhantes utilizando pó de material cristalino. Davisson e Thomson receberam o Prêmio Nobel de Física, em 1937, por esses trabalhos.

1.7.2 O EXPERIMENTO DE DAVISSON E GERMER – A DIFRAÇÃO DE UM FEIXE DE ELÉTRONS

O fenômeno da difração é típico do comportamento ondulatório. Ele ocorre quando ondas de um comprimento de onda λ incidem sobre uma fenda, cuja abertura é da mesma ordem de grandeza que λ . Figuras de difração já haviam sido obtidas em 1912 pelo físico alemão Max Felix Theodor von Laue, ao incidir raios-x sobre cristais. A estrutura interna regular dos cristais, com a separação entre os átomos da mesma ordem que o comprimento de onda λ dos raios-x empregados por Von Laue, atuou como uma rede de difração, dando origem às figuras de difração típicas mostradas na Figura 1.10. Com esse trabalho, Von Laue comprovou a natureza ondulatória dos raios-x, tendo recebido o Prêmio Nobel de Física em 1914.

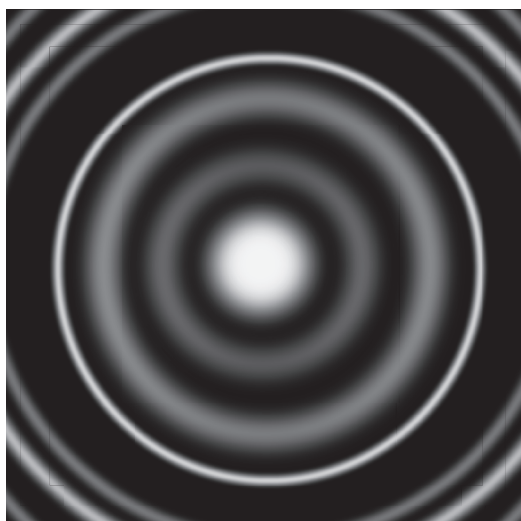


Figura 1.10 – Figura de difração de raios-x por cristais de óxido de zircônio.

Baseados no experimento de Von Laue, Davisson e Germer raciocinaram que, se um feixe de elétron tem uma onda associada, com comprimento de onda λ previsto pela Equação de De Broglie (Equação 1.23), o feixe deve sofrer difração, caso seja empregada uma rede de difração adequada. Em 1927, utilizando o arranjo experimental esquematizado na Figura 1.11, Davisson e Germer obtiveram figuras de difração ao incidirem um feixe de elétron sobre cristais de ouro, mostradas na Figura 1.12, semelhantes à Figura 1.10. A partir das figuras de difração, calcularam o comprimento de onda λ associado ao feixe de elétrons, que se mostrou idêntico ao previsto pela equação de De Broglie (1.23).

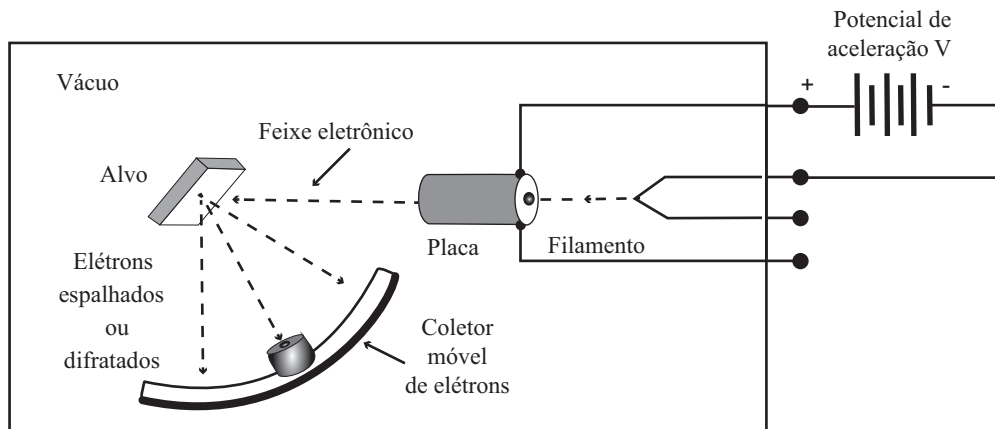


Figura 1.11 – Diagrama esquemático do aparelho de difração de elétrons utilizado por Davisson e Germer.

Fonte: Wehr e Richard (1965). Adaptada.

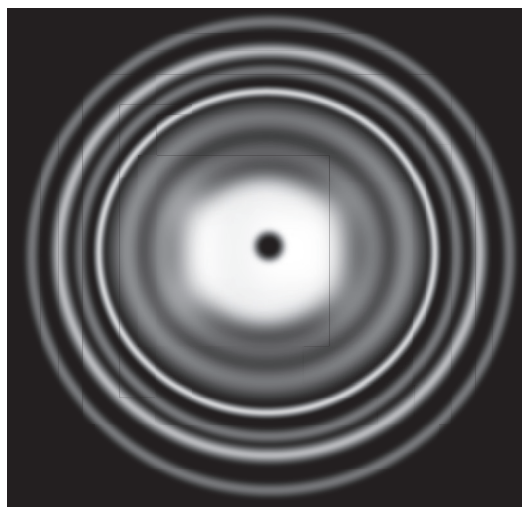


Figura 1.12 – Figura de difração de elétrons por cristais de ouro.

Fonte: Halliday, Resnick e Walker (2021). Adaptada.

Com esse e outros experimentos, ficou definitivamente comprovada a existência de onda associada à matéria. Hoje, a aplicação prática mais evidente da dualidade partícula-onda ocorre nos microscópios eletrônicos. Utilizando feixes eletrônicos de velocidades controláveis, a radiação eletromagnética associada é usada como “fonte de iluminação” dos objetos observados, substituindo a luz visível empregada no microscópio óptico. Com isso, obtêm-se radiações com comprimentos de onda muito menores que o da radiação visível, possibilitando atingir aumentos de até 1 milhão de vezes num microscópio eletrônico, comparado com o aumento da ordem de mil vezes obtido num microscópio óptico.

1.7.3 A HIPÓTESE DE DE BROGLIE E O POSTULADO DE BOHR

A aplicação teórica imediata da hipótese de De Broglie ao átomo de Bohr, antes mesmo de sua comprovação experimental, teve desdobramento interessante. Se o elétron numa órbita estacionária do átomo de Bohr tem um comportamento de onda associado λ , seu valor não pode ser qualquer, pois a onda deve ser contínua. Em outras palavras, se partirmos de um ponto da órbita circular do átomo de Bohr com uma determinada amplitude e fase da onda associada e percorrermos a órbita completa, ao voltarmos ao ponto de partida, a onda associada deve ter as mesmas amplitude e fase, para que não interfira consigo mesma e destrua-se. Matematicamente, isso equivale a dizer que o perímetro do círculo de raio r deve ser igual a um número inteiro de comprimento de ondas.

$$2\pi r = \text{perímetro do círculo} = n \lambda, \text{ onde } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Se a onda associada ao elétron é dada pela equação de De Broglie (1.23), temos

$$2\pi r = n \frac{h}{mv} \Rightarrow mvr = L = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1.24)$$

que é exatamente a condição de quantização do momento angular, introduzida arbitrariamente por Bohr no seu modelo do átomo de hidrogênio.

Com base na hipótese de De Broglie, em 1926 o físico austríaco Erwin Schrödinger propôs o comportamento ondulatório para descrever o movimento do elétron ligado ao núcleo no átomo de hidrogênio. Com isso, deu início ao desenvolvimento da Mecânica Ondulatória, que, além de resolver os problemas apresentados pelo modelo da Física Quântica Clássica, lançou as bases para o desenvolvimento do modelo atômico adotado até hoje. Por esse trabalho, Schrödinger recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1933, juntamente com Paul Dirac.

Antes de determo-nos nos principais detalhes do modelo ondulatório de Schrödinger, vamos tecer considerações sobre o Princípio da Incerteza de Heisenberg, postulado em 1927 pelo físico alemão Werner Heisenberg.

1.7.4 PRINCÍPIO DA INCERTEZA DE HEISENBERG

Esse princípio, um postulado importante no desenvolvimento do modelo quântico adotado atualmente, relaciona-se com o processo de medição de uma grandeza física e a possível alteração que o processo de medição introduz na grandeza avaliada.

No nosso cotidiano, estamos acostumados a ter certeza sobre todas as grandezas associadas a um corpo em todos os instantes. É exatamente essa a ideia transmitida pela Física Clássica. Uma vez conhecida a lei que rege o movimento de um corpo e as condições iniciais de seu movimento, podemos calcular em cada instante a sua velocidade e a sua posição simultaneamente, com precisão absoluta. Já no mundo das partículas, onde se aplica o princípio da incerteza, o ato de determinar a posição de uma partícula com precisão impossibilita qualquer previsão sobre sua velocidade.

Se considerarmos a natureza do próprio ato de observar um objeto, podemos compreender facilmente por que existem essas diferenças. Para um objeto ser “visto” por nossos olhos, ou outro detector adequado, deve haver interação do objeto com alguma fonte de energia, geralmente proveniente de radiação eletromagnética, com o objeto. Como resultado da interação, parte da radiação incidente é refletida e, eventualmente, atinge o detector, permitindo que seja detectada a presença do objeto. Na ausência da interação, o objeto não pode ser detectado. É o que ocorre se entrarmos numa sala absolutamente escura; não há luz para interagir com os objetos da sala, e não podemos detectar visualmente a presença dos objetos.

Além da interação entre a radiação e o objeto, para ser possível detectá-lo, deve haver ainda relação adequada entre o comprimento de onda da radiação incidente e o tamanho do objeto. Se o comprimento de onda for muito menor que a dimensão do objeto, o objeto é uma barreira intransponível para a radiação. Parte da radiação incidente é refletida, possibilitando a visualização perfeita de seu contorno. Se o comprimento de onda for da mesma ordem que a dimensão do objeto, o objeto interage com a radiação, atuando como nova fonte de onda. Ocorre o conhecido fenômeno da difração. Como consequência da difração, não é mais possível visualizar o contorno do objeto. Esse é o fenômeno que limita a resolução dos microscópios. Agora, se o comprimento de onda for muito maior que a dimensão do objeto, a onda simplesmente ignora o objeto, não ocorrendo interação entre este e a radiação, impossibilitando sua detecção. É o que ocorre quando se tenta observar um vírus ao microscópio óptico. Como o vírus é muito menor que o comprimento de onda da luz visível, ele não pode ser observado. Para que isso seja possível, torna-se necessário empregar comprimentos de onda menores, o que só é possível com o auxílio de um microscópio eletrônico.

Com essas considerações em mente, vamos analisar as consequências da observação de um grão de poeira ao microscópio, com raio da ordem de 10^{-6} m, empregando-se luz verde, com $\lambda \cong 500$ nm, região onde nossa visão é mais sensível. Considerando que a massa do grão de poeira é de aproximadamente 10^{-15} kg e que ele se move com a velocidade de aproximadamente 1 mm/s, vamos calcular, e comparar, as quantidades de movimento do grão de poeira e do fóton da luz verde.

$$\text{Quantidade de movimento do fóton} = p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{500 \times 10^{-9}} = 1,32 \times 10^{-27} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

$$\text{Quantidade de movimento do grão de poeira} = mv = 10^{-15} \times 10^{-3} = 10^{-18} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

Comparando-se as quantidades de movimento do grão de poeira e do fóton da luz verde, vê-se facilmente que o efeito do impacto do fóton sobre o grão de poeira é desprezível. Assim, pode-se determinar simultaneamente a posição e a velocidade do grão de poeira com grande precisão.

Agora, vamos considerar a experiência imaginária de observação de um elétron. Considerando que a primeira órbita do átomo de Bohr tem um raio de 0,529 angstroms ($0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$) e que o raio do núcleo é da ordem de 10^{-13} m , é de se esperar que a dimensão do elétron seja dessa ordem. Para a observação desse elétron, deveria ser empregado um fóton de raios γ , $\lambda \cong 10^{-14} \text{ m}$, para ser possível detectar o elétron, sem que ocorresse difração. Vamos considerar que o elétron, com massa da ordem de 10^{-31} kg , desloque-se com o limite superior de velocidade, a da luz, igual a $3 \times 10^8 \text{ m/s}$, e efetuar cálculos análogos ao efetuado para o grão de poeira.

$$\text{Quantidade de movimento do fóton} = p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{10^{-14}} = 6,6 \times 10^{-20} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

$$\text{Quantidade de movimento do elétron} = mv = 9 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^8 = 2,7 \times 10^{-22} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

Comparando-se esses valores, verifica-se facilmente que, na melhor das hipóteses, a quantidade de movimento do fóton é mais de 200 vezes superior à do elétron. Assim, se for determinada com exatidão a posição do elétron, nada se pode dizer a respeito de sua velocidade.

Basicamente, essa é a essência do princípio da incerteza de Heisenberg. Embora ele seja postulado, e não deduzido, a forma geral de sua expressão matemática pode ser facilmente justificada a partir de deduções envolvendo o experimento hipotético de observação de um elétron pela interação com um fóton adequado num microscópio imaginário. Essa dedução relativamente simples foge aos nossos objetivos, podendo ser facilmente encontrada em textos básicos sobre o assunto.

O Princípio da Incerteza de Heisenberg postula que, quando duas grandezas conjugadas são medidas simultaneamente, por exemplo, a posição x e a quantidade de movimento p , suas respectivas incertezas Δx e Δp são ligadas pela expressão

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (1.25)$$

$$\text{Como } \Delta p = m \Delta v$$

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} = \frac{\hbar}{m} \quad (1.26)$$

Essa expressão implica que, para sistemas microscópicos, há um limite na precisão com que se podem determinar duas grandezas conjugadas simultaneamente. Por exemplo, se a incerteza sobre a medida da posição do sistema é baixa $\Delta x \rightarrow 0$. Para manter a igualdade, Δv cresce, tendendo a infinito.

Vamos considerar a aplicação do princípio da incerteza sobre dois sistemas, um macroscópico e outro microscópico, para verificar os efeitos práticos decorrentes de sua aplicação.

O sistema macroscópico seria o nosso grão de poeira anterior, com raio aproximadamente igual a 10^{-6} m, massa igual a 10^{-15} kg e velocidade igual a 10^{-3} m/s. Supondo que sua velocidade possa ser determinada com um erro de 0,1%, teremos $\Delta v = (10^{-3} \times 0,1)/100 = 10^{-6}$ m/s. Aplicando esses valores na expressão do princípio da incerteza, temos:

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \geq \frac{6,6 \times 10^{-34}}{2\pi \times 10^{-15}} \geq 1,05 \times 10^{-19}$$

Substituindo $\Delta v = \frac{10^{-6} \text{ m}}{\text{s}}$ na expressão, tem-se

$$\Delta x \cdot 10^{-6} \geq 1,05 \times 10^{-19} \Rightarrow \Delta x \geq 1,05 \times 10^{-13} \text{ m}$$

Comparando-se esse valor com o raio do grão de poeira, 10^{-6} m, os resultados mostram que, mesmo para uma partícula macroscópica tão pequena, sua velocidade e posição podem ser determinadas simultaneamente, com precisão absoluta.

Como nosso sistema microscópico, vamos agora considerar nosso elétron, com massa de $9,1 \times 10^{-31}$ kg, movendo-se com velocidade da ordem da velocidade da luz, 3×10^8 m/s, na primeira órbita de Bohr do átomo de H. Vamos supor que o erro na medida da velocidade é da ordem de 0,1%. Isso implica que $\Delta v = (3 \times 10^8 \times 0,1)/100 = 3 \times 10^5$ m/s. Aplicando esse valor à expressão do Princípio da Incerteza, temos

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi m} \geq \frac{6,6 \times 10^{-34}}{2\pi \times 9,1 \times 10^{-31}} \geq 1,15 \times 10^{-4}$$

Substituindo $\Delta v = 3 \times 10^5$ na expressão, tem-se

$$\Delta x \cdot 3 \times 10^5 \geq 1,15 \times 10^{-4} \Rightarrow \Delta x \geq 3,8 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Lembrando que o raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de H é igual a $0,529 \times 10^{-10}$ m, isso significa que a incerteza mínima sobre a medida do raio é maior que a própria medida. Em outras palavras, a determinação com precisão da velocidade do elétron impossibilita a determinação de sua posição com qualquer grau de certeza.

Esses dois exemplos são instrutivos, pois permitem mostrar claramente que o princípio da incerteza só tem significado prático quando aplicado a sistemas de massas pequenas e velocidades elevadas. Quando aplicado a sistemas de massas elevadas e velocidades baixas, que normalmente constituem nosso cotidiano, não há qualquer incerteza inerente ao processo de medida, e as grandezas físicas conjugadas podem ser determinadas com precisão, utilizando-se as equações clássicas.

A primeira consequência prática da aplicação do Princípio da Incerteza ao modelo atômico é que órbitas de raios fixos previstas por Bohr para o átomo de H, nas quais o elétron se move com velocidade constante, não têm qualquer significado físico. Como consequência, o elétron ligado ao núcleo só pode ser descrito em termos de probabilidade. Esse fato é um reforço à abordagem ondulatória proposta por Schrödinger para descrever o elétron ligado ao núcleo do átomo de H, pois uma onda associada ao elétron traduz exatamente a ideia da probabilidade de encontrá-lo em algum ponto do espaço, variando-se a probabilidade entre zero e o valor do máximo de amplitude da onda a ele associada.

1.8 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E A MECÂNICA ONDULATÓRIA

A equação de onda proposta para descrever o comportamento de um elétron ligado ao núcleo é o postulado fundamental da Mecânica Ondulatória, não sendo, portanto, deduzida. No entanto, é interessante mostrar que a equação proposta é simplesmente a equação de uma onda estacionária clássica, que descreve seu movimento ondulatório, em que os comprimentos de onda permitidos são governados pela equação de De Broglie. A seguir, é feito o desenvolvimento do procedimento para a dedução da equação de onda que descreve o movimento de uma corda ideal estacionária, que tem suas extremidades fixas entre dois pontos fixos inamovíveis, e a análise das soluções matemáticas advindas desse tratamento.

1.8.1 A EQUAÇÃO DE ONDA PARA UMA CORDA ESTACIONÁRIA

Considere uma corda ideal, homogênea, isotrópica, de massa própria desprezível, presa a duas paredes em dois pontos inamovíveis e suficientemente longa para que os pontos de fixação não perturbem o movimento da corda. A situação é representada no esquema da Figura 1.13.

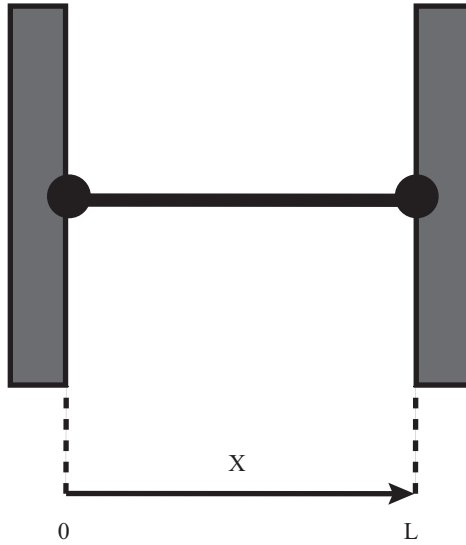


Figura 1.13 – Corda estacionária ideal, presa a dois pontos fixos em paredes inamovíveis.

Suponhamos, agora, que a corda seja perturbada e que a perturbação se propague ao longo da corda. A equação que representa o deslocamento da perturbação Ψ , suposta ser senoidal, é dada pela equação (1.27), advinda da Física Clássica.

$$\Psi(x) = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1.27)$$

onde:

ψ é a amplitude da perturbação em qualquer posição x ,

A é a amplitude máxima da onda,

λ é o comprimento de onda da perturbação ψ e

x é a distância de um ponto da corda em relação à origem do eixo x .

A primeira condição que surge para se descrever o movimento da corda estacionária é que λ não pode assumir qualquer valor, sendo uma grandeza quantizada. O surgimento dessa condição de quantização é decorrência das condições de contorno, que limitam o movimento da corda. Os pontos $x = 0$ e $x = L$ são obrigatoriamente fixos, constituindo os nós da onda.

1.8.2 APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO À CORDA ESTACIONÁRIA

Quando $x = 0$, a condição de contorno exige que $\Psi(0) = 0$, ou seja, que $A \sin(0) = 0$. Como $\sin(0) = 0$, a condição de contorno é sempre obedecida, independentemente do valor de A .

Quando $x = L$, a condição de contorno exige que $\Psi(L) = 0$, ou seja, que $A \sin(2\pi L/\lambda) = 0$.

Como A é sempre diferente de zero (caso A fosse igual a zero, o problema seria trivial, pois não haveria oscilação da corda), $\sin(2\pi L/\lambda)$ deve se anular. A Trigonometria nos diz que isso ocorre sempre que o argumento da função seno seja do tipo $n\pi$, em que $n = 1, 2, 3, 4, \dots, n$. Daí, segue que

$$\frac{2\pi L}{\lambda} = n\pi, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (1.28)$$

Os resultados obtidos para a corda estacionária são interessantes, pois mostram que só são permitidos certos valores de λ , limitados pelo número inteiro n . Isso equivale a dizer que o movimento da corda estacionária é quantizado. Outro ponto interessante é que a restrição sobre os valores possíveis de n e, por conseguinte, dos valores de λ surgem naturalmente, como consequência das restrições matemáticas para que as condições de contorno do sistema sejam obedecidas. Como a corda é unidimensional, necessita-se de apenas um número quântico. Se o problema for estendido para um movimento bidimensional, como o movimento de uma membrana em vibração, as condições de contorno do problema exigirão o surgimento de dois números quânticos. Esse é um procedimento típico da Mecânica Ondulatória. Para cada grau de liberdade de um sistema quântico particular, as condições de contorno exigem o surgimento natural de um número quântico.

Para a corda estacionária, os três primeiros modos de vibração normais são mostrados na Figura 1.14.

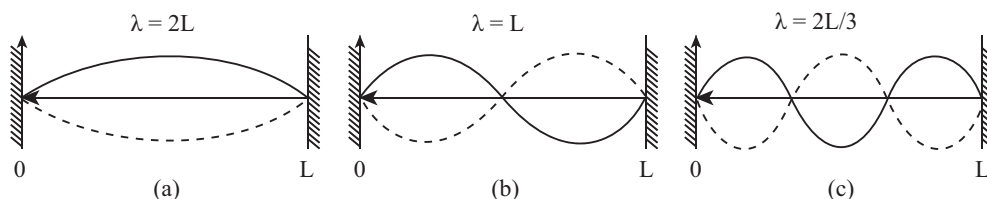


Figura 1.14 – Os três primeiros modos normais de vibração de uma corda ideal de comprimento L .

1.8.3 A EQUAÇÃO DE ONDA PARA A CORDA ESTACIONÁRIA

A equação (1.27), que representa a amplitude da onda estacionária em função da coordenada x , não é a forma mais adequada, uma vez que, normalmente, estamos interessados nos níveis de energia associados a cada modo de vibração permitido. Por isso, é mais comum e adequada a apresentação da equação de onda sob uma forma alternativa, cujo desenvolvimento é mostrado a seguir.

Derivando duas vezes a equação (1.27) em relação à coordenada x , temos:

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda} A \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

Como $\Psi(x) = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi \tag{1.29}$$

Pela equação de De Broglie (1.23), tem-se que $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$.

Sabe-se também que a energia total do sistema E , dada por

$E = T + V$, onde

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

V = energia potencial do sistema

Multiplicando e dividindo a expressão de T pela massa m , a expressão não se altera

$$T = \frac{(m v)^2}{2 m} = \frac{p^2}{2 m}$$

Substituindo o valor de p , obtido da equação (1.23), temos

$$T = \frac{h^2}{2 m \lambda^2} \Rightarrow \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2mT}{h^2} \tag{1.30}$$

Substituindo-se a equação (1.30) na equação (1.29), obtém-se

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -4\pi^2 \frac{2mT}{h^2} \Psi = -\frac{8\pi^2 mT}{h^2} \Psi$$

Mas $E = T + V \Rightarrow T = E - V$

Substituindo, temos

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi \quad (1.31)$$

A equação (1.31) é a equação de onda que descreve o movimento da corda estacionária unidimensional. Se a equação de onda for estendida para um sistema tridimensional, a equação de onda correspondente será dada por

$$\frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_t - V) \Psi(x, y, z) \quad (1.32)$$

onde $E_t = E_x + E_y + E_z$

1.8.4 A EQUAÇÃO DE ONDAS APLICADA A MODELOS ATÔMICOS – INTERPRETAÇÃO DO SIGNIFICADO DA FUNÇÃO DE ONDA POR MAX BORN

Em 1926, Erwin Schrödinger postulou que o movimento de qualquer partícula subatômica seria descrito por uma equação de onda, semelhante à equação (1.32), do mesmo modo que uma partícula macroscópica tem seu movimento descrito pela Física Clássica. A solução da equação de onda, a função Ψ , conteria todas as informações sobre o sistema.

As soluções reais da equação de onda correspondem à amplitude da onda associada ao elétron, não correspondendo, portanto, a qualquer realidade física conhecida. Por analogia com uma onda clássica, na qual o quadrado de sua amplitude máxima A é uma medida da intensidade da onda, o físico e matemático alemão Max Born (1882-1970, Nobel de Física em 1954) postulou que o quadrado da função de onda Ψ em um ponto do espaço reflete a probabilidade de encontrar-se o elétron naquele ponto.

Como decorrência direta da associação feita por Born entre ψ^2 e a probabilidade de encontrar o elétron em cada ponto do espaço ao redor do núcleo do átomo, se somarmos

as probabilidades por todo o espaço, devemos ter a certeza de que o elétron estará naquele espaço (probabilidade 1). Expressando na forma de integral, temos a expressão

$$\oint \psi^2 d\tau = 1,$$

onde o símbolo \oint significa integração em todo o espaço $d\tau$ ao redor do núcleo. Essa condição para que as soluções ψ da equação de ondas tenham significado físico é conhecida como *condição de normalização da função de onda*.

Antes de aplicar a equação de onda para o átomo de hidrogênio, é interessante analisar quais são as possíveis soluções matemáticas de uma equação de onda e quais dessas soluções matemáticas podem refletir uma realidade física do sistema.

Pela forma da Equação 1.32, percebe-se facilmente que são soluções matemáticas de uma equação de onda todas as funções cuja segunda derivada forneça a própria função multiplicada por uma constante. Dentre das funções matemáticas desse tipo mais conhecidas, são soluções matemáticas as funções e^x , e^{-x} , $\sin \xi$, $\cos \xi$, em que ξ representa sistema de coordenadas que descreve o sistema. A pergunta que agora se faz é: todas essas funções são fisicamente aceitáveis? A resposta dessa questão está relacionada com o significado físico atribuído à função de onda $\Psi(\xi)$ por Born. Como o quadrado da função de onda representa a probabilidade de se encontrar o elétron num ponto do espaço, só são soluções fisicamente aceitáveis as soluções matemáticas que forem: i) finitas; ii) unívocas; e iii) contínuas.

A condição i) é necessária porque, se a função $\Psi(\xi) \rightarrow \infty$ conforme $\xi \rightarrow \infty$, em algum ponto do espaço existiria probabilidade infinita de se encontrar a partícula, isto é, haveria certeza sobre sua localização. Isso contrariaria frontalmente o princípio da incerteza de Heisenberg, não sendo, portanto, uma solução fisicamente aceitável para o sistema. Exemplo típico desse caso é a função e^ξ , representada na Figura 1.15.

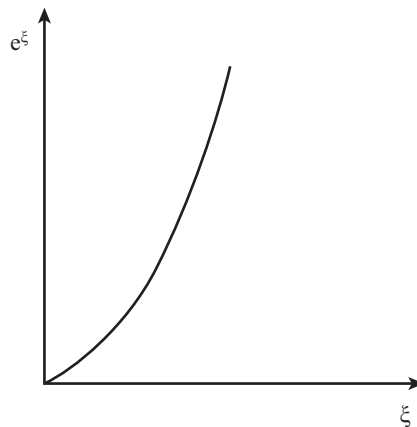


Figura 1.15 – Gráfico da função e^ξ versus ξ . Exemplo de função matemática fisicamente inaceitável pela condição i). À medida que ξ cresce, o valor de e^ξ tende a infinito.

A exigência da condição ii) é decorrente do fato de que, a cada ponto do espaço, deve corresponder um único valor de probabilidade de se encontrar o elétron. Assim, funções como a representada na Figura 1.16 não são uma solução fisicamente aceitável para a função de onda, pois, para um mesmo valor da coordenada ξ , são encontrados vários valores diferentes de $\Psi(\xi)$.

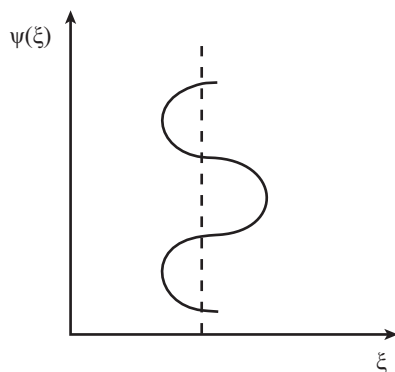


Figura 1.16 – Exemplo de função matemática fisicamente inaceitável pela condição ii). Para um dado valor de ξ , existe mais de um valor de $\Psi(\xi)$.

As funções de onda fisicamente aceitáveis devem variar continuamente, como expresso pela condição iii). Na Figura 1.17, está representada uma função matemática inaceitável como solução física para se descrever a probabilidade associada ao elétron.

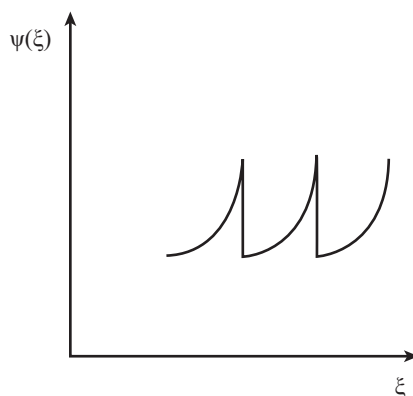


Figura 1.17 – Exemplo de função matemática fisicamente inaceitável pela condição iii). Para determinados valores de ξ , ocorrem descontinuidades no valor de $\Psi(\xi)$.

Após essa discussão, analisando-se novamente as soluções matemáticas iniciais, vê-se que, das funções matemáticas mais comuns, apenas as funções $e^{-\xi}$, $\cos \xi$ e $\sin \xi$

podem ser soluções aceitáveis para se descrever o elétron ligado ao núcleo. As representações gráficas dessas funções são ilustradas a seguir.

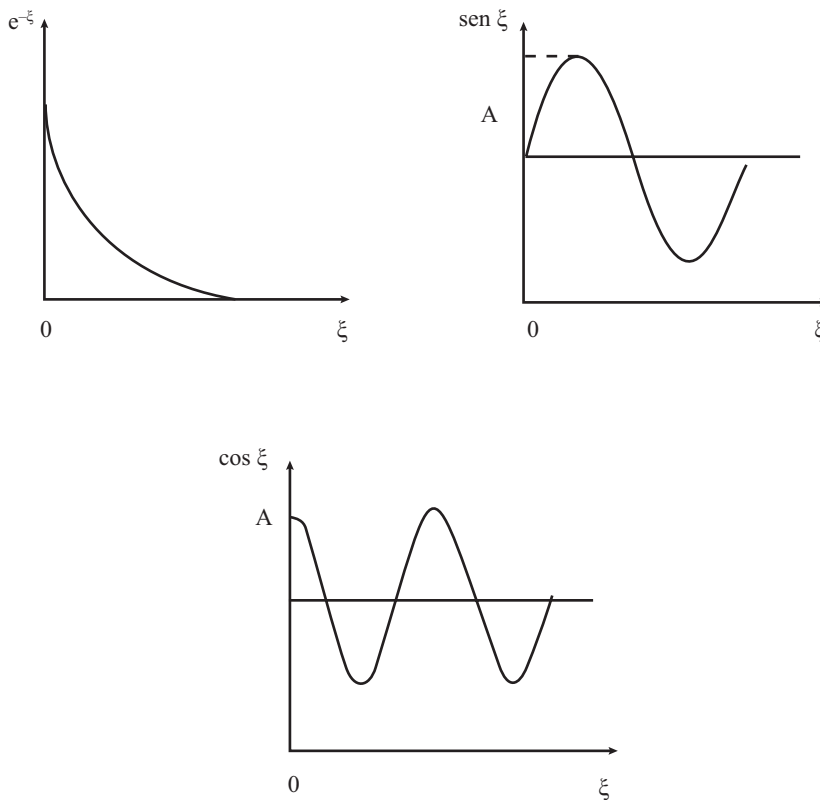


Figura 1.18 – Soluções matemáticas aceitáveis para funções de onda descrevendo o elétron ligado ao núcleo do átomo de hidrogênio.

Analisando-se a representação gráfica da função matemática $e^{-\xi}$ em função de ξ , verifica-se facilmente que seu valor varia desde um valor 1, quando $\xi \rightarrow 0$, até um valor nulo, quando $\xi \rightarrow \infty$, de uma maneira contínua. Além disso, a cada ponto da coordenada ξ corresponde um, e um único valor finito da função $e^{-\xi}$. Desse modo, a função matemática $e^{-\xi}$ é finita, contínua e unívoca, podendo representar uma realidade física associada a um sistema quantizado descrito por uma equação de ondas.

A análise das representações gráficas das funções matemáticas $\text{sen } \xi$ e $\text{cos } \xi$ em função de ξ mostra que as funções, de acordo com suas características próprias, têm seus valores variando continuamente entre os valores $+A$ e $-A$, e que a cada ponto da coordenada ξ corresponde um, e um único valor finito da função $\text{sen } \xi$, ou $\text{cos } \xi$. Desse modo, as funções matemáticas $\text{sen } \xi$ e $\text{cos } \xi$ também podem representar uma realidade física associada a um sistema quântico descrito por uma equação de ondas.

Química Inorgânica Básica: é um livro que reúne a experiência do autor no ensino de Química Geral e Química Inorgânica em cursos de graduação e pós-graduação.

Essa experiência revelou dois pontos importantes: o primeiro refere-se à compreensão dos conceitos quânticos envolvidos em estruturas eletrônicas e do tripé estrutura/ligação química/reatividade dos compostos químicos; o segundo ponto aborda a dificuldade enfrentada pelos alunos na compreensão desses tópicos. Esses temas são abordados no livro utilizando os conceitos de simetria e teoria de grupo, por meio de exemplos relacionados com aspectos energéticos, estruturais e espectroscópicos de átomos e moléculas. Espera-se que a obra seja útil para alunos de graduação e pós-graduação em Química e áreas correlatas.





Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

Química inorgânica básica

Luiz Antonio Andrade de Oliveira

ISBN: 9788521220664

Páginas: 672

Formato: 17 x 24 cm

Ano de Publicação: 2024
