

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Química Inorgânica
Fundamentos de Química

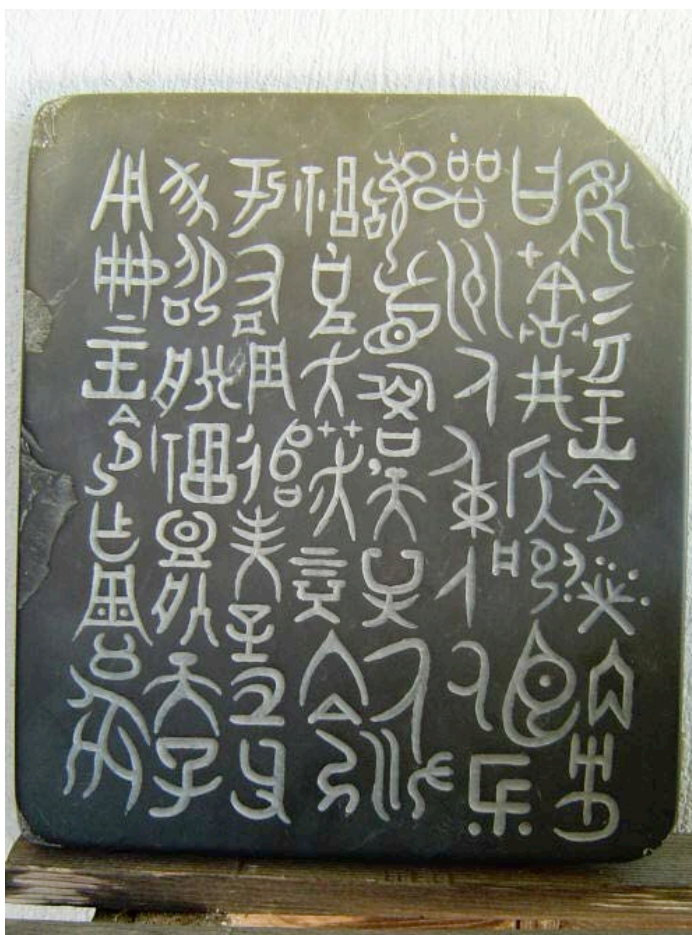
Materiais Inorgânicos Antigos & Novos
química e a tecnologia

Dr Mitsukimi TSUNODA

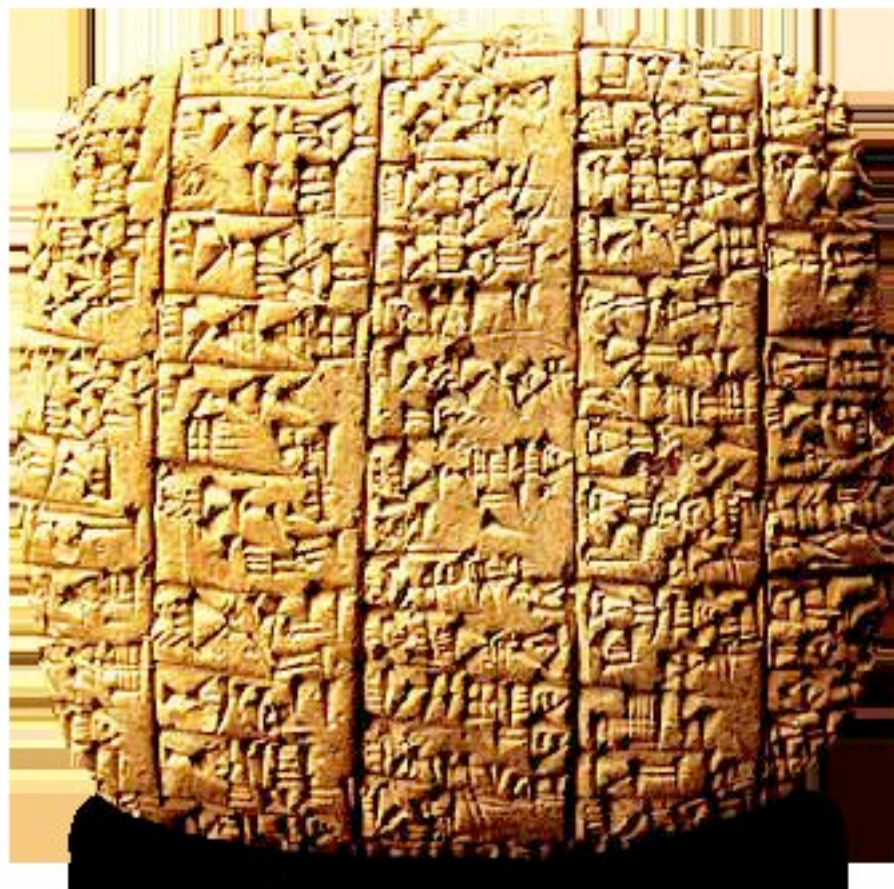
2015



tablete maya, Palenque, 698 AD



Tablet chinês



tablete assírio de argila



tablete romano (madeira e cera)



tablete moderno

Vidro “gorilla”





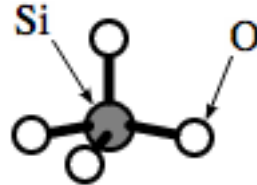
Vidro “gorilla”

- Asahi Glass (Dragontrail), Corning Glass (Gorilla)
- Aluminosilicato de sódio
- O material é produzido em uma gama grande de composição. Exemplo de composição: $14\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$
- Estruturalmente o vidro é formado por uma rede de moléculas de AlO_4 e SiO_4 tetraédricos e cujo interstícios alojam íons alcalinos que atuam como cunha estrutural ou contra íon.
- Fino, leve, flexível, duro

Vidro

Aspecto molecular

- Estruturalmente o vidro é formado por uma rede de moléculas de Al_2O_3 e SiO_4 tetraédricos e cujo interstícios alojam íons alcalinos que atuam como cunhas estruturais ou contra íons.



- O vidro é “endurecido” por troca iônica via submersão em sal de potássio fundido (aprox 400°C). No processo o íon de sódio (raio iônico = 116 pm) é substituído pelo de íon de potássio (raio iônico = 152 pm).

Estrutura do vidro de Sódio/Cálcio/Silica





o teor de íons de Fe influe na coloração do vidro

Vidro natural



moldavita

Vidro romano



taça romana, século IV DC

Vidro soprado



vidro soprado para janela circa 1742

Vidro moderno

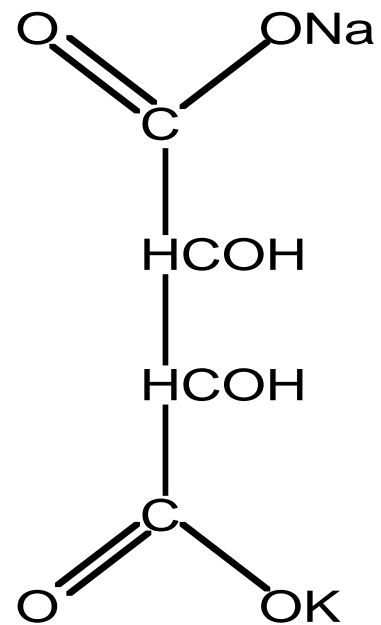
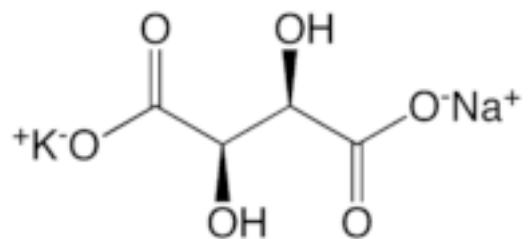


Materias inteligentes

- <compostos moleculares
- >metais/ligas
- >ceramicas
- >polimeros

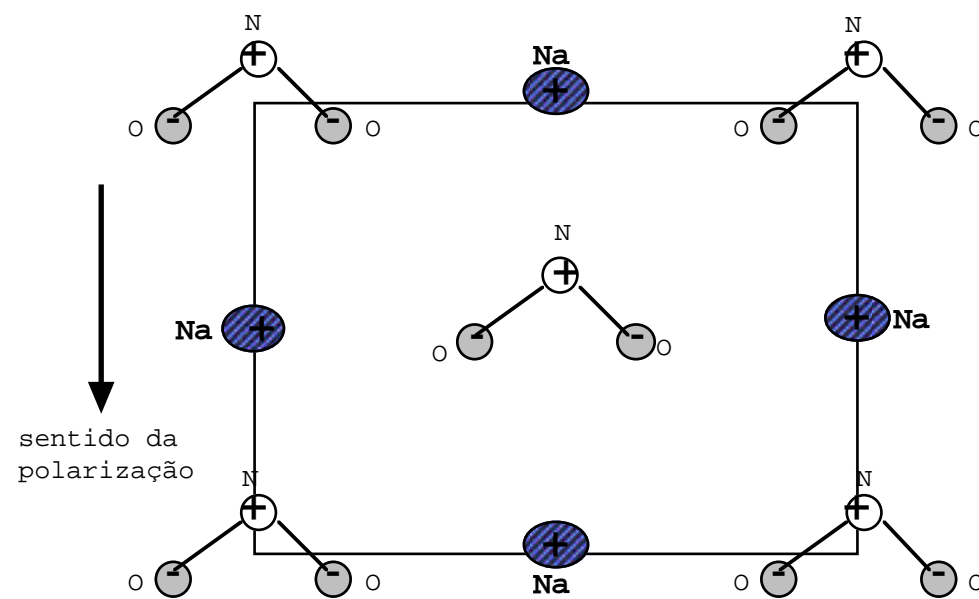
Materiais inteligentes

sal de Rochelle



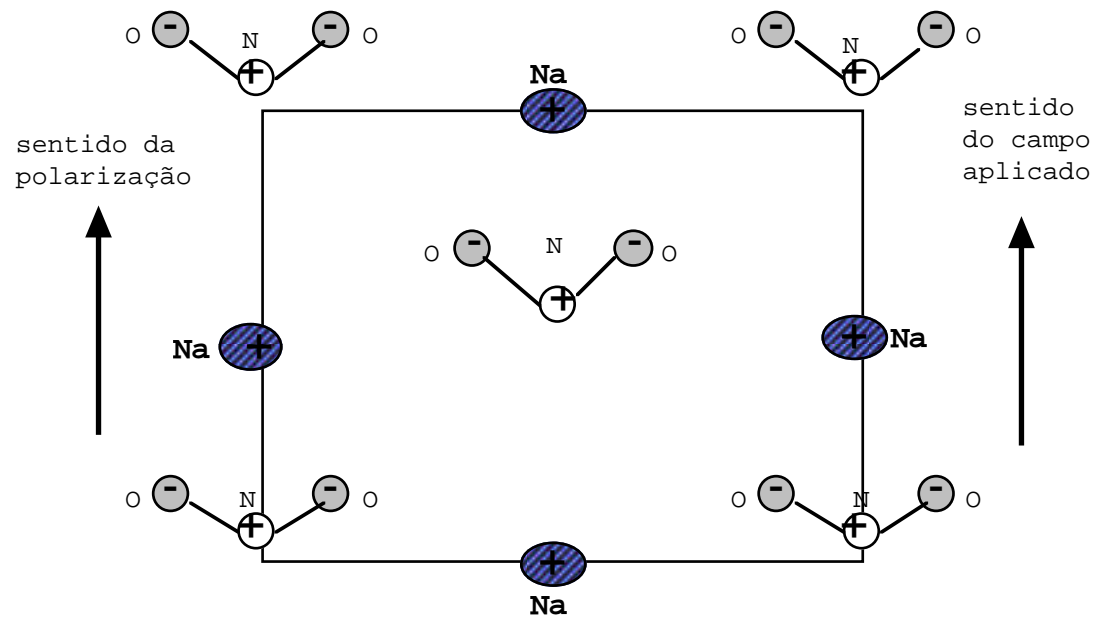
Materiais inteligentes

nitrito de sódio



Materiais inteligentes

nitrito de sódio





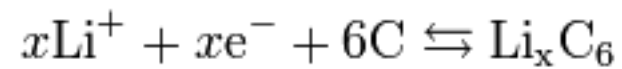
bateria de íon de Li

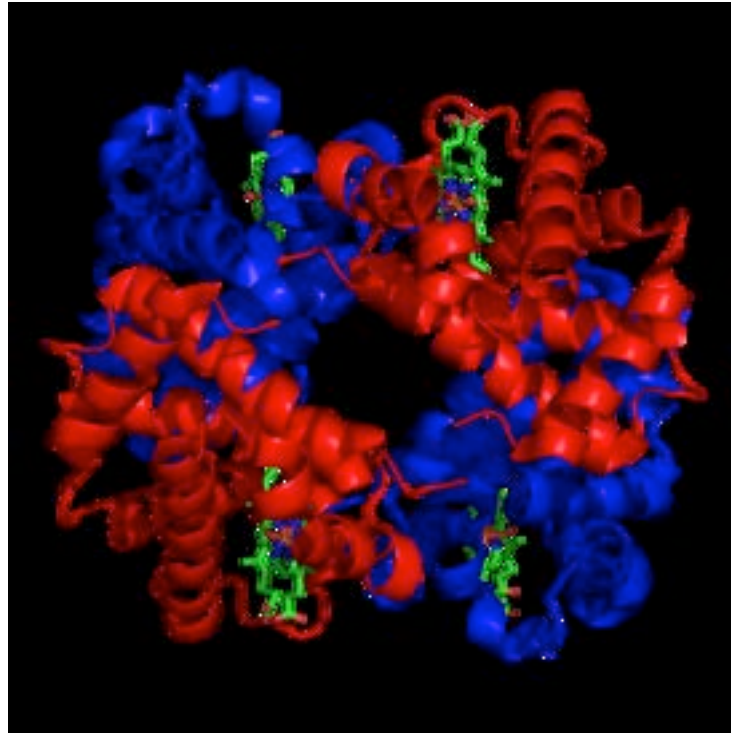
reações na bateria de íons de Li

meia reação no eletrodo positivo

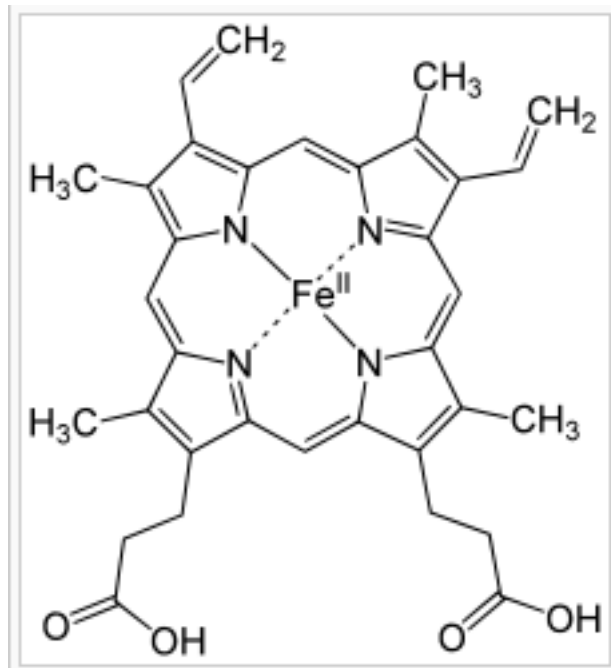


meia reação no eletrodo negativo





estrutura da hemoglobina humana
grupos heme em verde



estrutura do grupo heme

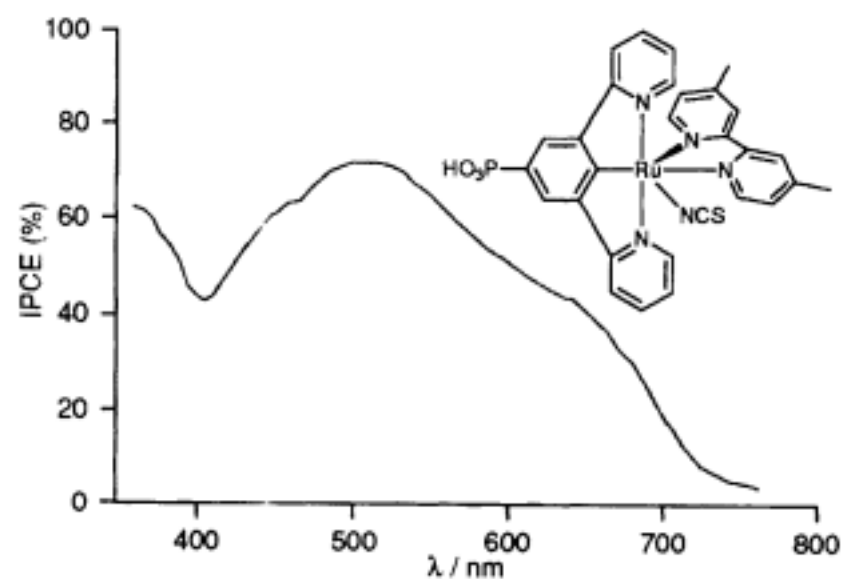


Fig. 1 Photocurrent action spectrum obtained with a nanocrystalline TiO_2 film supported onto a conducting glass sheet and derivatized with a monomolecular layer of complex **1**. The incident photon-to-current conversion efficiency is plotted as a function of wavelength. A sandwich-type cell configuration⁵ was used to measure the spectrum; the redox electrolyte consisted of a solution of 0.5 mol dm^{-3} KI and 0.05 mol dm^{-3} KI_3 in ethylene carbonate and propylene carbonate mixture (50:50 v/v).



cimento romano
pozzolana



cimento romano
pantheon

Materiais modernos

uma lista não-exaustiva de materias “modernos”

semi-condutores
cerâmicas
super-condutores
polímeros e plásticos
bio-materiais
cristais líquidos
nano-materiais
materias com memória

referência: T.L. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten, C.J. Murphy, Chemistry - the central science, 11
edição, Prentice Hall/Pearson, Upper Saddle River NJ, 2009, pp480>525.

Existe tradução em português

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Série “Textos de Apoio”

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA
aspectos fundamentais e descritivos da química dos elementos
versão 01 2015
edição Moodle

Dr. Mitsukimi TSUNODA
Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Química
Cx Postal 676
13560-970 São Carlos SP
Email: <emts@ufscar.br>

Dinâmica Química do Ácido Acetilsalicílico

Dinâmica Química do Ácido Acetilsalicílico

A absorção de um medicamento pelo organismo (e portanto a sua eficácia) depende, entre diversos fatores, da solubilidade e de uma reação de equilíbrio.

O ácido acetil-salicílico, $C_6H_4(CO_2H)(CO_2CH_3)$, é um ácido **fraco** cujo $pK_a = 3,5$ a $25^\circ C$.

A solubilização é representada pela equação,

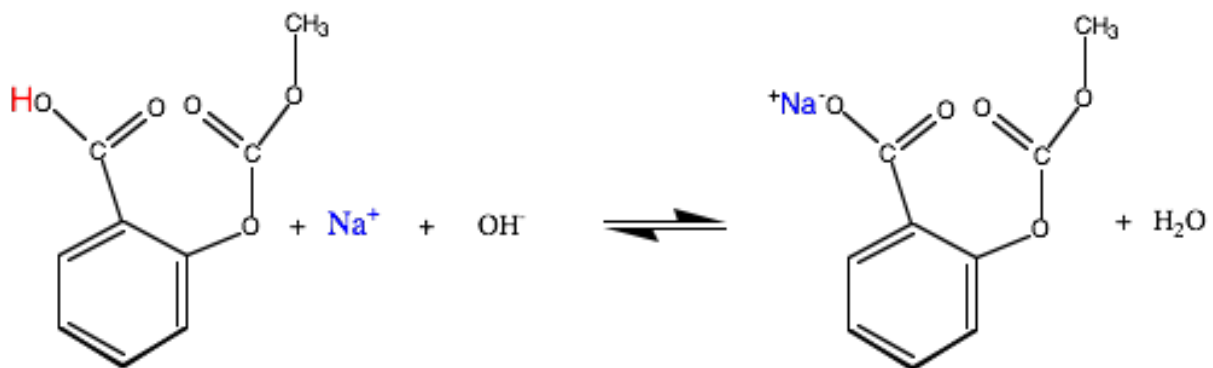


Hidrosolubilidade: O grau de solubilidade da aspirina no meio aquoso é dependente do pH do meio. Portanto a concentração do íon acetil-salicilato em solução aquosa depende do pH do meio.

Lipossolubilidade: O ácido acetil-salicílico possui um grupo fenila, C_6H_4 , que é apolar, Este fato o torna solúvel em gorduras (lipídeos). O seu derivado, acetil-salicilato de sódio, por ser um composto iônico não é solúvel em lipídeos.

Resumindo:

O ácido acetil-salicílico é uma molécula lipossolúvel. A sua base conjugada, acetil-salicilato, que é iônica, é hidrosolúvel.



ácido acetil-salicílico
molécula **lipo-solúvel**

acetil-salicilato de sódio
molécula iônica, **hidrosolúvel**

A estrutura molecular do ácido acetil-salicílico possibilita dois mecanismos de absorção no organismo humano.

No estômago, cujo meio é fortemente ácido ($\text{pH} \approx 2$), o ácido acetil-salicílico encontra-se pouco dissociado na solução gástrica, mas solubiliza-se na mucosa estomacal porque é lipossolúvel. Isto resulta na absorção parcial da aspirina no estômago mas poderá resultar na irritação da mucosa.

No intestino, cujo meio é levemente alcalino ($\text{pH} \approx 8$) o grau de dissociação do ácido acetil-salicílico é maior, o que eleva a concentração do anion acetil-salicilato, que é hidrossolúvel.

Como se trata de um equilíbrio, no intestino a forma molecular, que sendo lipossolúvel, é absorvida pela parede intestinal. Isto desloca o equilíbrio no sentido da associação (formação do ácido). Este deslocamento do equilíbrio possibilita a absorção progressiva do ácido acetil-salicílico no intestino. A absorção é favorecida pela grande superfície do intestino conjugado com a presença de uma irrigação sanguínea importante da região que possibilita o transporte eficaz do princípio ativo no organismo humano.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Série “Textos de Apoio”

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA
aspectos fundamentais e descritivos da química dos elementos
versão 01 2015
edição Moodle

Dr. Mitsukimi TSUNODA
Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Química
Cx Postal 676
13560-970 São Carlos SP
Email: <emts@ufscar.br>

Cimento romano

Origem,

A matéria prima é obtida por meio da calcinação do calcário, carbonato de cálcio conforme a reação:



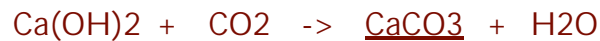
A hidratação da cal, óxido de cálcio, ocorre conforme a reação:



Por volta de 1500 AC descobriu-se que a mistura umedecida de óxido de cálcio e areia gerava uma substância que podia ser utilizada para fixar tijolos ou pedras na construção de edificações. Essa substância é o silicato de cálcio hidratado cuja fórmula aproximada é :



A mistura absorve, lentamente, dióxido de carbono da atmosfera que provoca a conversão do hidróxido de cálcio a carbonato de cálcio conforme a reação:



Cimento romano,

Entre 100 AC e 400 DC os Romanos aperfeiçoaram o uso da mistura primitiva quando descobriram que a adição da pozzolana, que é uma cinza vulcânica arenosa muito fina, resultava em uma argamassa muito superior para aplicação na construção de grandes obras de engenharia, dos quais alguns existem até hoje (circos, aquedutos, templos). Consultar o livro de Vitruvius citado nas referências.

A fórmula original do cimento romano foi perdida com a queda do Império e só foi "redescoberta" no século XVIII.

O melhor exemplo da qualidade do concreto romano é o Panteão em Roma (ilustrações a seguir).

A pozzolana é um material silicoso amorfo de granulação muito fina rico em obsidiana (vidro vulcânico) que é majoritariamente SiO₂, além de MgO e Fe₂O₃. Simplificadamente a reação da formação do cimento romano é, essencialmente, uma reação ácido-base entre o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e ácido silícico, H₄SiO₄ ou Si(OH)₄,



Figura PO. Pozzolana



Marble



Travertine

Figura P1. Minérios de carbonato de cálcio

Cimento tipo "portland",

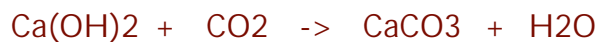
O cimento moderno é fabricado por meio da moagem simultânea do calcário e argila (aluminossilicatos) e aquecendo-se a mistura a cerca de 1500 C. No processo ocorre a liberação de dióxido de carbono e uma fusão parcial dos componentes que produz um sólido chamado "clinker". Esse sólido é moído e adiciona-se um pouco de sulfato de cálcio. A mistura resultante é denominada cimento "portland".

A mistura contém 26% de Ca_2SiO_4 , 51% de Ca_3SiO_5 e 11% de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. A adição de água provoca uma série de reações de hidratação complexas e que pode ser representada pela equação:



O silicato hidratado forma cristais que se unem por meio de ligações Si-O fortes à areia e agregados (brita) que são misturados ao cimento.

A mistura absorve, lentamente, dióxido de carbono da atmosfera que provoca a conversão do hidróxido de cálcio a carbonato de cálcio conforme a reação:



Pantheon: Um exemplo de aplicação do cimento

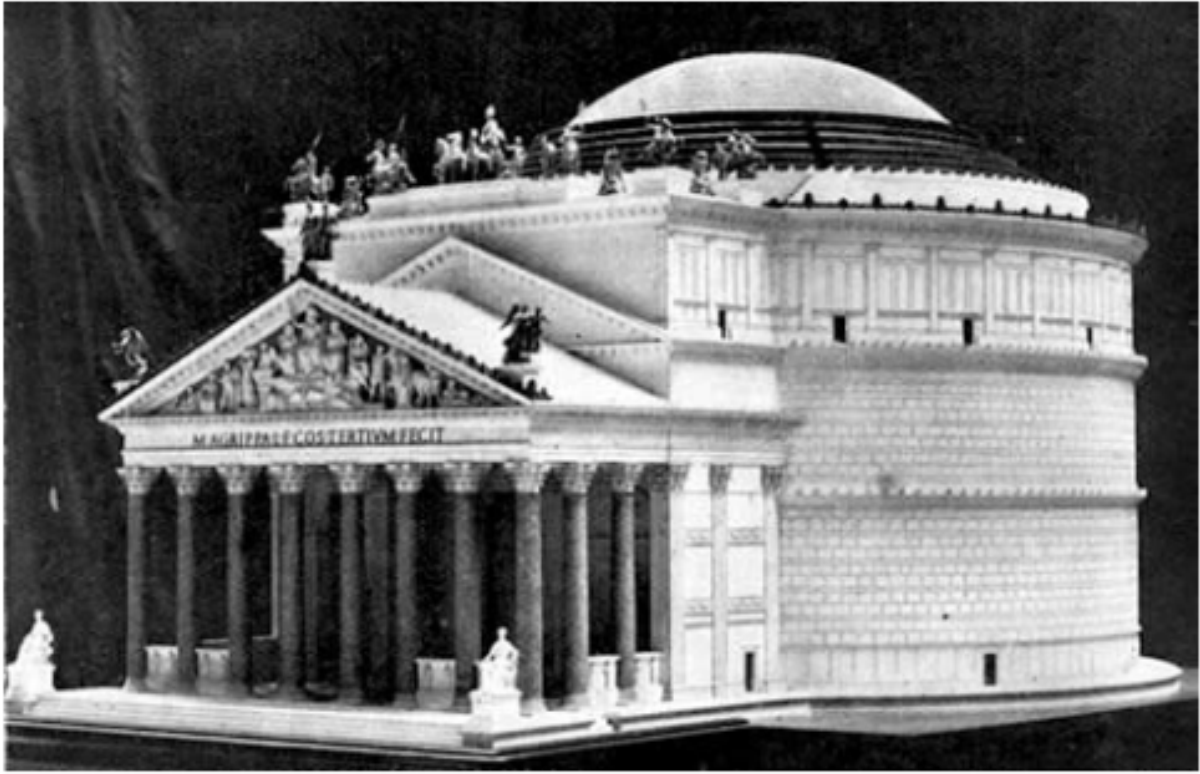


Figura P1. Maquete do Pantheon

#

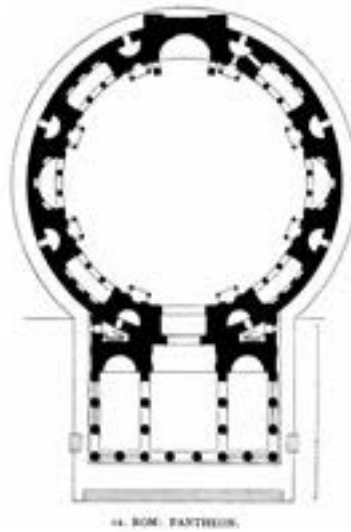


Figura P7. Planta baixa do Pantheon



Figura P2. Localização

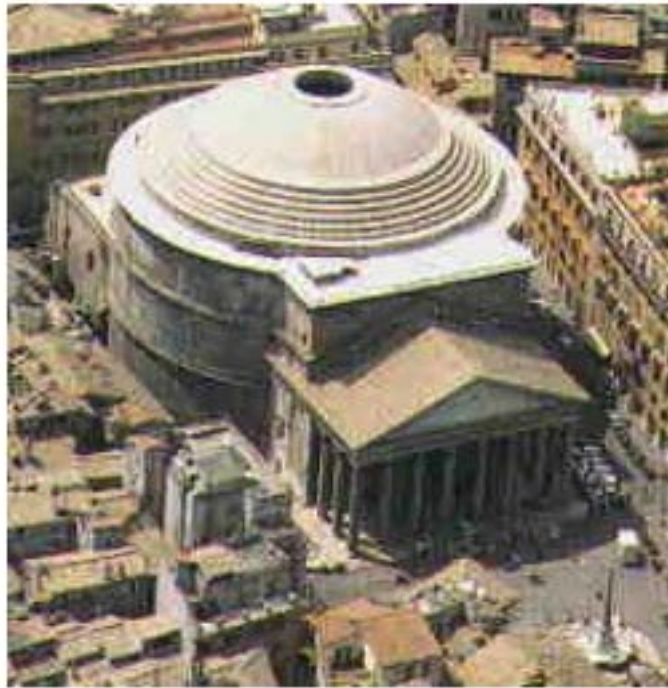


Figura P2. Foto do Pantheon

*



Aerial view of the Pantheon. Image © Google Earth.

Figura P3. Vista aérea do Pantheon



Figura P4. Vista externa da cúpula do Pantheon



Figura P6. Vista interna da cúpula do Pantheon



Figura P5. Vista interna do Pantheon.

Exercícios,

AT08 Sobre a origem do cimento,

Possivelmente a descoberta da argamassa primitiva foi fortuíta. Por exemplo, uma fogueira acesa sobre terreno arenoso para, aquecimento ou cozimento, usando blocos de calcário como muretas. O aquecimento pôde ter provocado a decomposição térmica do calcário a óxido de cálcio. Quando a fogueira foi apagada com água ocorreu a conversão do óxido em hidróxido e se o resíduo foi casualmente misturado com areia do terreno, resultou numa massa cuja a cura natural produziu uma massa sólida que fixou as pedras. Escrever as equações das reações que ocorreram na descrição.

R1 (decomposição do calcário)

R2 (hidratação do óxido de cálcio)

R3 (reconversão do hidróxido de cálcio a carbonato)

AT09 O problema do cimento romano,

Entre 100 AC e 400 DC os Romanos aperfeiçoaram o uso da argamassa primitiva quando descobriram que a adição da pozzolana, que é uma cinza vulcânica arenosa muito fina, resultava em uma argamassa muito superior para aplicação na construção de grandes obras de engenharia, dos quais alguns existem até hoje (circos, aquedutos, templos). Consultar o livro de Vitruvius citado nas referências. A fórmula original do cimento romano foi perdida com a queda do Império e só foi "redescoberta" no século XVIII. A pozzolana é um material silicoso amorfo de granulação muito fina rico em obsidiana (vidro vulcânico) que é majoritariamente SiO₂, além de MgO e Fe₂O₃. Simplificadamente a reação da formação do cimento romano é, essencialmente, uma reação ácido-base entre o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e ácido silícico, H₄SiO₄ ou Si(OH)₄,

Qual das equações abaixo corresponde à explicação química da formação do cimento romano ?

- a. $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow [\text{Ca}]^{2+} + [\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-} + 1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$
- *b. $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow [\text{Ca}]^{2+} + [\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- c. $2 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$
- d. $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow [\text{Ca}]^{2+} + [\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Referências,

Aspectos gerais,

01. T.K. Derry, T.I. Williams, A short history of technology, Dover, New York, 1993, pp3>44.
02. J.R. Partington, A short history of chemistry, Dover, New York, 1989.
03. Per Enghag, Encyclopedia of the Elements, Wiley-VCH. Weinheim, 2004.

Metais e metalurgia,

04. Plínio o Velho (Gaius Plinius Secundus) Historia Natural vols 33, 34. versão em francês disponível em <http://remacle.org/>
05. M.R. Notis, The history of the metallographic study of the japanese sword, Materials Characterization (2000), 45:4-5, 253-258. Este artigo pode ser acessado pelo Portal de Periódicos da CAPES.
06. <http://www.arscives.com/historysteel/japaneseintroduction.htm>;
<http://www.thejapanesesword.com/tatara/>

Vidro,

07. Plínio o Velho (Gaius Plinius Secundus) História Natural vol 36. versão em francês disponível em <http://remacle.org/>
08. <http://www.cmog.org/Education/EDEGYPT.HTM>
http://www.users.directonline.net/~archaeology/AE_glass.html
09. R. A. Robertson, *Chats on Old Glass*, Dover Publications Inc., New York
Frederic Neugurg, *Ancient Glass*, Barrie & Rockliff, London
George Savage, *Glass*, G.P. Putnam's Sons, London

Cimento,

10. Marcus Vitruvius Pollio, De Architectura, livro II, Harvard University Press, Cambridge, 2002, pp101.
11. <http://www.romanconcrete.com/resources.htm>

Aviso Importante: Este texto foi preparado pelo docente com equipamentos e material próprios exclusivamente para disciplinas sob sua responsabilidade. NÃO deve ser utilizado fora da UFSCar ou repassado a terceiros.

MT

FdQ versão 01 2015

revisto em 16 mar 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Série “Textos de Apoio”

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA

versão 01 2015

edição Moodle

Dr. Mitsukimi TSUNODA
Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Química
Cx Postal 676
13560-970 São Carlos SP
Email: <emts@ufscar.br>

A Importância da Química Inorgânica

A química inorgânica constitui o núcleo da qual saíram a química orgânica (química do carbono), a físico-química (medidas físicas aplicadas a sistemas químicos) e a química analítica (aplicação conceitos químicos para caracterização e quantificação) que se desenvolveram em subdisciplinas distintas da química no século XIX.

A química inorgânica representa o núcleo tradicional da química aplicada ou tecnológica, cuja história pode ser identificada desde a mais remota Antiguidade. Está intimamente ligada com a produção de instrumentos e utensílios diversos. Exemplos antigos da química aplicada são os materiais inorgânicos como: ligas (bronze), materiais cerâmicos e, vidro.

Um exemplo significativo da tecnologia inorgânica é a extração e a manipulação de metais. O uso do cobre era conhecido das antigas civilizações da Mesopotâmia (atual Irã) e do Egito. Possivelmente por conta da existência de jazidas de malachita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, e azurita, $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, na região.

@



Figura X. Malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

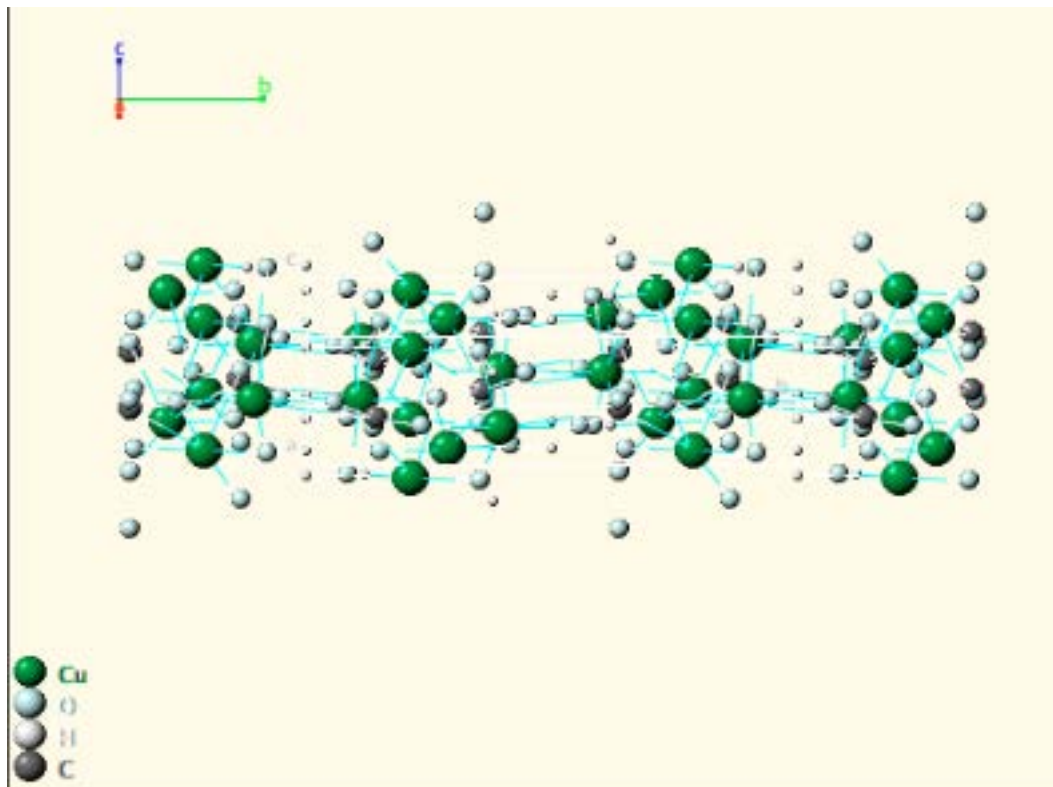


Figura T. Estrutura cristalina da malaquita conforme P. Susse, Acta Crystallographica, 22 (1967) p.146-151, Verfeinerung der kristallstruktur des malachits, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Para ver a animação da estrutura cristalografica visite <http://webmineral.com/>

@



Figura X. Azurita, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

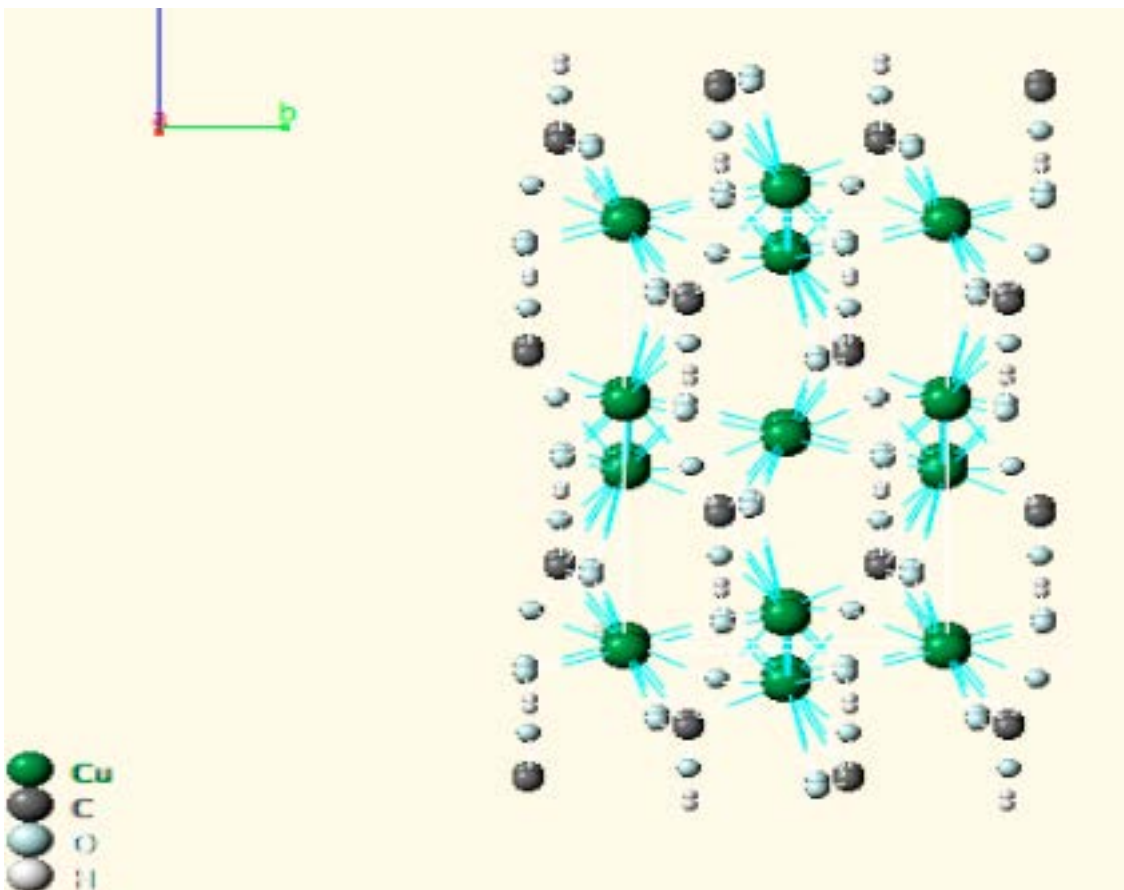


Figura R. Estrutura cristalina da azurita conforme E.L. Belokoneva, Y.K. Gubina, J.B. Forsyth, *Physics and Chemistry of Minerals*, 28 (2001) p.498-507. Para ver a animação da estrutura cristalografica visite <http://webmineral.com/>,

Metalurgia na Asia Menor,

A etapa seguinte na evolução da tecnologia inorgânica foi o domínio da produção e uso do ferro pelos Hititas da Ásia Menor que, por um tempo foram poderosos por conta disso.

O ouro e o cobre são um dos poucos elementos encontrados no estado nativo e os seus usos são bem mais antigos, remontando ao período neolítico.

O velho Testamento contém informações consideráveis sobre materiais. Um exemplo é o texto (Crônicas 1:22) sobre a construção do templo de Salomão por volta de 1000 AC que relata o uso de ferro, bronze, ouro, prata.

Ver anexo E. Yamauchi, *Metal sources and metallurgy in the biblical world*

Metalurgia na China

Na China artefatos de bronze eram fabricados por volta de 1200 AC e os artefatos de ferro fundido datam do 6 século AC.

Os chineses conheciam e dominavam a tecnologia do forno de fole (blast furnace) que era aplicado na produção de ferro fundido.

A "idade do ferro" na China precede a "idade do ferro" da Asia e da Europa.

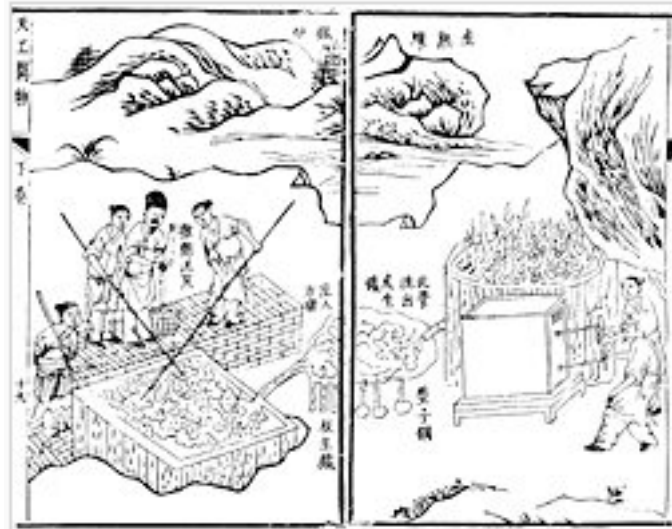


Figura CN. Fundição do ferro usando forno de fole.

Metalurgia na Índia

Na Índia os artefatos de ferro fundido datam 1800 AC. Existem evidências arqueológicas que a metalurgia do ferro foi praticado em larga escala.



Figura DH. O obelisco de ferro de Delhi que data de 900 AC.



Figura D2. O obelisco de Delhi é conhecido pela ausência de oxidação devido ao hidrogeno fosfato de ferro resultante do teor elevado fosforo no ferro.

Metais de transição e o desenvolvimento tecnológico

A utilização de alguns metais de transição ou de seus compostos está intimamente ligado com a evolução tecnológica da humanidade. Durante muito tempo foram usados decorativamente pelo seu aspecto natural inusitado ou pelo conhecimento empírico de suas propriedades. O conhecimento científico exato da sua natureza ocorreu somente a partir do século XIX.

Os metais conhecidos desde a antiguidade são:

ouro, cobre, prata, chumbo, estanho, ferro, mercúrio

Na primeira fase a relação da humanidade com os metais de transição se deu pelo uso de derivados como os meteoritos ferrosos na forma de contas para enfeite, assim como o uso de metais encontrados no estado nativo como o cobre, ouro, e prata.

Esses metais eram conhecidos dos Mesopotâmios, Egípcios, Gregos, Romanos, Indianos e Chineses

A segunda fase veio com a descoberta de que metais como estanho, chumbo, cobre e ferro podiam ser obtidos pelo aquecimento (redução) dos seus minérios (sulfetos, carbonatos, óxidos) com carvão. A base química do processo é uma reação de óxido-redução.

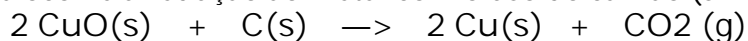
O desenvolvimento dessa tecnologia envolveu três metais: estanho (PF 505 °C), cobre (PF 1357 °C), e ferro (PF 1809 °C).

Possivelmente o processo de extração do cobre de um dos seus minérios, malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, precedeu a obtenção dos demais.

O processo de obtenção do cobre ocorre em duas etapas. Primeiro o minério é decomposto termicamente:

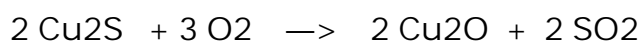


Em seguida ocorre a redução ao metal com o uso do carvão (smelting):



Contudo, muitos dos minérios de metais facilmente redutíveis sendo sulfetos, o processo de redução é precedido pela conversão do minério em óxido mediante aquecimento ao ar (roasting).

Assim no caso da chalcocita, Cu_2S , é um minério de cobre no qual o estado de oxidação do metal é I.



Uma consequência da disponibilidade do cobre e do estanho é o aparecimento do bronze, uma liga de cobre e estanho, que foi descoberto por volta de 3000 anos AC.

O latão, que é uma liga de cobre com zinco, surgiu na Palestina por volta de 1400 AC. O uso dessas ligas além do ferro em armamentos é relatado na Bíblia em 1 Samuel 17.

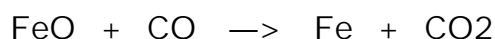
O ferro surgiu por volta de 2000 AC na Ásia Menor. Existem evidências arqueológicas de que os Hititas, por volta de 1200 AC, dominaram o processo de extração e purificação do metal. Fato que possibilitou a produção de ferramentas e armamentos de ferro, responsáveis pelo poderio do império Hitita (figura D). A extração do ferro requeria temperatura mais elevada do que aquela fornecida pela simples queima de carvão e isso foi obtido pela introdução do fole, que permitia o aumento na temperatura de combustão do carvão.

A vantagem tecnológica das espadas de ferro sobre as de bronze possivelmente deu aos Hititas o domínio militar da região antes de serem derrotados pelos Assírios, que, posteriormente, foram conquistados pelos Medas e Caldeus. A queda dos Hititas coincidiu também com a queda dos Cretenses e o início da ascensão dos Gregos. Este caso é um dos primeiros exemplos da relação entre o poder de um Estado com o desenvolvimento tecnológico aplicado a defesa.

Tanto a hematita e a magnetita não se fundem facilmente. Todavia a siderita, FeCO_3 , quando aquecida se decompõe inicialmente em óxido de ferro(II), FeO , conforme a reação:



Na segunda etapa, o produto da decomposição, óxido de ferro(II) FeO , é reduzido a ferro metálico pelo monóxido de carbono.



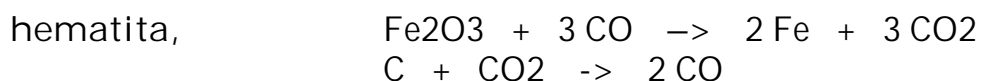
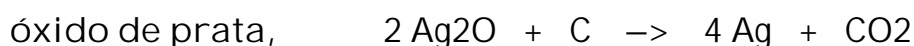
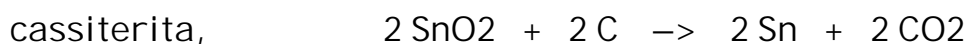
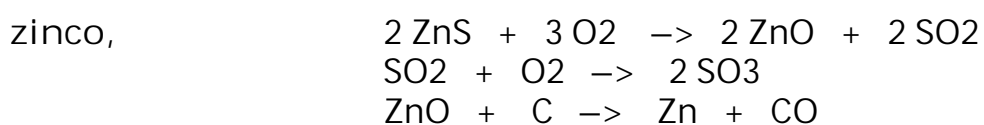
Todavia esta é uma reação de estado sólido que resulta em ferro impuro na forma de um sólido esponjoso que requer tratamento posterior.

A terceira fase ocorreu a partir dos séculos 18 e 19 com a descoberta de outros metais de transição estimulado pelo conhecimento crescente das transformações químicas aliado aos métodos de separação desenvolvidos pelos alquimistas.

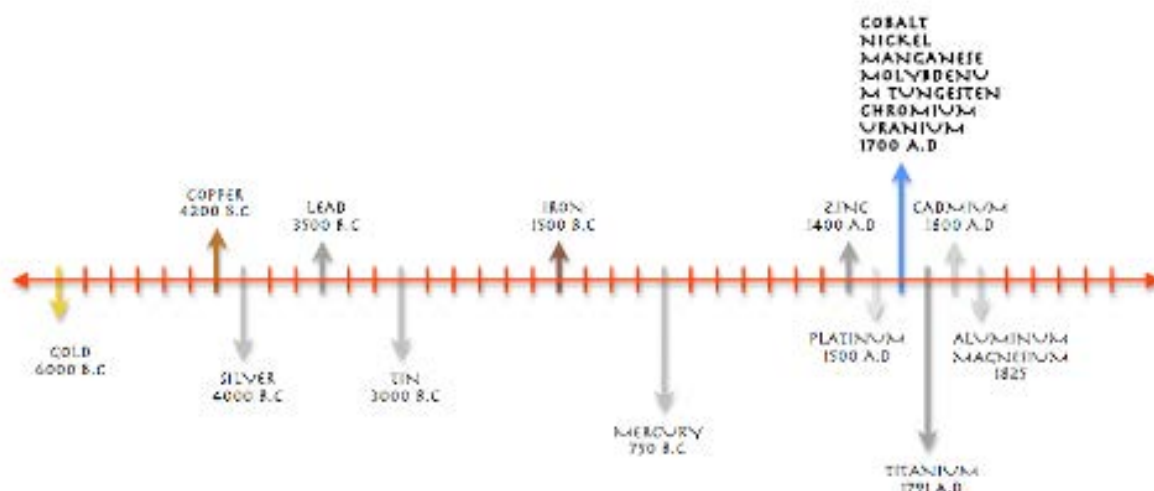
A quarta fase iniciou-se no final do século 19 e início do século 20 com o conhecimento detalhado das estruturas atômica e nuclear e a descoberta da radioatividade. Nesta fase os lantanídeos e actinídeos foram isolados e foram preparados e isolados os elementos transurânicos. Também ocorreu o desenvolvimento da química dos complexos de metais de transição e sua aplicação na catálise e desenvolvimento de novos materiais.

Os oito metais da antiguidade

Alem do ouro e da prata nativos, a relação seguinte lista as reações de obtenção dos sete metais conhecidos na antiguidade usando seus óxidos. A relação das reações está ordenada por ordem crescente de temperatura, usando carvão como agente redutor. A obtenção do ferro foi o último processo a ser desenvolvido em razão da necessidade de desenvolvimento tecnológico para alcançar a temperatura necessária, como foi exposto no texto acima. Os processos são reações de óxido-redução. O zinco era produzido na Índia e na China e a sua produção era problemática dada a necessidade de recolher o vapor do metal puro evitando o contacto com o ar.



Resumo cronológico,



A relação cronológica da descoberta dos **elementos** ilustra o desenvolvimento científico e tecnológico da Humanidade

Antiguidade:

C, S, Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi.

Século 13

As, Zn

Século 17

P

Século 18

Co, Ni, Mg, H, N, O, Cl, Mn, Cr, Mo, Te, W, Zr, U, Ti, Y, Be, Pt

Século 19

V, Nb, Ta, Rh, Pd, Os, Ir, Ce, K, Na, B, Ca, Sr, Ru, Ba, I, Th, Li, Se, Cd, Si, Al, Br, La, Er, Tb, Cs, Rb, Tl, In, Ga, Ho, Yb, Sc, Sm, Tm, Gd, Pr, Nd, Ge, F, Dy, Ar, He, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac.

Século 20

Rn, Eu, Lu, Pa, Hf, Re, Tc, Fr, Np, At, Pu, Am, Cm, Pm, Be, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Rf, Ha, Sg, Ns, Mt, Hs

Resumo do desenvolvimento da química,

O termo química vem do grego "khimiya", que significa fusão ou fundição de metais. Mesmos nos dias de hoje a preparação e as propriedades dos metais e de seus compostos permanecem como temas centrais da química inorgânica.

Na antiguidade a teoria e a prática da química foram desenvolvidas principalmente pelos Gregos, que fizeram descobertas importantes na área da metalurgia particularmente.

As primeiras idéias sobre a estrutura da matéria de que temos registro foram desenvolvidas pelos filósofos gregos que têm a seu crédito a mais antiga versão sobre a teoria atômica, o atomismo.

O atomismo foi uma das teorias criada para explicar o Universo. O átomo nesta teoria seria indivisível e possuiria algumas propriedades inatas como tamanho, forma, ordem e posição. Poderiam se colidir, mutuamente, no vazio. A colisão os reuniria e os transformariam em outra coisa. Os nomes de Leucipo/Leukippos (ca 480>ca 420 AC) e Democritos/Demokritos (ca 460>370 AC) são associados a criação do atomismo. O crédito pela criação geralmente é atribuído a Leucipo. A teoria foi revivida algumas centenas de anos depois por Epicuro/Epikouros (ca 341 >270 AC).

O império Romano que sucedeu à civilização Grega não brilhou na ciência pura. Os romanos se destacaram pelo interesse na tecnologia, fornecida principalmente pelos povos conquistados. A coleção do conhecimento acumulado da Antiguidade e o seu registro possibilitaram a sua transmissão.

A tradição química grega entrou em declínio quando o misticismo substituiu a observação e subseqüentemente foi quase que totalmente perdida na Europa após a queda do Império Romano do ocidente em 410 DC. No século 11 a química retornou a Europa na forma da alquimia, uma quasi-ciência, através dos Arabes, que também introduziram influências orientais (persas, indianas, chinesas).

A alquimia caiu no descrédito na Europa medieval em razão do seu simbolismo obscuro, introdução de idéias religiosas e suspensões. A preocupação com o perfeccionismo resultou na crença da possibilidade de transmutar metais. A perspectiva de alterar metais não nobres como chumbo em ouro atraiu a charlatanice. Além disso as universidades medievais, dominadas pela Igreja, não se interessavam pelo ensino da ciência em detrimento das humanidades e da teologia.

O progresso científico não ocorreu propriamente nas universidades mas em torno de indivíduos interessados, associados ou não a instituições não universitárias. Mais importante ainda foi a utilização do lado prático da química, que gerou uma grande quantidade de conhecimento tecnológico, combinado com o desenvolvimento de considerações teóricas baseadas em observações acuradas, experimentos e eventuais medições quantitativas conduziram à emergência da ciência moderna.

O ano de 1789 abriu um novo capítulo na história da Humanidade por dois aspectos. No aspecto político e social ocorreu a Revolução Francesa e no plano científico foi a publicação, na França, do "Traité Élémentaire de Chimie", escrito por

Antoine Laurent de Lavoisier. Este livro mostrou a importância da relação quantitativa dos pesos, introduziu pela primeira vez uma nomenclatura química sistemática e reuniu fatos e conceitos que haviam surgido pelos trabalhos de Black, Cavendish, Priestley, Scheele entre outros mas que eram obscurecidos por idéias pré-concebidas enganadoras. Em particular o conceito de "oxidação" (que originariamente se referia à absorção do oxigênio que ocorria por exemplo no processo de combustão) e o processo reverso da "redução" (processo inverso da oxidação), substituíram as teorias de Becher, Stahl e outros, que preconizavam a liberação do "flogisto", um fluido misterioso de peso aparentemente negativo, no processo de combustão. Irônicamente no conceito moderno de oxidação de uma substância identifica-se com a perda de "elétrons" por parte da substância. Assim, os defensores do "flogisto" não estavam totalmente errados.

Nota. Lavoisier morreu guilhotinado por motivos políticos visto que foi um dos "fermiers généraux" (arrendatários da coleta de impostos) sob a monarquia.

A revolução química, iniciada por Lavoisier, foi completada em 1810 por John Dalton (um mestre-escola e meteorologista), que propôs as idéias básicas de uma teoria atômica da matéria, a saber,

01. Um elemento químico é formado por corpos sub-microscópicos chamados "átomos" de características únicas e com "peso atômico" particular.

02. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, tanto no peso como nas propriedades químicas (naturalmente átomos de elementos diferentes têm pesos e propriedades químicas diferentes)

03. A combinação entre átomos de diferentes tipos para gerar compostos químicos é regida por uma relação simples de números inteiros. Os números inteiros são as valências dos respectivos elementos. O "peso relativo" desses átomos, portanto, pode ser quantificado por meio da análise química.

04. Uma reação química envolve apenas a combinação ou a separação ou o rearranjo de átomos. Átomos não são criados ou destruídos no decurso de uma reação química.

A versão moderna desses postulados são,

01. Lei da conservação da massa

Desde que a reação seja realizada em um sistema isolado nada é perdido ou ganho. Exemplo: massa de um bulbo de flash (ampola de vidro contendo magnésio em fita) é igual antes e depois do uso.

02. Lei das composições definidas

Na formação de um determinado composto a quantidade necessária de um elemento

Com a teoria de Dalton os resultados das inúmeras análises químicas publicadas na literatura repentinamente começaram a fazer sentido em termos de fórmula química (estequiometria). Deste modo a nova teoria validava, de forma coerente e significativa, o conhecimento químico prático acumulado ao longo dos séculos e possibilitou o nascimento da indústria química moderna que acompanhou a Revolução Industrial.

Os trabalhos de Volta, Berzelius, e Faraday sobre a eletrolise (quebra de um composto químico nos seus elementos formadores pela passagem da corrente elétrica, por exemplo: eletrolise da água em hidrogênio e oxigênio, eletrólise do cloreto de sódio fundido em sódio e cloro), realizados no início do século 19, indicaram e revelaram a natureza elétrica da ligação química.

Do ferro fundido ao aço

Ferro fundido não é o ferro puro. Contem entre 4 e 5% de carbono dissolvido além impurezas como enxofre, magnésio, fosforo e manganês.

O carbono como impureza majoritaria torna o ferro fundido duro e quebradiço

O ferro fundido pode ser transformado em aço (conteudo de carbono em torno de 2%) por meio de diversas tecnologias que reduzem o teor de carbono presente por meio da oxidação.

Uma metalurgia antiga “moderna”

Um exemplo de tecnologia antiga é a fabricação de lâminas como o “katana” do Japão feudal, espadas de Damasco (Síria) e Toledo (Espanha), produzidos por forja manual de modo a obter uma combinação de aços duro e maleável associados à presença de carbeto metálicos como impurezas contribuía para as características extraordinárias dessas lâminas.



Figura X. Ilustração de uma lâmina de um “katana”

Particularmente as lâminas das espadas japonesas usam um aço particular combinando aço com teor elevado de carbono, maleável, e aço com baixo teor de carbono, duro. O aço maleável servido como suporte dorsal para a lâmina de aço duro. O instrumento é um feito tecnológico da arte de forja. O minério usado é uma areia ferruginosa aluvional.



Figura K. Tipos de estrutura da lâmina.

O mesmo princípio, a combinação de aços duro e mole, trabalhado por meio da forja manual está presente na lâmina de Damasco obtida usando um tipo particular de aço bruto produzido na Índia denominado "wootz" e que era exportado para o Oriente Médio. O processo de forja da lâmina de Toledo é uma variante do processo de Damasco.



Figura G. Ilustração de uma lâmina de Damasco. A estrutura da lâmina é um aço forjado contendo de camadas alternadas de ferro duro e ferro maleável e obtido de um aço particular denominado "wootz" produzido na Índia.

As tecnologias da produção do "wootz" e da lâmina de Damasco foram perdidas. Existem pesquisas atualmente no sentido de redescobrir os segredos dessas tecnologias. A produção do aço para lâminas pela a tecnologia "tatara" tradicional ainda é praticada no Japão.

Vidros

A tecnologia da fabricação do vidro teve início no Egito com a fabricação de pequenas contas de vidro na época pré-dinástica. O desenvolvimento da técnica está relacionada com a cerâmica e a metalurgia, já que a queima de material cerâmico pode provocar a fusão da areia e da escória metalúrgica, que pode ser vítrea. Descobriu-se que a incorporação de óxidos metálicos na massa vítrea fundida impingia a esta uma gama de cores. Existem evidências da prática do sopro do vidro.

Por outro lado o vidro ocorre na Natureza como resultado de processos vulcânicos, descargas elétricas (raios) e impactos de meteoritos seguidos de resfriamento rápido. O homem primitivo aprendeu a usar a obsidiana que é um vidro natural de origem vulcânica e a tektita que é uma forma de vidro extra-terrestre.



Figura M. Obsidiana (condado de Lake, Oregon, USA)



Figura P. Tektita (moldavita).

O historiador romano Plínio o Velho (23-79 DC) escreveu na sua História Natural que os mercadores fenícios foram os descobridores do vidro por volta do ano 5000 AC. Plínio relata que os mercadores de natron (minério de carbonato de sódio) usaram blocos desse minério para suportar seus potes de alimentos sobre o fogo. A ação do calor intenso fundiu e misturou o carbonato com areia da praia formando um material opaco vítreo.

Obs: A Fenícia é um país antigo que existiu na região costeira do atual Líbano, Israel e Síria.

componentes	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	CaCO_3	SiO_2
matéria-prima	no início: cinzas vegetais após 8 ^o século AC: natron	fragmentos de conchas na areia, Ca das cinzas vegetais	areia, seixos de quartzo
impurezas usuais	cinza vegetal: Mg, K, Ca natron: baixo teor Mg	dependente da origem específica, por exemplo Sr	elementos traços: Fe, Cr, Ti, Al

Tabela K. Composição da matéria-prima usada na fabricação de vidros pré-800 DC.

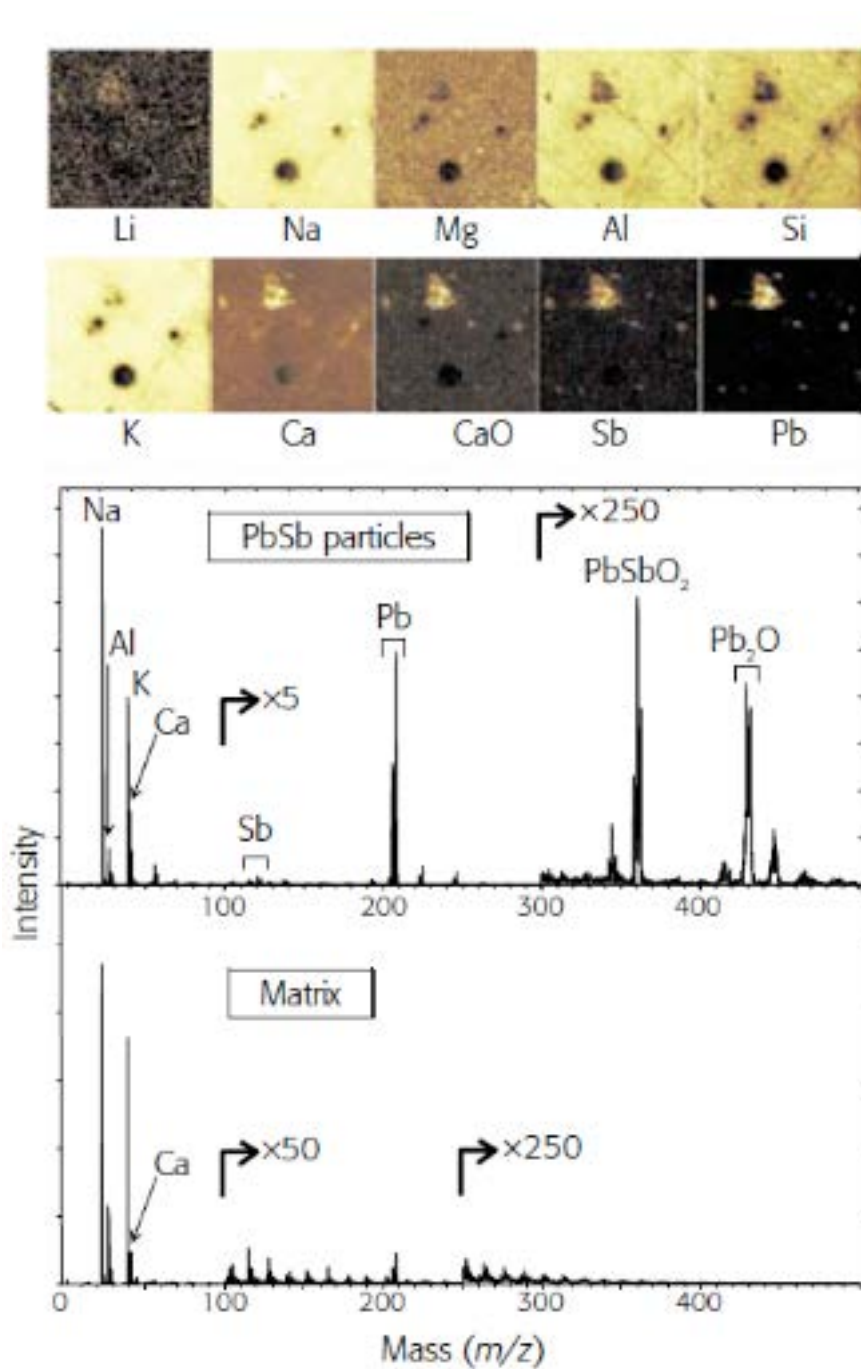


Figura W. Análise por SIMS (espectrometria de massa de íon secundário) de um fragmento opaco amarelo de um vaso de vidro policromático encontrado em Tel el-Amarna, Egito, datado do 14o século AC. Painel superior: mapa químico de cations selecionados. Painel inferior: espectro de massa das partículas opacificantes e da matriz.

A análise de vidro por espectrometria de massa apresentada na figura W mostra que o material contém fragmentos consistentes com a presença de

antimoniato de chumbo, $PbSb$, que contém Também estão presentes Na , Al , K e Ca .
O espectro da matriz mostra diminuição do teor de Al , Ca , K e Si .



Figura J. Areia de praia, componente principal do vidro romano.



Figura P. Placa egípcia com engaste de vidro



Figura U. Urna de vidro egípcia para cosmético datando de 1400 AC.



Figura T. Taça de vidro da época romana, datada do meio do 4o século DC



Figura Q. Urna funeraria romana de vidro soprado datada entre 1o e 2o século AC.

	Colourant	Content	Comments	Furnace Conditions
'Aqua'	Iron(II) oxide (FeO)		'Aqua', a pale blue-green colour, is the common natural colour of untreated glass. Many early Roman vessels are this colour. ^[9]	
Colourless	Iron(III) oxide (Fe ₂ O ₃)		Colourless glass was produced in the Roman period by adding manganese oxide. ^[11] This oxidised the iron (II) oxide to iron (III) oxide, which although yellow, is a much weaker colourant, allowing the glass to appear colourless. The use of manganese as a decolourant was a Roman invention first noted in the Imperial period; prior to this, antimony-rich minerals were used. ^[12]	
Amber	Iron-sulfur compounds	0.2%-1.4% S ^[11] 0.3% Fe	Sulfur is likely to have entered the glass as a contaminant of natron, producing a green tinge. Formation of iron-sulfur compounds produces an amber colour.	Reducing
Purple	Manganese (such as pyrolusite)	Around 3% ^[11]		Oxidising ^[11]
Blue and green	Copper	2%-13% ^[10]	The natural 'aqua' shade can be intensified with the addition of copper. During the Roman period this was derived from the recovery of oxide scale from scrap copper when heated, to avoid the contaminants present in copper minerals. ^[13] Copper produced a translucent blue moving towards a darker and denser green.	Oxidising ^[11]
Dark green	Lead		By adding lead, the green colour produced by copper could be darkened. ^[11]	
Royal blue to navy	Cobalt	0.1% ^[11]	Intense colouration	
Powder blue	Egyptian blue ^[11]			
Opaque red to brown (Pliny's Haematinum)	Copper lead	>10% Cu 1% - 20% Pb ^[11]	Under strongly reducing conditions, copper present in the glass will precipitate inside the matrix as cuprous oxide, making the glass appear brown to blood red. Lead encourages precipitation and brilliance. The red is a rare find, but is known to have been in production during the fourth, fifth and later centuries on the continent. ^[21]	Strongly reducing
White	Antimony (such as stibnite)	1-10% ^[11]	Antimony reacts with the lime in the glass matrix to precipitate calcium antimonite crystals creating a white with high opacity. ^[11]	Oxidising
Yellow	Antimony and lead (such as bindheimite). ^[11]		Precipitation of lead pyroantimonate creates an opaque yellow. Yellow rarely appears alone in Roman glass, but was used for the mosaic and polychrome pieces. ^[11]	

Figura S. Sobre a composição, cores e preparação dos vidros romanos.

Mapas



Figura H. Ásia Menor e o império Hitita no apogeu.



Figura A. Império assírio.



Figura B. Império babilônio.



Figura F. Localização da Fenícia por volta do ano 500 AC

Referências,

Aspectos gerais,

01. T.K. Derry, T.I. Williams, *A short history of technology*, Dover, New York, 1993, pp3>44.
02. J.R. Partington, *A short history of chemistry*, Dover, New York, 1989.
03. Per Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH. Weinheim, 2004.
04. S. Berryman, "Ancient Atomism", *The Stanford Encyclopedia of Philosophy* (Winter 2005 Edition), Edward N. Zalta (ed.)

Metais e metalurgia,

01. Plínio o Velho (Gaius Plinius Secundus) *Historia Natural* vols 33, 34. versão em francês disponível em <http://remacle.org/>
02. M.R. Notis, *The history of the metallographic study of the japanese sword*, *Materials Characterization* (2000), 45:4-5, 253-258. Este artigo pode ser acessado pelo Portal de Periódicos da CAPES.
03. <http://www.arscives.com/historysteel/japaneseintroduction.htm>;
<http://www.thejapanesesword.com/tatara/>

Vidro,

01. Plínio o Velho (Gaius Plinius Secundus) *História Natural* vol 36. versão em francês disponível em <http://remacle.org/>
02. <http://www.cmog.org/Education/EDEGYPT.HTM>
http://www.users.directonline.net/~archaeology/AE_glass.html
03. R. A. Robertson, *Chats on Old Glass*, Dover Publications Inc., New York
04. Frederic Neugurg, *Ancient Glass*, Barrie & Rockliff, London
05. George Savage, *Glass*, G.P. Putnam's Sons, London

Resumo

O que o Aluno deverá saber desta secção:

- > minérios dos metais produzidos na antiguidade
 - > metais na forma nativa
 - > reações de produção
- > conceitos envolvidos nas reações
- > composição de vidros

Aviso Importante: Este texto foi preparado pelo docente com equipamentos e material próprios exclusivamente para disciplinas sob sua responsabilidade. NÃO deve ser utilizado fora da UFSCar ou repassado a terceiros.

MT
FdQ versão 01 2015

1
2 **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

3
4 Série “Textos de Apoio”

5
6 **FUNDAMENTOS DE QUÍMICA**
7 **ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA QUÍMICA**

8 **versão 01 2015**
9 **edição Moodle**

10
11
12
13 Dr. Mitsukimi TSUNODA
14 Universidade Federal de São Carlos
15 Departamento de Química
16 Cx Postal 676
17 13560-970 São Carlos SP
18 Email: <emts@ufscar.br>

19
20
21 **Estrutura do Matéria**
22 Da Radiação Solar à Estrutura do Átomo
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

Introdução

Seqüências do Desenvolvimento

Evolução de instrumentos e tecnologias

- 1.0 Prisma
- 2.0 Vidro, vácuo, pilha de Volta
- 3.0 Ampola de descarga > Geissler, Crookes
- 4.0 Espectrografo > Fraunhofer, Bunsen, Kirchhoff
- 5.0 Raios-X > Röntgen

Evolução do conhecimento

- 01. Dispersão da radiação solar, luz como partículas > Newton
- 02. Radiação solar como fenômeno ondulatório > Huygens, Young
- 03. Radiação infra-vermelha na radiação solar > Herschel
- 04. Radiação ultra-violeta na radiação solar > Ritter
- 05. Existência de raios no espectro solar > Wollaston, Fraunhofer
- 06. Espectrografo, raios características, >Bunsen, Kirchhoff
- 07. Raias de absorção e emissão > Kirchhoff
- 08. Ampolas de descarga > Geissler, Crookes
- 09. Emissões da ampola de descarga > Perrin, Thomson
- 10. Raias no espectro de emissão de gases > Angstrom
- 11. Raias do espectro de emissão hidrogênio > Balmer, Rydberg
- 12. Raios X > Röntgen
- 13. Natureza da radioatividade natural > Becquerel, Curie
- 14. Estudos das emissões radioativas > Thomson, Rutherford
- 15. Teoria sobre a estrutura do átomo > Rutherford
- 16. Teoria sobre o átomo de hidrogênio > Bohr
- 17. Correções da teoria do átomo de hidrogênio > Sommerfeld
- 18. Emissão do corpo negro, quantização > Planck
- 19. Efeito foto-elétrico, quantização > Einstein
- 20. Raias e os campos magnético e elétrico > Zeeman, Stark
- 21. Momento magnético do elétron > Uhlenbeck, Goudsmit
- 22. Natureza dual da matéria > de Broglie
- 23. Momento e energia do fóton > Compton
- 24. Natureza dual do elétron > Davisson, Germer, Thomson
- 25. Número atômico > Moseley
- 26. Mecânica ondulatória > Schrodinger
- 27. Mecânica matricial > Heisenberg, Dirac
- 28. Soluções da equação de Schrodinger > números quânticos
- 29. Configuração eletrônica do átomo > Pauli
- 30. Modernização da classificação periódica pelo número atômico

Uma Conseqüência : Classificação periódica

- 1.0 Tabela Periódica de Mendeleev > peso atômico + comportamento químico
- 2.0 Tabela periodica revista > número atômico + comportamento químico

98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144

Surgimento de condições propícias para a ciência

Acumulo de conhecimento empirico

Descobertas experimentais de novos fenômenos e elementos

Massa critica em recursos humanos de qualidade

Melhoria nas condições de vida > possibilidade de atividades intelectuais

Desenvolvimento de ambiente propício ao exercicio intellectual

Condições materias para pesquisa

- >Disponibilidade de equipamentos científicos:

- >Disponibilidade de reagentes em variedade, quantidade e qualidade

- >Livros e periódicos

- >Circulação de idéias

- >Liberdade intelectual (fim da censura, contrôles)

Elementos conhecidos no século XIX

145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193

Antiguidade:

C, S, Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi.

Século 13

As, Zn

Século 17

P

Século 18

Co, Ni, Mg, H, N, O, Cl, Mn, Cr, Mo, Te, W, Zr, U, Ti, Y, Be, Pt

Século 19

V, Nb, Ta, Rh, Pd, Os, Ir, Ce, K, Na, B, Ca, Sr, Ru, Ba, I, Th, Li, Se, Cd, Si, Al, Br, La, Er, Tb, Cs, Rb, Tl, In, Ga, Ho, Yb, Sc, Sm, Tm, Gd, Pr, Nd, Ge, F, Dy, Ar, He, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac.

194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242

Indagações sobre a natureza e estrutura da matéria

Avanços em

- Astronomia,
- Matemáticas > cálculo
- Filosofia,
- Física > luz, eletricidade
- Instrumentação científica > bomba de vácuo, material óptico,
- Produção de vidro de qualidade
- Espectrografos
- Produção de ferro e aço
- Mecânica fina > torno, cronômetro naval

Conseqüências:

- Descoberta de uma fonte de eletricidade (pilha de Volta)
- Experimentos químicos (Lavoisier, Davy, Faraday, Volta)
- Química analítica mineral > descoberta de novos elementos
- Indústria química (na França associado a necessidades militares)
- Máquina à vapor > revolução industrial, locomotiva

243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289

Prologo,

O objetivo deste TXT é apresentar, de forma lógica, a evolução do conhecimento sobre a estrutura da matéria partindo das investigações sobre a natureza e comportamento da radiação solar para chegar ao conhecimento atual da estrutura do átomo.

Para isso considera-se a extraordinaria evolução do conhecimento científico que teve inicio no século XVIII e na qual a descoberta da pilha voltaica foi fundamental.

O TXT tambem mostra a transformação do ordenamento empirico dos elementos idealizado por Mendeleev em um ordenamento cientificamente correto fundamentado no conhecimento da estrutura eletrônica dos elementos e que permite o estudo racional do comportamento reacional dos elementos.

O TXT tambem trata da importância e da contribuição do desenvolvimento tecnológico no avanço verificado na fisica e na química.

O ponto inicial do TXT é o estudo da natureza e do comportamento da radiação solar e ponto final são as soluções da equação de Schrodinger.

Desde o inicio da civilização a tecnologia química foi fundamentada no conhecimento prático/empírico das transformações químicas (é possível praticar química sem conhecer química)

Somente com o advento do conhecimento da estrutura da materia a tecnologia química se tornou científica.

Informações básicas

290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325

1. Espectro eletromagnético
2. Dispersão da radiação solar
3. Espectros de emissão e absorção

02. Espectro eletromagnético

Sobre o espectro eletromagnético

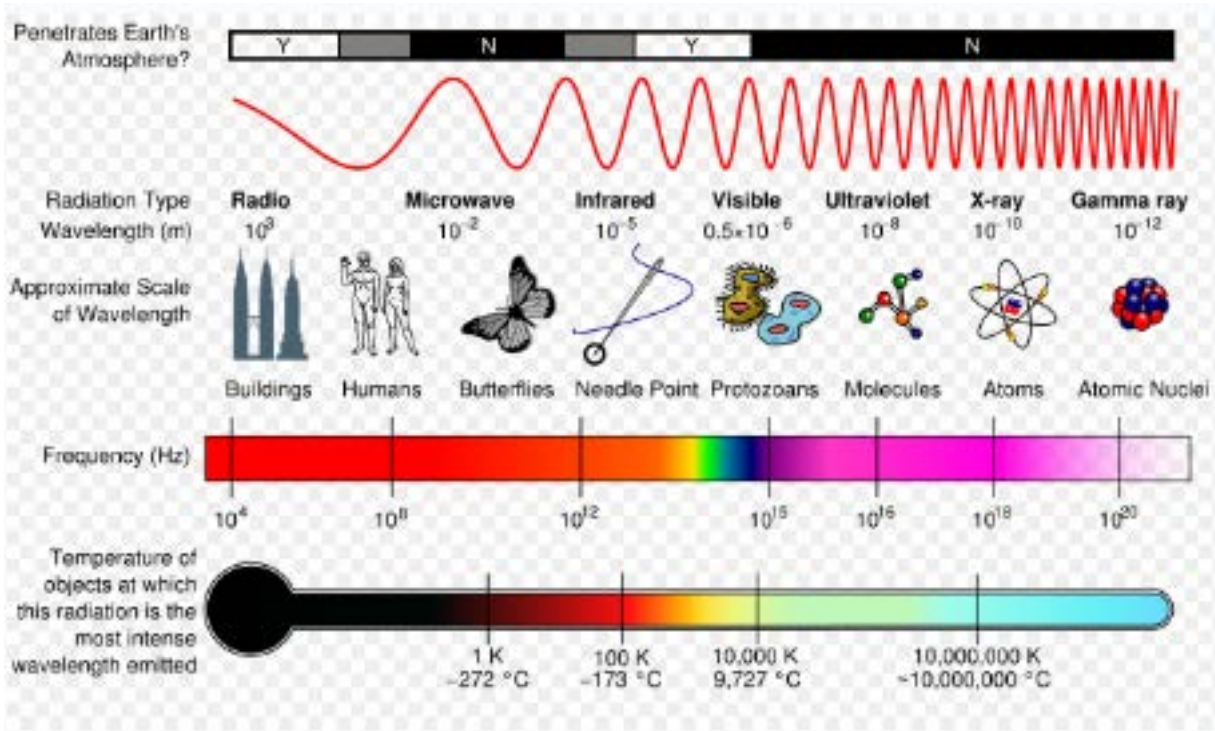
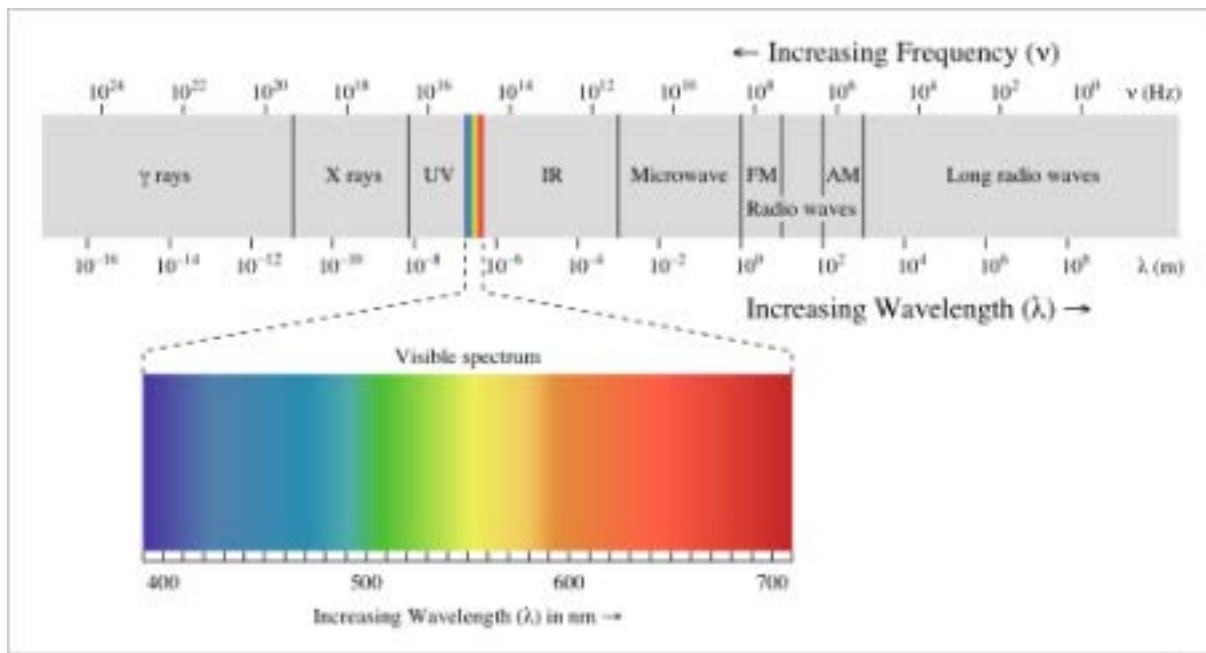


Figura F. Aspectos comparativos do espectro eletromagnético.

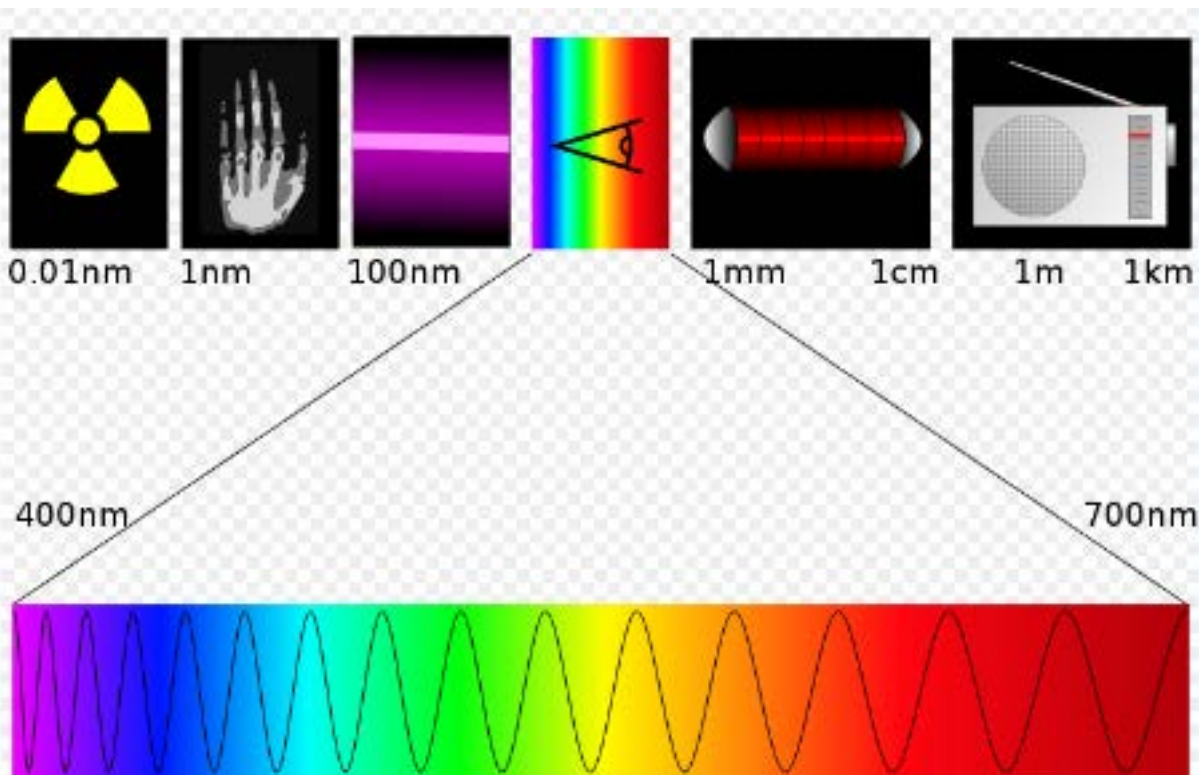
349
350

&



351
352
353
354
355

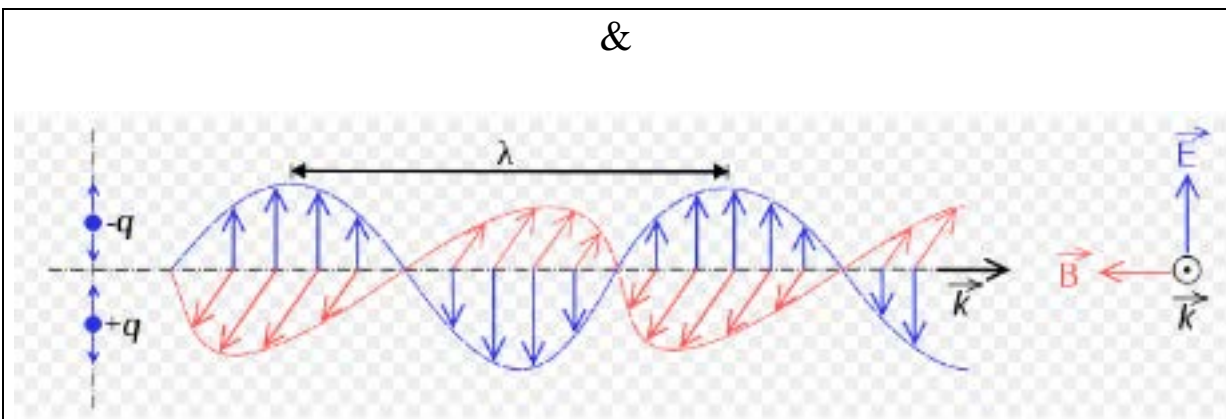
Figura 02. Espectro eletromagnético, região do visível



356
357
358
359

Figura F. A região visível do espectro eletromagnético.

360
361



362
363
364

Figura NN. Onda eletromagnética

A magnitude do campo elétrico, \mathbf{E} , é definida pela expressão:

365
366
367
368

$$E = E_0 \sin(2\pi/l(x-vt))$$

369 onde \mathbf{E}_0 é a amplitude da onda. O campo se desloca, de forma
370 senoidal, com velocidade “ v ”. No vácuo a velocidade é igual a uma
371 constante fundamental:

372
373

$$c = 2,997924 \times 10^8 \text{ m/s.}$$

374 O **comprimento de onda**, λ , é definido como a distância
375 entre dois máximo sucessivos.

376
377
378
379

A frequência, ν , ou “ f ” é o número de máximos passando por
um ponto determinado por tempo.

380 Para a luz, a frequência é **proporcional** ao inverso do
381 comprimento de onda e a constante de proporcionalidade é “ c ”

382
383

$$\nu = c/\lambda$$

384 Um outro valor, usado freqüentemente na espectroscopia, é o
385 **número de onda**, $\bar{\nu}$, que é o inverso da frequência:

386
387

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

388 Quando a radiação atravessa um meio, outro que o vácuo, a
389 frequência permanece inalterada mas a a velocidade e
390 comprimento de onda diminuem. O **índice de refração**, n , é
391 definido como:

392
393

$$n = c/\lambda = \lambda_0/\lambda \geq 1$$

394 onde “ λ_0 ” é o comprimento de onda no vácuo.

395
396
397
398

Dispersão da luz solar

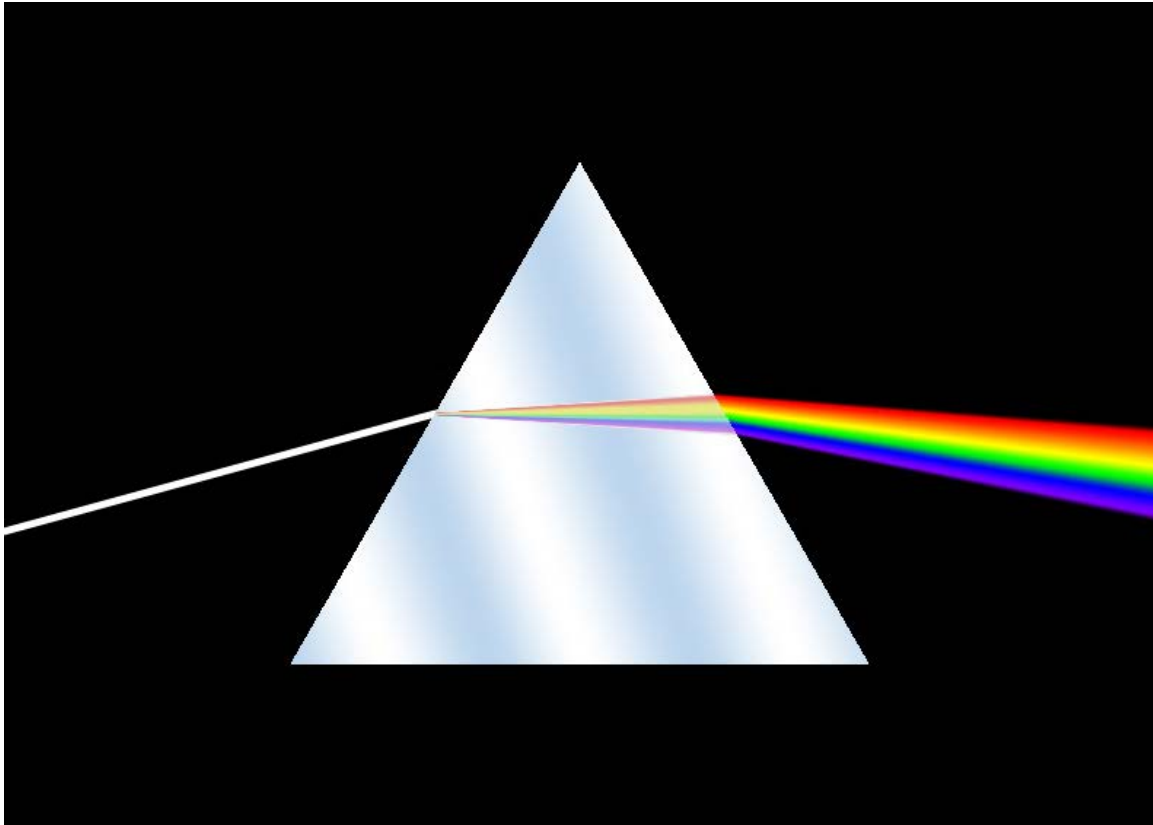
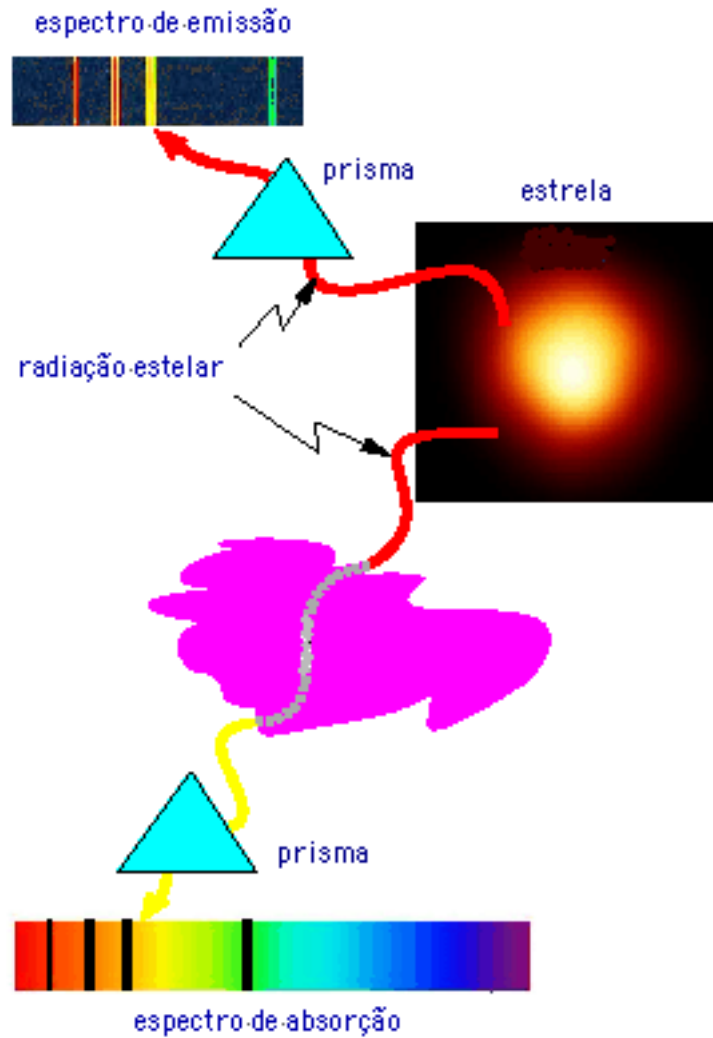


Figura NN. Desdobramento da luz solar por um prisma

399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416

417
418
419

Absorção & Emissão

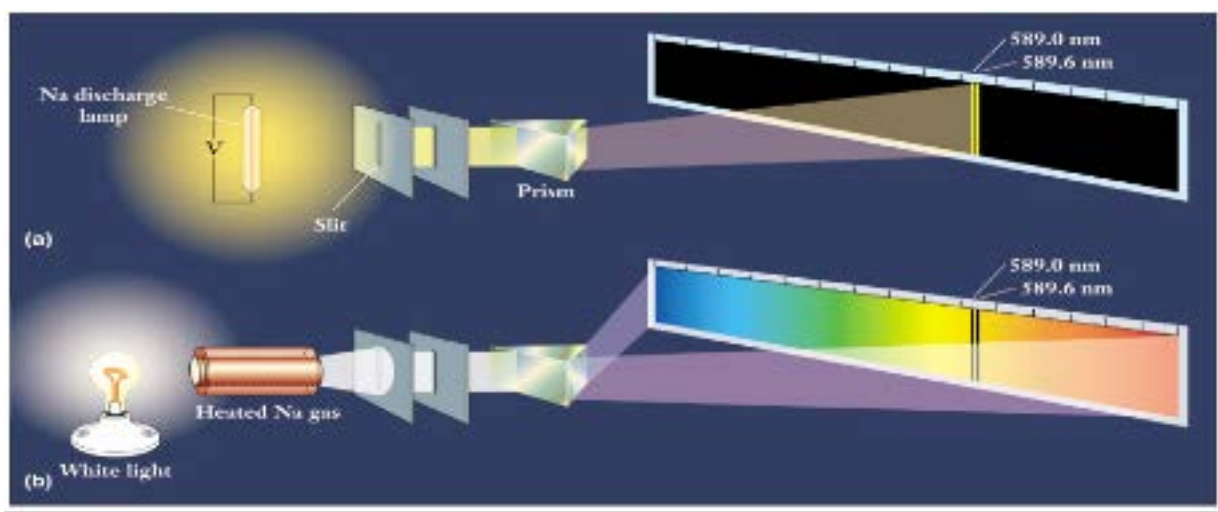


420
421
422
423
424
425
426
427
428
429

Figura NN. Ilustração dos fenômenos de emissão e absorção.

430
431
432

&



433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458

Figura 07. Diagrama ilustrativo do espectros de emissão (topo) e absorção (embaixo) do átomo de sódio.

A. A Natureza da Luz

resumo

04a. Propriedades corpusculares das ondas

- > efeito foto-elétrico
- > teoria quântica da luz (Planck & Einstein)
- > raios-X e difração
- > efeito Compton

04b. Propriedades ondulatórias das partículas

- > ondas de matéria (ondas de Broglie)
- > função de onda
- > difração de partículas
- > princípio da incerteza

04c. Cronologia das teorias e experimentos sobre a natureza da luz,

Isaac Newton (1642-1727)

Em 1666 Newton descobriu, utilizando um prisma, que a luz branca é uma mistura de cores. No seu "Treatise on Opticks", datado de 1680, Newton escreveu que "...os raios de luz são corpúsculos emitidos por substâncias brilhantes..", estabelecendo a teoria da natureza corpuscular da luz.

C. Huygens (1629-1695)

Em 1690, Huygens, um contemporâneo de Newton, propôs uma descrição diferente ao afirmar que a luz era um movimento ondulatório. A sua teoria está presente no uso das ondas primárias e secundárias para explicar as leis sobre a reflexão e refração.

A.J. Fresnel (1788-1827)

Thomas Young (1773-1829)

Com base no fenômeno da interferência da luz, concluíram pela natureza ondulatória da mesma, validando a teoria ondulatória de Huygens.

J.C. Maxwell (1831-1879)

Teoria eletromagnética

Demonstrou a relação entre a luz e o fenômeno eletromagnético ao mostrar que uma carga elétrica acelerada emitiria ondas eletromagnéticas que se deslocariam no espaço com velocidade igual à relação entre as unidades de carga eletromagnética e eletrostática, que é a velocidade da luz. Este fato aponta a natureza **ondulatória** da luz (ondas eletromagnéticas).

Max Planck (1858-1947)

Propôs a "quantização" da radiação eletromagnética na sua teoria para explicar o comportamento da radiação emitida pelo **corpo negro**.

506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545

H. Hertz (1857-1894)

O efeito foto-elétrico foi descoberto, acidentalmente, por H. Hertz em 1887 no decorrer de pesquisas para encontrar evidências experimentais sobre ondas eletromagnéticas previstas pela teoria de Maxwell.

Albert Einstein (1879-1955)

Em 1905 Einstein propôs uma extensão das ideias de Planck, supondo que a energia de um feixe de luz **não** está distribuída uniformemente no espaço, mas consiste em números finitos de quanta de energia, que não podem ser subdivididos, sendo absorvidos ou emitidos em unidades inteiras

Robert Milikan (1868-1953).

Para explicar o efeito foto-elétrico Einstein afirmou que, “se a frequência “f” do fóton for maior que “fo”, cada elétron ejetado terá a energia “hf” do fóton menos “ø” ou mais para escapar do metal. Logo a energia cinética do elétron deverá ser “hf-ø” ou menos. Em 1916, Robert Milikan demonstrou experimentalmente a proposição de Einstein.

W.K. Röntgen (1845-1923)

Os raios-X foram observados pela primeira vez por W.K. Roentgen em 1895. A descoberta foi uma consequência de experimentos com raios catódicos usando a ampola de Crookes.

Arthur Compton (1892-1962)

A aceitação de **dois** fatos referentes à natureza da luz: **1.** Quantização da luz; **2.** Natureza corpúscular do quantum de luz; não foi imediata. O termo “fóton”, que reconhece essas idéias, foi definido em 1926 por G.N. Lewis.

A experiência sobre o espalhamento de raios-X por elétrons, realizada em 1923, por Compton, demonstrando que o fóton possui “**momento**” além da **energia**, foi um evento decisivo, porque demonstrou que o fóton estava sujeito também às leis da conservação da energia e do momento, como as demais partículas.

Louis, prince de Broglie (1892-1987)

Em 1924 Broglie propôs que a matéria apresentaria propriedades ondulatórias. Postulou que toda a toda partícula de massa “m” e velocidade “v” existe uma onda de comprimento de onda “λ” que está relacionada ao momento “p” pela expressão:

Using the deBroglie relationship

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = k \quad p = \text{electron momentum}$$

Using the Planck relationship

$$\omega = \frac{\hbar\omega}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \quad E = \text{electron energy}$$

$\Psi = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x - \omega t\right)$

onde “h” = constante de Planck, c = velocidade da luz no vácuo.

546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593

**C. Davisson (1881>1958), L.H. Germer (1896>1971),
G.P. Thomson (1892>1975)**

Em 1927, C. Davisson e L.H. Germer nos Estados Unidos e G.P. Thomson na Inglaterra demonstraram, independentemente, que os elétrons são, também, difratados por cristais, à semelhança dos raios-X. Este resultado experimental validou o postulado de Broglie sobre a natureza dual onda/partícula.

Werner Heisenberg (1901-1976)

Uma consequência imediata da dualidade é o “princípio da incerteza” que data de 1927. O princípio afirma que é impossível determinar, simultaneamente e com precisão, o “momento” e a posição de uma partícula.

B. Análise da Radiação Solar e o início da Espectroscopia Astronômica

Introdução,

DISPERSÃO é o fenômeno da separação espacial de um conjunto de ondas em componentes de comprimentos de ondas diferentes. O exemplo mais conhecido é a dispersão da luz “branca” em componentes de comprimentos de ondas diferentes (ie radiação de cores diferentes).

REFRAÇÃO é o desvio sofrido por um feixe de radiação ao passar de um meio para outro. O fenômeno é causado pela alteração na velocidade da onda (fase) provocado pela mudança de meio.

Lei de Snell :

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

ou

$$\underline{n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2}$$

O **índice de refração**, n , é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz, c , no vácuo e no meio, u .

$$n = c/u$$

O **índice de refração**, n , é **função** do **comprimento de onda**, λ . Portanto, o **ângulo de refração** da luz também é função do comprimento de onda, o que provoca a separação angular das radiações ou dispersão angular

Um exemplo da dispersão na óptica é a separação ou resolução da luz branca, por meio de um prisma, em radiações componentes com comprimentos de ondas diferentes (espectro de cores).

Na interface entre um material e o ar ou vácuo, a lei de Snell prevê que a luz incidente em um ângulo θ à normal será refratada em um ângulo $\arcsen(\sin(\theta)/n)$. Portanto a luz azul devido a um índice refração mais elevado sofrerá um desvio **maior** do que luz vermelha. Devido a relação entre o índice de refração e o comprimento de onda o ângulo da luz refratada também variará com o comprimento de onda, o que provocará a separação angular das cores.

632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648

Isaac Newton (1642-1726)

O estudo da radiação solar, primeiro passo da espectroscopia astronômica, foi iniciado por Newton em 1666 ao demonstrar, utilizando um prisma de vidro, que a luz do sol era formada por uma composição de cores.

Para cada cor do espectro da luz visível Newton associou um índice de refração, deduzido utilizando a lei de refração de Snell.

Descrição do experimento:

Em um quarto obscurecido, Newton fez um pequeno furo no postigo da janela de modo a obter um feixe de luz solar e colocou um prisma de vidro no caminho do feixe, projetando o espectro da luz solar com as cores claramente separadas na parede oposta. O fenômeno já era conhecido e tinha sido objeto de comunicações científicas por Descartes, Grimaldi e Hooke entre outros. O que diferenciou o experimento de Newton dos anteriores foi a grande distância (22 pés) entre o prisma e a parede oposta. Este fato possibilitou uma separação clara das cores do espectro visível.

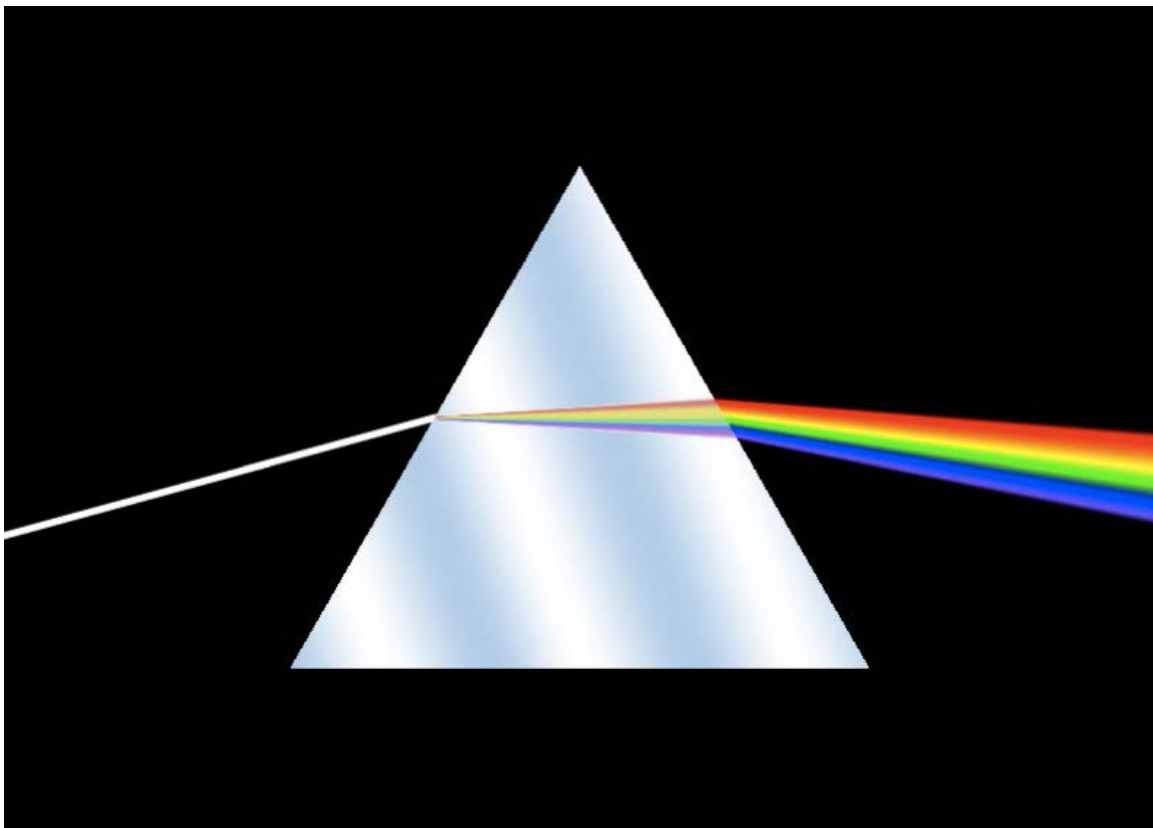


Figura NN. Desdobramento da luz solar por um prisma

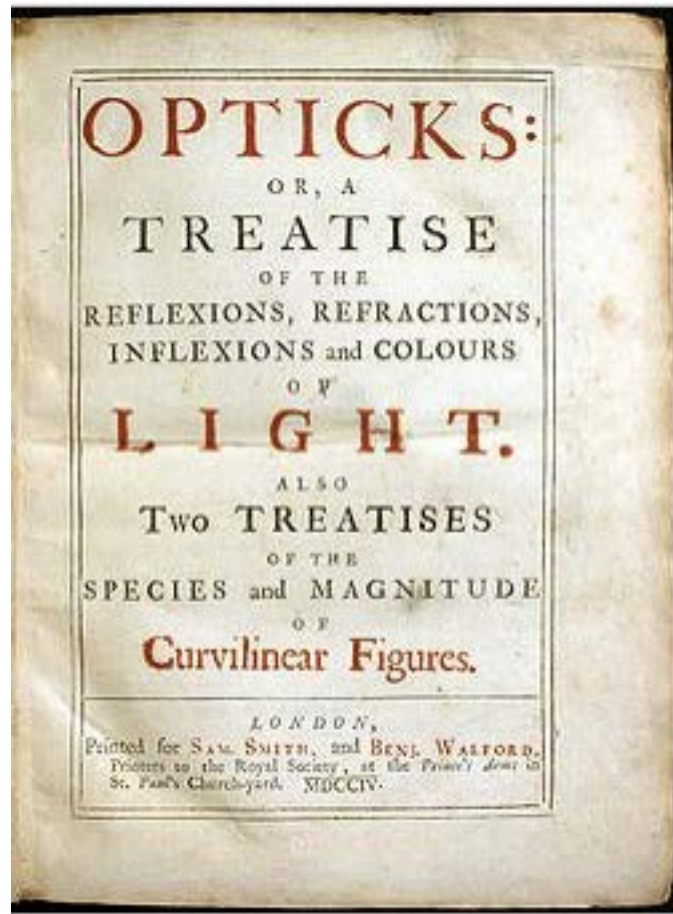
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660

Newton não observou as linhas de absorção presentes no espectro da luz solar porque ele utilizou uma abertura circular ao invés de uma fenda.

Em um experimento pouco conhecido Newton observou o espectro de Vênus colocando um prisma antes do ponto focal da lente.

661
662
663

&



664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686

Figura F. Capa da primeira edição, 1704, de *Opticks or a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and clours of light*

Faixa espectral da radiação visível

William Herschel (1738-1822)

Em 1800 Herschel realizou um experimento levou à **descoberta da radiação infra-vermelha**.

Descrição do experimento:

Usando um prisma, Herschel realizou a resolução da radiação solar, e por meio de um conjunto de termômetros mediu a temperatura de cada cor do espectro da radiação solar. Para isso ele usou um conjunto de três termômetros iguais onde um termômetro monitorava a temperatura ambiente e outros dois eram “iluminados” por uma radiação colorida do espectro. Herschel notou que cada cor induzia um aumento de temperatura em relação à temperatura ambiente.

A lista a seguir (em graus °F) resume os dados experimentais,

luz vermelha	acrescimento de + 7,0 °F
luz verde	acrescimento de + 3,5 °F
luz violeta	acrescimento de + 2,0 °F

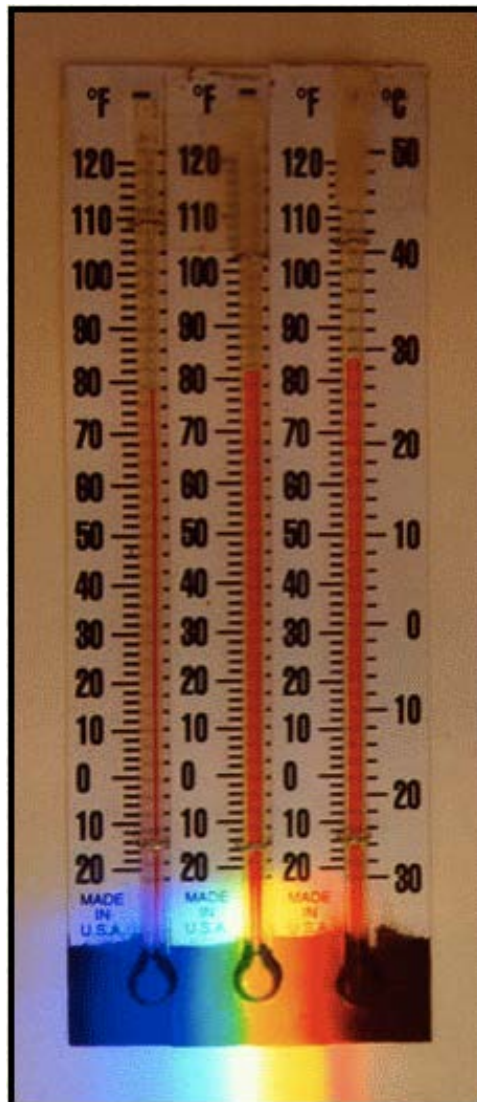
Intrigado pela curva ascendente da temperatura do violeta para o vermelho Herschel colocou um termômetro a 1,5 polegadas além do final da raia vermelha e verificou a ocorrência de um aquecimento de 9 °F.

Observou, também, que o aquecimento não ocorria além do final da raia violeta.

Herschel observou que a raia térmica obedecia, também, as leis da refração e reflexão.

736
737
738

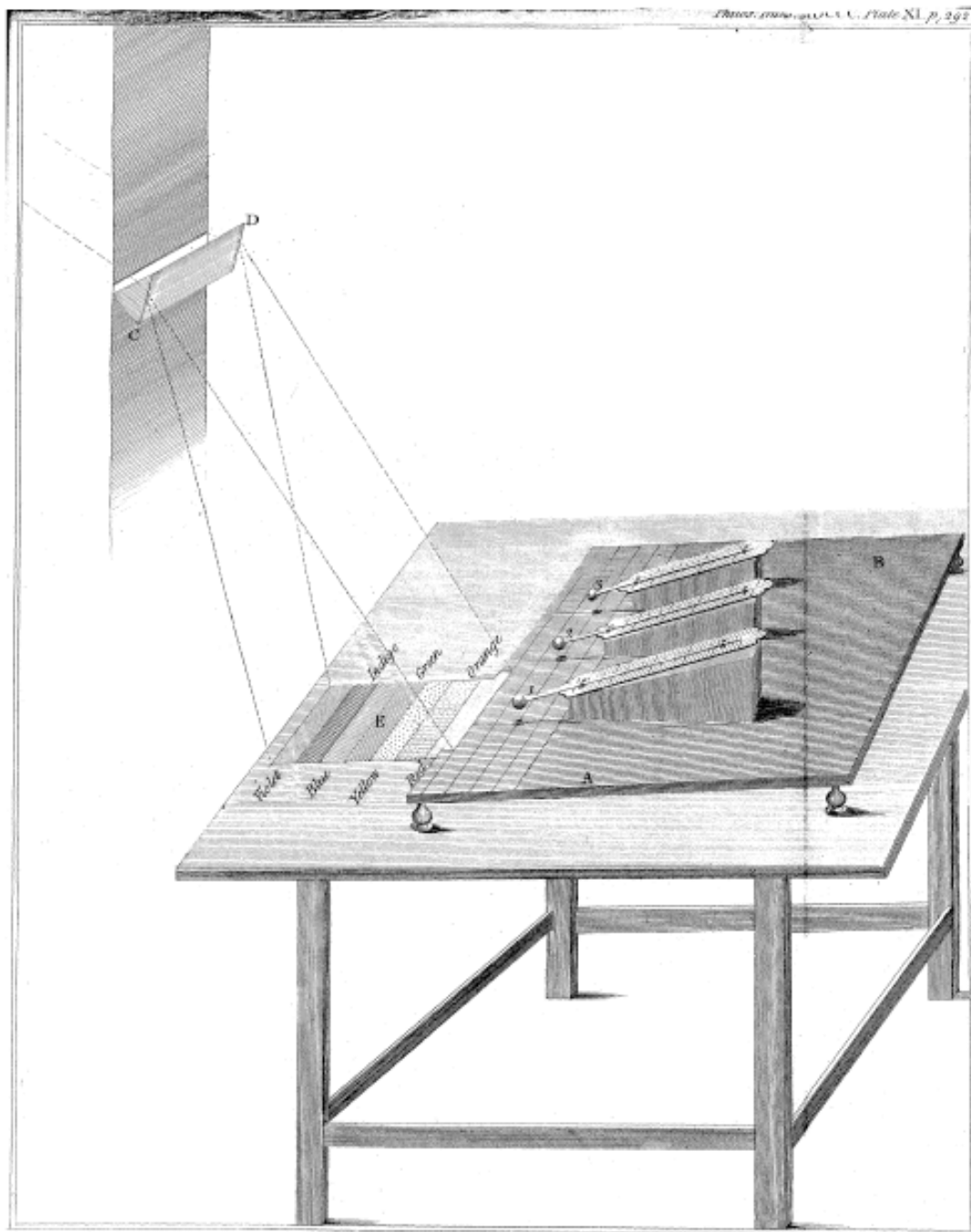
Ⓢ



739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756

757
758
759

*



760
761
762
763
764
765
766
767
768
769

Figura WH. Ilustração do equipamento usado por Hershel para identificar a radiação infra-vermelha. Ref. W. Hershel, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1800 **90**, 284-292.

770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783

J.B. Biot (1774-1862)

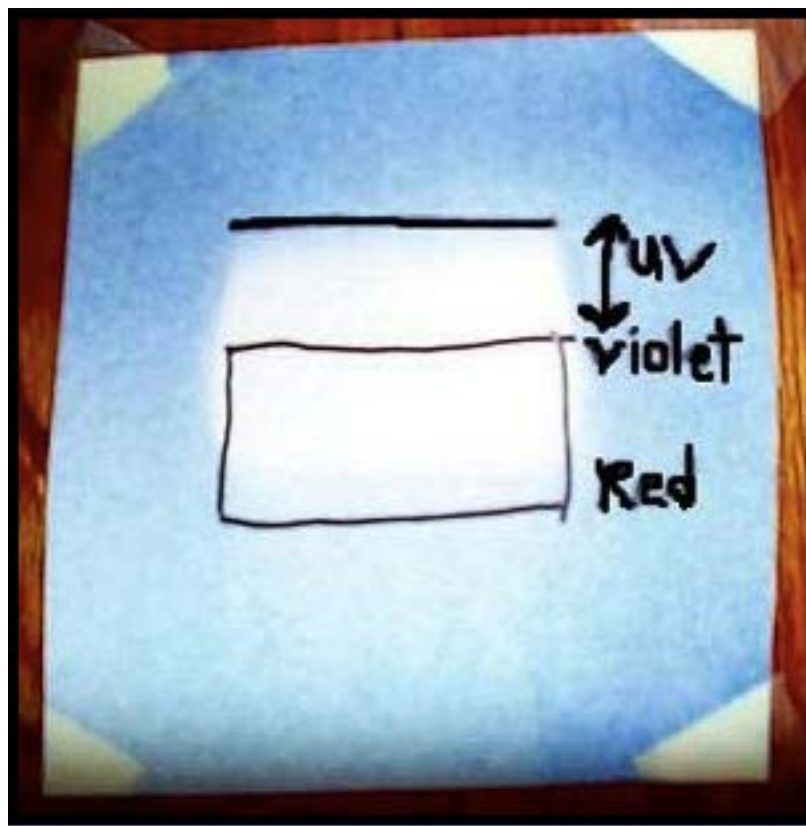
Em 1813 Biot sugeriu que raia térmica, observada por Herschel, e a luz eram essencialmente o mesmo fenômeno.

Ref. J.B. Hearnshaw, The Analysis of Starlight, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

R.W. Ritter (1776-1829)

Usando um equipamento similar ao usado por Herschel, descobriu que a radiação ultra-violeta provocava o escurecimento do cloreto de prata.

Este experimento, usando sal de Prata, precedeu a fotografia de 38 anos.



784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797

Figura RW. Ilustração do experimento.

Ref. J.B. Hearnshaw, The Analysis of Starlight, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810

811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840

**Sobre a Natureza da Luz
onda ou partícula ?**

Partícula:

I. Newton. R. Descartes

Onda:

R. Hooke, C. Huygens, A.J. Fresnel

A luz é formada por partículas ou ondas ? Depende do fenômeno observado

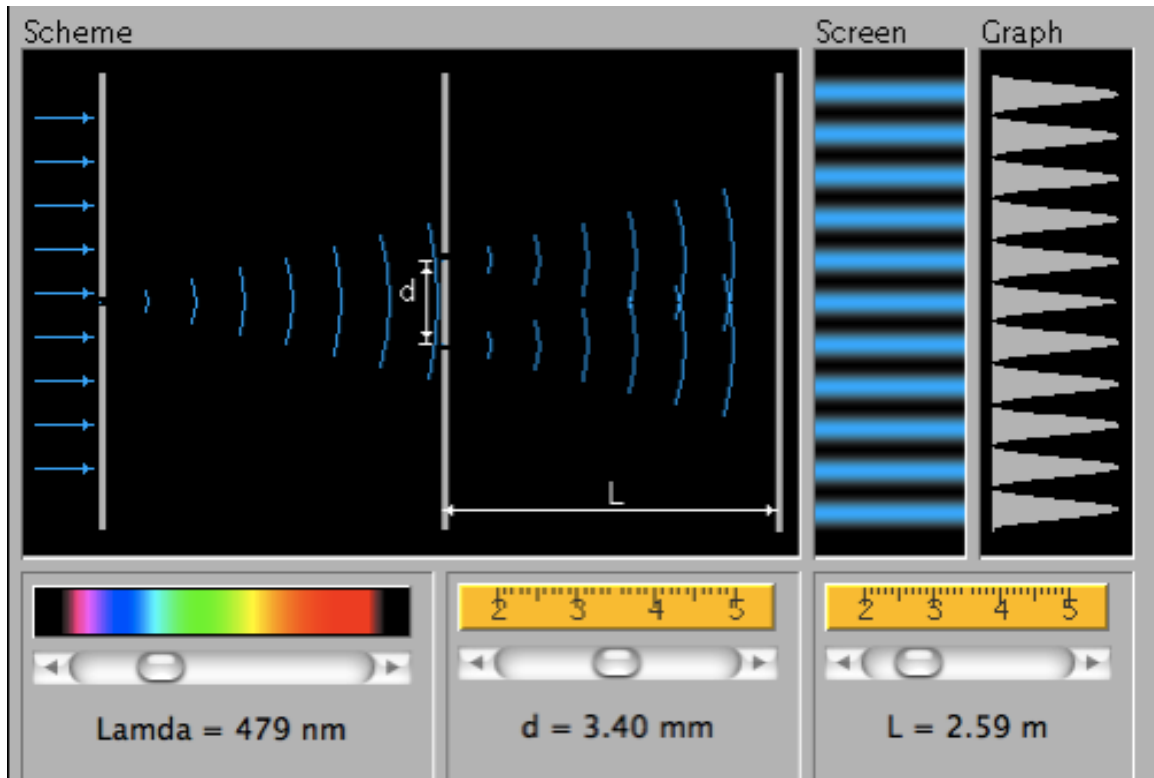
Fenômeno	Onda	Partícula
Reflexão	s	s
Refração	s	s
Interferência	s	n
Difração	s	n
Polarização	s	n
Efeito foto-elétrico	n	s

841 **Thomas Young (1773-1829)**

842 Na mesma época Young realizava estudos sobre os fenômenos de
843 interferência e difração da luz e cujos resultados demonstraram a **natureza**
844 **ondulatória da luz.**

845
846 Descrição do experimento:

847 Young usou uma rede de difração de 500 sulcos por polegada e mediu
848 os comprimentos de onda das diferentes cores da luz visível. O espectro da
849 radiação visível se estende entre 6750 Å, no infra vermelho distante, e 4240
850 Å, no limite da sensibilidade do olho humano a radiação violeta.
851



852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869

Raias espectrais

William H. Wollaston (1766-1828)

Foi o primeiro a observar e reportar as linhas/raias espectrais na radiação solar.

Em 1802, Wollaston publicou na revista de Royal Society um artigo no qual descreveu a existência de 5 linhas bem delineadas (A,B,C,D,E) e 2 fracas (F,G) entre as raias coloridas do espectro da luz solar obtida usando um prisma de vidro e uma fenda.

A raia A está no limite inferior do vermelho, B está entre o vermelho e o verde, C está no limite do verde e do azul, D e E estão nos limites do violeta e do ultra-violeta distante, F está no limite do verde e G no limite do azul.

Wollaston não elaborou sobre o tema nem reconheceu a importância da descoberta.

As raias observadas correspondem a:

B, absorção do Sódio.

D, absorção da ligação CH.

E, absorção do Ca ionizado (ultra-violeta distante).

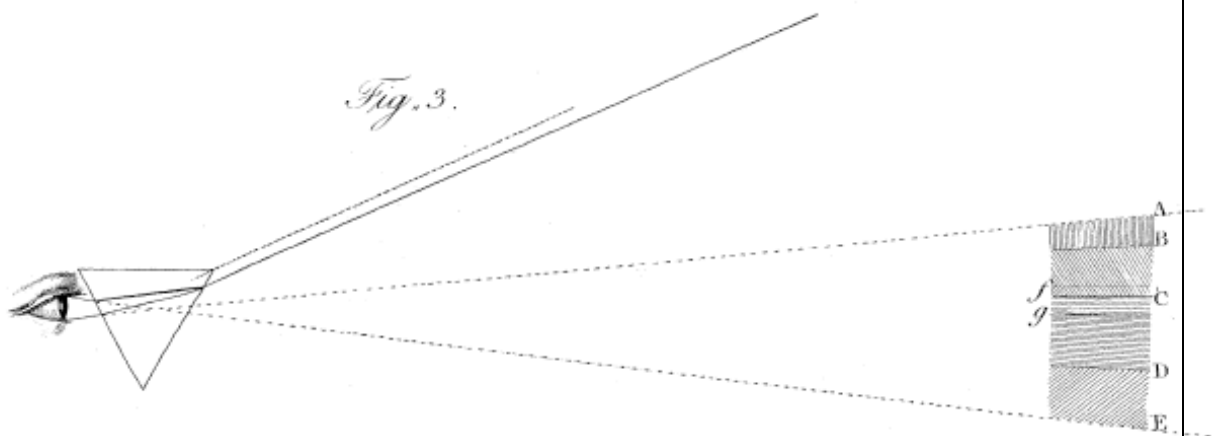


Figura WW. Ilustração da observação do fenômeno como publicado.

As raias foram redescobertas, independentemente, por Fraunhofer em 1815 e que realizou medidas cuidadosa dos respectivos comprimentos de onda.

Referência,

William Hyde Wollaston, "A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection," *Philosophical Transactions of the Royal Society*, (1802), 92: 365-380. doi: 10.1098/rstl.1802.0014.

907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956

Joseph Fraunhofer (1787-1826)

Joseph Fraunhofer (1787-1826) foi um fabricante de material óptico reputado (Benediktbeuern, Bayern) que estudou cientificamente o espectro solar usando um espectrografo idealizado por ele.

Introduziu o processo de homogeneização na fabricação de vidro que permitiu o controle do índice de refração do vidro.

Como especialista na fabricação de vidros, lente e instrumentos ópticos, ele descobriu que para realizar a medida acurada de índices de refração era necessária uma fonte de luz monocromática. Por isso ele redescobriu as raia de absorção presentes no espectro solar e considerou que elas definiam de forma precisa o comprimento de onda da luz.

Descrição do experimento:

O instrumento de Fraunhofer usava uma luneta de teodolito de 25mm (de sua fabricação), uma fenda e um prisma de vidro "flint".

O feixe de luz produzido pela fenda passava pelo prisma e incidia no telescópio. A montagem permitia a ele focar, por inspeção visual, porções "limpas" do espectro solar.

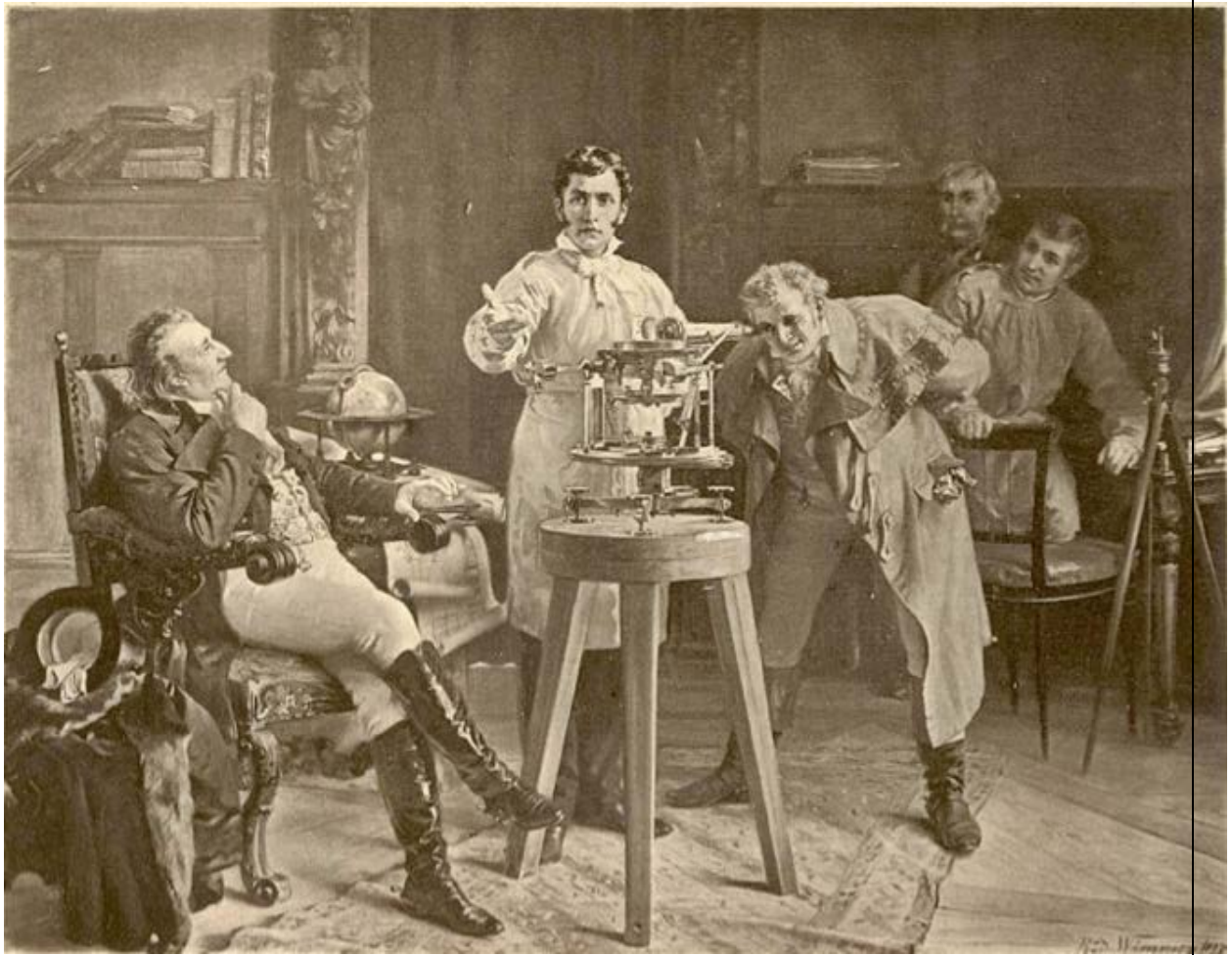
Observou a existência de um grande número de raia verticais intensas ou fracas mais escuras que as porções coloridas (ver ilustração) e se convenceu que as linhas não eram os limites da regiões coloridas porque algumas raia estavam no meio da região colorida.

Admitiu que as raia escuras eram inerentes à natureza da radiação solar e não eram artefatos instrumentais. Mas não tentou explicar a origem das raia observadas. Ver as ilustrações adiante.

Fraunhofer realizou, também, observações espectrais de estrelas e planetas usando um telescópio equipado com um prisma que foi o primeiro espectroscópio prismático.

957
958

&



959
960
961

Figura LF. Fraunhofer demonstrando o seu espectrografo. Note a luneta e o prisma posicionado na frente da objetiva.

962
963

Fraunhofer inventou a rede de difração que permite medir precisamente o comprimento de onda. Este avanço transformou a espectroscopia em ciência quantitativa.

967
968

Fraunhofer observou o espectro da estrela Sirius e de outros astros de primeira grandeza e comprovou que os espectros diferem entre si. Assim foi o fundador da espectroscopia estelar.

971
972

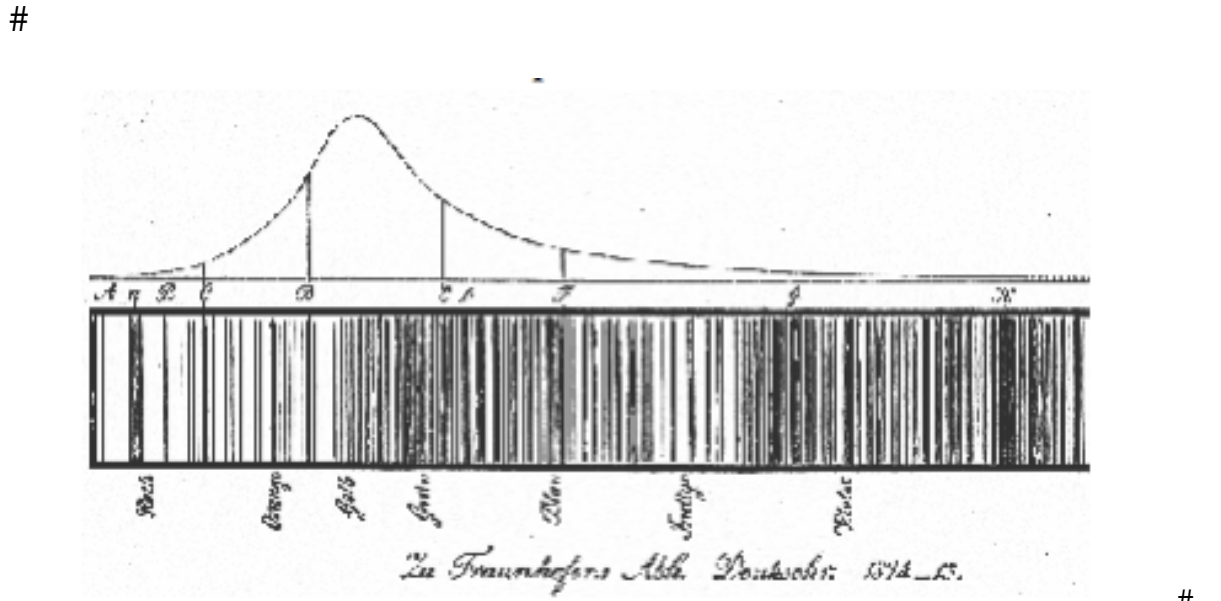
Para saber mais sobre J. Fraunhofer e seus instrumentos visite o site da Fraunhofer Gesellschaft (Sociedade Fraunhofer) em:

973
974
975

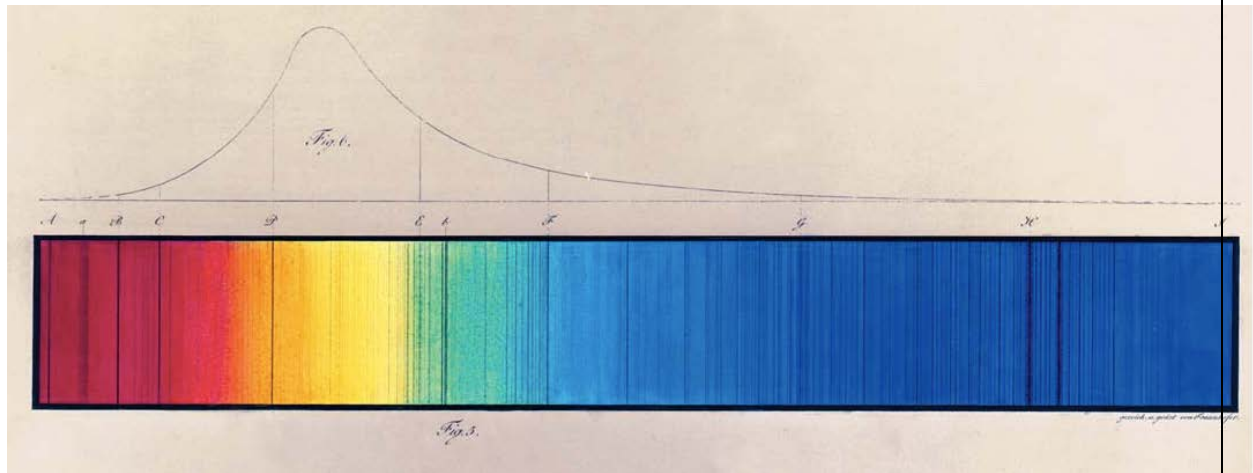
www.fraunhofer.de

976
977
978

979
980

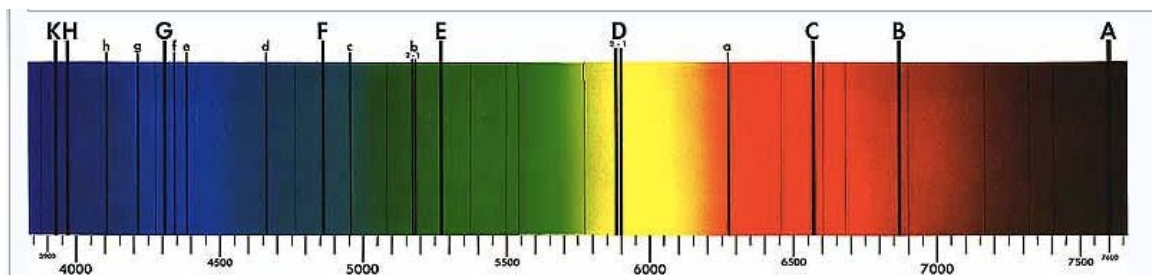


981
982



983
984
985
986
987
988
989
990
991

Figura NN. A radiação solar pode ser resolvida por meio de um prisma, sendo possível observar linhas de absorção e emissão. A ilustração mostra uma das primeiras medidas realizadas, datada de 1817. A curva acima do espectro indica a intensidade das diferentes cores. A região de maior intensidade corresponde ao amarelo.

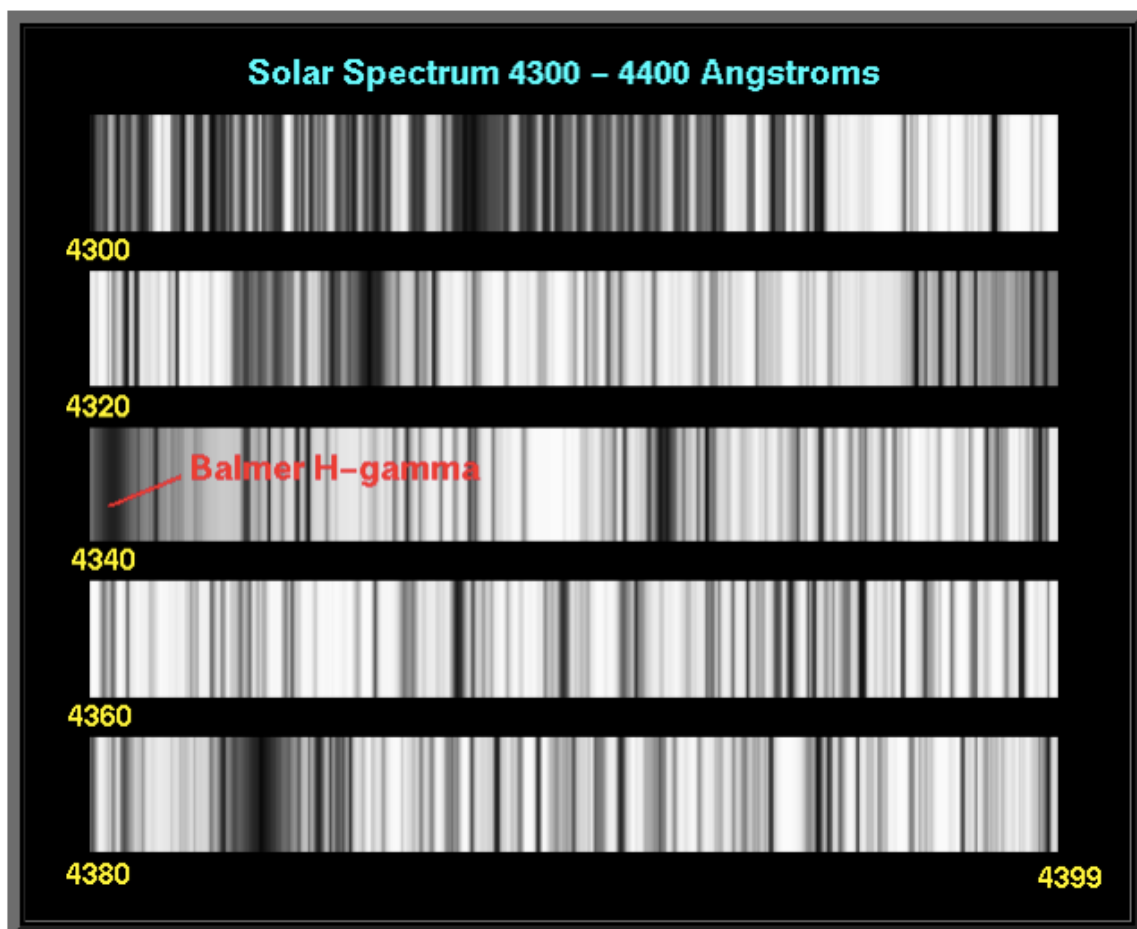


992
993
994
995
996

Figura NM. Fotografia atual do espectro solar com as linhas de absorção.

997
998
999
1000

#



1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021

Figura NL. Linhas de absorção presentes no espectro do Sol entre 4300 e 4400 Å.

1. Análise espectrográfica,

Robert W. E. Bunsen (1811-1899)

Gustav R. Kirchhoff (1824-1887)

A análise espectrográfica qualitativa foi desenvolvida por Bunsen e Kirchhoff usando o espectrografo e o bico de gás por eles desenvolvido.

O bico de gás foi projetado por Bunsen para, especificamente, produzir uma chama de alta temperatura e transparente (baixa luminosidade > ausência de fuligem).

Usando o equipamento realizaram a análise dos espectros de emissão dos metais alcalinos e alcalino-terrosos : Li, Na, K, Sr, Ca, Ba

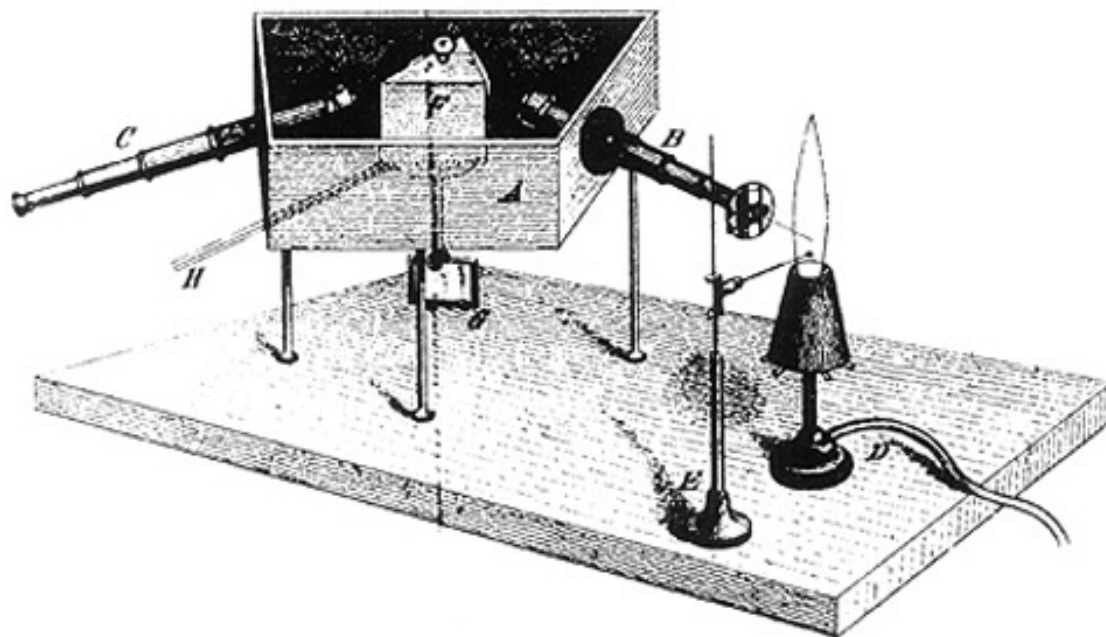


Figura NN. Ilustração do espectroscópio desenvolvido por Bunsen e Kirchhoff com o bico de Bunsen no artigo publicado por eles no *Annalen der Physik und der Chemie*, (1860), 110, 161-189.

Referência,

G. Kirchhoff, R Bunsen, *Annalen der Physik und der Chemie* (Poggendorff), (1860), 110, 161-189.

2. Descoberta por espectroscopia de novos elementos

O céσιο foi descoberto em 1860 e o rubídio no ano seguinte.

O Cs foi descoberto devido as linhas espectrais no azul observadas na água mineral da região de Dürkheim.

As linhas espectrais vermelho-escuras do Rb foram observadas nos compostos alcalinos separados do mineral lepidolita

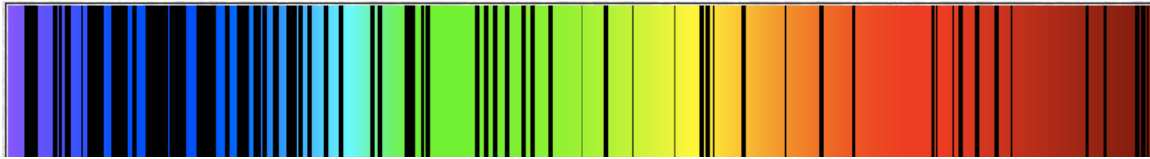


Figura CS. Espectro de emissão do Césio.

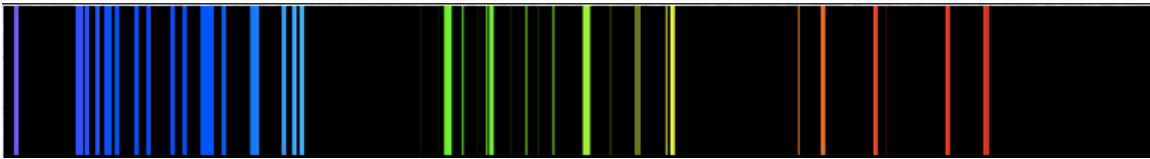


Figura RB. Espectro de emissão do Rubídio

3. Complementariedade dos espectros de emissão e absorção,

Em um experimento delicado Kirchhoff iluminou, simultaneamente, a fenda do espectrografo com a luz do bico de Bunsen e a luz do sol. Quando uma amostra salina era introduzida na chama do bico de Bunsen as raias coloridas (espectro de emissão) coincidiam com as raias escuras presentes na luz do sol (espectro de absorção).

O experimento demonstrou a complementariedade entre os espectros de emissão e de absorção.

Kirchhoff e Bunsen notaram que algumas linhas de Fraunhofer coincidiam com as raias de emissão características identificadas no espectro de alguns elementos aquecidos e deduziram, corretamente, que as raias escuras presentes no espectro solar provinham da absorção por elementos químicos presentes na atmosfera solar.

Referências,

G. Kirchhoff, "Über die Fraunhofer'schen Linien", *Annalen der Physik*, (1860), 185:1, 149-150. doi: 10.1002/andp.18601850115.

G. Kirchhoff, "Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht". *Annalen der Physik*, (1860), 185:2, 275-301. doi:10.1002/andp.18601850205.

4. Cálculo das linhas espectrais,

H. Kayser (1853>1940)

C. Runge (1856>1927)

Estudos sobre o cálculo do comprimento de onda das linhas espectrais de metais alcalinos foram realizados por volta de 1890 por H. Kayser (1853>1940) e C. Runge (1856>1927) e, de forma independente e simultânea por Rydberg.

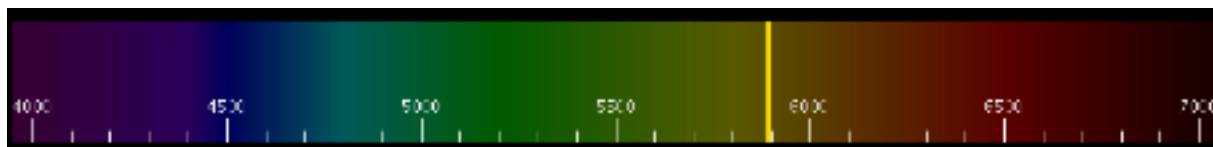


Figura NN. Espectro de emissão do Na

Uma expressão empírica, semelhante à fórmula de Rydberg, para o espectro do Hidrogênio fornece resultados bastante acurados das transições eletrônicas para o espectro dos metais alcalinos como Sódio e Lítio,

$$= R \left[\frac{1}{(n_1 - \delta_1)^2} - \frac{1}{(n_2 - \delta_2)^2} \right]$$

1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235

Pontos a serem comentados:

Interpretação correta sobre origem das raias de Fraunhoffer
Análise espectral de chamas
Aplicação analítica
Complementariedade entre emissão e absorção

Exemplo 1

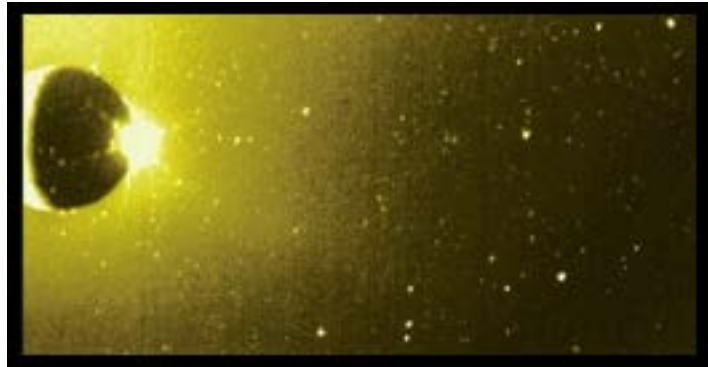
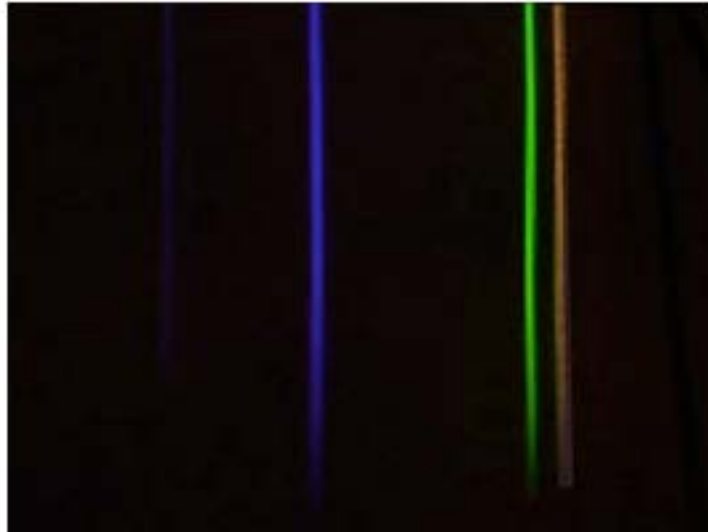


Figura NN. Imagem da lua do planeta Júpiter, Io. Imagem NASA.

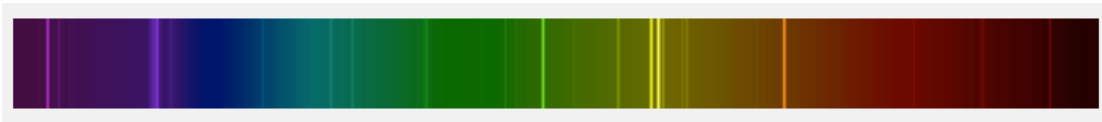
A imagem em anexo é do Io, que é uma das luas do planeta Júpiter. A emissão amarelo-esverdeada difusa da atmosfera da lua provem da radiação solar espalhada pelos átomos de sódio presentes na atmosfera da lua identificados pelo espectro de emissão que mostra uma raia na região de 589 nm.

1276
1277
1278
1279
1280

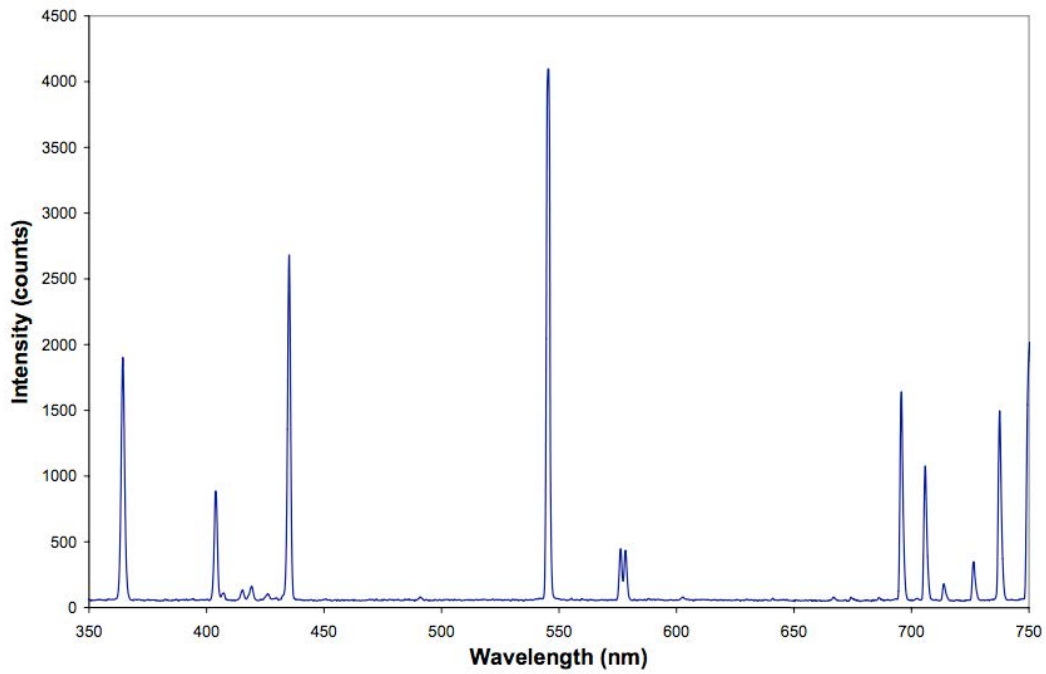
Exemplo 2 Espectro de emissão do mercúrio



1281
1282



1283
1284
1285

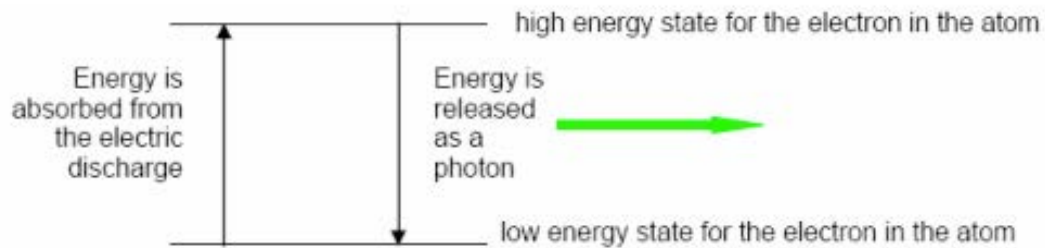


1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292

referencia: <http://astro.u-strasbg.fr/~koppen/discharge/>

1293
1294

%



1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321

Referência

1323 01. J.B. Hearnshaw, "The Analysis of Starlight", Cambridge University
1324 Press, Cambridge, 1986.

1325
1326
1327 MT
1328 QTG v 01 2015
1329 FdQ v 01 2015
1330 versão inicial preparada em abril de 2009
1331 revisto em março 2015 para FdQ
1332 conversão pages > word

1333
1334
1335

Um avanço...

As raias escuras, observadas por Fraunhofer no espectro solar, foram explicadas como sendo raias de absorção por Kirchhoff e Bunsen em 1859.

Algumas conclusões...

1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418

A primeira pista sobre a origem das raias espectrais foi descoberto por Kirchhoff, que:

Demonstrou que um elemento quando aquecido à incandescência emite um conjunto específico e característico de raias coloridas.

Demonstrou que existem três tipos de espectros emitidos por elementos aquecidos

1. Espectro contínuo

Um corpo sólido ou líquido emite um espectro contínuo (espectro de Planck)

2. Espectro de absorção

Quando um espectro contínuo passa por um meio gasoso sofre a remoção de raias (linhas) espectrais específicas (inverso do espectro de emissão)

3. Espectro de emissão

Um corpo gasoso excitado gera a emissão de um espectro contendo raias (ou linhas) espectrais discretas e específicas. (inverso do espectro de absorção)

1419
1420
1421

\$

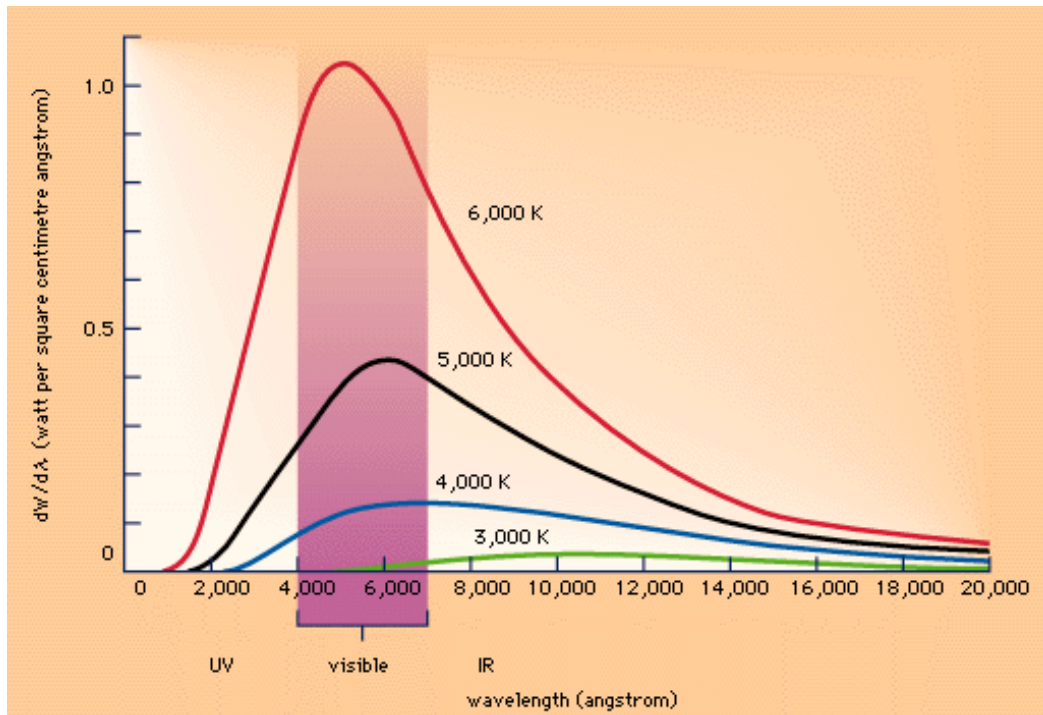
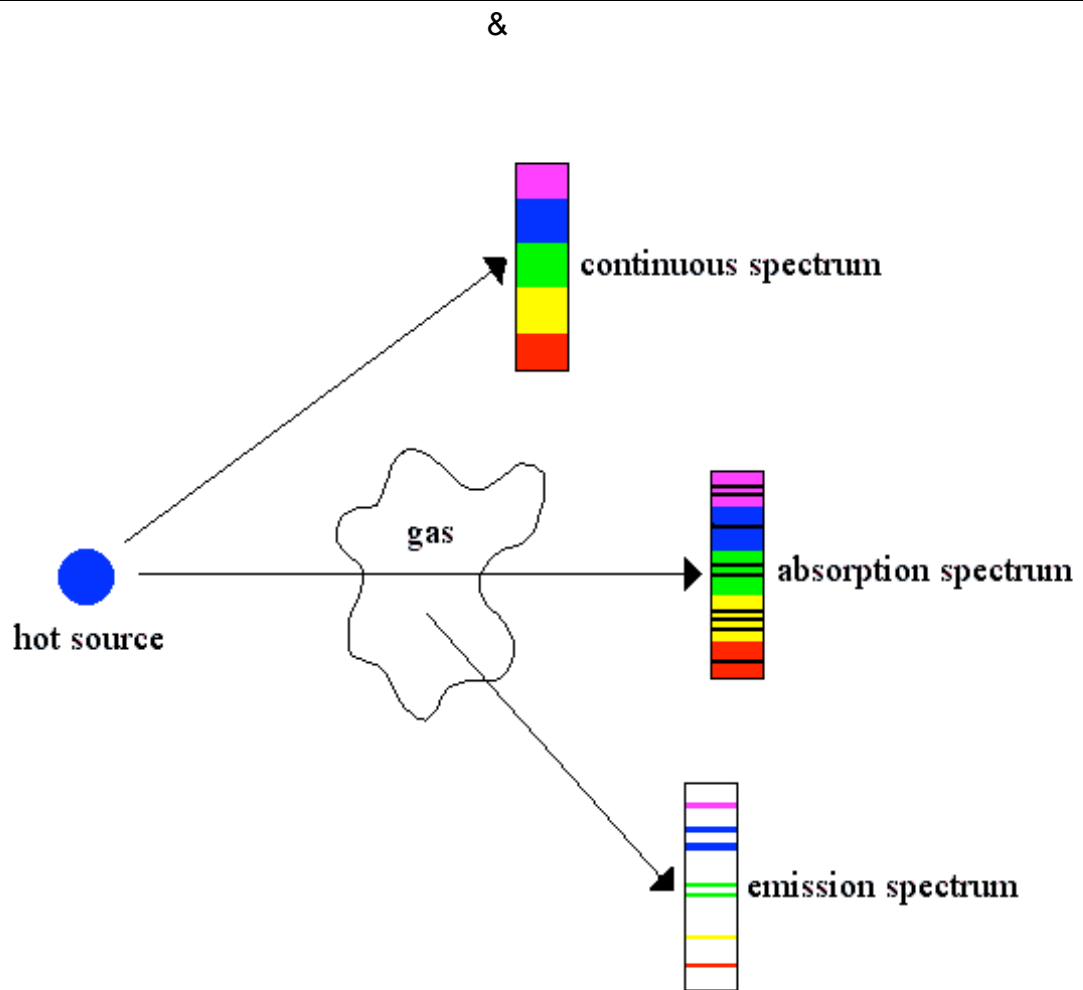


Figura PK. Espectro de emissão contínua (Espectro de Planck)

1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448

1449
1450



1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475

Figura AE. Ilustração dos tipos de espectro.

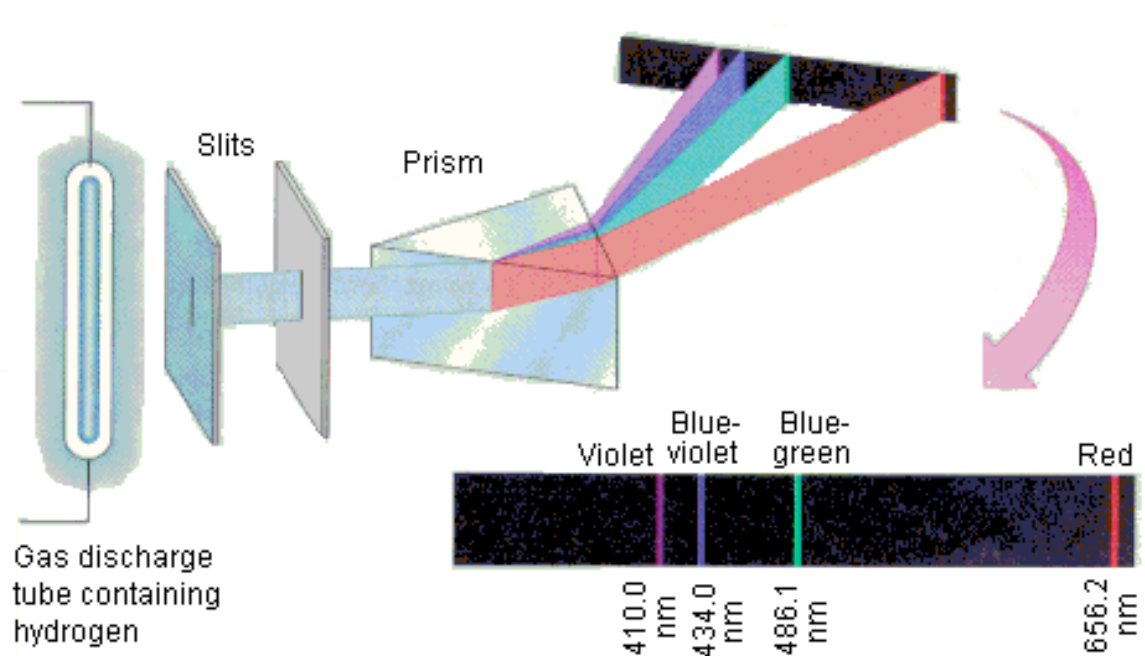
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489

02. Espectro do Hidrogênio

02.1 Espectro de emissão do hidrogênio

Fazendo passar uma corrente elétrica por uma ampola de vidro contendo hidrogênio a baixa pressão observa-se a emissão de uma radiação azulada.

A análise dessa radiação com um prisma mostra que ela é composta por 4 raias coloridas contra um fundo negro, conforme ilustrado abaixo.



1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504

1505
1506

Os comprimentos de onda e a coloração das raias são:

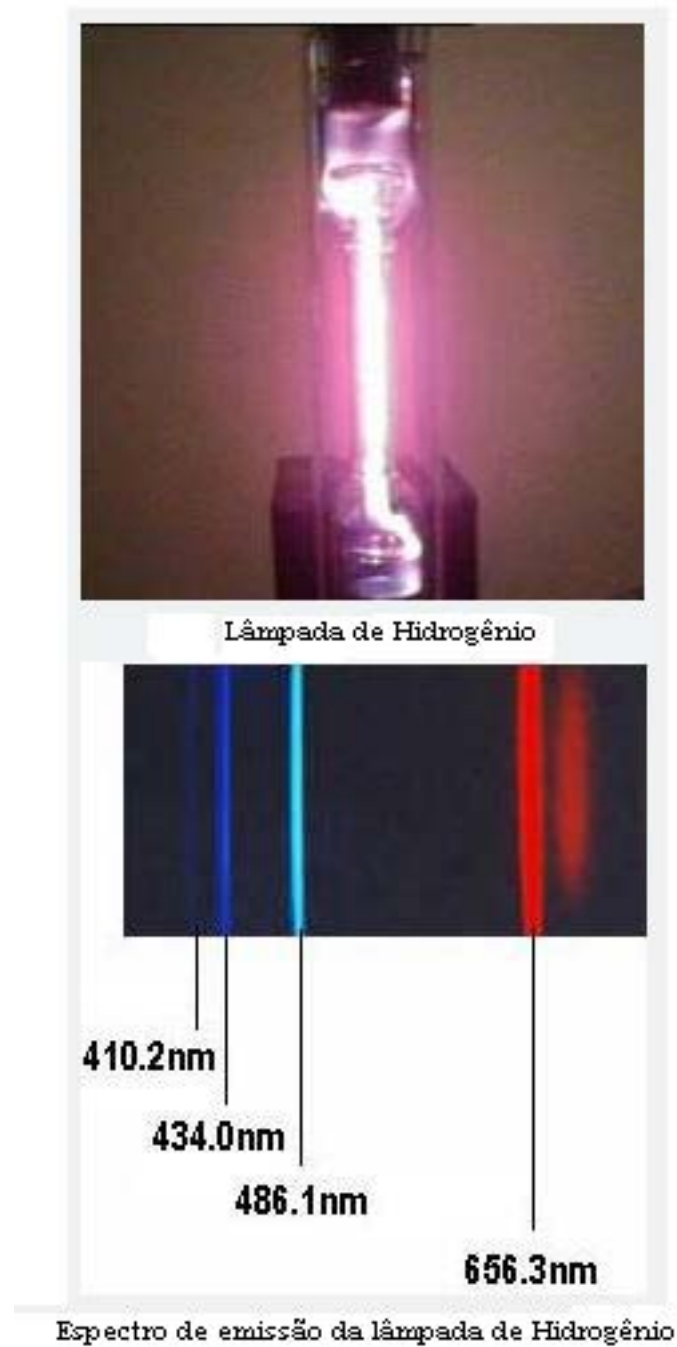
comprimento de onda	côr
656.2	vermelho
486.1	verde-azulado
434	violeta-azulado
410.1	violeta

1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541

Alem dessas raias foram descobertas mais 4 series de linhas no espectro de emissão na região do infra-vermelho e do ultra-violeta respectivamente e que será tratado mais adiante.

1542
1543
1544

02.2 Espectro de emissão do hidrogênio

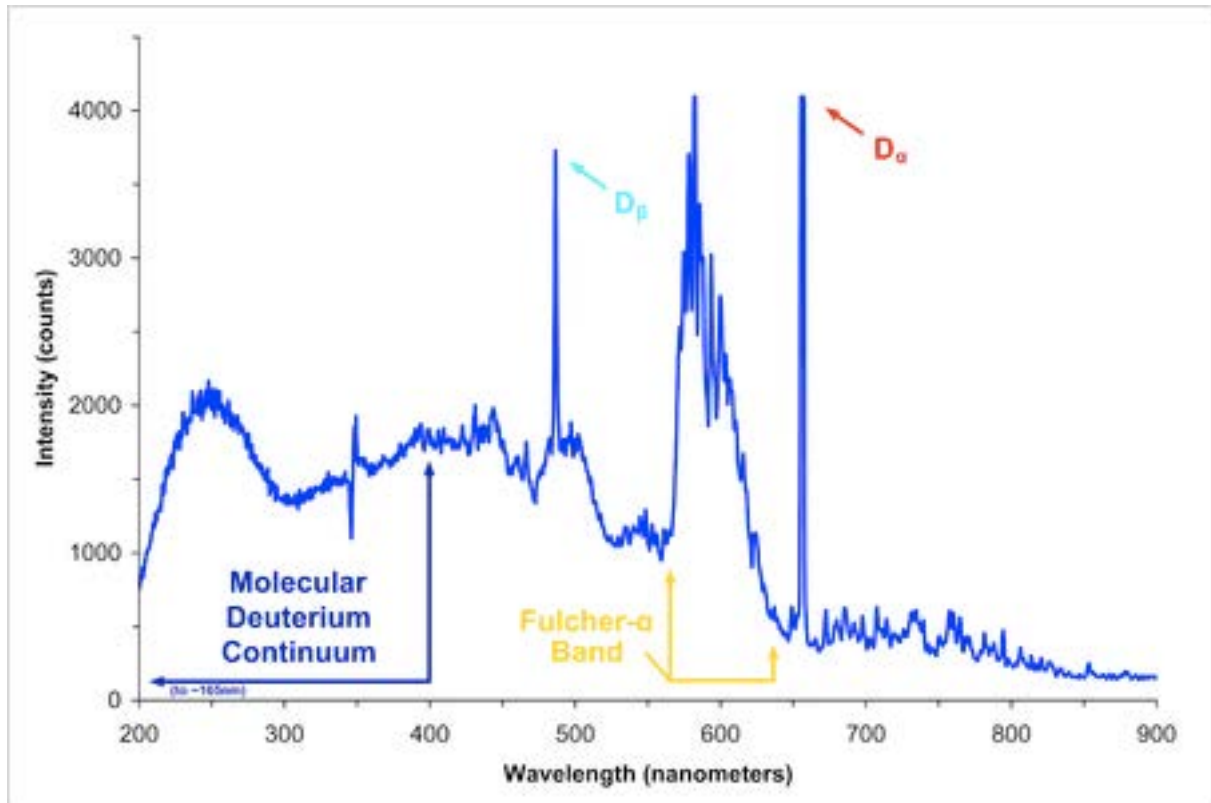


1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553

Figura DD. Lâmpada de hidrogênio e espectro de emissão

1554
1555
1556

&



1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579

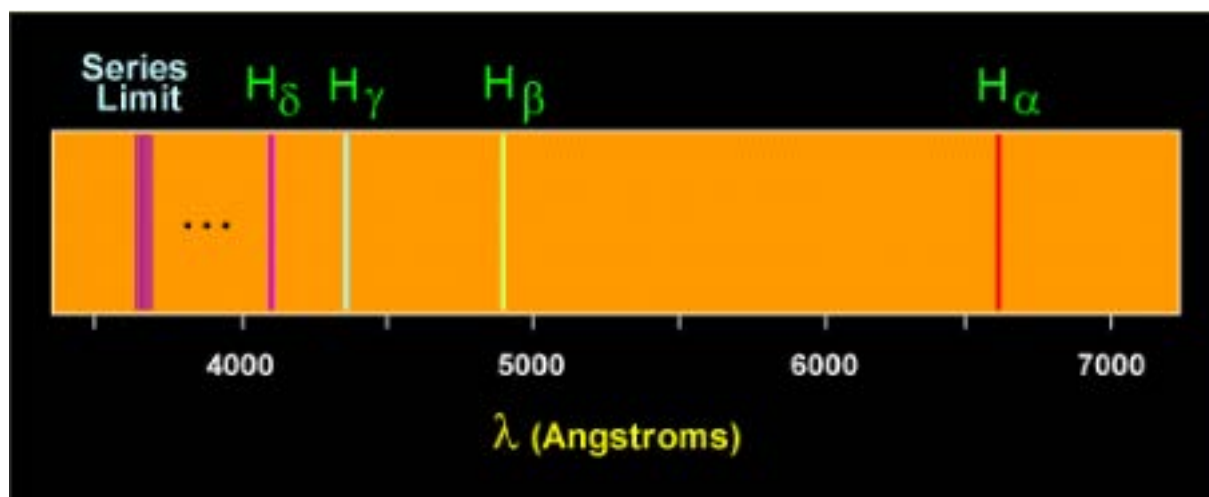
Figura DD. Espectro de emissão na região do ultra-violeta de uma lâmpada de deutério de arco, mostrando: 1. Raias de Balmer características (picos em 486 nm e 656 nm assinalados D_β e D_α da esquerda para direita respectivamente); 2. Espectro de emissão continua na região entre 160 e 400 nm; 3. Raias do espectro de emissão de Fulcher na região entre 560 e 640 nm.

1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586

02.3 Histórico do espectro de emissão do hidrogênio

Em 1853, o espectro de emissão do hidrogênio foi registrado e estudado por A.J. Ångstrom (1814>1874) que identificou a presença de 3 raias na região visível do espectro.

Balmer



1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595

Figura NN. Espectro de emissão do Hidrogênio, Série de Balmer.

Em 1885 J.J. Balmer (1825>1898) examinou a série de cerca de 35 raias que aparecem na região do visível e do ultra-violeta próximo no espectro de emissão do Hidrogênio registradas por Ångstrom e estabeleceu uma relação empírica que permitiu o cálculo das frequências das raias no espectro de emissão do átomo de Hidrogênio,

$$w = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

exp 0

1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605

onde,

w é o número de onda, definido como $1/\lambda$,

R_H = uma constante,

“n” = números inteiros 3, 4, 5,∞.

A expressão foi posteriormente generalizada por Rydberg:

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

exp 1

1606
1607
1608
1609
1610

onde,

$m > n$ e são números inteiros,

R_H = constante de Rydberg.

1611 Observação,

1612

1613 Uma expressão empírica, semelhante à fórmula de Rydberg, para o espectro
1614 do Hidrogênio fornece resultados bastante acurados das transições eletrônicas
1615 para o espectro dos metais alcalinos como Sódio e Lítio,

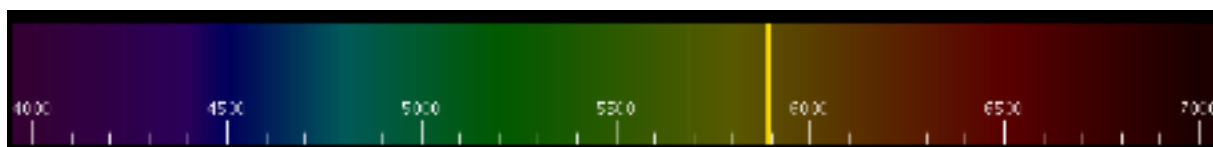
1616

$$= R \left[\frac{1}{(n_1 - \delta_1)^2} - \frac{1}{(n_2 - \delta_2)^2} \right]$$

1617

1618

1619



1620

1621

Figura NN. Espectro de emissão do Na

1622

1623

1624

1625

1626

1627

1628

1629

1630

1631

1632

1633

1634

1635

1636

1637

1638

1639

1640

1641

1642

1643

1644

1645

1646

1647

1648

02.4 Outras raias do espectro de emissão do hidrogênio

Em 1909 F. **Paschen** descobriu as raias de absorção na região do **infravermelho** do espectro do hidrogênio.

Em 1914, as linhas de absorção na região do **ultravioleta** foram observadas por T. **Lyman**.

As linhas na região do **infra-vermelho distante** foram descobertas por F. S. **Brackett** em 1922.

As raias no infra-vermelho foram observadas por A.H. **Pfund** em 1924.

raias	região	transição
Lyman	ultra-violeta	$n_1=1, n_2=2,3,4\dots$
Balmer	visível	$n_1=2, n_2=3,4,5\dots$
Paschen	infra-vermelho	$n_1=3, n_2=4,5,6\dots$
Brackett	infra-vermelho distante	$n_1=4, n_2=5,6,7\dots$
Pfund	infra-vermelho	$n_1=5, n_2=6,7,8\dots$

Tabela: Linhas espectrais do espectro de emissão do hidrogênio.

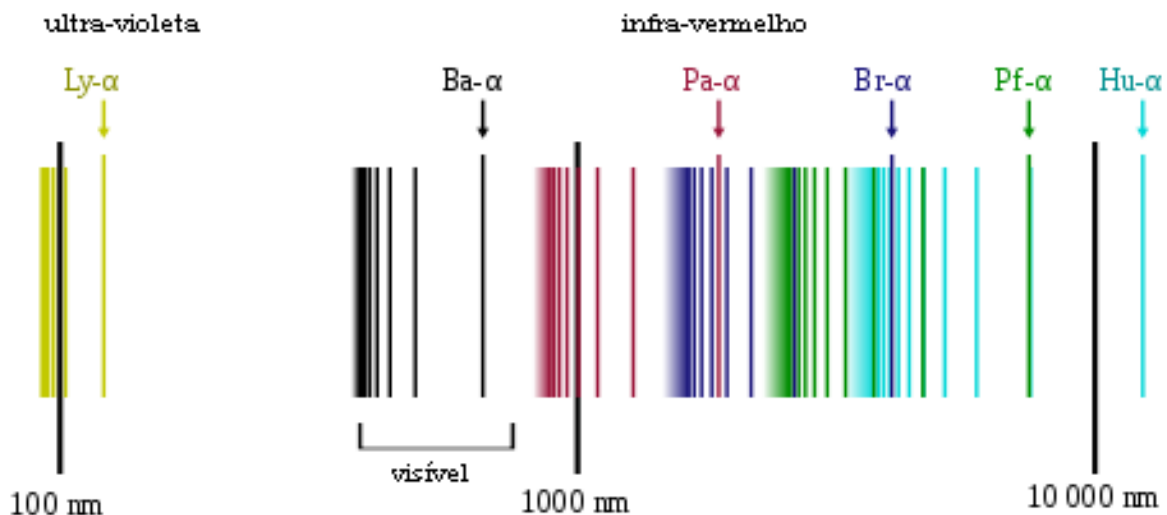
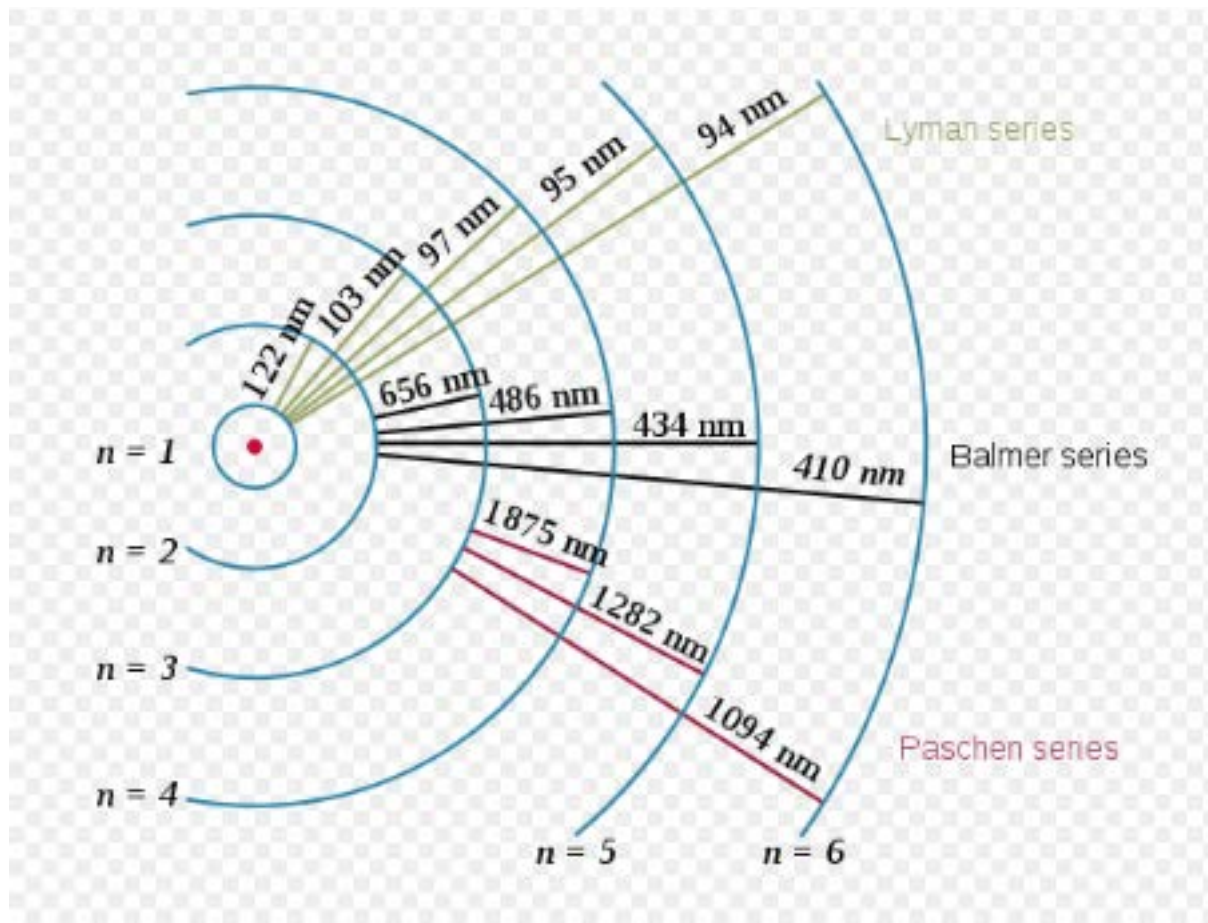


Figura NN. As séries espectrais do Hidrogênio em escala logarítmica. Ba = Balmer, Pa = Paschen, Ly = Lyman, Pf = Pfund, Br = Brackett

1672
1673
1674
1675

02.5 Origem das raias do espectro de emissão do hidrogênio

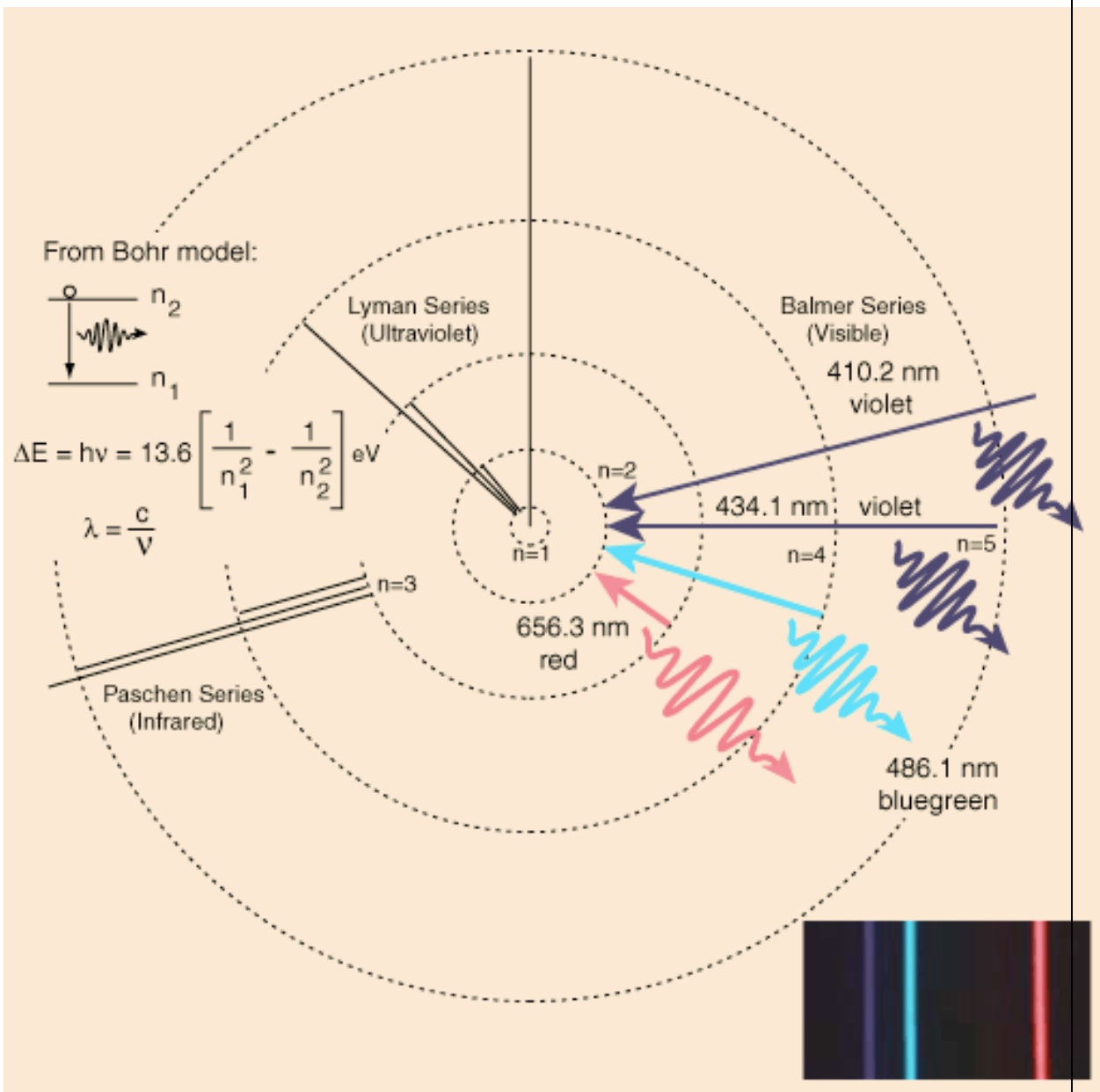


1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691

Figura NN. As transições eletrônicas e os respectivos comprimentos de onda do átomo de Hidrogênio.

1692
1693
1694

*



1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704

03. Tecnologia 1

O século XIX e a primeira décadas do século XX foram um período de grandes descobertas científicas e tecnológicas.

Esse progresso foi o resultado de fatores como,

- revolução industrial
- refinamento tecnológico
- universidade de pesquisa

Ao mesmo tempo ocorreu a profissionalização da ciência e tecnologia e um melhor apoio do Estado, que viu na ciência e tecnologia um instrumento de poder

Três tecnologias foram essenciais para o desenvolvimento científico:

a. Tecnologia do vidro,

b. Tecnologia do vácuo,

c. Geração de eletricidade

3.1 VIDRO

Um material essencial para a química e para a física é o vidro. Até o início do século XIX, a fabricação do vidro permaneceu uma arte química, empírica, dependente da natureza da areia usada.

Por exemplo, a reputação de resistência do vidro, fabricado na região sul da Thuringen/Turingia (Alemanha), à corrosão química provem da presença de alumina na areia local.

Para melhorar a resistência do vidro à corrosão química, a composição começou a ser estudada, particularmente na Alemanha. O vidro borossilicato (80% sílica, 13% óxido de boro, 4% óxido de sódio, 2-3% óxido de alumínio) foi desenvolvido por volta de 1887 por F.O. Schott (1851>1935) em Jena (Thuringen/Turingia, Alemanha).

A aliança entre a pesquisa básica em vidros aliou o desenvolvimento tecnológico e fez a fama dos vidros ópticos de Jena (Schott, Zeiss). Isto significou a passagem da fabricação do vidro de arte para tecnologia.

Carl Zeiss (1816>1888) instrumentos ópticos, Ernst K. Abbe (1840>1905) lente apocromática, microscópio, refratômetro, F.O. Schott (1851>1935) vidro borossilicato. O descobridor das raias de absorção do espectro solar, J. Fraunhofer, foi fabricante de vidro e instrumentos ópticos.

Uma parte significativa dos aparelhos de laboratório em vidro em uso atualmente está baseada nos modelos desenvolvidos por Henri N. Vigreux (1869>1951), vidreiro-chefe da Faculdade de Ciências da então Sorbonne (Paris) no final do século XIX. O seu livro "Le Soufflage du Verre" é um clássico.

Henri Vigreux, Le soufflage du verre dans les laboratoires scientifiques et industriels, Paris, Dunod et Pinat, 1920, 2e éd., 285 p.

3.2 VÁCUO

Bomba de sucção de ar,

A primeira bomba de vácuo digna desse nome foi desenvolvida por O. Guericke (1602>1686) em 1654 e foi usada na conhecida demonstração das "hemisferas de Magdeburg".

A bomba do tipo sucção de ar era formada por um pistão, cilindro e dois diafragmas e necessitava de força braçal para acionar o pistão...

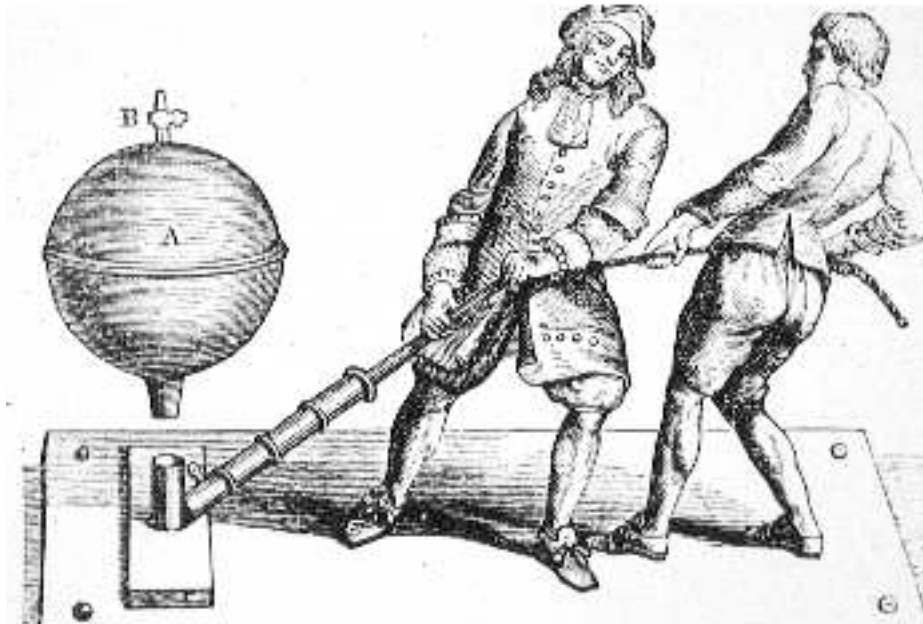


Figura OG. Ilustração da bomba de sucção de ar de Guericke.

1818
1819
1820
1821

&



Figura EM. Ilustração de equipamento moderno para demonstração do experimento de von Guericke e bomba de sucção de ar.

1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841

1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861

Bombas de mercúrio,

Bomba de vácuo, eficiente e confiável, do tipo pistão de mercúrio foi desenvolvida em 1855 por H. Geissler. Esta bomba foi aperfeiçoada posteriormente por A. Töpler (1836>1912).

H. Sprengel (1834> 1906) em 1865 desenvolveu a bomba de sifão de mercúrio.

Utilizavam vidro, mercúrio e conexões flexíveis. As bombas podiam ser usadas de forma contínua e com mínimo de supervisão.

O funcionamento estava baseado na capacidade de um fino fluxo de gotículas de mercúrio arrastar ar consigo. A bomba conseguia evacuar 500 mL de ar em cerca de 20 minutos.

Todos os estudos realizados com o Tubo de Crookes utilizaram este tipo de bomba, que foi utilizada até o advento da bomba de vácuo mecânica, já no século XX.

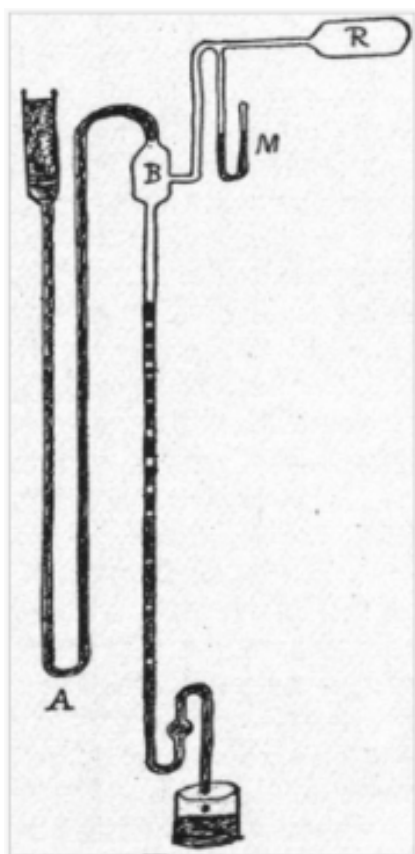


Figura NN. A bomba de vácuo de H. Sprengel (1834-1906).

1862
1863
1864
1865
1866
1867

Referências,
http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Pneumatics/Vacuum_Pump/Vacuum_Pump.html
D.M. Mattox, The Foundations of Vacuum Coating Technology, W. Andrew, 2013.

3.4 ELETRICIDADE (pilha voltaica)

A terceira tecnologia importante foi o desenvolvimento da pilha por A. Volta em 1800. A pilha inventada por Volta foi a primeira cela eletroquímica.

Ela é formada pelo empilhamento, alternado, de dois eletrodos, um de zinco e outro de cobre. O eletrólito é ácido sulfúrico diluído ou uma salmoura (sal e água).

As reações envolvidas são:



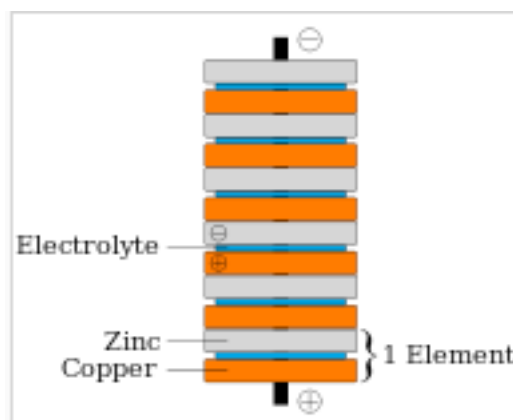
zinco se oxida e libera elétrons

zinco se torna polo positivo



cobre fornece elétrons para reduzir H^+

cobre se torna polo negativo



1899
1900
1901
1902
1903
1904

&



1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920

Figura NN. Uma pilha voltaica no seu aspecto original (Fonte: Tempio Voltiano, Como, IT)

1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966

Problema,

A pilha voltaica tinha um grave problema.

“diminuição da corrente com o tempo devido ao depósito de H₂ na superfície do eletrodo de zinco formando uma barreira”.

Apesar disso ela foi a primeira fonte confiável de eletricidade (contínua) disponível em qualquer laboratório.

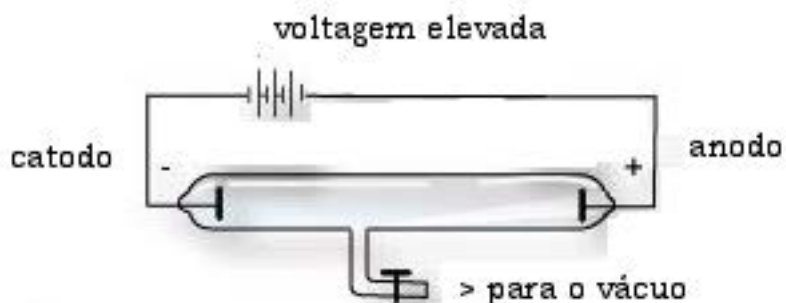
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980

04. Tecnologia 2

4.1 Tubos de Descarga

Um tubo de descarga consiste de uma ampola de vidro evacuada contendo duas placas metálicas seladas nas extremidades (eletrodos) que são conectadas à uma fonte de corrente contínua de alta voltagem.

A extremidade positiva é denominada ANODO e a negativa CATODO.



1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999

Figura NN. Diagrama de um tubos de descarga.

2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013

4.2 Ampola de Geissler

O tubo de Geissler foi inventado por H. Geissler em 1857. Consiste em um cilindro de vidro evacuado dotado de eletrodos nas extremidades. O tubo pode conter gases rarefeitos (Ne, Ar, Xe) ou vapores metálicos ionizáveis (Hg, Na). A aplicação de corrente contínua de voltagem elevada induz uma corrente através do tubo que excita os átomos do gás rarefeito os quais, ao decaírem emitem radiação visível cuja coloração depende da natureza do gás. Foi e é usado como elemento de decoração e foi, também, importante no desenvolvimento de instrumentos e dispositivos científicos. Um dos quais é o tubo de Crookes.

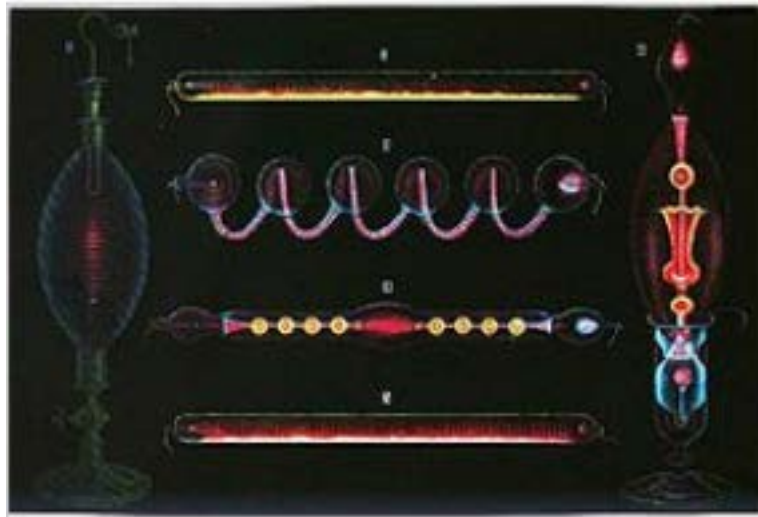


Figura NN. Ilustração de tubos de Geissler

2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028

2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040

4.3 Ampola de Crookes

A ampola de Crookes é uma evolução do tubo de Geissler e foi desenvolvida por W. Crookes entre 1869 e 1875 e serviu para descobrir os raios catódicos (elétrons).

A ampola de Crookes é um tubo de catodo frio. Isto significa que ele não trabalha com filamento aquecido para gerar elétrons. Os elétrons são gerados pela ionização do gás residual por aplicação, nos eletrodos, de corrente contínua de voltagem elevada por meio de uma bobina de Ruhmkorff.

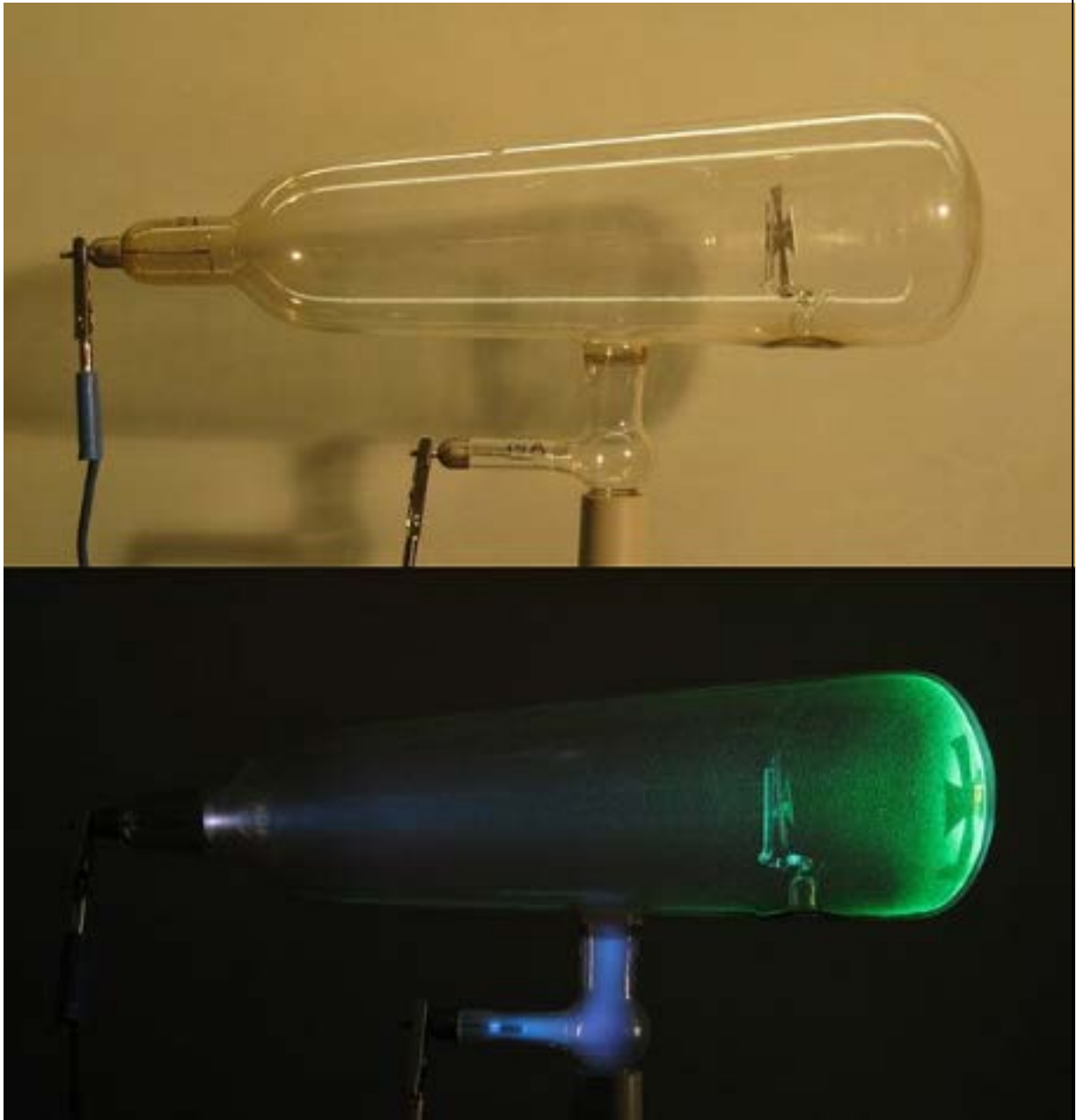


Figura NN. Modelo de tubo de Crookes do início do século XX.

2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050

2051
2052
2053

§



2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063

Figura NN. Tubo de descarga de Crookes em repouso e ativado (em baixo)

2064
2065
2066

O tubo catodico sobrevive, por enquanto, nos aparelhos de TV



2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078

05. “Raios” catódicos

5.1 Descoberta dos “raios” catódicos

O tubo de descarga foi usada pelo próprio W. Crookes por volta de 1886 para estudar a condutividade elétrica em gases a baixa pressão.

Observou que:

1. Diminuição da pressão induzia a emissão de “raios” no catodo (eletrodo negativo). Esses “raios” foram denominados “raios catódicos”

2. Os “raios” se deslocam em linha reta, provocam fosforescência e liberação de calor nos materiais que atinge.

W. Crookes se convenceu que a **radiação catódica é uma fluxo de partículas portadoras de cargas elétricas**, iniciando, assim, uma polêmica sobre a natureza da radiação catódica: seria uma partícula, carregada ou não, ou radiação eletromagnética ?

Os experimentos realizados por Crookes são a fundação das descobertas que modificaram profundamente a Química e a Física.

Na forma original ou modificada a ampola de Crookes foi o instrumento para estudos espectrais que levaram a descoberta do:

elétron
próton
raios-X

5.2 Natureza do raios catodicos

Em 1895, J. Perrin demonstrou, utilizando um eletroscópio colocado dentro de um cilindro metálico perfurado (H na figura) aterrado e o conjunto todo selado dentro de um tubo de descarga e atuando como anodo, conforme a ilustração, que a radiação emitida pelo catodo (K na figura) é formada de partículas negativas porque constatou que o eletroscópio se carregava negativamente.

O experimento possibilitou a determinação da carga e a massa, estudando a deflexão induzida pelos campos elétricos ou magnéticos suficientemente intensos.

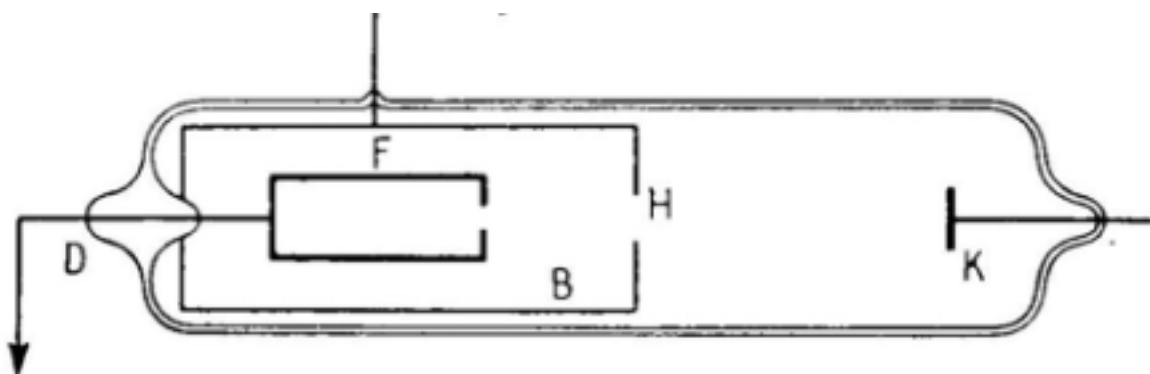
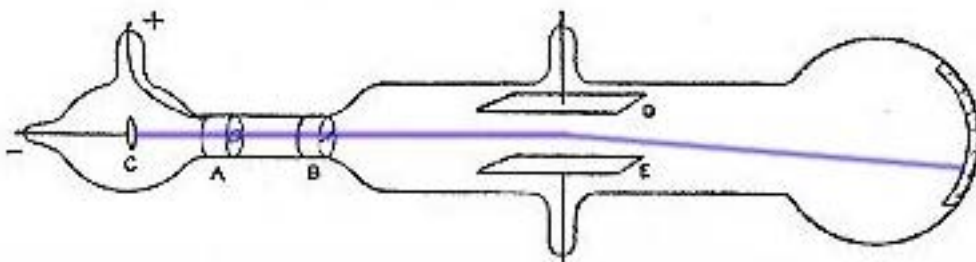


Figura NN. Dispositivo usado por J Perrin para identificar a natureza negativa dos raios catódicos. Ref J. Perrin, Comptes Rendus, (1895), 121, 1130>1134.

2150 **5.3 Descoberta do elétron**

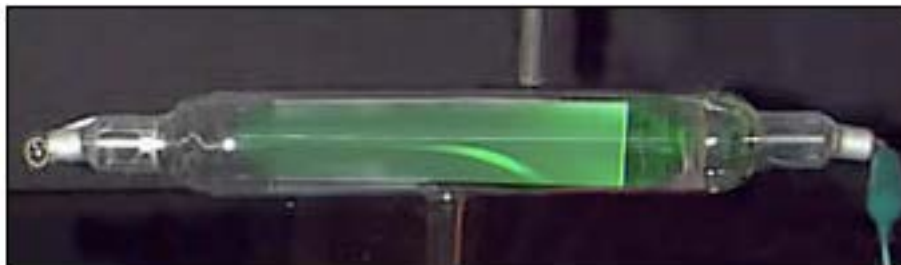
2151
2152 Entre 1895 e 1897, J. J. Thomson (diretor do Laboratório Cavendish) em três
2153 experimentos usando uma ampola de Crookes, estudou a natureza da radiação
2154 catódica.

2155
2156 No primeiro experimento realizou a deflexão da radiação catódica pelo
2157 campo magnético identificando a unicidade da carga negativa da radiação.



2158
2159
2160 Figura NN. Segundo experimento de Thomson

2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170 No segundo experimento realizado em 1897, utilizando um vácuo melhor,
2171 conseguiu observar a deflexão induzida pelo campo elétrico confirmando carga
2172 negativa da radiação.



2173
2174
2175 Figura NN. Segundo experimento de Thomson

2178 No terceiro experimento ele determinou a relação carga/massa (e/m) do
2179 elétron.

2180 JJ Thomson havia encontrado a velocidade dos raios catódicos mas não
2181 conhecia a sua carga específica. A carga específica de um objeto é a razão entre a sua
2182 carga e a massa.

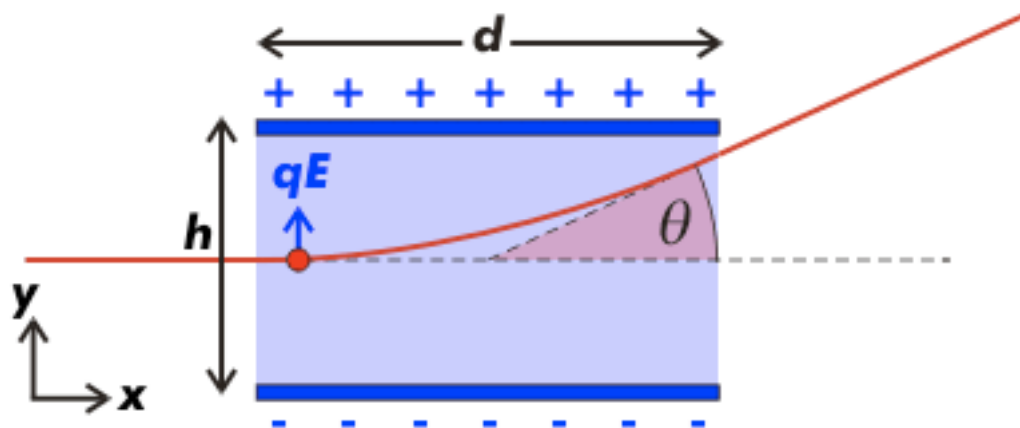
2183

2184 Desligando o campo magnético, Thomson pôde medir o ângulo de deflexão
2185 devido apenas ao campo elétrico.

2186

2187 A magnitude do campo, E , ao longo da secção de atuação, d , e o ângulo de
2188 deflexão, θ , são mesuráveis. Como a velocidade, v , já havia sido determinado, a
2189 medida do angulo de deflexão permite calcular a carga específica, q/m .

2190



2191

2192 Figura NN. Terceiro experimento de Thomson para determinação da relação
2193 carga/massa (e/m) do elétron

2194

2195

2196

2197

2198

2199 **Os estudos sobre a emissão de luz/radiação pelos tubos**
2200 **de descarga, houve a curiosidade de registrar e analisar os**
2201 **espectros da radiação emitida por diversos gases, entre os**
2202 **quais a do hidrogênio.**

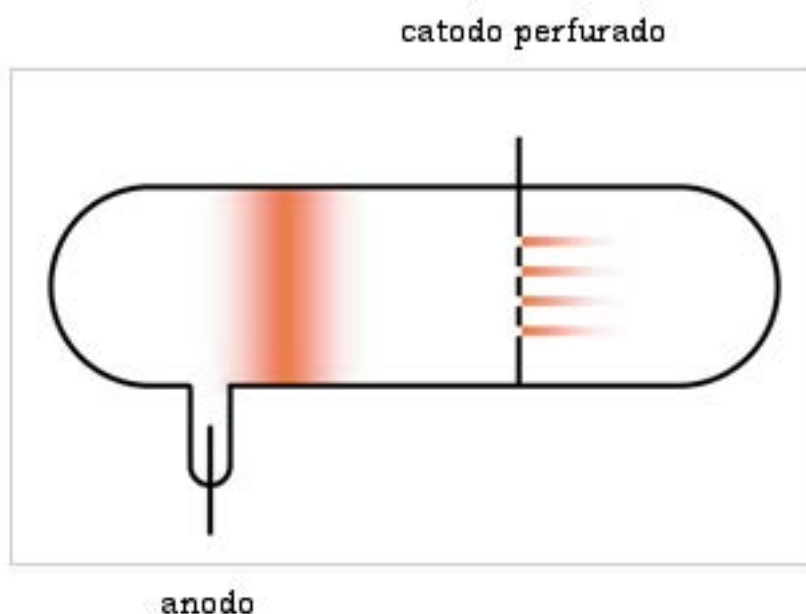
2203

5.4 Raios anódicos

Em 1886 E. Goldstein (1850>1930) desenvolveu estudos com tubos de descarga e denominou *kathodenstrahlen* ou “raios catódicos a radiação visível emitida pelo catodo em direção do anodo.

Descobriu também que um **tubo de descarga com catodo perfurado apresentava luminescência na ponta catódica**. Goldstein concluiu que, além dos raios catódicos que se moviam do eletrodo negativo para anodo (eletrodo positivo), existia um outro tipo de raio que se movia no **sentido oposto**.

A nova radiação, *kanalstrahlen*, ou **raios-canal** porque pareciam jorrar pelas perfurações do catodo.



Aplicando campos elétrico e magnético constatou que esses raios eram defletidos na direção do polo negativo, uma **prova da sua natureza positiva**.

06. Raios-X

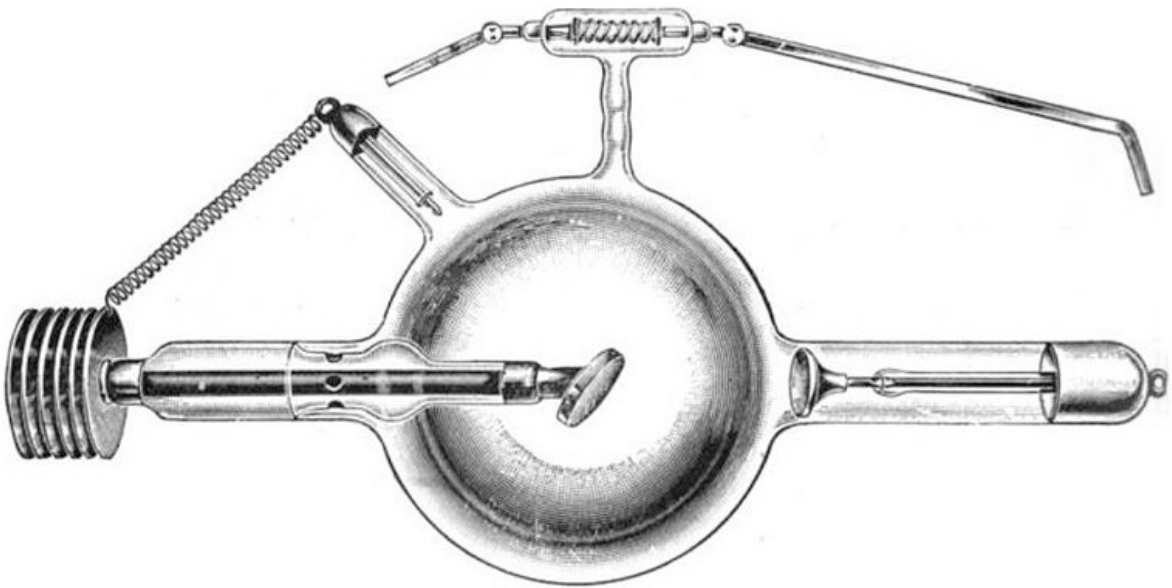
No ano de 1895 W. C. Röntgen (1845>1923) então professor de física na Universidade de Würzburg estava realizando estudos sobre os efeitos externos de diversos tipos de tubos de descarga, inclusive um modelo desenvolvido por P.E.A. Lénárd (1862>1947) que possuía uma janela metálica de alumínio soldada no bulbo em posição oposta à superfície do anodo

Exatamente, em 8 novembro 1895, experimentando com tubo de descarga de Lénárd, guardado dentro de uma caixa de papelão e colocado em ambiente escuro, observou a emissão de uma radiação eletromagnética desconhecida pela região do tubo de descarga em posição oposta ao catodo que tornava fluorescente uma placa recoberta com $\text{BaPt}(\text{CN})_4$, que estava na proximidade do tubo de descarga.

W. C. Röntgen no seu artigo observou que o mesmo fenômeno acontecia com todos os modelos de tubos de descarga.

2254 &

2255



2256

2257

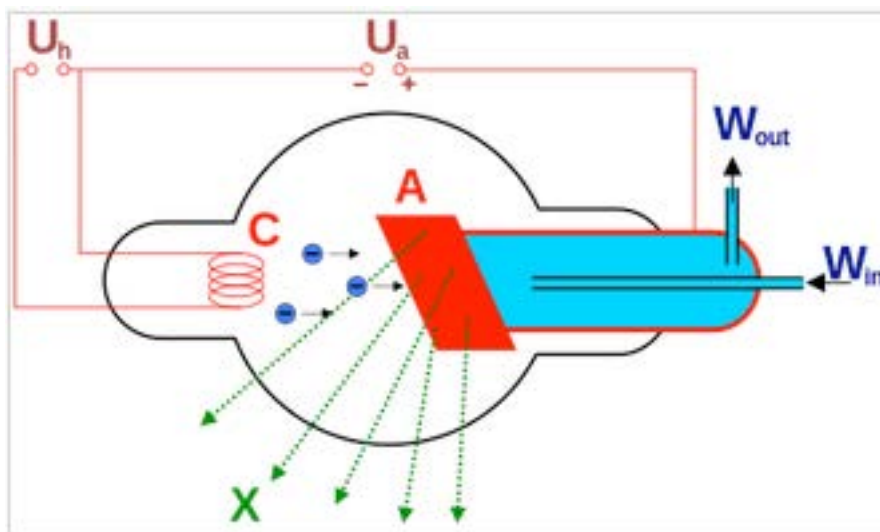
2258 Figura NN. Tubo de Crookes para geração de raios-X. Ilustração de
2259 1910. O catodo está à direita e o anodo com superfície inclinada no
2260 centro do bulbo. O anodo possui um dissipador de calor na ponta
2261 externa à esquerda. O tubo possui um anticatodo e um regulador de
2262 pressão do gás, localizado no topo do bulbo. Vácuo entre 10^{-6} e 10^{-8} Pa.
2263 Voltagem de operação (em cc) de cerca de 100kV

2264

2265

2266

2267



2268

2269

2270
2271
2272
2273

*



2274
2275
2276
2277
2278
2279
2280
2281
2282
2283
2284
2285
2286

Figura WR. Primeira imagem médica por meio de raios-X realizada por W. Röntgen.

2287
2288
2289
2290
2291
2292
2293
2294
2295
2296
2297
2298
2299
2300
2301
2302
2303
2304
2305
2306
2307
2308
2309
2310
2311
2312
2313
2314
2315
2316
2317
2318
2319
2320
2321
2322
2323
2324
2325
2326
2327
2328
2329
2330
2331
2332

6.1 Natureza dos raios-X

A natureza dos raios-X permaneceu uma questão controvertida: corpúsculos ou vibrações do "éter"?

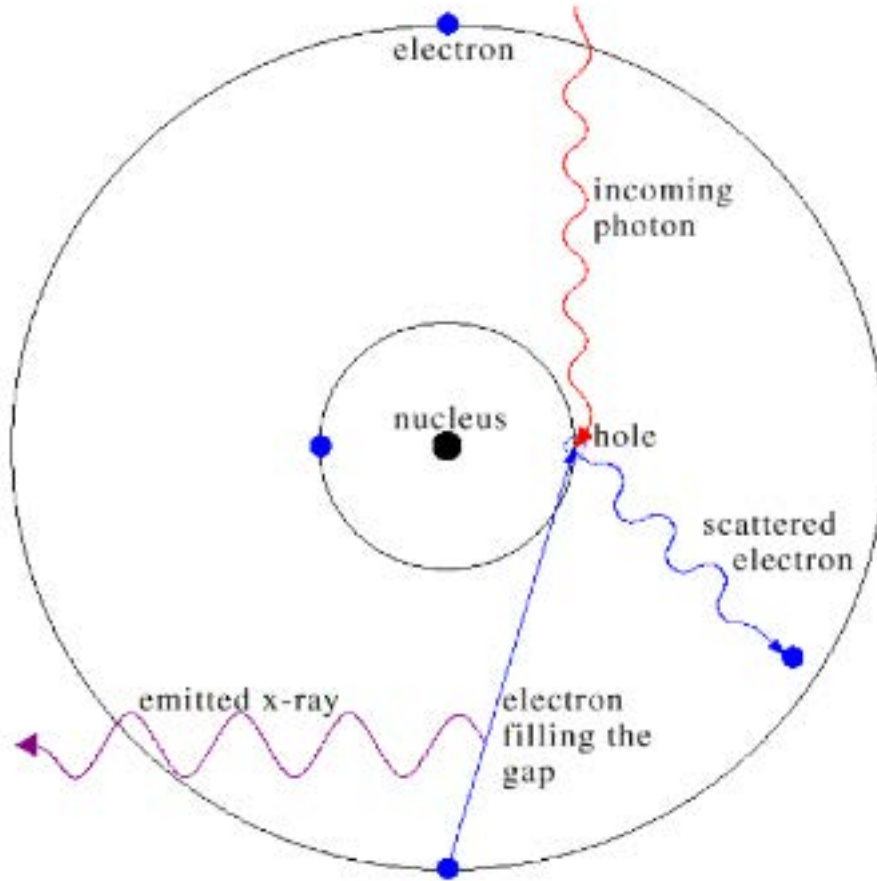
Os artigos de Röntgen descrevem a geração e os efeitos dos raios-X mas não tratam da natureza dos raios-X.

Os resultados do experimento sobre o espalhamento de raios-X, realizado por Barkla em 1905, sugeriam um comportamento semelhante ao da luz. O próprio Roentgen era favorável a um modelo ondulatório.

A natureza ondulatória foi confirmada em 1910 pelos experimentos de Laue sobre a difração dos raios-X pelo retículo cristalino. Estes experimentos abriram caminho para o desenvolvimento da difratometria de raios-X, iniciada pelos Bragg.

2333
2334
2335
2336

6.2 Origem dos raios-X



2337
2338
2339
2340
2341
2342
2343
2344
2345
2346
2347
2348
2349
2350
2351
2352
2353

Figura NN. Origem dos raios-X

07. Radioatividade

Uma consequência da descoberta dos raios-X foi o desenvolvimento dos estudos sobre a radioatividade natural.

Ao tomar conhecimento dos resultados de Röntgen sobre a emissão de raios-X pelo tubo de descarga e a indução da fluorescência, H. A. Becquerel (1852>1908), em 1896, se propôs a verificar se as substâncias naturais fluorescentes também emitiam raios-X.

Estudando a fosforescência do sulfato duplo de urânio(IV) e potássio, $K_2[U(SO_4)_3]$, constatou que o sal emitia uma radiação que, mesmo no escuro, penetrava meios opacos e conseguia ionizar o ar derredor.

ref. H.A. Becquerel, Comptes Rendus, (1896), 122, 420; 501.

A seqüência deste trabalho resultou na descoberta do Polônio por Pierre e Marie Curie em 1898.

2390
2391
2392

\$



Figura ST. Schroeckingerite $[\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F}\cdot 10\text{H}_2\text{O}]$

2393
2394
2395
2396
2397
2398
2399
2400
2401
2402
2403

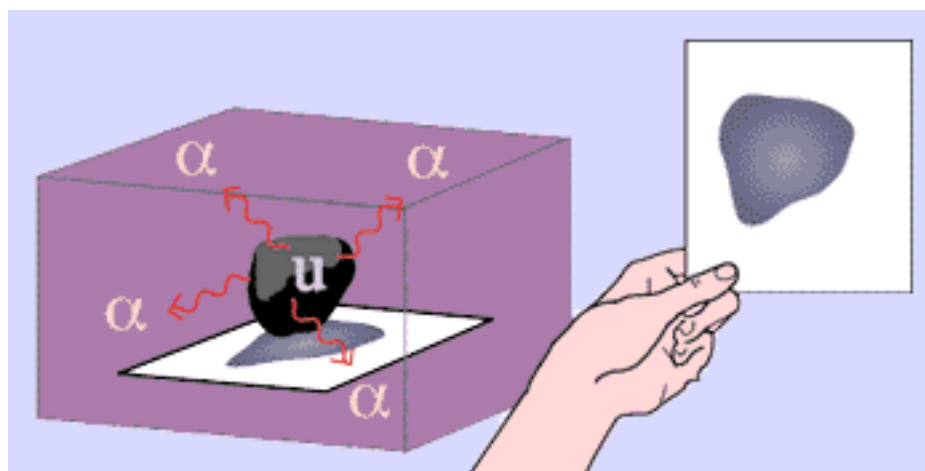


Figura AD. Andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2404
2405
2406
2407

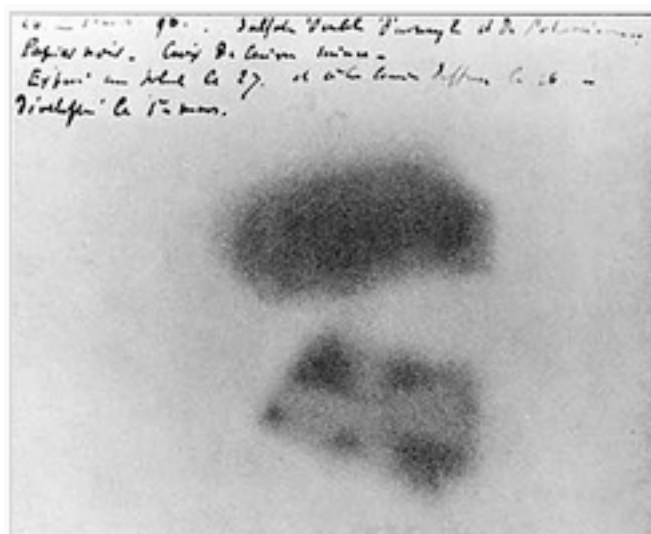
2408
2409
2410

§



2411
2412
2413
2414
2415
2416

Figura HB. Ilustração do procedimento usado por Becquerel



2417
2418
2419
2420
2421
2422
2423
2424
2425
2426
2427

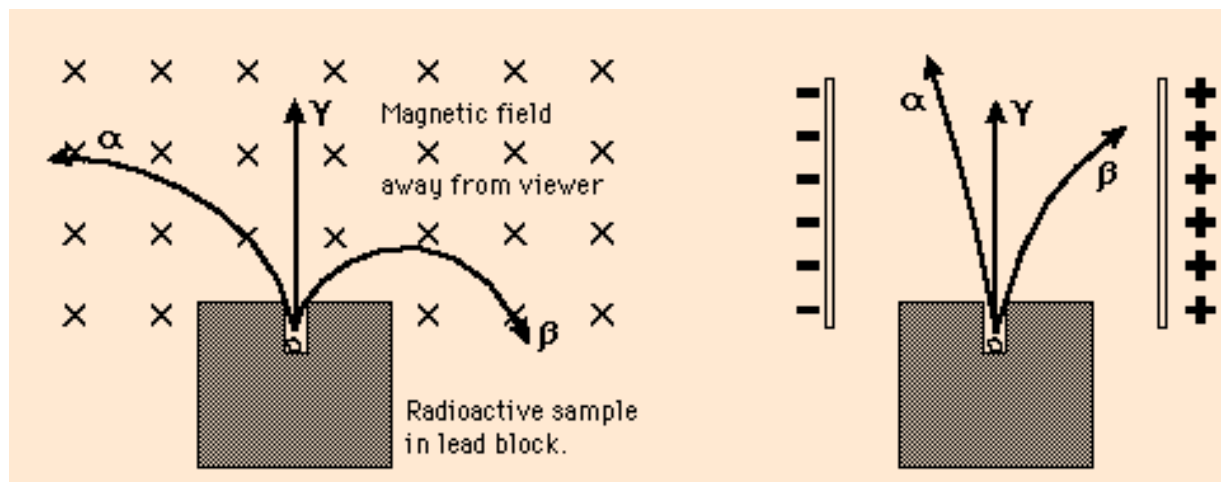
Figura HB. Placa fotográfica com imagem de objeto (uma cruz) colocado entre a placa fotográfica e uma amostra de sal de uranio.

Referências,

- H. Becquerel, *Comptes Rendus*, (1896), 122: 420–421.
- H. Becquerel, *Comptes Rendus*, (1896), 122: 501–503.

8. Natureza da radiação natural

Em 1899, Becquerel ao estudar a natureza dessa radiação, observou que ela podia se resolver em três tipos distintos, quando submetida a um campo magnético e elétrico.



Em 1900 Becquerel identificou que um dos componentes são elétrons (radiação catódica).

Em 1900 P.U. Villars (1860>1934) observou que a parte não afetada pelo campo magnético é uma radiação eletromagnética.

A natureza da terceira radiação permaneceu indeterminada.

alfa = núcleo do He (2 prótons e 2 nêutrons)

beta = elétron

gama = radiação eletromagnética (radiação ionizante)

2451 Em 1902, E. Rutherford (1871>1937) iniciou o estudo das três
2452 radiações emitidas pelo urânio que denominou:

2453

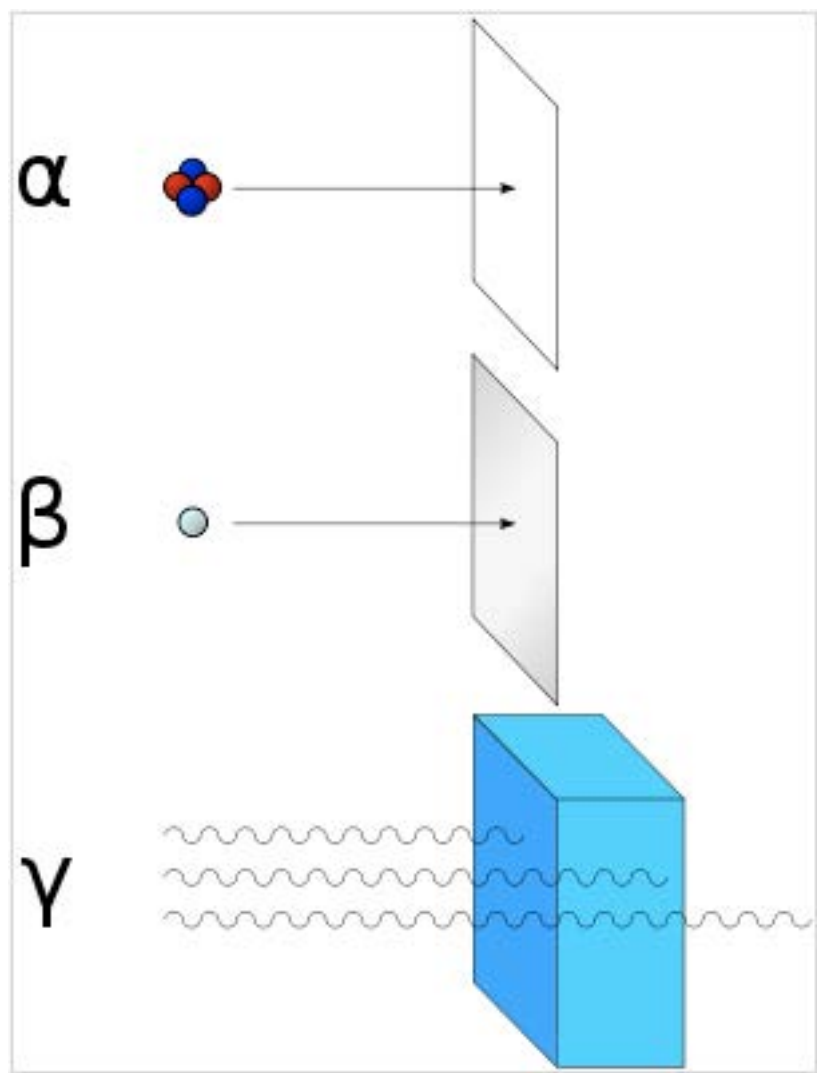
2454 **alfa** = radiação não-identificada,

2455 **beta** = radiação catódica,

2456 **gama** = radiação eletromagnética.

2457

2458



2459

2460

2461

2462

2463 Em colaboração com T. Royds (1884>1955) e utilizando a deflexão

2464 magnética ele identificou a radiação alfa como sendo núcleo do átomo

2465 de Hélio, He^{+2} .

2466 A identificação foi feita capturando a radiação em um tubo e o gás
2467 obtido foi identificando, espectralmente, como sendo Hélio.

2468

2469

2470 **Resumindo,**

2471

2472 **Sequência**

2473 **Tubos de descarga**

2474 **Emissões do tubo de descarga**

2475 **Emissões : catódicos, anódicos, raios-X**

2476 **Fosforescência e raios-X**

2477 **Radioatividade natural > sais de U, Th**

2478 **Identificação das emissão dos materiais radioativos**

2479 **Novos elementos : Po, Ra**

2480 **Identificação das emissões: alfa, beta, gama**

2481 **alfa** = núcleo do átomo de He = He^{+2}

2482 **beta** = elétrons

2483 **gama** = radiação eletromagnética

2484

2485

2486

2487

2488

2489

2490

2491

2492

2493

2494

2495

2496

2497

2498

2499

9. Experimento com a lâmina de Au

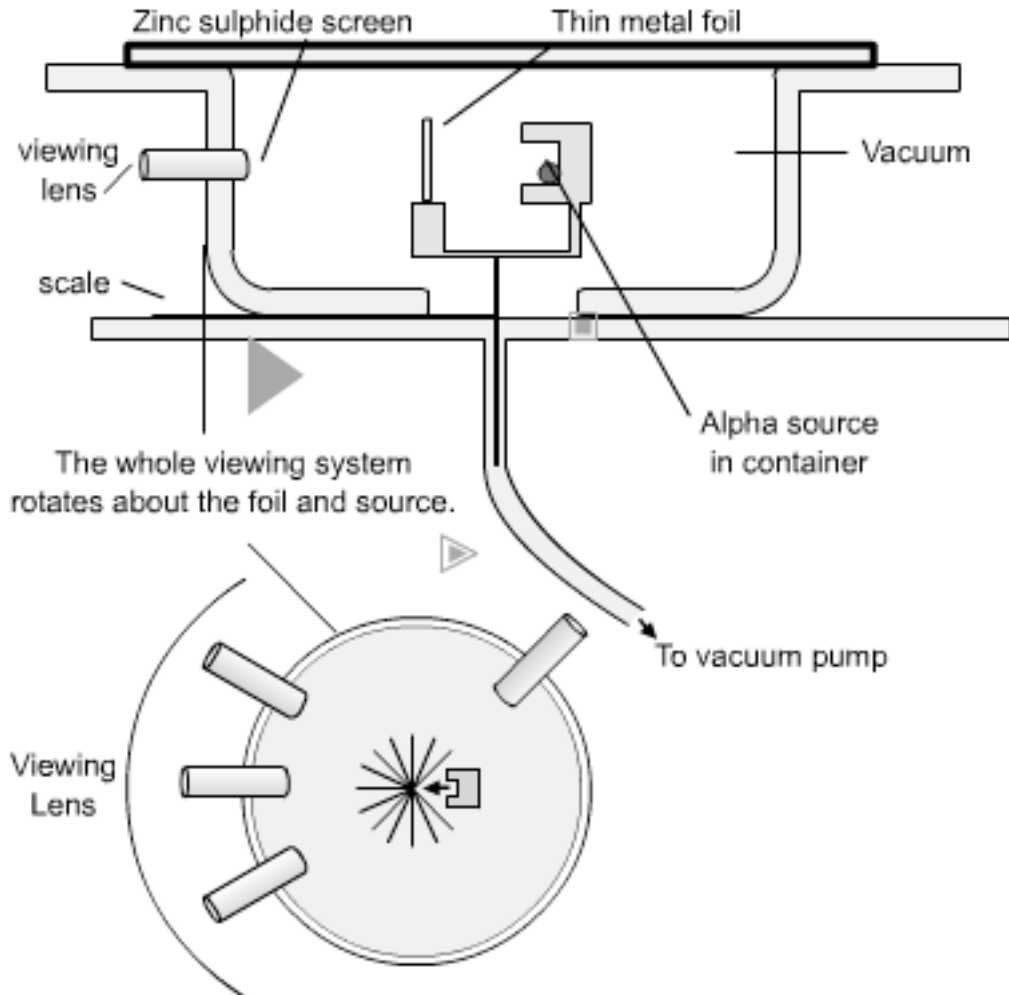
2500

Espalhamento de partículas alfa (He^{+2}) 1909

2501

J.H.W. Geiger (1882>1945), E. Marsden (1889>1970), E. Rutherford

2502



2503

1. A maioria das partículas alfa passavam sem deflexão pela lamina de ouro.

2504

2505

2506

2. Algumas partículas alfa eram desviadas com ângulos de deflexão elevados.

2507

2508

2509

3. Um pequeno número de partículas alfa eram refletidas de volta e com ângulos de deflexão elevados

2510

2511

2512

2513

2514

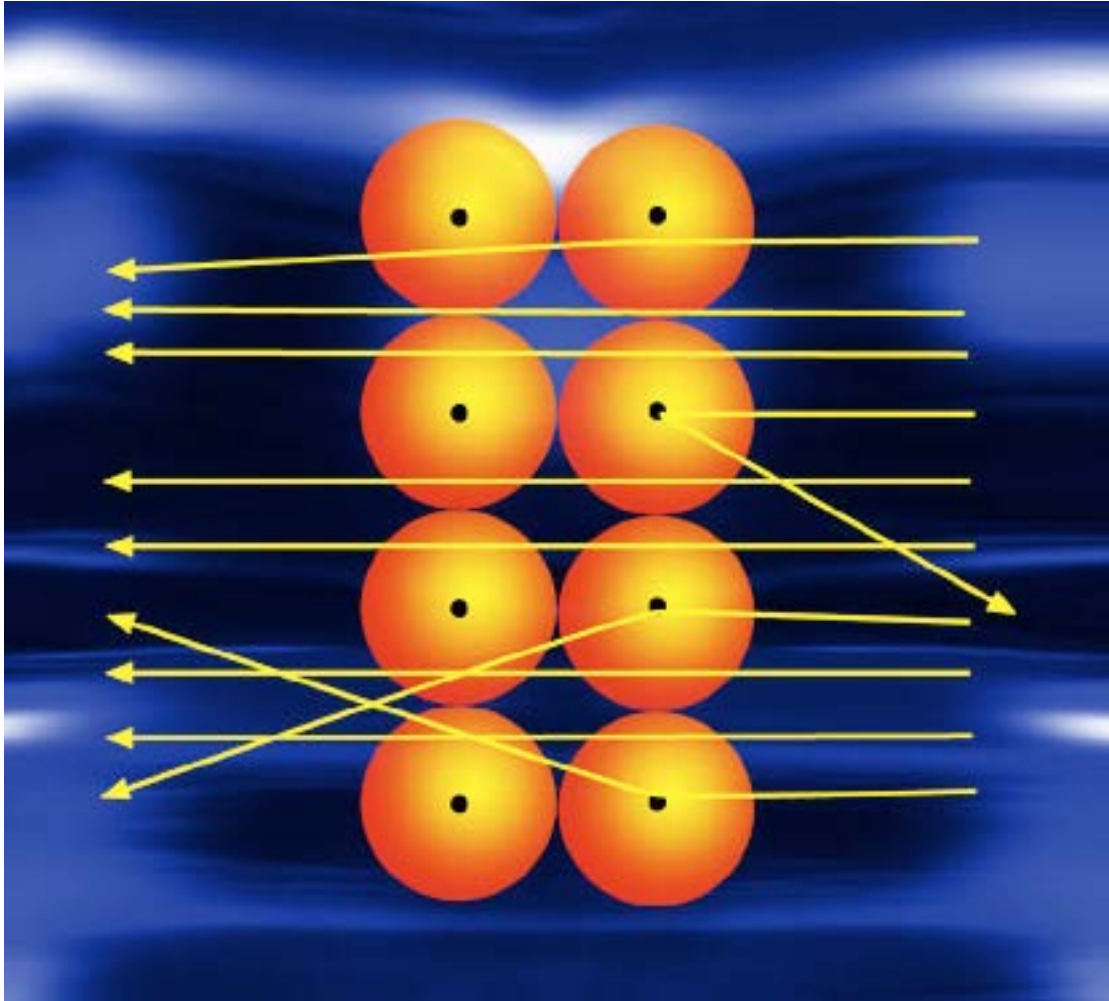
2515

2516

2517

2518
2519
2520

&



2521
2522

2523
2524

O valor elevado do ângulo de desvio da deflexão só pode ser explicado admitindo-se a existência de núcleos positivos na lamina metálica que, repelindo as partículas alfa, provocam o desvio.

2528
2529

A explicação criava a necessidade de um novo modelo para átomo

2530
2531
2532
2533
2534

2535
2536
2537
2538
2539
2540
2541
2542
2543
2544
2545
2546
2547
2548
2549
2550
2551
2552
2553
2554
2555
2556
2557
2558
2559
2560
2561
2562
2563
2564
2565
2566
2567
2568
2569
2570
2571
2572
2573
2574
2575
2576

10. Desenvolvimento de um modelo para o átomo

10.1 Teoria atômica de Dalton:

1. Os elementos químicos são compostos por partículas individuais muito pequenas chamadas "átomos" e que preservam a individualidade em todas as alterações químicas.

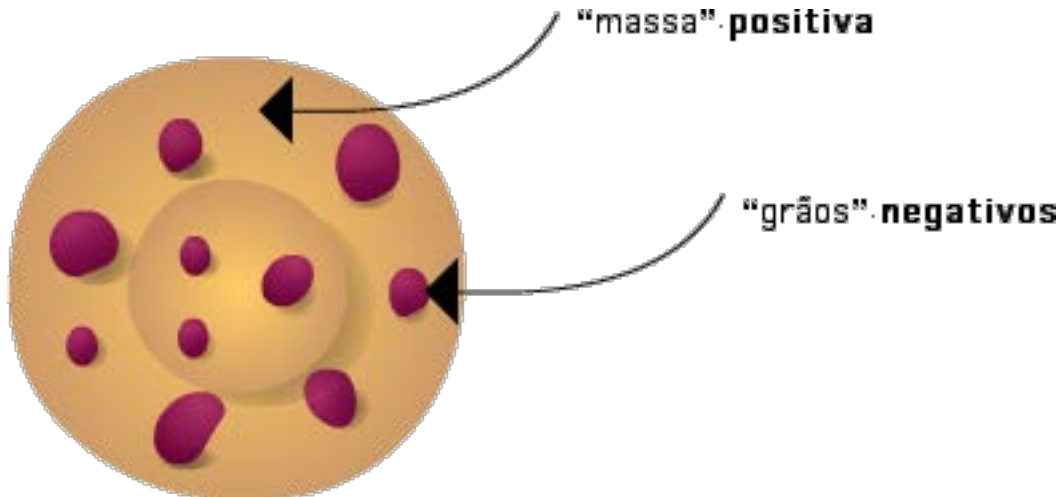
2. Todos os átomos do mesmo elemento são idênticos em todos os aspectos mas particularmente no "peso".

3. As combinações químicas ocorrem pela união dos átomos dos elementos seguindo uma razão numérica simples.

2577
2578
2579
2580
2581
2582
2583

10.2 Modelo atômico de J.J Thomson

A estrutura do átomo como "pudim com uvas passas"
Massa de cargas positivas numa esfera misturada com carga negativas discretas, tipo pudim com passas.



2584
2585
2586
2587
2588
2589
2590
2591
2592
2593
2594
2595
2596
2597
2598
2599
2600
2601
2602
2603
2604
2605
2606
2607
2608
2609
2610

2611
2612
2613
2614
2615

10.3 Modelo atômico de H. Nagaoka (1865>1950)

A estrutura do átomo como sistema planetário
Modelo inspirado no planeta saturno e seus anéis



2616
2617
2618
2619
2620
2621
2622
2623
2624
2625
2626
2627
2628
2629
2630
2631
2632
2633
2634
2635
2636
2637
2638
2639
2640
2641
2642
2643
2644

Nagaoka não desenvolveu argumentos para explicar a estabilidade.

10.4 Modelo atômico de E. Rutherford

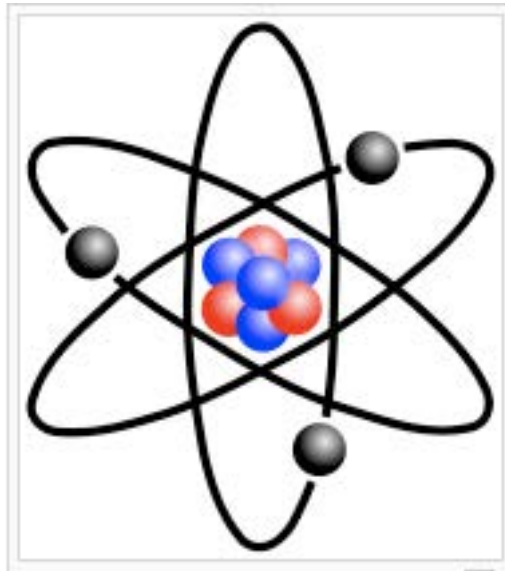
O modelo foi elaborado a partir da interpretação de resultados experimentais do espalhamento de partículas alfa (He^{+2}) H. Geiger, E. Marsden, E. Rutherford

O valor elevado do ângulo de desvio da deflexão só pode ser explicado admitindo-se a existência de núcleos positivos na lamina metálica que, repelindo as partículas alfa, provocam o desvio.

Hipótese de Rutherford

Neste modelo deveria haver uma concentração massiva de cargas positivas, Ze , em uma pequena região denominada núcleo, cercado por Z elétrons que circulariam ao redor.

A atração eletrostática entre o núcleo (positivo) e os elétrons (negativos) manteria o átomo unido.



Problema do modelo:

Como explicar a estabilidade do modelo

enquanto isso...
(introdução da quantização)

Interlúdio

Introdução da quantização

X. Problema do Corpo Negro

Corpo negro > G.R. Kirchhoff (1824>1887): Um corpo sólido emite radiação de espectro contínuo (Obs Kirchhoff não conhecia a existência dos níveis de energia nos átomos).

A radiação do corpo negro é um tipo de emissão resultante da conversão da energia térmica em radiação eletromagnética.

O processo é espontâneo e provem da distribuição da entropia por radiação.

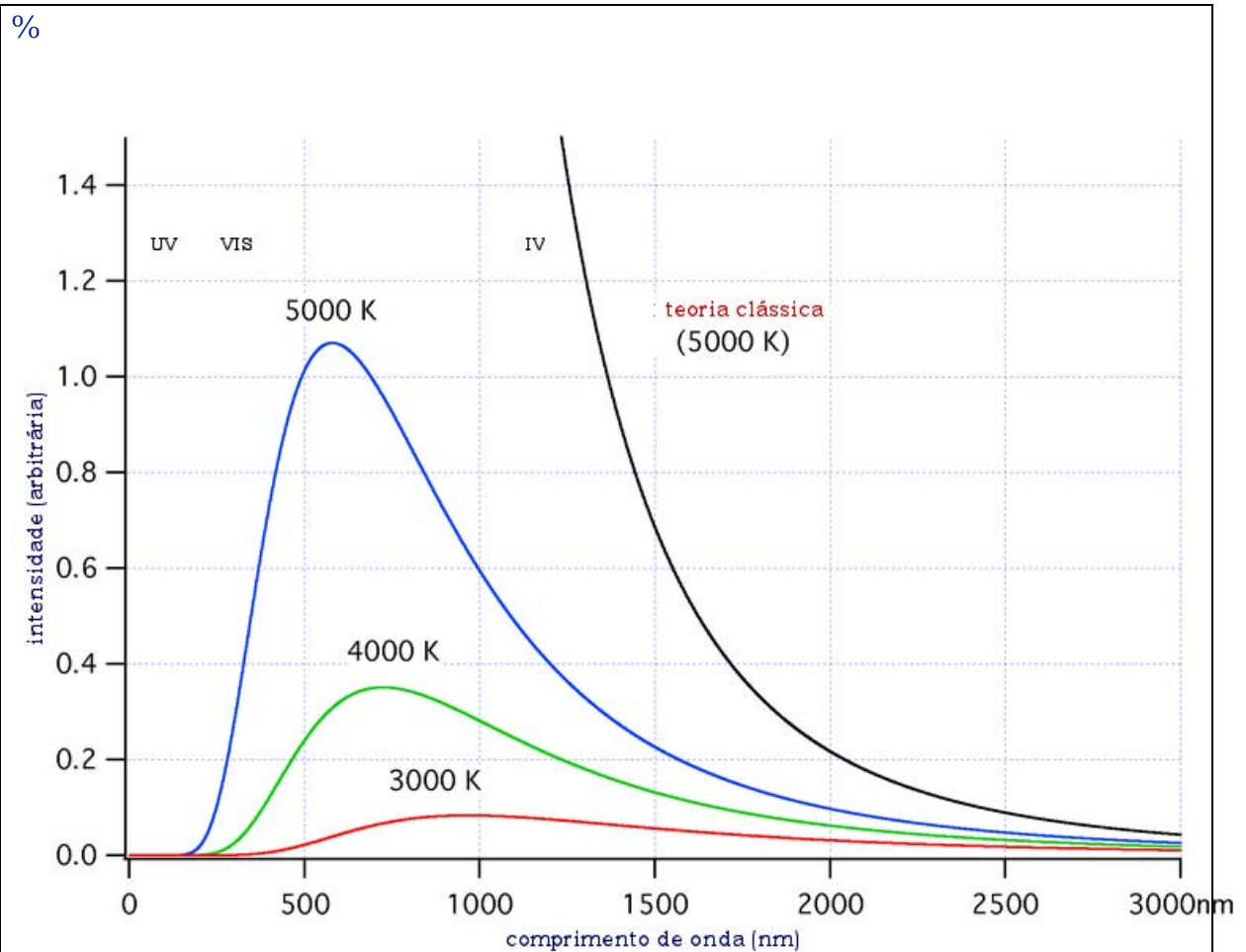
energia térmica > conversão > radiação eletromagnética

A radiação emitida é dependente da temperatura do corpo.

Exemplo:

A coloração amarelada do Sol corresponde a uma temperatura da ordem de 5800 °C

2729
2730
2731



2732
2733
2734
2735
2736
2737
2738
2739
2740
2741
2742
2743
2744
2745
2746
2747
2748
2749
2750
2751
2752
2753
2754
2755

Figura NN. Curvas de emissão do corpo negro observadas experimentalmente e a curva prevista pela teoria clássica.

Comentário,

Observe que para cada temperatura o comprimento de onda da emissão de radiação correspondente alcança um máximo e cae em seguida. O aumento da temperatura também induz um deslocamento do máximo para a região de menor comprimento de onda (ou de maior frequência). Pela teoria clássica o aumento na temperatura deveria induzir um aumento contínuo no máximo do comprimento.

2756
2757
2758
2759
2760
2761
2762
2763
2764
2765
2766
2767
2768
2769
2770
2771
2772
2773
2774
2775
2776
2777
2778
2779
2780
2781
2782
2783
2784
2785

2786
2787
2788
2789
2790
2791
2792
2793
2794
2795

X1. Características do corpo negro:

Corpo “idealizado” que absorve TODA radiação eletromagnética que incide sobre ele

Nenhum tipo de radiação passa ou é refletido

X2. Comportamento espectral,

Quando um material é aquecido a uma temperatura T passa a emitir radiação térmica (energia eletromagnética), que é composta por faixas de diferentes comprimentos de ondas.

Para cada temperatura a curva da radiação emitida apresenta um máximo característico no comprimento de onda. Ou seja:

“A **radiação** emitida pelo corpo negro apresenta um **espectro de comprimento de onda** que depende da **temperatura** do corpo.”

Esse pico se desloca para regiões de menor comprimento de onda com o aumento da temperatura, como pode ser visto no gráfico da figura NN.

À temperatura ambiente a emissão ocorre na região do infra-vermelho. Quando a temperatura do corpo atinge cerca de 500 °C ocorre o início da emissão de quantidade significativa de radiação visível. Na medida que a temperatura aumenta o comprimento de onda da radiação diminui (vermelho para amarelo para branco azulado) e quando ficar branco (aprox 1300°C) ocorre emissão da radiação ultra-violeta

- Temperatura ambiente = emissão no infra-vermelho
- Temperatura aprox 500 °C = emissão no visível
- Temperatura aprox 1300 °C = emissão no ultra-violeta

Temperatura °C	Côr
<480	emissão de calor
480	fracamente avermelhado
580	vermelho escuro
730	vermelho brilhante, alaranjado
930	alaranjado brilhante
1100	amarelo alaranjado claro
1300	branco amarelado
>1400	branco

Referência: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_radiation

Quando a radiação é gerada em situação de equilíbrio, como dentro de uma cavidade aquecida, o espectro de emissão torna-se,

a) **Independente** da geometria e da composição do material,

b) **Dependente** da temperatura,

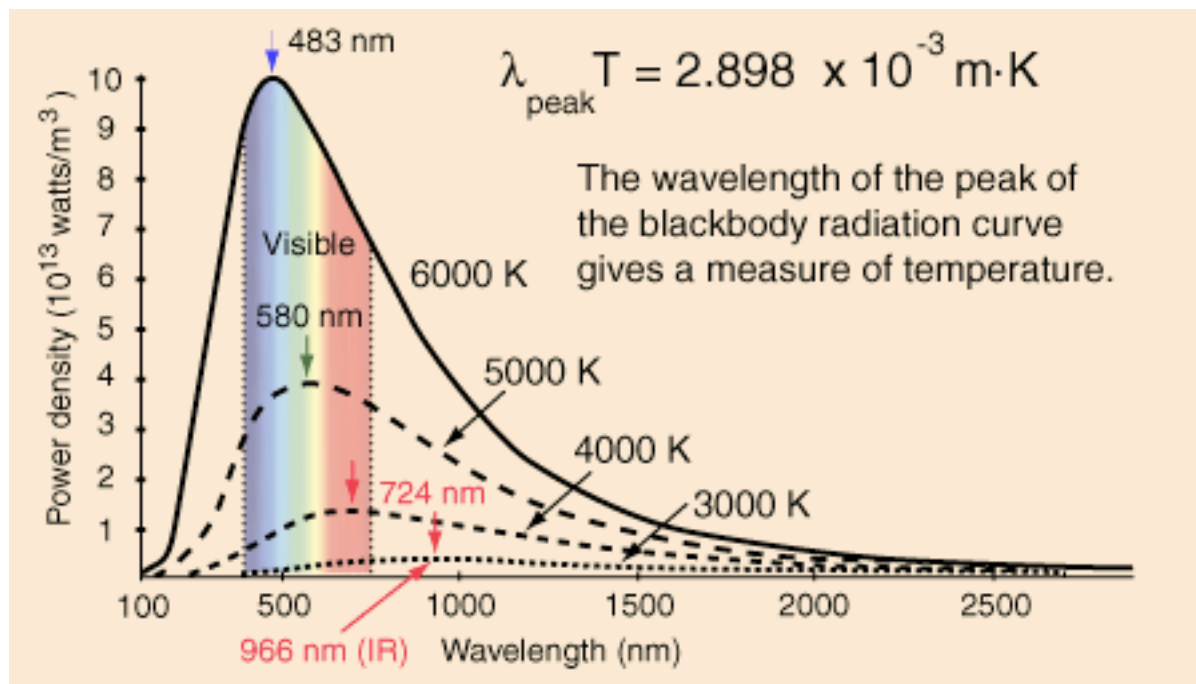
Observe no gráfico.

Pela teoria clássica o aumento da temperatura provocaria um aumento contínuo do máximo da frequência > catástrofe UV.

Experimentalmente o aumento na temperatura induz um máximo na curva do comprimento de onda que depois cae.

Porque essa diferença ?

%



Em 1859 G. Kirchhoff provou que o espectro da radiação emitida era INDEPENDENTE da natureza e do formato do material.

2826
2827
2828
2829
2830
2831
2832
2833
2834
2835
2836
2837
2838
2839
2840
2841
2842
2843
2844
2845
2846
2847
2848
2849
2850
2851
2852
2853
2854
2855
2856
2857
2858
2859
2860
2861
2862
2863
2864
2865
2866
2867
2868

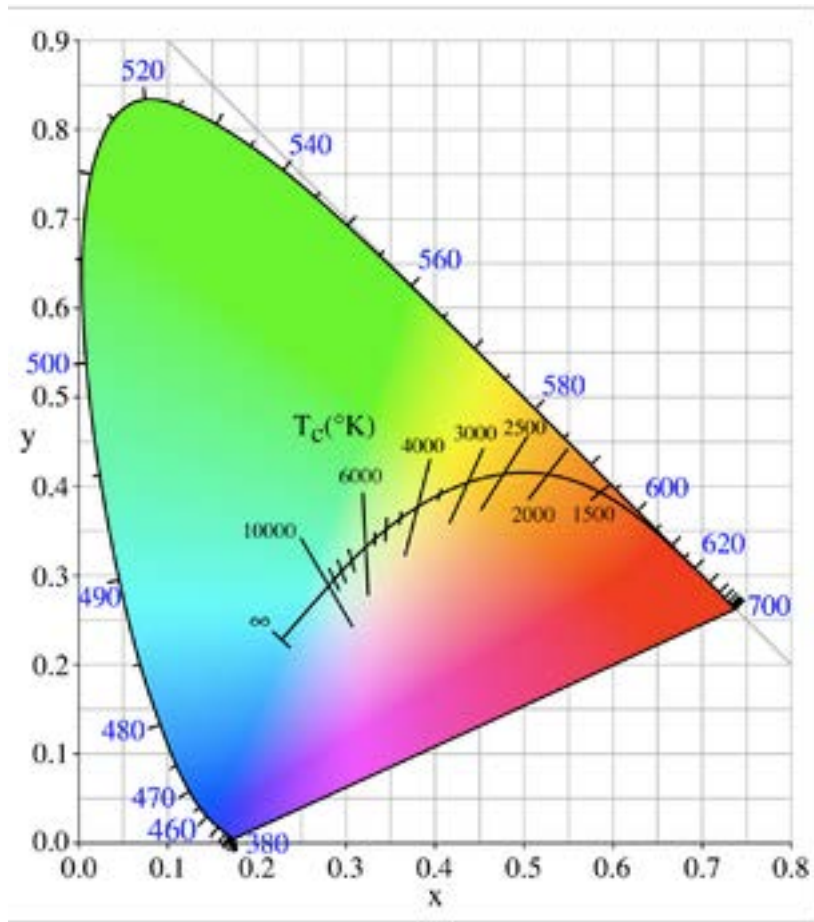
Exemplo:
Seqüência de aquecimento de um forno.

550 °C	vermelho escuro
750 °C	vermelho cereja
900 °C	alaranjado
1000 °C	amarelo
1200 °C	branco

Neste caso a radiação emitida praticamente independe do material no interior do forno:

2869
2870
2871

&



2872
2873
2874
2875
2876
2877
2878
2879
2880
2881
2882
2883
2884
2885
2886
2887

Figura NN. A cromaticidade da radiação do corpo negro DEPENDE da temperatura do corpo

2888 **À procura por uma fórmula que explicasse a emissão...**

2889

2890

2891 **1. Lei de Wien**

2892 O comprimento de onda do máximo de intensidade de uma
2893 radiação do corpo negro **diminua** linearmente com o **aumento** da
2894 temperatura.

2895

2896

ou

2897 A frequência do máximo da intensidade aumenta linearmente
2898 com o aumento da temperatura

2899

$$f_{\max} \propto T.$$

2900

2901 “frequência da radiação é proporcional à temperatura absoluta”:

2902

2903

2904

2905 **2. Lei de Stefan-Boltzmann**

2906 A energia irradiada por um corpo negro por segundo por
2907 unidade de área é proporcional à **quarta potência da**
2908 **temperatura absoluta.**

2909

$$P = \sigma T^4, \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ watts/sq.m./K}^4.$$

2910

2911

2912

2913

2914

2915

2916

2917

2918

2919

2920

2921

2922

2923

2924

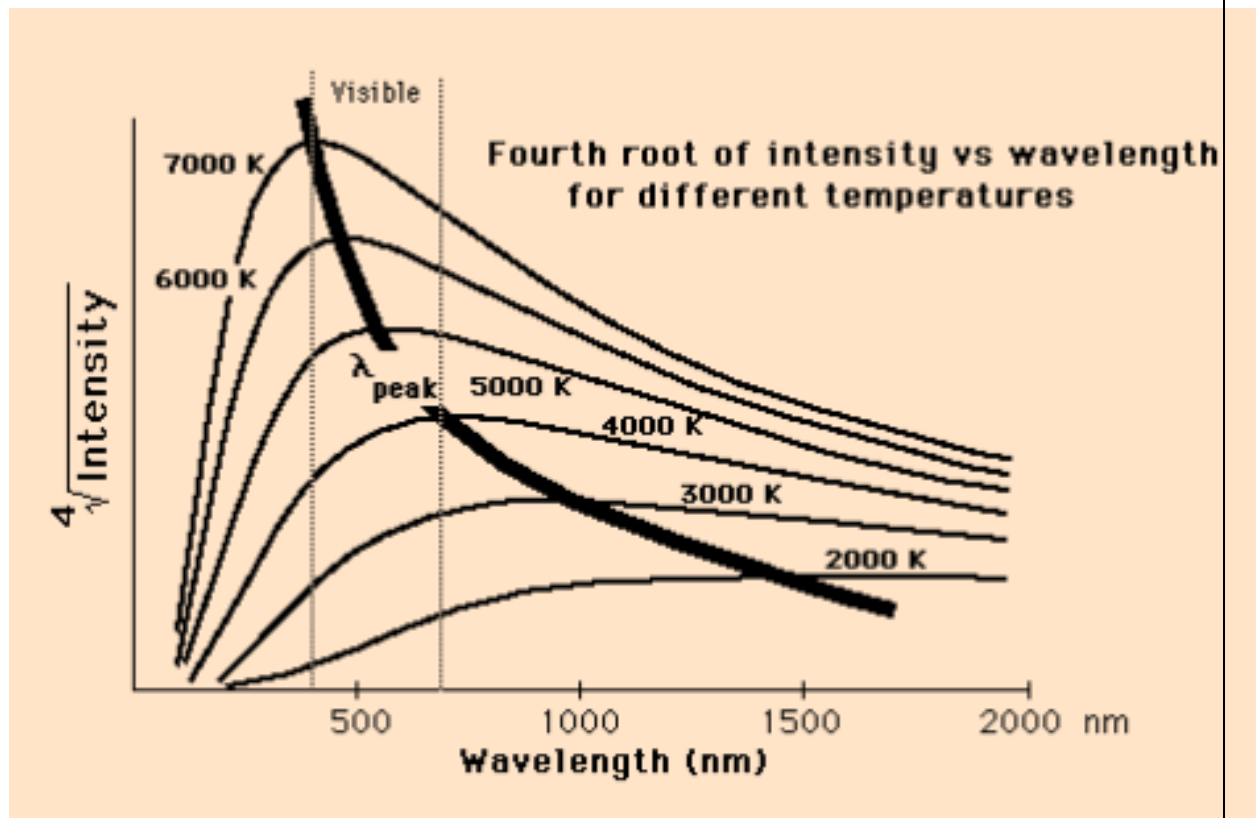
2925

2926

2927
2928
2929
2930
2931
2932
2933
2934
2935
2936
2937

A variação linear do comprimento de onda do pico de intensidade de uma radiação do corpo negro **não é perceptível** porque a intensidade aumenta com a **4 potência da temperatura**.

A variação do máximo de intensidade preconizada pela lei de Wien pode ser visualizada fazendo-se o plot da raiz 4 da intensidade contra o comprimento de onda > mostra a catástrofe UV...



2938
2939
2940
2941
2942
2943
2944
2945
2946
2947
2948
2949
2950
2951
2952

Na figura é claramente perceptível a **diminuição** do comprimento de onda do pico da radiação do corpo negro com o aumento da temperatura, de acordo com a Lei de Wien. A raiz quarta da intensidade evidencia melhor a variação do comprimento de onda.

2953
2954
2955
2956
2957
2958
2959
2960
2961
2962
2963
2964
2965
2966

3. Lei de Rayleigh-Jeans

O problema da discrepância na região do infra-vermelho foi estudado por Rayleigh e Jeans (1900, 1909), tomando como modelo um oscilador harmônico linear.

Neste caso a energia emitida seria produzida por um dipolo oscilante. Foram feitas duas considerações.

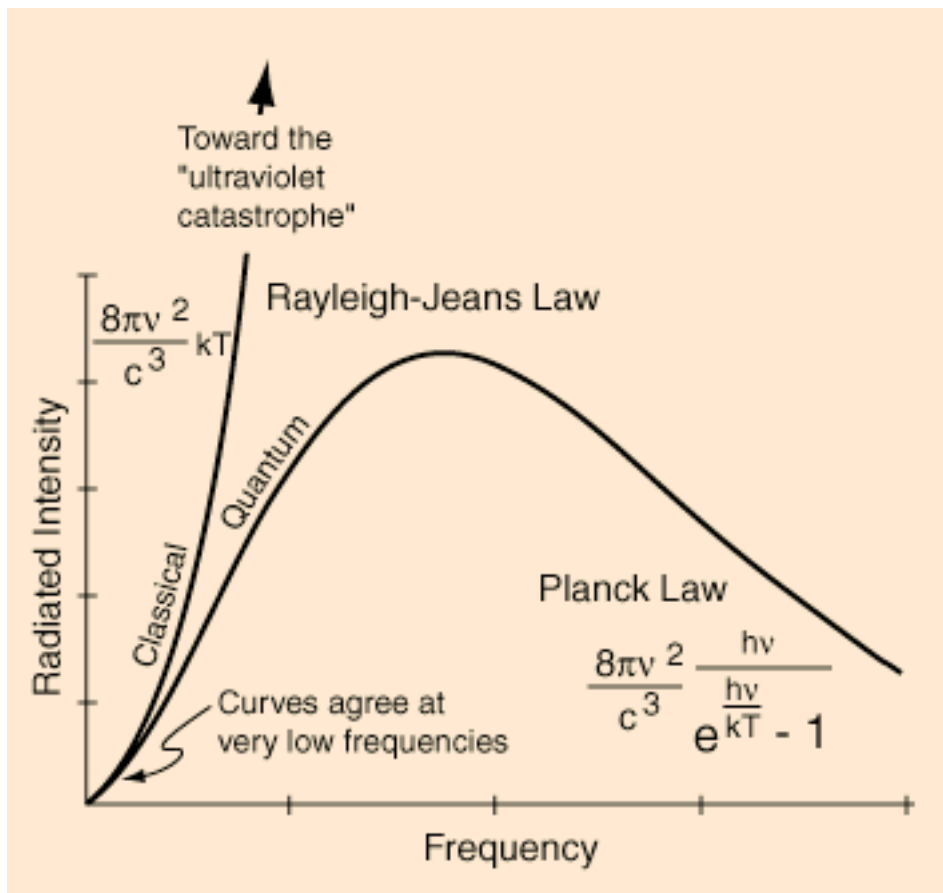
1) Foi proposto a existencia de diferentes modos de vibração das ondas eletromagnéticas.

2) Admitiu-se que a energia total estaria igualmente distribuída entre esses modos.

Essas considerações resultaram na expressão que calcula a distribuição espectral da energia emitida por uma cavidade (sem considerar o volume),

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

2967
2968



2969
2970

2971
2972
2973
2974
2975
2976
2977
2978
2979
2980
2981
2982
2983
2984
2985
2986
2987
2988
2989
2990
2991
2992
2993
2994
2995
2996
2997
2998
2999
3000
3001
3002
3003
3004

Esta lei é **satisfatoria** para regiões de comprimento de onda longos mas **falha** em regiões de comprimento de onda curto > catastrofe

Prevê densidade de energia infinita para comprimento de onda > 0

Uma solução...

Em 1900, Max Planck propôs uma **expressão empírica** (na verdade uma interpolação entre as expressões de Rayleigh-Jeans e Wien) que acomodasse os resultados experimentais,

$$F(x) = \frac{k\beta}{(e^{\beta x} - 1)}$$

onde k = constante de Boltzmann (constante do gás ideal dividida pelo número de Avogadro) e β é uma constante empírica.

A expressão foi, em seguida, deduzida pelo próprio Planck a partir de algumas suposições sobre a natureza do corpo negro:

Planck considerou :

1. O corpo negro é um conjunto de osciladores isotropicos capazes de interagirem com a radiação eletromagnética,
2. Nesse conjunto, cada oscilador possui uma freqüência, ν .

Duas idéias não-clássicas foram, em seguida, propostas por Planck,

1. À cada um dos osciladores é permitido apenas valores **discreto** de energia ($E_1, E_2, E_3...$)

2. A energia absorvida para mudar de um nível para o nível adjacente é **diretamente proporcional** à freqüência, ν , do oscilador.

Os dois conceitos são traduzidos pela expressão:

$$E_2 - E_1 = \alpha \nu$$

Introduzindo uma constante de proporcionalidade a expressão fica:

$$E_2 - E_1 = \hbar \nu$$

onde \hbar é a constante de Planck (valor aproximado - 6.6×10^{-27} erg.sec)

3044
3045
3046
3047
3048
3049
3050
3051

3052
3053
3054
3055
3056
3057
3058
3059
3060
3061
3062
3063
3064
3065
3066
3067
3068
3069
3070
3071
3072
3073
3074
3075
3076

Assim, a emissão e a absorção da radiação estão associadas com transições entre dois níveis de energia diferentes. Cada emissão ou absorção envolve a perda ou ganho de um “quantum” de energia cuja magnitude é “ $h\nu$ ”, onde “ ν ” é a frequência da radiação emitida ou absorvida.

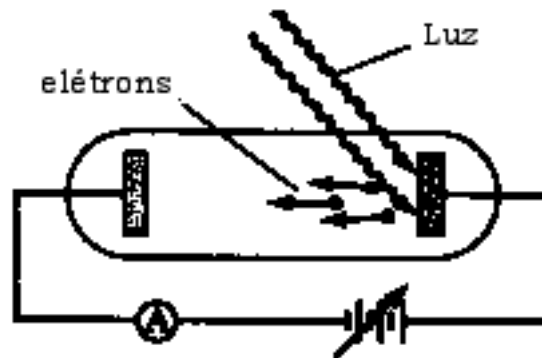
Classical	<p>Rayleigh-Jeans Law</p> $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$	<p>Planck Law</p> $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$	Quantum
------------------	--	---	----------------

Efeito Foto-elétrico 1

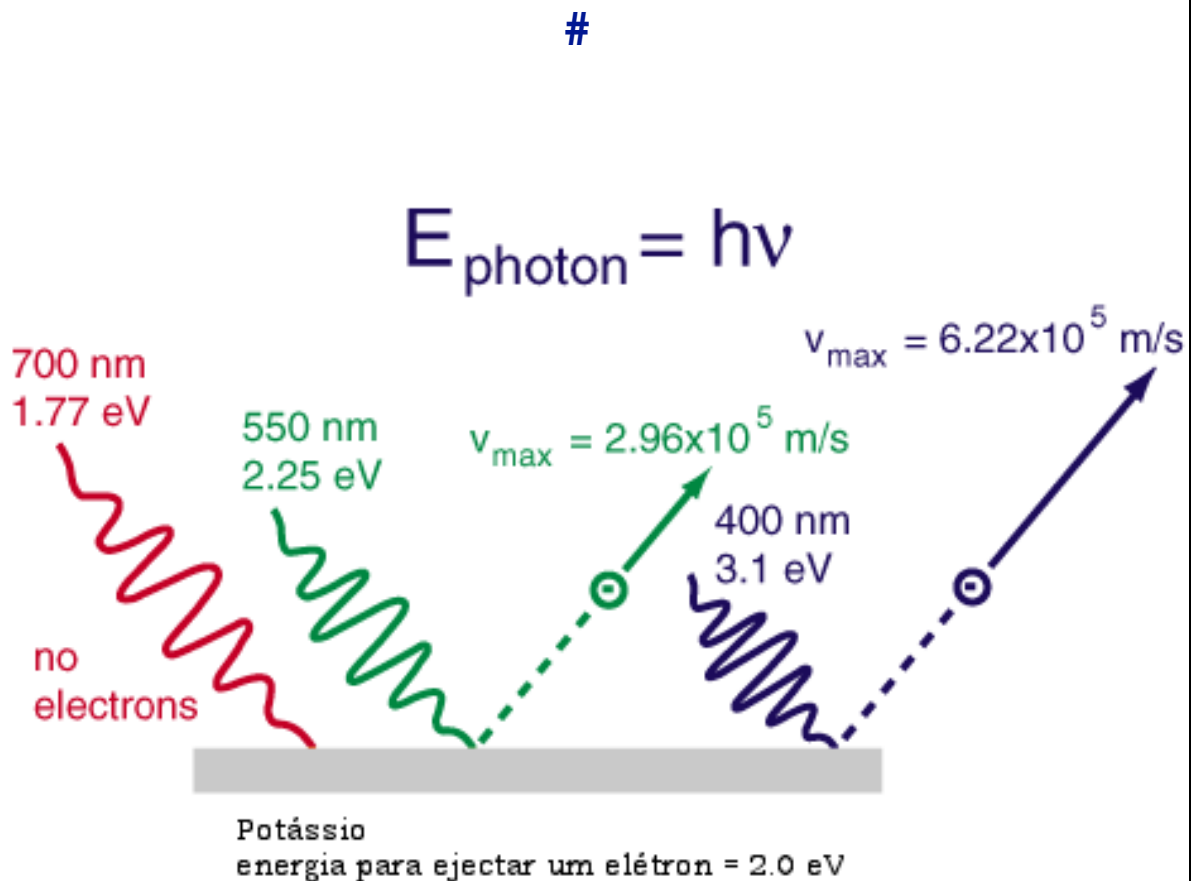
O fenômeno foi descoberto, acidentalmente, por H. Hertz em 1887 durante suas pesquisas para achar evidências experimentais sobre ondas eletromagnéticas previstas pela teoria de Maxwell. O fenômeno é a ilustração mais evidente da transformação direta da radiação em outra forma de energia, no caso a emissão de um fluxo de elétrons.

Descrição do fenômeno,

Quando um metal eletropositivo como Cs ou K, é utilizado como catodo (carregado negativamente) em um tubo de descarga, e é exposto à radiação visível ou UV de frequência adequada, produz um fluxo de elétrons em direção ao anodo. A passagem de corrente é acusada por um galvanômetro. Existe uma radiação característica de excitação para um determinado metal, além do qual o efeito cessa. Quanto mais eletropositivo for o metal do catodo maior será o comprimento de onda da radiação a ser utilizada para produzir o efeito (porque). Os metais alcalinos respondem bem à luz visível. A Figura 5.1 representa uma célula foto-elétrica.



3108
3109
3110



3111
3112

3113
3114 Conclusões experimentais,

3115
3116 1. A quantidade de elétrons emitidos aumenta com a intensidade
3117 da luz mas a energia cinética máxima dos elétrons permanece
3118 constante.

3119
3120 2. A energia cinética depende unicamente da frequência.

3121
3122 3. Existe um valor crítico de frequência, ie se a frequência da
3123 radiação incidente é reduzida além de valor critico, a emissão de elétrons
3124 é interrompida, independente da intensidade da radiação.

3125 Problema,

3126 As conclusões experimentais não podem ser explicadas pela teoria
3127 ondulatória da luz clássica (a energia radiante deveria ser distribuída
3128 uniformemente)

3129
3130
3131
3132

Solução...

*Albert Einstein (1879-1955)

Em 1905 Einstein propôs uma extensão das ideias de Planck, supondo que a energia de um feixe de luz não está distribuída uniformemente no espaço, mas consiste em números finitos de quanta de energia, que não podem ser subdivididos, sendo absorvidos ou emitidos em unidades inteiras

A explicação provocou a ressurreição da teoria corpuscular da luz ao explicar que a descarga do metal se deve à ejeção de elétrons, induzida pela radiação UV concentrada em "pacotes" individuais de energia, os atuais "fótons".

As dificuldades experimentais para obter e manter uma superfície metálica limpa impediram por uma década a comprovação do modelo de Einstein.

Conclusões experimentais ficaram:

1. Se a intensidade da radiação é aumentada, o número de fótons também é aumentado mas a energia, $h\nu$, de cada fóton não sofre alteração. Mais fótons mais elétrons ejetados. como cada fóton tem a mesma energia, cada elétron ejetado também tem a mesma energia.

2. Para um dado metal, existe uma energia mínima necessária para remoção de um elétron. essa energia mínima é denominada "função de trabalho", ϕ , do metal
se $h\nu < \phi$ = não ocorrerá emissão de elétrons
se $h\nu = \phi$ = ocorrerá emissão
possibilitando uma terceira consideração:

3. se a frequência " ν " do fóton for maior que " ν_0 ", cada elétron ejetado terá a energia " $h\nu$ " do fóton menos " ϕ " ou mais para escapar do metal. Logo a energia cinética do elétron deverá ser " $h\nu - \phi$ " ou menor.

Estrutura do átomo 1: Teoria de Bohr

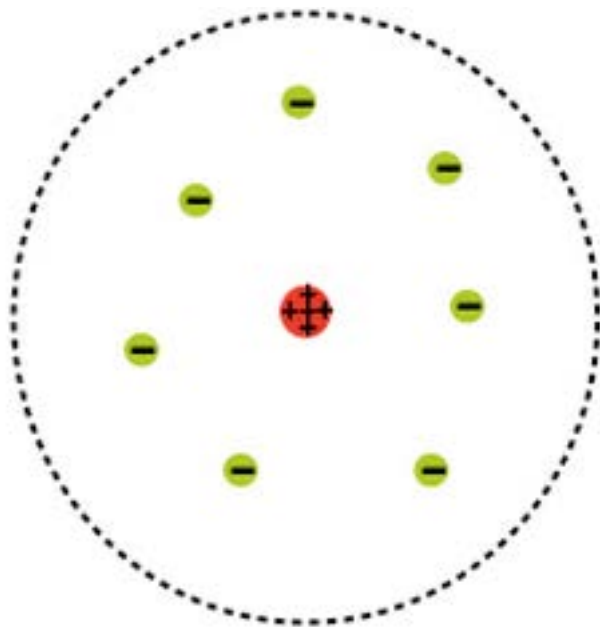
00. Modelo atômico de Rutherford,

Em novembro de 1911 N.H.D. Bohr (1885>1962) foi ao laboratório de Rutherford em Manchester para trabalhar sobre a interação das partículas alfa com a matéria.

No decorrer dessa visita passou a se interessar sobre a estrutura do átomo tomando, como ponto de partida, o modelo "saturniano" proposto por Rutherford para o átomo.

O modelo estava fundamentado no resultado do estudo sobre a estrutura atômica usando partículas alfa (experimento da folha de ouro)

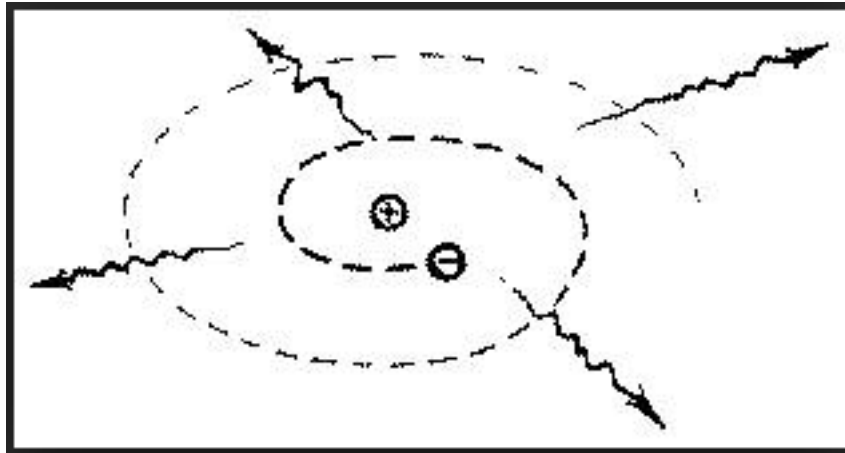
No modelo proposto por E. Rutherford para o átomo propunha a existência de um núcleo, pequeno e denso, com carga positiva rodeado por elétrons que orbitavam em torno. À semelhança do sistema solar, o movimento dos elétrons em torno do núcleo impedia que os mesmos colidissem com o núcleo.



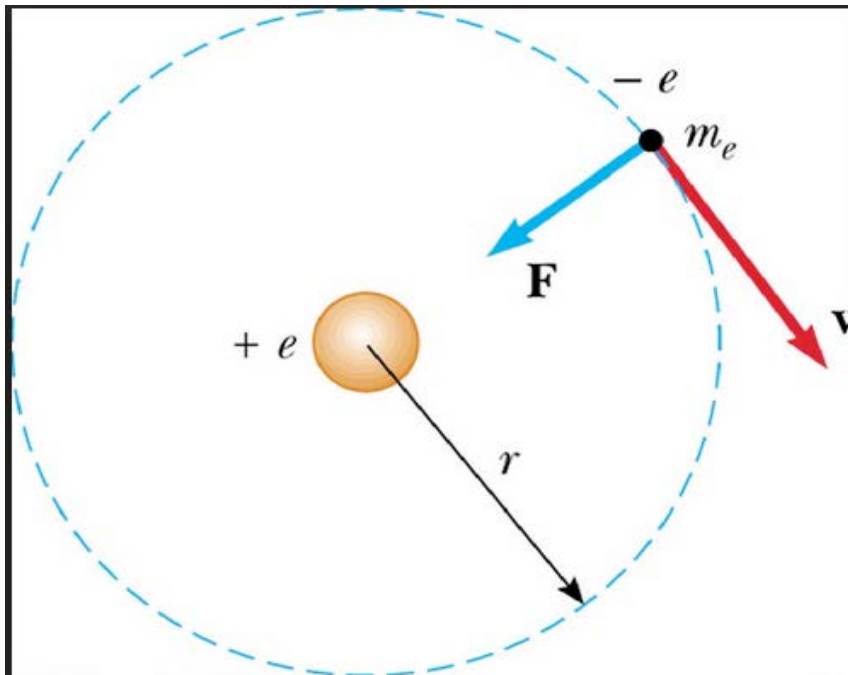
O modelo continha um paradoxo inexplicavel.

3209
3210
3211
3212

Pela teoria clássica os elétrons orbitando em torno do núcleo deveriam perder energia, aumentar a frequência (devido à diminuição da órbita) e por fim colidir com o núcleo.



3213
3214



3215
3216

O modelo assumia que **TODOS** os átomos de uma substância eram **IGUAIS**, mas não havia como **PROVAR** essa igualdade nem como **DETERMINAR** o raio atômico.

3220
3221
3222
3223

A sobrevivência do modelo dependia da necessidade de provar, tanto a estabilidade quanto a existência de um raio fixo.

3224
3225
3226
3227

Para a solução deveriam ser considerados,
> a CARGA do elétron,
> a MASSA do elétron, e
> um fator que define um COMPRIMENTO.

3228
3229
3230
3231
3232
3233
3234
3235
3236
3237
3238
3239
3240
3241
3242
3243
3244
3245
3246
3247
3248
3249
3250
3251
3252
3253
3254
3255
3256
3257
3258
3259
3260
3261
3262
3263
3264
3265
3266
3267
3268

01. Modelo atômico de Bohr,

No início Bohr não levou em consideração no estudo do problema o espectro de emissão do hidrogênio.

Somente em 1913, já de volta a Kopenhagen, o espectro de emissão do hidrogênio se tornou a chave para a elaboração da teoria. Isso aconteceu após H. M. Hansen questionar Bohr sobre a relação do modelo com o espectro e chamar a atenção para a fórmula de Balmer que, descrevia mas NÃO explicava, o espectro do hidrogênio.

Em 1913, Bohr propôs para o átomo de Hidrogênio um modelo semelhante ao modelo planetário do átomo de Rutherford (ou Rutherford-Perrin).

Este novo modelo incorporava dois conceitos:

1. Quantificação da radiação (corpo negro, Planck),
2. Dualidade onda partícula (de Broglie).

Postulados de Bohr para o modelo do átomo de Hidrogênio:

01. Quantização do momento angular,
Postulados:

"O elétron do átomo de Hidrogênio se move ao redor do núcleo em órbita circular. A atração eletrostática entre o elétron e o núcleo é equilibrada, exatamente, pela força centrífuga resultante do movimento do elétron."

"Apenas algumas órbitas são permitidas, sendo que elas estão restritas aos elétrons cujo momento angular é um múltiplo integral de $h/2\pi$."

02. Energia associada às órbitas,
Postulados

"Enquanto permanecer em uma determinada órbita, a energia do elétron permanece constante. O elétron permanece em uma órbita definida a não ser que absorva ou emita uma determinada quantidade de energia. (suposição do estado estacionário). Este postaulado é contrário às leis da eletrodinâmica que estabelecem que um elétron acelerado perde energia."

"Quando um elétron sofre uma transição de um estado estacionário de energia para outro cuja a energia seja menor, a diferença em energia é emitida na forma de um único fóton (radiação) segundo a expressão, $E_f - E_i = h\nu$ (expressão 16) onde ν é a freqüência da linha espectral correspondente. Se for um processo de absorção a mesma relação se aplica e comprimento de onda do fóton absorvido é dado pela expressão 16. (este postulado está de acordo com a hipótese de Einstein para a radiação eletromagnética."

A emissão ou absorção de radiação só ocorre se houver transição de elétron entre duas órbitas. As energias de cada órbita são quantizadas e definidas por:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ etc. e é chamado número quântico.

No período entre 1913 e 1920 a nova teoria foi desenvolvida e extensivamente utilizada no estudo da estrutura eletrônica, contabilizando sucessos e problemas como:

Sucessos da Teoria de Bohr:

Evidências experimentais

A. Tamanho dos átomos.

A primeira evidência que comprova a teoria de Bohr é o tamanho dos átomos. Usando as medidas de densidade de sólidos e líquidos e com o conhecimento do número de Avogadro pode-se, facilmente, inferir que os raios atômicos são da ordem de um angstrom. O raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de hidrogênio é de 0.529 Å, que é correto.

B. Energia de ionização do hidrogênio.

A energia de ionização do hidrogênio atômico, segundo a teoria de Bohr, é 13.6 eV por átomo. A multiplicação deste valor pelo número de Avogadro resulta na energia molar de ionização que é 22.4 kcal/mol. Este valor é consistente com o valor experimental obtido por meio de medidas do calor de reação.

C. Espectro de emissão do hidrogênio.

A evidência mais convincente da comprovação dos níveis de energia vem do espectro de emissão do hidrogênio e dos íons semelhantes ao hidrogênio. Os valores das frequências observadas experimentalmente nos espectros de emissão do átomo de hidrogênio e de íons semelhantes como He^+ e Li^{+2} são constantes com os valores calculados. Assim como o cálculo preciso da constante de Rydberg.

D. Experimento de Moseley (1913).

Estabeleceu uma relação entre a raia mais intensa dos raios-X emitido por um átomo e o seu número atômico, Z , e com a suposição (correta) que essa raia provem da transição entre os níveis de números quânticos 1 e 2. A fórmula proposta por Moseley pode ser derivado da expressão da energia da teoria de Bohr e usando a constante de Rydberg.

E Experimento de Franck-Hertz (1914).

Comprovou a existência dos níveis de energia nos átomos.

3358
3359
3360
3361
3362
3363
3364
3365
3366
3367
3368
3369
3370
3371
3372
3373
3374
3375
3376
3377
3378
3379
3380
3381
3382
3383
3384
3385
3386
3387
3388
3389
3390
3391
3392
3393
3394
3395

Problemas da Teoria de Bohr:

A teoria de Bohr NÃO oferecia explicações para,

A. Efeito Zeeman anômalo
(desdobramento das raias)

B. Cálculo da intensidade das raias,
Inexistência de métodos para calcular, em um átomo, a probabilidade de realizar uma transição de um estado fundamental para outro, a distribuição das intensidades e cálculo das frequências das linhas espectrais. Outra maneira de dizer isto é que a teoria de Bohr possibilitava o cálculo das raias mas não fornecia meios para determinar as intensidades das raias.

C. Propriedades periódicas dos elementos.

3396
3397
3398
3399
3400
3401
3402
3403
3404
3405
3406
3407
3408
3409
3410
3411
3412
3413
3414
3415
3416
3417
3418
3419
3420
3421
3422
3423
3424
3425
3426
3427
3428
3429
3430

Soluções
Extensões da Teoria de Bohr

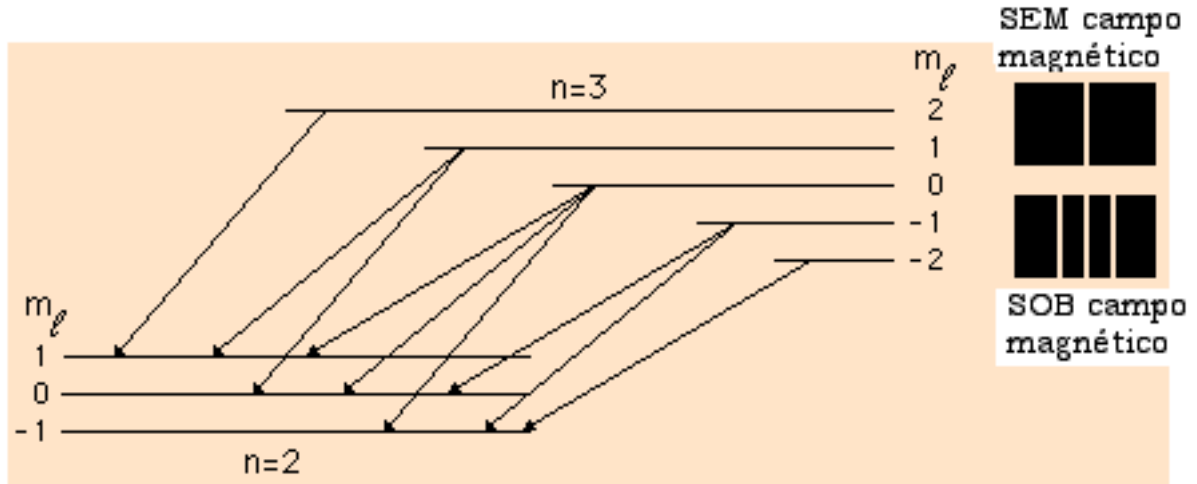
A explicação do efeito Zeeman veio com a revisão da teoria por A. Sommerfeld, que introduziu as órbitas elípticas.

3431
3432
3433
3434
3435

Teoria de Bohr-Sommerfeld,

Fatos experimentais não explicados pela teoria de Bohr,

A. Efeito Zeeman,



3436
3437
3438
3439
3440

Figura NN. Ilustração do efeito Zeeman normal. Sob campo magnético uma raia espectral bem definida como a transição $n=3 \rightarrow 2$ do átomo de hidrogênio se desdobra em raias múltiplas.

3441
3442
3443
3444
3445
3446

O desdobramento das raias espectrais observado no espectro de emissão do hidrogênio - efeito Zeeman - não podia ser explicado pela Teoria de Bohr, exigindo uma correção por meio da introdução de números quânticos suplementares

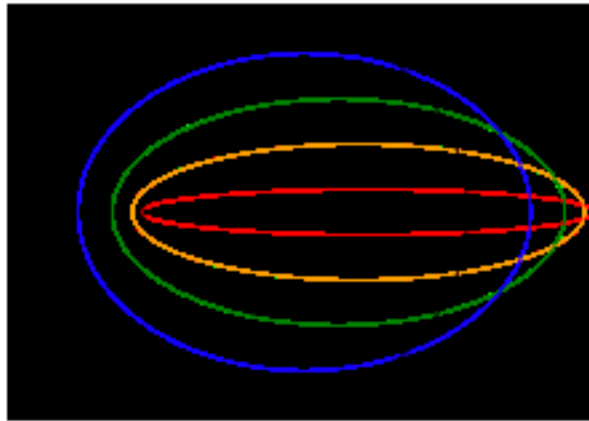
3447
3448
3449
3450
3451
3452
3453
3454
3455
3456
3457
3458
3459
3460
3461
3462
3463
3464

3465
3466
3467
3468
3469
3470
3471

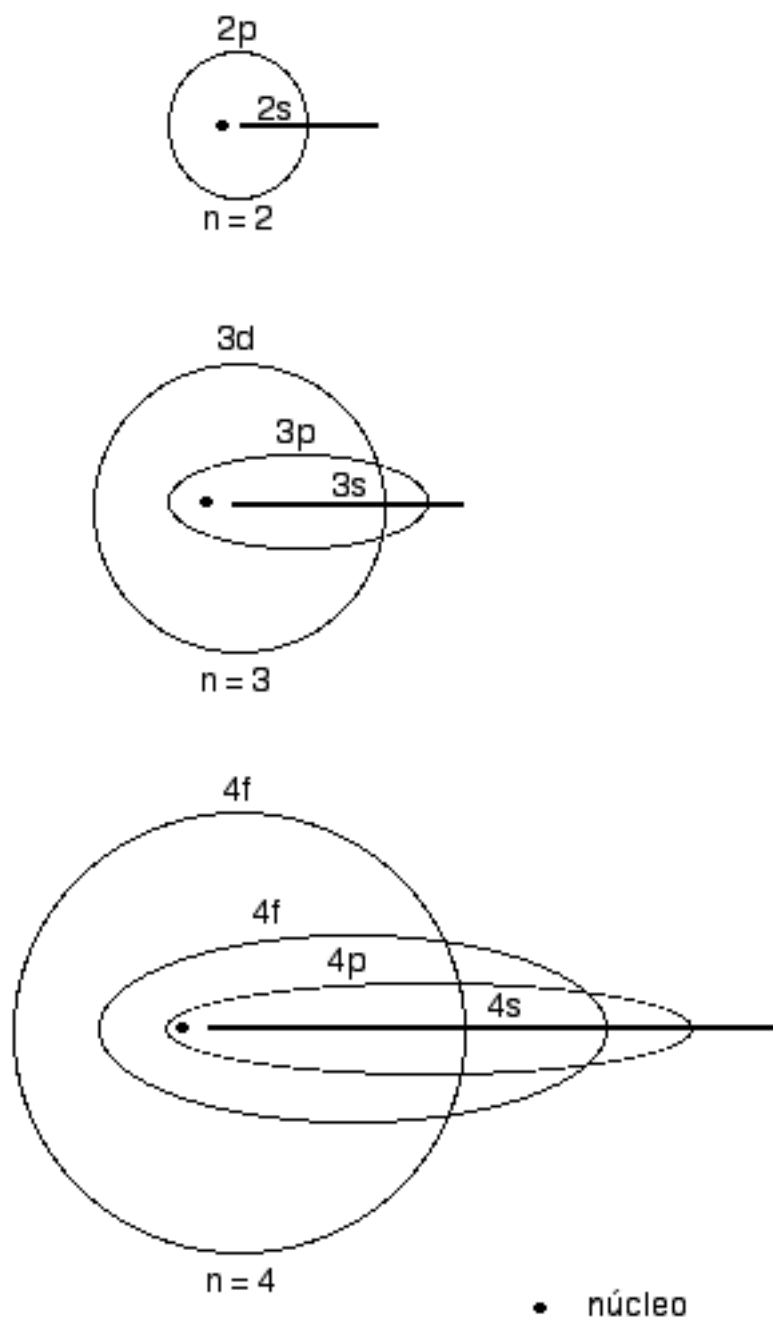
1a correção

Introdução de um novo número quântico, ℓ

Introdução das órbitas elípticas



3472
3473
3474
3475
3476
3477
3478
3479
3480
3481
3482
3483
3484
3485
3486
3487
3488



3489
 3490
 3491
 3492
 3493
 3494
 3495
 3496
 3497
 3498
 3499

Figura O7d.1: Órbitas elípticas da teoria de Bohr-Sommerfeld. Para uma átomo multieletrônico, o elétron que estiver alojado em uma órbita elíptica estará sujeito a uma maior atração pelo núcleo quando estiver na parte interna do átomo, tornando-se mais estável. Assim o orbital 4p terá uma energia menor do que o orbital 4f.

3500 **Resumo 1,**

3501
3502 Na expressão que determina a energia do elétron, em adição
3503 ao número quântico principal “n” inicial, foi incluído mais um
3504 número quântico (denominado azimutal), “ℓ”, com valores
3505 inteiros entre 0 e n-1, e que determinava a forma das órbitas
3506 elípticas.

3507 O momento angular do elétron na órbita elíptica é
3508 relacionado a “ℓ” por uma expressão semelhante à do momento
3509 angular na órbita circular:

3510

$$mvr = \frac{h}{2\pi} (l + 1)^{1/2}$$

3511
3512 Para a órbita mais próxima do núcleo, o número quântico
3513 principal “n” é igual a 1 e a forma da órbita é circular.

3514 Para a órbita seguinte o número quântico principal é 2,
3515 sendo possível uma órbita circular e uma elíptica.

3516 Assim,

3517
3518 No modelo de Bohr:

3519 n = 1 { E no nível “K”

3520 n = 2 { E no nível “L”

3521 n = 3 { E no nível “M”

3522
3523 No modelo de Sommerfeld:

3524 n = 1 { ℓ = 0 E no nível “K”

3525
3526 n = 2 { ℓ = 0 E no nível “Lo”

3527 ℓ = 1 E no nível “L1”

3528
3529 n = 3 { ℓ = 0 E no nível “Mo”

3530 ℓ = 1 E no nível “M1”

3531 ℓ = 2 E no nível “M2”

3532
3533 Com esta “correção” a teoria se aproximava dos dados
3534 espectroscópicos experimentais, explicando a multiplicidade de
3535 algumas das linhas espectrais (efeito Zeeman normal.).

3541
3542
3543
3544
3545
3546
3547
3548
3549
3550
3551
3552
3553
3554
3555
3556
3557
3558
3559
3560
3561
3562
3563
3564
3565
3566
3567
3568
3569
3570
3571
3572
3573
3574
3575
3576
3577
3578
3579
3580
3581
3582
3583
3584
3585
3586
3587
3588
3589

2a correção,

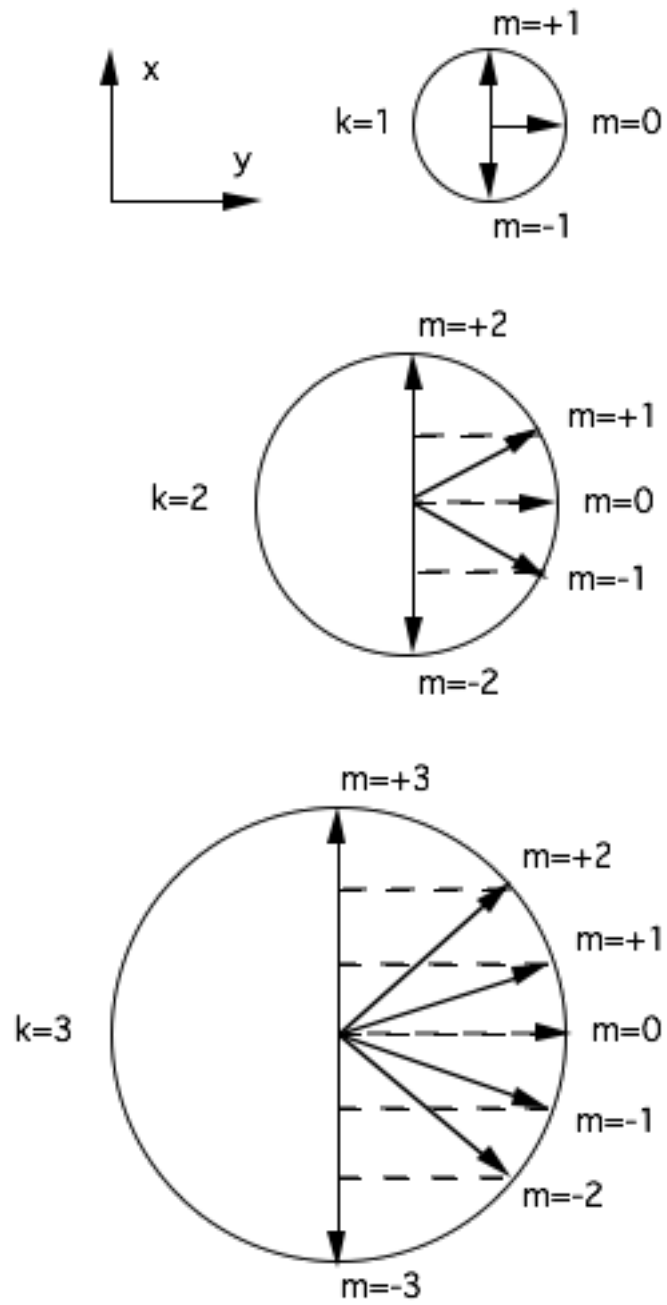
Quantização espacial,

Considere um átomo de hidrogênio sob a ação de um campo, magnético ou elétrico, fraco mas suficiente para induzir o alinhamento na direção do campo aplicado. Neste caso o átomo ocupará uma das orientações finitas possíveis no espaço em relação ao campo externo. Sob a ação de campos elétrico e magnético uniformes, a componente do momento angular total na direção do campo deverá ser um múltiplo inteiro de $h/2\pi$. Esta condição restringe a orientação do plano que contem o núcleo e o vetor velocidade do elétron (plano da órbita) a algumas direções definidas. Neste caso ocorre uma quantização do espaço. Quando o campo é reduzido, lentamente, a expressão da energia torna-se idêntica daquela obtida pela quantização do átomo livre e com o vetor do momento angular do elétron em uma das posições (ou orientações) possíveis em relação à direção do campo aplicado inicialmente.

Esta quantização espacial está ilustrada na Figura 07d.2. O vetor representando o momento angular total "p" é uma perpendicular ao plano da órbita e mede $kh/2\pi$. A componente no eixo "z" do momento angular é $k\cos\theta(h/2\pi)$, onde " θ " é o ângulo entre o vetor "p" e o eixo "z". Obtem-se que $\cos\theta = m/k$. Os valores de k variam entre ± 1 até $\pm k$. O estado de menor energia do hidrogênio $k = 1$ permite apenas dois valores para "m", +1 e -1. Isto corresponde a um movimento no plano xy no sentido horário ou anti-horário. Para $k = 2$ são possíveis quatro orientações (ver figura). Os valores $\pm k$ para "m" correspondem sempre a orbitais localizados no plano xy.

3590
3591
3592

%



3593
3594
3595
3596
3597
3598
3599
3600
3601

Figura 07d.2: Quantização espacial das órbitas pela teoria de Bohr-Sommerfeld.

3602 **3a correção,**

3603
3604 **Número quântico magnético “*m*”**

3605 As sub-linhas observadas em algumas raias (efeito Zeeman
3606 anormal) quando os átomos emissores foram colocados sob a
3607 ação de um campo magnético foram explicadas, admitindo-se a
3608 influência do campo sobre a orientação espacial do plano da
3609 órbita do elétron. Isto significou a introdução do terceiro número
3610 quântico, o número quântico magnético “*m*”.

3611
3612
3613 **Número quântico de “spin”, “*m_s*”**

3614 Em 1925 Goudsmit e Uhlenbeck atribuíram as linhas duplas
3615 (dubletes) presentes nas raias do espectro de emissão de metais
3616 alcalinos como sendo devidas ao movimento de rotação do elétron
3617 (spin), o que significa que o elétron comporta-se como um imã.
3618 Esse movimento de rotação pode ter dois sentidos, horário ou
3619 anti-horário. Este fato preve que um elétron em um dado nível de
3620 energia apresentará dois valores de energia, ligeiramente
3621 diferentes, dependendo da orientação do movimento de rotação.
3622 Dai a presença de linhas muito próximas no espectro. As
3623 observações espectroscópicas exigiram que o momento angular
3624 associado com a rotação do elétron fosse definido pela expressão,
3625

$$m_s h / 2\pi$$

3626
3627 onde “*m_s*” é o quarto número quântico. Este novo número
3628 quântico varia entre +1/2 e -1/2
3629
3630
3631
3632
3633
3634
3635
3636
3637
3638
3639
3640
3641

Resumo dos números quânticos,





Ficaram definidos 4 números quânticos,

“ n ” = número quântico principal,
número inteiro positivo variando de 1 até n .
define o valor da energia do orbital.

“ l ” = número quântico azimutal,
número inteiro variando de 0 até $n-1$.
define a forma do orbital.

“ m ” = número quântico magnético,
número inteiro variando entre “-” e “+”.
define a orientação espacial do orbital.

“ m_s ” = ou “ s ” número quântico de “spin”.
valores possíveis: $\pm 1/2$.
define a orientação do spin do elétron.

	números quânticos	
órbita		n
formato		l
inclinação		m
spin		s

3661

3662

3663

3664

3665

3666

3667

3668

3669

Estrutura do átomo 2

Mecânica Ondulatória

A solução dos problemas da teoria de Bohr para o átomo exigia o desenvolvimento de novos métodos.

Um passo importante foi o desenvolvimento do conceito de "ondas da matéria" por L de Broglie (1892>1987) que relacionou "momento" ($p = mv$) com "comprimento de onda".

A solução veio por duas abordagens:

1. Mecânica matricial > Heisenberg, Pauli, Dirac
2. Mecânica ondulatória > Schrodinger

A equivalência matemática das duas abordagens foi demonstrada por C. H. Eckart (1902>1973) em 1926.

Para saber mais:

1. C.H. Eckart, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, (1926), 12, 473-476.
2. E. Segrè, From X-Rays to Quarks - modern physicists and their discoveries, Dover, Mineola NY, 207, ch 8.

Neste TXT será tratado a solução de Schrodinger.

Os trabalhos de Schrödinger, publicados em 1926, para estabelecer uma **mecânica ondulatória**, equivalente à mecânica clássica, considerou:

identidade formal da equação de propagação da vibração em meios contínuos com a equação da propagação da onda de luz da óptica geométrica.

Considerando essa identidade e, utilizando:

1. Relação de Planck >quantização da luz,
2. Relação de Broglie >dualidade partícula onda,
3. Função de Hamilton >analogia entre mecânica e óptica

Schrödinger estabeleceu relações de correspondência entre as grandezas físicas clássicas e operadores matemáticos, **propondo uma equação da evolução da mecânica ondulatória à semelhança da equação da onda luminosa da óptica geométrica.**

A radiação pode ser representada por uma função que considera a posição "x" e tempo "t" :

3718
3719

$$A(x, t) = A_0 \cos\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)\right]$$

3720

após um pouco de matemática ...temos

3723

3724

$$\left[-\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} + U\right]\psi = E\psi$$

3725

3726

Equação de Schrodinger mono-dimensional

3727

3728

3729

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \left[\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right] + U\psi = E\psi$$

3730

3731

Equação de Schrodinger tri-dimensional

3732

3733

3734

3735

3736

3737

3738

3739

3740

3741

3742

3743

3744

3745

3746

3747

3748

3749
3750
3751
3752
3753
3754
3755
3756
3757
3758
3759
3760
3761
3762
3763
3764

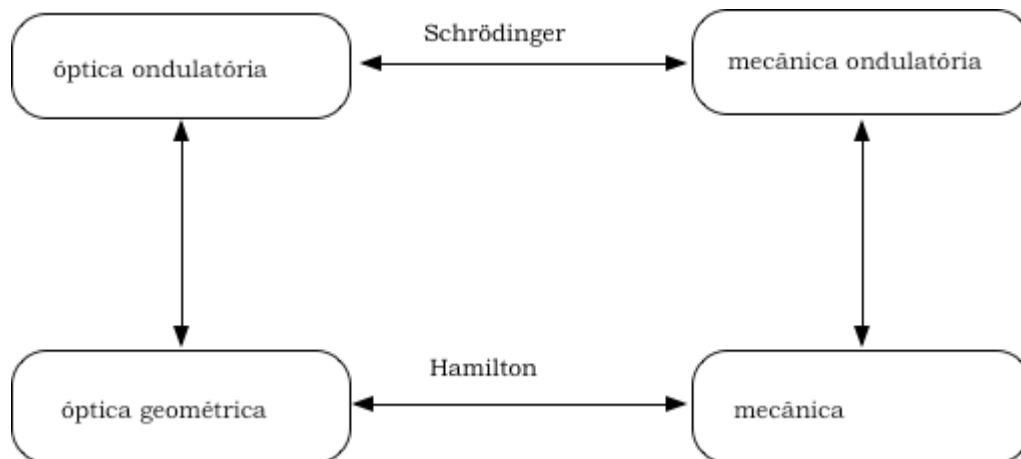
Observação 1

Analogia entre a óptica e a mecânica

Nos anos 1830 W.R. Hamilton (1805>1865) estabeleceu uma analogia formal entre a óptica e a mecânica através da equivalência matemática entre o princípio do extremo da óptica geométrica (Princípio de Fermat) e a mecânica corpuscular (Princípio de Maupertuis).

Quase um século depois esta analogia óptico-mecânica desempenhou um papel fundamental no desenvolvimento da mecânica ondulatória por E. Schrödinger (1887>1961) em 1926.

P.L. Maupertuis (1698>1759), P. de Fermat (1607(?)>1665)



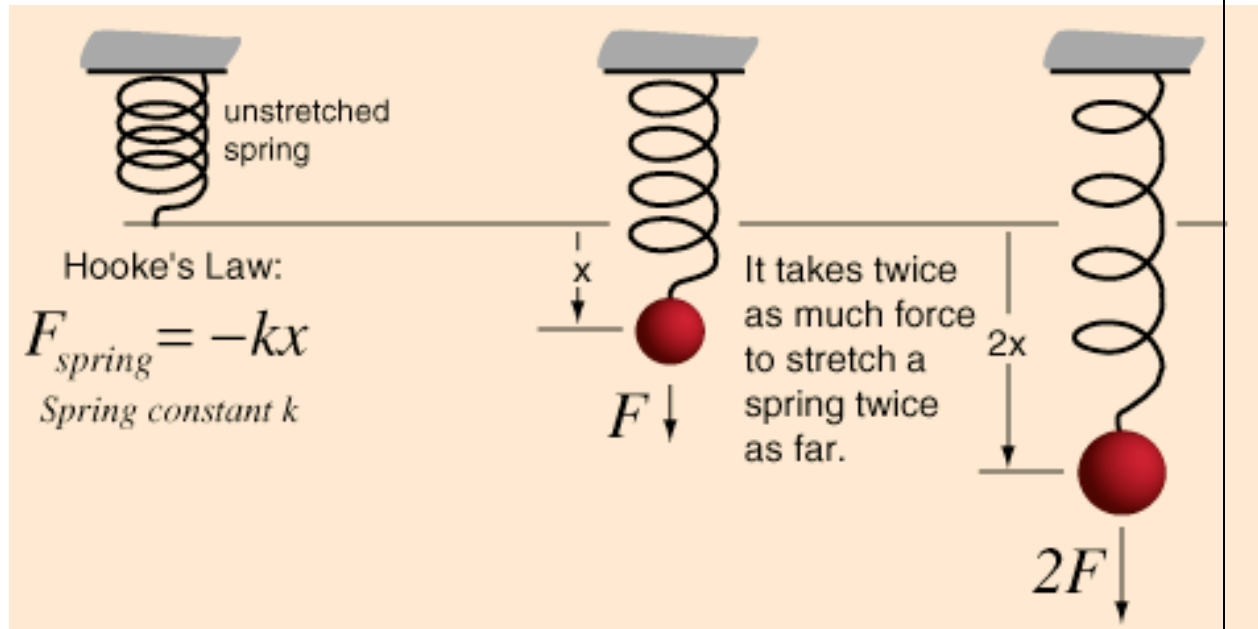
Complementação de Schrödinger da analogia de Hamilton entre a óptica e a mecânica.

3765
3766
3767
3768
3769
3770
3771
3772
3773
3774
3775
3776
3777
3778
3779
3780
3781
3782
3783
3784

ref: C. Joas, C. Lehner, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 40 (2009) 338–351.

3785
3786
3787
3788
3789

Observação 2,
Lei de Hooke
1660, R. Hooke (1635>1703)



3790
3791
3792
3793
3794
3795
3796
3797
3798
3799

ref: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/permot2.html#c3>

A Lei de Hooke estabelece que a força "F" necessária para estender ou comprimir uma mola de uma distância "x" é proporcional a essa distância.

A transcrição matemática do fato é dada pela expressão:

$$F = kx$$

3800
3801
3802
3803
3804
3805

Na expressão o fator "k" é uma constante característica da mola (coeficiente de elasticidade).

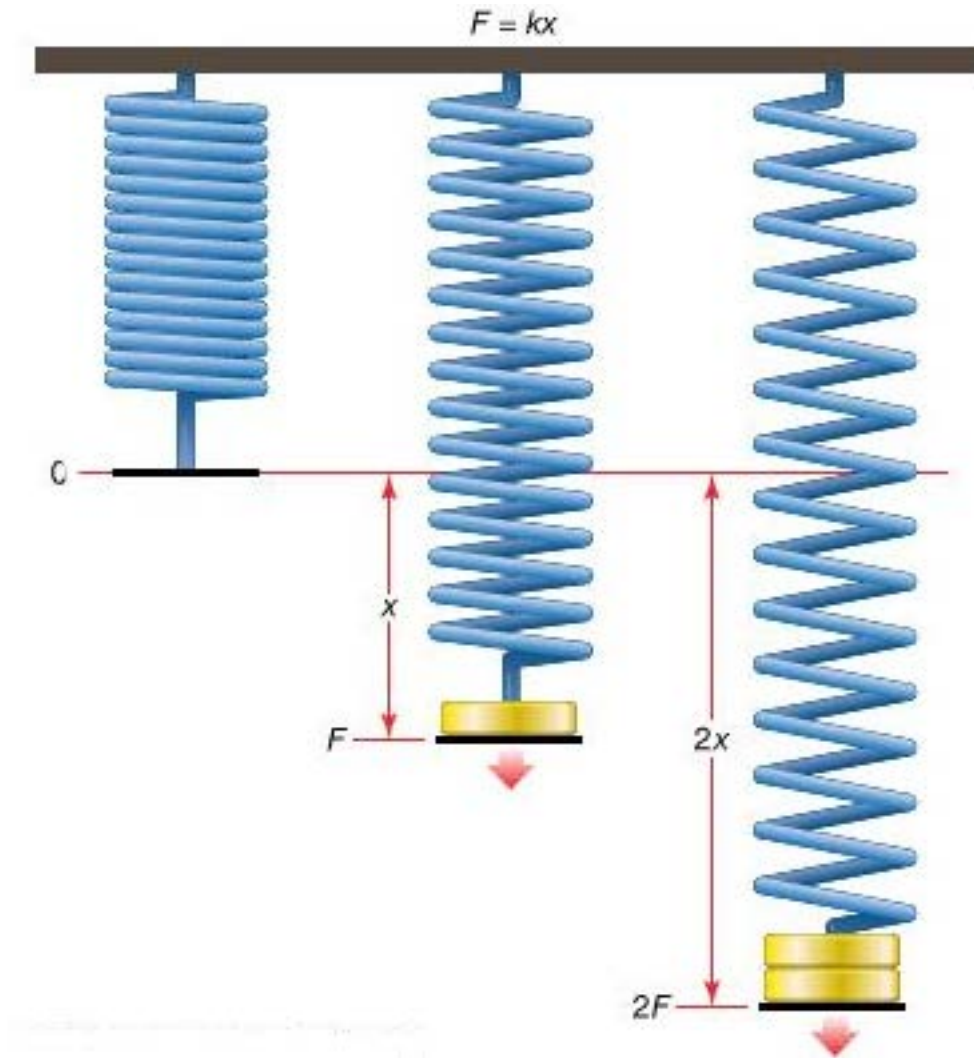
3806
3807
3808
3809
3810
3811
3812
3813
3814
3815

Referências,

1. M. Kline, Mathematics and the Physical World, Dover , New York NY, 1981, pp274>297.
2. A. Beiser, Concepts of Modern Physics, McGraw Hill & Kogakusha, New York and Tokyo, 1967, pp140>151.

3816
3817
3818
3819
3820

&



3821
3822
3823
3824
3825
3826
3827
3828
3829
3830
3831
3832
3833
3834
3835

Movimento oscilatório>Equação da onda>Equação de Schrodinger

O fenômeno físico associado a Lei de Hooke pode ser também escrita matematicamente como equação da onda.

A natureza ondulatória do elétron foi demonstrada experimentalmente (Experimento de Davisson e Germer) portanto pode ser descrita por função de onda.

Partindo da expressão da equação da onda monodimensional é possível desenvolver uma relação com a equação de Schrodinger usando a relação de de Broglie entre comprimento de onda e o momento, e a relação de Planck entre frequência e energia.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \leftarrow \text{particle} \quad E \quad \rightarrow \text{wave} \quad h\nu = \hbar\omega$$

Using the deBroglie relationship

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = k \quad p = \text{electron momentum}$$

Using the Planck relationship

$$\omega = \frac{h\nu}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \quad E = \text{electron energy}$$

$\Psi = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$

Esta função de onda pode ser generalizada para a forma exponencial complexa por intermédio das relações de Euler que gera a função de para uma partícula livre.

$$\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

as derivadas parciais desta expressão em relação ao espaço e tempo são relacionadas com o momento e energia...

(a terminar)

Equação de Schrodinger para o átomo de H2,

Para escrever a equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio (um sistema de duas partículas formado por um elétron de massa " m_e " e carga " $-e$ ", um núcleo de massa " m_n " e carga " $+Ze$ "), deve ser considerada a Energia Potencial de um elétron sob ação do campo eletrostático de um núcleo de carga, " $+Ze$ ", localizado a uma distância " r ".

A expressão desta Energia Potencial é,

$$U = -\frac{Ze^2}{r}$$

O elétron no átomo de hidrogênio está sujeito a um campo de energia potencial de simetria esférica.

Portanto, o uso das coordenadas esféricas polares é pertinente para desenvolver a equação de Schrodinger.

Introdução das coordenadas polares significa escrever as derivadas em relação a x, y, z em termos de " r ", " θ ", " ϕ ".

A equação de Schrödinger 3D assume o seguinte aspecto,

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r(\psi) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi$$

onde:

" ψ " = (psi) função

" μ " = (mu) massa reduzida

" r " = distância entre o elétron e o núcleo

" θ " = (theta) coordenada angular

" ϕ " = (phi) coordenada angular

3904
3905
3906
3907
3908
3909
3910
3911
3912
3913
3914
3915
3916
3917
3918
3919
3920
3921
3922
3923
3924
3925
3926
3927
3928
3929
3930
3931
3932
3933
3934
3935
3936
3937
3938
3939
3940
3941
3942
3943
3944

Observação matemática,

Uma das técnicas para resolver uma equação diferencial parcial consiste em separá-la em equações individuais para cada variável envolvida.

Com isso as derivadas parciais ficam expressas como derivadas comuns.

3945 A introdução das coordenadas polares, "r", "θ", "φ" possibilita a
3946 separação da equação de Schrödinger em três partes independentes.

3947
3948 A equação pode ser expressa como sendo o produto, ψ , de três
3949 funções de uma dimensão,

3950
3951 "R" = função radial
3952 "θ" e "φ" = funções angulares.

3953
3954 O novo aspecto da equação de Schrödinger será,
3955

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

3956
3957 onde

3958
3959 A função R depende somente de "r"
3960 A função θ depende somente de "θ"
3961 A função φ depende somente de "φ"

3962
3963
3964 As soluções para a equação da onda de Schrödinger correspondem aos
3965 modos de ressonância do elétron e são denominadas "funções de onda"

As soluções equação da onda de Schrödinger são:

> **Solução da Equação em Φ ,**

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Observe a presença do termo "m" na expressão.

As soluções existem apenas para $m = +/- \ell$

O termo "m", que é um valor inteiro, = número quântico magnético

> **Solução da Equação em Θ , (normalizada)**

$$\Theta_{\ell,m}(\theta) = \frac{(-1)^m}{2^\ell (\ell!)^2} \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \text{sen}^{|m|} \theta \frac{d^{\ell-|m|}(\text{sen}^{2\ell} \theta)}{(d \cos \theta)^{\ell-|m|}}$$

As soluções existem apenas para $\ell = 0,1,2,3\dots n-1$ e m
rever, ver Bockhoff

> **Solução da Equação em R, (normalizada)**

$$R_{n,\ell}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n-\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

As soluções existem apenas para $n = 1,2,3,\dots$
rever, ver Bockhoff

As soluções **dependem** de números quânticos n, ℓ, m .

número quântico principal, "n" = 1,2,3,4...n

número quântico de momento angular, "ℓ" = 0,1,2,3,... n-1

número quântico magnético, "m" = +/- "ℓ"

número quântico da rotação do elétron, "m_s" = +/- 1/2

4016
4017

4018
4019
4020
4021
4022
4023
4024
4025
4026
4027
4028
4029
4030
4031
4032
4033
4034
4035
4036
4037
4038

Seleção de funções $\Phi_m(\phi)$ normalizadas para alguns valores de “m”,

m	$\Phi_m(\phi)$
0	$1/\sqrt{2\pi}$
+1	$(1/2\pi)e^{i\phi}$
-1	$(1/2\pi)e^{-i\phi}$
+2	$(1/2\pi)e^{i2\phi}$
-2	$(1/2\pi)e^{-i2\phi}$

4039
4040

Seleção de funções $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ normalizadas,

ℓ	m	$\Theta_{\ell,m}(\theta)$
0	0	$\sqrt{2/2}$
1	0	$(\sqrt{6/2})\cos\theta$
1	± 1	$(\sqrt{3/2})\text{sen}\theta$
2	0	$(\sqrt{10/4})(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$(\sqrt{15/2})\text{sen}\theta \cos\theta$
2	± 2	$(\sqrt{15/4})\text{sen}^2\theta$

4041
4042
4043
4044
4045
4046

Algumas funções radiais normalizadas, $R_{n,\ell}(r)$,

n	ℓ	$R_{n,\ell}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{3} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{9a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{3a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$

4047
4048
4049

Resumos e Tabelas,

As tabelas seguintes resumem os números quânticos e os estados quânticos permitidos para o elétron nos primeiros três níveis de energia do átomo de hidrogênio ou de íons semelhantes :

Tabela 08c.1: resumo dos números quânticos.

número quântico	função
n	mede a distribuição radial da densidade da carga eletrônica. determina a maior parte da energia de um orbital.
ℓ	descreve o momento angular do elétron e determina o formato do orbital. contribue para a energia
$m\ell$	indica a orientação no espaço do movimento do elétron em relação a um campo magnético externo para um determinado "n" e " ℓ ".
m_s	indica a orientação do movimento de rotação do elétron.

Tabela 08c.2: variação do números quânticos.

número quântico	simbolo	variação
principal	n	1, 2, 3, ...n
azimutal	ℓ	0, 1, 2, ..., n-1
magnético	$m\ell$	0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm \ell$
spin	m_s	$\pm 1/2$

Tabela 08c.3: equivalência entre o número quântico azimutal,*, e os simbolos espectroscópicos.

valores de ℓ	0	1	2	3	4
equivalente	s	p	d	f	g



camada	n	número quântico azimutal, ℓ .	m	m_s	orbital
K	1	0 (s)	0	+1/2, -1/2	1s (2 estados)
L	2	0 (s)	0	+1/2, -1/2	2s (2 estados)
		1 (p)	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	2p (6 estados)
M	3	0 (s)	0	+1/2, -1/2	3s (2 estados)
		1 (p)	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	3p (6 estados)
		2 (d)	-2 -1 0 +1 +2	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	3d (10 estados)

Tabela: descrição da estrutura eletrônica até $n = 3$

4100
4101
4102
4103

&

n	ℓ	m	$R_{n\ell}$	$Y_{\ell m}$	$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell} Y_{\ell m}$
1	0	0	$2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{3} a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{3} a_0} e^{-r/2a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$2 \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} (r/a_0)^2\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2(r/a_0)^2\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(1 - \frac{r}{6 a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(1 - \frac{r}{6 a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

4104

4105
4106
4107
4108
4109
4110
4111
4112
4113
4114
4115
4116
4117
4118

Figura NN. Funções de onda até n = 3

4119 Uma função de onda para um dado conjunto de números
4120 quânticos:

4121 n, ℓ, m, m_s

4122 é chamado de “**orbital**”. O orbital é designado com a notação:

4123

$$n\ell_m$$

4124 onde,

4125 •“**n**”, é escrito como número inteiro.

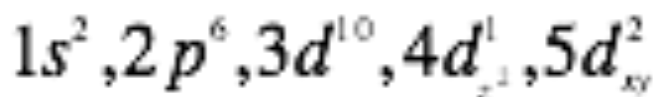
4127 •“**ℓ**”, é escrito usando o equivalente alfabético do seu valor
4128 numérico (ver a tabela **Tabela 08c.3**).

4129 •“**m**”, é designado em termo de probabilidade em relação ao
4130 eixo de coordenadas cartesianas (x, y, z, z²).

4131 •“**x**”, representa a quantidade de elétrons localizados em um
4132 orbital específico ou conjunto de orbitais.

4133

4134 **Exemplo :**



4135

4136

4137

4138 Observação,

4139

4140 s = sharp

4141 p = principal

4142 d = difuse

4143 f = fundamental

4144

4145

4146

4147

4148

4149

4150

4151

4152

4153

4154

4155
4156

&

TABLE 2-1
Hydrogen atom wave functions: Angular factors

<i>l</i>	<i>m_l</i>	Angular factors		Functions of θ	Real wave functions		Shapes
		Related to angular momentum	Θ		In Polar coordinates	In Cartesian coordinates	
0(s)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
1(p)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r}$	
2(d)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2}$	
	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$	
	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2}$	

SOURCE: Adapted from G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, with permission.
NOTE: The relations $(e^{i\phi} - e^{-i\phi})/2i = \sin \phi$ and $(e^{i\phi} + e^{-i\phi})/2 = \cos \phi$ can be used to convert the exponential imaginary functions to real trigonometric functions, combining the two orbitals with $m_l = \pm 1$ to give two orbitals with $\sin \phi$ and $\cos \phi$. In a similar fashion, the orbitals with $m_l = \pm 2$ result in real functions with $\cos^2 \phi$ and $\sin^2 \phi$. These functions have then been converted to Cartesian form by using the functions $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, and $z = r \cos \theta$.

4157
4158
4159
4160
4161
4162
4163
4164
4165
4166
4167
4168
4169
4170
4171
4172
4173
4174
4175
4176

Tabela 08c. 5: funções de onda, fatores angulares.

Regras para preenchimento dos orbitais

As regras abaixo determinam a seqüência e as condições do preenchimento dos orbitais por elétrons nos átomos.

As regras refletem a necessidade de dispersar, ao máximo, as cargas eletrônicas para minimizar as forças de repulsão inter-eletrônicas.

1. Princípio do "aufbau" (construção da configuração eletrônica).

A configuração eletrônica é "montada" atribuindo elétrons aos orbitais em ordem crescente de nível de energia, iniciando-se com o de menor energia.

2. Regra de Hund.

Quando os orbitais disponíveis em determinado nível quântico estão degenerados (ie tem a mesma energia), deverá ser preservada a máxima multiplicidade dos spin. Assim, o preenchimento dos orbitais deverá ser realizado em duas etapas:

a] cada um dos orbitais disponíveis deverá ser preenchido sequencialmente até que os mesmos atinjam o estado semi-ocupado. Nesta situação os elétrons deverão ter o mesmo número quântico de spin (ie os spins deverão ser paralelos).

b] Quando cada um dos orbitais degenerados estiverem semi-preenchidos, o preenchimento ocorrerá com o emparelhamento dos elétrons, obedecendo o princípio da exclusão de Pauli.

3. Princípio da exclusão de Pauli.

Dois elétrons não poderão ter o mesmo conjunto dos quatro números quânticos. Como só podem existir dois valores para o número quântico de spin, "ms", um orbital só poderá conter dois elétrons com spins opostos.

4. carga nuclear efetiva

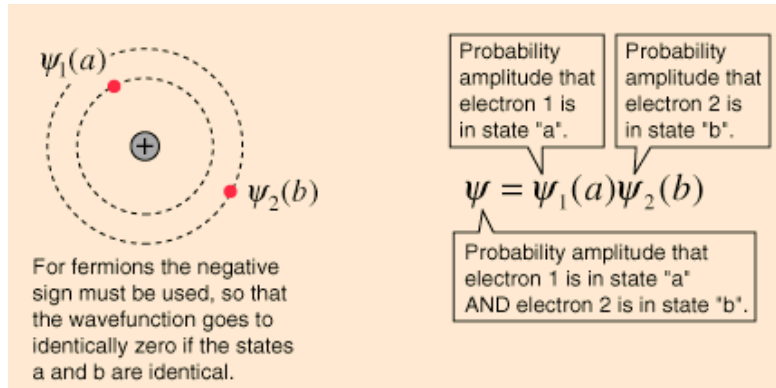
Na estabilidade do conjunto eletrônico nos átomo polieletrônicos deve-se, também, considerar o conceito da carga nuclear efetiva. Uma análise qualitativa do posicionamento de um elétron em um determinado orbital mostra que um elétron localizado em um orbital que apresenta densidade eletrônica próxima do núcleo é estabilizado pela interação com o centro positivo. Um exame da figura com o plot das distribuições radiais mostra que, para qualquer valor de "n", as funções correspondentes aos orbitais "s" são as que apresentam maior grau de interpenetração. Assim, a ordem relativa da estabilidade dos orbitais é $s > p > d > f$. São a geometria e a orientação dos orbitais que determinam a eficiência como blindagem em relação aos elétrons mais externos.

4227
4228
4229
4230
4231
4232
4233
4234
4235
4236

Pauli Exclusion Principle

No two electrons in an atom can have identical quantum numbers. This is an example of a general principle which applies not only to electrons but also to other particles of half-integer spin (fermions). It does not apply to particles of integer spin (bosons).

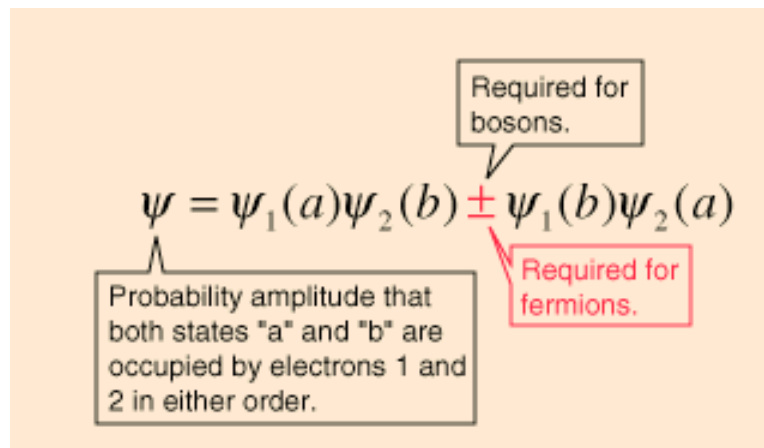
The nature of the Pauli exclusion principle can be illustrated by supposing that electrons 1 and 2 are in states a and b respectively. The wavefunction for the two electron system would be



4237
4238
4239
4240
4241
4242
4243
4244
4245
4246

but this wavefunction is unacceptable because the electrons are identical and indistinguishable. To account for this we must use a linear combination of the two possibilities since the determination of which electron is in which state is not possible to determine.

The wavefunction for the state in which both states "a" and "b" are occupied by the electrons can be written



4247
4248
4249
4250
4251
4252
4253
4254
4255
4256
4257
4258
4259

The Pauli exclusion principle is part of one of our most basic observations of nature: particles of half-integer spin must have antisymmetric wavefunctions, and particles of integer spin must have symmetric wavefunctions. The minus sign in the above relationship forces the wavefunction to vanish identically if both states are "a" or "b", implying that it is impossible for both electrons to occupy the same state.

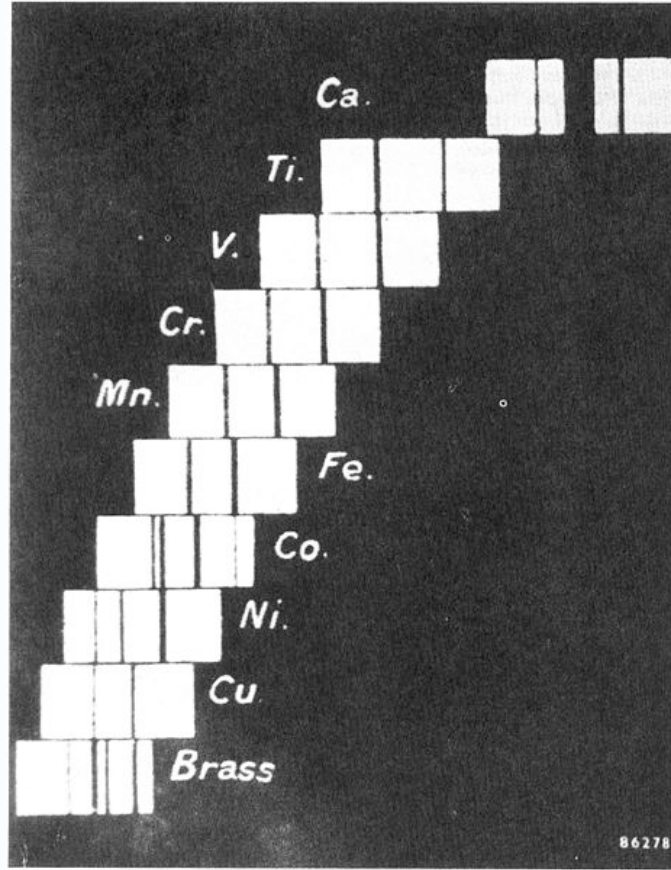
referência: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pauli.html>

4260
4261
4262
4263
4264

Espectro de raios-X e o número atômico

Experimento de Moseley

Investigação das raias do espectro de emissão de raios-X usando difração de raios-X



4265
4266
4267
4268
4269
4270
4271
4272
4273
4274
4275
4276
4277
4278
4279
4280
4281
4282
4283
4284
4285
4286

Figura NN. Registro fotográfico das raias de emissão Kalfa e Kbeta do espectro de emissão de raios-X de alguns elementos do 4 periodo (Ca >Cu, latão (cobre e zinco))

4287
4288
4289
4290
4291

Retrospectiva,

A tabela de Mendeleev situava o **Iodo após o Telúrio** apesar da inconsistência nas suas massas atômica relativas.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

4292
4293
4294
4295
4296
4297
4298
4299
4300
4301
4302
4303
4304
4305
4306
4307
4308
4309
4310
4311
4312
4313
4314
4315
4316
4317
4318

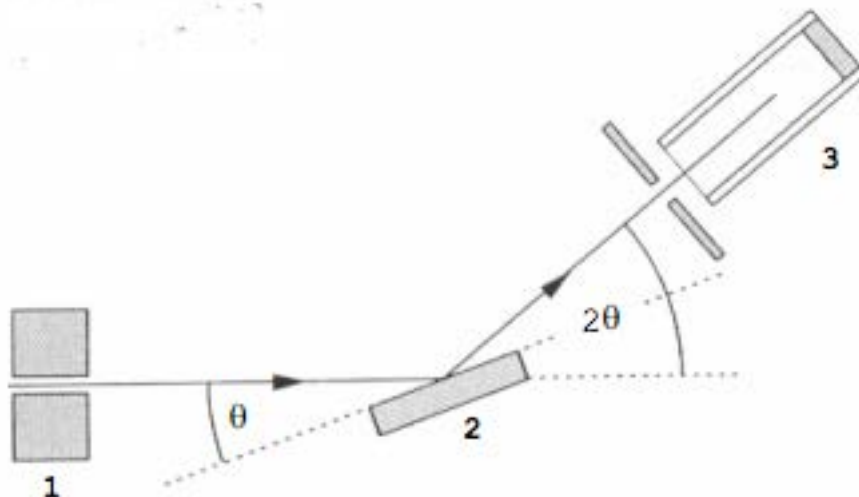
Não era possível medir o número atômico que era apenas a posição de um elemento na TP.

4319
4320
4321
4322
4323
4324
4325
4326

Uma solução,

H.G.J. Moseley (1887>1915) realizou em 1910 um experimento que cujo resultado permitia a medição de uma propriedade relacionada com a posição do elemento na TP.

Experimento de Moseley,



4327
4328
4329
4330
4331
4332
4333
4334
4335

Figura HM, 1. Colimador, 2. Monocristal, 3. Detector

Usando um emissor de elétrons, Moseley bombardeou amostras de diferentes elementos e constatou a emissão de raios-X pelos mesmos.

A análise do registro das freqüência dos raios-X emitidos pelos diferentes elementos resultou nas seguintes conclusões:

1. Cada elemento emitia raios-X de freqüência diferente e característico.

2. Freqüências das emissões estavam matematicamente relacionadas com as posições dos elementos na TP.

4340
4341
4342
4343
4344
4345
4346
4347
4348
4349
4350
4351
4352
4353

O experimento permitia “medir” o número atômico.

Veja o gráfico da freqüência em função do número atômico gera uma linha reta. (gráfico da freqüência em função do peso atômico não é linear)

4354
4355
4356
4357
4358
4359
4360
4361
4362
4363

4364
4365
4366
4367
4368
4369
4370
4371

Resumo da descoberta:

... a raia mais intensa na região de alta frequência no espectro de emissão de raio-X de um elemento estava relacionada com o número atômico, Z.

Essa raia é conhecida como a linha “K α ”.

Moseley descobriu que essa relação podia ser expressa por uma fórmula simples.

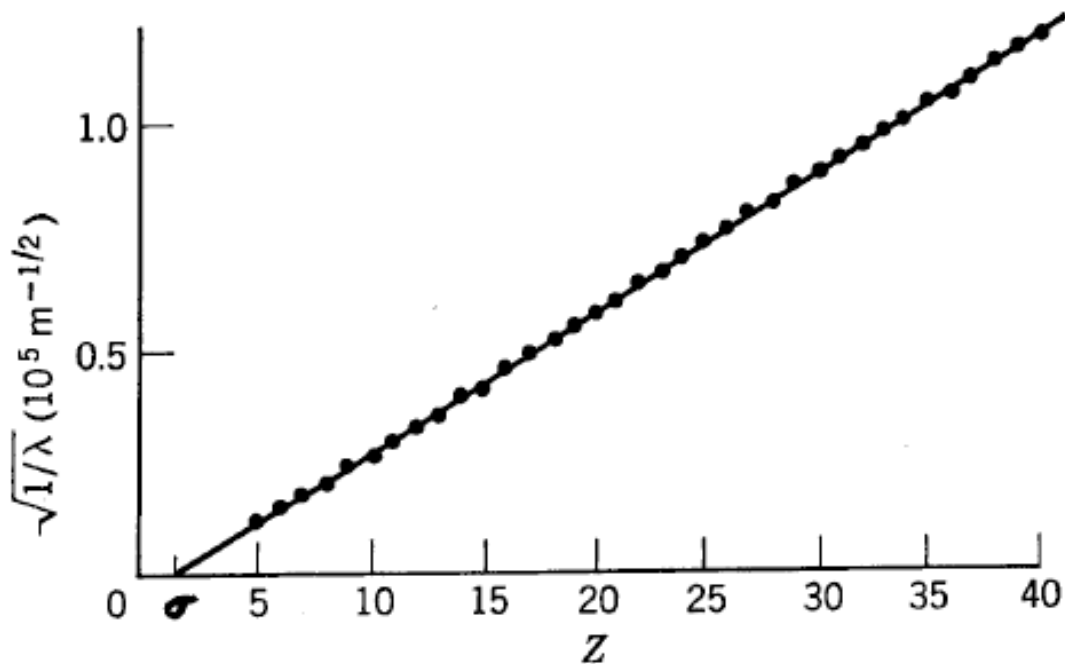
$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

onde

f : frequência da raia K α

k_1 e k_2 são constantes que dependem do tipo de raia.

Moseley derivou a expressão plotando a raiz quadrada da frequência contra o número atômico.



4372
4373
4374
4375
4376
4377
4378
4379
4380
4381

A descoberta deu sentido ao número atômico ao explicar/justificar as posições dos elementos na TP.

O experimento forneceu a justificativa experimental para validar o conceito, até então, empírico do número atômico.

Este resultado forneceu mais uma justificativa para o modelo do átomo Bohr.

4382 **Explicação:**

4383
4384 A energia dos fótons que podem ser emitidos pelo átomo de
4385 Hidrogênio, segundo a derivação de Bohr da expressão de Rydberg, é dada
4386 pela diferença entre dois níveis de energia:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e q_e^2 q_Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

4387
4388 Em 1914 foi observado que a expressão de Moseley podia ser
4389 explicada usando o modelo do átomo postulado por Bohr em 1913 se fossem
4390 feitas duas suposições:
4391

4392 **1.** A raia mais intensa do espectro de emissão, a raia K alfa, fosse o
4393 resultado da transição de um único elétron entre os níveis K e L. (Obs: O
4394 nível K é o mais próximo do núcleo e o nível L é a camada imediatamente
4395 subsequente e cujos números quânticos de energia são 1 e 2, respectivamente).
4396

4397 **2.** O termo “Z” da expressão de Bohr poderia ser reduzido de uma
4398 unidade.
4399

4400 Substituindo, temos:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e q_e^4 (Z - 1)^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

4402 Dividindo ambos lados por h (conversão de E em f) temos:
4403
4404

$$f = \nu = \frac{m_e q_e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{3}{4} \right) (Z - 1)^2 = (2.48 * 10^{15} \text{ Hz})(Z - 1)^2$$

4405 A substituição das constantes produz o valor: 2.47×10^{15} Hz, que é
4406 consistente com o valor derivado, empiricamente, por Moseley: 2.48×10^{15}
4407 Hz.
4408

4409 **A frequência encontrada é a mesma da linha alfa da série de Lyman**
4410 **que corresponde à transição do nível 1s para 2p no átomo de Hidrogênio.**
4411

4412 O experimento de Moseley mostrou que o ordenamento correto do
4413 elementos na tabela periódica deveria ser através do **número atômico**
4414 (quantidade de prótons presentes no núcleo)
4415
4416
4417
4418
4419
4420
4421
4422
4423
4424
4425

Tabela Periódica Moderna

O experimento de Moseley associou o “número atômico” a um valor físico mesuravel.

A configuração eletrônica, fornecida pela mecânica ondulatória, e o ordenamento dos elementos de acordo com o número atômico permitiram a reorganização da classificação periódica de Medeleev.

O resultado dessa reorganização estabeleceu a relação das propriedades químicas dos elementos com a configuração eletrônica.

ref. A.E. Ruark, H.C. Urey, *Atoms, Molecules and Quanta*, volume 1, Dover Publications, New York, 1964, cap IX, pp270>294

Organização da tabela periódica:

1. Periodos

- a. Período é a seqüência horizontal da tabela periódica.
- b. Existem 7 periodos.
- c. Os periodos são
 1. H > He
 2. Li > Ne
 3. Na > Ar
 4. K > Kr
 5. Rb > Xe
 6. Cs > Rn
 7. Fr > incompleta
- d. Os raios atômicos diminuem da E para D
- e. Os raios iônicos aumentam da E para a D em qualquer período
- f. As propriedades metálicas diminuem da E para D

4470
4471
4472
4473
4474
4475
4476
4477
4478
4479
4480
4481
4482
4483
4484
4485
4486
4487
4488
4489
4490
4491
4492
4493
4494
4495
4496
4497
4498
4499
4500
4501
4502
4503
4504
4505
4506
4507
4508
4509
4510
4511
4512

2. Grupos ou Famílias

- a. Um grupo ou família é a coluna vertical da tabela periódica
- b. Uma família de elementos possui características químicas semelhantes devido a configurações eletrônicas semelhantes dos respectivos níveis de valência (camada dos elétrons externo)
- c. Os raios atômicos aumentam de cima para baixo em qualquer grupo
- d. As propriedades metálicas aumentam de cima para baixo em qualquer grupo
- e. Nomes
 1. Grupo IA é denominado "Metais alcalinos"
 2. Grupo IIA é denominado "Metais alcalino-terrosos"
 3. Grupo B é denominado "Elementos de transição"
 4. Grupo IIIA é denominado "Família do Alumínio"
 5. Grupo IVA é denominado "Família do Carbono"
 6. Grupo VA é denominado "Família do Nitrogênio"
 7. Grupo VIA é denominado "Calcogênios"
 8. Grupo VIIA é denominado "Halogênios"
 9. Grupo VIIIA é denominado "Gases nobres"

Periodicidade das propriedades dos elementos

4513
4514
4515
4516
4517
4518
4519
4520
4521
4522
4523
4524
4525
4526
4527
4528
4529
4530
4531
4532
4533
4534
4535
4536
4537
4538
4539
4540
4541
4542
4543
4544
4545
4546
4547
4548
4549
4550
4551
4552
4553
4554
4555

caracter metálico > estagios de agregação atômica

volume atômico e iônico

energia de ionização

eletronegatividade

4556
4557
4558
4559
4560
4561
4562
4563
4564
4565
4566
4567
4568
4569
4570
4571
4572
4573
4574
4575
4576
4577
4578
4579
4580
4581
4582
4583
4584
4585
4586
4587
4588
4589
4590
4591
4592
4593
4594
4595
4596
4597
4598
4599
4600
4601
4602
4603
4604
4605
4606
4607
4608
4609
4610
4611

Estrutura da matéria & Tabela periódica

- Classificação Periódica** > Mendeleev (**peso atômico**, propriedades)
- eletricidade** pilha de Volta
- tubos de descarga** > Geissler, Crookes
- Thomson** > raios catódicos > identificação do elétron
- Goldstein** > raios anódicos > prótons
- Röntgen** > descoberta de raios-X
- von Laue** > difração de raios-X > natureza dos raios-X = radiação eletromagnética
- Becquerel** > correlação entre efeitos dos Raios-X com fosforescência natural ?
fosforescência de materiais radioativos naturais
emissão de partículas
- Curies** > descoberta de novos elementos radioativos Po e Ra
- Rutherford** > identificação das partículas radioativas
- Rutherford** > interação das partículas alfa (He^{+2}) com a matéria
- Rutherford** > modelo para o átomo
- teorias sobre átomos**
- Thomson > pudim
- Nagaoka > saturno
- Rutherford > planetário
- Bohr > planetário mais quantização
sucessos & problemas
correções de Sommerfeld
provas experimentais
efeito Zeeman, resolução das linhas c/ campo magnético
efeito Stark, resolução das linhas com campo elétrico
- Schrodinger > mecânica ondulatória > soluções da equação de Schrodinger > números quânticos
- Hund, Pauli > regras preenchimento de orbitais
- enquanto isso...**
- corpo negro > “catástrofe ultra-violeta” > quantização da energia
- efeito foto-elétrico natureza quântica da luz
- efeito Compton > espalhamento de fótons por elétrons > conservação do momento e da energia > de Bragg
- conexão partícula-onda
- enquanto isso...**
- espectro da radiação solar Fraunhofer
- espectrografo > Bunsen, Kirchhoff
- espectro do H_2 raios > fórmula de Balmer, Rydberg
- confirmação experimental do número atômico Moseley
- finalmente...**
- Classificação Periódica moderna** > (**número atômico**, propriedades)

Anexos

1. Elétrons da camada de valência

A camada de valência é o nível externo da camada eletrônica. Em geral são os elétrons da camada de valência que determinam o comportamento químico do átomo.

O comportamento químico pode ser decorrente de :

- perda de elétron (metais alcalinos e alcalino terrosos)
- compartilhamento de elétron (ligação covalente)
- ganho de elétrons (elementos representativos pesados)

Os elétrons da camada de valência são responsáveis pela condutividade eletrônica.

O uso conceito de elétrons de valência como determinante do comportamento químico requer cuidado com os metais de transição.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Configuração externa	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ² 3d ¹⁰	4s ² 3d ¹⁰
Elétrons de valência	3	2, 4	25	2, 6	2, 7	2, 3	2, 3	2, 3	1, 2	2

2. Comportamento Químico e Configuração Eletrônica.

Existem dois comportamentos químicos importantes particulares de que ocorrem em alguns elementos representativos pesados e cuja compreensão requer conhecimento da configuração eletrônica.

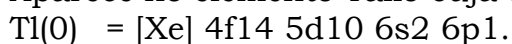
Efeito do Par Inerte e Anfoterismo,

No grupo IIIA aparecem dois fenômenos importantes, provocados pela estrutura eletrônica, que afetam o comportamento químico,

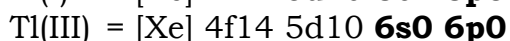
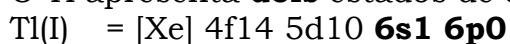
Efeito do par inerte Anfoterismo.

Efeito do par inerte

Aparece no elemento Tálcio cuja configuração eletrônica é:



O Tl apresenta **dois** estados de oxidação, 1 e 3:



O estado de oxidação +1 é o mais estável.

Anfoterismo

Surge com o elemento Alumínio cuja configuração eletrônica é:



O Al reage via reação de óxido-redução, com ácidos e bases gerando o íon Al(III)

2.2 Efeito do par inerte,

Fatos:

No grupo IIIA o estado de oxidação mais estável é +3.

Todavia observa-se a estabilização do estado de oxidação +1 no elemento mais pesado, Tl.

O favorecimento desse estado de oxidação é comprovado pelo poder oxidante do íon Tl^{+3} .

Este comportamento, aparentemente anômalo, se deve ao aparecimento do **efeito do par inerte**.

Entende-se por **efeito do par inerte** a tendência dos elétrons externos da camada de valência de permanecerem não ionizados ou não compartilhados.

Uma explicação,

O efeito do par inerte pode ser compreendido analisando o gráfico de densidade eletrônicas dos orbitais atômicos que visualiza as regiões de densidade eletrônica não nulas dos orbitais da camada de valência no interior do átomo.

A existência de **regiões internas com densidade eletrônica não-nula** nos orbitais da camada de valência indica a distribuição dos elétrons em regiões outras que a camada de valência.

Uma consequência desse fato é o aumento da magnitude da atração dos elétrons pelo núcleo. Este fato explica o valor elevado da segunda e terceira energia de ionização no átomo de Tálho (ver Tabela A).

Uma outra explicação envolve a contração relativística do orbital 6s e expansão relativística dos orbitais “d” e “f”.

A influência do chamado “efeito do par inerte” transparece no comportamento do estanho e do chumbo traduzidos na dificuldade de reagir, por exemplo, com base.

No chumbo o “efeito do par inerte” é particularmente aparente porque o estado de oxidação mais estável é o +2 ao invés de +4. O íon $Pb(IV)$ comporta-se como ácido de Lewis.

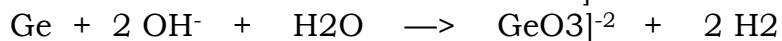
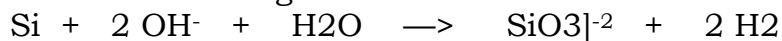
O efeito pode ser entendido considerando a **função de distribuição radial** para um dado orbital “s”. Um orbital “ns” possuem nós internos cujo número é calculado pela expressão “n-1”. (veja a figura EP).

ref Pyykko, Deseleaux, Acc.Chem.Res.,(1979), 12, 276.

4751
4752
4753
4754
4755
4756
4757
4758
4759
4760
4761
4762
4763
4764
4765
4766
4767
4768
4769
4770
4771
4772
4773
4774
4775
4776
4777
4778
4779
4780
4781
4782
4783
4784
4785
4786
4787
4788
4789
4790
4791
4792
4793
4794
4795
4796
4797
4798
4799
4800

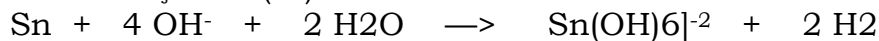
Exemplos

O silício e o germânio se dissolvem **facilmente** em meio alcalino.



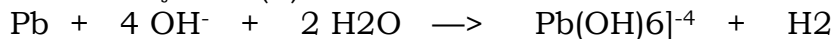
O estanho se dissolve **lentamente** em meio alcalino a quente,

Atenção Sn(IV)



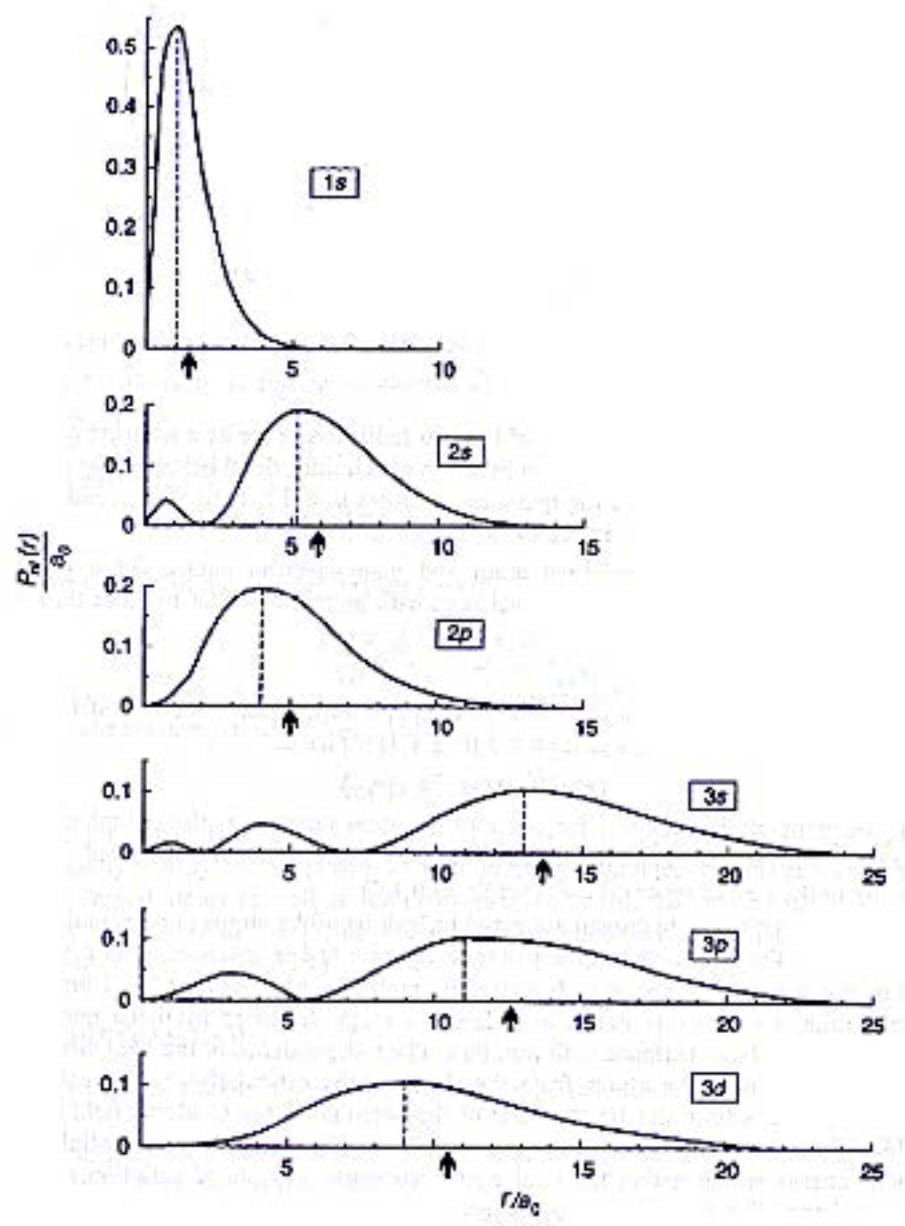
O chumbo se dissolve **lentamente** em meio alcalino a quente.

Atenção Pb(II)



4801
4802
4803

%



4804
4805
4806
4807
4808
4809
4810
4811
4812
4813
4814

Figura A. Gráfico da densidade da probabilidade radial para um elétron no átomo de hidrogênio. As flechas indicam os valores dos raios.

4815
4816
4817
4818
4819
4820
4821

Como consequência do “efeito do par inerte”, as propriedades químicas e físicas dos compostos são influenciadas pelo estado de oxidação do átomo central.

O fato é ilustrado na tabela abaixo sobre os haletos de germanio, estanho, e chumbo.

composto	PF °C	propriedades
GeCl ₄	-50	liquido incolor, fumege ao ar, molecular, bom ácido de Lewis
GeCl ₂	instavel	solido incolor, hidrolisa lentamente em H ₂ O, anfótero
SnCl ₄	-33	liquido fumegante, rapidamente hidrolisado em H ₂ O, solúvel em solventes orgânicos, molecular, ácido de Lewis forte
SnCl ₂	246	sólido branco, solúvel em água >SnCl ₂ (OH ₂) ₂ , solúvel em solvente orgânico polar, anfótero, forma cadeia SnCl ₃ no estado sólido
PbCl ₄	-15	óleo amarelado, fumege ao ar, solúvel em solventes orgânicos, molecular, bom ácido de Lewis
PbCl ₂	501	sólido incolor, solúvel em água e solventes orgânicos polares, molecular, forma estruturas infinitas de Pb nonacoordenado

4822
4823
4824
4825
4826
4827
4828
4829
4830
4831
4832
4833
4834
4835
4836
4837
4838
4839
4840
4841
4842
4843
4844
4845
4846
4847
4848
4849

Tabela N. Influência do estado de oxidação do elementos sobre o comportamento químico dos cloretos de germanio, estanho, e chumbo.

Comentarios,

01. Os haletos com estado de oxidação elevado são **moleculares** e mantem a estrutura tetraédrica tanto na fase sólida como na liquida. Baixo ponto de fusão.

02. Nos haletos com **estado de oxidação elevado** do Ge, Sn, e Pb os átomos podem **expandir** os respectivos números de coordenação e são **ácidos de Lewis fortes**. Por isso são susceptíveis ao ataque nucleofílico pela água o que explica a facilidade de hidrólise e fumegamento ao ar.

03. Os haletos com **baixo estado oxidação** possuem um par solitario e um orbital “p” vazio, o que explica o seu caracter anfótero em termo de ácido/base de Lewis.

04. Os íons no estado II são suficientemente ácidos no estado sólido, possibilitando a formação de estruturas poliméricas que explica o ponto de fusão elevado.

05. Os compostos com o átomo central no estado de oxidação se hidrolisam lentamente, não fumegam ao ar porque não são suficientemente ácidos para liberar HCl.

4850
4851
4852
4853
4854
4855
4856
4857
4858
4859
4860
4861
4862
4863
4864
4865
4866
4867
4868
4869
4870
4871
4872
4873
4874
4875
4876
4877
4878
4879
4880
4881
4882
4883
4884
4885
4886
4887
4888
4889
4890
4891
4892
4893
4894
4895
4896
4897
4898

Exercício,

Usando o efeito do par inerte, indicar qual será o estado de oxidação mais estável do íon de tálio, cuja configuração no estado fundamental é [Xe] 4f¹⁴, 5d¹⁰, 6s², 6p¹.

R: No grupo o estado de oxidação mais estável é +3. Todavia observa-se a estabilização do estado de oxidação +1 nos elementos mais pesados, fato que é comprovado pelo poder oxidante do íon Tl⁺³ (redução para o estado +1).

Este comportamento, aparentemente anômalo, se deve ao aparecimento do **efeito do par inerte**.

4899
4900
4901
4902
4903
4904
4905
4906
4907
4908
4909
4910
4911
4912
4913
4914
4915
4916
4917
4918
4919
4920
4921
4922
4923
4924
4925
4926
4927
4928
4929
4930
4931
4932
4933
4934
4935
4936
4937
4938
4939
4940
4941
4942
4943
4944
4945

2.3 Anfoterismo,

Alguns metais e óxidos reagem com ácido e bases fortes apresentando, portanto, comportamentos ácidos e básicos.

Este fenômeno é denominado **anfoterismo**.

Exemplo,

Um exemplo típico do **anfoterismo** aparece no Alumínio.

Tanto o alumínio metálico como o óxido de alumínio, Al_2O_3 reagem, em meio aquoso, com ácidos e bases.

Meio ácido:



Meio básico:



2.3.1 Abrangência,

O fenômeno é observado nos elementos **leves** dos grupos 2 e 13 .
Exemplo, BeO , Al_2O_3 , e Ga_2O_3 .

Também ocorre com alguns elementos de transição como TiO_2 e V_2O_5 além de elementos pesados do grupo 14 e 15.

Exemplo, SnO , SnO_2 , Sb_2O_5 , PbO .

O fenômeno ocorre também em elementos de transição como Co , Cr , Ni , Cu e Zn em função do estado formal de oxidação do metal.

4946
4947
4948
4949

2.3.2 Reações de óxidos anfóteros,

A tabela abaixo resume algumas reações de óxidos anfóteros.

reação ácida	óxido	reação básica
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2} \leftarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- +$	BeO	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$
$2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \leftarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- +$	Al_2O_3	$+ 6 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2} \leftarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- +$	ZnO	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- \leftarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- +$	SnO	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^- \leftarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- +$	SnO_2	$+ 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+4}$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^- \leftarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- +$	PbO	$+ 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$

4950
4951
4952
4953
4954
4955
4956
4957
4958
4959
4960
4961
4962
4963
4964
4965
4966
4967
4968
4969
4970
4971
4972
4973
4974
4975
4976
4977
4978
4979
4980

Tabela. Reações de óxidos anfóteros (adaptado de W.W. Portefield, Inorganic Chemistry, 2nd edition, Academic Press. San Diego, 1993, pp335).

4981
4982
4983
4984
4985
4986
4987
4988
4989
4990
4991
4992
4993
4994
4995
4996
4997

2.3.3 Comentários & Explicações,

O caracter ácido ou básico de um óxido é determinado pela **eletronegatividade** do centro metálico. Logo a acidês está relacionada com o **estado formal de oxidação do centro metálico**.

Um centro metálico **positivo** atrairá mais intensamente elétrons do que um centro metálico neutro, indicando ser mais eletronegativo.

Por essa razão óxidos com centro metálicos com estados formais de oxidação elevados são mais ácidos do que aqueles com centros metálicos com baixos estados formais de oxidação. Por sua vez os centros metálico com **estados formais de oxidação intermediários** são **anfóteros**.

Exemplo,

Como exemplo consideraremos o comportamento dos óxidos de crômio:

estado de oxidação formal	composto	caracter
Cr = +2	CrO	básico
Cr = +3	Cr ₂ O ₃	anfótero
Cr = +6	CrO ₃	ácido

4998
4999
5000
5001
5002
5003
5004
5005
5006
5007
5008
5009
5010
5011
5012
5013
5014
5015
5016
5017
5018
5019
5020
5021
5022
5023

Explicação

O comportamento anfótero dos óxidos de crômio se deve à relação entre a capacidade polarizante, do centro metálico, com o estado de oxidação do metal. Esta relação influe, diretamente, na interação Cr-O.

O estado formal de oxidação está, diretamente, relacionado com a indução da polarização no oxigênio cujo estado formal de oxidação é -2 portanto "rico" em elétrons.

No CrO o estado formal de oxidação do metal é +II. A eletronegatividade do centro metálico, sendo baixa, é insuficiente para induzir um grau de polarização apreciavel no oxigênio. O fato permite que o oxigênio se comporte como base de Lewis. Assim o CrO reagirá com ácidos. sendo, portanto, um óxido básico.

No Cr₂O₃ o estado formal de oxidação do metal é +III. A eletronegatividade do centro metálico é intermediária mas suficiente para induzir um grau de polarização fraco no oxigênio de modo que este pode se comportar como base de Lewis (doador de elétron) ou ácido de Lewis (receptor de elétron).

No CrO₃ o estado formal de oxidação do metal é +VI. A eletronegatividade do centro metálico é suficiente para induzir um grau de polarização elevado no oxigênio. O fato permite que o oxigênio se comporte como ácido de Lewis. Assim o CrO reagirá com bases, sendo, portanto um óxido ácido.

5024 Função de distribuição radial,

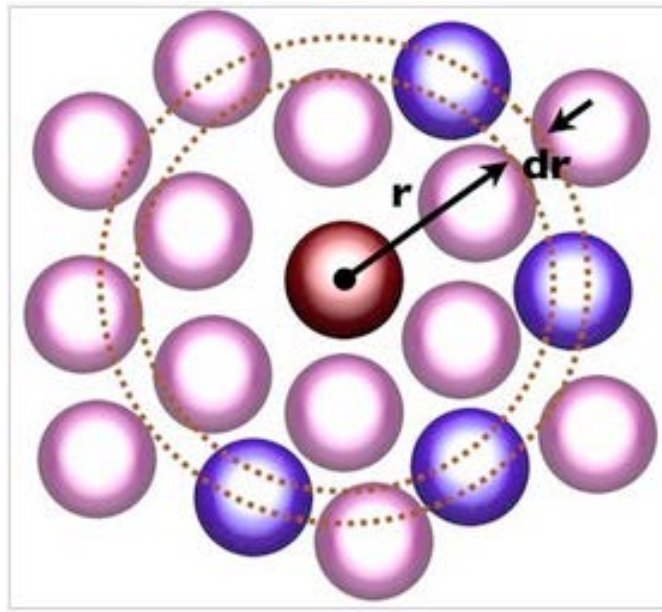
5025

5026 Vem da mecânica estatística.

5027 A função de distribuição radial (FDR) para um sistema de partículas (átomos,
5028 moléculas, colóides...) descreve a variação da densidade em função da distância de
5029 um ponto de referência.

5030 Tomando como exemplo o caso de um gás ideal, trata-se da quantificação da
5031 probabilidade de localizar uma partícula a uma distância qualquer medida a partir de
5032 uma partícula de referência.

5033



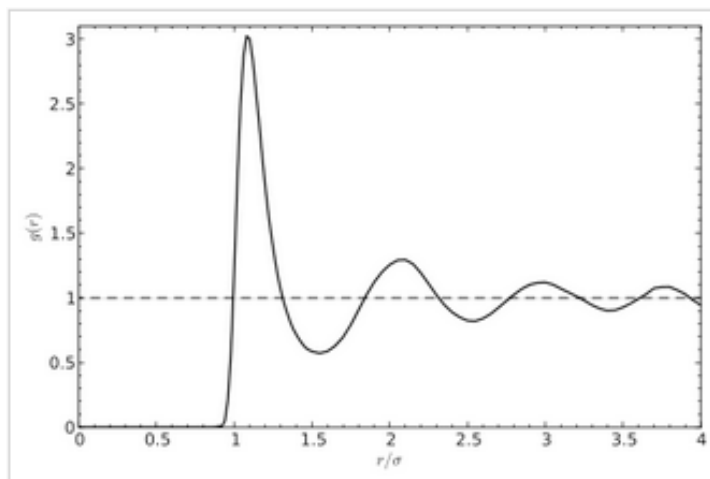
5034

5035

5036

5037

5038



5039

5040

5041

5042

5043

5044

5045

5046
5047
5048

&

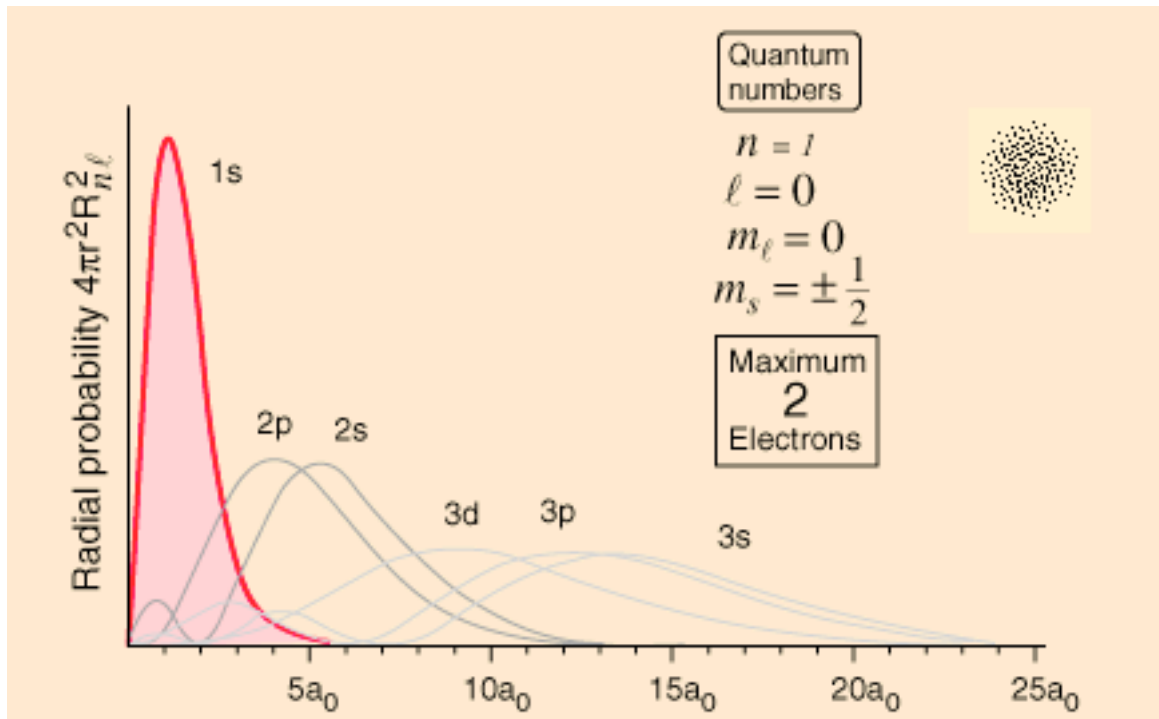


Figura 1S. Probabilidade radial da função 1s, $4\pi r^2 R_{1s}^2(\mathbf{r})$, do hidrogênio

5049
5050
5051
5052

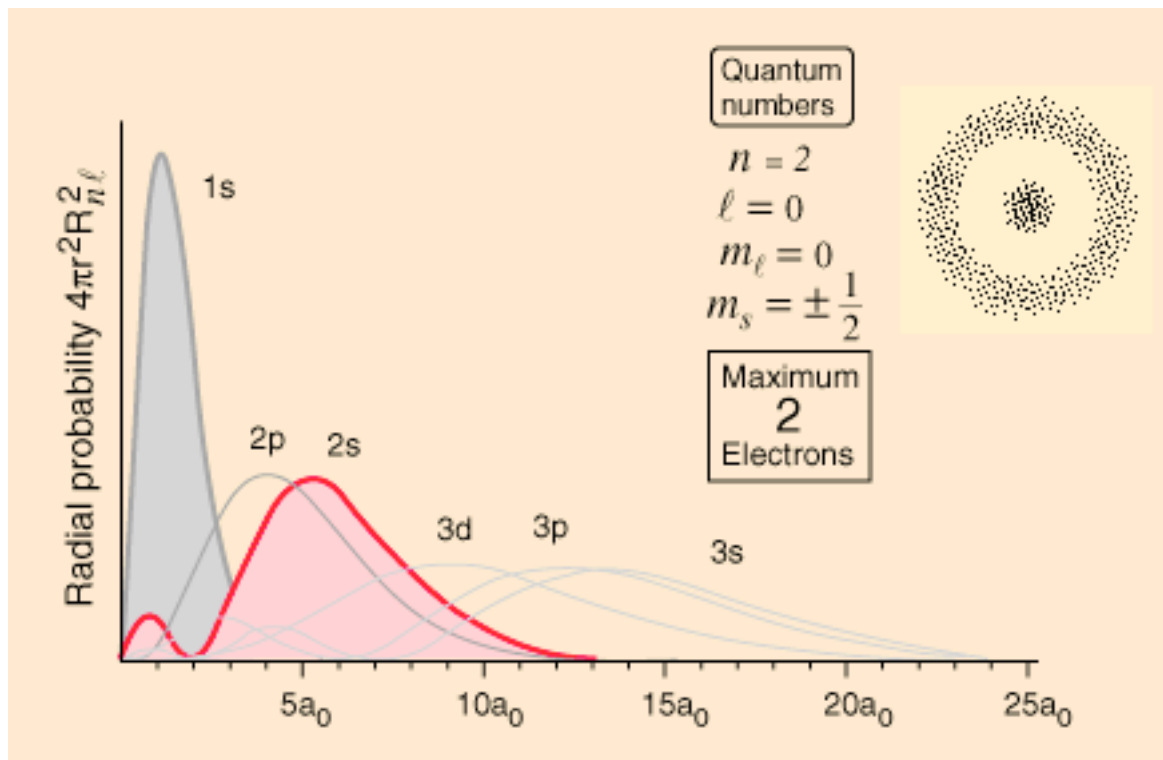


Figura 2S. Probabilidade radial da função 2s, $4\pi r^2 R_{2s}^2(\mathbf{r})$, do hidrogênio

5053
5054
5055
5056
5057

5058
5059
5060
5061
5062
5063
5064
5065
5066
5067
5068
5069
5070
5071
5072
5073
5074
5075
5076
5077
5078
5079
5080
5081
5082
5083
5084
5085
5086

Referências

Para saber mais

Procure na web usando a palavra chave “radial distribution function hydrogen”

Para saber mais visite:

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hydwf.html>

Atenção: Este texto foi preparado para ser usado exclusivamente no curso ministrado pelo Autor na Universidade Federal de São Carlos. O uso e a divulgação do texto fora da UFSCar é proibida. O texto pode conter erros.

MT
FdQ v01 2015
revisito/editado 03 abril 2015

1
2 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

3
4 Série “Textos de Apoio”

5
6 **FUNDAMENTOS DE QUÍMICA**
7 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA QUÍMICA

8 **versão 01 2015**

9 **edição Moodle**

10
11 Dr. Mitsukimi TSUNODA
12 Universidade Federal de São Carlos
13 Departamento de Química
14 Cx Postal 676
15 13560-970 São Carlos SP
16 Email: <emts@ufscar.br>

17
18
19 **Tabela Periódica 2**

20
21 **História do Ordenamentos de Elementos**
22 **Propriedades Periódicas**
23 **(TXT completo)**
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 No século XIX os químicos empregaram muito esforço e tempo na
51 procura de uma ordenação dos elementos conhecidos que enfatizasse as
52 semelhanças nas propriedades de modo a possibilitar o estudo sistemático.
53

54 Isto foi uma consequência da descoberta de novos elementos e
55 aumento no conhecimento sobre o comportamento químicos dos
56 elementos, conhecidos e novos.
57

58 Um aspecto importante é a introdução da determinação da massa
59 atômica relativa iniciada por J. Dalton, T. Thomson, e J.J. Berzelius entre
60 1803 e 1826. A massa atômica foi inicialmente definida em relação ao
61 elemento mais leve, Hidrogênio, tomado como 1.00. Em 1820 Proust
62 adiantou a hipótese que a massa atômica de todos os elementos seria
63 múltiplos exatos da massa do Hidrogênio.
64

65 Essa procura culminou no estabelecimento da “lei periódica” por
66 Mendeleev que pode ser formulada, resumidamente, da seguinte forma:
67

68 “As propriedades dos elementos são funções periódicas dos respectivos
69 pesos atômicos”
70

71 Com o desenvolvimento nos conhecimentos sobre a estrutura
72 eletrônica dos átomos essa regra foi corrigida
73

74 Inicialmente a classificação periódica dos elementos visava três
75 objetivos:
76

- 77 1. Verificação dos pesos atômicos
- 78 2. Previsão das propriedades dos elementos novos
- 79 3. A correlação sistemática das propriedades físicas e químicas de grupos de
80 elementos permitia o estudo os grupos ao invés dos elementos
81 individualmente.
82

83 Atualmente, apenas o terceiro item ainda é utilizado na medida que a
84 tabela periódica facilita a assimilação das relações químicas bem como a
85 indicação das relações periódicas entre os elementos.
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97

98 **História,**

99 Aristoteles considerou os seguintes elementos:

100 fogo

101 ar

102 terra

103 água

104 como elementos primordiais formadores da matéria.

105

106 Os alquimistas relacionaram a esses “elementos” propriedades
107 adicionais de dois materiais

108 enxôfre

109 mercúrio

110 O enxofre representava o princípio do fogo e o mercúrio o princípio
111 metálico (fusão, lustro)

112

113 A primeira indicação do conceito moderno de elemento data de Boyle
114 (1627-1691).

115 Lavoisier (1743-1794) definiu, empiricamente, o elemento como sendo
116 aquele material que não pode ser dividido ou convertido por qualquer meio.
117 Esta definição ainda é válida mas devemos considerar os processos nucleares
118 que possibilitam a transmutação dos elementos.

119 Durante o século 19 o número de elementos aumentou
120 significativamente. Foi descoberto que substâncias, anteriormente
121 consideradas como elementos, podiam ser divididos.

122 Assim Lavoisier considerou o óxido de cálcio, CaO, como um
123 elemento.

124 No grupo das Terras Raras o elemento didimio foi separado em
125 neodimio e praeseodimio por volta de 1885.

126 Com o aumento no número de elementos conhecidos no decorrer do
127 século 19 foram iniciadas tentativas de classificação dos elementos com
128 propriedades semelhantes.

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146 Exemplos de grupos de elementos com propriedades semelhantes:

147

148 **F₂, Cl₂, Br₂, e I₂**

149 todos coloridos

150 voláteis

151 tóxicos

152 não-metais reativos

153

154 **Li, Na, e K**

155 metais leves

156 baixa resistência mecânica

157 coloração metálica cinzenta

158 escurecem quando exposto ao ar

159 altamente reativos

160

161

162 Por volta de 1840 ainda não havia uma compreensão clara sobre os
163 conceitos de “equivalência” (Wollaston, Gmelin), “átomo”, “molécula”,
164 “peso atômico” (Berzelius), “valência”(Frankland”. Além disso a linguagem
165 química ainda era primitiva e tornava a formulação química confusa. A
166 problemática foi resolvida foi S. Cannizzaro (1826-1910) que aplicou o
167 conceito de Avogadro ao calculo de pêsos atômico e molecular.

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

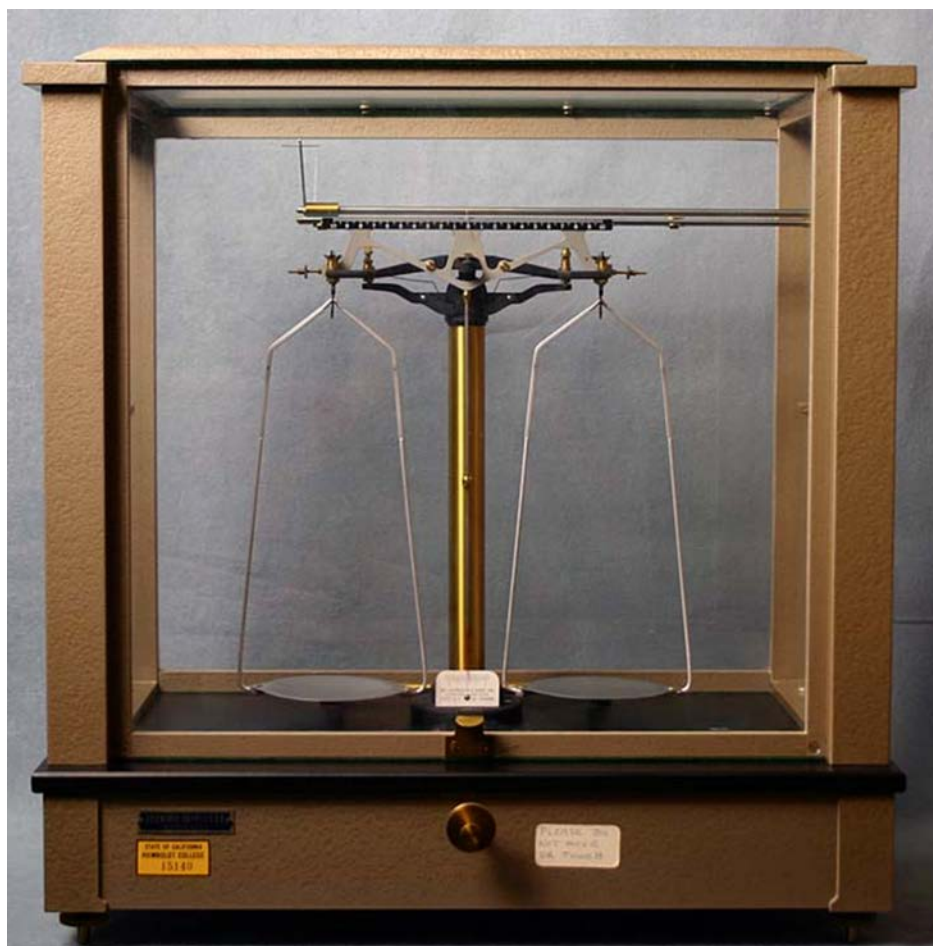
192

193

194
195
196
197
198
199
200

Leis Numéricas da Química

A balança analítica foi o instrumento essencial ao desenvolvimento das leis numéricas da química.

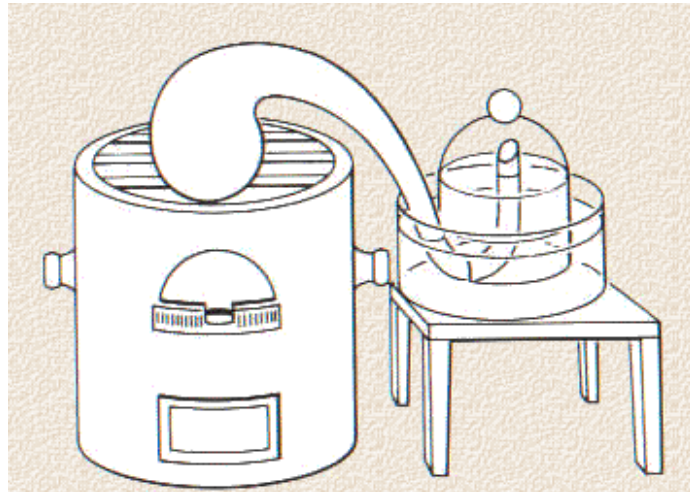


201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217

218 **01. Lei da conservação da matéria (Lei de Lavoisier)**
219 “O peso de um composto é igual à soma dos pesos dos seus componentes”
220

221 **Exemplo:**

222 A decomposição do óxido de mercúrio (HgO) pode-se constatar que a soma
223 dos pesos do mercúrio e do oxigênio obtidos é igual ao peso do óxido de
224 mercúrio utilizado.
225



226
227
228
229

230 **02. Lei das proporções definidas (Lei de Proust 1806)**

231 “Para formar um mesmo composto definido, dois corpos combinam-se,
232 sempre, na mesma proporção”
233

234 **Exemplo,**

235 Para formar a água, 2 gramas de hidrogênio combinam-se, sempre, com 16
236 grama de oxigênio.
237

238

239 **03. Lei das proporções múltiplas (Lei de Dalton 1807)**

240 “Quando dois corpos se combinam em proporções diversas para formar
241 compostos diferentes, existe, sempre, uma relação simples entre os
242 diferentes pesos de um deles que se combina com um mesmo peso de outro”
243

244 **Exemplo,**

245 28 g de nitrogênio com 16 g de oxigênio
246 28 g de nitrogênio com 32 g de oxigênio
247 28 g de nitrogênio com 48 g de oxigênio
248 28 g de nitrogênio com 64 g de oxigênio
249

250
251
252
253

254 **04. Lei de Richter (números proporcionais)**

255 “ Quando dois corpos se combinam a um terceiro, os pesos desses corpos
256 que se unem a um mesmo peso do terceiro, são múltiplos inteiros e simples
257 e proporcionais”

258
259 **Exemplo,**

260 1 g de sódio combina-se com 1,54 g de cloro, formando NaCl

261 1 g de sódio combina-se com 5,52 g de iôdo, formando NaI

262 A relação dos pesos do segundo composto = $5,52/1,54 = 3,58$

263
264 1 g de cloro combina-se com 1,19 g de iôdo formando ICl₃

265 O peso do segundo reagente é $3,58/3 = 1,19$

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301 Peso atômico

302

303 A introdução do PESO ATÔMICO apontou a solução para a etapa
304 seguinte: a classificação dos elementos.

305

306 O ordenamento dos elementos químicos de acordo com o respectivo
307 peso atômico visualiza a classificação dos elementos em grupos com
308 propriedades químicas e físicas semelhantes.

309

310 Este fato havia sido notado por J.A.R. Newlands (1837>1898) que
311 publicou em 1865 a "Lei das oitavas" na qual os elementos conhecidos na
312 época foram ordenados segundo o respectivo peso atômico.

313

314 O trabalho de Newlands foi uma evolução das "triades", proposto em
315 1829 por J.W. Döbereiner (1780>1849), e da "família de elementos
316 semelhantes" avançado por J.B. Dumas (1800>1884) em 1815 em relação com
317 seu trabalho sobre a determinação de pesos atômicos.

318

319 A ordenação periódica dos elementos segundo as respectivas
320 propriedades químicas foi estudada, independentemente, por

321

322 J.B. Dumas (1800>1884) ("família de elementos semelhantes", 1815)

323 J.W. Döbereiner (1780>1849) ("triades", 1829)

324 A.E.B. de Chancourtois (1820>1886) ("hélice telúrica", 1862)

325 J.A.R. Newlands (1837>1898) ("lei das oitavas", 1864)

326 J.L. Meyer (1830>1896) (volume atômico, 1869)

327 D.I. Mendeleev (1834>1907) (peso atômico, 1869)

328

329

330 **É importante lembrar que na época de Mendeleev NÃO havia ainda**
331 **conhecimento teórico sobre a estrutura atômica para fundamentar a**
332 **classificação dos elementos**

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348 **Classificação periódica segundo Mendeleev**

349

350 Foi de Mendeleev o ordenamento dos elementos em sistema
351 periódico pelo critério do **PESO ATÔMICO** crescente e de acordo com
352 propriedades e o comportamento químicos semelhantes.

353

354 O arranjo possibilitou a visão de conjunto das relações mútuas dos
355 elementos e possibilitou a previsão de propriedades de elementos ainda não
356 descobertos.

357

358 Os elementos foram ordenados em períodos curtos e longos com 8 e
359 18 elementos respectivamente. Esta classificação colocou os elementos com
360 propriedades similares na mesma coluna vertical (com alguns desvios no
361 ordenamento sucessivo dos pesos atômicos exemplo Co-Ni, Te-I)

362

363 A classificação periódica foi desenvolvida por Mendeleev a partir da
364 tabela abaixo por meio da adição de elementos que seguiam o mesmo
365 comportamento

366

367

Cl 35.5	K 39	Ca 40
Br 80	Rb 85	Sr 88
I 127	Cs 133	Ba 137

368

369

370 No artigo de Mendeleev intitulado “A dependência entre as
371 propriedades dos pesos atômicos dos elementos”, publicado em 1896,
372 foram definidos os critérios de classificação baseado no PESO ATÔMICO e
373 na VALÊNCIA.

374

375 No artigo foram apresentados os seguintes pontos:

376

377 1. Os elementos, se ordenados segundo as respectivas massas atômicas, apresentam
378 periodicidade nas propriedades.

379

380 2. Os elementos de propriedades químicas semelhantes possuem pesos atômicos
381 quase semelhantes ou aumentam regularmente (ex K, Rb, Cs).

382

383 3. O ordenamento dos elementos em grupos de elementos seguindo seus pesos
384 atômicos correspondem às suas respectivas valências assim como, em certo grau, às
385 respectivas propriedades químicas características (Li, Be, B, C, N, O, e F).

386

387 4. Os elementos mais difundidos possuem pesos atômicos pequenos.

388

389 5. A magnitude do peso atômico determina o carácter do elemento da mesma forma
390 que a magnitude da molécula determina o carácter do composto.

391

392 6. Podemos esperar a descoberta de muitos elementos ainda desconhecidos, por
393 exemplo, dois elementos análogos ao Al e ao Si e cujos respectivos pesos atômicos
394 estarão entre 65 e 75.
395

396 7. O peso atômico de um elemento pode, em alguns casos, ser corrigido pelo
397 conhecimento dos pesos dos elementos contínuos. Assim o peso atômico do Telúrio
398 deve estar entre 123 e 126. Não pode ser 128. Obs: Mendeleev estava errado porque a
399 massa atômica do Telúrio é 127.6. portanto maior que a do Iodo que é 126.9.
400

401 8. Algumas propriedades características dos elementos podem ser previstos pelos
402 respectivos pesos atômicos
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441

442 **Outras classificações periódicas**

443

444 Alguns meses mais tarde J.L. Meyer (1830>1895) publicou uma
445 classificação periódica dos elementos.

446

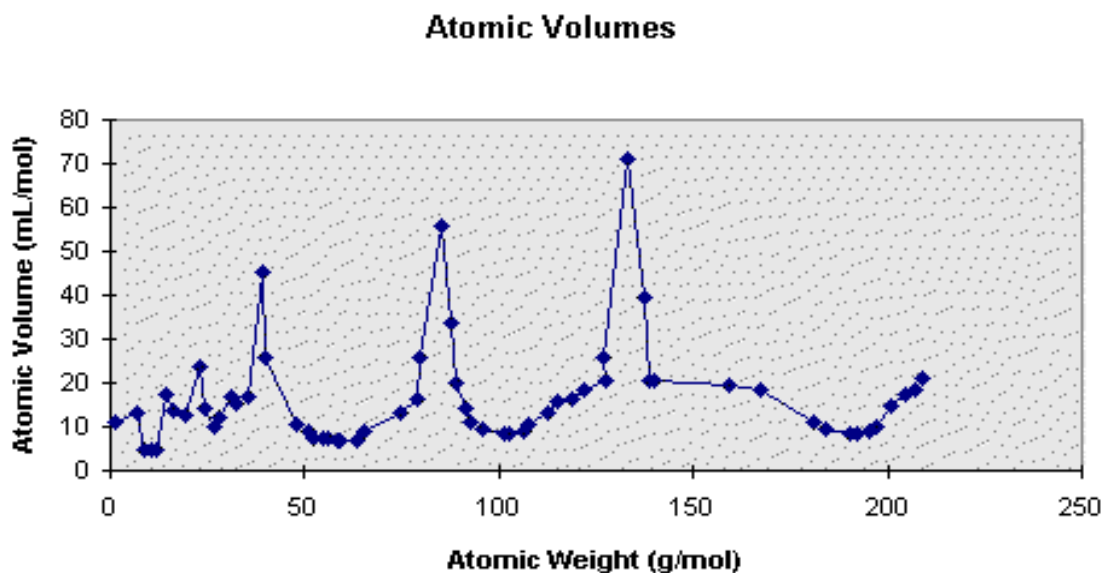
447 Meyer notou o comportamento periódico nas propriedades dos
448 elementos e produziu um ordenamento dos elementos considerando
449 uma propriedade periódica, o volume atômico.

450

451 O gráfico, a seguir, do VOLUME ATÔMICO, contra o peso
452 atômico mostra o comportamento periódico dos elementos.

453

454



455

456 Figura LM. Gráfico do volume atômico contra peso atômico mostrando
457 o comportamento periódico dos elementos.

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473 **Sucesso da classificação de Mendeleev,**

474

475 A classificação de Mendeleev prevaleceu porque **previu**
 476 **corretamente** as propriedades de elementos ainda desconhecidos:

477

478

eka silício = germânio;

479

eka alumínio = gálio;

480

eka boro = escândio

481

Propriedades	Eka-alumínio	Gálio
massa atômica	68	69.72
densidade (g/cm ³)	6	5.904
temperatura de fusão (°C)	baixa	29.78
fórmula do óxido	Ea ₂ O ₃ densidade = 5.5 g/cm ³ solúvel em ácidos e bases	Ga ₂ O ₃ densidade = 5.88 g/cm ³ solúvel em ácidos e bases
fórmula do cloreto	Ea ₂ Cl ₆ volátil	Ga ₂ Cl ₆ volátil

482

483

Tabela comparativa das propriedades previstas do eka alumínio e do gálio.

484

485

Propriedades	Eka-silício	Germanio
massa atômica	72	72.59
densidade (g/cm ³)	5.5	5.35
temperatura de fusão (°C)	elevada	947
côr	cinzento	cinzento
tipo de óxido	dióxido refratário	dióxido refratário
densidade do óxido (g/cm ³)	4.7	4.7
comportamento do óxido	básico (fraco)	básico (fraco)
ponto de ebulição do cloreto (°C)	abaixo de 100°C	86°C (GeCl ₄)
densidade do cloreto (g/cm ³)	1.9	1.9

486

487

Tabela comparativa das propriedades previstas do eka silício e do germanio.

488 **Problemas da classificação de Mendeleev,**

489

490 Embora permitisse a previsão de elementos ainda desconhecidos
491 com base na semelhança de propriedades e comportamentos químicos.
492 o ordenamento estabelecido por Mendeleev NÃO era perfeito..

493

494 Todavia permitia a previsão de elementos ainda desconhecidos
495 com base na semelhança de propriedades e comportamentos químicos.

496

497 Analisando a tabela da figura NN observa-se a existência de
498 discrepâncias:

499

500 1. Se a seqüência do peso atômico fosse rigorosamente seguido alguns
501 elementos não podiam ser classificados por diferenças nas propriedades
502 e comportamentos químicos.

503

504 Exemplos,

505 >Reversão no ordenamento entre o Ni e o Co; assim como entre o I e o Te.

506 >Posição do Hidrogênio

507

508 2. Discrepâncias no ordenamento segundo a reatividade entre os
509 elementos de um grupo.

510

511 Exemplos:

512 >O alinhamento dos metais alcalinos, altamente reativos, com os metais de
513 transição Cu, Ag, Ni, pouco reativos.

514 > Separação de elementos semelhantes como cobre, mercurio, prata e tálio,
515 bário, chumbo

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533 **Resumindo:**

534 A primeira classificação foi feita considerando-se, em ordem
535 crescente, o PESO ATÔMICO dos elementos. e de acordo com as
536 propriedades e comportamentos químicos semelhantes.

537

538 Mais tarde, com o experimento de Moseley, verificou-se que o
539 NÚMERO ATÔMICO de um elemento era mais importante porque
540 correspondia à magnitude da carga positiva do núcleo atômico, expresso em
541 termos de carga elementar, e ao número de elétrons do átomo neutro.

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581 **Desenvolvimento das Classificações Periódicas,**

582

583 **Classificação de Dumas**

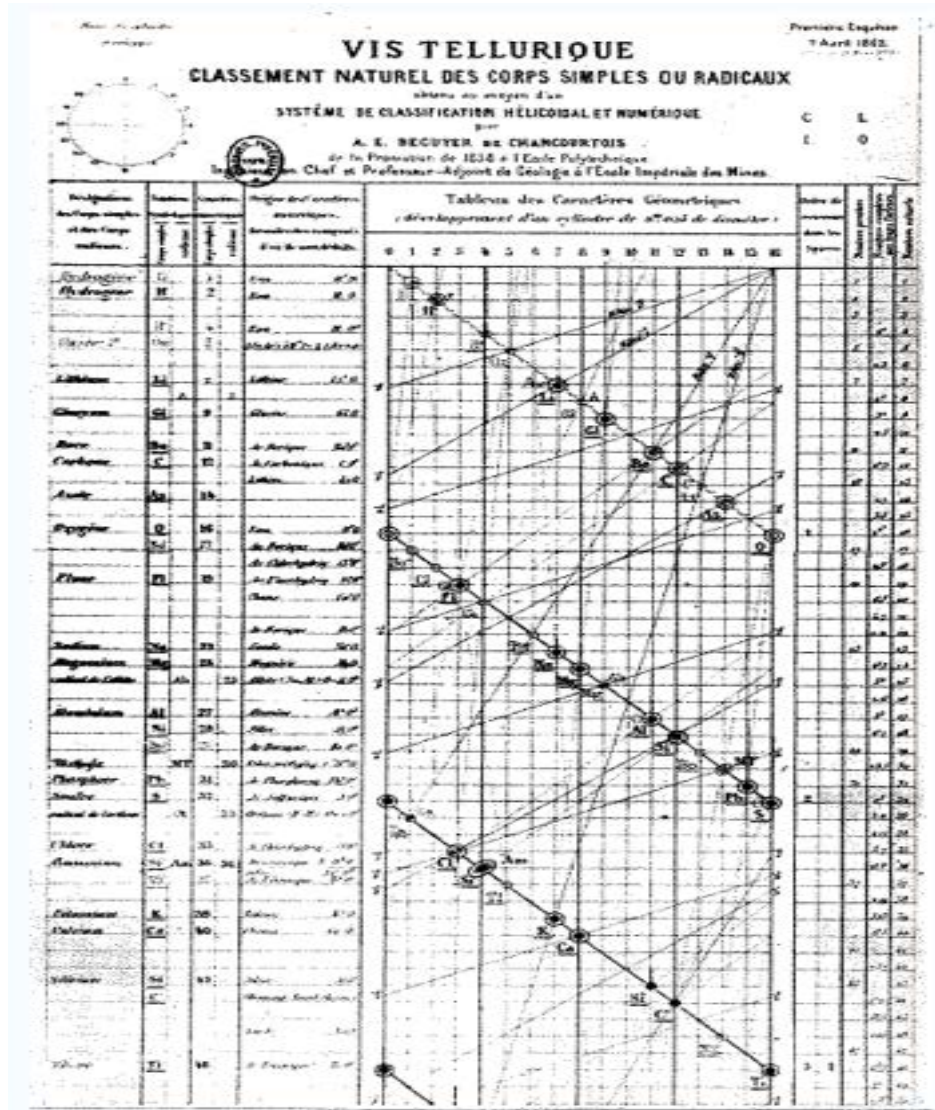
584 **Classificação de Dobereiner**

585

586 **Classificação de Chancourtois,**

587

588



Hélice telúrica de Chancourtois

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600 **Lei das Oitavas de Newland,**

601

602

603

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Bd [sic-Cd] 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

Lei das Oitavas de Newland

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638
639
640

Classificação periódica de Medeleev,

Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente. Von D. Mendelejeff. — Ordnet man Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dass die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet, so erhält man folgende Zusammenstellung, aus der sich einige allgemeinere Folgerungen ableiten lassen.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

1. Die nach der Grösse des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften.

2. Chemisch-analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os), oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs).

3. Das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der *Werthigkeit* der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, F.

4. Die in der Natur verbreitetsten Elemente haben *kleine* Atomgewichte

641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656

Classificação original publicada por Medeleev. ref: D. Mendelejeff, Zeitschrift für Chemie, (1869), 12, 405-406.

657
658
659
660
661

662
663
664
665
666
667
668

669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707

tradução

Concerning the relation between the properties and atomic weights of elements. By D. Mendeleev.

Arranging the elements in vertical columns with increasing atomic weights, so that the horizontal rows contain similar elements, again in increasing weight order, the following table is obtained from which general predictions can be drawn

1. Elements show a periodicity of properties if listed in order of size of atomic weights.
2. Elements with similar properties either have atomic weights that are about the same (Pt, Ir, Os) or increase regularly (K, Rb, Cs).
3. The arrangement of the elements corresponds to their valency, and somewhat according to their chemical properties (eg Li, Be, B, C, N, O, F).
4. The commonest elements have small atomic weights.

It continues

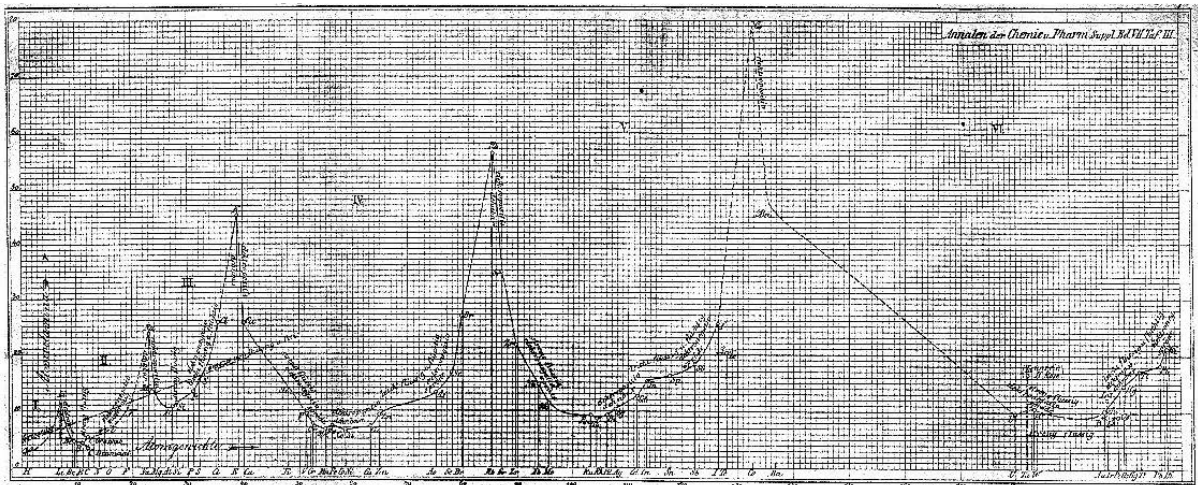
1. The value of the atomic weight determines the character of the element.
2. There are unknown elements to discover eg elements similar to Al and Si with atomic weights in range 65-75.
3. The atomic weights of some elements may be changed from knowing the properties of neighbouring elements. Thus the atomic weight of Te must be in range 123-126. It cannot be 128.
4. Some typical properties of an element can be predicted from its atomic weight.

Referência:[http://www.rsc.org/education/teachers/resources/periodictable/pre16/develop/mendeleev.h](http://www.rsc.org/education/teachers/resources/periodictable/pre16/develop/mendeleev.htm)
tm

708 **Classificação periódica de Meyer,**

709

710



711

712 Tabela de volumes atômicos original de Meyer publicada em *Annalen der*
713 *Chemie*, (1870), 7, 354.

714

715

716

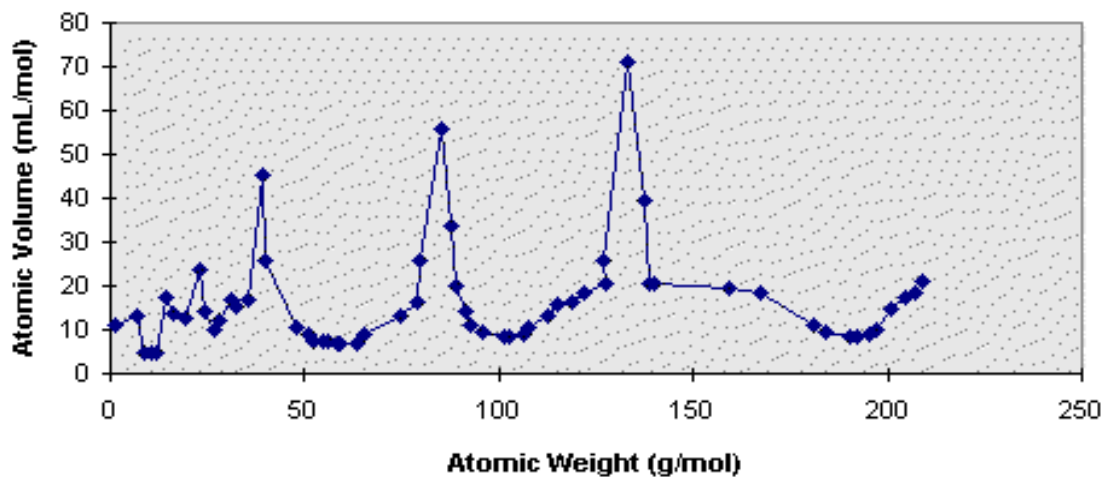
717

718

719

720

Atomic Volumes



721

722 Diagrama do volume atômico contra peso atômico de Meyer

723

724

725

726

727

728
729

&

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
					Li = 7,03	(Be = 9,3?)
Differenz =	---	---	---	---	16,02	(14,7)
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
Differenz =	16,5	16,96	16,07	16,46	16,08	16,0
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46	K = 39,13	Ca = 40,0
Differenz =	89,1/2 = 44,55	44,0	46,7	44,51	46,3	47,6
	---	As = 75,2	Se = 78,8	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
Differenz =	89,1/2 = 44,55	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	89,4 = 2*44,7	87,4 = 2*43,7	---	---	71 = 2*35,5	---
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	---	---	(Tl = 204?)	

Tabela de valência de Meyer, 1864.

730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758

759
760

&

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	B=11,0	Al=27,3		--		?In=113,4	Tl=202,7	
			--		--		--	
	C=11,97	Si=28		--		Sn=117,8		Pb=206,4
			Ti=48		Zr=89,7		--	
	N=14,01	P=30,9		As=74,9		Sb=122,1		Bi=207,5
			V=51,2		Nb=93,7		Ta=182,2	
	O=15,96	S=31,98		Se=78		Te=128?		--
			Cr=52,4		Mo=95,6		W=183,5	
--	F=19,1	Cl=35,38		Br=79,75		J=126,5		--
			Mn=54,8		Ru=103,5		Os=198,6 ?	
			Fe=55,9		Rh=104,1		Ir=196,7	
			Co=Ni=58,6		Pd=106,2		Pt=196,7	
Li=7,01	Na=22,99	K=39,04		Rb=85,2		Cs=132,7		--
			Cu=63,3		Ag=107,66		Au=196,2	
?Be=9,3	Mg=23,9	Ca=39,9		Sr=87,0		Ba=136,8		--
			Zn=64,9		Cd=111,6		Hg=199,8	

761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788

Tabela periódica de J.L. Meyer publicada no. Annalen der Chemie, (1870), 7, 354.

789
790

&

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	
He 4	Li 7	Be 9-1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	—
Ne 20	Na 23	Mg 24-4	Al 27-1	Si 28-4	P 31-0	S 32-1	Cl 35-5	—
Ar 40	K 39-1	Ca 40	Sc 44-1	Ti 48-1	V 51-2	Cr 52-1	Mn 55-0	Fe 56, Ni 58-7, Co 59
Kr > 45	Cu 63-6	Zn 65-4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79-1	Br 80-0	—
X > 65	Rb 85-4	Sr 87-6	Y 89	Zr 90-6	Nb 94	Mo 96-0	—	Ru 102, Rh 103, Pd 106
—	Ag 107-9	Cd 112	In 114	Sn 118-5	Sb 120	Te 127	J 126-9	—
—	Cs 133	Ba 137-4	La 138 etc.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191, Ir 193, Pt 195
—	Au 197-2	Hg 200-3	Tl 204-1	Pb 206-9	Bi 208	—	—	—
—	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	—

791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817

Tabela periódica de livro-texto datado de 1898. ref: W. Ostwald, Grundriss der Allgemeine Chemie.

818 Correção da classificação periódica

819 **Expressão de Moseley**

820

821 A fórmula de Moseley é uma expressão empírica sobre a proporcionalidade da
822 frequência de raios X característicos (por exemplo a emissão k) emitidos por átomos
823 com o respectivo número atômico "Z" da tabela periódica.

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

824

825 onde

826 f = frequência do raio-X característico

827 Z = número atômico

828 k_1, k_2 = constantes que dependem do tipo de raios-X característico.

829

830 Foi descoberto experimentalmente H.G.J. Moseley (1887>1915) em 1913.
831 Moseley demonstrou que a frequência de raios-X característico emitido pelos
832 elementos químicos é proporcional ao quadrado de um número próximo ao número
833 atômico do elemento. A descoberta corroborou o modelo atômico de Bohr no qual o
834 número atômico corresponde à quantidade de cargas positivas presentes no núcleo
835 do átomo (número de prótons). O experimento associou o "número atômico" com
836 uma quantidade física mensurável.

837

838 H. G. J. Moseley, "The High Frequency Spectra of the Elements", Phil. Mag. (1913),
839 p. 1024

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

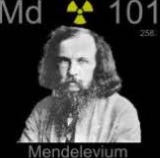
856 &
857

Periodic Table of Elements																		
Periods	Groups																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIA
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	VIIIA
1	<u>1</u> H																<u>2</u> He	
2	<u>3</u> Li	<u>4</u> Be											<u>5</u> B	<u>6</u> C	<u>7</u> N	<u>8</u> O	<u>9</u> F	<u>10</u> Ne
3	<u>11</u> Na	<u>12</u> Mg											<u>13</u> Al	<u>14</u> Si	<u>15</u> P	<u>16</u> S	<u>17</u> Cl	<u>18</u> Ar
4	<u>19</u> K	<u>20</u> Ca	<u>21</u> Sc	<u>22</u> Ti	<u>23</u> V	<u>24</u> Cr	<u>25</u> Mn	<u>26</u> Fe	<u>27</u> Co	<u>28</u> Ni	<u>29</u> Cu	<u>30</u> Zn	<u>31</u> Ga	<u>32</u> Ge	<u>33</u> As	<u>34</u> Se	<u>35</u> Br	<u>36</u> Kr
5	<u>37</u> Rb	<u>38</u> Sr	<u>39</u> Y	<u>40</u> Zr	<u>41</u> Nb	<u>42</u> Mo	<u>43</u> Tc	<u>44</u> Ru	<u>45</u> Rh	<u>46</u> Pd	<u>47</u> Ag	<u>48</u> Cd	<u>49</u> In	<u>50</u> Sn	<u>51</u> Sb	<u>52</u> Te	<u>53</u> I	<u>54</u> Xe
6	<u>55</u> Cs	<u>56</u> Ba	<u>57</u> La	1 <u>72</u> Hf	<u>73</u> Ta	<u>74</u> W	<u>75</u> Re	<u>76</u> Os	<u>77</u> Ir	<u>78</u> Pt	<u>79</u> Au	<u>80</u> Hg	<u>81</u> Tl	<u>82</u> Pb	<u>83</u> Bi	<u>84</u> Po	<u>85</u> At	<u>86</u> Rn
7	<u>87</u> Fr	<u>88</u> Ra	<u>89</u> Ac	2 <u>104</u> Rf	<u>105</u> Db	<u>106</u> Sg	<u>107</u> Bh	<u>108</u> Hs	<u>109</u> Mt	<u>110</u> Ds	<u>111</u> Rg	<u>112</u> Uub	<u>114</u> Uuq	<u>116</u> Uuh	<u>118</u> Uuo			
6				1 <u>58</u> Ce	<u>59</u> Pr	<u>60</u> Nd	<u>61</u> Pm	<u>62</u> Sm	<u>63</u> Eu	<u>64</u> Gd	<u>65</u> Tb	<u>66</u> Dy	<u>67</u> Ho	<u>68</u> Er	<u>69</u> Tm	<u>70</u> Yb	<u>71</u> Lu	
7				2 <u>90</u> Th	<u>91</u> Pa	<u>92</u> U	<u>93</u> Np	<u>94</u> Pu	<u>95</u> Am	<u>96</u> Cm	<u>97</u> Bk	<u>98</u> Cf	<u>99</u> Es	<u>100</u> Fm	<u>101</u> Md	<u>102</u> No	<u>103</u> Lr	

Periodic table of elements data last updated: Feb. 22, 2007

858
859
860
861
862

Md ¹⁰¹₁₅₁



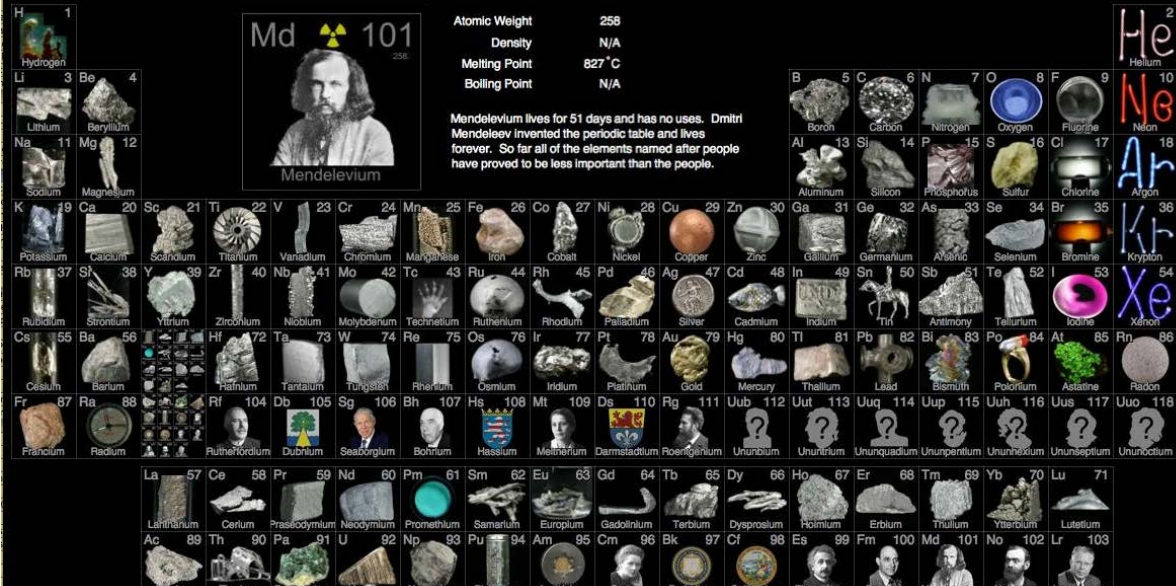
Mendelevium

Atomic Weight: 258
Density: N/A
Melting Point: 827 °C
Boiling Point: N/A

Mendelevium lives for 51 days and has no uses. Dmitri Mendeleev invented the periodic table and lives forever. So far all of the elements named after people have proved to be less important than the people.

He ²₂

Helium



863
864
865
866

867 **Tabela periódica moderna**

868

869 A tabela contemporânea lista os elementos em ordem **crescente** de

870 **NÚMERO ATOMICO**

871 A existencia do número atômico foi demosntrado por Moseley.

872

873 Ver TXT Experimento de Moseley e a modernização da Tabela

874 Periódica.

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915 Descrição da classificação periódica moderna

916

917 Os elementos de um grupo possuem propriedades similares.

918

919 As colunas **verticais** são denominadas **GRUPOS** (ou famílias)

920

921 Todos os elementos de um **grupo** possuem o **MESMO** número de
922 elétrons na camada de valência (a camada mais externa)

923

924 O conjunto de elementos dos grupos 1 e 2 são denominados
925 **elementos s**.

926

927 O conjunto de elementos entre os grupos 2 e 13 são denominados:
928 **elementos d** ou **metais de transição**

928

929 Os grupos 13 ao 18 são denominados **elementos p** ou **elementos**
930 **representativos ou grupo principal**

930

931 Fazendo parte dos metais de transição existe o grupo **elementos f** ou
932 das **Terras raras** formado pelos **Lantanídeos** (elementos 57 a 70) e
933 **Actinídeos** (elementos 89 a 102)

933

934 Alguns grupos têm nomes particulares:

935

936 1. Grupo 1, metais alcalinos

937 Li, Na, K, Rb, Cs, e Fr

938

939 2. Grupo 2, metais alcalino-terrosos

940 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, e Ra

941

942 3. Grupo 15, pnogênios

943 N, P, As, Sb, e Bi

944

945 4. Grupo 16, calcogênios

946 O, S, Se, Te, e Po

947

948 5. Grupo 17, halogênios

949 F, Cl, Br, I, e At

950

951 6. Grupo 18, gases nobres

952 He, Ne, Ar, Kr, Xe, e Rn

953

954 As seqüências **horizontais** são denominadas **PERIODOS**

955

956 A **eletronegatividade** é fundamental para a compreensão da
957 estrutura, ligação química. tipos de materiais

958

959 **Comportamento químico no grupo**

960 número de elétrons da camada de valência estável

961

962 energia de ionização

961

962 tamanho

963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005

Comportamento químico no período
aumento no número de elétrons da camada de valência
energia de ionização
tamanho

1006 Propriedades periódicas

1007

1008 1. raio atômico

1009 2. raio iônico

1010 3. energia de ionização

1011

1012

1013

1014

1015

1016

1017

1018

1019

1020

1021

1022

1023

1024

1025

1026

1027

1028

1029

1030

1031

1032

1033

1034

1035

1036

1037

1038

1039

1040

1041

1042

1043

1044

1045

1046

1047

1048 4. Eletronegatividade

1049

1050 Os átomos de diferentes elementos apresentam capacidade
1051 variavel para segurar seus próprios elétrons (energia de ionização) ou
1052 para atrair elétrons de outros átomos (afinidade eletrônica).

1053

1054 A energia de ionização e a afinidade eletrônica são valores
1055 experimentais obtidos de átomos isolados.

1056

1057 A capacidade relativa dos átomos de diferentes elementos para
1058 atrair elétrons é denominada eletronegatividade.

1059

1060 A eletronegatividade é definida como sendo a capacidade dos
1061 átomos de diferentes elementos para atrair elétrons (ou a densidade
1062 eletrônica) de outros átomos podendo formar ânions.

1063

1064 A eletronegatividade de um átomo depende do número atômico e
1065 da distância entre seus eletrons de valência e o núcleo.

1066

1067 Quanto maior for o valor da eletronegatividade, maior será a
1068 capacidade de atração dos elétrons.

1069

1070 A eletronegatividade induz a polarização de ligações entre átomos
1071 diferentes. A presença ou ausência de ligações polarizadas
1072 intramoleculares influencia, decisivamente, as propriedades físicas e
1073 químicas das moléculas como as temperaturas de fusão e ebulição,
1074 viscosidade e solubilidade em solventes.

1075

1076 Existem diferentes escalas de eletronegatividade (Pauling,
1077 Mulliken, Allred-Rochow entre outros). A escala mais usada é aquela
1078 proposta por Linus Pauling.

1079

1080 ver <http://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>

1081

1082

1083

1084

1085

1086

1087

1088

1089

1090 Resumo das escalas,

1091 01. Pauling

1092 A eletronegatividade foi definida por Pauling como: ...a capacidade
1093 de um átomo em uma molécula para atrair elétrons para si...

1094 Pauling desenvolveu o conceito considerando o fato da energia de
1095 uma ligação heteropolar A-B de uma molécula AB, simbolizado como
1096 $D(AB)$, geralmente é mais elevada do que o valor médio da energia de
1097 ligação homonuclear A-A e B-B das moléculas formadoras AA e BB. Para
1098 o caso da média aritmética pode-se escrever:

$$1099 \quad D(AB) = 1/2[D(AA) + D(BB)] + \Delta_{AB}$$

1100

1101 O termo, Δ_{AB} , se refere à contribuição iônica para ligação
1102 heteronuclear que é dependente da diferença na eletronegatividade
1103 entre A e B.

1104 Na escala de Pauling a eletronegatividade do flúor = 4.0. O flúor é
1105 o elemento de maior eletronegatividade. Os valores caem,
1106 monotonicamente, do flúor para o lítio. A figura em anexo fornece os
1107 valores das eletronegatividades dos elementos representativos.
1108

1109

H 2.20																			He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98			Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16			Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00		
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60		
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2		
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
		*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
		**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3		

1110

1111 Figura LP. Eletronegatividades dos elementos de acordo com a escala
1112 de Pauling.

1113 Comentários,
1114
1115 A. Observe que :
1116 diminuição do raio atômico > aumento da energia de ionização >
1117 aumento da eletronegatividade.
1118
1119 B. Os gases nobre não apresentam eletronegatividade porque
1120 raramente participam na formação de ligações químicas.
1121
1122 C. Nos elementos representativos os valores da eletronegatividade
1123 diminuem de cima para baixo nos grupos. A diminuição é significativa
1124 nos halogênios.
1125
1126 D. As eletronegatividades inusitadas do Tl, Pb, e Bi podem ser
1127 atribuídas ao efeito do par inerte.
1128
1129 E. As eletronegatividades dos elementos de transição são bastante
1130 próximas, com valores entre 1.4 e 2.5 .
1131
1132 02. Allred-Rochow, (à redigir)
1133
1134 03. Mulliken, (à redigir)
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154

1155 Correlação da eletronegatividade com outras propriedades,

1156

1157 A existência de uma variedade de métodos para a determinação
1158 das eletronegatividades as quais correlacionam-se bem entre si, é uma
1159 indicação de que diversas propriedades químicas podem ser afetadas
1160 pela eletronegatividade.

1161

1162 A aplicação mais óbvia da eletronegatividade é a polaridade da
1163 ligação química que foi tratado conceitualmente por L. Pauling que
1164 introduziu o tema.

1165

1166 De modo geral quanto MAIOR a diferença na eletronegatividade
1167 de dois átomos MAIOR será a polaridade da ligação entre eles. O átomo
1168 com mais eletronegativo sendo a porção negativa do dipolo.

1169

1170 Existe uma correlação entre as frequências de estiramentos na
1171 região do infra-vermelho de ligações químicas com as
1172 eletronegatividades dos átomos envolvidos por conta da magnitude da
1173 interação.

1174

1175 Outro exemplo é a correlação entre a eletronegatividade e os
1176 deslocamentos químicos na ressonância magnética nuclear, que é uma
1177 demonstração da capacidade de um átomo de uma molécula para atrair
1178 elétrons.

1179

1180

1181

1182

1183

1184

1185

1186

1187

1188

1189

1190

1191

1192

1193

1194

1195

1196

1197 Variação da eletronegatividade com o número de oxidação,

1198

1199 Na química inorgânica é comum considerar um único valor de
1200 eletronegatividade como sendo válido para a maioria das situações
1201 usuais. Esta abordagem tem a vantagem da simplicidade mas é evidente
1202 que a eletronegatividade de um elemento NÃO é uma propriedade
1203 atômica invariante porque é uma função do estado de oxidação do
1204 elemento.

1205

1206 Allred usou o método de Pauling para calcular as
1207 eletronegatividades correspondentes aos diferentes estados de oxidação
1208 de alguns elementos, entre eles estanho e chumbo. Todavia para a
1209 maioria dos elementos a ausência de uma variedade de compostos
1210 covalente com energias de dissociação de ligações conhecidos
1211 impossibilitaram a abordagem. O problema é característico com os
1212 elementos de transição nos quais os valores de eletronegatividade são
1213 usualmente, por imposição da necessidade, médias de diversos estados
1214 de oxidação dificultando a visualização do comportamento da
1215 eletronegatividade.

1216

1217 Os efeitos do aumento na eletronegatividade podem ser vistos, por
1218 exemplo na estrutura dos óxidos e haletos, assim como na acidez de
1219 óxidos e oxoácidos.

1220

1221 Exemplos,

1222 CrO_3 e Mn_2O_7 são óxidos ácidos com pontos de fusão baixos.



1223



1224

1225

1226 Cr_2O_3 é um óxido anfótero enquanto que o Mn_2O_3 é um óxido
1227 básico.

1228

ácido	fórmula	estado de oxidação do cloro	pKa
ácido hipocloroso	HClO	+1	+7.5
ácido cloroso	HClO ₂	+3	+2.0
ácido clórico	HClO ₃	+5	-1
ácido perclórico	HClO ₄	+7	-10

1229

1230

Figura OA. Oxo-ácidos do cloro

1231

1232

1233

1234

1235

1236

1237

1238

1239

1240

1241

1242

1243

Referências,

1244

1245

1246

1247

1248

1249

1250

1251

1252

1253

1254

1255

1256

1257

1258

1259

1260

1261

1262

1263

01. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 3 edição, Cornell University Press, Ithaca NY, 1960, pp 88>107; J.Am.Chem.Soc., (1932), 54:3, 3570>3582.
02. A.F. Williams, A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1979, pp184>188.
03. A. Allred, E.J. Rochow, J.Inorg.Nucl.Chem, (1958), 5, 264>nnn.
04. R.S. Mulliken, J.Chem.Phys., (1934), 2, 782>793.
05. J. Barret, Understanding Inorganic Chemistry, Ellis Horwood, New York NY, 1991, p28.
06. M.C. Day, J. Selbin, Theoretical Inorganic Chemistry, 2 edição, Reinhold, New York NY, 1962, pp 131>139.
07. N.W. Alcock, Bonding and Structure, Ellis Horwood, New York NY, 1990, pp 21>24.
08. W.L. Jolly, Modern Inorganic Chemistry, McGraw-Hill, New York NY, 1985, pp 71>77.
09. G. Wulfsberg, Inorganic Chemistry, University Science Books, Sausalito CA, 2000, pp 66>67, pp 116>125.
10. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry, 4 edição, Harper-Collins, 1993, pp 182>199.

1264 5. Afinidade eletrônica
1265 Energia liberada na formação de um anion

1266
1267 6. Energia reticular
1268 Energia liberada quando íons de cargas opostas se unem para
1269 formar um sólido.

1270
1271 Lei de Coulomb : a força de atração entre partículas carregadas
1272 com cargas opostas, q_1 e q_2 , é inversamente proporcional ao quadrado
1273 da distância, r , entre as partículas

1274
$$F = (q_1 q_2) / r^2$$

1275
1276

Li^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Na^+	1036	853	807	757
K^+	923	787	747	704
Rb^+	821	715	682	649
Cs^+	785	689	660	630
	740	659	631	604

1277
1278 Energia reticular dos haletos de metais alcalinos (kJ/mol)

1279
1280
1281

Na^+	OH^-	O^{2-}
	900	2481
Mg^{2+}	3006	3791
Al^{3+}	5627	15916

1282
1283 Energia reticular de hidroxidos e óxidos com cátions de diferentes
1284 cargas.

1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293

1294 Exercício:
1295 Por que o raio atômico aumenta no grupo ?
1296 Por que a energia reticular DIMINUIE na medida que o raio atômico
1297 AUMENTA ?
1298 Por que o aumento na magnitude da carga AUMENTA a energia
1299 reticular ?

1300
1301
1302
1303

1304 **Referências**

- 1305
1306 1 J.A.A. Ketelaar, Chemical Constitution, Elsevier, Amsterdam, 1953.
1307 2 M. Clyde Day, J. Selbin, Theoretical Inorganic Chemistry, 2nd
1308 edition, Reinhold, New York, 1962.
1309 3 http://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt.html
1310 4. E.S. Gilreath, Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry,
1311 McGraw-Hill, Singapore, 1988

1312
1313
1314
1315
1316

1317 MT
1318 FDQ versão 01 2015
1319 revisto e alterado em 16 mar 2011
1320 revisto 24 abr 2015

1321
1322 eot///

1 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

2
3 Série “Textos de Apoio”

4
5 **FUNDAMENTOS DE QUÍMICA**
6 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA QUÍMICA

7 **versão 01 2015**

8 **edição Moodle**

9
10 Dr. Mitsukimi TSUNODA
11 Universidade Federal de São Carlos
12 Departamento de Química
13 Cx Postal 676
14 13560-970 São Carlos SP
15 Email: <emts@ufscar.br>

16
17
18
19 **Tabela Periódica 3**

20
21 Experimento de Moseley
22 Comprovação do número atômico e a modernização da Tabela Periódica
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

53 Retrospectiva,

54

55 O ordenamento dos elementos pelo critério do PESO ATÔMICO
56 crescente e de acordo com propriedades e o comportamento químicos
57 semelhantes foi desenvolvido por Mendeleev.

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100 Inconsistências,

101

102 Por exemplo a classificação periódica de Mendeleev situava o Iodo
103 após o Telúrio apesar da inconsistência nas suas massas atômica relativas.

104

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1			Zn = 65,2	Cd = 112	
	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128?	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Li = 7	Na = 23	K = 39	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		Ca = 40	Ce = 92		
		? = 45	La = 94		
		?Er = 56	Di = 95		
		?Yt = 60	Th = 118?		
		?In = 75,6			

105

106

107

108 Havia ainda a impossibilidade de “medir” o número atômico que era
109 apenas a “posição” de um elemento na classificação periódica.

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128 **Uma solução,**

129

130 A origem do processo de descobrimento da existência física do
131 número atômico remonta à publicação, por E. Rutherford, do
132 resultado do experimento envolvendo partículas alfa e a folha de ouro
133 que sugeria a existência de núcleos com carga positiva elevada e com
134 massa correspondente, aproximadamente, à metade do peso do átomo.

135

136 A ideia da correlação direta da carga do núcleo do átomo com a sua
137 posição na classificação periódica foi proposta por A. J. van den Broek
138 (1870>1926) em 1911 em artigo publicado no Nature cerca de um mês
139 após a publicação do artigo de E. Rutherford mencionado.

140

141 A verificação dessa hipótese sobre a correlação da massa do átomo
142 com o número da posição de um elemento na classificação periódica foi
143 realizada por H. Moseley utilizando o modelo atômico de N. Bohr cuja
144 expressão para a energia do estado estacionário contém o termo "Z"
145 definido como número inteiro e positivo que associado a "e" corresponde
146 à carga nuclear com o sinal invertido.

$$E = -\frac{Zk_e e^2}{2r_n} = -\frac{Z^2(k_e e^2)^2 m_e}{2\hbar^2 n^2} \approx \frac{-13.6Z^2}{n^2} \text{eV}$$

147

148

149 O experimento de Moseley confirmou o número atômico "Z" como
150 uma propriedade física mensurável do átomo e correspondente à carga do
151 núcleo.

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

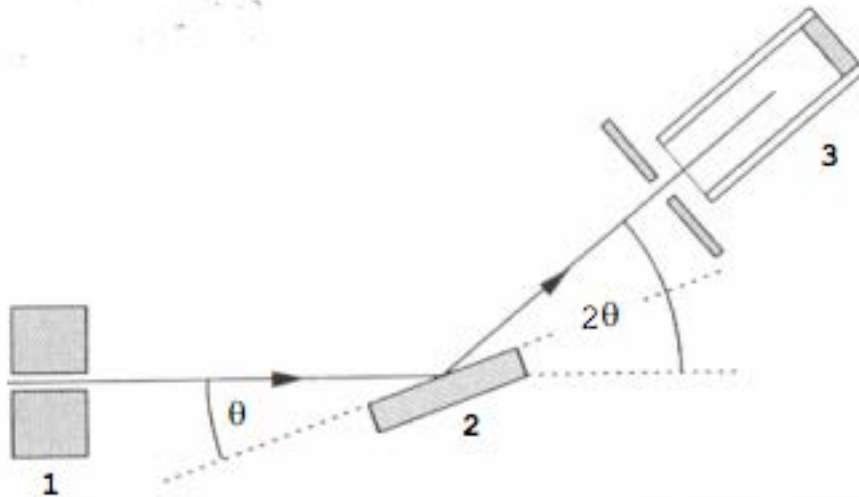
172 **Experimento de Moseley,**

173

174 H.G.J. Moseley (1887>1915) realizou em 1910 um experimento que
175 cujo resultado permitia a medição de uma propriedade relacionada com
176 a posição do elemento na classificação periódica.

177

178



179

180

Figura HM, 1. Colimador, 2. Monocristal, 3. Detector

181

182

183 Usando um emissor de elétrons, Moseley bombardeou amostras de
184 diferentes elementos e constatou a emissão de raios-X pelos mesmos.

185

186 A análise do registro das frequência dos raios-X emitidos pelos
187 diferentes elementos resultou nas seguintes conclusões:

188

189 1. Cada elemento emitia raios-X de frequência diferente e
190 característico.

191

192 2. Frequências das emissões estavam matematicamente
193 relacionadas com as posições dos elementos na TP.

194

195

196

197

198

199

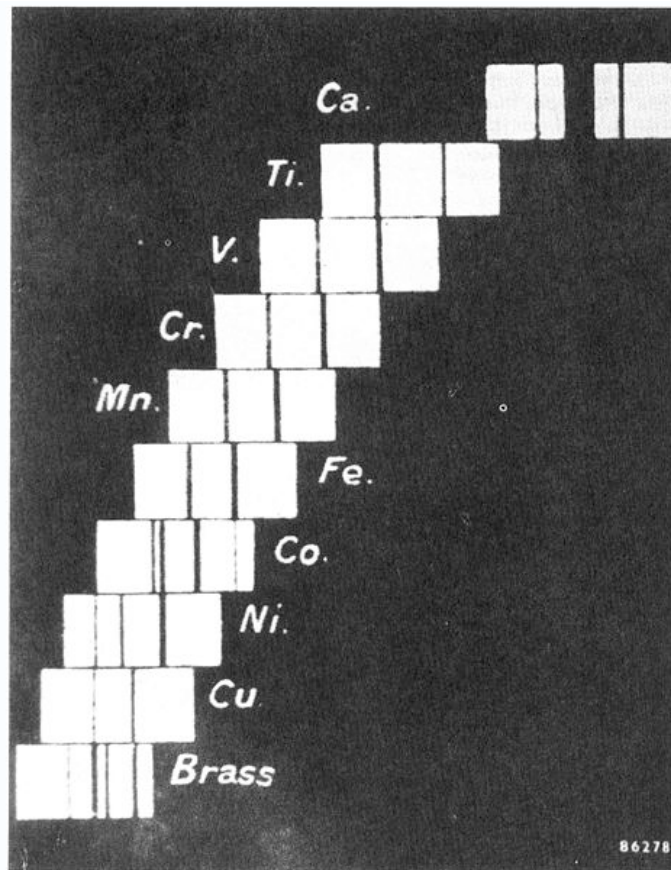
200

201

202

203

204



206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231

Figura NN. Registro fotográfico das raias de emissão Kalfa e Kbeta do espectro de emissão de raios-X de alguns elementos do 4 periodo (Ca >Cu, latão (cobre e zinco))

232 **Resumo da descoberta:**

233

234 ... a raia mais intensa na região de alta frequência no espectro de
235 emissão de raio-X de um elemento esta relacionada com o número
236 atômico, Z .

237

238 Essa raia é conhecida como a linha “K alfa”.

239

240 Moseley descobriu que essa relação podia ser expressa por uma
241 expressão simples.

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

242

243 onde

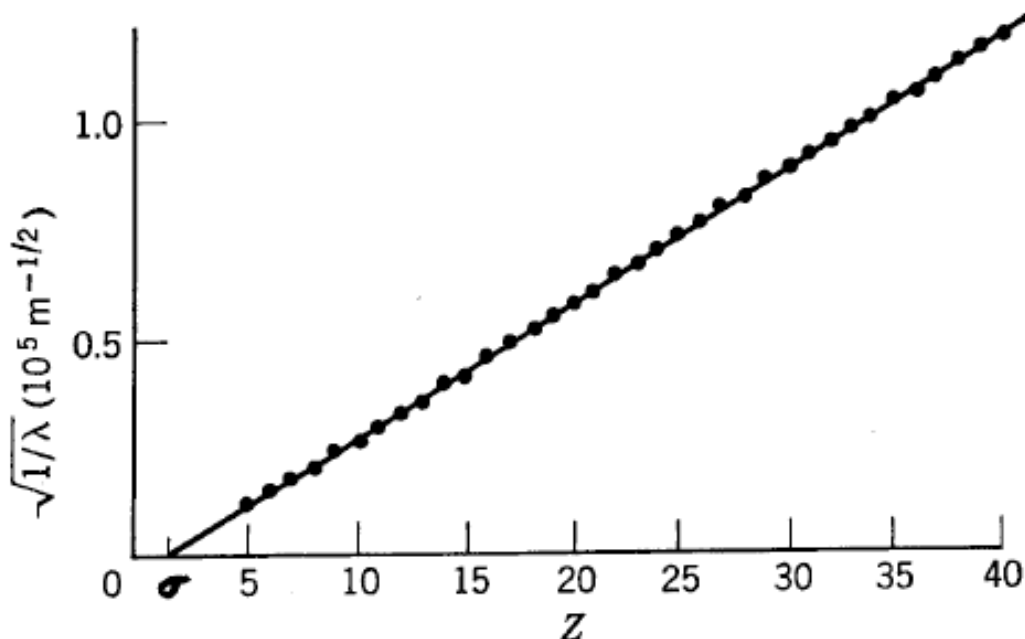
244 f : frequência da raia K alfa

245 k_1 e k_2 são constantes que dependem do tipo de raia.

246 Z = número atômico

247

248 Moseley derivou a expressão plotando a raiz quadrada da frequência
249 contra o número atômico.



250

251

252 Observe-se que o gráfico da frequência em função do “número
253 atômico” Z gera uma linha reta. (gráfico da frequência em função do peso
254 atômico não é linear)

255

256 **O experimento possibilitou a “medição” do “número atômico”**

257

258

259

260 Conseqüências,

261

262 1. O experimento forneceu a justificativa experimental para validar o
263 conceito, até então, empírico do número atômico.

264

265 2. O resultado do experimento de Moseley mostrou que o
266 ordenamento correto do elementos na tabela periódica deveria ser
267 através do número atômico (quantidade de prótons presentes no
268 núcleo), consequentemente resultando na “modernização” do
269 ordenamento de Mendeleev, justificando as posições dos elementos na
270 TP com base em medida física.

271

272 3. O resultado forneceu mais uma justificativa para o modelo do
273 átomo Bohr como explicado a seguir.

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307 **Explicação,**

308

309 A energia dos fótons que podem ser emitidos pelo átomo de
310 Hidrogênio, segundo a derivação de Bohr da expressão de Rydberg, é dada
311 pela diferença entre dois níveis de energia:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e q_e^2 q_Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

312

313

314 Em 1914 foi observado que a expressão de Moseley podia ser
315 explicada usando o modelo do átomo postulado por Bohr em 1913 se fossem
316 feitas duas suposições :

317

318 **1.** O elétron responsável pela raia mais forte do espectro de emissão, a
319 raia K alfa, seria o resultado da transição de um único elétron entre os
320 níveis K e L. (Obs: O nível K é o mais próximo do núcleo e o nível L é a camada
321 imediatamente subsequente e cujos números quânticos de energia são 1 e 2,
322 respectivamente).

323

324 **2.** O Z da expressão de Bohr poderia ser reduzido de uma unidade.

325

326

Substituindo, temos:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e q_e^4 (Z - 1)^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

327

328

329 Dividindo ambos lados por h (conversão de E em f) temos:

$$f = \nu = \frac{m_e q_e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{3}{4} \right) (Z - 1)^2 = (2.48 * 10^{15} \text{ Hz})(Z - 1)^2$$

330

331 A substituição das constantes produz o valor: 2.47×10^{15} Hz, que é
332 consistente com o valor derivado, empiricamente, por Moseley : 2.48×10^{15}
333 Hz.

334

335 A frequência encontrada é a mesma da linha alfa da série de Lyman
336 que corresponde à transição do nível 1s para 2p no átomo de Hidrogênio.

337

338 O experimento de Moseley mostrou que o ordenamento correto do
339 elementos na tabela periódica deveria ser através do **número atômico**
340 (quantidade de prótons presentes no núcleo)

341

342

343

344

345

346

347

MT

348

FdQ v 01 2015

349

revisto/editado 23 abr 2015