

CAPÍTULO 5

O átomo

AO ESTUDANTE

Embora os filósofos gregos Demócrito e Leucipo (Seção 1-2) tenham suposto corretamente a existência de átomos, eles não poderiam imaginar algo tão sutil como a estrutura de um átomo. Entretanto, átomos não são pequenas esferas homogêneas sem estrutura. Eles são constituídos de partículas menores, mais leves e mais fundamentais, e o nosso estudo de química nos leva agora a considerar a maneira pela qual estas partículas estão reunidas formando átomos.

Por que precisamos estudar a estrutura atômica? Acontece que o comportamento físico e químico da matéria depende da maneira pela qual os átomos formam ligações e reagem entre si. Estas interações são assim muito importantes e, para entendê-las, precisamos inicialmente observar cuidadosamente as partículas que compõem os átomos.

5-1. O átomo divisível

A noção de que átomos pudessem ter uma estrutura interna, que pudessem ser compostos de partículas menores, não foi tomada muito a sério até fins do século dezenove. Mesmo a teoria de Dalton (vista a seguir), a primeira teoria baseada em átomos, que explicou satisfatoriamente muitos aspectos do comportamento químico, admite que átomos são indivisíveis e sem estrutura.

O átomo indivisível de Dalton

John Dalton, um professor de ciências inglês, sugeriu por volta de 1803 que a maioria das observações químicas feitas no século XVIII poderiam ser explicadas simplesmente admitindo-se que a matéria é constituída de átomos. Dalton propôs que:

1. Toda matéria é composta de partículas fundamentais, átomos.
2. Átomos são permanentes e indivisíveis e não podem ser criados nem destruídos.
3. Todos os átomos de um certo elemento são idênticos em todas as suas propriedades e átomos de elementos diferentes têm propriedades diferentes. (Em outras palavras, elementos diferentes têm diferentes propriedades porque seus átomos são diferentes.)

- 4. Uma alteração química consiste em uma combinação, separação ou rearranjo de átomos.
- 5. Os compostos são constituídos de átomos de elementos diferentes em proporções fixas.

Usando estas idéias simples, Dalton fez com que as observações químicas da época parecessem muito razoáveis. Sua teoria, por exemplo, explicou com sucesso por que *a massa é conservada* durante uma reação química. (Se cada átomo tem sua própria massa característica e se os átomos são rearranjados, mas permanecendo inalterados durante uma reação química, então a massa total dos átomos dos reagentes deve ser a mesma que a dos átomos dos produtos.) A *lei da composição definida* é também assim explicada. (Dalton salientou que esta lei é seguida naturalmente se cada composto é caracterizado por proporções fixas entre os números dos átomos dos seus elementos componentes diferentes. Por exemplo, como o composto dióxido de carbono é constituído de átomos de carbono e oxigênio na proporção de 1:2, respectivamente, e como as massas dos átomos de carbono e oxigênio são fixas, segue-se que a composição do dióxido de carbono em massa deve também ser fixa.)

É interessante notar que a teoria de Dalton terminou com a procura do método de transmutação de metais comuns em ouro (ver Seção 1-2). A maioria dos metais foram reconhecidos por Dalton como sendo elementos e, como um átomo de chumbo era considerado permanente, não haveria maneira possível de transformá-lo num átomo de ouro. Dalton estava confuso sobre alguns pontos, como por exemplo a distinção entre uma molécula e um átomo. Além disso, ele chegou a fórmulas incorretas para certos compostos. Suas contribuições foram sempre de grande importância. Ele iniciou o trabalho científico pensando seriamente sobre átomos e desse modo determinou a fase para a próxima e importante questão a ser respondida: "Como e do que são constituídos os átomos?"

Experimentos de eletrólise

A primeira indicação de que matéria e eletricidade deveriam estar relacionadas veio como resultado de alguns experimentos com eletrólise. *Eletrólise* é o uso de uma corrente elétrica para produzir uma reação química. (O sufixo *lise* vem da palavra grega que significa "quebrar" ou "separar". A eletrólise é portanto a separação de alguma coisa por meio elétrico.) Em 1800, dois químicos ingleses, William Nicholson e Anthony Carlisle, demonstraram a decomposição da água, nos gases hidrogênio e oxigênio, pela eletrólise. Mais tarde, dois outros químicos ingleses, Humphrey Davy e seu assistente Michael Faraday, estudaram intensivamente a eletrólise. Em 1832, Faraday mostrou que há uma relação quantitativa entre a quantidade de eletricidade usada e a quantidade de produtos formados durante a eletrólise. Ele também mostrou que, para uma dada quantidade de eletricidade empregada, a quantidade de produto formado depende da natureza daquele produto, isto é, de que substância se trata. Estas observações são geralmente resumidas mais precisamente nas afirmações conhecidas como *leis de Faraday* (ver Seção 19-2).

Experimentos de tubos de descarga

A Fig. 5-1a mostra um dispositivo conhecido como *tubo de descarga de gás*. Ele consiste em um tubo de vidro cilíndrico fechado em ambas as extremidades e com dois eletrodos em forma de discos planos. Ele está conectado a uma bomba de vácuo por meio do pequeno tubo lateral,

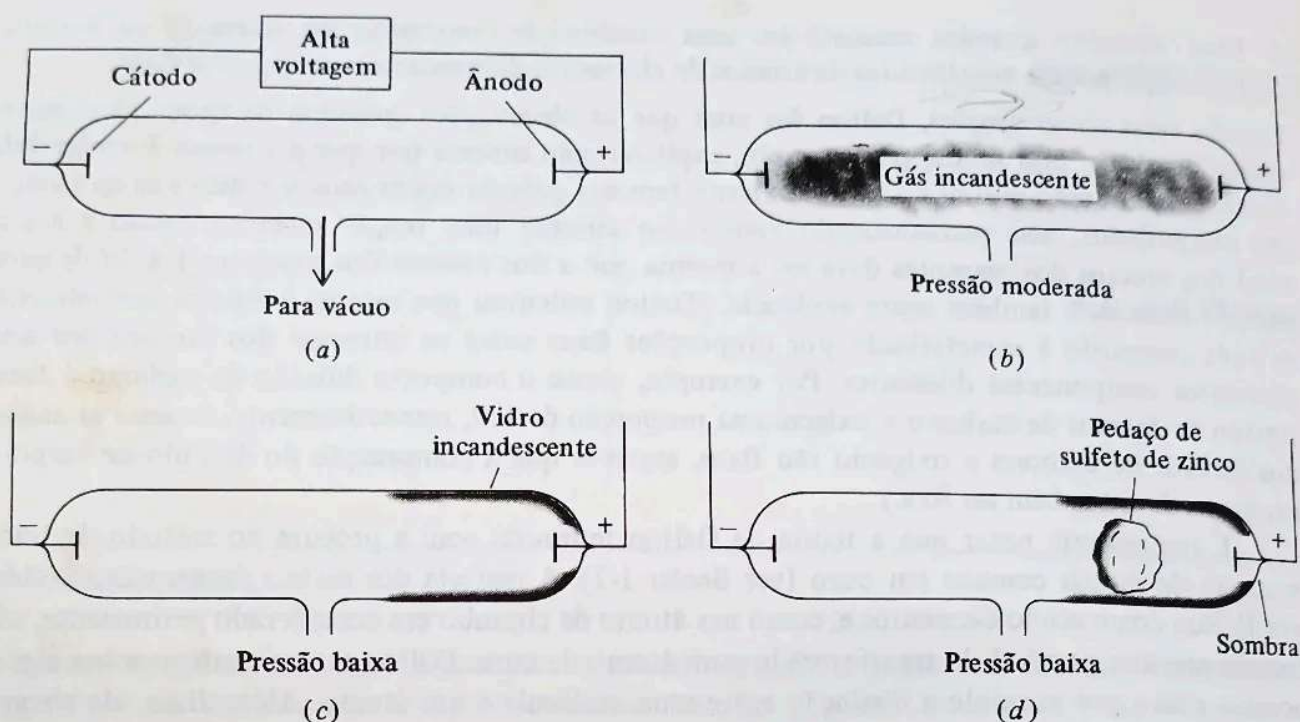


Figura 5-1. Experimentos em tubos de descarga.

e os eletrodos estão ligados a uma fonte de alta voltagem, de 20.000 V. Estes tubos de descarga são chamados freqüentemente de *tubos de Crookes*, depois que William Crookes os usou durante a última metade do século XIX para investigar os efeitos de descargas elétricas em gases a baixa pressão.

Quando uma alta voltagem é aplicada a um tubo de descarga à pressão atmosférica, pouco pode ser observado. Se o ligarmos a uma bomba de vácuo, entretanto, o gás no interior do tubo logo começa a emitir uma leve incandescência, como é visto na Fig. 5-1b. Com a redução ainda maior da pressão, a região incandescente se desloca em direção ao eletrodo carregado positivamente, o *ânodo*. A pressões ainda menores, a incandescência dentro do tubo desaparece e por sua vez o vidro próximo ao ânodo começa a emitir uma incandescência esverdeada, Fig. 5-1c.

Se o experimento acima for feito com um tubo especial no qual tenha sido inserido um pedaço de sulfeto de zinco, como na Fig. 5-1d, o lado do sulfeto de zinco dirigido para o eletrodo carregado negativamente, o *cátodo*, emite uma incandescência brilhante (fosforescência). Esta incandescência, quando examinada sob um microscópio de pequena resolução, mostra-se composta por uma infinidade de pequenas e brilhantes linhas luminosas. E, ainda, o pedaço de sulfeto de zinco projeta uma sombra de bordas nítidas sobre a extremidade anódica do tubo.

Os resultados descritos acima podem ser obtidos utilizando-se *qualquer* metal para os eletrodos. Além disso, começar o experimento com diferentes gases no tubo não altera os resultados, exceto que a coloração da incandescência dentro do tubo varia de gás para gás.

Estes experimentos de tubos de descarga de gases podem ser interpretados da seguinte maneira: a baixas pressões algo deixa o cátodo e se dirige em direção ao ânodo. Este algo foi inicialmente chamado de *raio catódico* e o nome ainda é usado. O raio catódico não é energia radiante, como a luz. Os raios luminosos do sulfeto de zinco indicam que o raio catódico é composto de um fluxo de partículas, cada linha luminosa sendo causada por uma partícula do raio

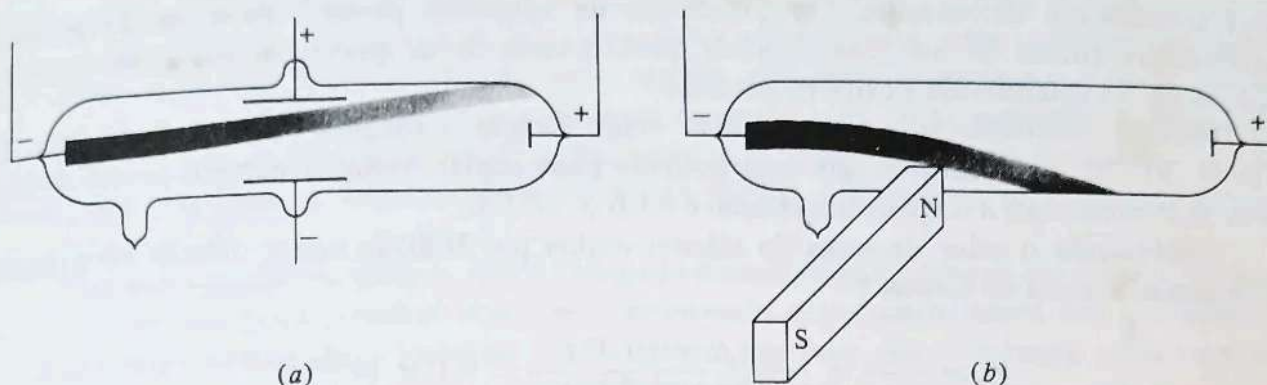


Figura 5-2. Deflexão de raios catódicos por campos aplicados: (a) campo elétrico (b) campo magnético.

catódico que se choca com o sulfeto de zinco. A sombra projetada pelo pedaço de sulfeto de zinco tem bordas nítidas e portanto as partículas, quando deixam o cátodo, devem percorrer linhas retas. (Se as partículas pudessem se mover em linhas curvas, a sombra estaria ausente ou suas bordas não seriam nítidas.) A incandescência dentro do tubo é o resultado da colisão das partículas com as moléculas do gás no tubo. A uma pressão muito baixa, a maioria das partículas atinge a extremidade anódica do tubo, sem colidir com moléculas de gás, onde elas provocam a incandescência do vidro.

Podemos aprender mais sobre tubos de descarga de raios catódicos? Sim; raios catódicos podem ser desviados aplicando-se um *campo-elétrico*. A Fig. 5-2a representa um tubo de descarga modificado pela adição de um par de placas metálicas. Quando estas placas apresentam carga elétrica oposta, o feixe de partículas sofre um desvio como ilustrado. Um experimento semelhante foi realizado pela primeira vez com sucesso por J. J. Thomson em 1897 e indica que as partículas do raio catódico têm carga elétrica *negativa*.

A corrente de partículas que constitui o raio catódico pode também ser desviada por um *campo magnético*, como ilustra a Fig. 5-2b. A direção do desvio está de acordo com aquela prevista pelas leis da física, se admitirmos que as partículas são *negativamente* carregadas.

As partículas que compõem os raios catódicos têm sempre a mesma carga elétrica e a mesma massa. Como suas propriedades independem do material que constitui o cátodo, pode-se concluir que *elas estão presentes em toda a matéria*. Estas partículas são chamadas *elétrons*.

Em um excelente experimento, Thomson aplicou simultaneamente um campo elétrico e um campo magnético a raios catódicos e de seus resultados foi capaz de calcular a relação entre a carga do elétron e a sua massa (e/m). Atualmente o valor desta relação carga para massa é:

$$\frac{e}{m} = -1,76 \times 10^8 \text{ C g}^{-1}$$

onde C representa *coulomb*, uma unidade de carga elétrica. (Ver Apêndice B.)

Em 1908, Robert A. Millikan efetuou um experimento clássico, no qual determinou a carga do elétron. Ele vaporizou gotas de óleo entre duas placas metálicas que podiam ser eletricamente carregadas. Uma única gotícula podia ser observada por meio de um microscópio, verificando-se que tal gotícula caía pelo ar sob influência da gravidade. Aí Millikan irradiou o espaço entre as placas com raios-X. Estes, chocando-se com moléculas de ar, retiravam elétrons destas e alguns destes elétrons eram capturados pelas gotículas de óleo. Carregando a placa superior positivamente e a inferior negativamente, Millikan conseguiu evitar a queda de uma gotícula de óleo, quando a força eletrostática ascendente sobre a gotícula era contrabalançada com a

força gravitacional descendente. Da quantidade de carga das placas e da massa da gotícula (determinada através de sua velocidade de queda através do ar quando as placas não estavam carregadas), foi determinada a carga da gotícula.

Millikan descobriu que as gotículas eram sempre carregadas por um múltiplo de $-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$. Raciocinando que uma gotícula pode captar qualquer número inteiro de elétrons, ele concluiu que a carga de um elétron é $-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Combinando o valor da carga do elétron obtida por Millikan com a relação carga/massa de Thomson, a massa do elétron é

$$m = \frac{e}{e/m} = \frac{-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}}{-1,76 \times 10^8 \text{ C g}^{-1}} = 9,1 \times 10^{-28} \text{ g}$$

COMENTÁRIO ADICIONAL

Todos os elétrons são semelhantes em carga e em massa. Eles estão presentes em toda a matéria e são um dos seus constituintes subatômicos.

Experimentos com tubos de descarga de raios catódicos revelam-nos que a matéria contém partículas carregadas negativamente, os elétrons. Podemos aprender ainda mais? Sim, usando um tubo de descarga modificado, no qual o cátodo apresente uma fenda, como mostra a Fig. 5-3. Um tubo deste tipo foi empregado pela primeira vez por E. Goldstein em 1886. Quando Goldstein produzia vácuo num tubo e aplicava uma voltagem alta entre os eletrodos, observava uma linha luminosa emergindo da fenda do cátodo no lado oposto do ânodo, como apresentado no diagrama. Ele chamou esta linha luminosa de *raio canal*. O raio canal tem uma cor que depende da natureza do gás residual no tubo. Também, devido à possibilidade de desviar o caminho de um raio canal utilizando um campo elétrico ou magnético, pode-se demonstrar que o raio consiste em uma mistura de partículas diferentes, mesmo que esteja presente um único tipo de gás puro (a baixa pressão) no tubo. Todas as partículas são carregadas *positivamente*, mas se determinarmos a grandeza destas cargas verificaremos que elas não são todas iguais. Elas são múltiplos de $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, isto é, encontramos partículas com carga de $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $3,2 \times 10^{-19} \text{ C}$, $4,8 \times 10^{-19} \text{ C}$, e assim por diante.

Tudo isto pode ser explicado da seguinte maneira: o raio catódico, como vimos, é constituído por um feixe de elétrons que deixa o cátodo e se dirige para o ânodo. Alguns destes elétrons se chocam com moléculas de gás e o fazem com força suficiente para retirar elétrons delas. Cada uma destas moléculas tem agora deficiência de um ou mais elétrons e conseqüentemente

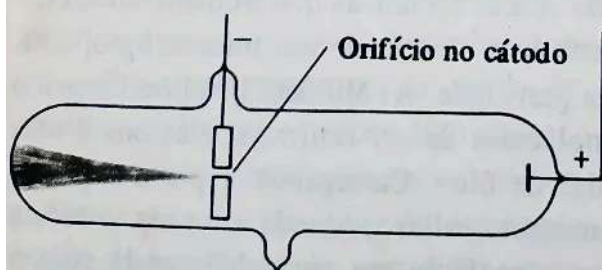


Figura 5-3. Tubo de raios canais de Goldstein.

carrega uma *carga positiva*. O ânodo e o cátodo criam um campo elétrico dentro do tubo de descarga, o que faz com que as moléculas carregadas positivamente sejam aceleradas em direção ao cátodo. A maioria destas se choca com o cátodo, mas algumas atravessam a fenda e podem ser detectadas pela luminosidade que produzem do outro lado. Estas moléculas carregam diferentes quantidades de carga positiva dependendo da quantidade de elétrons que tenham perdido. Suas massas são sempre maiores do que a de um elétron e além disso dependem da natureza do gás residual no tubo.

Por que quando um elétron, que é carregado *negativamente*, é removido de uma molécula, esta adquire uma carga positiva? Pode ser demonstrado experimentalmente que moléculas não carregam carga elétrica. Se a remoção de um elétron faz com que a molécula tenha uma carga positiva, deve ser verdadeiro que moléculas são compostas de partículas carregadas positivamente, assim como de elétrons. Quando a carga positiva total for igual à carga negativa total (devido aos elétrons), a carga final será zero. Mas, se um ou mais elétrons são perdidos, a carga positiva sobrepuja a carga negativa; assim, a molécula terá uma carga positiva.

Átomos ou moléculas que ganharam ou perderam elétrons são chamados *íons negativos* ou *positivos*, respectivamente. Cada íon é representado por um símbolo ou fórmula seguido por um sobrescrito indicando o número de cargas unitárias que ele possui. Assim, Na^+ representa um átomo de sódio que *perdeu* um elétron; S^{2-} , um átomo de enxofre que *ganhou* dois elétrons; e O_2^+ , uma molécula de oxigênio que perdeu um elétron.

O átomo de Thomson

Além dos elétrons, o que mais está presente em um átomo? Qual é a estrutura do átomo? Em 1898, J. J. Thomson propôs respostas a estas perguntas com um modelo para a estrutura do átomo. Thomson raciocinou da seguinte maneira: elétrons podem ser retirados de um átomo deixando um íon positivo que tem massa bem maior do que um elétron. Talvez, portanto, cada átomo seja composto de uma parte positiva grande e pesada mais uma quantidade de elétrons menores e mais leves. Especificamente, o modelo do átomo de Thomson era uma esfera de carga elétrica positiva na qual estavam contidos alguns elétrons. A porção positiva continha a maior parte da massa do átomo. (Mais tarde, Thomson postulou que os elétrons estavam dispostos em anéis e se movendo em órbitas circulares através da esfera positivamente carregada.) Havia algo intuitivamente satisfatório com este modelo, que foi aceito por físicos e químicos até que os experimentos feitos por Rutherford, Geiger e Marsden, descritos a seguir, demonstraram que o modelo de Thomson não podia ser correto.

Em 1896, W. Röntgen fazia experimentos com um tubo de descarga de raios catódicos totalmente envolvido por pedaços de papelão preto. Encontrava-se nas proximidades um pedaço de papel coberto com uma película de um composto que, como o sulfeto de zinco, emitia luz quando atingido por raios catódicos. Trabalhando num recinto escuro, Röntgen notou que o papel fosforescia. Mais tarde ele descobriu que chapas fotográficas (os precursores do filme fotográfico) em caixas fechadas tinham inexplicavelmente sido veladas (expostas). Ele chegou à conclusão de que radiações desconhecidas, ou "raios-X", tinham atravessado o vidro, o papel e o papelão, causando o estranho fenômeno. Raios-X são formados quando elétrons de alta energia (raios catódicos) se chocam com um metal ou outro alvo. São radiações eletromagnéticas muito parecidas com a luz, mas de maior frequência (Seção 5-3).

Mais tarde, no mesmo ano, o físico francês H. Becquerel demonstrou que compostos do

elemento urânio velariam uma chapa fotográfica, mesmo que a chapa estivesse completamente protegida da luz por um papel opaco. Seu trabalho foi complementado por Marie e Pierre Curie e outros que descobriram que diversos elementos emitiam radiações semelhantes aos raios-X. Eventualmente foi reconhecido que estas substâncias “radioativas” contêm átomos que sofrem decaimento ou desintegração. (Átomos não são indestrutíveis!) São observados três tipos de radiação resultantes da desintegração de elementos radioativos naturais. Estes são chamados partículas α (alfa), partículas β (beta) e raios- γ (gama). Sabe-se que *partículas α* são núcleos de átomos de hélio movendo-se rapidamente (ver a seguir), *partículas β* são elétrons que se movem rapidamente e *raios- γ* são raios-X de alta energia.

O átomo nuclear

Pouco depois do início do século XX, E. Rutherford, H. Geiger e E. Marsden estudaram a trajetória de partículas α bombardeando folhas finas de diferentes materiais, como papel, mica e ouro. Eles observaram que algumas das partículas sofriam desvio em suas trajetórias quando passavam através destas substâncias, isto é, as partículas eram *espalhadas*. Rutherford ficou intrigado com este espalhamento e pediu a Geiger e Marsden para fazerem um estudo mais detalhado do espalhamento de partículas α por uma fina lâmina de ouro (0,01 mm). A Fig. 5-4 esquematiza o aparelho que eles usaram. Neste aparelho, as partículas α eram detectadas através de um pequeno anteparo móvel coberto de sulfeto de zinco.

Naquela época os resultados do experimento foram impressionantes. Rutherford, pensando em termos do modelo do átomo de Thomson, argumentou que em lugar nenhum durante sua passagem através da lâmina uma partícula α encontraria uma concentração alta de carga, e portanto, em tempo algum seriam exercidas grandes forças sobre a partícula. Ele esperava, portanto, que a maioria das partículas α atravessassem a lâmina sem espalhamento; talvez com algumas delas se desviando com pequenos ângulos, como pode ser visto na Fig. 5-5a. Embora a maioria das partículas α atravessasse a lâmina com pouco ou mesmo nenhum espalhamento, um número considerável foi desviado com ângulos de moderados a grandes. Para algumas, o ângulo de espalhamento foi maior do que 90%; isto significa que estas partículas α foram lançadas de volta pela lâmina, emergindo do mesmo lado pelo qual elas haviam entrado. Rutherford con-

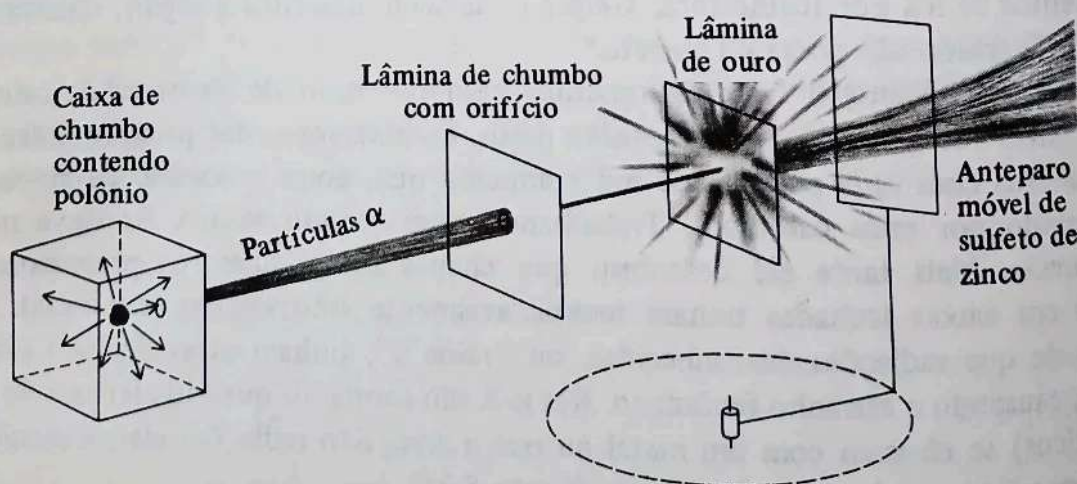


Figura 5-4. O experimento de Rutherford-Geiger-Marsden.

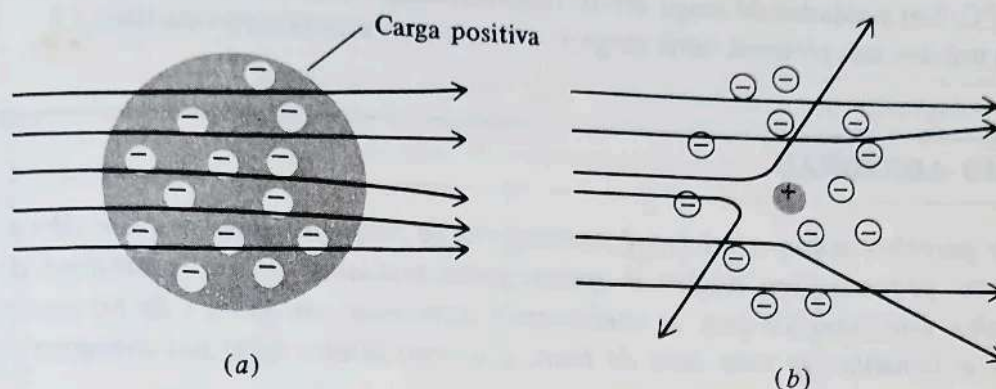


Figura 5-5. Deflexões de partículas α esperadas: (a) átomo de Thomson, apenas pequenas deflexões; (b) átomo de Rutherford, deflexões pequenas e grandes.

cluiu que somente repulsões muito fortes poderiam inverter a direção das partículas α , e como o átomo de Thomson não falava em tais repulsões, Rutherford concluiu que o modelo de Thomson deveria estar errado.

Neste ponto Rutherford lembrou uma idéia que foi proposta em 1904 por um físico japonês, H. Nagaoka, que sugeria que um átomo seria composto de um núcleo muito pequeno carregado positivamente (no centro do átomo) rodeado por uma região comparativamente grande contendo os elétrons. Rutherford corretamente argumentou que só ocorreria um desvio de uma partícula α se esta se aproximasse do núcleo massivo¹, compacto e positivamente carregado e, aproximando-se bastante, experimentariam grandes desvios, como ilustra a Fig. 5-5b.

Rutherford reconheceu que os resultados de Geiger-Marsden não poderiam servir para distinguir entre um núcleo carregado positivamente e um carregado negativamente, já que um núcleo negativo pesado também provocaria deflexões grandes. Entretanto, ele admitiu que o núcleo era positivo, porque sabia que elétrons têm massas relativamente baixas e, se um núcleo é constituído de um conjunto de elétrons, uma partícula α mais provavelmente removeria o núcleo do átomo ao invés de se desviar. Como foi observado que o desvio das partículas α ocorre, Rutherford propôs que a parte do átomo *não eletrônica*, isto é, *positiva e massiva*, estava associada ao núcleo.

O átomo moderno

O modelo atual do átomo é um descendente direto do átomo de Rutherford. Acreditamos que o átomo seja composto de duas regiões: (1) o pequeno *núcleo*, compreendendo toda a carga positiva e praticamente toda a massa do átomo e (2) a *região extranuclear* (o restante), composta de elétrons. A carga positiva no núcleo é muitas vezes expressa em unidades que são da *magnitude* da carga do elétron e é chamada de *número atômico*, Z . Por exemplo, um átomo de lítio tem um núcleo com carga $+4,8 \times 10^{-19} \text{ C}$ e três elétrons tendo cada um uma carga de

¹Massivo, aqui e em outras partes deste livro, é usado para significar “com massa elevada” e não “fisicamente grande”.