

# TLQ - Anotações dos Slides

Felipe B. Pinto 61387 - MIEQB

6 de janeiro de 2022

## Conteúdo

<b>Slide 1 Teoria Atômica I</b>	<b>2</b>	7 Equação de Rydberg . . .	10
1 Do grego: Átomos . . . .	2	8 Generalizando para além	
2 Teoria Atômica de Dalton	2	do hidrogênio . . . . .	10
3 J. J. Thomson: modelo		<b>Slide 20 Reatividade Quí-</b>	
pudim de passas . . . . .	3	<b>mica</b>	<b>11</b>
4 Experimento da folha de		1 Comparação $\text{NH}_3$ e $\text{BH}_3$ .	11
ouro de Rutherford . . . .	3	<b>Slide 21 Reatividade Quí-</b>	
5 Teoria orbital de Bohr . .	3	<b>mica</b>	<b>12</b>
<b>Slide 2 Teoria Atômica</b>		1 Requisitos de reação de	
<b>II</b>	<b>6</b>	duas moléculas segundo a	
1 Teoria orbital de Bohr (cont.)	6	TOF . . . . .	12
2 Refração . . . . .	6	Exemplo 1 Troca isotópica	
3 Interferência . . . . .	7	entre $\text{H}_2$ e $\text{D}_2$ . . . . .	14
4 Difração . . . . .	7	<b>Slide 22 Reatividade Quí-</b>	
5 Efeito fotoelétrico . . . .	7	<b>mica</b>	<b>15</b>
6 Comprimento de onda do		1 Reação $\text{H}_2$ com $\text{F}_2$ . . . .	15
eletron . . . . .	9		

# Slide 1 – Teoria Atômica I

## História

### 1 Do grego: Átomos

No 5º Século A.C o filósofo Leucippus de Miletus originou a filosofia atômica, seu discípulo Democritus de Abdera nomeou átomo significando literalmente indivisível, e caracterizou os átomos por possuírem tamanhos e formas diferentes atribuindo a matéria que eles formam suas características.

A filosofia atômica nunca foi aceita por Aristotles e como sua filosofia deu origem a igreja cristã na europa, a igreja perseguiu aqueles que iam contra a filosofia aristotélica, atrasando bastante o desenvolvimento da teoria atômica.

### 2 Teoria Atômica de Dalton

Apenas no século 19 d.c a teoria atômica foi retomada com a publicação do livro *A New System of Chemical Philosophy* de John Dalton com base no princípio da conservação de massa em reações químicas de Lavoisier, elevando o conceito filosófico de átomo para uma teoria química. Dentre os conteúdos de sua publicação se discutiam o seguinte:

#### 2.1 Postulados

1. Elementos consistem de minúsculas particulas sem carga, indestrutíveis e indivisíveis;
2. Todos os átomos do mesmo elemento são iguais, diferentes elementos possuem diferentes tipos de átomos;
3. Átomos não são nem criados nem destruídos;
4. Diferentes átomos podem se juntar em simples proporções para formar “átomos compostos”.

## 3 J. J. Thomson: modelo pudim de passas

### 3.1 Pretexto: Experimentos com ampola de Crooks

Ampolas alongadas e vedadas onde se podia inserir gases e reduzir sua pressão com uma bomba de vácuo, além de possuir um cátodo e um anodo de pilhas em cada uma das suas extremidades.

Ao diminuir a pressão á 10 mmHg no interior de uma ampola preenchida com hidrogênio uma luz rosa passou a ser emitida pela ampola.

...

- átomos possuem pequenas partículas carregadas negativamente (elétrons)
- núcleo positivo constitui praticamente toda a massa do átomo

## 4 Experimento da folha de ouro de Rutherford

Bloco contendo Rádio emissor de partículas (positivas) que colidem com uma fina lamina de ouro, verificando o desvio das partículas que poderiam apenas ser explicadas pela interação elétrica com o campo gerado pelo núcleo dos átomos de ouro, que para possuir um campo suficientemente forte precisa ser pequeno.

Para que o núcleo seja pequeno, os elétrons tem que orbitar ao seu redor, e se esse for o caso pelas leis de Maxwell partículas carregadas em aceleração perdem energia em forma de ondas eletromagnéticas e os elétrons se colidiria com o núcleo causando a em alguns milésimos o que obviamente não ocorre.

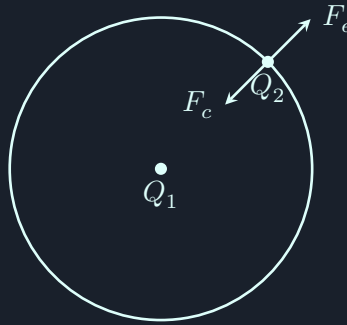
A conclusão desse experimento contraria Maxwell, e por isso Rutherford descontinuou seus estudos atômicos.

## 5 Teoria orbital de Bohr

Usando o “*insight*” de Rutherford

1. Elétrons existem em estados estacionários

2. Qualquer variação do elétron no estado estacionário implica em absorção e emissão de ondas eletromagnéticas
3. momento angular do elétron é quantizado ou  $L = |m_e \vec{v} \times \vec{r}| = n \hbar \quad \forall n \in \mathbb{K}$   
onde  $\hbar = h/2\pi$



## Raio da órbita

$$m_e v^2 / r = F_c = F_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \wedge m_e v r = \frac{n\hbar}{2\pi} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e \left(\frac{n\hbar}{2\pi m_e r}\right)^2} \Rightarrow r = \frac{\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{e^2 \pi m_e}$$

## velocidade do elétron

$$m_e v r = \frac{n\hbar}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{2\pi m_e \left(\frac{\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{e^2 \pi m_e}\right)} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n\hbar}$$

## Energia Cinética

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{m_e}{2} \left( \frac{e^2}{2\epsilon_0 n\hbar} \right)^2 = \frac{\left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right)}{n^2} = k/n^2$$

## Energia Potencial

$$E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{e^2 \pi m_e}\right)} = \frac{-2 m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2} = -2 k/n^2$$

## Energia total

$$E_t = E_c + E_p = k/n^2 - 2 k/n^2 = -k/n^2$$

k

$$\begin{aligned} k &= \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = \\ &= \frac{9.10938356 * 10^{-31} \text{ kg} * (1.60217662 * 10^{-19} \text{ C})^4}{8 * (8.8541878128 * 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 * (6.62607015 * 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1})^2} \cong \\ &\cong 2.179872251033439 * 10^{-18} \frac{\text{kgC}^4\text{m}^2\text{Hz}^2}{\text{F}^2\text{J}^2} \cong 2.17987 \text{ E} - 18 \frac{\text{kgC}^4\text{m}^2\text{Hz}^2}{\text{F}^2\text{J}^2} \end{aligned}$$

## Slide 2 – Teoria Atômica II

### 1 Teoria orbital de Bohr (cont.)

#### Energia de Ionização do Hidrogênio

$$E_i = \lim_{n \rightarrow \infty} |E_{t0} - E_{tn}| = \lim_{n \rightarrow \infty} k |1^{-2} - n^{-2}| = k \cong 2.179\,87\,\text{E} - 18$$

#### Espectro de emissão do Hidrogênio

Apesar das derivações da teoria de Bohr, ela permite prever o espectro de emissão do hidrogênio

...

## Fenômenos Ondulatórios

### 2 Refração

Quando uma onda passa a se propagar em um meio diferente.

Consequencias

- Alteração do comprimento de onda e consequentemente a velocidade de propagação (a frequência depende apenas da origem).
- Alteração da direção de propagação.

regra geral matéria interfere negativamente com a propagação de onda, diminuindo sua velocidade e comprimento de onda e aumentando o desvio.

### 3 Interferencia

Interação dentre ondas de mesmas características.

#### Tipos:

##### Construtiva

Momento de sincronização onde suas amplitudes se somam

##### Destrutiva

Momento de sincronização onde suas amplitudes se subtraem

### 4 Difração

Ocorre quando uma onda passa por um obstáculo com ordem de grandeza próxima do comprimento de onda.

### 5 Efeito fotoelétrico

Fenômeno que ocorre quando placas carregadas recebem emissão eletromagnéticas liberam elétrons

- Energia cinética dos elétrons depende da frequência da onda eletromagnética
- A quantidade de elétrons depende da intensidade da onda.

## Foton (Quanta)

Energia associada a uma dada frequência.

Explicando o efeito fotoelétrico pela característica dos elétrons de apenas receberem uma quantidade fixa de energia (chamada de “quanta” por Einstein e substituída por “foton” pela aceitação do conceito da dualidade partícula-onda dos elétrons proposto pelo príncipe Louis de Broglie (1924))

$$E = h \nu$$

$h$ : Constante de Plank =  $6.6261 \times 10^{-34}$  J s

$\nu$ : Frequencia da radiação

## Dualidade partícula-onda (Príncipe Louis de Broglie)

$$\lambda \nu = c \wedge E = h \nu \implies E = \frac{h c}{\lambda} = m_e c^2 \implies E = \frac{h v}{\lambda} = m_e v^2 \implies \lambda = h / m_e v = h / P$$



## 6 Comprimento de onda do eletron

O perímetro de uma determinada orbita de um eletron ao redor do núcleo terá de ser sempre um múltiplo inteiro do comprimento de onda do eletron

$$P = n \lambda = 2 \pi r \implies \lambda = 2 \pi r / n$$

### Quantização do momento angular

$$\begin{aligned} |\vec{L}| &= |m_e \vec{v} \times \vec{r}| = m_e v r \sin \theta = \frac{m_e v r}{h} \lambda = \frac{n}{2 \pi} \hbar \implies \\ \implies |\vec{L}| &= n \frac{\hbar}{2 \pi} = n \hbar \end{aligned}$$

## 7 Equação de Rydberg

$$\bar{\nu}_H = R_H(n^{-2} - m^{-2}) \quad \forall \{n, m\} \in \mathbb{K} : m > n$$

$R_H$ : Constante de Rydberg  $109678.746 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}$ : Número de onda

### Comparação com Variação de energia do elétron

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \lambda^{-1} \wedge \lambda \nu = c \wedge h \nu = \Delta E = k |n_1^{-2} - n_2^{-2}| \implies \\ \implies \bar{\nu} &= \frac{k}{h c} |n_1^{-2} - n_2^{-2}| \end{aligned}$$

### Massa reduzida do átomo

Levando em consideração a massa do elétron e átomo

$$\begin{aligned} R_H &= 109678.764 \text{ cm}^{-1} \cong R \mu_H = (k/h c) \left( \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \right) = \\ &= \left( \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \right) \left( \frac{m_e (1836 m_e)}{m_e + (1836 m_e)} \right) = \frac{m_e^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \frac{1836}{1837} \cong 109677.6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

## 8 Generalizando para além do hidrogênio

$$F_e = \frac{-e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r^2} \rightarrow \frac{-Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r^2} \quad \forall \{Z\} \in \mathbb{K}$$

## Slide 20 – Reatividade Química

### Reatividade Química segundo a TOM

#### 1 Comparação $\text{NH}_3$ e $\text{BH}_3$



## Slide 21 – Reatividade Química

### Reatividade Química e Simetria Orbital

#### 1 Requisitos de reação de duas moléculas segundo a TOF

Para duas moléculas reagirem facilmente, devem obedecer as seguintes condições:

- I **Fluxo de elétrons** da **HOMO** do doador eletrônico para a **LUMO** do aceitador eletrônico a medida que as duas moléculas reagentes se aproximam.
- II **Interação construtiva** entre as OMs da **HOMO** do doador e a **LUMO** do aceitador na aproximação.
- III **Energias próximas** dos orbitais **HOMO** do doador e **LUMO** do aceitador
- IV **Formação e quebra de ligações químicas** é resultado da mistura **HOMO**→**LUMO**

**Reações que obedecem as quatro regras** são ditas **permitidas por simetria** e, geralmente ocorrem com energias de ativação relativamente pequenas.

##### 1.1 I Critério

**Fluxo de elétrons** da **HOMO** do doador eletrônico para a **LUMO** do aceitador eletrônico a medida que as duas moléculas reagentes se aproximam.

[Desenho]

## 1.2 II Critério

**Interação construtiva** entre as OMs da **HOMO** do doador e a **LUMO** do aceitador na aproximação.

[Desenho]

Interação **Positivo-Positivo** e **Negativo-Negativo** dentre **HOMO** e **LUMO**

### Movimento de elétrons

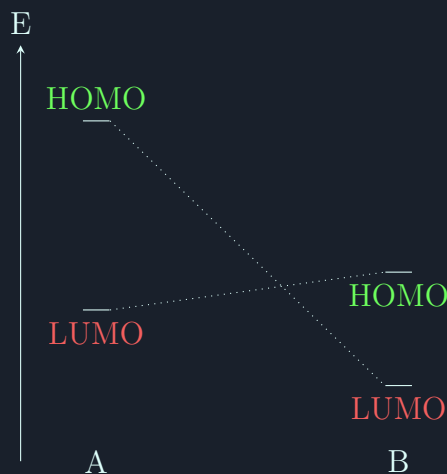
Apresentando a seta que representa o movimento eletrônico temos um **aparente** impedimento por simetria.

[Desenho]

Como ambas as moléculas são independentes podemos inverter os sinais dos orbitais moleculares.

## 1.3 III Critério

**Energias próximas** dos orbitais **HOMO** do doador e **LUMO** do aceitador



**Catalizadores** são usados para promover as reações ajustando o sistema seguindo essa regra.

## 1.4 IV Critério

Formação e quebra de ligações químicas é resultado da mistura  
**HOMO** → **LUMO**  
[desenho?]

### Exemplo 1 Tróca isotópica entre $\text{H}_2$ e $\text{D}_2$



...

## Slide 22 – Reatividade Química

### Reatividade Química e Simetria Orbital

#### 1 Reação $\text{H}_2$ com $\text{F}_2$



**HOMO** da  $\text{H}_2$  com a **LUMO** do  $\text{F}_2$

Proibida por simetria  
[Desenho]

**LUMO** da  $\text{H}_2$  com a **HOMO** do  $\text{F}_2$

Aparentemente permitida por simetria  
[Desenho]

Segundo a [hyperlink]TOF, para duas moléculas reagirem devem ser obedecidas as duas condições