

Aula 4

O modelo atômico de Bohr



O modelo de Bohr

Em 1913, Niels Bohr propôs um modelo do átomo de hidrogênio que combinava o trabalho de Planck, Einstein e Rutherford e foi notavelmente bem sucedido na previsão do espectro observado do hidrogênio.

O modelo de Rutherford tinha atribuído carga e massa ao núcleo, mas nada dizia quanto à distribuição da carga e massa dos elétrons.

Bohr, supôs que **o elétron no átomo de hidrogênio orbitava em torno do núcleo positivo**, ligado pela atração eletrostática do núcleo.

A mecânica clássica permite órbitas circulares ou elípticas neste sistema, assim como no caso dos planetas orbitando o Sol. Por simplicidade, Bohr adotou órbitas circulares.

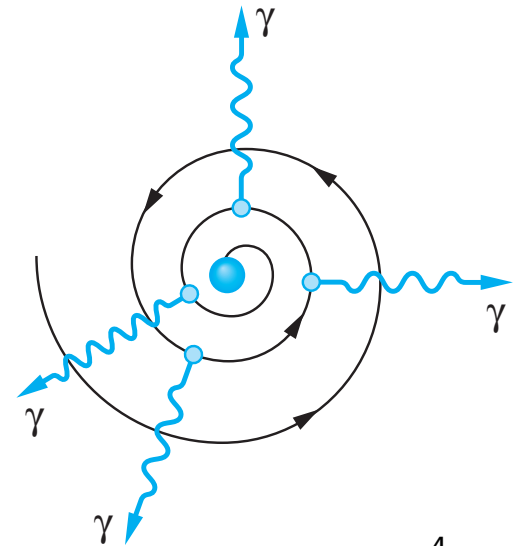
Esse modelo é mecanicamente estável porque a interação Coulombiana fornece a força centrípeta:

$$F = ma$$
$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \left(\frac{v^2}{r} \right)$$

Nessa situação, o elétron está sempre acelerado (aceleração centrípeta).

Para o modelo de Bohr, o eletromagnetismo clássico prediz que:

- um elétron acelerado numa orbita circular deve emitir radiação eletromagnética com frequência f igual à frequência de rotação.
- Ao emitir radiação o elétron deveria perder energia e deveria se aproximar do núcleo.
- À medida que o e^- emitisse mais radiação deveria se aproximar mais e mais do núcleo. A frequência da radiação emitida deveria ficar cada vez maior.
- Dessa forma, o átomo deveria ser eletricamente instável já que os elétrons colapsariam no núcleo.
- O tempo necessário para que o elétron caia no núcleo pode ser calculado a partir de mecânica e da eletrodinâmica clássica e é inferior a um microssegundo.
- O átomo deveria emitir um espectro contínuo de radiação devido à queda dos elétrons.
- **Nada disso era observado!!!**



Bohr resolveu essas dificuldades formidáveis introduzindo dois postulados não-clássicos:

- **Primeiro postulado:** os elétrons podem se mover em certas órbitas sem irradiar. Ele chamou essas órbitas de **estados estacionários**.
- **Segundo postulado:** o átomo emite radiação quando o elétron faz uma transição de um estado estacionário para outro.

A frequência da radiação está relacionada com as energias das órbitas pela fórmula de Planck:

$$hf = E_i - E_f \quad (\text{condição de frequência de Bohr})$$

onde h é a constante de Planck e E_i e E_f são as energias dos estados inicial e final.

A segunda hipótese, que é equivalente à conservação de energia na emissão de um fóton, é crucial porque se afasta completamente da teoria clássica, que exige que a frequência da radiação seja igual à do movimento da partícula carregada.

Para determinar as energias das órbitas permitidas, Bohr fez uma **terceira suposição**, hoje conhecida como **princípio de correspondência**:

- **Terceiro postulado (princípio de correspondência):** No limite de grandes órbitas e grandes energias, os cálculos quânticos devem concordar com os cálculos clássicos.

Assim, as leis do mundo microscópico, quando estendidas ao mundo macroscópico, devem concordar com as leis clássicas da física (amplamente verificadas no mundo cotidiano).

O modelo detalhado do átomo de hidrogênio de Bohr foi posteriormente suplantado pela teoria quântica moderna. No entanto, sua condição de frequência e o princípio da correspondência permanecem como características essenciais da nova teoria quântica.

Raio das órbitas estacionárias no átomo de Bohr

Em seu primeiro artigo, em 1913, Bohr apontou que seus resultados implicavam que o momento angular do elétron no átomo de hidrogênio podia assumir apenas valores que são múltiplos inteiros da constante de Planck divididos por 2π . Isso estava em acordo com uma descoberta feita no ano anterior por J. W. Nicholson.

Ou seja, **o momento angular L está quantizado**: L pode assumir apenas os valores $L = nh/(2\pi)$, onde n é um número inteiro, $n=1,2,3,\dots$.

Em vez de seguir as complexidades da dedução de Bohr, usaremos a quantização do momento angular para encontrar as expressões que descrevem os estados estacionários.

O raciocínio que segue aplica-se não apenas ao átomo de hidrogênio, mas também a qualquer átomo de carga nuclear $+Ze$ com um único elétron orbital: e.g. Hélio ionizado (He^+) ou Lítio duplamente ionizado (Li^{++}).

Se a carga do núcleo é $+Ze$ e a do elétron $-e$, temos:

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \left(\frac{v^2}{r} \right) \quad \Rightarrow \quad v = \left(\frac{kZe^2}{mr} \right)^{1/2}$$

Por outro lado, de acordo com a quantização de Bohr do momento angular, temos:

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde n é um "número quântico" e $\hbar = h/2\pi$ ("**agá cortado**").

Combinando as duas Eqs. acima obtemos:

$$r = \frac{n\hbar}{mv} = \frac{n\hbar}{m} \left(\frac{rm}{kZe^2} \right)^{1/2}$$

Elevando ao quadrado:

$$r^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m^2} \left(\frac{rm}{kZe^2} \right)$$

Portanto, obtemos que o raio das órbitas estacionárias é:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{mkZe^2} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

onde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0.529 \text{ \AA} = 0.0529 \text{ nm}$$

é denominado raio de Bohr.

Assim, vemos que as órbitas estacionárias do primeiro postulado de Bohr têm raios quantizados, denotados pelo subíndice n em r_n .

Observe que o raio Bohr a_0 para o hidrogênio ($Z=1$) corresponde ao raio da órbita com $n=1$ (a menor órbita de Bohr possível para o elétron num átomo de hidrogênio).

Como $r_n \sim Z^{-1}$, as órbitas Bohr para átomos de um único elétron com $Z > 1$ estão mais próximas do núcleo do que as órbitas correspondentes para o hidrogênio.

Níveis de energia do átomo de Bohr

A energia total do elétron é a soma das energias cinética e potencial.

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{kZe^2}{r}\right)$$

Substituindo $v = \left(\frac{kZe^2}{mr}\right)^{1/2}$ obtemos:

$$E = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{kZe^2}{2r}$$

Agora, substituimos $r_n = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2} = \frac{n^2a_0}{Z}$ na expressão anterior e obtemos:

$$E_n = -\frac{kZe^2}{2r_n} = -\frac{kZe^2}{2}\left(\frac{mkZe^2}{n^2\hbar^2}\right)$$

$$E_n = -\frac{mk^2Z^2e^4}{2\hbar^2n^2} = -E_0\frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde $E_0 = mk^2e^4/2\hbar^2$.

Assim, a energia do elétron também está quantizada; isto é, os estados estacionários correspondem a valores específicos da energia total.

Isso significa que as energias E_i e E_f que aparecem na condição de frequência do segundo postulado de Bohr devem pertencer ao conjunto permitido de valores de E_n .

Portanto, a condição de frequência de Bohr fica:

$$hf = E_{n_i} - E_{n_f} = -E_0 \frac{Z^2}{n_i^2} - \left(-E_0 \frac{Z^2}{n_f^2} \right)$$

ou, equivalentemente,

$$f = \frac{E_0 Z^2}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Usando $f = c/\lambda$, a expressão anterior fica:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0 Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

ou

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

onde

$$R = \frac{E_0}{hc} = \frac{mk^2 e^4}{4\pi c \hbar^3}$$

A expressão acima **coincide com a fórmula empírica de Rydberg-Ritz** apresentada no capítulo anterior.

Usando os valores de m , e , c , h conhecidos em 1913, Bohr calculou R e encontrou que seu resultado concordava (dentro dos limites de incerteza das constantes) com o valor obtido a partir da espectroscopia!

→ **sucesso do modelo de Bohr.**

No caso do do átomo de hidrogênio, os valores possíveis da energia previstos por Bohr são obtidos usando $Z=1$:

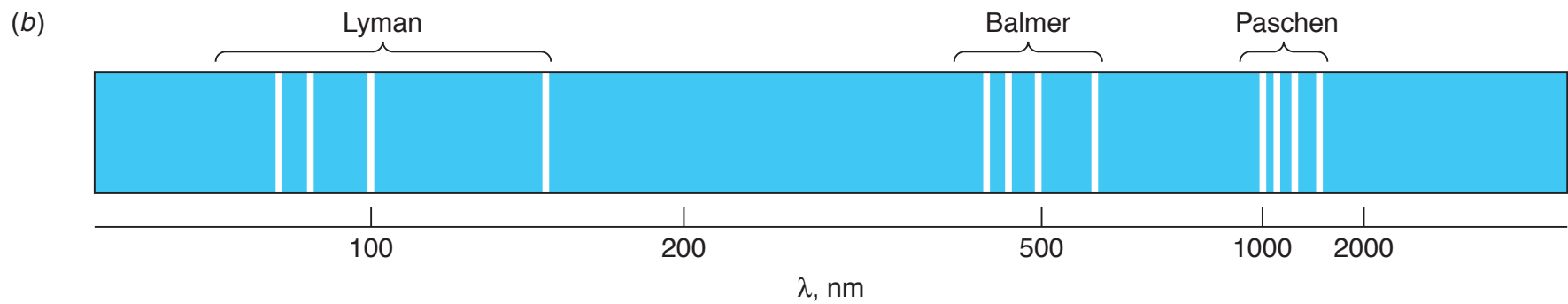
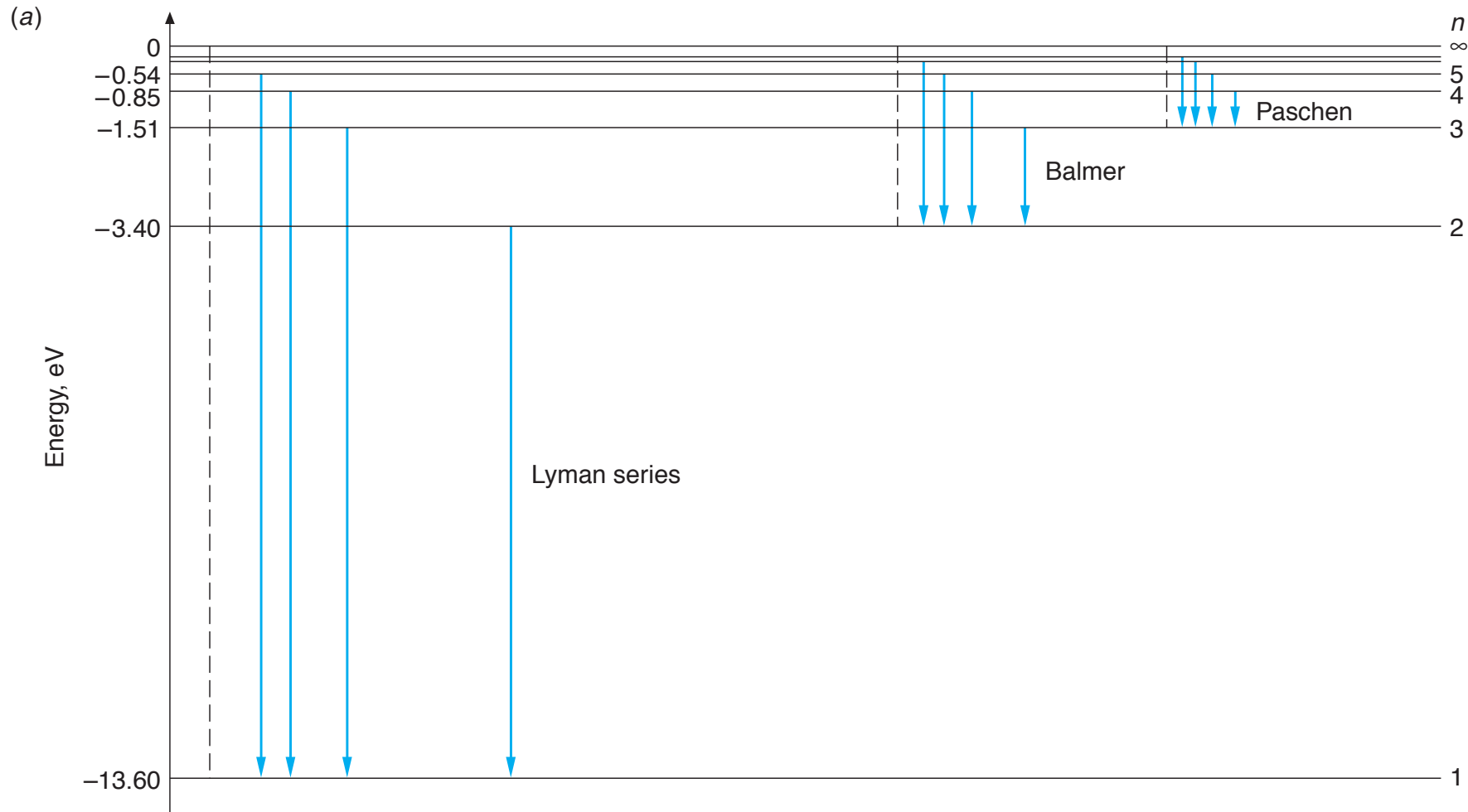
$$E_n = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2n^2} = -\frac{E_0}{n^2}$$

onde

$$E_0 = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$$

é o valor da energia quando $n=1$.

$E_1 = -E_0$ é a energia do estado fundamental.



O gráfico do slide anterior é chamado de **diagrama de níveis de energia**.

Neste diagrama são mostradas três séries de transições entre os estados estacionários, indicadas pelas setas verticais desenhadas entre os níveis.

A frequência da luz emitida em cada uma dessas transições é a diferença de energia dividida por h de acordo com a condição de frequência de Bohr.

A energia necessária para remover o elétron do átomo, 13.6 eV, é chamada de **energia de ionização**, ou **energia de ligação**, do elétron.

Na época em que o artigo de Bohr foi publicado, havia duas **séries espectrais** conhecidas para o hidrogênio:

- a série de Balmer, correspondente a $n_f = 2$, $n_i = 3, 4, 5, \dots$,
- uma série com o nome de seu descobridor, Paschen (1908), correspondente a $n_f = 3$, $n_i = 4, 5, 6, \dots$.

A equação deduzida por Bohr indicou que outras séries deviam existir para diferentes valores de n_f :

- Em 1916, Lyman encontrou a série correspondente a $n_f = 1$,
- Em 1922 e 1924, Brackett e Pfund, respectivamente, encontraram séries correspondentes a $n_f = 4$ e $n_f = 5$.

Calculando os comprimentos de onda para estas séries, vemos que apenas a série Balmer está principalmente na parte visível do espectro eletromagnético.

A série Lyman está no ultravioleta, as outras no infravermelho.

Correção da massa reduzida

Bohr supôs que o **núcleo estava fixo no centro do átomo**, o qual equivale a considerar que ele possui massa infinita. No entanto, numa análise mais detalhada devemos considerar que tanto o elétron quanto o núcleo se movem em torno do centro de massas do átomo.

Se o núcleo tem massa M , a sua energia cinética será $1/2 Mv^2 = p^2/(2m)$, onde $p=Mv$ é o momentum.

Se assumirmos que o momentum total do átomo é zero, a conservação do momento requer que os momentos do núcleo e do elétron sejam iguais em magnitude. A energia cinética total é então:

$$E_k = \frac{p^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} = \frac{M + m}{2mM} p^2 = \frac{p^2}{2\mu}$$

onde $\mu = \frac{mM}{m + M} = \frac{m}{1 + m/M}$ é denominada **massa reduzida** do átomo.

μ é ligeiramente diferente da massa do elétron.

Os resultados obtidos anteriormente para um núcleo de massa infinita podem ser aplicados diretamente ao caso de um núcleo de massa M se substituirmos a massa dos elétrons nas equações pela massa reduzida.

(A validade deste procedimento é demonstrada em cursos mais avançados de mecânica).

A constante de Rydberg é então escrita na forma:

$$R = \frac{\mu k^2 e^4}{4\pi c \hbar^3} = \frac{m k^2 e^4}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{1}{1 + m/M} \right) = R_{\infty} \left(\frac{1}{1 + m/M} \right)$$

Esta correção é bem pequena; equivale a apenas 1 parte em 2000 para o caso do hidrogênio e até mesmo para outros núcleos.

A variação prevista na constante de Rydberg de átomo para a átomo é precisamente a que se observa experimentalmente!

O princípio de correspondência

De acordo com o princípio de correspondência, quando os níveis de energia estão pouco espaçados, a quantização deve ter pouco efeito; i.e. os cálculos clássicos e quânticos devem dar os mesmos resultados.

No diagrama de níveis de energia apresentado antes, vemos que os níveis de energia estão muito próximos quando o número quântico n é grande.

Isso nos leva a um enunciado ligeiramente diferente do princípio da correspondência de Bohr: na região de números quânticos muito grandes (n neste caso), cálculos quânticos e cálculos clássicos devem produzir os mesmos resultados.

Para mostrar que o modelo de Bohr do átomo de hidrogênio de fato obedece ao princípio da correspondência, comparemos a frequência de uma transição entre o nível $n_i = n$ e o nível $n_f = n-1$ para n grande com a frequência clássica, que é a frequência de revolução do elétron.

Da equação obtida por Bohr obtemos:

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{Z^2 m k^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = \frac{Z^2 m k^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}$$

No limite de n muito grande, temos:

$$f = \frac{Z^2 m k^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \frac{2}{n^3} = \frac{Z^2 m k^2 e^4}{2\pi\hbar^3 n^3}$$

Agora calculemos a frequência de revolução clássica: $f_{\text{rev}} = \frac{v}{2\pi r}$

Usando $v = n\hbar/mr$ e $r = n^2\hbar^2/mkZe^2$ obtemos:

$$f_{\text{rev}} = \frac{(n\hbar/mr)}{2\pi r} = \frac{n\hbar}{2\pi m r^2} = \frac{n\hbar}{2\pi m (n^2\hbar^2/mkZe^2)^2}$$

$$f_{\text{rev}} = \frac{m^2 k^2 Z^2 e^4 n\hbar}{2\pi m n^4 \hbar^4} = \frac{mk^2 Z^2 e^4}{2\pi \hbar^3 n^3}$$

Portanto, **para n muito grande**, a frequência de revolução clássica coincide com a frequência da luz emitida pelo átomo de Bohr.