

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

M.I. em Eng. Química e
Bioquímica

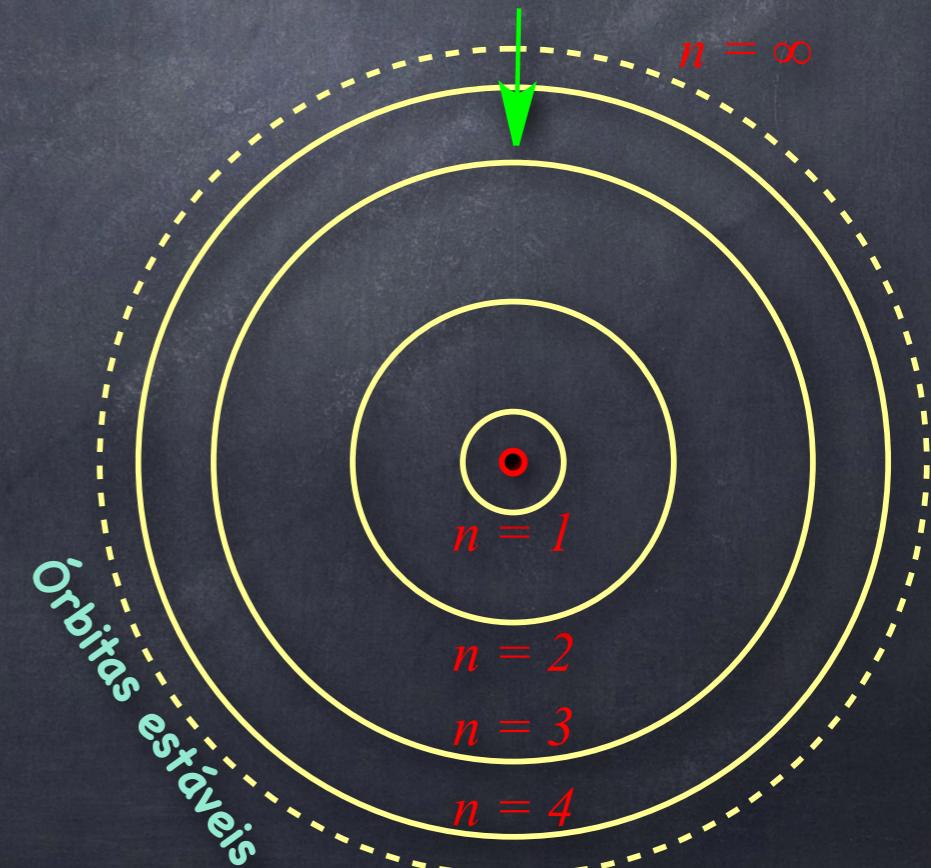
Aula 2

Teoria atómica

- Concluímos que a energia total (E_t), a energia cinética do eletrão (E_c) e a energia potencial (E_p) do átomo de hidrogénio dependem unicamente do valor do número quântico (n).

$$E_t = -\frac{k}{n^2} \quad E_c = \frac{k}{n^2} \quad E_p = -\frac{2k}{n^2} \quad k = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

- Vimos então, numa forma qualitativa, que a transição eletrónica entre níveis quânticos implica a absorção de energia por parte do átomo, se n aumenta, e a emissão de energia se n diminui.
- Analisemos agora a situação, de modo quantitativo.



Teoria atómica

- Vamos considerar a transição eletrónica entre dois níveis quânticos, designados por n_I e n_{II} , sendo $n_I < n_{II}$. Como a energia total do átomo de hidrogénio é dada pela expressão:

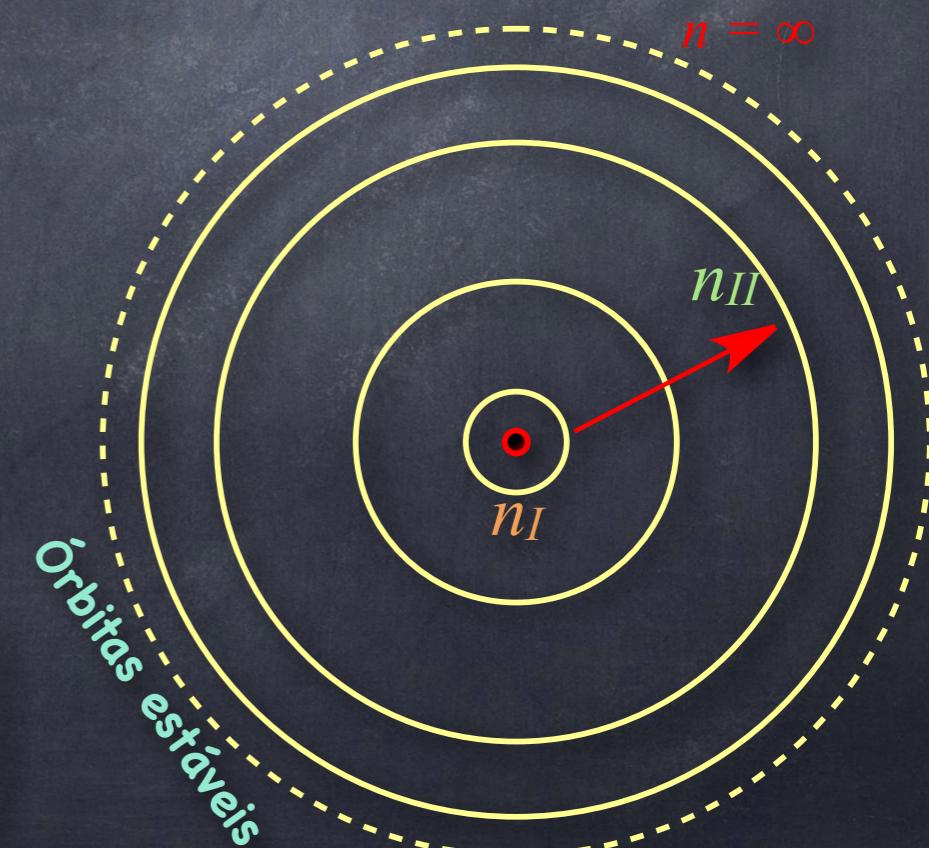
$$E_t = -\frac{k}{n^2} \quad k = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

- Podemos escrever duas expressões para a energia total dos dois estados n_I e n_{II} .

$$E_{t_{n_I}} = -\frac{k}{n_I^2} \quad E_{t_{n_{II}}} = -\frac{k}{n_{II}^2}$$

- Então, como temos $n_I \rightarrow n_{II}$

$$E_{t_{n_{II}}} - E_{t_{n_I}} = -\frac{k}{n_{II}^2} + \frac{k}{n_I^2} = k \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right)$$



Teoria atómica

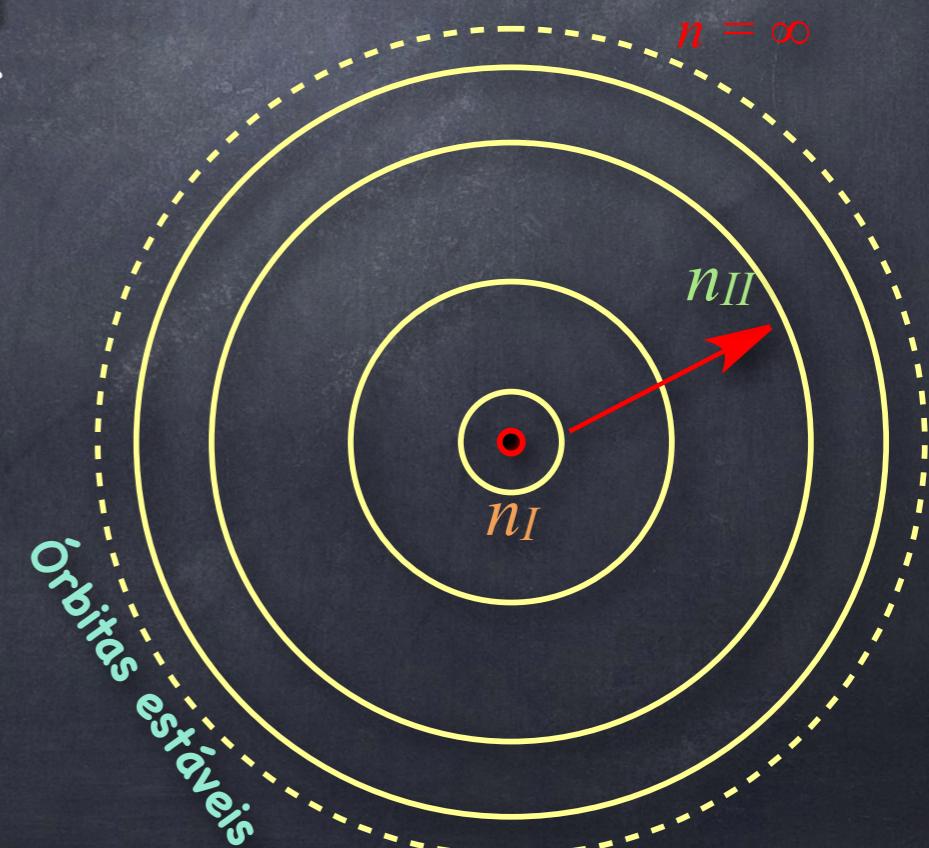
$$E_t = -\frac{k}{n^2} \quad k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \\ = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- Ou seja, sendo $n_I < n_{II}$, a transição de n_I para n_{II} implica uma variação positiva da energia.

$$E_{t_{n_{II}}} - E_{t_{n_I}} = k \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right) = \Delta E_{I \rightarrow II} > 0$$

$n_I \rightarrow n_{II}$

- Concluímos que quando fornecemos energia ao átomo (o átomo absorve energia ou, por outras palavras, sofre excitação eletrónica) o valor algébrico dessa energia será positivo.



Teoria atómica

$$E_t = -\frac{k}{n^2}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

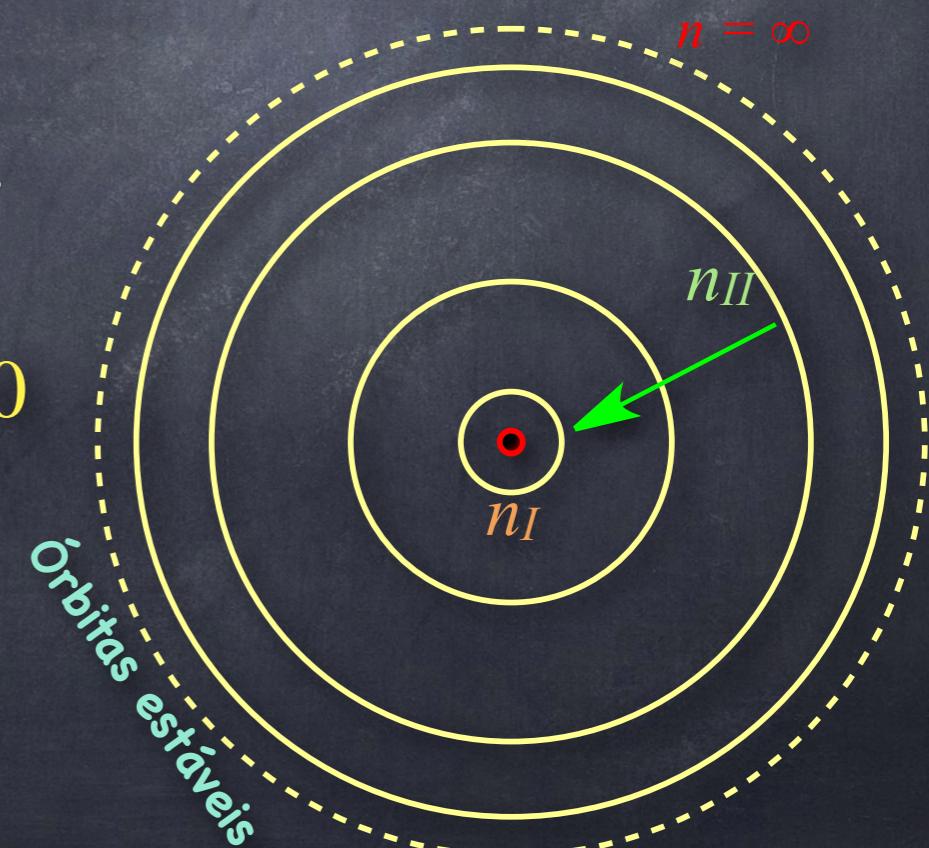
- Por outro lado, sendo $n_I < n_{II}$, para a transição de n_{II} para n_I , podemos escrever:

$$E_{t_{n_I}} - E_{t_{n_{II}}} = -\frac{k}{n_I^2} + \frac{k}{n_{II}^2} = k \left(\frac{1}{n_{II}^2} - \frac{1}{n_I^2} \right)$$

$n_I \leftarrow n_{II}$

- Concluímos que quando o átomo decai energeticamente (relaxação eletrónica) a variação de energia terá um sinal negativo.

$$E_{t_{n_I}} - E_{t_{n_{II}}} = k \left(\frac{1}{n_{II}^2} - \frac{1}{n_I^2} \right) = \Delta E_{II \rightarrow I} < 0$$



Teoria atómica

$$E_t = -\frac{k}{n^2}$$

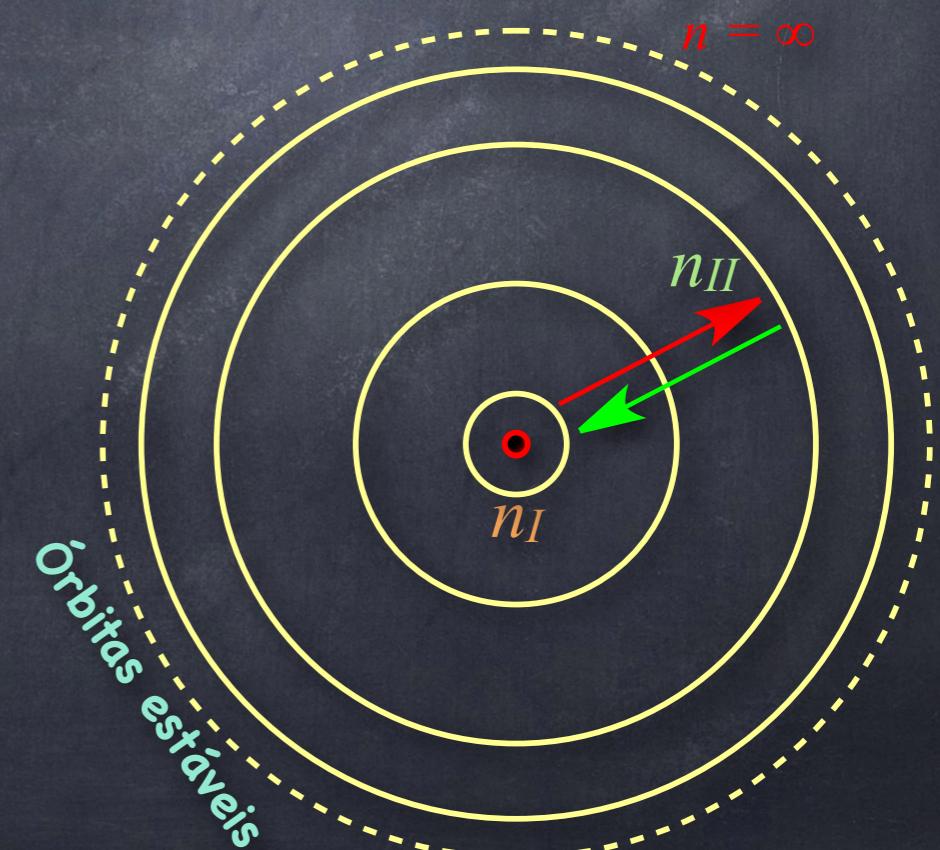
$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- As duas expressões que deduzimos para **absorção** e **emissão** de energia por parte do átomo de hidrogénio indicam claramente o sentido da transição, pois fornecem **valores de energia simétricos**. No entanto, como os **valores absolutos** das duas transições são iguais, podemos escrever uma **equação mais simples**, em que utilizamos os módulos duma das equações.

$$\left| E_{t_{n_I}} - E_{t_{n_{II}}} \right| = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| \Rightarrow \Delta E > 0$$

- Claro que isto implica conhecermos se estamos a falar de **emissão** ou **absorção** de energia, sendo o sinal **negativo** no primeiro caso e **positivo** no segundo.



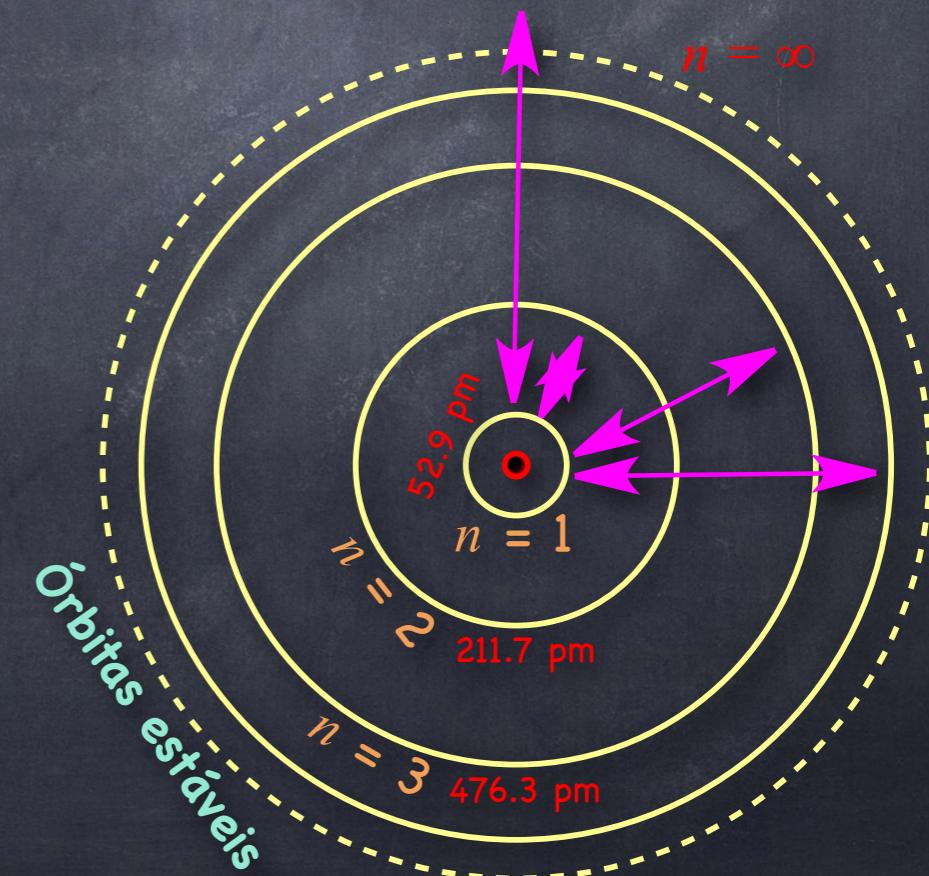
Teoria atómica

$$E_t = -\frac{k}{n^2}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- A teoria de Bohr, como foi apresentada até ao momento, tem um enorme potencial no estudo do átomo de hidrogénio, pois permite derivar uma série de parâmetros antes desconhecidos. Por exemplo, podemos facilmente concluir que, no estado fundamental ($n = 1$), o raio da órbita descrita pelo eletrão é de 52.9 pm ($a_0 = 52.9 \text{ pm}$).



Teoria atómica

$$E_t = -\frac{k}{n^2}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

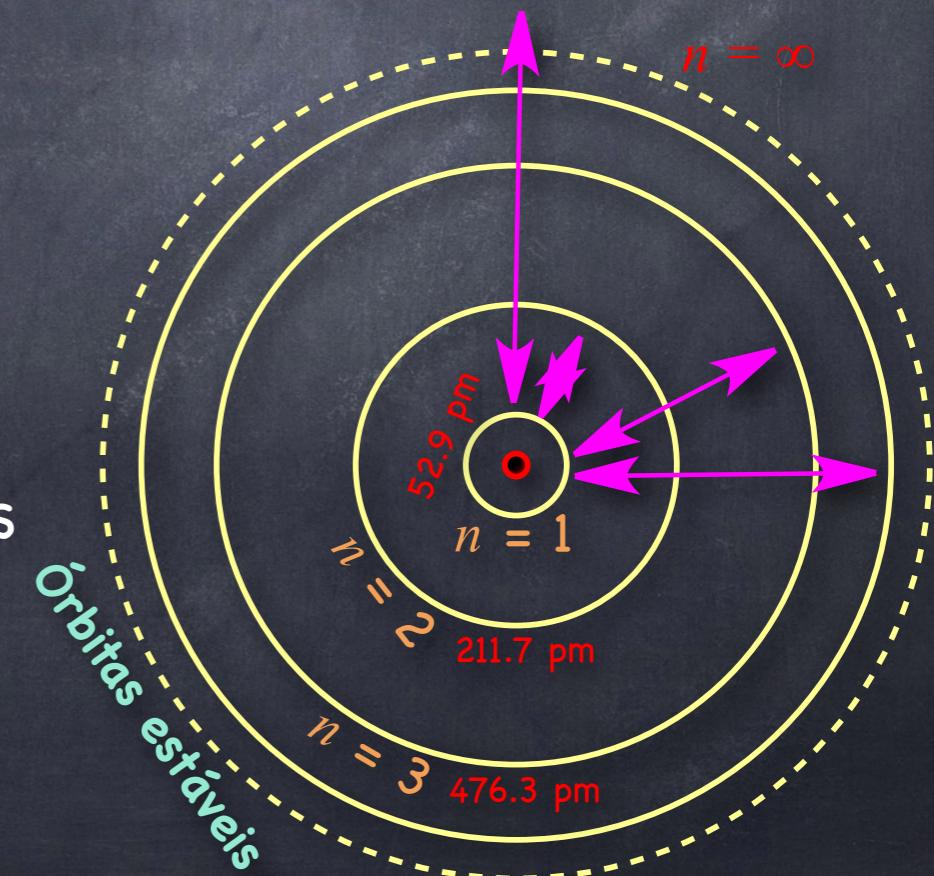
- $a_0 = 52.9 \text{ pm}$

- Por outro lado, para obtermos a energia de ionização do átomo de hidrogénio - energia necessária para remover o eletrão a partir do estado fundamental ($n = 1$) do átomo - basta substituirmos, na equação abaixo, n_{II} por ∞ . Como $n_I = 1$, $\Delta E = k = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$.

$$|E_0 - E_\infty| = k \left| \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right| \Leftrightarrow$$

$$|E_0 - E_\infty| = |\Delta E| = k = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- Repare-se no sinal **positivo** da energia, pois a energia de ionização (E_I) corresponde a absorção.



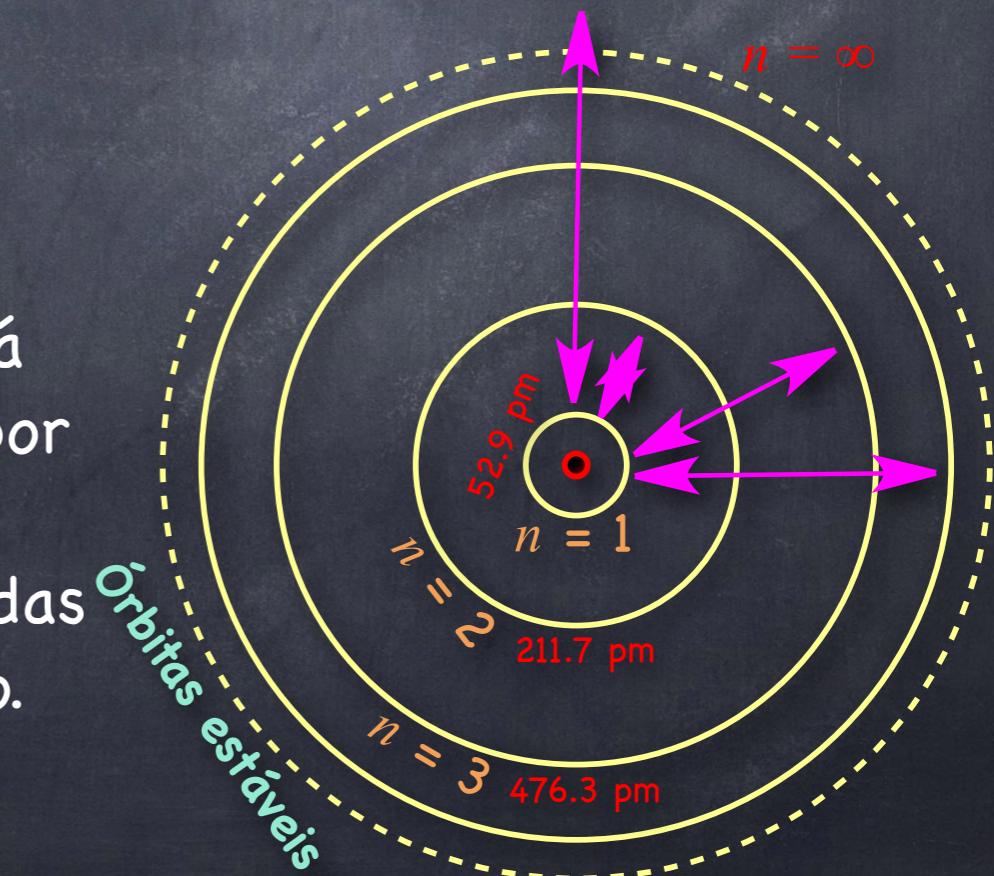
Teoria atómica

$$E_t = -\frac{k}{n^2}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

$$= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- ⦿ $a_0 = 52.9 \text{ pm}$
- ⦿ $E_I = 2.18 \times 10^{18} \text{ J}$
- ⦿ Apesar destas derivações, o que permitiu uma enorme aceitação da teoria de Bohr foi a sua capacidade para prever o espectro de emissão do átomo de hidrogénio.
- ⦿ De facto, quando a teoria de Bohr foi apresentada, já se conhecia muito bem o espectro de emissão do hidrogénio. Até já existia uma equação empírica, proposta por Johannes Rydberg (1888), que permitia calcular todos os comprimentos de onda das riscas de emissão do átomo de hidrogénio.



Teoria atómica

- De seguida, iremos ver como podemos utilizar a teoria de Bohr para a rationalização do espectro de riscas de emissão do átomo de hidrogénio, e como podemos deduzir, de modo totalmente teórico, a fórmula empírica proposta por Johannes Rydberg, cerca de vinte e cinco anos antes de Bohr ter apresentado a sua teoria. No entanto, antes disso iremos introduzir mais alguns conceitos físicos e resultados de pesquisas científicas que permitiram a dedução teórica do valor de k , uma grandeza fundamental na teoria de Bohr (terceiro postulado).

$$L = m_e vr = nk$$

$$k = \frac{h}{2\pi}$$

$$m_e vr = \frac{nh}{2\pi}$$

- De facto, só cerca de onze anos depois da publicação da teoria de Bohr é que foi possível deduzir, de forma clara, o valor de k .

Teoria atómica

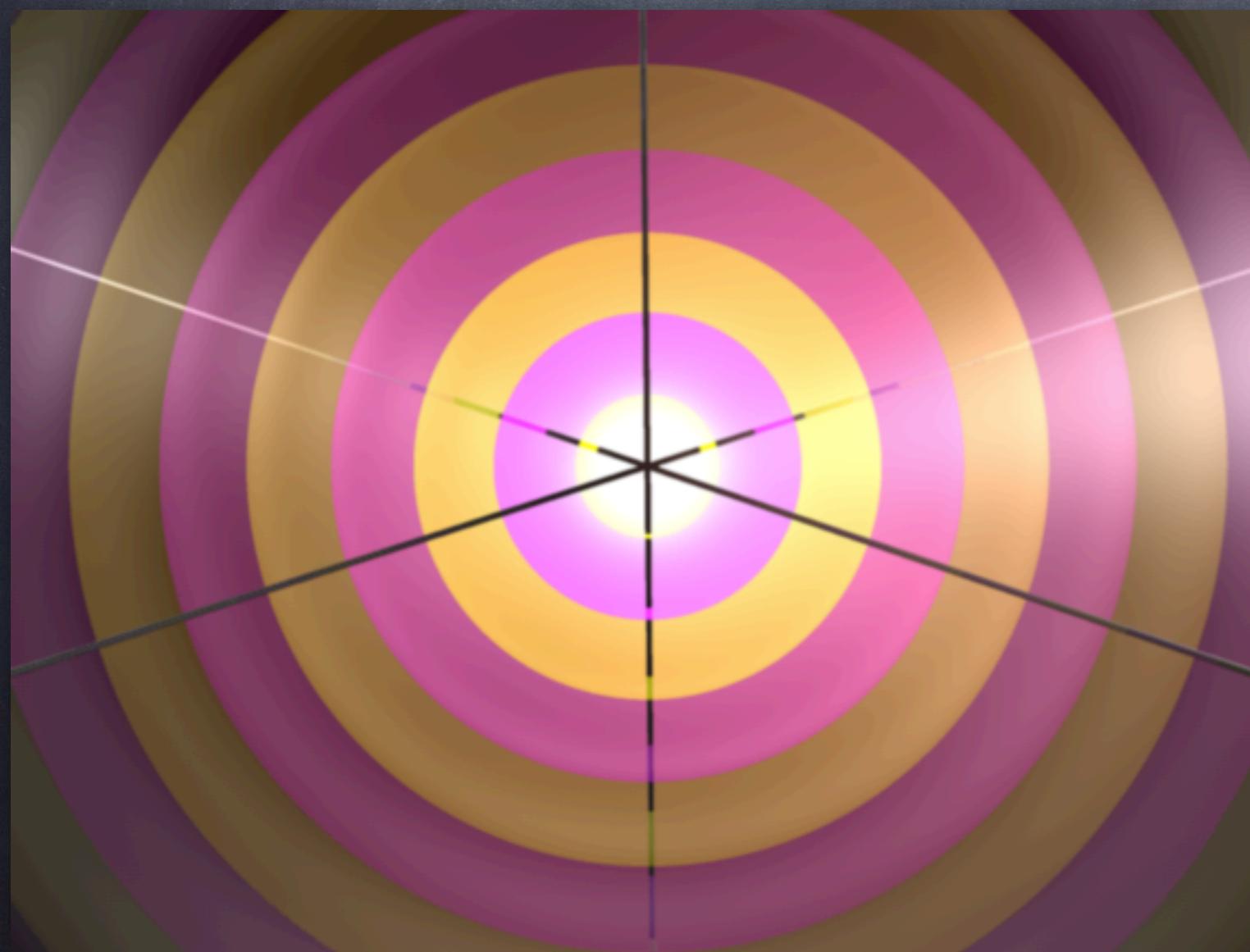
- No momento em que Bohr se debatia com o desenvolvimento da sua teoria, outros cientistas estavam preocupados com outros aspectos da Física, em particular com a descrição matemática da radiação eletromagnética e dos fenómenos que originavam a sua emissão e absorção pela matéria.
- Desde a Grécia Antiga, e depois fortemente suportado por Newton, a luz era considerada como um fenómeno corpuscular. Isto é, a luz era considerada como um conjunto de partículas que eram emitidas pela fonte luminosa e viajavam até ao observador.
- No entanto, em 1862, James Clerk Maxwell apresentou uma série de equações que descreviam perfeitamente a propagação de radiação eletromagnética, tendo-a proposto como sendo um fenómeno ondulatório.

Teoria atómica

- No momento em que Bohr se debatia com o desenvolvimento da sua teoria, outros cientistas estavam preocupados com outros aspectos da Física, em particular com a descrição matemática da radiação eletromagnética e dos fenómenos que originavam a sua emissão e absorção pela matéria.
- Em 1862, James Clerk Maxwell apresentou uma série de equações que descreviam perfeitamente a propagação de radiação eletromagnética, tendo-a proposto como sendo um fenômeno ondulatório.
- A proposta de Maxwell teve grande aceitação, porque este tipo de radiação comportava-se como outros fenómenos ondulatórios bem conhecidos, apresentando, em particular, refração, difração e interferência.

Teoria atómica

- Podemos representar um fenómeno ondulatório, a partir da fonte que o origina, de modo esquemático, como abaixo:



- As duas cores representam os máximos e mínimos da onda. Vão ficando menos intensas, à medida que aumenta a distância para a fonte, porque a intensidade varia inversamente com a distância.

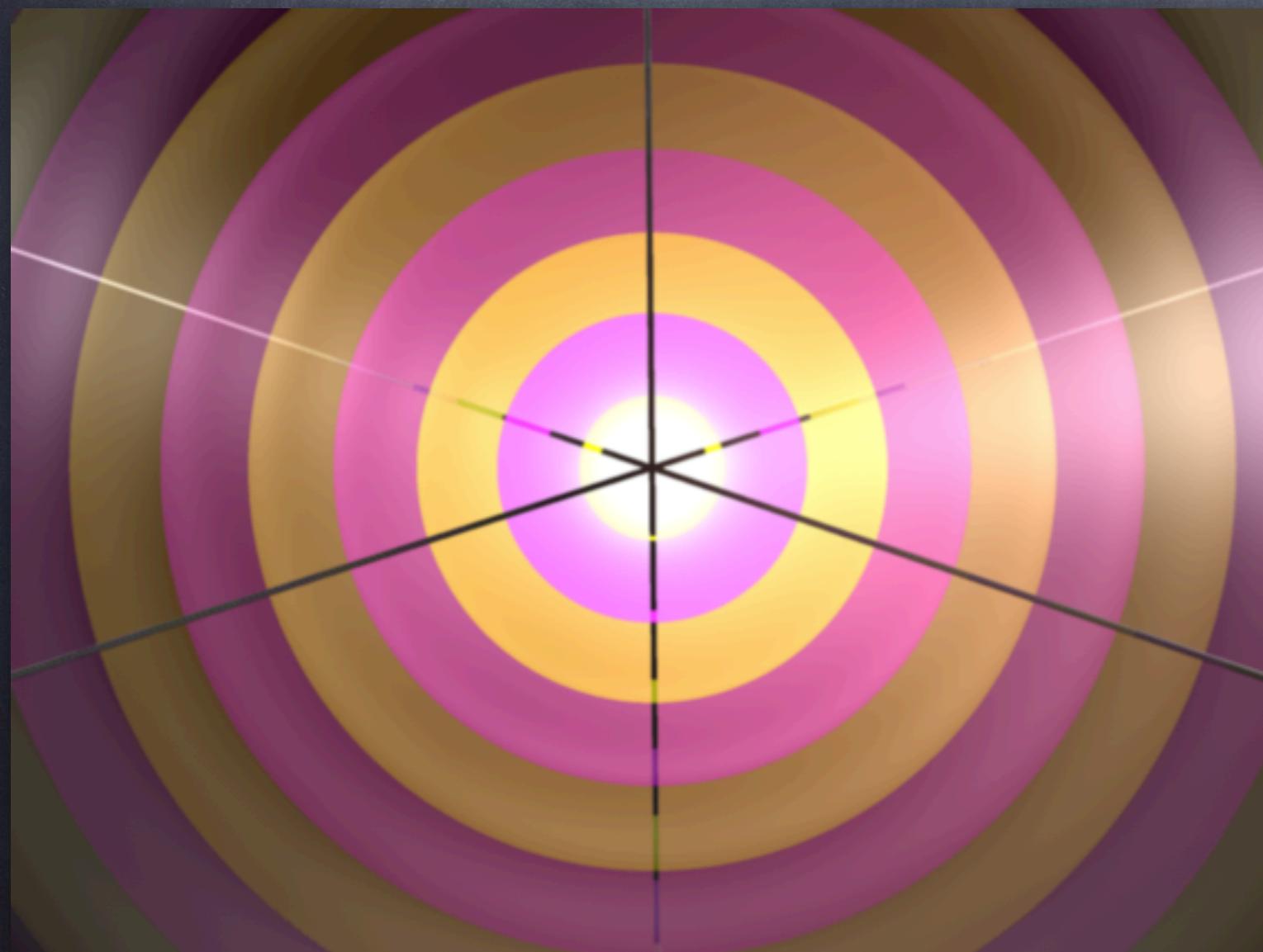
Teoria atómica

- Caso a onda se esteja a propagar na superfície dum líquido, a intensidade é inversamente proporcional à distância à origem, porque a energia da onda está a ser distribuída num perímetro que se expande ($p=2\pi r$).



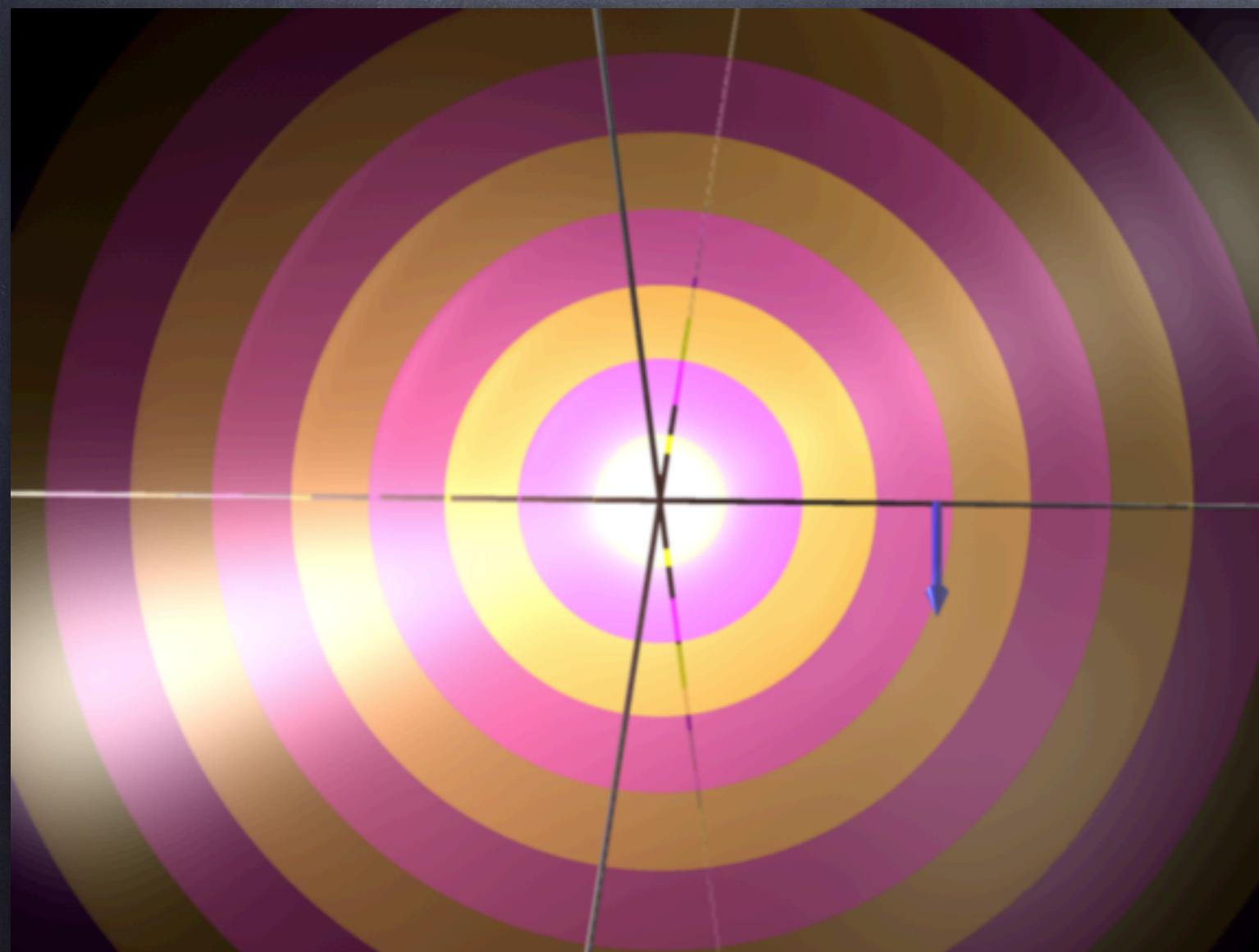
Teoria atómica

- Caso a onda se esteja a propagar no interior dum material, a intensidade é inversamente proporcional ao quadrado da distância à origem, porque a energia da onda está a ser distribuída numa área que se expande ($a=4\pi r^2$).
- A radiação electromagnética, normalmente, obedece a esta condição, porque a radiação emitida pela fonte propaga-se num espaço tridimensional, como a superfície duma esfera em expansão.



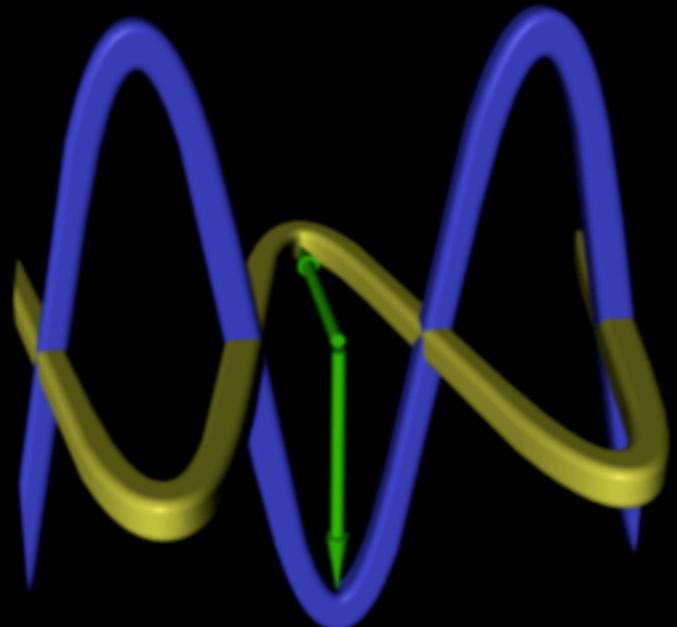
Teoria atómica

- Se colocarmos um sensor num determinado ponto do espaço, observamos uma variação sinusoidal (onda sinusoidal) da intensidade do campo elétrico e do campo magnético (para simplificação, no diagrama visualiza-se apenas um dos vetores).



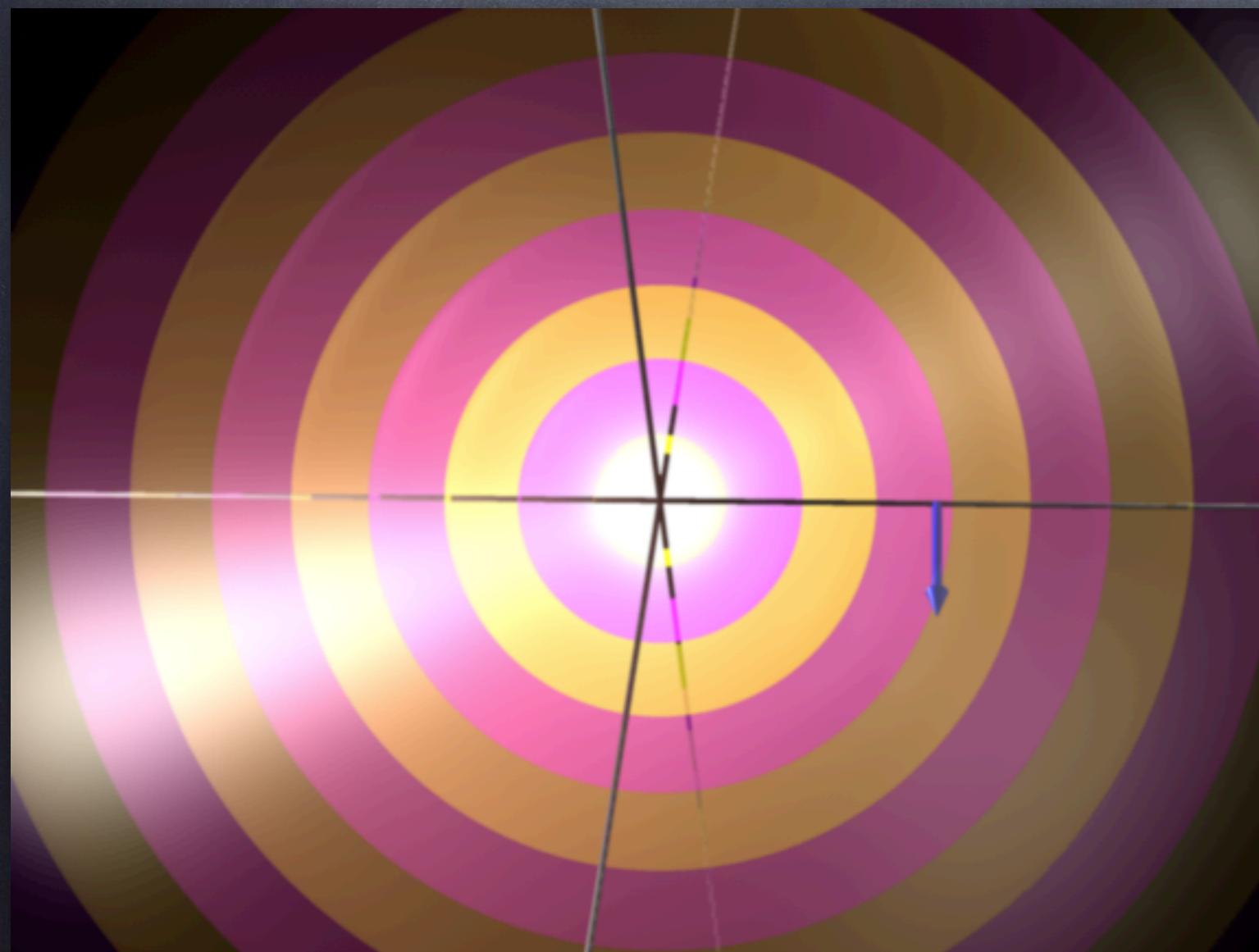
Teoria atómica

- Se colocarmos um sensor num determinado ponto do espaço, observamos uma variação sinusoidal (onda sinusoidal) da intensidade do campo elétrico e do campo magnético. Estes dois campos oscilam de modo ortogonal, como no diagrama ao lado.



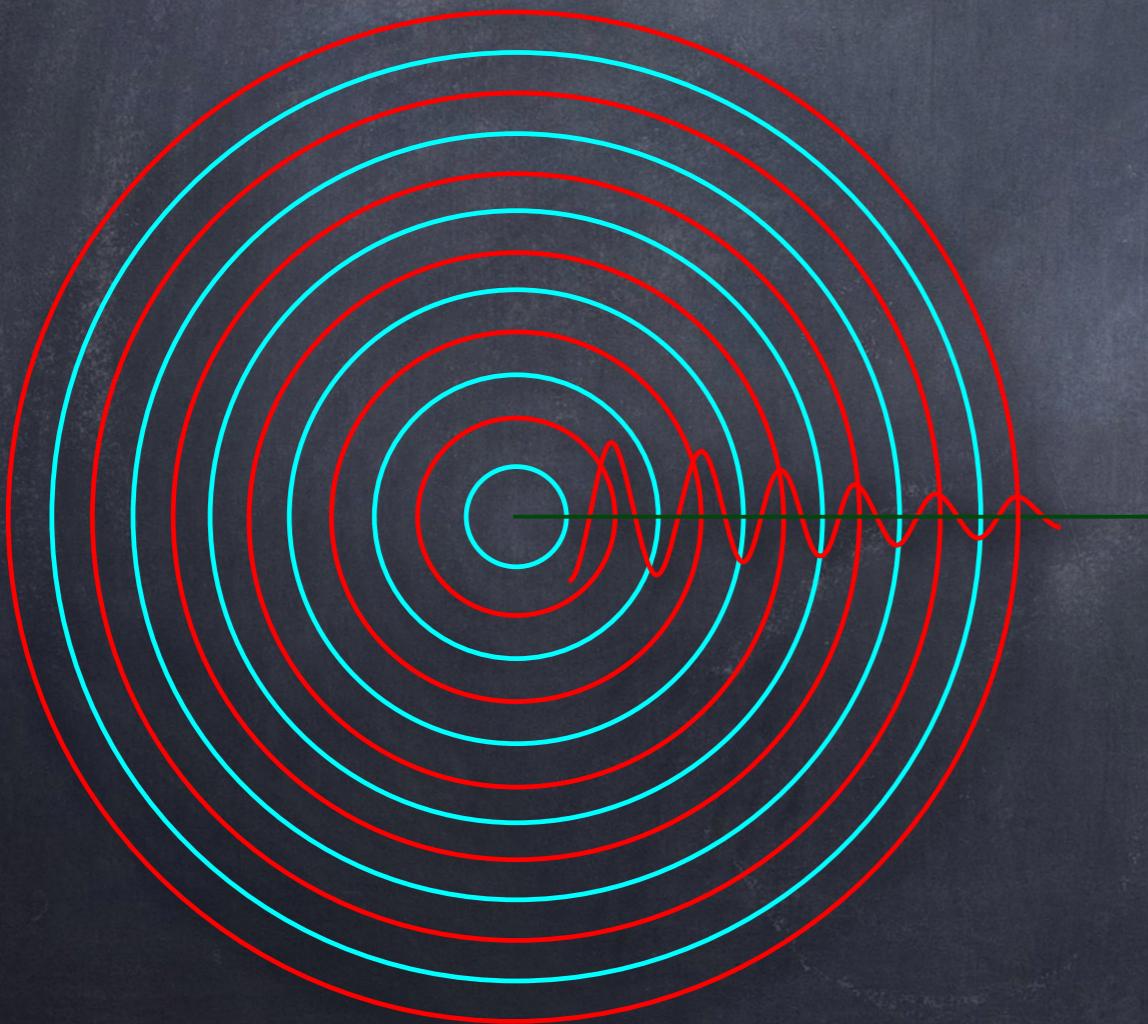
Teoria atómica

- Se a animação abaixo representar radiação eletromagnética a propagar-se no espaço tridimensional, podemos considerar apenas um plano, de modo a simplificar a análise.



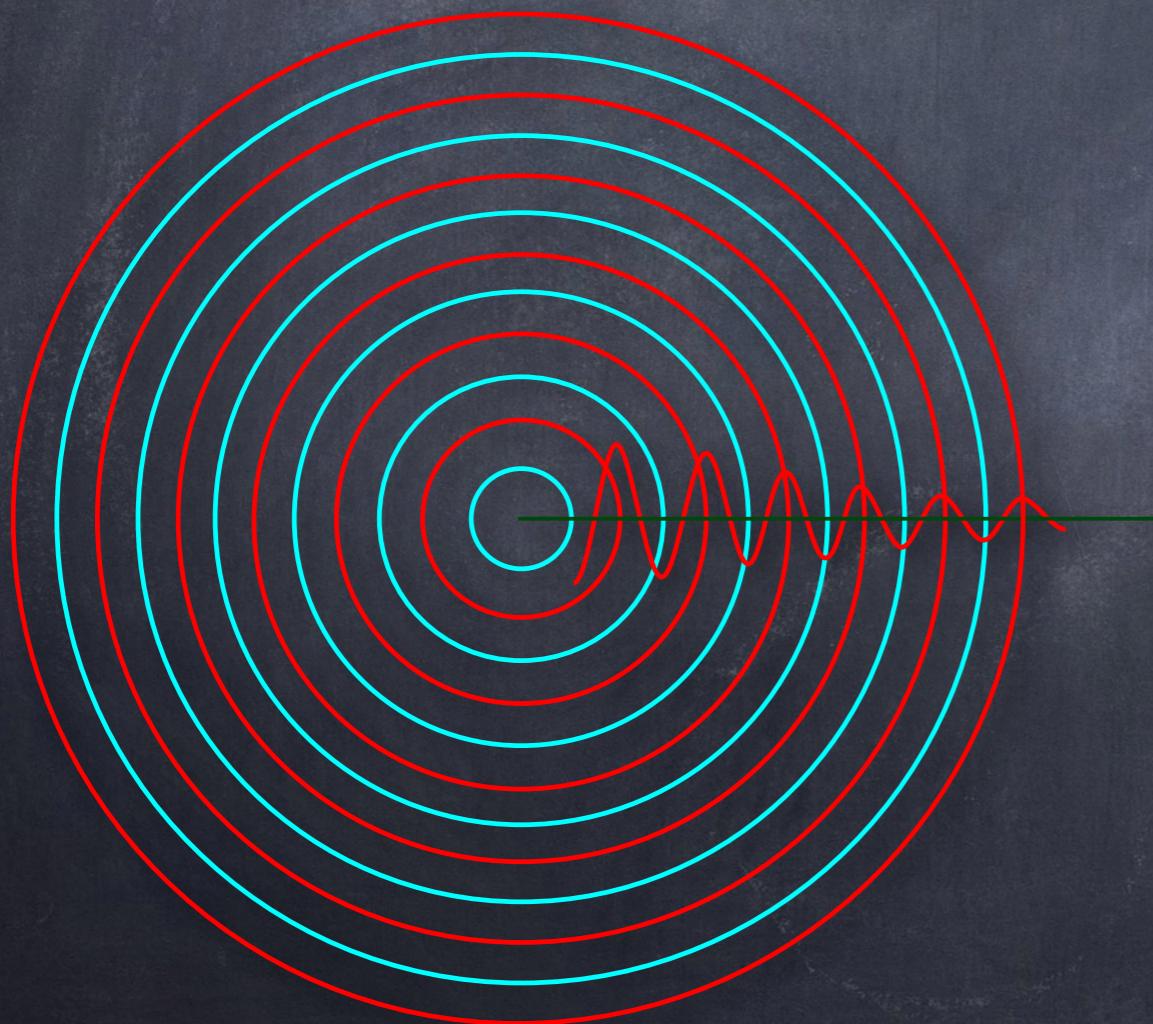
Teoria atómica

- Obteríamos então o diagrama abaixo, em que as duas cores representam os **máximos** e os **mínimos** das ondas. Veja-se que a intensidade diminui à medida que nos afastamos da origem, como se representa, no diagrama ao longo dum eixo de propagação.



Teoria atómica

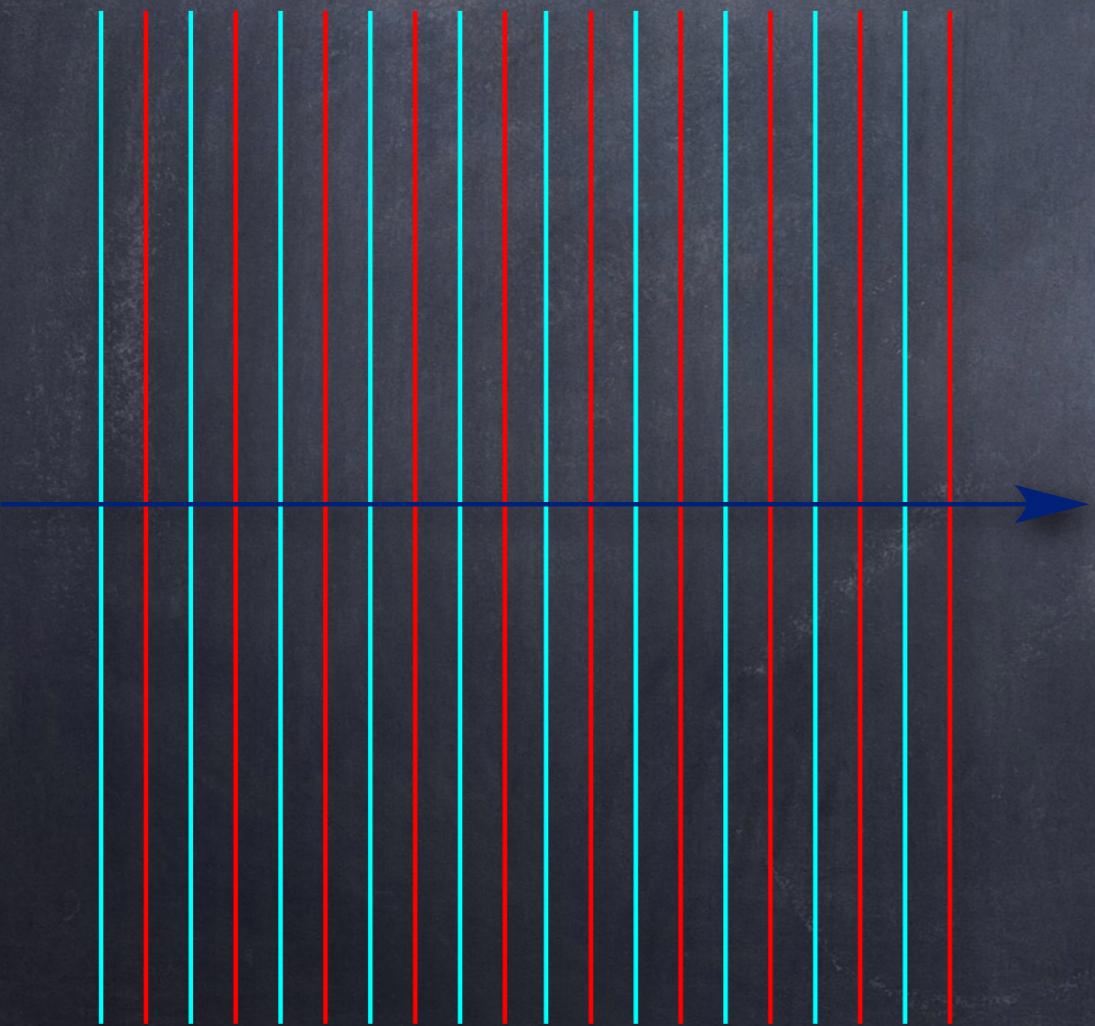
- A radiação apresentada no esquema abaixo designa-se por radiação divergente, sendo as frentes de onda esféricas (se considerarmos a propagação volumétrica) ou circulares (se considerarmos apenas um plano de corte na esfera).



- No entanto, à medida que a distância à fonte aumenta, se considerarmos apenas um setor do círculo, podemos considerar a radiação como sendo paralela.

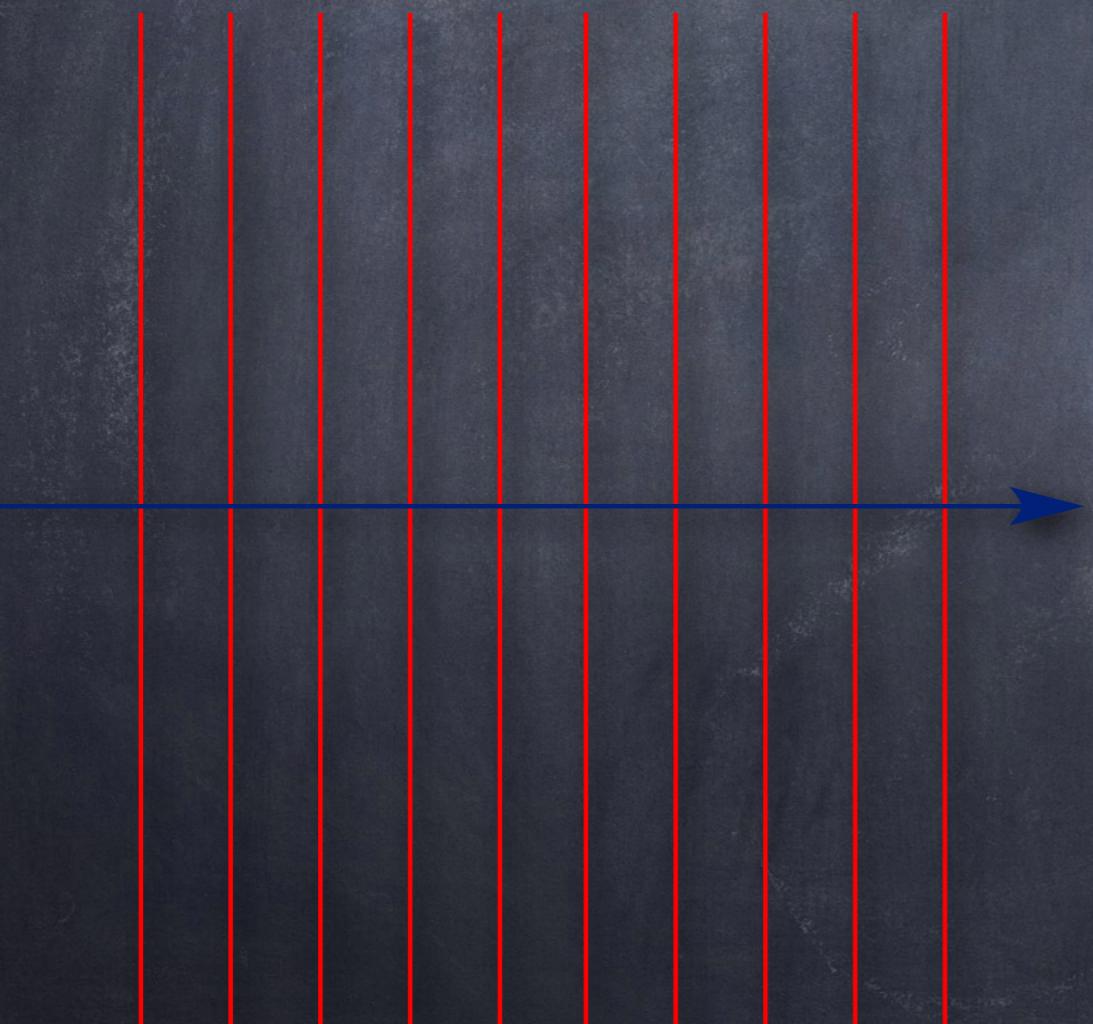
Teoria atómica

- Vamos utilizar radiação paralela para ilustrarmos os três fenómenos ondulatórios referidos (refração, difração e interferência). No entanto, podemos simplificar ainda um pouco mais o esquema, deixando apenas as linhas vermelhas, que correspondem aos máximos da onda.



Teoria atómica

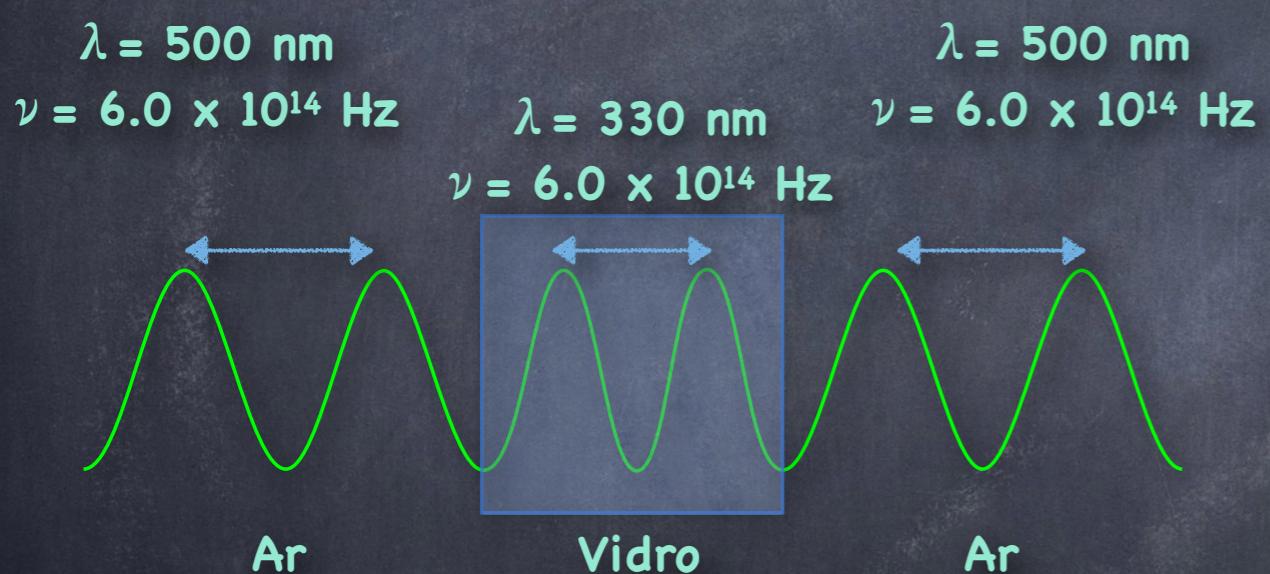
- Vamos utilizar radiação paralela para ilustrarmos os três fenómenos ondulatórios referidos (refração, difração e interferência). No entanto, podemos simplificar ainda um pouco mais o esquema, deixando apenas as **linhas vermelhas**, que correspondem aos máximos da onda.



- A **refração** ocorre quando uma onda passa dum meio para outro, com diferentes densidades. De facto, **refração** é apenas a alteração da **velocidade de propagação** da onda em diferentes meios.

Teoria atómica

- De facto, refração é apenas a alteração da velocidade de propagação da onda em diferentes meios.



v = velocidade (ms^{-1})

$$v = \nu \lambda \quad (\text{vácuo} = 2.99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) = c$$

ν é a frequência (s^{-1}) e λ é o comprimento de onda (m)

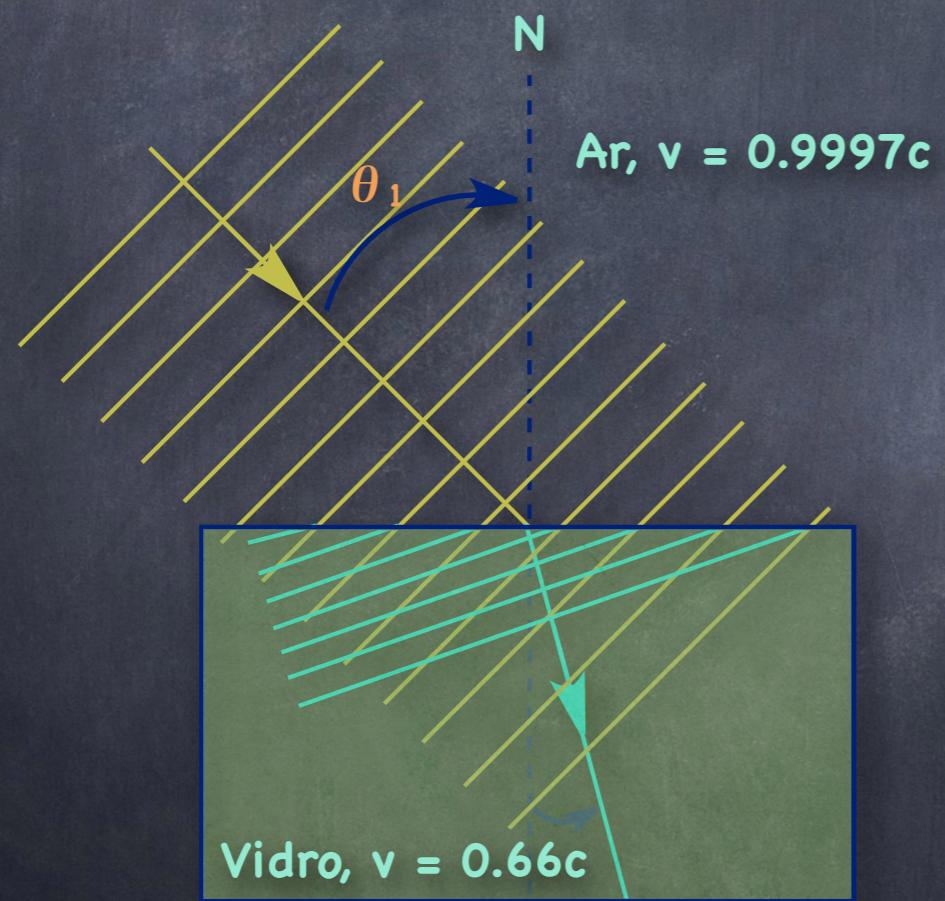
No ar, $v = 0.9997c$

No vidro, $v = 0.66c$

- Veja-se, por exemplo, o que acontece quando radiação visível, com 500 nm de comprimento de onda (λ) - radiação verde, passa do ar para o vidro.
- A principal consequência da refração é a alteração da direção de propagação da radiação, quando atravessa meios de diferentes densidades, com ângulos diferentes de 90°.

Teoria atómica

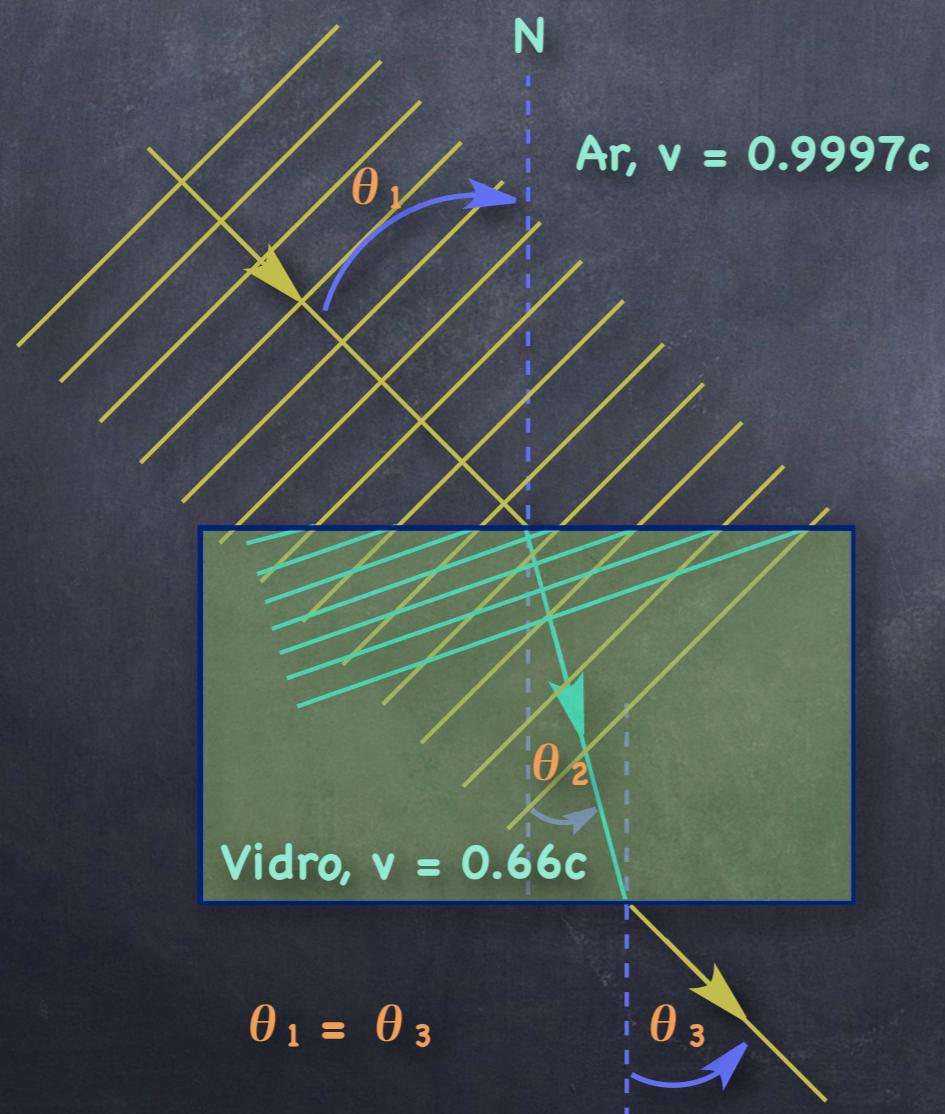
- A principal consequência da refração é a alteração da direção de propagação da radiação, quando atravessa meios de diferentes densidades, com ângulos diferentes de 90° .



- Ao lado ilustra-se o fenómeno, evidenciando que a alteração da direção de propagação é devida à alteração do comprimento de onda entre os dois meios.
- Caso a direção de propagação forme um ângulo reto com a superfície entre os meios, não há alteração do ângulo.

Teoria atómica

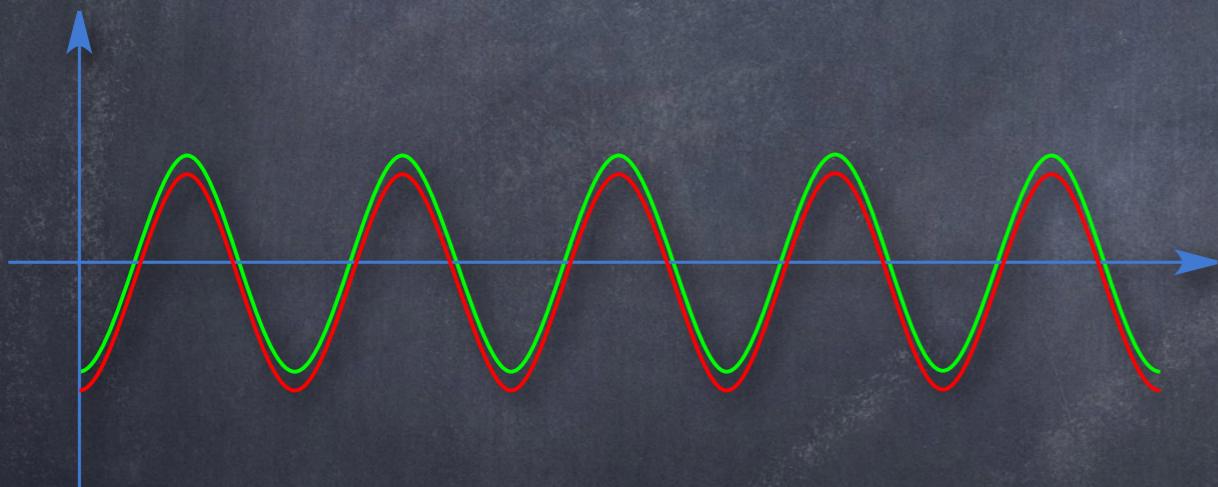
- A principal consequência da refração é a alteração da direção de propagação da radiação, quando atravessa meios de diferentes densidades, com ângulos diferentes de 90° .



- Ao lado ilustra-se o fenómeno, evidenciando que a alteração da direção de propagação é devida à alteração do comprimento de onda entre os dois meios.
- Caso a direção de propagação forme um ângulo reto com a superfície entre os meios, não há alteração do ângulo.

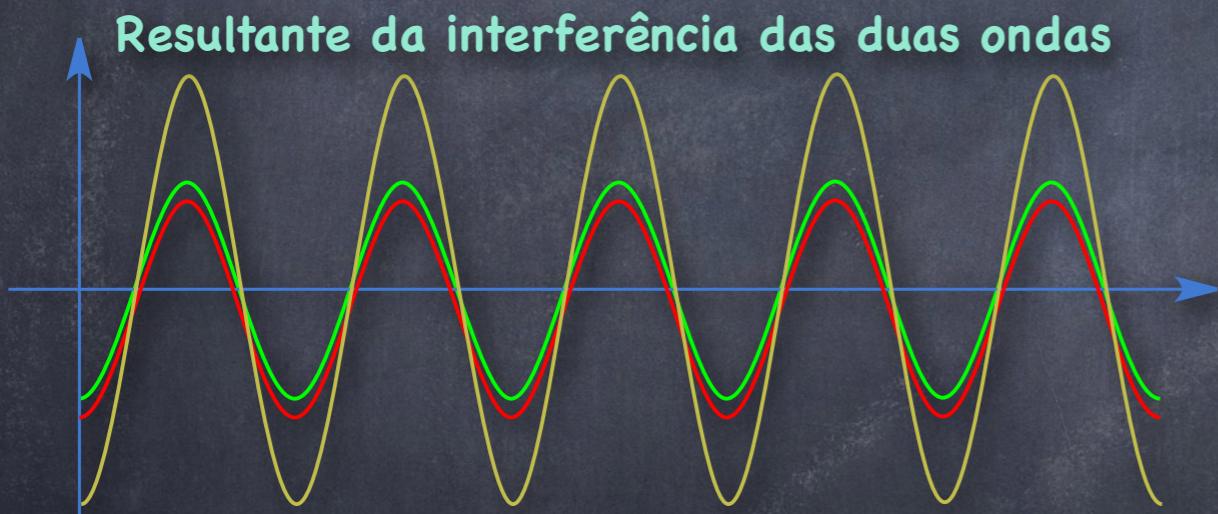
Teoria atómica

- Por outro lado, a interferência acontece quando duas ou mais ondas se propagam, ocupando o mesmo espaço, na mesma direção e sentido.



Teoria atómica

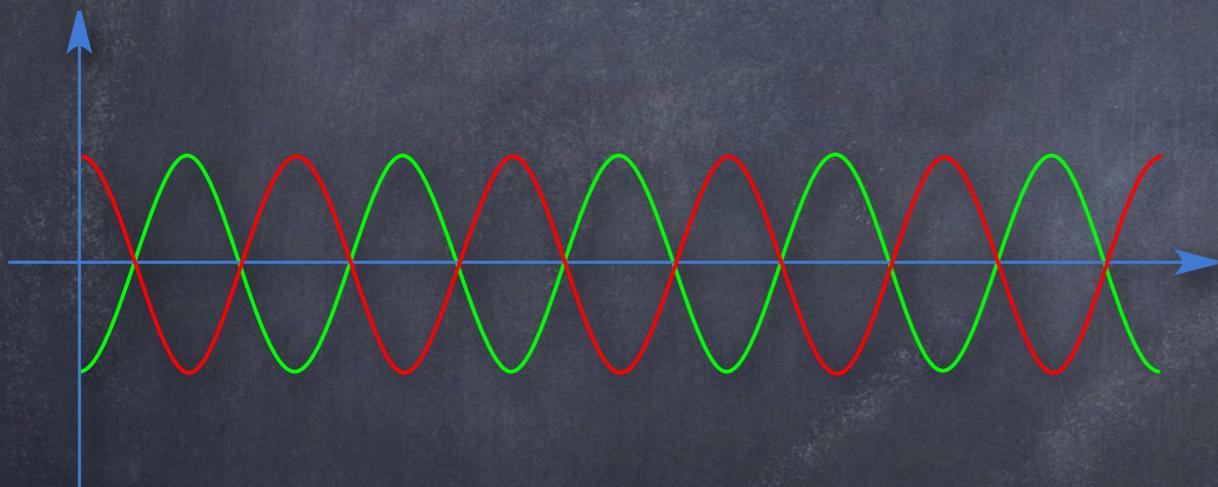
- Por outro lado, a interferência acontece quando duas ou mais ondas se propagam, ocupando o mesmo espaço, na mesma direção e sentido.



- Quando duas ondas se propagam com o mesmo ângulo de fase, no mesmo espaço, na mesma direção e sentido, como no diagrama ao lado, então as duas ondas somam-se (interagem construtivamente), originando uma onda com o dobro da amplitude (porque as duas ondas originais possuem a mesma amplitude, segundo o diagrama).

Teoria atómica

- Por outro lado, a **interferência** acontece quando **duas ou mais ondas** se propagam, ocupando o **mesmo espaço**, na **mesma direção e sentido**.

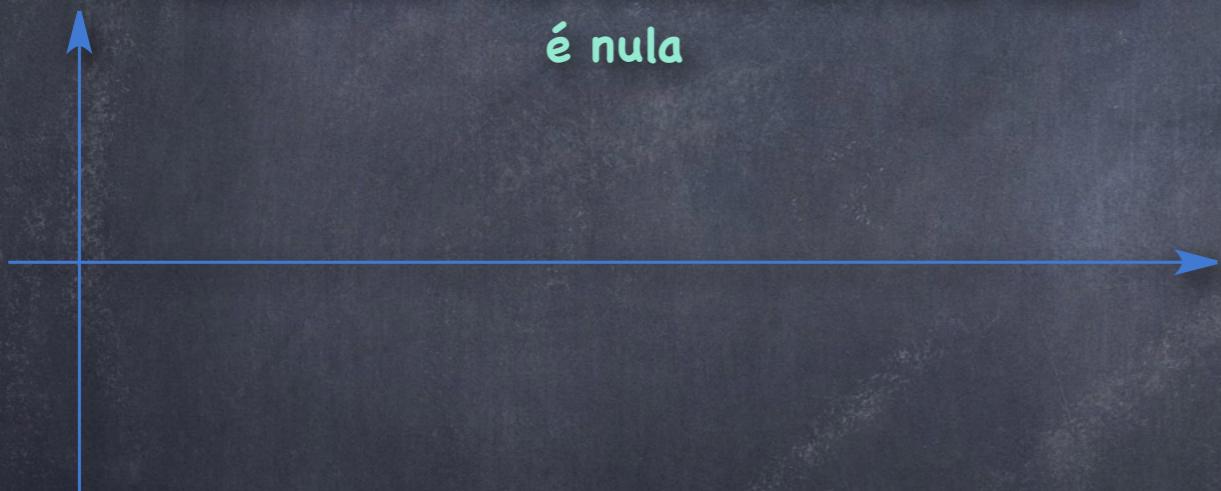


- No outro extremo, quando duas ondas se propagam com um **desvio** de 180° no ângulo de fase, no mesmo espaço, na mesma direção e sentido, como no diagrama ao lado, então as duas ondas subtraem-se (**interagem destrutivamente**), anulando-se mutuamente (porque as duas ondas originais possuem a mesma amplitude, segundo o diagrama).

Teoria atómica

- Por outro lado, a **interferência** acontece quando **duas ou mais ondas** se propagam, ocupando o **mesmo espaço**, na **mesma direção e sentido**.
 - No outro **extremo**, quando duas ondas se propagam com um **desvio** de 180° no ângulo de fase, no mesmo espaço, na mesma direção e sentido, como no diagrama ao lado, então as duas ondas subtraem-se (**interagem destrutivamente**), anulando-se mutuamente.
 - Daqui nasceu a frase “luz mais luz pode ser igual a escuridão!”

A resultante da interferência das duas ondas é nula



Teoria atómica

- Por outro lado, a **interferência** acontece quando **duas ou mais ondas** se propagam, ocupando o **mesmo espaço**, na **mesma direção e sentido**.

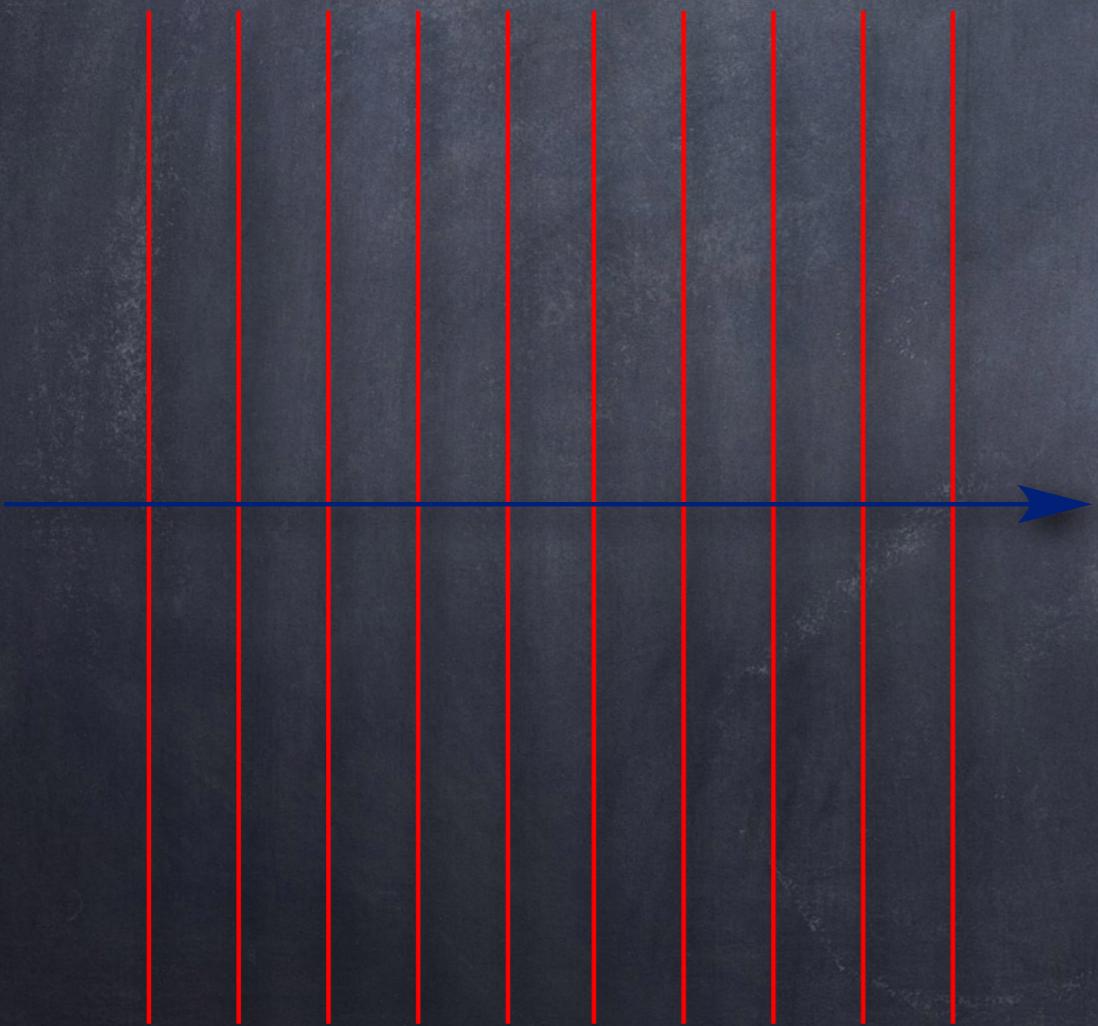


- O conceito de **interferência de ondas** será muito importante ao longo de toda a nossa discussão, tanto na **teoria de Bohr**, como na **teoria de Schrödinger**, que apresentaremos mais tarde.

Teoria atómica

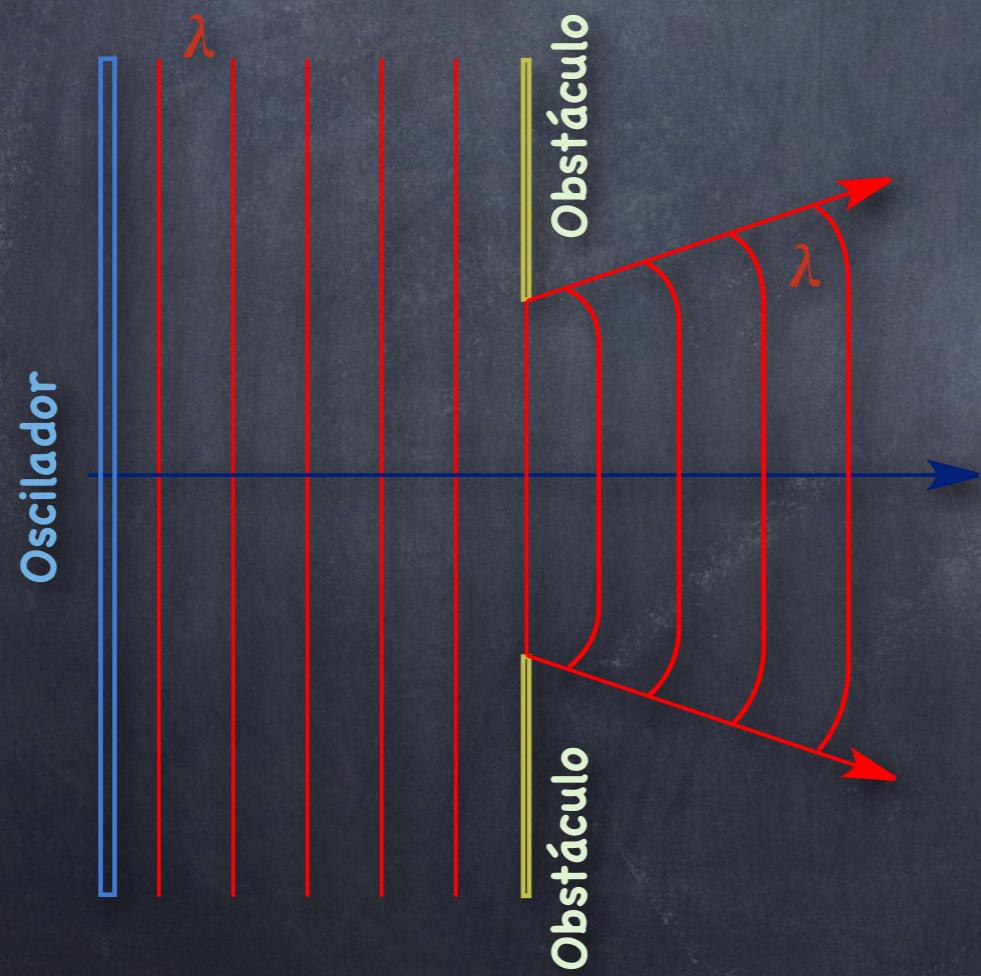
- Finalmente, a difração acontece quando uma onda atravessa um espaço cuja largura é da ordem de grandeza do comprimento de onda.

- Se voltarmos ao esquema descritivo dum feixe de radiação paralela, como ao lado:



Teoria atómica

- Finalmente, a difração acontece quando uma onda atravessa um espaço cuja largura é da ordem de grandeza do comprimento de onda.



- Se voltarmos ao esquema descritivo dum feixe de radiação paralela, como ao lado, e a fizermos passar por um espaço confinado, a interação da onda com o meio que constitui o obstáculo, provoca uma diminuição da velocidade de propagação, o que resulta numa distorção da frente de onda.

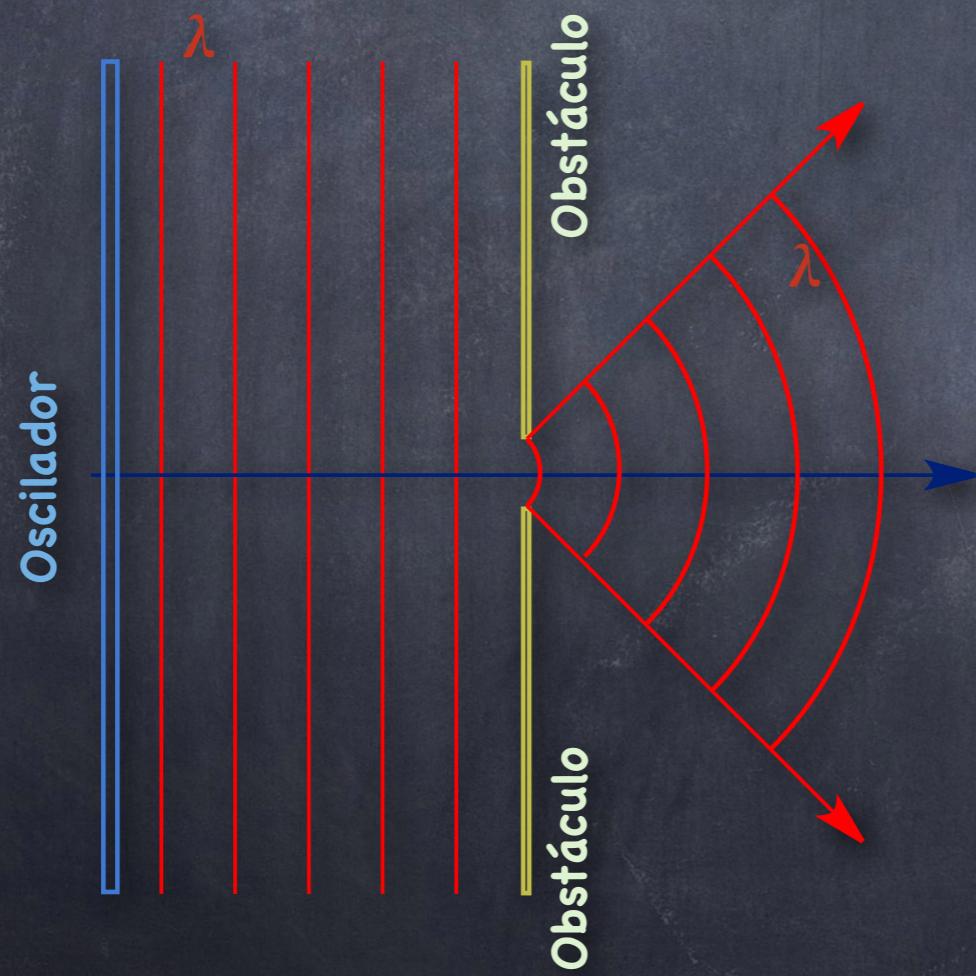
Teoria atómica

- Finalmente, a difração acontece quando uma onda atravessa um espaço cuja largura é da ordem de grandeza do comprimento de onda.
- Este fenómeno é facilmente observado em ondas na superfície de líquidos, como se vê na fotografia ao lado, onde ondas paralelas provenientes do Oceano Atlântico são difratadas no estreito de Gibraltar, originando ondas quase circulares (divergentes) que se propagam no Mar Mediterrâneo.



Teoria atómica

- Finalmente, a difração acontece quando uma onda atravessa um espaço cuja largura é da ordem de grandeza do comprimento de onda.



- Por outro lado, se o intervalo livre no obstáculo tiver dimensões semelhantes ao comprimento de onda, a abertura no obstáculo comporta-se como uma nova fonte de radiação, emitindo radiação com frente de onda circular (radiação divergente), como ilustrado no diagrama ao lado.

Teoria atómica

- Voltando ao ano de 1900, era então conhecido que a radiação eletromagnética apresentava todos estes comportamentos característicos de fenómenos ondulatórios.
- Assim, e de acordo com as equações de Maxwell, a energia transportada por uma onda eletromagnética deveria depender do seu comprimento de onda, da sua amplitude e da sua duração no tempo, como acontecia com outros fenómenos ondulatórios bem conhecidos (por exemplo ondas superficiais em líquidos).
- Por exemplo, uma onda eletromagnética com 450 nm de comprimento de onda, deveria transportar uma quantidade de energia que dependeria da sua amplitude e do seu tempo de duração.

Teoria atómica

- Por exemplo, uma onda eletromagnética com 450 nm de comprimento de onda, deveria transportar uma quantidade de energia que dependeria da sua amplitude e do seu tempo de duração.
- No entanto, no final do século XIX, princípio do século XX, havia muito trabalho de investigação sobre o efeito fotoelétrico que, numa descrição simples, consiste na emissão de eletrões a partir de superfícies metálicas, quando incididas por radiação eletromagnética.
- Em particular, o físico alemão Philipp Lenard (1900), descobriu que a energia cinética dos eletrões emitidos por efeito fotoelétrico dependia da “cor” da radiação incidente, mas não da sua intensidade.
- Isto é o mesmo que dizer que a energia cinética dos eletrões emitidos depende do comprimento de onda (mais rigorosamente, frequência) da radiação incidente mas não da sua intensidade.

Teoria atómica

- A energia cinética dos eletrões emitidos por efeito fotoelétrico depende da frequência da radiação incidente mas não da sua intensidade.
- Esta observação está em aparente contradição com as conclusões de Maxwell. De facto, Lenard mostrou também que aumentar a intensidade da radiação duma determinada "cor", apenas aumentava o número de eletrões emitidos por unidade de tempo, mas não fazia variar a sua energia cinética.
- Em 1905, Albert Einstein resolveu esta aparente contradição, propondo que a radiação eletromagnética fosse constituída por quantidades de energia bem definidas (quanta), e que um eletrão da superfície metálica era ejetado quando, e apenas quando, absorvia um desses "quanta" de energia.

Teoria atómica

- Em 1905, Albert Einstein resolveu esta aparente contradição, propondo que a radiação eletromagnética fosse constituída por quantidades de energia bem definidas (**quanta**), e que um **eletrão** da superfície metálica era ejetado quando, e apenas quando, absorvia um desses “**quanta**” de energia.
- Segundo Einstein, a energia associada a um desses “**quanta**”, é uma função da frequência (cor) da radiação eletromagnética e, com base no trabalho previamente desenvolvido por Max Planck (1900), mostrou que a energia associada a uma dada frequência é dada pela equação:

$$E = h\nu$$

Sendo **h** a constante de Plank (6.626×10^{-34} J.s) e **ν** a frequência da radiação.

Teoria atómica

- Assim, o século XX iniciou-se com uma forte discussão, que opôs os físicos que defendiam a equação de Planck-Einstein e aqueles que defendiam as equações de Maxwell.
- No entanto, o conceito de **dualidade onda-partícula** (ou **teoria ondulatória-corpuscular**) foi aceite rapidamente, tendo o termo “**quanta**” sido substituído pelo termo “**fotão**”.
- Significa isto que a **radiação eletromagnética** se comporta, em determinadas situações, como **onda** (por exemplo, quando sofre refração, difração ou interferência) e, noutras situações, **como partícula** (por exemplo, quando interage com a matéria, sendo emitida ou absorvida por esta).

Teoria atómica

- Pode parecer, nesta fase, que nos estamos a afastar do trajeto antes iniciado, e que consistia na dedução do valor de k , no terceiro postulado da teoria de Bohr. No entanto, todos os conceitos que acabámos de discutir foram de extrema importância na dedução desse valor.

$$L = m_e v r = n k$$

$$n = 1, 2, \dots, \infty$$

$$k = \frac{h}{2\pi}$$

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$$

- Efetivamente, com base na dualidade onda-partícula proposta por Einstein ($E = hv$), um outro cientista, Louis de Broglie (1924) propôs que não só os fotões teriam esse comportamento, mas que também os elétrões o deveriam ter. De facto, propôs mesmo que essa fosse uma característica de toda a matéria.

Teoria atómica

- Matematicamente, a proposta de de Broglie baseia-se em duas equações fundamentais previamente propostas por Einstein, no ano de 1905. A primeira é a equação que introduz o conceito de dualidade onda/partícula ($E = h\nu$), já apresentada antes. A segunda é uma das equações propostas na teoria da relatividade restrita, que relaciona massa e energia ($E = mc^2$). A partir destas duas equações, e substituindo a velocidade da luz (c) pela velocidade da partícula (v), podemos obter o comprimento de onda associado a uma partícula de massa (m) com velocidade (v).

Teoria atómica

- Efectivamente, como podemos relacionar frequência (ν) com comprimento de onda (λ):

$$\lambda\nu = c \Leftrightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$$

- Podemos escrever:

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

- Se substituirmos a velocidade da luz (c) pela velocidade da partícula (v) na equação acima e na equação $E = mc^2$, e se m for a massa do electrão (m_e) obtemos:

$$E = \frac{hv}{\lambda} = m_e v^2 \Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{p}$$

h = Constante de Planck

m = Massa da partícula

v = Velocidade da partícula

p = Momento linear

Teoria atómica

- Neste momento estamos em condições para regressarmos à dedução do valor de k , a constante de importância fundamental no terceiro postulado de Bohr.

Teoria atómica

- Terceiro postulado de Bohr: O momento angular dum eletrão num estado estacionário é quantizado.

$$L = m_e v r = n \hbar \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

- Considerando a proposta de de Broglie, que diz que um eletrão tem um comportamento duplo, ondulatório-copulsular, e que o comprimento de onda associado a um eletrão é dado pela expressão:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

h = Constante de Planck

m_e = Massa do eletrão

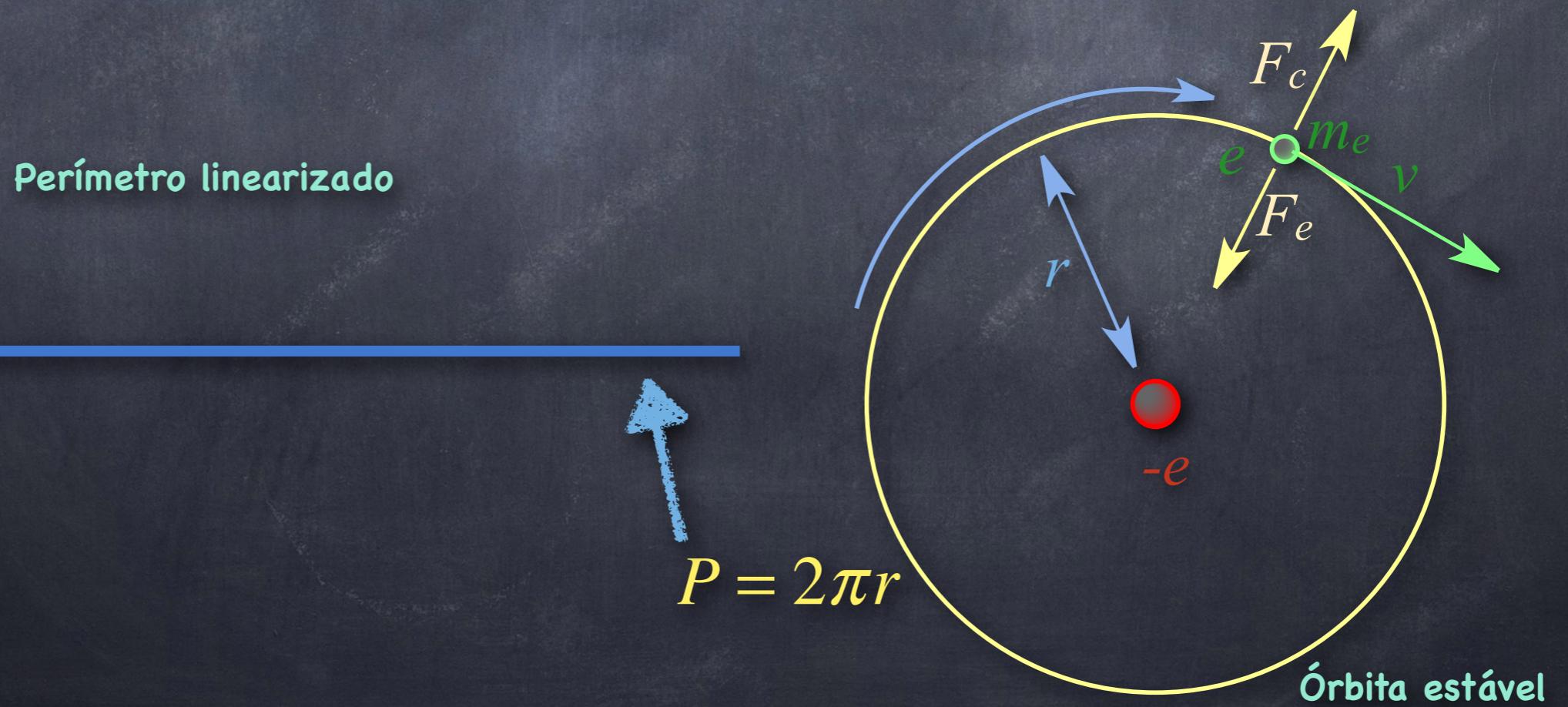
v = Velocidade do eletrão

$m_e v$ = Momento linear (p) do eletrão

- Podemos facilmente deduzir o valor de k na expressão acima. Assim, segundo a interpretação proposta à data, um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.

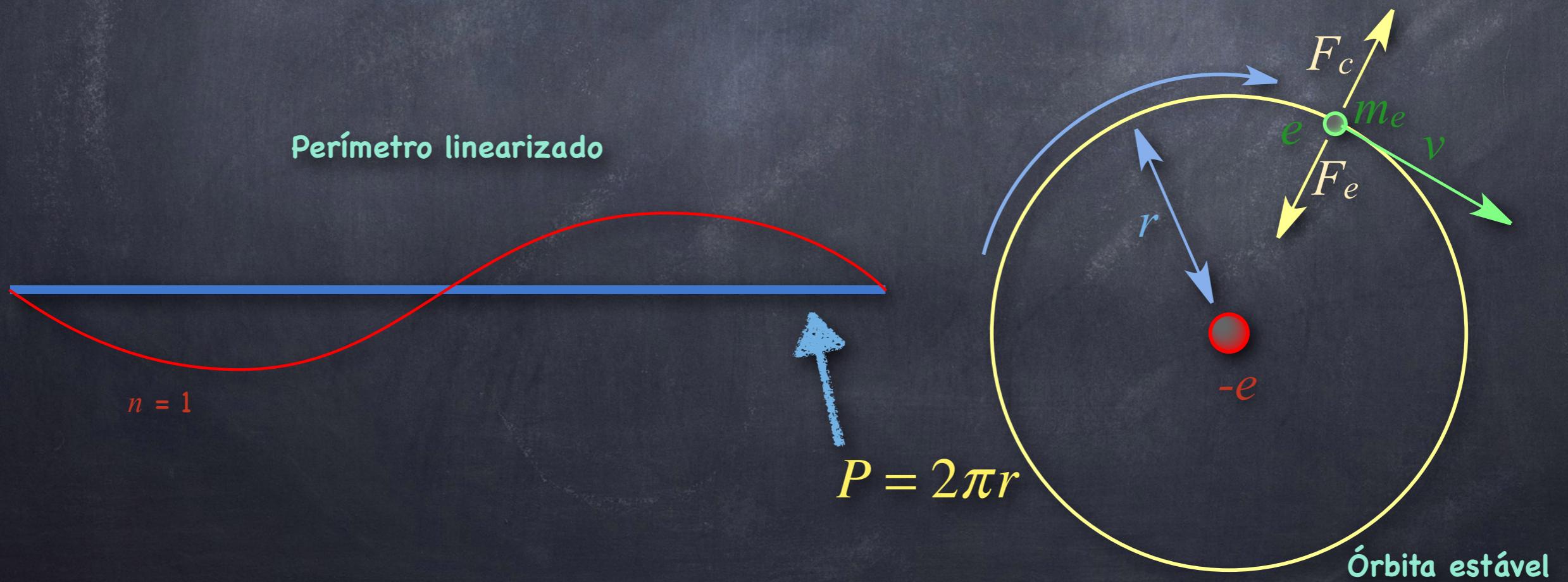
Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.



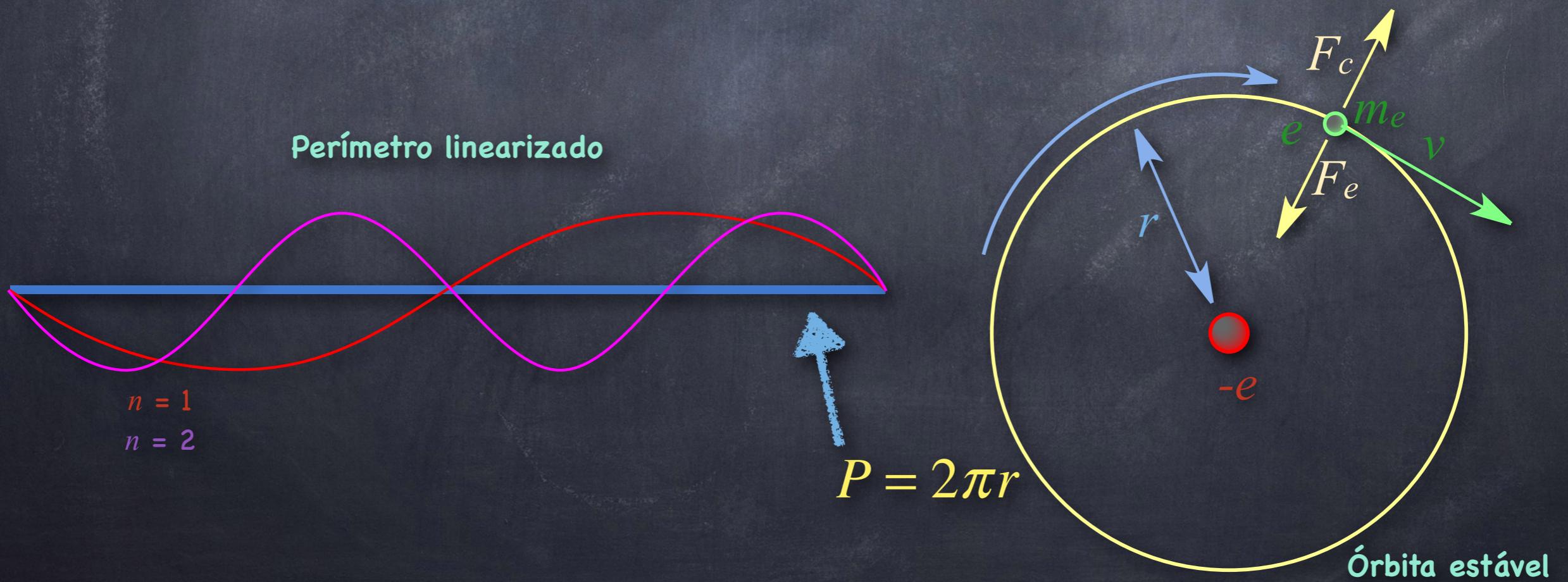
Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.



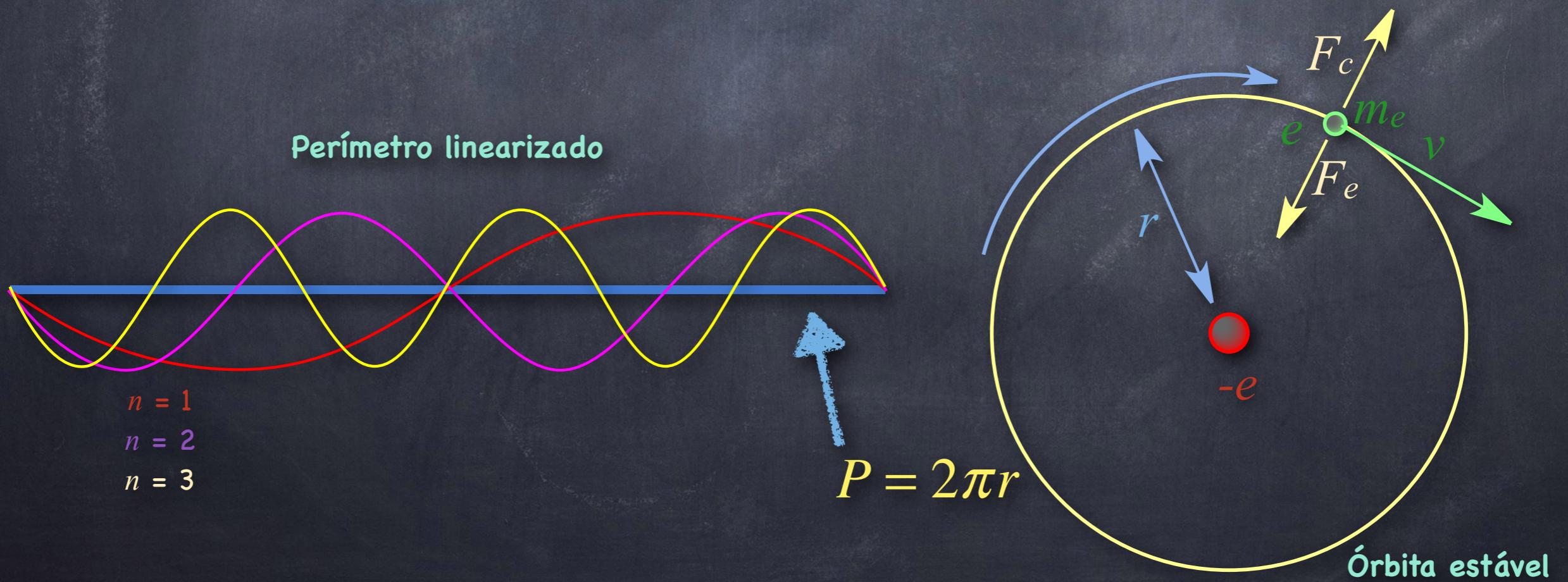
Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.



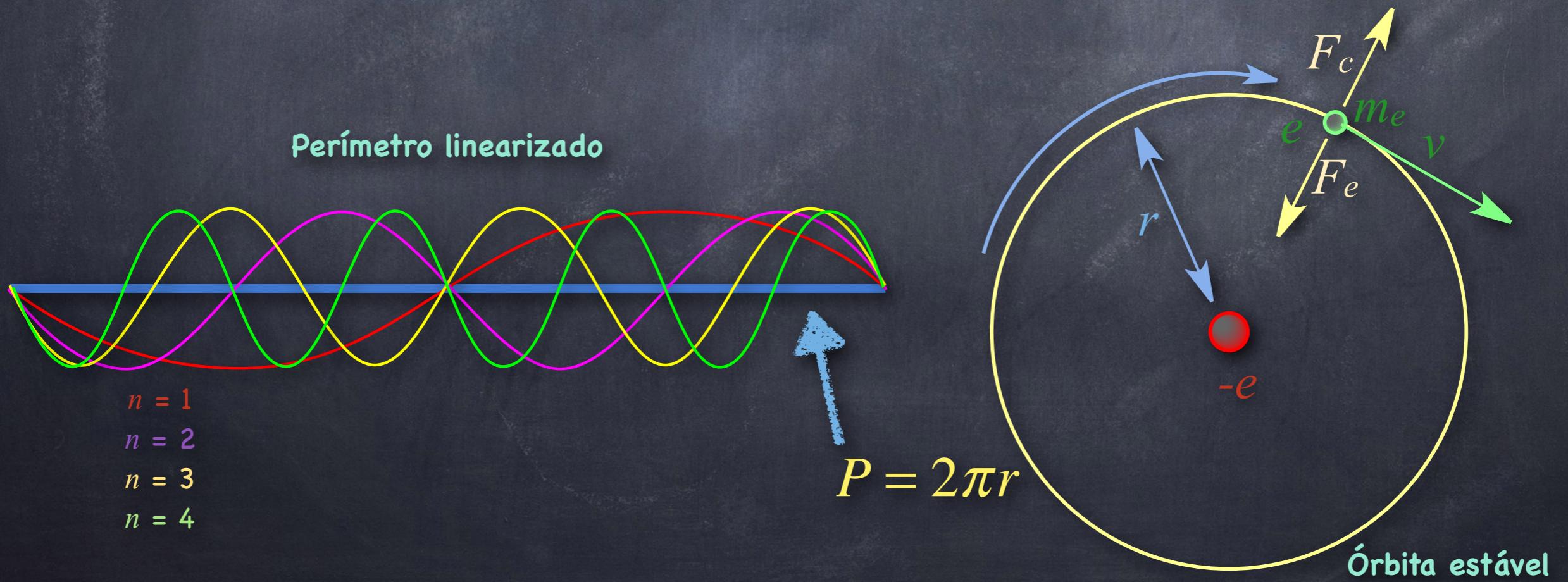
Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.



Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.



Teoria atómica

- Um eletrão num átomo só pode ocupar órbitas cujo perímetro permita que o eletrão interfira construtivamente com ele próprio, ou a onda associada anular-se-á.
- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.
- Como o perímetro dum círculo é igual a $2\pi r$, podemos então escrever:

$$2\pi r = n\lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

- Por outro lado, como, da proposta de de Broglie, temos:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

Teoria atómica

- Por outras palavras, o perímetro duma determinada órbita terá de ser sempre um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do eletrão.
- Como o perímetro dum círculo é igual a $2\pi r$, podemos então escrever:

$$2\pi r = n\lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

- Por outro lado, como, da proposta de de Broglie, temos:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

- Podemos escrever:

$$\frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{m_e v} \Leftrightarrow m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$$

Teoria atómica

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$$

- E podemos agora concluir que a constante k , no terceiro postulado de Bohr (o momento angular dum eletrão num estado estacionário é quantizado):

$$L = m_e v r = n k \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

- Será:

$$k = \frac{h}{2\pi}$$

- Como havia sido proposto por Bohr.

Teoria atómica

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$$

• Resumindo:

• Bohr: $L = m_e v r = n k$ $n = 1, 2, \dots, \infty$

• Planck/Einstein: $E = h\nu \Leftrightarrow E = \frac{hc}{\lambda}$

• Einstein: $E = mc^2$

• De Broglie: $E = \frac{hv}{\lambda} = m_e v^2 \Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{p}$

• E como: $2\pi r = n\lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{n}$

• Concluímos que: $\frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{m_e v} \Leftrightarrow m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$

h = Constante de Planck
 m = Massa da partícula
 v = Velocidade da partícula
 p = Momento linear

• Sendo: $k = \frac{h}{2\pi}$

Teoria atómica

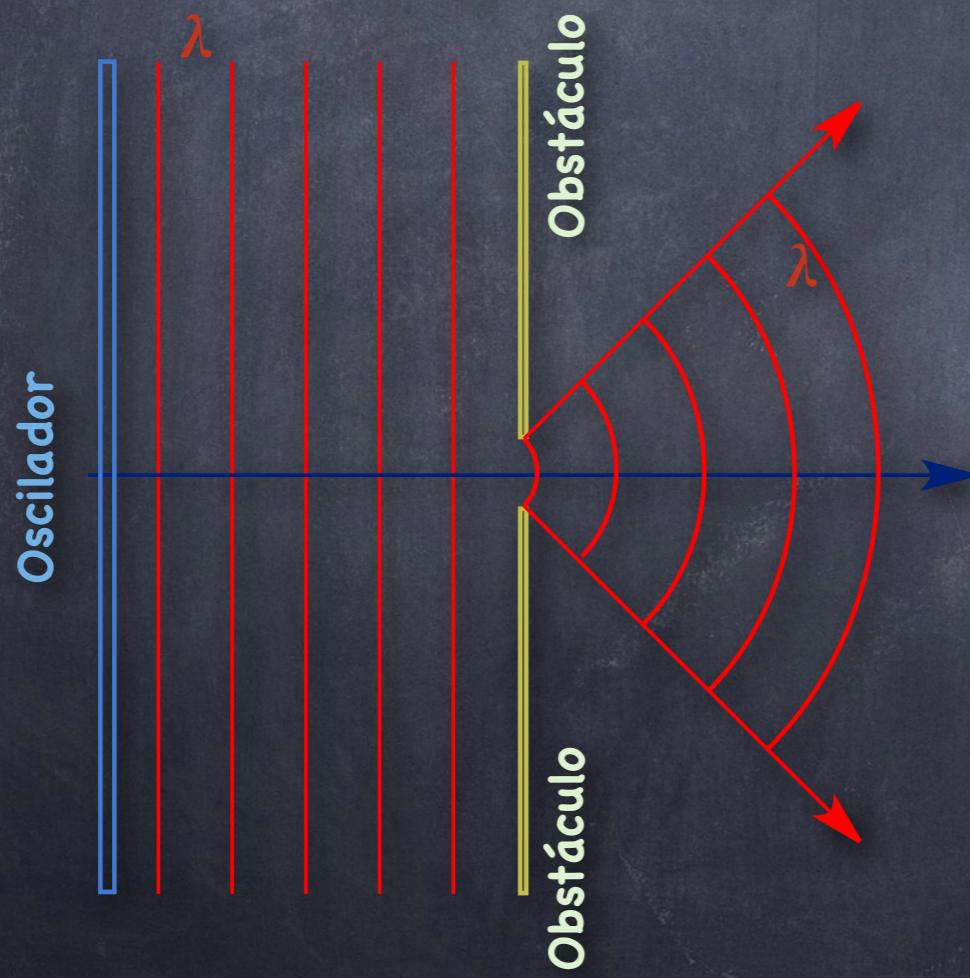
- Apesar da proposta de de Broglie ter sido aceite e se ter tornado uma peça fundamental no desenvolvimento das modernas teorias da matéria, só em 1961, Claus Jönsson claramente demonstrou que a proposta de de Broglie estava correta, tendo sido mais tarde confirmado (1974) por Pier Giorgio Merli, Gian Franco Missiroli e Giulio Pozzi.
- A experiência de Jönsson (1961) consistiu na repetição dum experimento desenvolvido para estudar o comportamento ondulatório da radiação eletromagnética, mas agora adaptada para o estudo dum feixe de eletrões.

Teoria atómica

- A experiência de Jönsson (1961) consistiu na repetição duma experiência desenvolvida para estudar o comportamento ondulatório da radiação eletromagnética, mas agora adaptada para o estudo dum feixe de eletrões.
- Dissemos antes que a radiação eletromagnética apresentava diversos fenómenos ópticos, tendo referido, em especial, a refração, difração e interferência.
- No caso da difração, vimos que é um fenómeno que se observa quando radiação eletromagnética encontra obstáculos com uma pequena abertura.

Teoria atómica

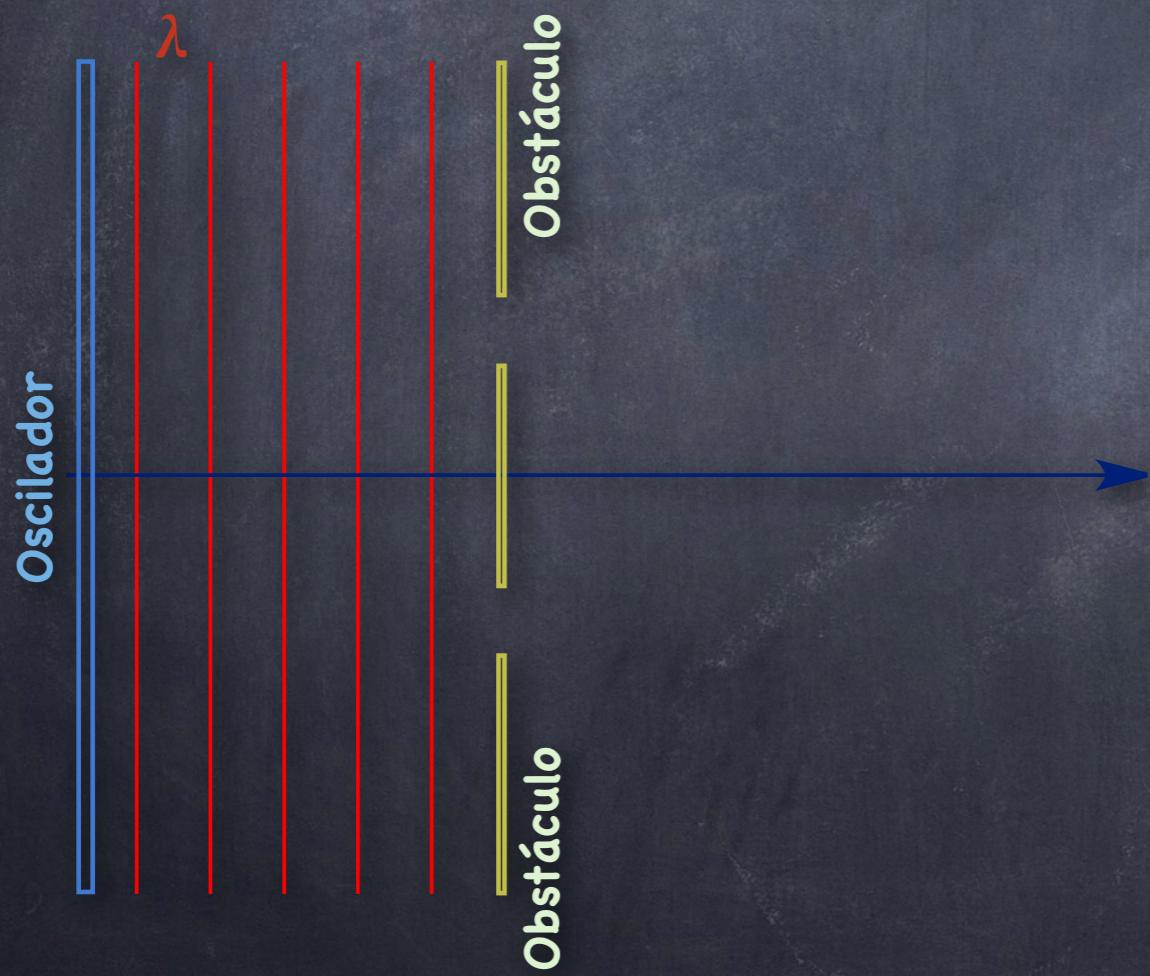
- A difração é um fenómeno que se observa quando radiação eletromagnética encontra obstáculos com uma pequena abertura.



- E o que aconteceria se em vez de apenas uma abertura, o obstáculo apresentasse duas aberturas?

Teoria atómica

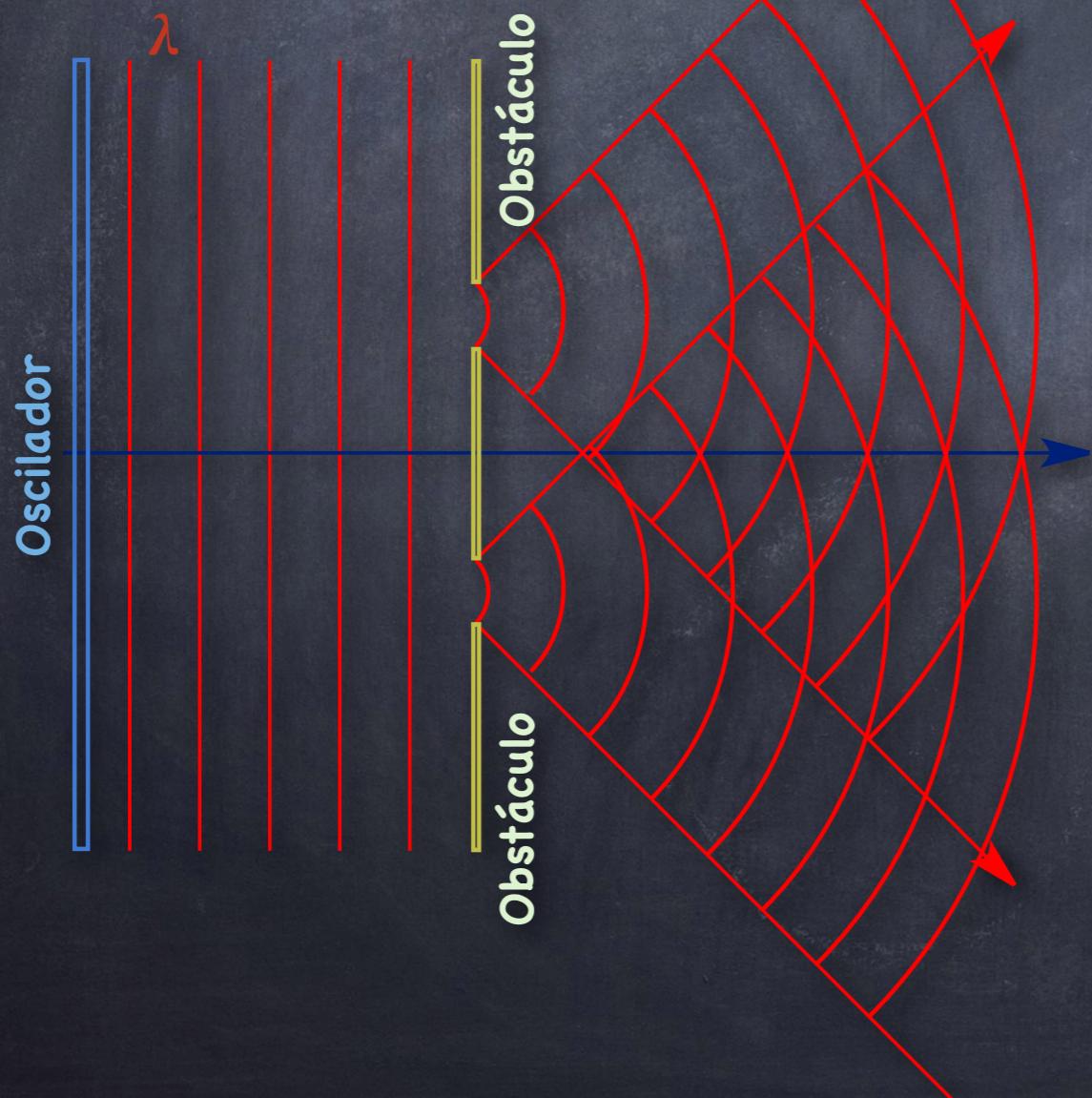
- A difração é um fenómeno que se observa quando radiação eletromagnética encontra obstáculos com uma pequena abertura.



- E o que aconteceria se em vez de apenas uma abertura, o obstáculo apresentasse duas aberturas, como no diagrama ao lado?

Teoria atómica

- A difração é um fenómeno que se observa quando radiação eletromagnética encontra obstáculos com uma pequena abertura.

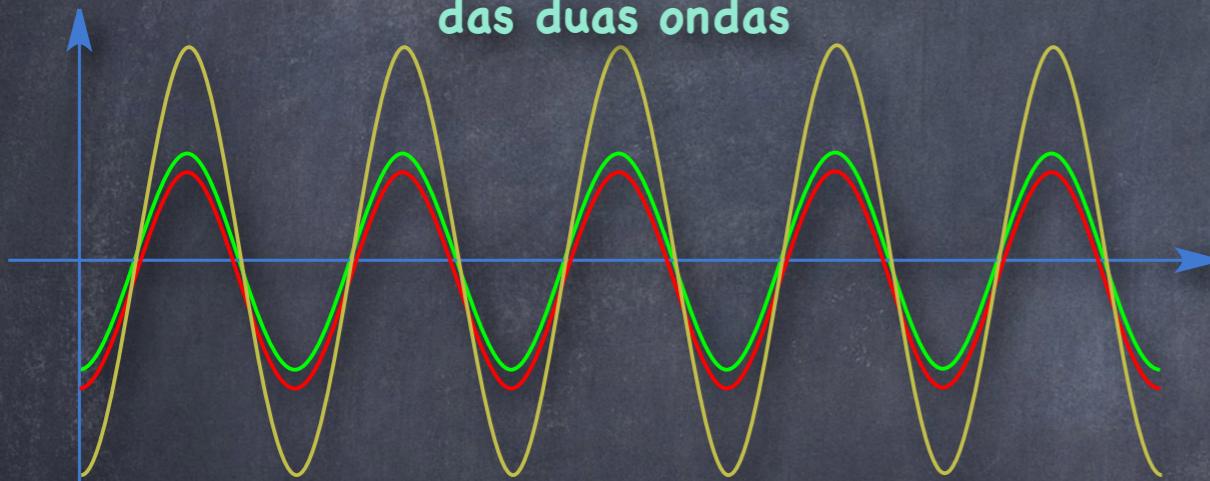


- E o que aconteceria se em vez de apenas uma abertura, o obstáculo apresentasse duas aberturas, como no diagrama ao lado?
- É evidente que cada uma das aberturas provocaria o mesmo fenómeno de difração, havendo agora duas fontes de radiação a partir do obstáculo.

Teoria atómica

- Para além da difração, falámos também num outro fenómeno ondulatório, que designámos por **interferência**.

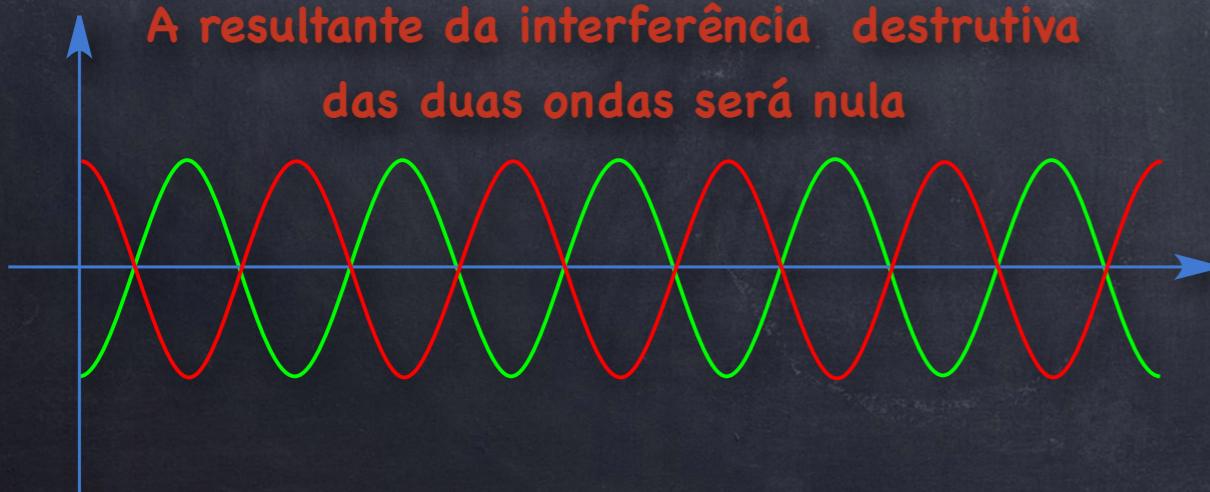
Resultante da interferência construtiva das duas ondas



- Vimos que a **interferência** consiste no **somatório** das duas funções de onda, quando estas se propagam no mesmo espaço, mesma direção e mesmo sentido.

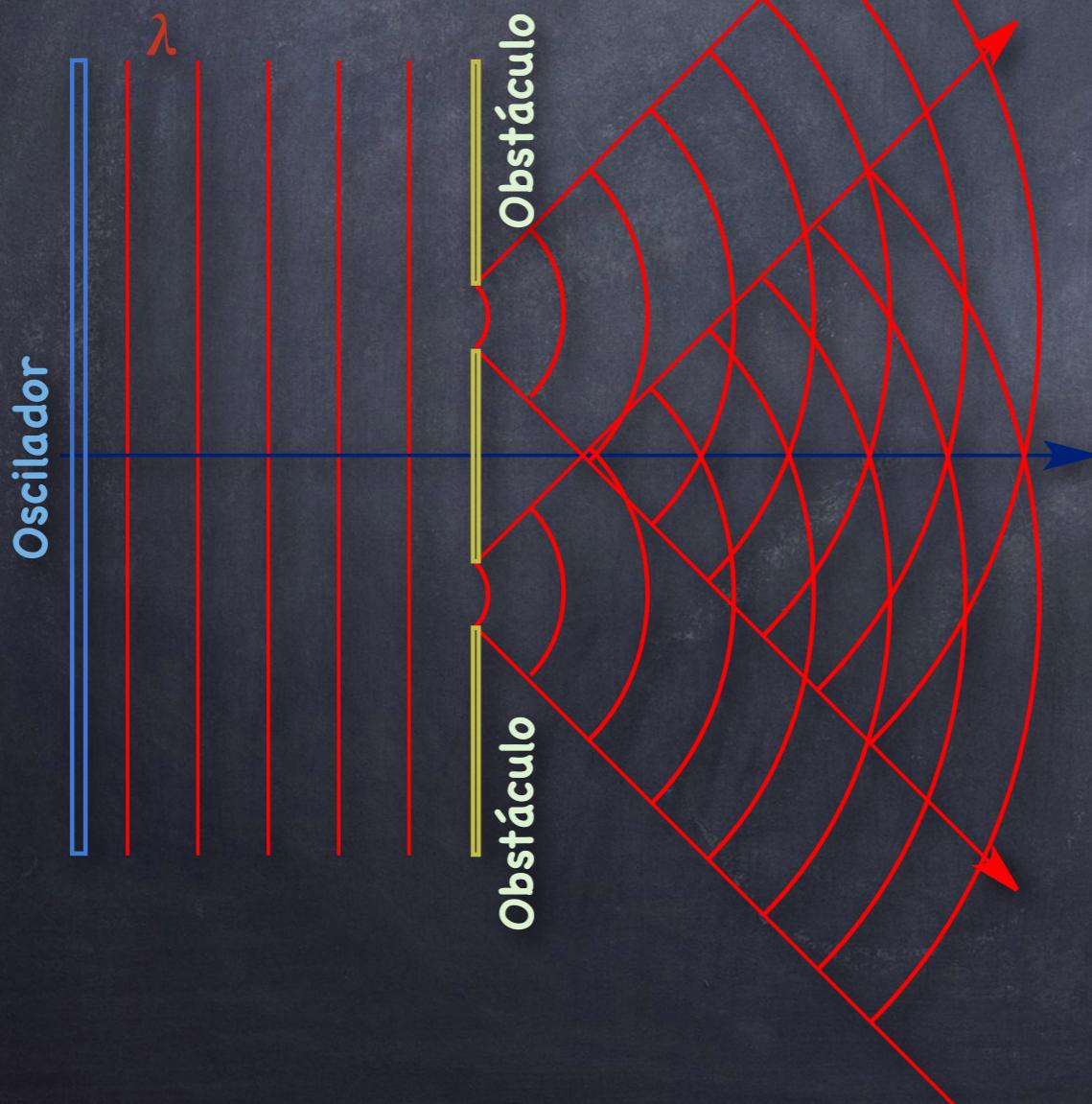
- A **interferência** pode ser **construtiva** ou **destrutiva**. Na primeira situação há **reforço** da intensidade da onda, enquanto que na segunda há **redução** da intensidade, podendo anular-se caso a **mistura destrutiva** seja total.

A resultante da interferência destrutiva das duas ondas será nula



Teoria atómica

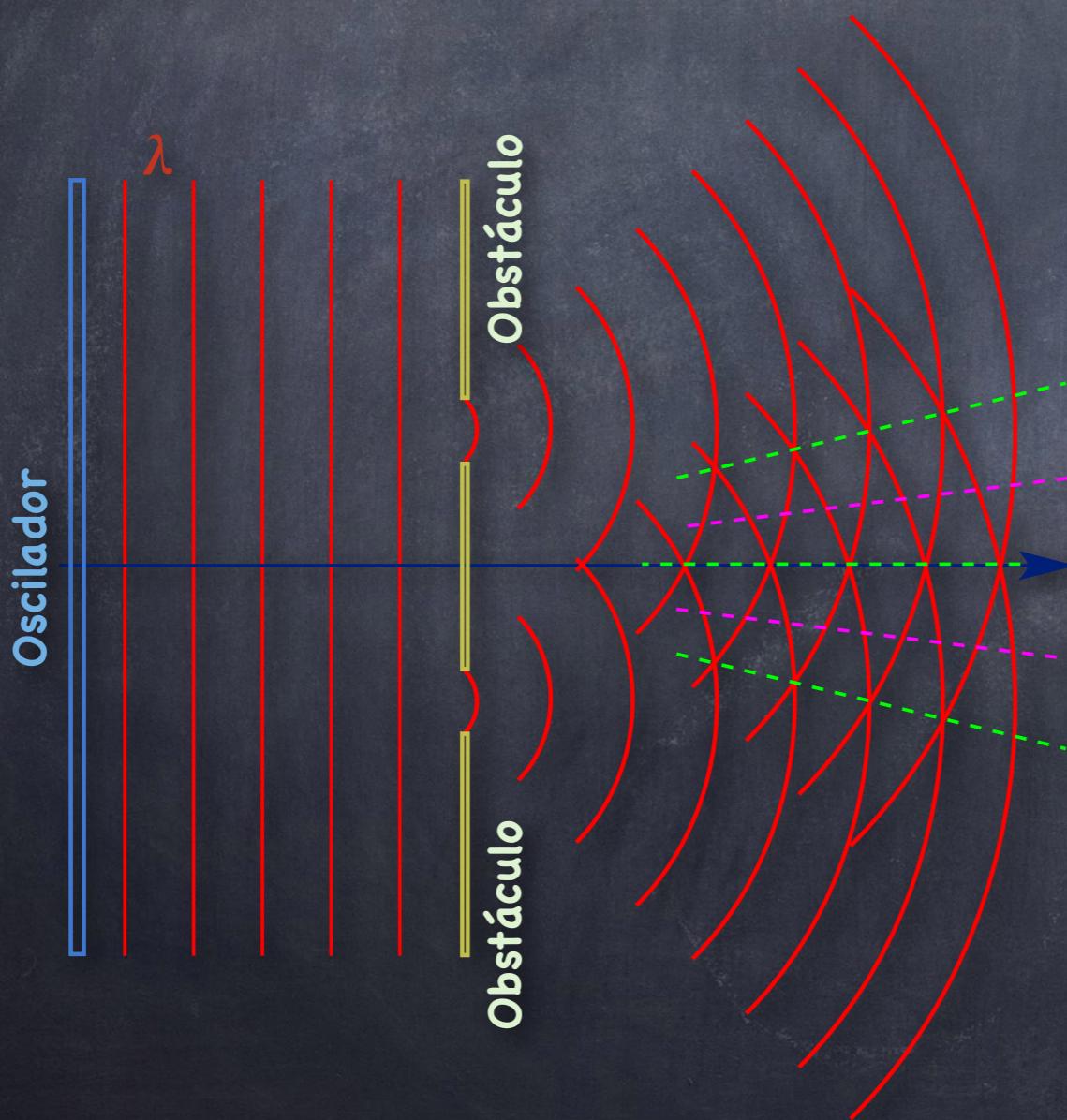
- Voltando ao diagrama exemplificativo da difração por um obstáculo com duas aberturas, podemos facilmente verificar que, para além do fenómeno de difração, teremos também o fenómeno de interferência, uma vez que as frentes de onda originadas em cada abertura vão ser misturadas em fase ou anti-fase, logo reforçando-se ou anulando-se, respetivamente.



Teoria atómica

- Voltando ao diagrama exemplificativo da difração por um obstáculo com duas aberturas, podemos facilmente verificar que, para além do

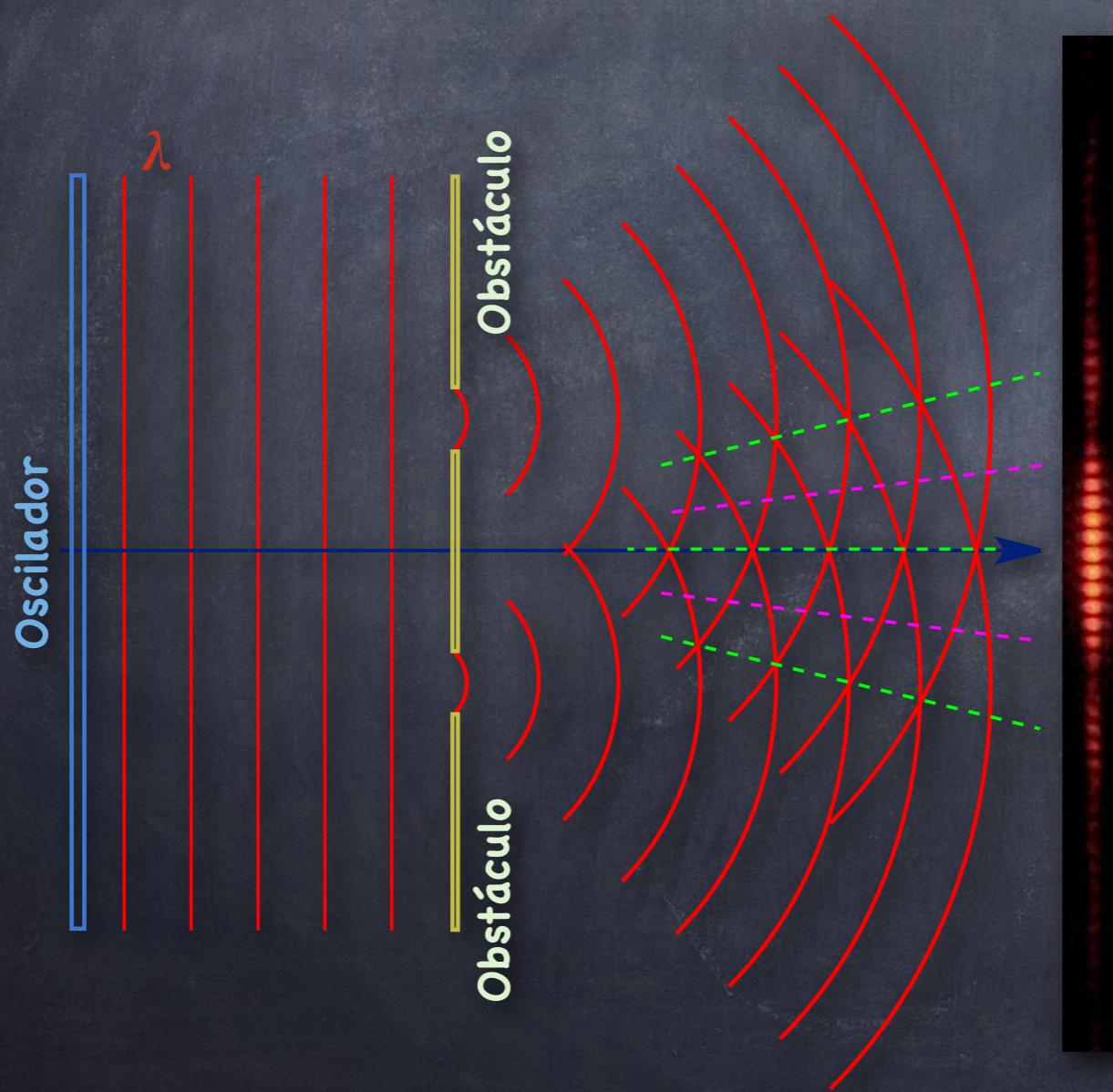
fenómeno de difração, teremos também o fenómeno de interferência, uma vez que as frentes de onda originadas em cada abertura vão ser misturadas em fase ou anti-fase, logo reforçando-se ou anulando-se, respetivamente.



- No diagrama ao lado marcamos apenas as zonas principais de misturas construtivas (verde) e destrutivas (roxo), para simplificação da ilustração.

Teoria atómica

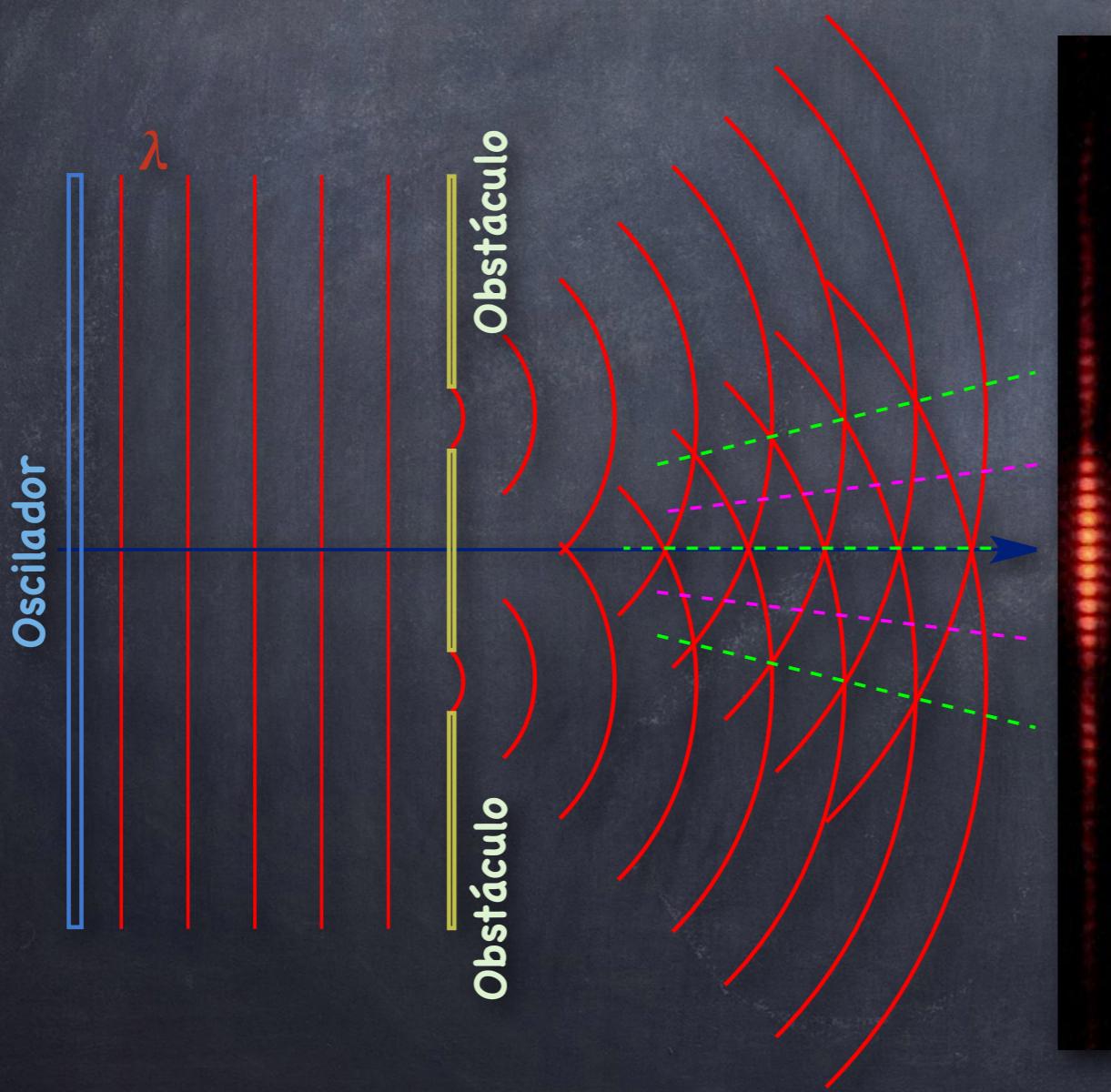
- O resultado desta mistura alternada **construtiva** ou **destrutiva**, provoca num alvo uma variação da intensidade da radiação, como abaixo:



- Atenção**, porque o padrão apresentado é real, obtido com um laser que atravessa dois orifícios num obstáculo. Não coincide, evidentemente, com o diagrama apresentado.
- Então, se este tipo de padrão luminoso é devido à interferência de ondas eletromagnéticas, se os **eletrões** forem também ondas, deveremos poder observar um padrão de interferência idêntico.

Teoria atómica

- Como foi antes referido, Jönsson (1961) executou uma experiência semelhante à descrita abaixo, para radiação eletromagnética, mas utilizando um feixe de eletrões em vez dum feixe luminoso.



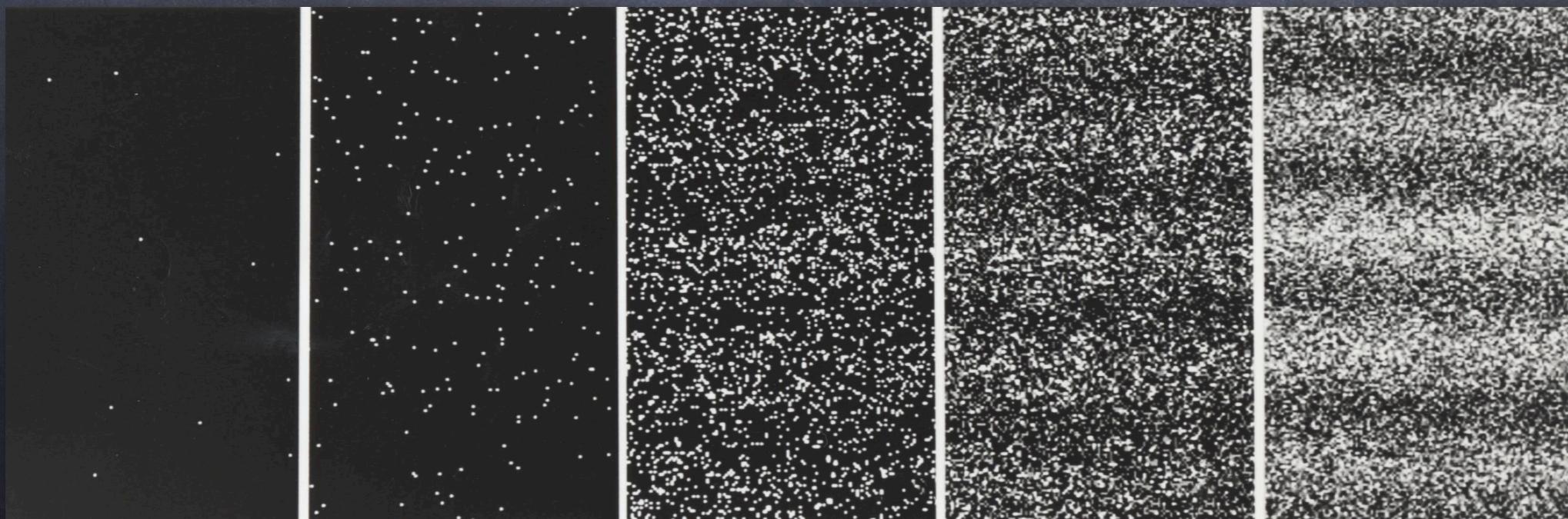
Teoria atómica

- Como foi antes referido, Jönsson (1961) executou uma experiência semelhante à descrita antes, para radiação eletromagnética, mas utilizando um feixe de eletrões em vez dum feixe luminoso. O resultado (impressão numa película fotográfica) pode ser visto ao lado, sendo evidente o mesmo padrão de interferência que descrevemos antes para radiação eletromagnética, o que demonstra a natureza ondulatória dos eletrões.



Teoria atómica

- Muito importante também foi a experiência realizada em (1974) por Merli, Missiroli e Pozzi, que em vez dum feixe de **eletrões** utilizaram **eletrões** individuais. Na figura abaixo podemos ver, da esquerda para a direita, a evolução do alvo de impacto, ao longo do tempo. A conclusão é que cada **eletrão** interfere com ele próprio, originando, ao fim dum grande número de impactos, o mesmo padrão de interferência que é obtido para um feixe eletrónico ou para um feixe luminoso.



Teoria atómica

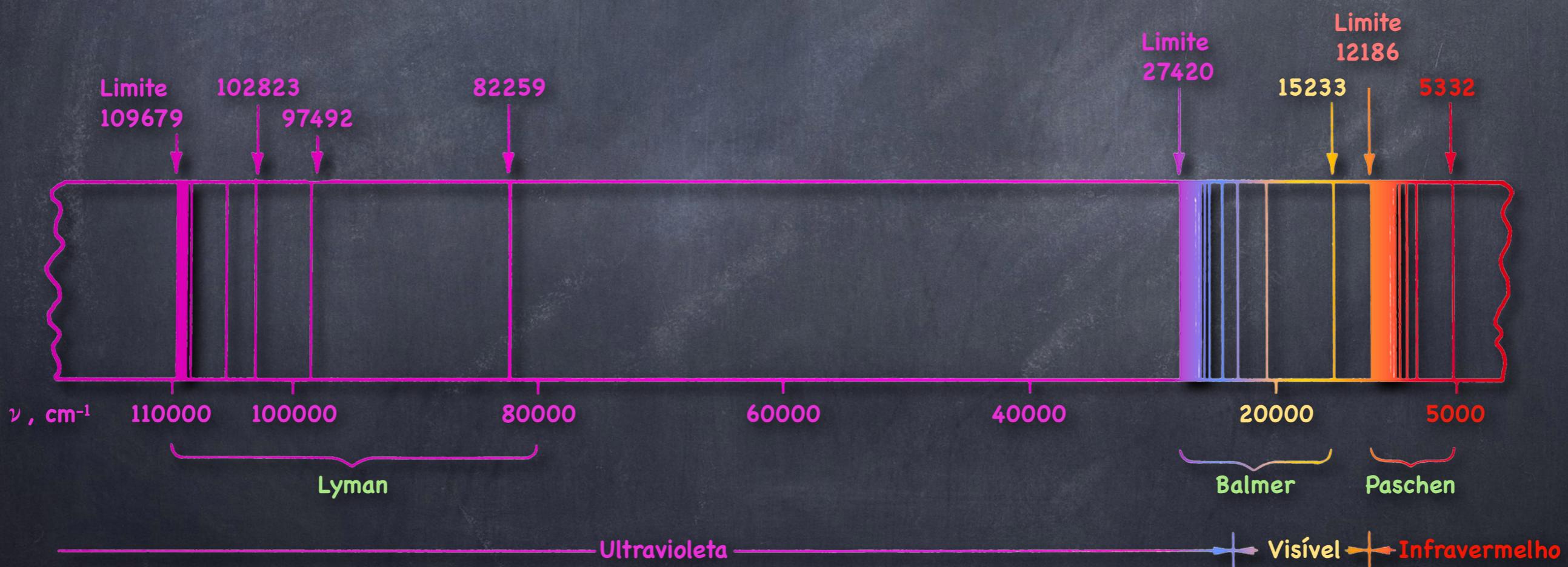
- Como afirmámos antes, a teoria de Bohr apresentava um enorme potencial no estudo do átomo de hidrogénio, pois permitiu derivar uma série de parâmetros antes desconhecidos. Assim, pudemos facilmente concluir que, no estado fundamental ($n = 1$), o raio da órbita descrita pelo eletrão é de 52.9 pm ($a_0 = 52.9$ pm).
- Da mesma forma, vimos que foi muito fácil deduzir a energia de ionização para este átomo ($E_i = 2.18 \times 10^{-18}$ J).
- No entanto, e apesar destes resultados muito interessantes, o que permitiu uma enorme aceitação da teoria de Bohr foi a sua capacidade para prever o espectro de emissão do átomo de hidrogénio.

Teoria atómica

- No entanto, e apesar destes resultados muito interessantes, o que permitiu uma enorme aceitação da teoria de Bohr foi a sua capacidade para prever o **espectro de emissão** do átomo de hidrogénio.
- Quando a teoria de Bohr foi apresentada, já se conhecia muito bem o **espectro de emissão** do hidrogénio. De facto, até já existia uma equação empírica, proposta por Johannes Rydberg (1888), que permitia calcular todos os comprimentos de onda das **riscas de emissão** do átomo de hidrogénio.

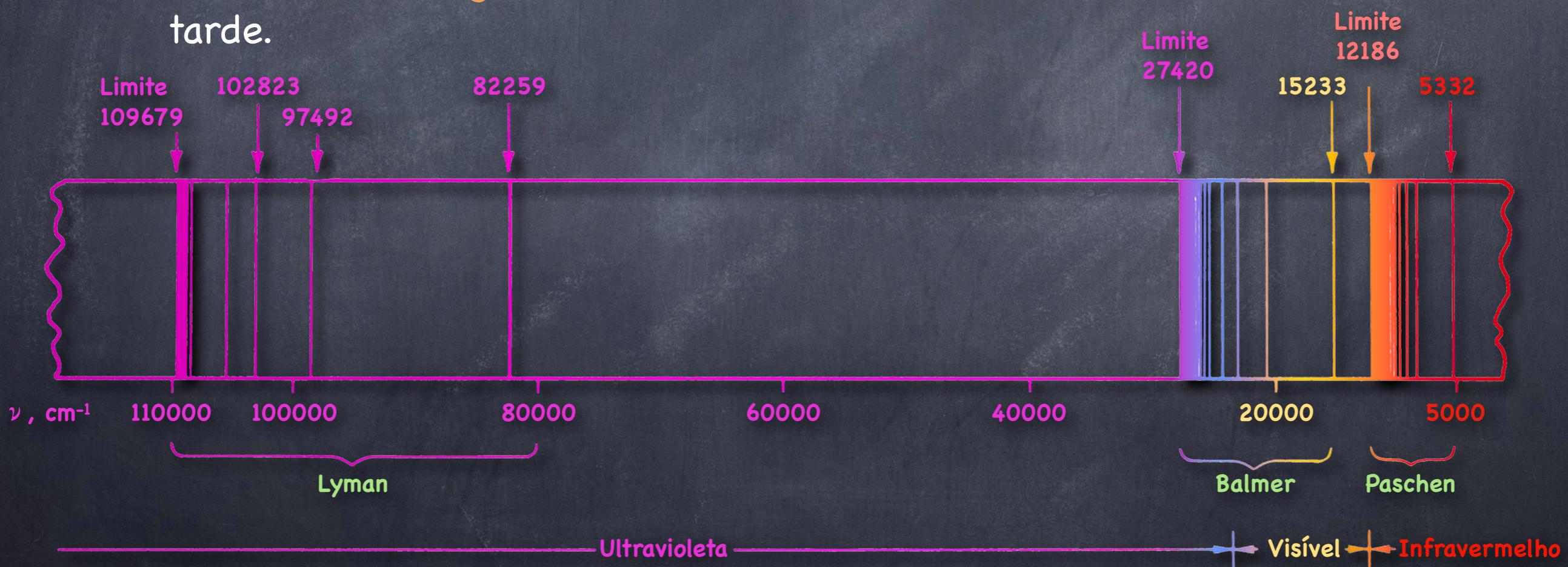
Teoria atómica

- O espectro de emissão do hidrogénio (ou de qualquer outro elemento químico) é composto por uma série de riscas, muito estreitas, a comprimentos de onda bem definidos, como esquematizado abaixo.



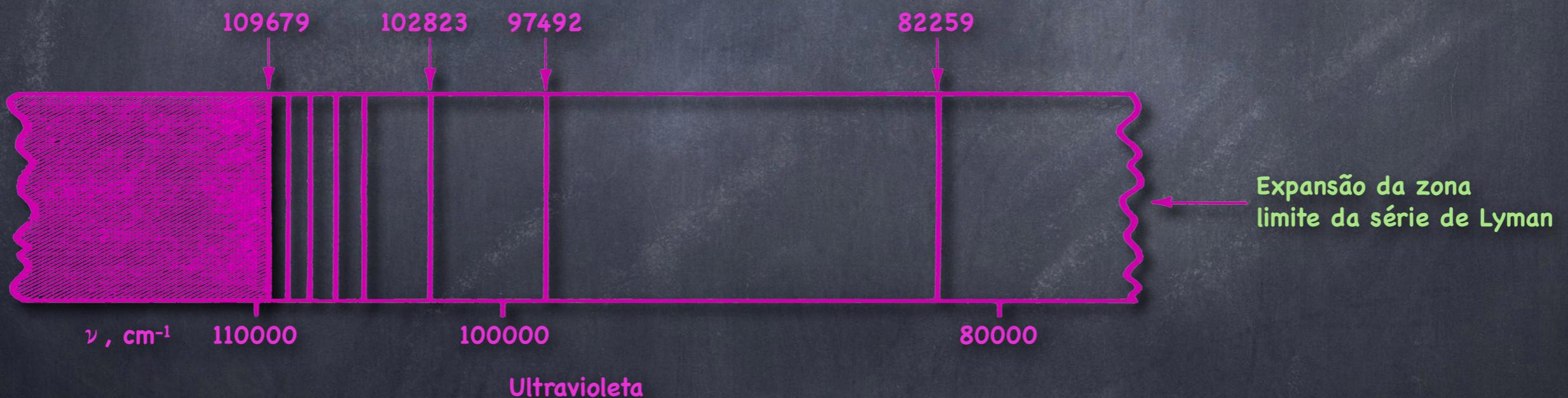
Teoria atómica

- As diversas séries de riscas apresentadas (Lyman, Balmer e Paschen), devem-se apenas a cada grupo ter sido descoberto em tempos diferentes, por diferentes investigadores. No entanto, cada uma dessas séries tem um **significado físico muito concreto**, como veremos mais tarde.



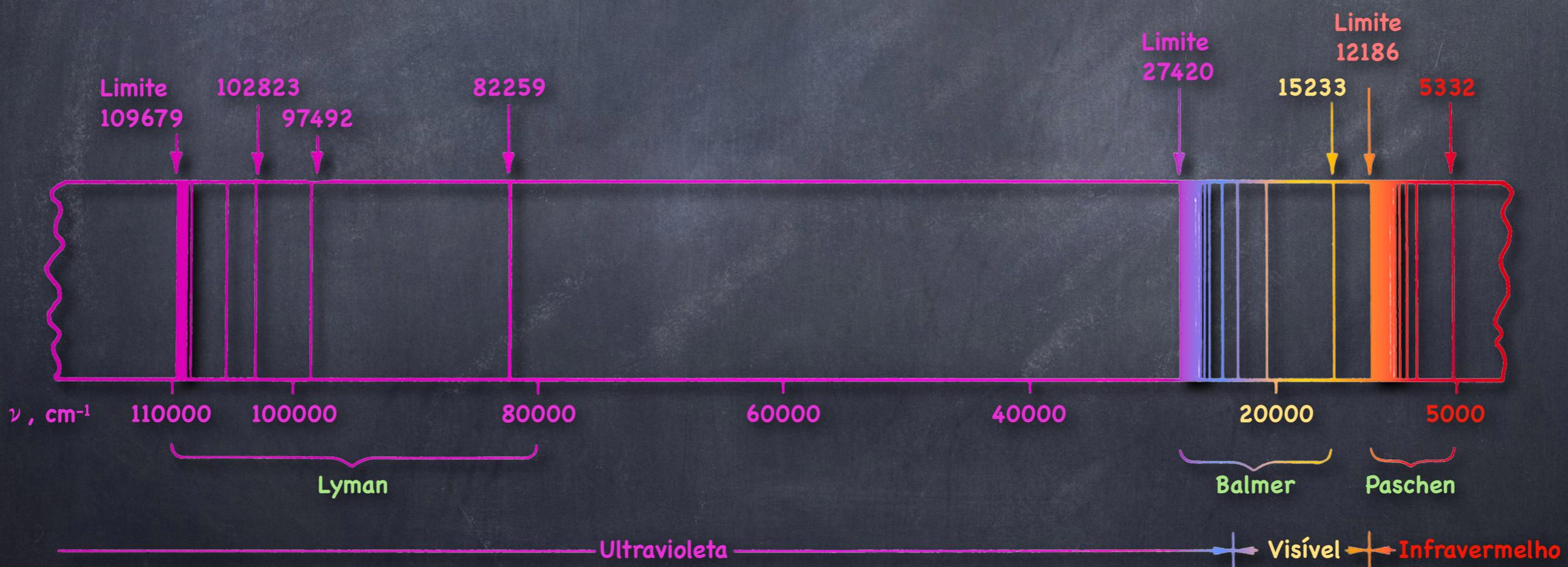
Teoria atómica

- Nas regiões limite das séries de Lyman, Balmer e Paschen, as linhas ficam muito próximas umas das outras, sendo impossível distingui-las. Ou seja, passamos a ter um **espectro quase contínuo**.



Teoria atómica

- Como dissemos, Rydberg propôs uma equação empírica que permite derivar facilmente todos os comprimentos de onda do espectro de emissão do átomo de hidrogénio.



Teoria atómica

- A equação de Rydberg é muito simples:

$$\bar{V}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

- Em que n e m são números inteiros, sendo $m > n$.
- Como, na altura, era normal que as frequências da radiação eletromagnética fossem medidas em número de onda, a constante de Rydberg (R_H) vem em cm^{-1} . $R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$.

Número de onda é o inverso do comprimento de onda (cm): $\bar{V} = \frac{1}{\lambda}$

Como: $V = \frac{1}{\lambda} \times c$

Em que V é a frequência e c a velocidade da luz (cm.s^{-1}) no vácuo.

O número de onda é, de facto, uma unidade de frequência, porque a frequência corresponde ao inverso do comprimento de onda, multiplicado por uma constante (c).

Teoria atómica

- A equação de Rydberg é muito simples:

$$\bar{V}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

- Em que n e m são números inteiros, sendo $m > n$.
- Como, na altura, era normal que as frequências da radiação eletromagnética fossem medidas em número de onda, a constante de Rydberg (R_H) vem em cm^{-1} . $R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$.
- As diferentes riscas do espectro de emissão do hidrogénio podem ser obtidas, substituindo n e m por, sucessivamente, 1 até ∞ .
- Por exemplo, se $n = 1$ e $m = 2$, obtemos a risca a 82259 cm^{-1} .

Teoria atómica

- A equação de Rydberg:

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

- Por exemplo, se $n = 1$ e $m = 2$, obtemos a risca a 82259 cm^{-1} .
- Se $n = 1$ e $m = 3$, obtemos a risca a 97492 cm^{-1} .
- Se $n = 1$ e $m = 4$, obtemos a risca a 102824 cm^{-1} .
- Ou seja, obtemos as três primeiras riscas da série de Lyman. Se continuarmos a aumentar o m , obteremos as restantes riscas desta série.
- Se $n = 1$ e $m = \infty$, obtemos o valor de R_H .

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

- Por exemplo, se $n = 1$ e $m = 2$, obtemos a risca a 82259 cm^{-1} .
- Se $n = 1$ e $m = 3$, obtemos a risca a 97492 cm^{-1} .
- Se $n = 1$ e $m = 4$, obtemos a risca a 102824 cm^{-1} .
- Ou seja, obtemos as três primeiras riscas da série de Lyman. Se continuarmos a aumentar o m , obteremos as restantes riscas desta série.
- Se $n = 1$ e $m = \infty$, obtemos o valor de R_H .
- Ou seja, a constante de Rydberg corresponde à risca mais energética da série de Lyman.

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

- Por outro lado, se $n = 2$ e $m = 3$, obtemos a risca a 15233 cm^{-1} , que corresponde à primeira risca de série de Balmer. Se continuarmos a aumentar m , mantendo $n = 2$, obteremos as restantes riscas desta série.
- Do mesmo modo, a série de Paschen obtém-se com $n = 3$ e $m = 4 \dots \infty$.
- Para além destas três séries, as mais importantes, são agora também conhecidas as séries de Brackett ($n = 4$ e $m = 5 \dots \infty$) e de Pfund ($n = 5$ e $m = 6 \dots \infty$).
- São também conhecidas outras séries, com $n \geq 6$, mas não têm designações especiais.

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

- Apesar da equação de Rydberg funcionar perfeitamente na determinação do espectro de riscas do hidrogénio, era uma simples equação empírica, não dando a mínima explicação para os valores observados. No entanto, a teoria de Bohr veio alterar essa situação, permitindo uma explicação teórica que se ajusta, quase perfeitamente, aos dados experimentais.
- De facto, a equação $|E_{n_I} - E_{n_{II}}| = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$ equivale à equação de Rydberg, apenas em unidades diferentes, correspondendo n e m a, respetivamente, n_I e n_{II} .
- Vejamos como podemos converter uma na outra:

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\left| E_{n_I} - E_{n_{II}} \right| = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| = \Delta E_{I \rightarrow II} = \Delta E_{II \rightarrow I}$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- Como já conhecemos a equação de Planck-Einstein, podemos escrever:

$$\Delta E_{II \rightarrow I} = h\nu \quad \text{Escolhemos } \Delta E_{II \rightarrow I} \text{ porque estamos a analisar espectros de emissão.}$$

- Como também sabemos que $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ e que $\lambda\nu = c$, podemos escrever:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \Leftrightarrow \nu = \bar{\nu}c$$

- Então, $\Delta E_{II \rightarrow I} = h\bar{\nu}c$

Em que ν é a frequência (s^{-1}), c é a velocidade da luz (cm.s^{-1}) no vácuo e λ é o comprimento de onda (cm).

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\left| E_{n_I} - E_{n_{II}} \right| = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| = \Delta E_{I \rightarrow II} = \Delta E_{II \rightarrow I}$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- A partir desta equação $\Delta E_{II \rightarrow I} = h\bar{v}c$, podemos escrever:

$$\Delta E_{II \rightarrow I} = h\bar{v}c = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| \Leftrightarrow \bar{v} = \frac{k}{hc} \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

- Ou seja,

$$R = \frac{k}{hc} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109737.3 \text{ cm}^{-1}$$

Teoria atómica

$$\bar{V}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\left| E_{n_I} - E_{n_{II}} \right| = k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| = \Delta E_{I \rightarrow II} = \Delta E_{II \rightarrow I}$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

- Veja-se que o valor de R , calculado pela teoria de Bohr não coincide com o valor de R_H experimental, apresentado na equação de Rydberg.

$$R = \frac{k}{hc} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109737.3 \text{ cm}^{-1}$$

- Esta diferença deve-se a termos considerado que o movimento do eletrão no átomo de hidrogénio não afeta o movimento nuclear. Por outras palavras, considerámos que a massa do núcleo é infinitamente superior à massa do eletrão.

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$R = \frac{k}{hc} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109737.3 \text{ cm}^{-1}$$

O valor de R , calculado pela teoria de Bohr não coincide com o valor de R_H experimental

- No entanto, como o **núcleo** do átomo de hidrogénio é formado apenas por **um protão** (massa do **protão** é 1836 vezes a massa do **eletrão**), deveremos corrigir a massa do **eletrão** para a **massa reduzida** do átomo, que é dada pela expressão:

$$\mu_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

- Repare-se que quanto maior for a diferença de massas entre as duas partículas, mais próximo da massa da partícula mais leve é a massa reduzida do átomo.

Teoria atómica

$$\bar{V}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$R = \frac{k}{hc} = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 109737.3 \text{ cm}^{-1}$$

O valor de R , calculado pela teoria de Bohr não coincide com o valor de R_H experimental

- No entanto, como o **núcleo** do átomo de hidrogénio é formado apenas por **um protão** (massa do **protão** é 1836 vezes a massa do **eletrão**), deveremos corrigir a massa do **eletrão** para a **massa reduzida** do átomo, que é dada pela expressão:

$$\mu_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

- Como $\mu_H = 0.9994558 m_e$, se utilizarmos este valor como massa do **eletrão**, então $R \times \mu_H = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$, que coincide quase perfeitamente com o valor experimental ($109678.764 \text{ cm}^{-1}$).

Teoria atómica

$$\bar{v}_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$R_H = 109678.764 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$R = \frac{k}{hc} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109737.3 \text{ cm}^{-1}$$

O valor de R , após correção da massa do elétrão, é 109677.6 cm^{-1} .

- ⦿ A derivação exata do valor de R_H pela teoria de Bohr permitiu compreender, pela primeira vez, o aspecto particular, em riscas, dos espectros dos elementos, descrevendo-os como resultando de transições discretas (quantizadas), entre níveis de energia associados a diferentes órbitas eletrónicas.
- ⦿ A teoria é também facilmente generalizável para sistemas formados por outros núcleos atómicos, desde que orbitados apenas por um electrão.

Teoria atómica

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

- Assim, para um **núcleo** com carga $Z \times e$, sendo Z um número inteiro > 1 , e e a carga eletrónica, podemos escrever:

$$\left. \begin{array}{l} F_e = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ F_c = \frac{m_e v^2}{r} \end{array} \right\} \frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Leftrightarrow m_e v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Por outro lado, como: $v = \frac{nh}{2\pi m_e r}$

- Obtemos:

$$\frac{m_e n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Leftrightarrow r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Ze^2 \pi m_e}$$

Teoria atómica

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Z e^2 \pi m_e}$$

- Como a energia potencial é dada pela expressão: $E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$
- E a energia cinética é dada pela expressão: $E_c = \frac{m_e v^2}{2}$
- A energia total será: $E_t = E_p + E_c \Leftrightarrow -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{m_e v^2}{2}$
- Como já vimos antes que: $m_e v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Teoria atómica

$$k = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Z e^2 \pi m_e}$$

- Então:

$$E_t = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \Leftrightarrow E_t = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

- Substituindo o valor do raio:

$$E_t = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Z e^2 \pi m_e}} \Leftrightarrow E_t = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -k Z^2 \frac{1}{n^2}$$

- E chegamos à diferença de energia entre níveis, que é dada por:

$$\Delta E_{I \rightarrow II} = k Z^2 \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

Teoria atómica

$$E_t = -kZ^2 \frac{1}{n^2}$$

$$k = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Z e^2 \pi m_e}$$

$$\Delta E_{I \rightarrow II} = kZ^2 \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

- A partir desta expressão, é fácil concluirmos que a equação de Rydberg, derivada da teoria de Bohr generalizada, será:

$$\bar{v} = Z^2 R_H \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

- Ou seja, as frequências de emissão dum ião atómico monoelétrónico serão iguais às frequências de emissão do átomo de hidrogénio, multiplicadas pelo quadrado da **carga nuclear** do ião atómico em estudo.

Teoria atómica

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

$$E_t = -kZ^2 \frac{1}{n^2}$$

$$\Delta E_{I \rightarrow II} = kZ^2 \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

$$\bar{v} = Z^2 R_H \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

- Se aplicarmos estas equações ao caso concreto do ião Li^{2+} , concluímos que os valores previstos coincidem com os valores experimentais.
- Assim, como o ião Li^{2+} corresponde a um átomo de lítio a que foram removidos dois eletrões, e como o átomo de lítio possui número atómico 3, a sua carga nuclear é +3.
- Então, a equação de variação de energia entre níveis quânticos será:

$$\Delta E_{I \rightarrow II} = 3^2 k \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

Teoria atómica

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J$$

$$E_t = -kZ^2 \frac{1}{n^2} \quad \Delta E_{I \rightarrow II} = kZ^2 \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right| \quad \bar{v} = Z^2 R_H \left| \frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right|$$

- É a energia de ionização do ião Li^{2+} será:

$$\Delta E_{I \rightarrow \infty} = 3^2 k \left| \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right| = 122.45 \text{ eV}$$

$1 \text{ J} = 6.242 \times 10^{18} \text{ eV}$

- O valor experimental é 122.45 eV.